

Theoretische und experimentelle Untersuchungen  
an verschiedenen niedervalenten Komplexen des  
Titans

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
angenommene Dissertation

von

Eva Bölter

geboren am 11. Dezember 1975 in Friesoythe

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* an der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg in der Zeit von Mai 2003 bis März 2008 angefertigt

Erstgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus  
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Wickleder

Tag der Disputation: 25. April 2008

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden theoretische und experimentelle Untersuchungen an niedervalenten Titanverbindungen miteinander kombiniert. Augenmerk liegt dabei auf in der Arbeitsgruppe *Beckhaus* synthetisierte Fulvenkomplexe, N<sub>2</sub>-verbrückende Verbindungen oder Komplexe mit heteroatomhaltigen Brückenliganden, die viele interessante Aspekte in Bindungssituation und elektronischen Eigenschaften bieten. Zielsetzung der Kombination von Experiment und Theorie ist die Schaffung einer Grundlage zur Bestimmung der Aussagefähigkeit theoretischer Methoden in der metallorganischen Chemie des Titans.

Anregungsrechnungen mit zeitunabhängigen (CIS) und –abhängigen Methoden (TD-DFT) in Kombination mit geometrischen Eigenschaften und vorhergegangenen experimentellen Erkenntnissen sollten die Bindungssituation in Fulvenkomplexen des Typs  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Ti}\}$  klären. Es wurde festgestellt, dass die Komplexierung des Fulvens an das Titan als eine Kombination zweier möglicher Komplexformen beschrieben werden kann.

Die Umsetzung von Titanocen-kationen mit Chinonen führte zu dinuklearen chinoid verbrückten Komplexen des Typs  $[\{(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-C}_x\text{H}_y\text{O}_2)][\text{BPh}_4]$ . Die luft- und wasserempfindlichen Verbindungen konnten mit IR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Zusätzlich wurden theoretische Untersuchungen der Bindungssituation in den Komplexen vorgenommen. Die Abhängigkeit der Rückbindungsanteile zwischen Titan und dem Sauerstoff des Brückenliganden von der Geometrie der Komplexe konnte durch die Berechnung der Partialladungen und der Orbitallagen beschrieben werden. Durch die Bestimmung der Aromatizität in den Ringsystemen der Brückenliganden konnte aufgezeigt werden, dass ein Elektronentransfer vom Metall in den Liganden eine Zunahme der Elektronendichte und damit des aromatischen Charakters zur Folge hatte.

Als Beispiel einer dreikernigen N,O-koodinierten Verbindung wurden N<sub>2</sub>-verbrückte Titanfulvenkomplexe mit der Cyanursäure umgesetzt. Die luft- und wasserempfindlichen Resultate wurden mit Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Anhand der Broken-Symmetry-Methode wurden die magnetischen Kopplungsvorgänge in N<sub>2</sub>-verbrückten Titankomplexen untersucht. Die Ermittlung der Kopplungskonstante J und eine anschließende Betrachtung der Orbitallagen und Spinverteilungen zeigten, dass Kopplungsvorgänge in den Komplexen stark von der Ausrichtung der Liganden abhängen.

## Summary

A combination of theoretical and experimental investigations for low-valent Titanium complexes is presented in this work. Attention of the investigations lie on fulvene-complexes, Nitrogen-bridged compounds and complexes with bridging ligands containing heteroatoms. The combination of several theoretical methods on experimental conclusions attempts to the generation of a basis for the significance of computational chemistry used to describe the chemistry of titanium.

The bonding situation in fulvene complexes of the type  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)\text{Ti}\}$  are investigated with time-independent (CIS) and time-dependent methods (TD-DFT). The calculation of the excited states combined with theoretical geometrical properties lead to the conclusion that the bonding situation between titanium and the fulvene ligand can be described as a variable mixture of two possible forms of coordination.

The reaction of quinones with cationic titanocenes lead to the formation of dinuclear complexes of the type  $[\{(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-C}_x\text{H}_y\text{O}_2)][\text{BPh}_4]$ . These air- and moisture- sensitive compounds could be characterised with IR-spectroscopy and single crystal X-ray analysis. Subsequent theoretical investigations describe the backbonding character between titanium and the bridging ligand and its dependence on the geometry of the complex. For this the partial charges and orbital distributions were calculated. The determination of the aromaticity at the quinoic ring systems describes the transfer of electrons from metal to ligand. An effect of this is the rising of the electron-density and the aromatic character.

The reaction of  $\text{N}_2$ -bridged fulvene complexes of titanium with cyanuric acid lead to trinuclear N,O-coordinated Titanium-complexes with a loss of the fulvenic character of the ligand. The achieved compounds could be characterised with single crystal X-ray analysis.

By means of calculations with the broken-symmetry approach magnetic coupling phenomena at  $\text{N}_2$ -bridged titanium complexes were investigated. The determination of the coupling constant  $J$  and a subsequent examination of orbital distributions and the total spin densities lead to the conclusion, that the strength of an antiferromagnetic coupling depends on the orientation of the titanium-ligands.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

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

*Herrn Dr. R. Koch* danke ich für die Betreuung der theoretischen Untersuchungen und der steten Bereitschaft, mir darin mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

*Herrn W. Saak* und *Herrn D. Haase* danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

*Frau M. Rundshagen* und *Herrn D. Neemeyer* danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, sowie *Herrn F. Fabretti* für die Aufnahme der MS-Spektren.

*Frau E. Hanuschek*, *Herrn M. Macke* und *Herrn K. Schwetmann* danke ich für die Synthese vieler Edukte und die angenehme Laborzeit.

*Frau M. Friedemann* danke ich für Synthesen, Diskussionsbereitschaft und das beste Arbeitsklima, das ein Mensch haben kann.

Allen Mitgliedern des *AK Beckhaus* danke ich für die interessanten Diskussionen, die vielen Anregungen und für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich *Herrn Dr. A. Scherer* für die sehr angenehme Büro- und Laborzeit.

Ein ganz großer Dank gilt meiner Familie - sowohl leiblich als auch angeheiratet - die mir in jeder Lebenslage zur Seite steht und mich immer unterstützt hat.

Als Letztes und ganz besonders danke ich meinem Mann und meinen Kindern, ohne die ich gar nicht so weit gekommen wäre. Hab´ Euch lieb!

## Abkürzungen und Symbole

Ad	Adamantyl (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> )
BS	broken-symmetry-Annäherung
Bu	Butyl (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
CI	chemische Ionisation
CIS	configuration interaction singles
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylringes (centroid)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eV	Elektronenvolt
h	Stunde(n)
HF	Hartree-Fock-Theorie
IR	Infrarot
J	magnetische Kopplungskonstante
L	Ligand (allgemein)
M	Metall
M	Molmasse
Me	Methyl (CH <sub>3</sub> )
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-/Ladungs-Verhältnis
NBO	natural bond orbital analysis
NICS	nucleus independent chemical shift
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
<i>p</i>	para
t	tertiär
T	absolute Temperatur
TD	time-dependent
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ))
Z	Formeleinheit pro Zelle

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>6</b>
2.1	Titanocene .....	6
2.2	Pentafulven-Komplexe .....	10
2.2.2	Configuraion interaction singles (CIS) .....	14
2.2.3	Time-dependent density functional theory (TD-DFT).....	16
2.3	Titankomplexe mit $\eta^1$ -koordinierten Carbonylverbindungen.....	18
2.3.2	Bestimmung des Nucleus independent chemical shift (NICS) .....	22
2.4	Cyanursäurekomplexe der Übergangsmetalle.....	25
2.5	Magnetische Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen .....	31
2.6	Verwendete theoretische Methoden und Basissätze .....	41
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>42</b>
3.1	Pentafulvenkomplexe .....	42
3.1.2	Der theoretische Methodenabgleich.....	43
3.1.3	Strukturdiskussion.....	46
3.1.4	Untersuchung des Anregungsverhaltens .....	48
3.1.5	Korrelation zwischen Anregungsverhalten und Bindungssituation.....	51
3.2	Niedervalente dinukleare Chinonkomplexe .....	55
3.2.1	Darstellungen, Eigenschaften und Molekülstrukturen.....	55
3.2.2	Theoretischer Methodenabgleich durch geometrische Untersuchungen .....	62
3.2.3	Untersuchungen zur Bindungssituation .....	64
3.2.4	Untersuchungen zur Aromatizität in den Molekülen.....	69
3.3	Cyanursäurekomplexe.....	71
3.3.1	Synthese und Eigenschaften.....	71
3.4	Berechnung magnetischer Kopplungen für metallorganische Verbindungen.....	79
3.4.1	Methodenabgleich anhand experimenteller und berechneter Strukturen.....	79

3.4.2	Vorgehensweise und Ergebnisse zur Untersuchung der magnetischen Kopplungsvorgänge .....	82
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>87</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>92</b>
5.1	Besondere Arbeitstechniken.....	92
5.2	Verwendete Geräte und Analysemethoden .....	92
5.3	Präparativer Teil.....	94
5.3.1	Ausgangsverbindungen .....	94
5.3.2	Umsetzungen niedervalenter Titanverbindungen mit Chinonen und der Cyanursäure.....	96
<b>6</b>	<b>Kristallographischer Anhang.....</b>	<b>99</b>
<b>7</b>	<b>Legende der nummerierten Verbindungen .....</b>	<b>101</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>106</b>

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

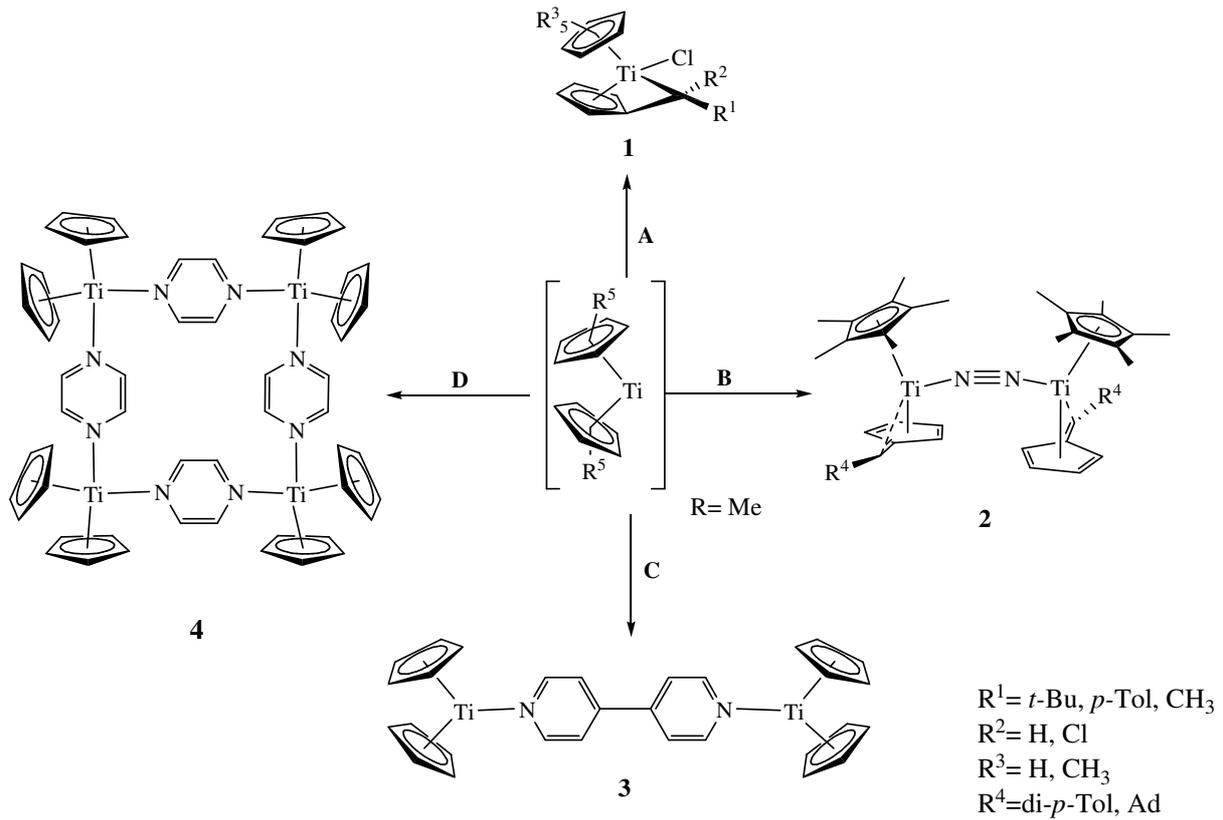
Seit der Entdeckung der Einsatzmöglichkeiten von Titanverbindungen in der Polymerchemie ist das Feld der Untersuchungen zur metallorganischen Chemie von Titan stetig gewachsen, wobei ein großes Augenmerk auf metallocenartigen Komplexen liegt. Dieses Gebiet wird auch weiterhin eingehend erforscht.<sup>[1]</sup>

Auch theoretische Untersuchungen sind aus der Grundlagenforschung der Chemie kaum mehr wegzudenken. Die große Variationsbreite der Möglichkeiten, Moleküle mit theoretischen Methoden zu untersuchen, machen dieses Gebiet für viele Aspekte der Forschung sehr interessant. Die zahlreichen Methoden zur Untersuchungen der Bindungssituationen, Reaktionsmechanismen und elektronischen Eigenschaften von metallorganischen Verbindungen stellen nur Beispiele der Variationsmöglichkeiten dar.<sup>[2, 3]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun Theorie und Experiment für niedervalente Verbindungen des Titans angewandt werden. Zielsetzung der theoretischen Untersuchungen war es, die Aussagekraft dichtefunktionaler Rechnungen für die bei *Beckhaus* untersuchten Titankomplexe zu bestimmen und diskutierte Eigenschaften der Moleküle unterstützen zu können.

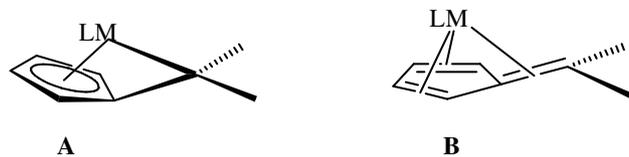
Im Arbeitskreis *Beckhaus* gab es bereits zahlreiche experimentelle Untersuchungen zu niedervalenten Komplexen des Titans und Zirkoniums. Eine Auswahl wird in Abbildung 1-01 gezeigt.

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse und Reaktionsmöglichkeiten von Pentafulvenkomplexen des Titans ist ein wichtiger Teilbereich der niedervalenten Titanverbindungen (Reaktionspfeil A).<sup>[4]</sup> Es wurden Untersuchungen zum Verständnis der Bindungssituation in den Komplexen vorgenommen, da diese bis dato nicht eindeutig geklärt war.



**Abb. 1-01:** Auswahl der bei *Beckhaus* untersuchten Komplexe mit niedervalentem Titan.

Angenommen wurde eine  $\eta^6$ -Koordinierung des Fulvens am Metall. Mögliche Formen dieser Komplexierung können durch zwei Grenzstrukturen dargestellt werden, einer dianionischen und einer olefinischen Form (s. Abbildung 1-02). Durch *Stroot* wurde die Fulven-Komplexierung als eine anteilige Mischung der beiden Grenzstrukturen diskutiert, was durch UV/VIS- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen und der Diskussion der Geometrien der Komplexe gestützt wurde. Die Anteile der dianionischen und olefinischen Komplexierungsformen variierten dabei in Abhängigkeit der Substituenten an Fulven und Titan.

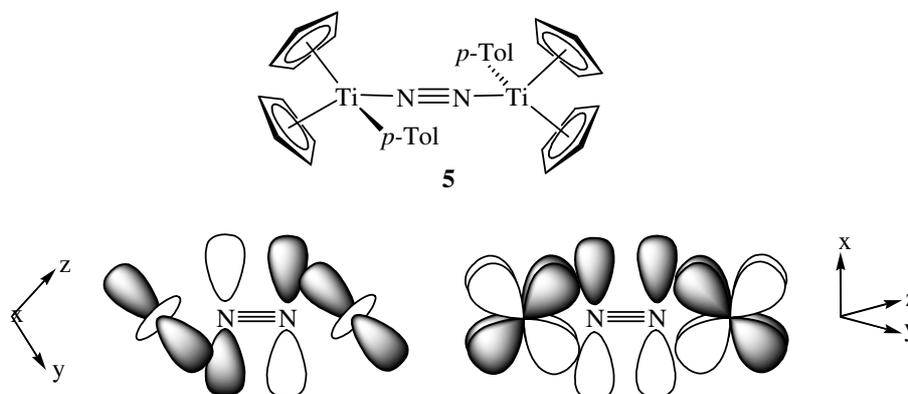


**Abb. 1-02:** Diskutierte Grenzstrukturen der  $\eta^6$ -Koordinierung von Pentafulven am Metall. Die Struktur **A** beschreibt das Fulven als dianionischen Liganden, in der Form **B** liegt der Komplex olefinisch vor.

Zur Unterstützung der Erkenntnisse über die Bindungssituation sollten im Rahmen dieser Arbeit Rechnungen auf verschiedenen Niveaus angestellt werden. Die Bestimmung der Anregungen im Molekül - als Rekonstruktion der UV/VIS-Spektren - und die Betrachtung von Geometrie und Orbitalsituation in Verbindung mit Ladungsverteilungen und Hybridisierungsteilen sollten zeigen, inwieweit die beiden diskutierten Komplexierungsformen an den Bindungen beteiligt sind.

Aus der Folgechemie der Fulvenkomplexe ergab sich für *Scherer* im Jahre 2000 die Möglichkeit, verschiedene end-on-Stickstoffkomplexe der Titan-Fulvenverbindungen zu synthetisieren (Reaktionspfeil **B** der Abbildung 1-01) und im Rahmen seiner Dissertation eingehend zu erforschen.<sup>[5]</sup>

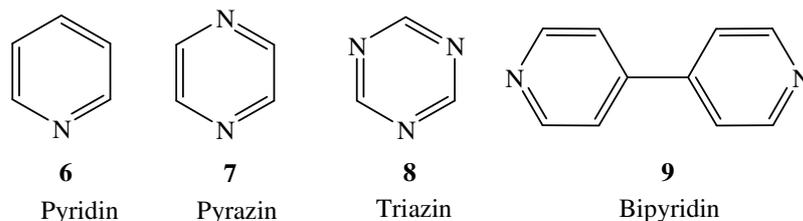
Eine von *Teuben* et al. schon früh entdeckte Besonderheit dieser Verbindungsart ist das diamagnetische Verhalten, obwohl die Titan(III)-Zentren der Verbindung ungerade Elektronenzahlen aufweisen. Erklärt wurde dies mit der Ausbildung einer antiferromagnetischen Kopplung der ungepaarten Elektronen über das  $\pi$ -Orbitalsystem des Brückenliganden  $N_2$ , da die Geometrie und die Orbitallage des Komplexes und deren relativen Energien eine Kopplung begünstigten.<sup>[6]</sup>



**Abb. 1-03:** Vereinfachte Darstellung der an der Kopplung der Elektronen beteiligten Orbitale im end-on-Stickstoffkomplex  $[(C_5H_5)_2Ti(p-CH_3C_6H_4)]_2N_2$  (**5**).

Da in der Computerchemie die Berechnung von magnetischen Systemen ein vielerforschtes und -diskutiertes Gebiet ist<sup>[7]</sup>, bot sich für diese Systeme die Evaluierung einer ausgewählten Methode zur Bestimmung der Kopplungskonstante diverser  $N_2$ -verbrückter Systeme an. Blickpunkte sollten dabei auf der Wahl des Basissatzes und dem Vergleich des Kopplungsmechanismus von experimentellen und theoretisch berechneten Strukturen liegen.

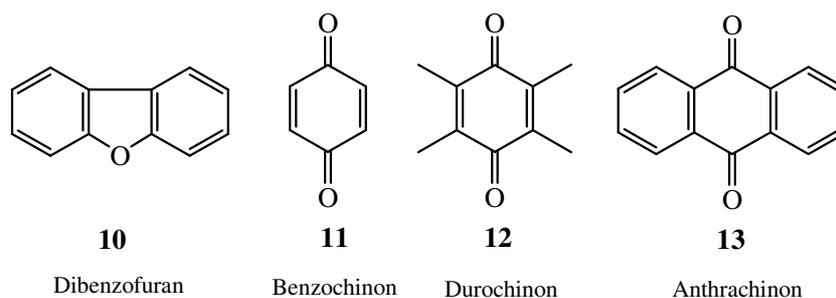
Um die Kopplungsvorgänge und Redox Eigenschaften der Stickstoffverbindungen eingehender betrachten zu können, tauschte *Kraft* die Stickstoff-Brücken durch *N*-heterocyclische Brückenliganden aus. Beispiele für die Liganden werden in Abbildung 1-04 aufgeführt. Durch den Einsatz dieser Brückenliganden wurde es möglich, den Komplexen **2a** und **2b** ähnliche Verbindungen zur Betrachtung der Redox Eigenschaften und makrozyklische Komplexe als neue Verbindungsklasse zu synthetisieren (Reaktionspfeile **C** und **D** in Abbildung 1-01).<sup>[8]</sup>



**Abb. 1-04:** Ausgewählte, von *Kraft* eingesetzte *N*-Heterozyklen.

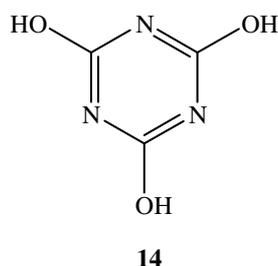
Durch die Komplexierungsreaktionen der gewählten Liganden mit in situ erzeugten niedervalenten Titanocenverbindungen konnten diverse Reaktionswege untersucht werden, die sich in das Spektrum bisher bekannter Reaktionen einreihen ließen und diese zum Teil ergänzten. Es konnte eine C-H-Aktivierung beobachtet, C-C-Kopplungsreaktionen durch elektrochemische Reduktion und Reaktion mit niedervalenten Metallen vollzogen und für das Konzept der Selbstorganisation interessante tetranukleare Komplexe als „Rechteck“ oder „Quadrat“ dargestellt werden.

Da diese Heterozyklen eine solche Bandbreite an Möglichkeiten für die metallorganische Chemie bieten konnten, stellte sich die Frage ob zyklische Brückenliganden mit anderen Heteroatomen das gleiche Potential liefern könne. Da viele Carbonylverbindungen zur Komplexierung oder Verbrückung von Metallzentren verwendet werden, bieten sich Liganden diesen Typs an, die zur Bildung zwei- und mehrkerniger Komplexe befähigt sind. Die für diese Arbeit eingesetzten Liganden werden in Abbildung 1-05 aufgeführt. Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen sollten Rechnungen angestellt werden, die Reduktionsvorgänge in den Komplexen durchleuchten und wieder erneut zeigen sollen, inwieweit die Theorie das Experiment und dessen Ergebnisse stützen kann.



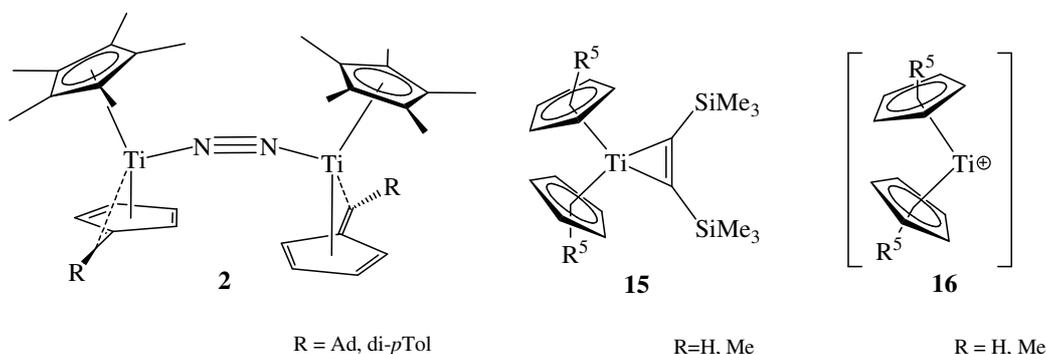
**Abb. 1-05:** Mögliche Carbonylliganden zur Komplexierung niedervalenter Titanverbindungen.

Diverse Untersuchungen zeigen, dass Amidatkomplexe für die Polymerchemie von einiger Bedeutung sind. Die N,O-kordinierenden Liganden bieten dabei vielseitige Reaktionsmöglichkeiten.<sup>[9]</sup> Ein Potential zur Ausbildung mehrkerniger Amidatkomplexe bildet die in Abbildung 1-06 dargestellte Cyanursäure (**14**).



**Abb. 1-06:** Cyanursäure als potentieller Ligand zur Ausbildung mehrkerniger Amidatkomplexe mit niedervalenten Titanspezies.

Mit diesem potentiellen Liganden sollen versuche zur Komplexierung diverser niedervalenter Titanverbindungen vorgenommen und etwaige Resultate charakterisiert werden. Die Reaktionsansätze der Komplexierungen von Carbonylverbindungen und der Cyanursäure werden ausgehend von den in Abbildung 1-07 präsentierten Verbindungen vorgenommen.

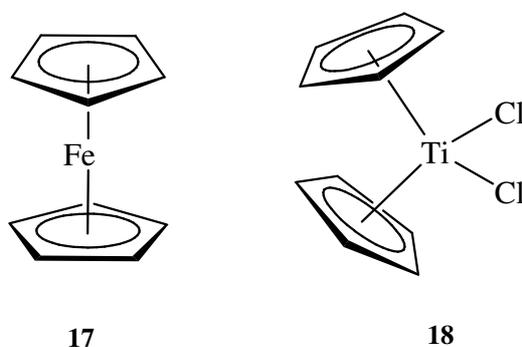


**Abb. 1-07:** Zur Umsetzung mit Chinonen und Cyanursäure eingesetzte niedervalente Titanspezies.

## 2 Grundlagen

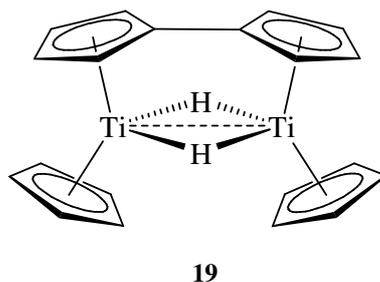
### 2.1 Titanocene

Mit der Entdeckung des Ferrocens (**17**) als neuartige Komplexform mit zwei sandwichartig gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden im Jahre wurde 1952 der Grundstein für einen neuen Zweig der metallorganischen Chemie gelegt.<sup>[10]</sup> Der Entdeckung von *Fischer* und *Wilkinson* folgten Dicyclopentadienyl-Komplexe mit diversen Metallen, ab 1953 auch mit Vertretern der Übergangsmetalle. Abbildung 2-01 zeigt als Beispiel dieser Komplexe das [Dichlorobis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)] (**18**).<sup>[11]</sup> Die große Vielfalt an Metallocenverbindungen findet breite Anwendung in der Chemie.<sup>[12]</sup>



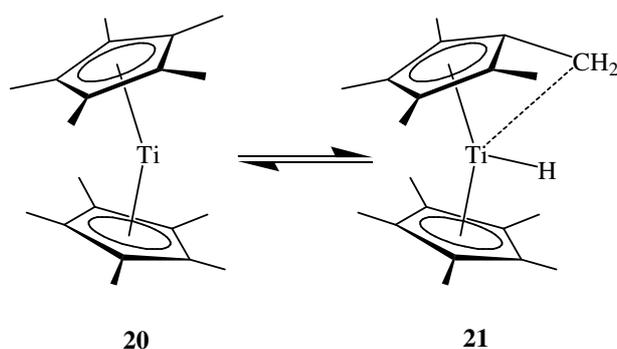
**Abb. 2-01:** Ferrocen und Dichlorobis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) als Beispiel für erste Übergangsmetallkomplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden.

Unsubstituierte Titanocenkomplexe, die in der Sandwich-Form des Ferrocens vorliegen, konnten zu der Zeit nicht erreicht werden. Der Grund dafür liegt in der Elektronenkonfiguration des Titan(II)-Komplexes. Als 14-Elektronenkomplex ist das Titanocen in monomerer Form nicht stabil. Durch die Bildung des hydridverbrückten Dimers **19** (Abbildung 2-02) und der damit einhergehenden  $2e3c$ -Bindung kann die fehlende Elektronendichte am Metall kompensiert werden.



**Abb. 2-02:** Stabilisierung des Titanocens durch Ausbildung des  $[\mu-(\eta^5:\eta^5)\text{Fulvalendiyl-bis}(\mu\text{-hydrido-}\eta^5\text{-cyclopentadienyltitan})]$  **19**.

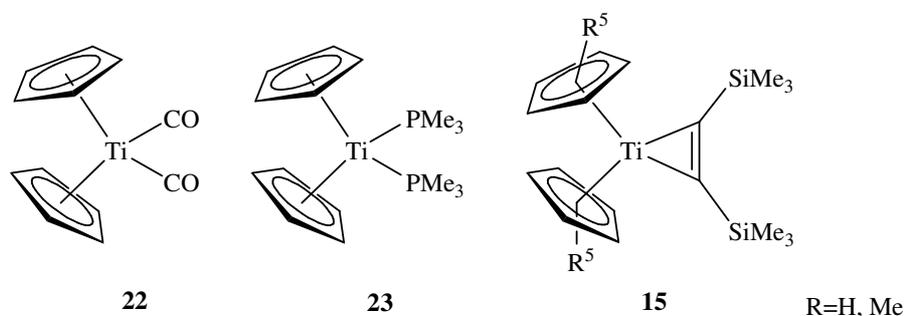
Auch durch den Einsatz von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^*$ ) anstelle der Cyclopentadienyl-Reste (Cp) konnten keine monomeren Komplexe erreicht werden. Zwar wird die Dimerbildung durch das Fehlen der Protonen und des sterischen Anspruchs des  $\text{Cp}^*$  unmöglich gemacht, eine Struktur mit linearer Anordnung der Cp-Liganden kann aber nicht nachgewiesen werden. Vielmehr wurde von *Bercaw* ein Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen angenommen.<sup>[13]</sup> Eine Darstellung dieses Gleichgewichtes ist in Abbildung 2-03 zu finden. Eine dieser Modifikation stellt eine leicht abgewinkelte Version des Titanocens dar. In der zweiten Modifikation wird durch Hydridübertragung zum Titan und Koordinierung eines Methylrestes eine Stabilisierung erreicht. Unterschieden werden diese Modifikationen an ihrer Farbe.



**Abb. 2-03:** Monomerengleichgewicht des Decamethyltitanocens in Lösung. Die Form **20** hat die Farbe gelb, die Form **21** ist grün.

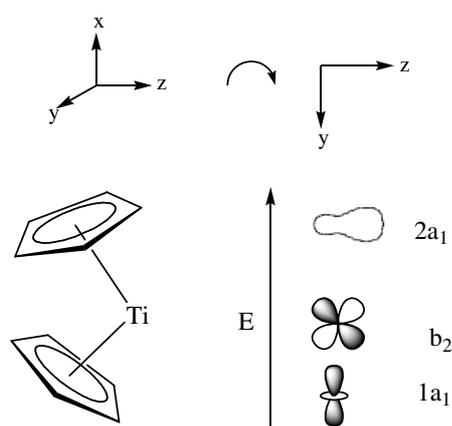
Um eine Dimerbildung des Titanocenfragments zu verhindern, kann dieses mit geeigneten Substituenten stabilisiert werden. Da das Fragment mit seiner niedrigen Oxidationszahl zur Komplexbildung und damit zum Erreichen einer höheren Koordinationszahl neigt, eignen sich Liganden, die sowohl als  $\sigma$ -Donor als auch als  $\pi$ -Akzeptor fungieren können (s. Abbildung 2-04). Beispiele dafür sind Liganden wie Kohlenstoffmonoxid (**22**), Phosphane (**23**),

Olefine, oder Acetylene (**15**).<sup>[14, 15]</sup> In dieser stabilisierten Form liegen die Titanocene leicht abgewinkelt vor (mit einem Wertebereich von  $133^\circ$ - $148^\circ$ <sup>[14, 16]</sup>, bezeichnet werden Metallocenkomplexe dieser Art als „bent-Metalloene“.



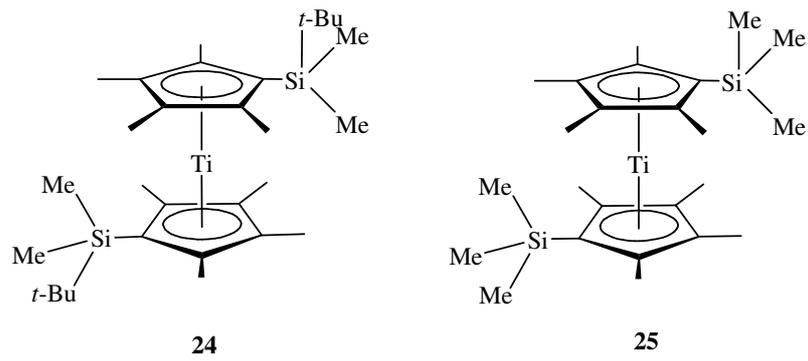
**Abb. 2-04:** Beispiele von durch  $\sigma$ -Donor-,  $\pi$ -Akzeptor-Liganden stabilisierten Titanocenkomplexen.

Eine genauere theoretische Beschreibung der Orbitalsituation des Metallocens konnte bereits 1976 von *Lauher* und *Hoffman* veröffentlicht werden.<sup>[17]</sup> Die Darstellung der Grenzorbitale wie in Abbildung 2-05 konnte die Abwinkelung in den Metallocenen begründen. Die Aussagekraft dieser Untersuchungen wurde später von *Green* mit Untersuchungen auf gutem rechnerischen Niveau unterstützt.<sup>[18]</sup>



**Abb. 2-05:** Grenzorbitale des Titanocens nach *Lauher* und *Hoffmann*.<sup>[17]</sup>

Mit der richtigen Wahl der Liganden können auch Titanocene mit der Oxidationsstufe +II generiert werden, die eine Sandwich-Struktur aufweisen. Beispiele dafür sind in den Arbeiten von *Mach* und *Lawless*, die durch das Einsetzen der sterisch sehr anspruchsvollen Butyldimethylsilyl- und Trimethylsilylliganden die gewünschte Struktur erreichen konnten.<sup>[19]</sup>



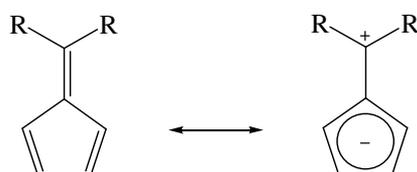
**Abb. 2-06:** Titanocene von *Mach* und *Lawless*, die in der Sandwichstruktur stabil sind.

Um Metallocene generieren zu können, benötigt man Komplexe mit leicht abstrahierbaren Liganden. Bis dato konnten diverse Wege gefunden werden, durch relativ einfache Reaktionen zu Metallocenen zu gelangen. Beispiele dafür sind in der Literatur zu finden.<sup>[20]</sup>

## 2.2 Pentafulven-Komplexe

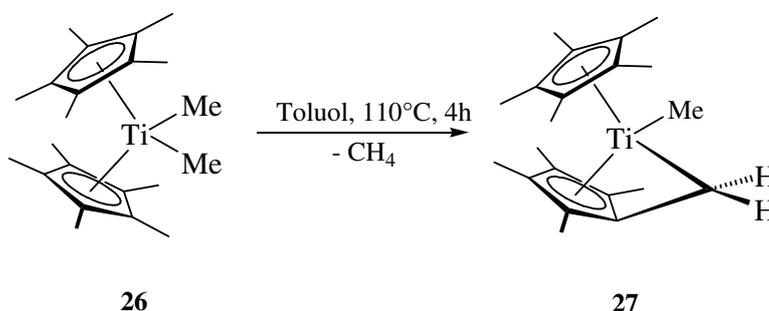
Durch die charakteristische Bindungssituation in Pentafulvenen (nachfolgend verkürzt als Fulven bezeichnet), die mit zwei Grenzstrukturen beschrieben wird (Abbildung 2-07), kann die Verbindung am exocyclischen Kohlenstoff sowohl als Elektrophil als auch als Nucleophil reagieren.

Fulvene, seit 1900 bekannt,<sup>[21]</sup> sind zyklische, gekreuzt konjugierte Kohlenwasserstoffe, deren Anzahl der Ring-C-Atome variabel ist. Ihre Bezeichnung ergab sich aus der Entdeckung der ersten Pentafulvene (lat. fulvus = rotgelb). Literaturbekannt sind Tria- Penta- und Heptafulvene.<sup>[22]</sup>



**Abb. 2-07:** Mesomere Grenzstrukturen des Pentafulvens

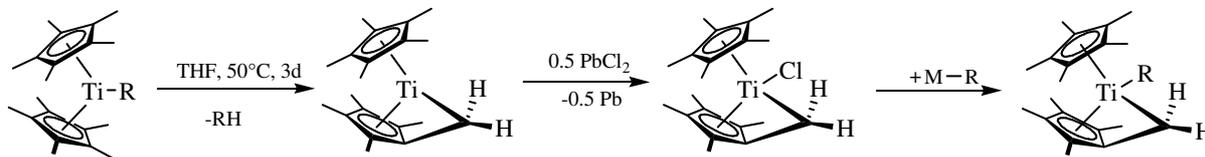
Erste Erfolge in der Darstellung eines Fulven-Komplexes mit Metallen der vierten Nebengruppe konnten 1972 von *Brintzinger* et al. verzeichnet werden. Die Darstellung erfolgte durch die Thermolyse von  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  (**26**) unter Methanabspaltung (vgl. Abbildung 2-08).<sup>[23]</sup>



**Abb. 2-08:** Darstellung von Fulven-Komplexen durch Thermolyse des dimethylierten Decamethyltitanocen.

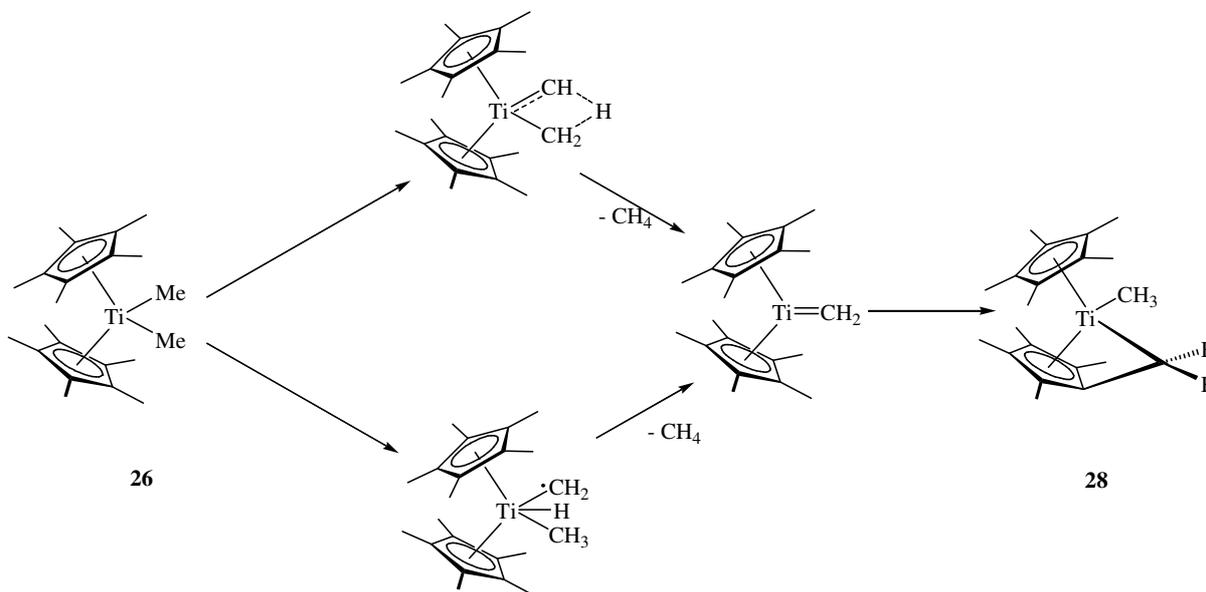
*Teuben* et al. entwickelten eine weitere Methode um Fulvenkomplexe auf einem relativ leichten Weg darzustellen (Abbildung 2-09).<sup>[24]</sup> Durch die einfache thermolytische Reaktion alkyl- und arylsubstituierter Decamethyltitanocene in THF bei mäßiger Temperatur war nun eine

Vielzahl an Fulvenkomplexen zugänglich geworden. Durch die weitere Umsetzung der Komplexe mit  $\text{PbCl}_2$  und anschließender Metathesereaktionen mit Metallalkylen bzw. -arylen konnten die Fulvenkomplexe am Titan substituiert werden.



**Abb. 2-09:** Thermolytische Darstellung verschiedener Fulvenkomplexe mit anschließender Substitution am Titan. (R=Alkyl, Aryl; M= Na·NaCl, Li, MgCl)

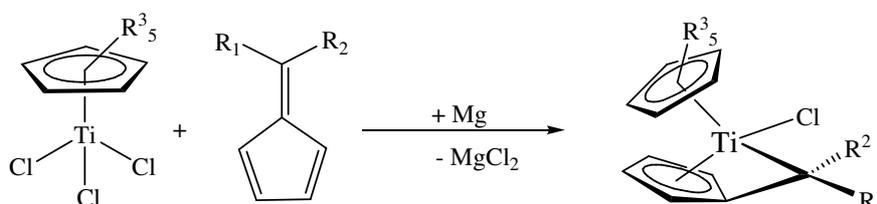
Die beiden aufgeführten Darstellungswege wurden ob ihrer Reaktionsabläufe untersucht. In Abbildung 2-10 werden die Reaktionen aufgeführt. Die Literatur zeigt zwei mögliche Formen der Protonenübertragung mit anschließender Abspaltung von Methan.<sup>[25, 26]</sup> Anschließend wird vom Cyclopentadienyl-Liganden ein Proton übertragen um die hochreaktive Zwischenstufe, in diesem Fall ein Carbenkomplex, zu stabilisieren und es bildet sich der Fulvenkomplex (**28**).



**Abb. 2-10:** Mechanismus der intramolekularen Reaktion zum Fulvenkomplex am Beispiel der Verbindung  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  (**25**).

Mit den hier vorgestellten Darstellungsmethoden war es jedoch nicht möglich, von Wasserstoff unterschiedliche Substituenten an das exozyklische Kohlenstoffatom des Fulvens zu bringen, um damit die Variationsbreite zu erhöhen.

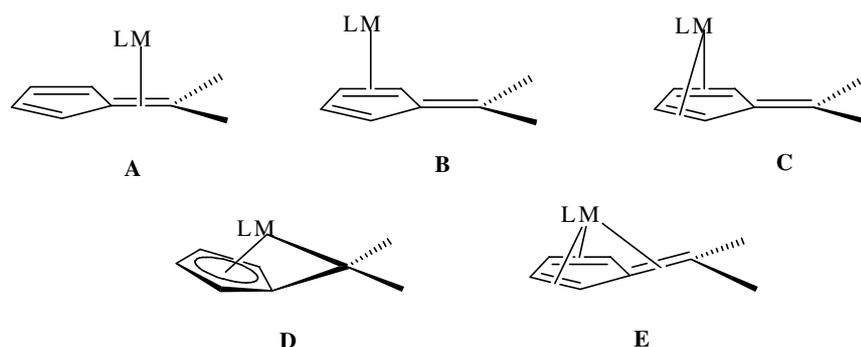
In unserer Arbeitsgruppe konnten erstmals Fulvenkomplexe des in Abbildung 2-11 gezeigten Typs durch eine direkte reduktive Komplexierungsreaktion von  $\text{CpTiCl}_3$ , mit verschiedenen substituierten Fulvenen dargestellt werden.<sup>[27]</sup> Als Reduktionsmittel wurde Magnesium verwendet. Dadurch konnten diverse mono- und disubstituierte Fulvenkomplexe dargestellt werden und zudem war die Substitution am Metall variabel.



**Abb. 2-11:** Direkte Fulven-Komplexierung unter reduktiven Bedingungen ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}^3 = \text{H, Me}$ ).

Fulvene können in Metallkomplexen als 2- bis 6- Elektronendonoren fungieren. Abbildung 2-12 zeigt die möglichen Komplexformen, die sich aus den verschiedenen Donorwirkungen ergeben können. Als  $\eta^2$ -Liganden können die Metalle zum Einen an einer exocyclischen Doppelbindung komplexiert werden (**A**), zum Anderen ist eine Komplexierung innerhalb des Fulvenringes möglich (**B**). Beispiele für **A** sind die Verbindungen  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_4=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ <sup>[28]</sup> und  $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)(\text{CO})_2\text{Cl}]$ <sup>[29]</sup>, die Komplexform **B** findet sich in der Verbindung  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>[30]</sup> Eine weitere Komplexierungsmöglichkeit ist die Ausbildung von  $\eta^4$ -Komplexen (**C**), wie sie in den Verbindungen  $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)(\text{CO})_3]$ ,  $[(\text{COD})\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)]$ <sup>[31]</sup> und  $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4=\text{CPh}_2)]$ <sup>[32]</sup> zu finden sind.

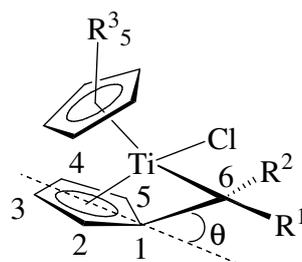
In Komplexen mit den frühen Übergangsmetallen wie Titan und Zirkonium fungieren Fulvene im Allgemeinen als 6-Elektronendonoren. Mögliche  $\eta^6$ -Komplexierungsformen dieser Verbindungen wurden in der Literatur in Form zweier Grenzstrukturen, einer dianionischen (**D**) und einer olefinischen Form (**E**), beschrieben.



**Abb. 2-12:** Mögliche Koordinationsformen in Fulvenkomplexen.<sup>[4]</sup>

Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen dieser Komplexe haben gezeigt, dass die Situation einer anteiligen Mischung zweier Komplexierungsformen vorzuliegen scheint. Die Formen **D** als auch **E** liegen anscheinend in dieser „Mischung“ vor<sup>[4]</sup>. Gewonnen wurden diese Erkenntnisse aus verschiedenen, strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen. Die Untersuchung der Struktur wurde anhand von charakteristischen Bindungslängen und -winkeln vorgenommen. Die hierfür zu berücksichtigenden Bindungslängen, sind der Ti-C6-Abstand und der Abstand im Fulvenhenkel (C1-C6). Der zu beachtende Bindungswinkel  $\theta$  ist die Auslenkung des Henkelatoms C6 aus der Ringebene des Fulvenringes (Abbildung 2-13). Der Ti-C6-Abstand zeigt eine mehr oder weniger ausgeprägte bindende Wechselwirkung mit dem C6-Atom des Fulvenliganden. Je stärker diese Wechselwirkung ist, umso größer ist der dianionische Bindungsanteil der Komplexform **D**. Durch diese Wechselwirkung wird auch der Abknickwinkel  $\theta$  bestimmt. Mit steigendem Anteil an olefinischer Komplexform nimmt der Zahlenwert des Abknickwinkels ab.

Die Bindungslänge zwischen den Atomen C1 und C6 im Fulvenliganden, des sogenannten „Henkels“, kann darüber Auskunft geben, wie ausgeprägt die Doppelbindung vorliegt. Zudem ist dies ein Hinweis auf den olefinischen Komplexierungsanteil in den Verbindungen.



**Abb. 2-13:** Ausgewählte Parameter an einem allgemeinen Fulvenkomplex, mit den Bindungslängen zwischen C1 und C1 und dem Ti-C6-Abstand, sowie dem Abknickwinkel  $\theta$ .

Spektroskopisch wurden die Verbindungen mit  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR- und UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Der Hybridisierungszustand des C6-Atomes, ermittelt aus den  $^1J_{\text{C6,H6}}$ -Kopplungskonstanten im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum und den  $^1\text{H}$ -Verschiebungen des H6-Atoms macht einen Unterschied zwischen der Komplexform **D** ( $\text{sp}^3$ ) und **E** ( $\text{sp}^2$ ). In der UV/VIS-Spektroskopie können Rückschlüsse über den elektronischen Zustand des Zentralmetalls gezogen werden. Liegt Titan in der Oxidationsstufe M(II) vor, ist der Komplex der Form **D** zuzuordnen und die Oxidationsstufe M(IV) weist auf die Form **E** hin.<sup>[33]</sup> IR-Spektroskopische Untersuchungen geben Auskunft über den olefinischen Anteil der Komplexe.<sup>[25]</sup>

Untersuchungen zu den Fulvenkomplexen konnten gerade im spektroskopischen Bereich gute Ergebnisse erzielen. Die UV/VIS-Spektren der Verbindungen konnten den Anteil der Komplexierungsformen **D** und **E** dadurch ermitteln, dass die bathochrome Verschiebung der Verbindungen Rückschlüsse über die elektronischen Zustände am Metall zuließen.

Auf theoretischem Wege können diese Ergebnisse durch die Berechnung der angeregten Zustände der Komplexe nachvollzogen werden. Dies ist durch mehrere implementierte Methoden möglich, die unter variabel großem Aufwand die Anregungszustände bestimmen können. Zwei dieser Methoden, die in dieser Arbeit angewendet wurden, sind zum Einen die der configuration interaction with single substitution (CIS)<sup>[34]</sup> und zum Anderen die zeitabhängige Anregung auf verschiedenen Niveaus (TD-HF, TD-DFT).

### 2.2.2 Configuraion interaction singles (CIS)

Die Bestimmung der Einzelanregungen stellt eine der einfachsten Methoden zur Anregung in Molekülen dar.<sup>[35]</sup> Die Methode stützt sich grundlegend auf das HOMO-LUMO-Konzept, welches durch die Zugabe einer Nummer von Anregungszustands-Konfigurationen erweitert wird. Durch die iterative Annäherung an den energetisch kleinsten Zustand wird die betreffende Anregung bestimmt.

Grundlage einer CI-Rechnung ist die Ausbildung von Mikrozuständen, in denen Elektronen aus einem besetzten in ein nicht besetztes Orbital transferiert werden. Im Falle einer CIS-Annäherung wird diese sogenannte Permutation für ein einzelnes Elektron bestimmt. Die Berechnung der Energien möglicher Mikrozustände und der Vergleich der Zustände untereinander resultiert in der Darstellung von Grund- und angeregten Zuständen der untersuchten Verbindung.

Theoretisch sind Ansätze mit einer unbegrenzten Zahl an Elektronen möglich. Da CI-Rechnungen von der Anzahl der Basisfunktionen  $N$  um einen Faktor von  $N^8$  abhängen, ist die Anregung zu vieler Elektronen jedoch kaum realisierbar.

Die HF-Wellenfunktion, die für die Bestimmung angeregter Zustände als Grundlage verwendet wird, ist durch die Gleichung (1) dargestellt. Anhand dieser Gleichung wird zunächst der Grundzustand des Moleküls bestimmt.<sup>[34, 36]</sup>

$$\Psi_{HF} = (n!)^{-1/2} \det\{\chi_1 \chi_2 \dots \chi_i \chi_j \dots \chi_j\} \quad (1)$$

Mit  $n$  wird die Zahl der Elektronen und mit  $\chi_p$  die Spinorbitale des Moleküls bestimmt. Die Molekülorbitale werden dadurch ermittelt, dass aus einem definierten Satz von Basisfunktionen zunächst Mehrelektronenfunktionen  $\phi$ , bestehend aus einer oder mehreren linear kombinierten Slaterdeterminanten<sup>[37]</sup> gebildet werden. Durch die lineare Kombination der Funktionen  $\phi$  kann nun die Wellenfunktion des Moleküls berechnet werden (Gleichung 2).

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (2)$$

Variation der Koeffizienten, die durch SCF-Prozesse ermittelt werden, führt zu einer iterativen Annäherung an die Energie des Grundzustandes.

Zur Bestimmung von Anregungszuständen des Moleküls werden nun die im Grundzustand ermittelten, voll besetzten und virtuellen Orbitale der Moleküle untereinander getauscht. Dadurch verändert sich die Gleichung 2 zu:

$$\Psi_{ia} = (n!)^{-1/2} \det\{\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_i \dots \chi_n\} \quad (3)$$

Das Kürzel  $i$  steht hierbei für die besetzten Orbitale im Grundzustand und  $a$  für die virtuellen, im Grundzustand unbesetzten Orbitale.

Für diese Art der Rechnung ergeben sich folgende Problempunkte:

Es ergeben sich keine reinen Spinzustände, da die Rechnungen nicht von den Eigenfunktionen des totalen Spins abhängen.<sup>[36]</sup> Da der Orbitaltausch in einem im Grundzustand bestimmten System vorgenommen wird, ergibt sich eine so große Energielücke, sodass die Besetzung der virtuellen Orbitale durch die fehlende Expandierung eher einer Ionisierung als einer Anregung gleichkommt. Die Anregungen können nicht direkt bestimmt werden, oft kommt es zu Fehleinschätzungen.<sup>[38]</sup> Um diese Probleme zu verhindern, werden die Wellenfunktionen der

Anregung als lineare Kombination aller möglichen Einzelanregungen genommen. Hieraus ergibt sich die folgende Formel

$$\Psi_{CIS} = \sum_{ia} a_{ia} \Psi_{ia} , \quad (4)$$

anhand derer Anregungsenergien in guten Übereinstimmungen mit dem Experiment bestimmt werden können.

### 2.2.3 Time-dependent density functional theory (TD-DFT)

1990 wurde von *Gross* und *Kohn* das Prinzip der „time-dependent density functional theory“ (TD-DFT) vorgestellt.<sup>[39]</sup> Im Gegensatz zu den üblichen Methoden der Bestimmung von Anregungszuständen, wird mit dieser der Aspekt der Zeit berücksichtigt. Im Folgenden wird die Zusammenfassung der Theorie zur TD-DFT-Methode aufgezeigt, die genaue Entwicklung der Funktionale ist in der Literatur nachzuschlagen.<sup>[40]</sup>

Die Grundlage der Theorie liegt bei der zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie nach *Kohn* und *Sham*.<sup>[41]</sup> Systeme die mit dieser Methode untersucht werden, liegen im stationären Grundzustand vor. Durch die TD-DFT ist es möglich, diesen stationären Zustand dahingehend zu erweitern, dass sein externes Potential  $v$  um eine zeitabhängige „Störung“ modifiziert wird. Damit erweitert sich die Koh-Sham-Gleichung zu der nachfolgenden zeitabhängigen Form (5).

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r,t) + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dr' + v_{xc}^\sigma(r,t) \right] \Psi_{j\sigma}(r,t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{j\sigma}(r,t). \quad (5)$$

Hier stellt der Term  $v_{SCF}(r,t) = \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dr' + v_{xc}^\sigma(r,t)$  das Potential des „self-consistent fields“ (SCF) dar,<sup>[42]</sup> die Beziehung für die Austauschnäherungen  $A_{xc}$  werden hier durch die Ableitung  $v_{xc}^\sigma(r,t)$  bestimmt. Gelöst wird diese durch adiabatische Annäherungen der Form

$$v_{xc}^{\sigma}(r, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(r, t)} \cong \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}^t, \rho_{\downarrow}^t]}{\delta \rho_{\sigma}^t(r)} \quad (6)$$

zur Zeit  $t$ . Diese Annäherung vollzieht sich also ähnlich der zeitunabhängigen Methode, ist aber von dem Zeitpunkt  $t$  abhängig.

Mit dieser Methode kann das dynamische Verhalten der Ladungsdichte bestimmt werden. Um auch die dazu gehörigen elektronischen Anregungsenergien bestimmen zu können, wird nun die Auswirkung eines statischen lokalen Feldes auf die Ladungsdichte betrachtet. Dies wird durch Linearkombination durchgeführt.<sup>[43]</sup>

Zur Bestimmung der Anregungszustände wird nun die Größe  $\bar{\alpha}(w)$  verwendet, die für die Wechselwirkung der Ladungsdichte mit einem statischen elektrischen Feld steht. Es gilt folgende Formulierung:

$$\bar{\alpha}(w) = \sum_I \frac{f_I}{w_I^2 - w^2} \quad (7)$$

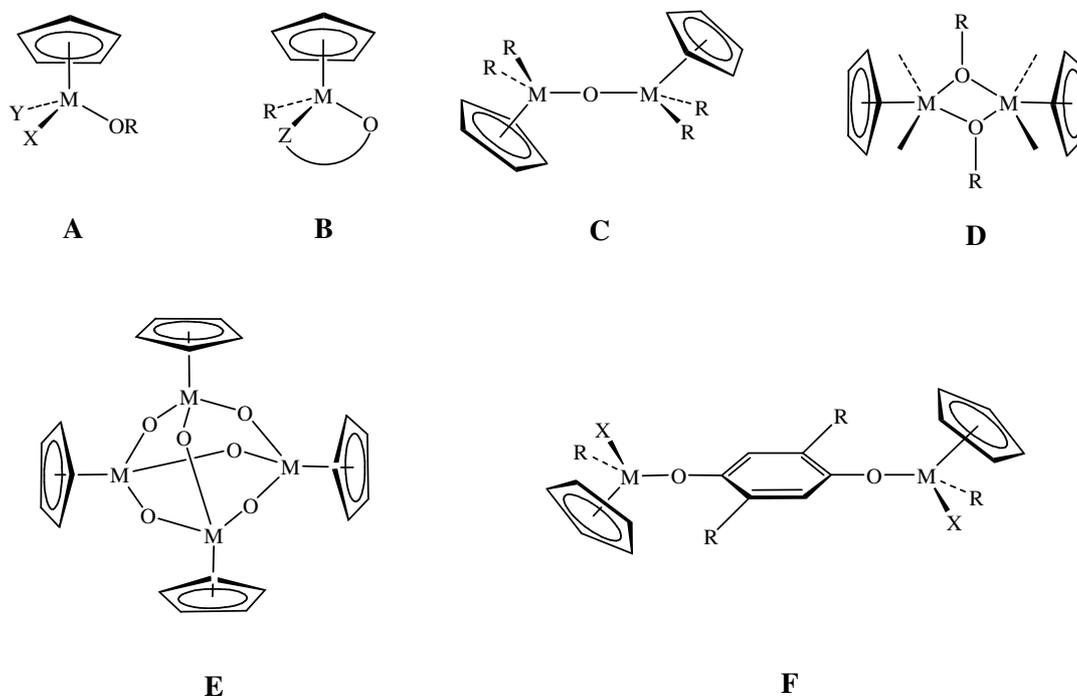
Hierbei stellt  $f$  die Oszillatorenstärke dar, der Term  $w_I$  beschreibt die Anregungsenergie. Zusammen mit diesen Annäherungen und den entsprechend modifizierten Wellenfunktionen für die Orbitale des zu untersuchenden Systems ist es möglich, gute Ergebnisse sowohl für niedrige als auch hohe Anregungszustände zu erzielen.

Vorteil der TD-DFT-Methode unter Zuhilfenahme des statischen elektrischen Feldes ist, dass auch energetisch höhere Anregungszustände aussagekräftig dargestellt werden können. Zuvor wurden mit anderen Methoden ohne Einbezug des Verhaltens zu einem statischen Feld höher liegende Zustände nur unzureichend wiedergegeben. *Bauernschmitt* und *Ahlrichs* nahmen an, dass die adiabatischen Annäherungen zu Fehleinschätzungen führen können.<sup>[44]</sup> *Casida* hingegen vermutete, dass in den Methoden die Annäherungen an die Ionisierungsenergien zu niedrig angesetzt wurden<sup>[43a]</sup> und konnte mit den hier beschriebenen Anwendungen zeigen, dass höhere Anregungszustände adäquat wiedergegeben werden können.<sup>[41]</sup>

## 2.3 Titankomplexe mit $\eta^1$ -koordinierten Carbonylverbindungen

Enolatkomplexe mit frühen Übergangsmetallen sind aufgrund ihrer großen Einsatzmöglichkeiten als Katalysatoren für die Polymerchemie von wirtschaftlichem Interesse<sup>[45, 46]</sup>, geladene Metallenolate spielen zudem eine große Rolle in diversen organischen Syntheserouten. Beispiele sind Diels-Alder Additionen<sup>[47]</sup>, Mukaiyama-Aldolreaktionen<sup>[48]</sup>, Michael Additionen<sup>[49]</sup> und Gruppentransferpolymerisationen<sup>[50]</sup>. Diese Reaktionsvielfalt wird dadurch gewährleistet, dass die Metallenolate als Lewisäuren reagieren. Die Oxidation der Enolate zu den entsprechenden Kationen verstärkt diese Säurewirkung. Titanenolate für Polymerisationsreaktionen werden zum größten Teil in situ hergestellt und verwendet, daher sind nur wenige isolierte Verbindungen charakterisiert worden.<sup>[51]</sup>

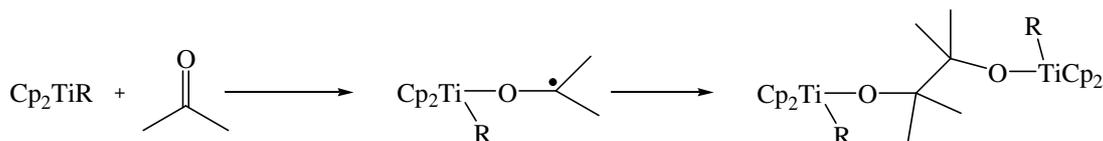
Carbonylkomplexe im Allgemeinen konnten bisher in den in Abbildung 2-14 gezeigten Formen synthetisiert werden. Die Variationsbreite liegt hierbei zwischen der Koordinierung von einem Keton in  $\eta^1$ - $\sigma$ -Form (linear oder gewinkelt), einer  $\eta^2$ - $\pi$ -Koordinierung eines Liganden und der Bildung mehrkerniger Komplexe.<sup>[52]</sup> Ausschlaggebend für die jeweilige Bindungsform sind sowohl die elektronische Situation am Metall als auch sterische Faktoren an den Liganden.



**Abb. 2-14:** Gefundene Komplexe: A: einfache Enolatkomplexe, B: Metallheterocyclen, C:  $\mu$ -oxo-Komplexe, D: oxo-verbrückte Ringsysteme, E: dreidimensionale Käfige, F: chinoidverbrückende Form. R= Cp, Methoxyrest, H, Alkylrest; X, Y = Halogenid

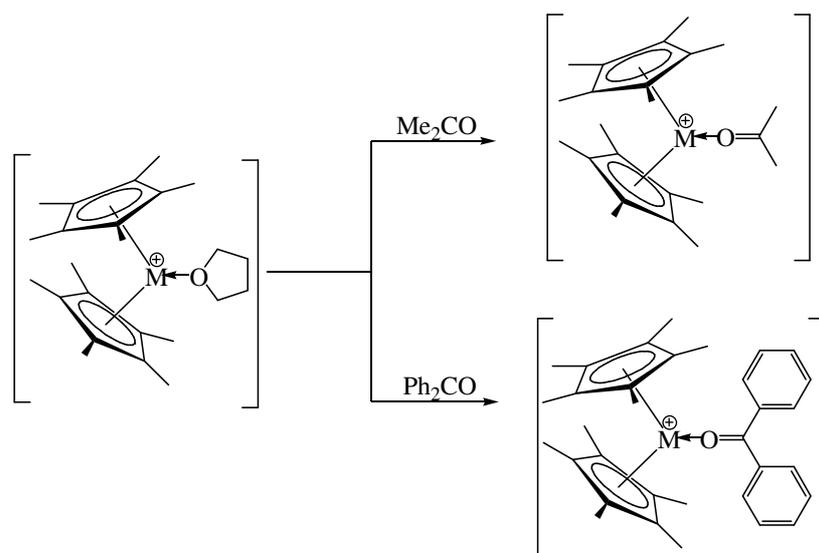
Mögliche Verbindungen sind Komplexe mit einer oder mehreren Alkoxygruppen (**A**)<sup>[53]</sup>, heterozyklische Komplexe (**B**)<sup>[54]</sup> und Verbindungen mit mehreren Metallzentren, die Sauerstoffe als Brückenliganden beinhalten. Beispiele dafür sind die Verbindungen **C** und **D**.<sup>[55]</sup> Ringsysteme wie in (**E**)<sup>[56]</sup> und dreidimensionale Käfige (**F**)<sup>[57]</sup> stellen weitere Möglichkeiten dar. Bisher wurden nur wenige Komplexe mit chinoidverbrückten Liganden gefunden<sup>[58]</sup>.

C-C-Kopplungen von Carbonylverbindungen in der Koordinationssphäre niedervalenter Titanspezies besitzen z. B. in der McMurry Reaktion ein breites Anwendungspotential.<sup>[59]</sup> Unter vergleichbar milderen Bedingungen gelang es *Bouwkamp*,  $\eta^1$ -Komplexe mit Metallocenkationen der Metalle Titan, Scandium und Vanadium zu synthetisieren, die keine Folgereaktionen aufwiesen.<sup>[60]</sup> Kupplungsreaktionen der  $d^1$ -Komplexe mit Titan und Scandium wären möglich gewesen (s. Abbildung 2-15), da hier eine Delokalisierung der ungepaarten Elektronen vermutet wird, die eine Reaktion begünstigt. Das in den untersuchten Fällen keine Kopplungsreaktion passiert wird damit erklärt, dass durch die Coulomb-Abstoßung bimolekulare Reaktionen mit kationischen Metallocenen nicht favorisiert werden.



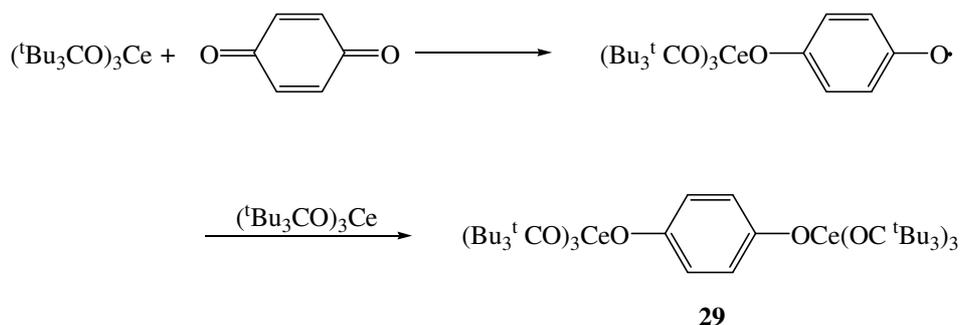
**Abb. 2-15:** Mögliche Pinacolkupplungsreaktion eines Ketons mit einem Titan(III)alkylreagenz

Die Komplexierung von Aceton und Benzophenon verlief durch einfache Austauschreaktionen der Hilfsliganden THF am Metallocenkation (Abbildung 2-16). Abhängig von der elektronischen Situation am Metall und dem sterischen Anspruch von Liganden und Kation wurden Komplexe mit linearen und abgewinkelten M-O-Bindungswinkeln gefunden. Auf dieses Phänomen wird in der Diskussion der Ergebnisse näher eingegangen.



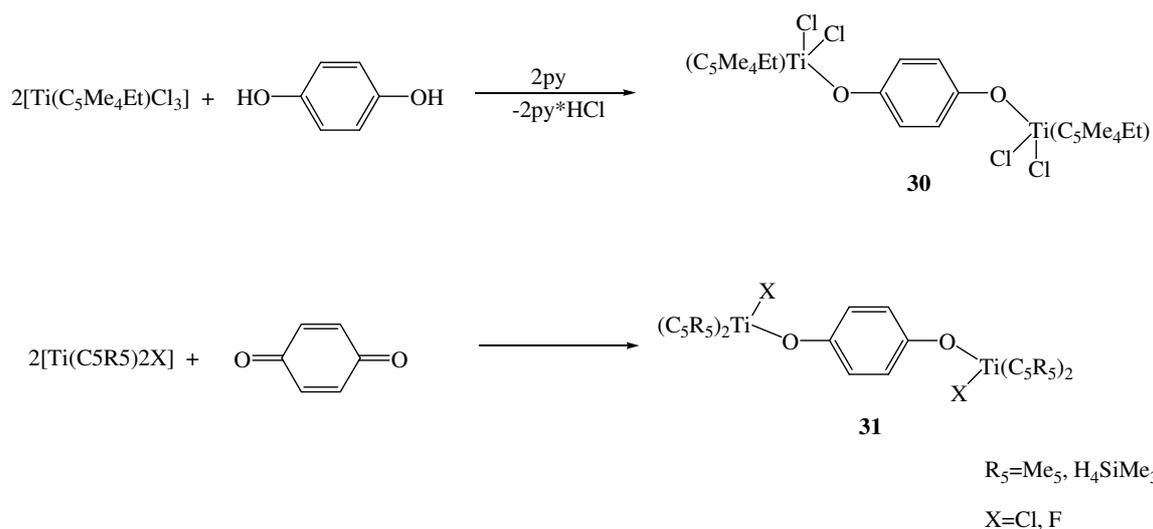
**Abb. 2-16:**  $\eta^1$ -Komplexe von Metallocenkationen mit den Ketonen Aceton und Benzophenon (M= Ti, V, Sc).

Im Jahre 1992 wurde von *Sen et al.* der erste dinukleare Chinonkomplex **29** mit Cer dargestellt (Abbildung 2-17).<sup>[61]</sup> Durch eine einfache Reaktion der Edukte miteinander bildete sich, in zwei Schritten über eine radikale Zwischenstufe, der dinukleare Komplex. Die Zwischenstufe ergab sich aus vorhergegangenen Reaktionsuntersuchungen an der Komplexbildung anderer Ketone.



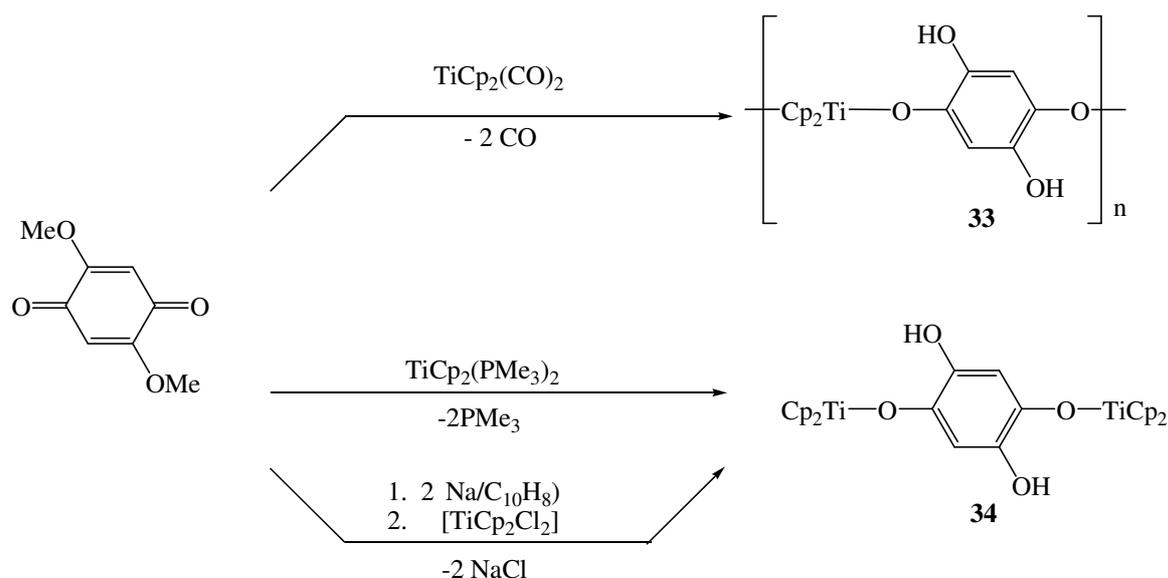
**Abb. 2-17:** Darstellung des ersten Chinokomplexes mit Cer.

Der erste Komplex mit Metallen der 4. Nebengruppe (Ti, Zr) wurde von *Roesky et al.* diskutiert.<sup>[58a]</sup> Hier wurde ausgehend von Hydrochinonen und Metallocenverbindungen mit der Oxidationsstufe M(IV) synthetisiert. Ergebnis waren dinukleare Komplexe wie der in einer Beispielreaktion in Abbildung 2-18 dargestellte Komplex **30**. Ein weiterer Ansatz ging vom Chinon aus und wurde, wie bei *Sen et al.*, durch die Reaktion der Edukte im protischen Lösungsmittel erzeugt (**31**).



**Abb. 2-18:** Darstellungen dinuklearer Carbonylverbindungen nach *Roesky* et al..

Die einfachste Darstellungsweise chinoider Komplexe ist die Zusammengabe der passenden Edukte im stöchiometrischen Verhältnis, wie bei den beiden vorangegangenen Beispielen gezeigt wurde. In der Arbeitsgruppe von *Pampaloni* et al. konnte diese Art der Darstellung für Vanadocenkomplexe ebenso angewandt werden.<sup>[58b]</sup> Hier wurde das 2,5-dimethoxy-1,6-benzochinon für diverse Versuche verwendet. Bei Raumtemperatur konnte in der Reaktion des Chinons mit  $\text{TiCp}_2(\text{CO})_2$  keine gleichwertige Reaktion beobachtet werden. Bei einer Reaktionstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  bildete sich die schwer lösliche polynukleare Verbindung **33**. Es wird eine Struktur angenommen, in der das Chinon als Dianion verbrückend zwischen Titanoceneneinheiten liegt (Abbildung 2-19). Die Reaktion des Chinons mit  $\text{TiCp}_2(\text{PMe}_3)_2$  erreichte nun die gewünschte Verbindung **34**. Grund dafür ist die leichte Austauschbarkeit der  $\text{PMe}_3$ -Liganden.<sup>[62]</sup> Eine andere Variante war der Einsatz des Chinons als Dinatriumsalz in Reaktion mit  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$ . Mithilfe dieser Reaktionsverläufe konnten Verbindungen isoliert werden, die durch Elementaranalysen und IR-Untersuchungen als chinoidverbrückende dinukleare Komplexe identifiziert wurden.



**Abb. 2-19:** Darstellungswege zur Ausbildung chinoidverbrückter Komplexe nach Pampaloni et al..

*Schmittel* und *Söllner* untersuchten Enolatverbindungen in Hinsicht auf ihr Verhalten bei Ein-elektronenoxidationen. Dafür wurde u.a. eine Chinonverbindung des Zirkoniums synthetisiert. Hierbei reagierte Dimethylzirkonocen in Acetonitril mit Hydrochinon unter Abspaltung von Methan zum gesuchten Komplex.<sup>[63]</sup> Die Untersuchungen zeigten, dass aus Enolatverbindungen mit Zirkonium Radikale durch mesolytische Zr-O-Bindungsspaltung erzeugt wurden. Diese können für spätere Polymerreaktionen brauchbar sein.

### 2.3.2 Bestimmung des Nucleus independent chemical shift (NICS)

Um die Aromatizität von Verbindungen mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen ermitteln zu können, gab es zunächst nur experimentelle Methoden. Maßgebend waren die Betrachtung der Bindungslängen, die Reaktivitäten der Verbindungen, Energien in den Molekülen und die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen im magnetischen Feld.<sup>[64]</sup>

Erste theoretische Untersuchungen zur Aromatizität von Verbindungen wurden anhand der „magnetic susceptibility exaltation“ ( $\Lambda$ ) vorgenommen.<sup>[65, 66]</sup> In dieser Methode wurde das Magnetisierungsverhalten von Verbindungen mit delokalisierten Elektronen (M) mit dem identischer Verbindungen mit lokalisierten Elektronen (M') verglichen. Die Differenz dieser Suszeptibilitätswerte bildete ein Maß für das aromatische Verhalten in den untersuchten Verbindungen.

$$\Lambda = \chi_M - \chi_{M'} \quad (9)$$

Dieser Ansatz konnte auf diverse Systeme angewendet werden und erzielte aussagekräftige Ergebnisse. Nachteil dieser Methode ist jedoch der Arbeitsaufwand. Durch die Abhängigkeit von der Ringgröße und –Umgebung ist es notwendig Kalibrierungsstandards einzusetzen, die den Rechenaufwand deutlich anheben.<sup>[67]</sup>

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Aromatizität stellt die Berechnung der theoretischen  $^1\text{H}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebungen dar. Da magnetisch aktive Kerne wie das Lithiumkation und Protonen sensitiv für den Einfluss ihrer elektronischen Umgebung sind, können NMR-Verschiebungswerte dieser Kerne in delokalisierter Umgebung als Maß für die Aromatizität genommen werden. Die Protonenverschiebungen werden für Rechnungen verwendet, wenn die Ringssysteme der untersuchten Verbindungen zu klein sind, um Referenzkerne einzufügen. Gerade die Brückenprotonen in Annulenen sind hierbei als Referenzwerte verwendbar.

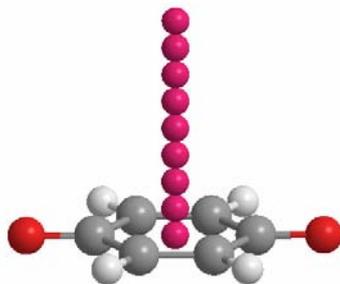
Da  $\text{Li}^+$ -Ionen sich häufig an Positionen mit hoher Elektronendichte komplexieren lassen, sind die Verschiebungen des Lithiums ein gutes Maß für die Aromatizität. Experimentell repräsentieren die  $\text{Li}^+$ -Verschiebungswerte ins Hoch- oder Tieffeld ein aussagekräftiges Maß. Ebenso erzielen hierbei theoretische Methoden gute Ergebnisse, die mit experimentellen Daten übereinstimmen.<sup>[68]</sup>

Die Vorteile dieser Methode liegen darin, dass rechnerische Ergebnisse mit vorangegangenen Experimenten verglichen werden können und die Rechnungen zudem auf hohem Niveau stattfinden können. Nachteilig ist jedoch, dass es nur wenige experimentelle Vergleichsdaten gibt. Weiterhin ist diese Methode von der Größe der Ringsysteme abhängig, da der Abstand des Lithiums zu den untersuchten Ringsystemen eine Auswirkung auf die Ringeffekte hat, da bei einem zu großen Abstand keine messbaren Änderungen mehr festzustellen sind. Ein weiterer Nachteil ist es, dass Wasserstoff oder Li als Referenzkerne die Wellenfunktionen des Systems und damit die Ergebnisse zur Aromatizität beeinflussen können.

*Schleyer* et al entwickelten eine Methode, mit der unabhängig von magnetisch aktiven Kernen und den Kernen der untersuchten Verbindungen, NMR-Verschiebungen des delokalisierten Elektronensystems bestimmt werden können.<sup>[69]</sup> Benannt wird diese Methode „nucleus independent chemical shift“ (NICS) und im Weiteren im Kürzel verwendet. Diese Methode wurde bereits zur Untersuchung diverser Systeme, u.a. für Übergangsmetallkomplexe verwendet.<sup>[70]</sup>

In der NICS-Methode werden virtuelle magnetisch unbeeinflusste Kerne (sogenannte  $\text{Bq}'\text{s}$ ) in die zu bestimmende Position des  $\pi$ -Systems gelegt, der Abstand zur Elektronendichte ist hier-

bei variabel. Die Verschiebungen der Kerne der Verbindungen und der Bq's werden mit der in Gaussian implementierten Berechnung durch das Keyword NMR bestimmt. Die isotropischen Verschiebungen der Bq's werden nun nicht mit den Referenzwerten von Standardverbindungen wie dem TMS verrechnet, wie es zur Bestimmung NMR-Verschiebungen nötig ist. Hier wird durch einen einfachen Vorzeichenwechsel eine Verbindung zu den NMR-Verschiebungen hergestellt. Liegen negative NICS-Werte vor, wird ein aromatischer Charakter der Umgebung angenommen, positive Werte weisen auf eine Antiaromatizität hin.



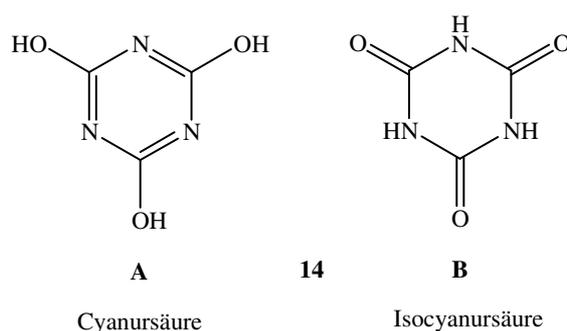
**Abb. 2-20:** Beispiel einer Anordnung der Bq's für eine NICS-Rechnung

Um die Untersuchungen zu den Systemen genauer aufzeigen zu können, entwickelte *Stanger* eine Methode, um die Messpunkte in ihre „in-plane“ und „out-of-plane“-Komponenten zu unterteilen. Hiermit ließen sich die magnetischen Eigenschaften innerhalb der untersuchten Ringsysteme eingehender untersuchen.<sup>[71]</sup> Ebenso wurden die Eigenwerte der chemischen Verschiebungen hinzugenommen. Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit waren diese Verifizierungen jedoch nicht nötig und wurden daher außer Acht gelassen.

Insgesamt hat die Methode zur Bestimmung der chemischen Verschiebung unabhängiger Kerne viele Vorteile. Zum Einen ist es nicht nötig, die Verschiebungen mit Standards zu verrechnen, zu inkrementieren oder zu kalibrieren. Ebenfalls ist die Methode zum anderen nicht abhängig von der untersuchten Systemgröße. Es gibt ab 10  $\pi$ -Elektronen eine gute Aussage zur Aromatizität der untersuchten Verbindungen. Zu guter Letzt sind die Rechnungen gut durchführbar und mit wenigem Zeitaufwand zu bewältigen, da es sich um single-point-Rechnungen handelt.

## 2.4 Cyanursäurekomplexe der Übergangsmetalle

Cyanursäure (1,3,5-Triazin-2,4,6-triol) (**14**) stellt einen aromatischen sechsgliedrigen Heterozyklus dar, der in den Tautomeren **A** und **B** vorliegt (Abbildung 2-21). Durch Metallkoordination lassen sich N,O-koordinierte viergliedrige Komplexe erzeugen. Daher sollen zunächst Verbindungen mit N,O-Koordination diskutiert werden.

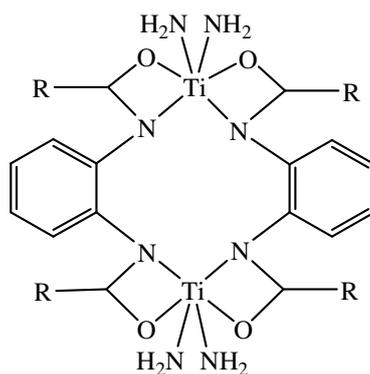


**Abb. 2-21:** Tautomere der Cyanursäure.

In der Stereochemie und der Katalysechemie stellen Cyclopentadienylkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe schon lange ein Forschungsgebiet dar.

Verschiedene Amidliganden sind Gegenstand vieler Untersuchungen geworden, da eine große Variationsbreite in den Komplexformen möglich ist. Zugänglich sind neutrale Komplexe, die entweder verbrückend oder in Monomerstrukturen vorliegen, die am Sauerstoff gebunden sind.<sup>[72]</sup> Anionisch gebundene Komplexe können zum Einen als verbrückende Dimere oder Oligomere der späten Übergangsmetalle<sup>[73]</sup>, zum Anderen in  $\eta^1$ -Koordination an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden vorliegen.<sup>[74]</sup>

Mit Hauptgruppenelementen bilden Amidliganden vornehmlich Käfige oder oligomere Strukturen.<sup>[75]</sup> Verbindungen, in denen die Amidate chelatartig mit den Sauerstoffen und Stickstoffen gebunden vorliegen, sind weniger bekannt. Im Jahre 2001 wurde der erste chelatisierende Übergangsmetallkomplex mit Amidat-Ionen (**34**) von *Giesbrecht* et al. vorgestellt.<sup>[76]</sup> Abbildung 2-22 zeigt die Struktur der synthetisierten Komplexe.

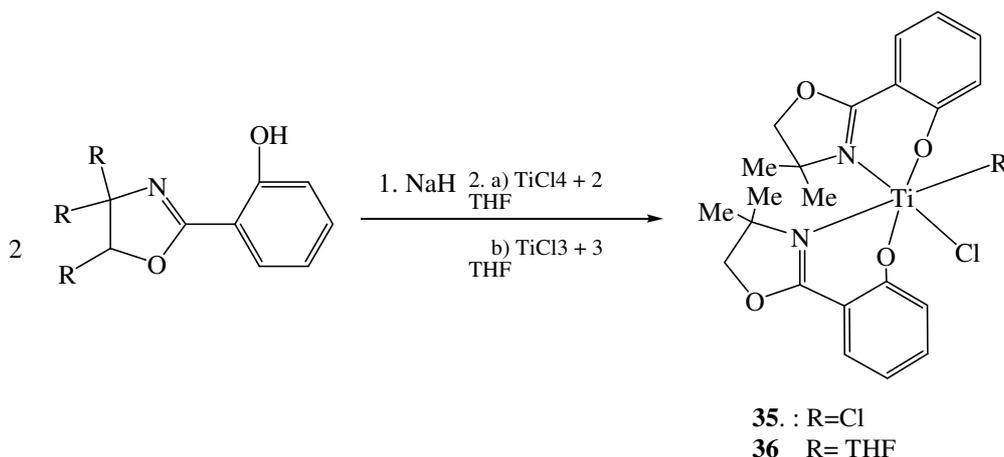


34

**Abb. 2-22:** Chelatisierender Übergangsmetallkomplex **34** als Beispiel einer ersten Amidatkomplexierung.

Mit diesen Komplexen sollten erste Ansätze zur Synthese ansa-Cp analoger Komplexe begonnen werden, die dann später in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können. Die Sterik der Komplexe würde einen solchen Einsatz durchaus ermöglichen.

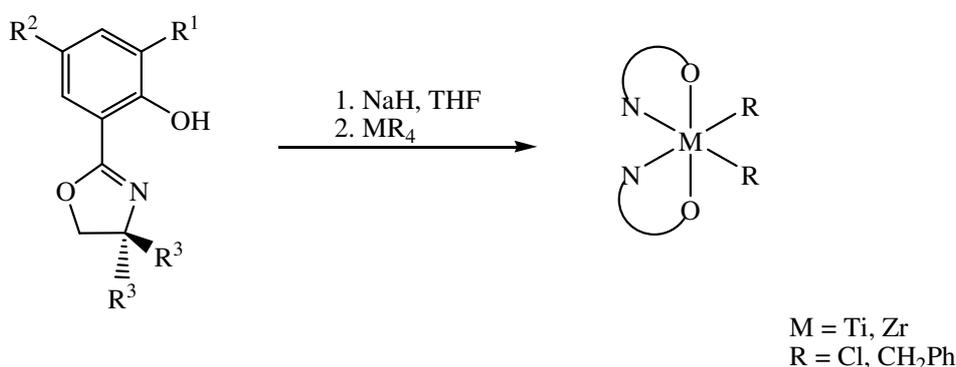
Eine vielversprechende Ligandenklasse mit Amidatfunktion ist die der Oxazolinone, wie sie in den Komplexen **35** und **36** dargestellt werden (vgl. Abbildung 2-23). *Floriani et al.* untersuchte Komplexe der vierten Hauptgruppe in Hinsicht auf ihre Reaktivität und Gebräuchlichkeit in der asymmetrischen Synthese. Oxazoline weisen Eigenschaften auf, die Sie für die Bildung von Metallkomplexen und den Einsatz in der Katalysechemie interessant machen.<sup>[77]</sup> Sie sind im chiralen Pool lokalisierbar, mögliche Metallkomplexe sind relativ leicht zugänglich und können für die asymmetrische Synthese verwendet werden.



**Abb. 2-23:** Komplexe des Oxazolinone mit Ti(III) und Ti(IV)-Chloriden.

Die in Abbildung 2-24 gezeigte Verbindung wurde, durch die Reaktion des zuvor mit Natriumhydrid deprotonierten Oxazolinone, mit den entsprechenden Metallchloriden dargestellt. Es bildeten sich Komplexe, in denen die Oxazolinone mit dem Stickstoff im  $\eta^2$  Format

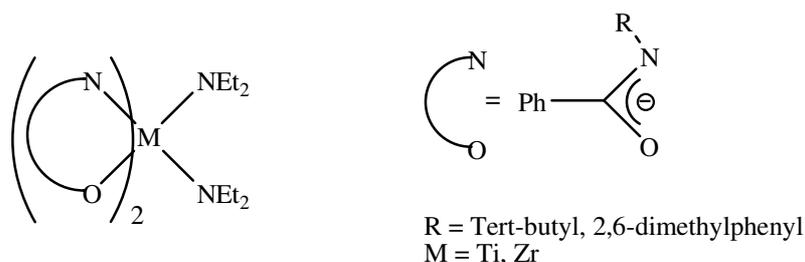
an das Metallzentrum gebunden waren und durch die chelatartigerende Anlagerung des Sauerstoffatoms stabilisiert wird.<sup>[78]</sup> Die erreichten Komplexe können auch als Modelle für Organometallchemie an Titan(IV)komplexen und für die Radikalchemie an Titan(III)komplexen angesehen werden.<sup>[79]</sup> Andere Polymerisationskatalysatoren mit Amidkomplexen der Oxazolinliganden wurden von *Bott* et al. in Hinsicht auf ihre Reaktivität untersucht.<sup>[80]</sup> In diesem Fall liegen Bisamidatkomplexe vor, die mit den Metallen Titan und Zirkonium gebildet wurden. Anhand der Polymerisationsreaktion von Ethylen wurde die Reaktivität untersucht, wobei sich die Katalysatoren als relativ langlebig herausstellten.



**Abb. 2-24:** Bisamidatkomplexe nach *Bott* et al. für die Polymerisationsreaktion von Ethylen.

Die Oxazolinokomplexe konnten für verschiedene Polymerisationsmechanismen verwendet werden.<sup>[81]</sup> Darunter finden sich Mukayama-Reaktionen, Allylierungen, Hydrocyanierungen und Diels-Alder-Reaktionen.

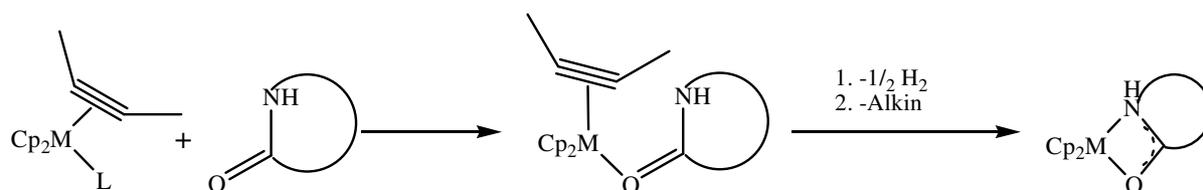
Die  $\eta^2$ -artig gebundenen Amidliganden stellen als Prekatalysatoren in der Polymerisationschemie einen weiteren interessanten Aspekt dieser Verbindungsklasse dar. *Schafer* stellte diverse Untersuchungen zu diesem Thema an.<sup>[9]</sup> Ziel der Untersuchungen war die Erweiterung der Anzahl möglicher Prekatalysatoren durch Verbindungen der Gruppe 4 ohne Cp-Liganden. Als Resultat wurden Bisamido- Bisaminkomplexe des Titans und Zirkoniums untersucht (s. Abbildung 2-25). Der Vorteil der gewählten Amidliganden liegt zum Einen in der einfach möglichen Synthese aus den Säurechloriden mit großer Ausbeute (80-90) und ihrer großen Variationsbreite. Zum Anderen bieten sie die Möglichkeit mehrerer Koordinationsformen, wie zu Beginn bereits erwähnt wurde.



**Abb. 2-25:** Amidliganden der Untersuchungen von *Schafer* et al.

Zusätzlich zu diversen experimentellen Ergebnissen wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt, die Ergebnisse der vorherigen Jahre untermauerten. Diese konnten in Zusammenhang mit den Experimenten die Katalyseaktivität der Verbindungen bei den Amidatliganden lokalisieren. Ebenfalls zeigen diese Katalysefähigkeiten der Komplexe in der Hydroaminierung von Alkinen, dass Amidliganden den großen Vorteil besitzen, durch die elektronenziehende Wirkung der Carbonylfunktion die Synthesegeschwindigkeit drastisch herabzusetzen.<sup>[9a]</sup> Dabei sind die Komplexe mit Titan als Metall deutlich im Vorteil gegenüber den Komplexen mit Zirkonium. Die sterisch anspruchsvollen Reste an den Amidliganden sorgen gleichzeitig für eine gewährleistete Regioselektivität und für die Verhinderung einer Oligomerenbildung.

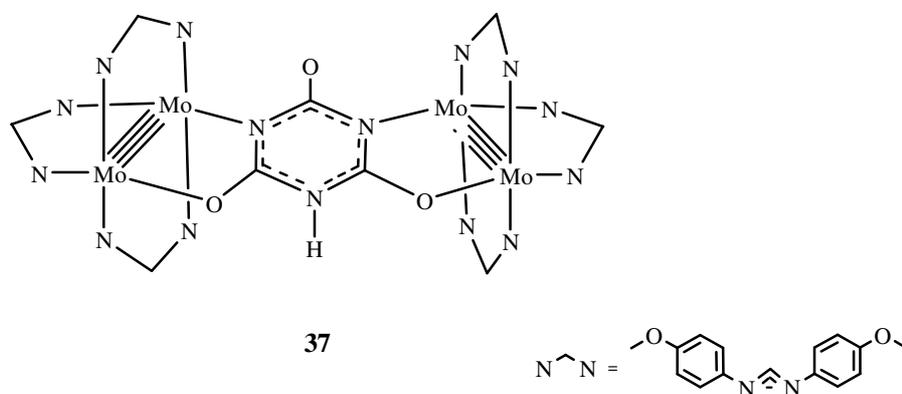
Anhand von Untersuchungen zur Polymerisierung von Lactamen, welche von *Arndt* et al. vorgenommen wurden, konnten Erkenntnisse über die Übergangszustände während der Reaktionen gemacht werden.<sup>[82]</sup> In diesem Fall handelte es sich bei den Katalysatoren um Metallocen-Alkinverbindungen. Für das Metall Titan zeigten Untersuchungen, dass in der Polymerisationsreaktion von Lactamen mit Titanocen-Alkin-Komplexen eine amidartige Zwischenstufe gebildet wird, die dann zur Polymerisation führt (s. Abbildung 2-26). Die Bildung des Übergangszustandes verläuft in zwei Schritten. Erst erfolgt die Anlagerung der Titanocenverbindung an das Sauerstoff des Lactams. Im zweiten Schritt wird durch Protonenverschiebung des Lactam-Wasserstoffes unter Abspaltung des Alkins das Amidat gebildet. Nachfolgend findet durch die Anlagerung weiterer Lactame letztlich die Polymerisierung statt.



**Abb. 2-26:** Mechanismus der Lactam-Polymerisierung nach Arndt.<sup>[82]</sup>

Mit Zirkonium konnte die Zwischenstufe nicht gefunden werden. Es gab auch kein Hinweis darauf, dass mit Zirkonocen-Alkinkomplexen Polymerisationsreaktionen möglich sind. Erklärung dafür ist die Größe des Zirkoniums.

Eine weitere Variationsmöglichkeit in der Wahl der Amidatliganden ist die Verwendung von Verbindungen, die mehrkernige Komplexe bilden können. Cotton et al veröffentlichten im Jahre 2003 eine Methode, um  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Einheiten in Komplexen mit Amidateinheiten festzuhalten und untersuchen zu können.<sup>[83]</sup> Als Amidatverbindung kam in den Untersuchungen u.a. auch die Cyanursäure infrage (vgl. Abbildung 2-27, Verbindung **37**). Es bildeten sich zweikernige Amidatkomplexe, die sowohl experimentell als auch mit dichtefunktionalen Methoden untersucht werden konnten.

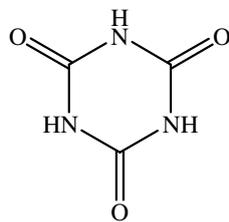


**Abb. 2-27:** Dianionkomplexe mit Molybdäneinheiten und Cyanursäure.

Die dreifach vorhandene Amidfunktion der Cyanursäure legt den Schluss nahe, dass dreikernige Komplexe möglich sind, die womöglich stereoselektiv sein könnten.

Cyanursäure liegt, wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, im Normalzustand als Keto-Enol-Tautomer vor.<sup>[84]</sup> Für röntgenspektroskopische Untersuchungen kann aber nur die Ketoform der Isocyanursäure isoliert werden, da sie stellt die stabilere Variante darstellt. Durch die

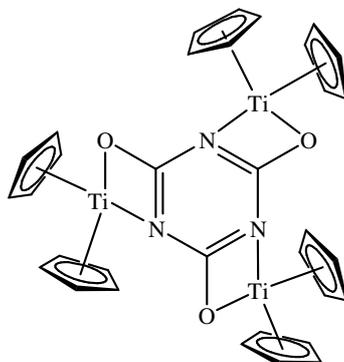
Möglichkeit der Mesomeriestabilisierung der gebildeten Amidate kann angenommen werden, dass Metallkomplexe mit der Cyanursäure stabil und damit relativ leicht zu isolieren sind.



14

**Abb. 2-28:** Cyanursäure in der stabilen Ketoform.

Schon im Jahre 1978 wurde ein dreikerniger Cyanursäurekomplex (**38**) mit Titanocen Gruppen synthetisiert und auf deren Eigenschaften untersucht. *Stucky* et al brachten seinerzeit diverse Artikel heraus in denen der Schwerpunkt der Untersuchungen auf EPR-Messungen und die Bestimmung des magnetischen Moments lag.<sup>[85]</sup> Die Problematik bei den synthetisierten Komplexen laut Abbildung 2-29 lag darin, dass sie extrem luft- und lichtempfindlich waren und nicht röntgenspektroskopisch untersucht werden konnten. Die Komplexe wurden als extrem schwerlösliches Pulver isoliert, sodass es nicht gelang, Einkristalle zu erzeugen.



38

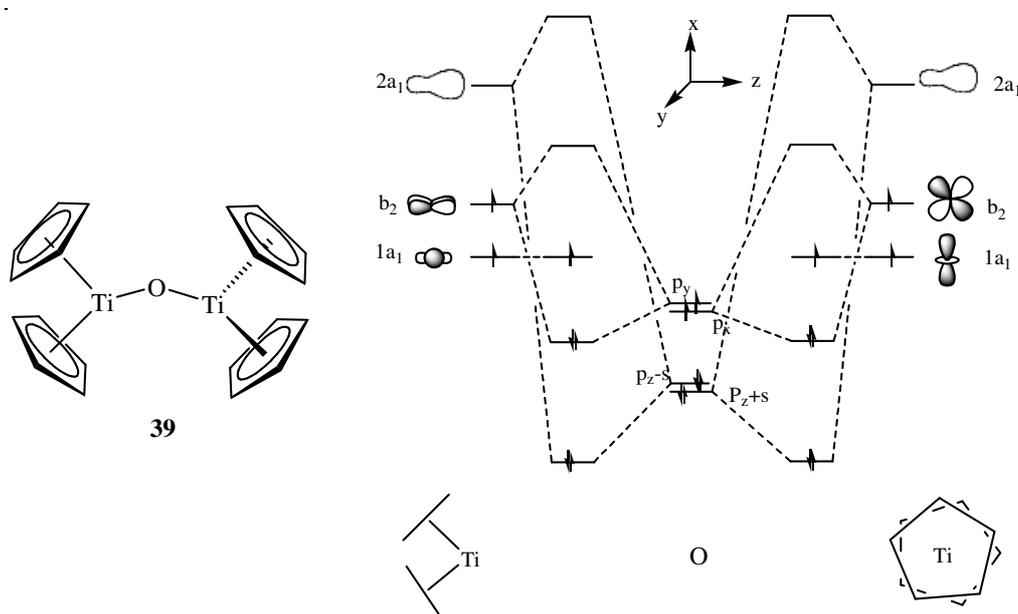
**Abb. 2-29:** Von *Stucky* synthetisierte dreikernige Cyanursäurekomplexe.

Die schwere Fassung derartiger Titan(III)-Komplexe könnte durch den Einsatz von Liganden überwunden werden, deren sterische Eigenschaften eine Zersetzung der Komplexe erschwert. Durchzusetzen wären diese Versuche durch den Einsatz von Fulvenkomplexen, wie sie in der Arbeitsgruppe von *Beckhaus* verwendet werden, oder Cyclopentadienyl-Liganden mit Substituenten, die sterisch einen großen Anspruch besitzen.

## 2.5 Magnetische Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen

Ein interessanter Aspekt mancher Titanocenverbindungen, sowohl experimentell als auch theoretisch betrachtet, ist ihr magnetisches Verhalten. Niedervalente Metallocene, die über Brückenliganden miteinander verbunden sind, zeigen oft einen Kopplungseffekt. Ein Beispiel eines solchen Komplexes ist der  $\mu$ -oxo-Titanocenkomplex  $(Cp_2Ti)_2(\mu-O)$  (**39**), der in Abbildung 2-30 dargestellt wird.<sup>[86]</sup> EPR-Messungen bestimmten für die Verbindung einen Triplett-Grundzustand mit einer geringen ferromagnetischen Kopplung  $J$  von  $8,3\text{ cm}^{-1}$ .

Die Geometrie dieser Verbindung widerspricht allerdings einer magnetischen Kopplung durch Orbitalüberlappung.<sup>[87]</sup> Wie in Abbildung 2-30 dargestellt ist, liegen die Titanoceneinheiten orthogonal zueinander. Dadurch können die Grenzorbitale der Metallzentren räumlich gesehen nicht miteinander wechselwirken. Die  $p_{\pi x}$ - und die  $p_{\pi y}$ -Orbitale des Sauerstoffes liegen ebenfalls orthogonal zu den Metallzentren, die räumliche Überlappung findet nur zu einem kleinen Teil statt. Der ferromagnetische Kopplungseffekt ist bei dieser Verbindung also auf einen Potentialaustausch zurückzuführen.

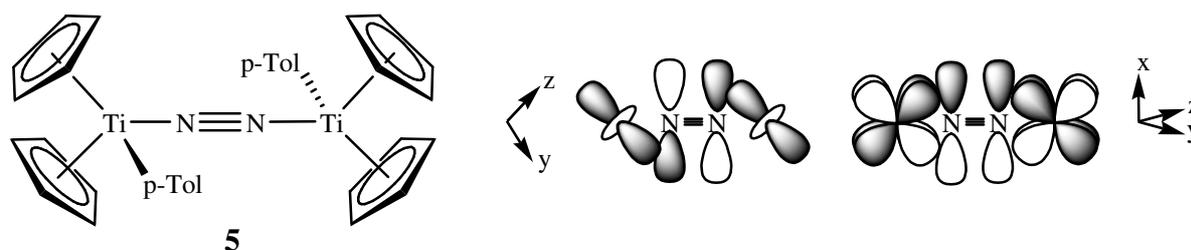


**Abb. 2-30:**  $\mu$ -oxo-Komplex (**39**) mit Molekülorbitalschema (aus der Literatur [61] entnommen).

Theoretische Untersuchungen des  $\mu$ -oxo-Komplexes spiegeln die experimentellen Ergebnisse von *Lukens* und *Anderson* wieder. Die Untersuchungen fanden auf ab initio Niveau statt und

ermittelten eine Kopplungskonstante, die in relativ guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten war.<sup>[88]</sup> Auch die Orbitallage der „single occupied molecular orbitals“ (SOMO) des Titans und die fehlende räumliche Wechselwirkung der Metallzentren untereinander und mit den Orbitalen des Sauerstoffes konnte mit den theoretischen Methoden nachvollzogen werden.

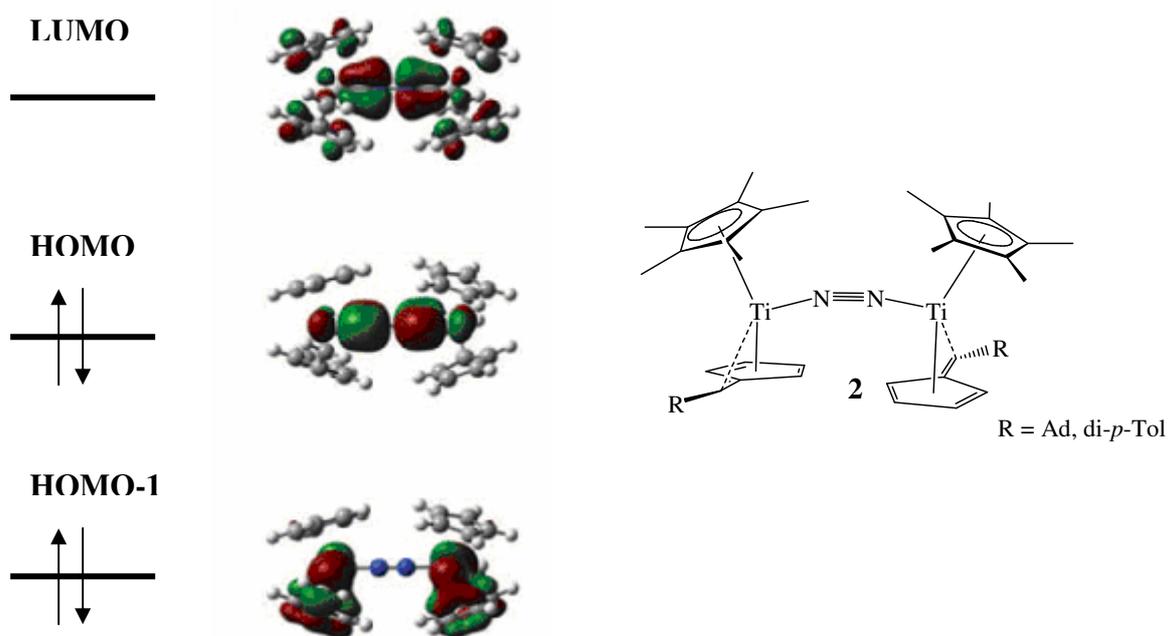
Ein Beispiel für antiferromagnetische Kopplungen zeigt die Verbindungsklasse der Distickstoff-Metallocenkomplexe (s. Abbildung 2-31). Diese Komplexe stellen ein wichtiges Untersuchungsgebiet der metallorganischen Chemie dar, da sie in Hinsicht auf die Fixierung und Aktivierung von elementarem Stickstoff von Nutzen sein können. Es wurden bisher zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen vorgenommen<sup>[1]</sup> In der Arbeitsgruppe von *Teuben* wurde bereits 1979 darauf hingewiesen, dass  $N_2$ -Komplexe wie die Verbindung **5** in Abbildung 2-31 trotz ihrer Elektronenkonfiguration ein diamagnetisches Verhalten zeigen.<sup>[6]</sup> Erklärt wurde dieses Phänomen damit, dass über die  $N_2$ -Brücke eine Kopplung der ungepaarten Elektronen zu finden ist. Die Orbitale der Metallzentren liegen auf den gleichen Achsen wie die  $\pi^*$ -Orbitale der  $N_2$ -Einheit. Dadurch ist es möglich, dass die einfach besetzten Orbitale beider Titanatome mit dem  $\pi$ -System der  $N_2$ -Brücke wechselwirken. Es kann also eine Spinpaarung stattfinden und das Molekül zeigt ein diamagnetisches Verhalten. Da in diesem speziellen Fall die Titanoceneinheiten koplanar zueinander liegen, verstärkt sich der Effekt der Kopplung noch.



**Abb. 2-31:** Moleküldarstellung und Molekülorbitaldarstellung der magnetischen Kopplung der Verbindung **5** nach *Teuben*.<sup>[6]</sup>

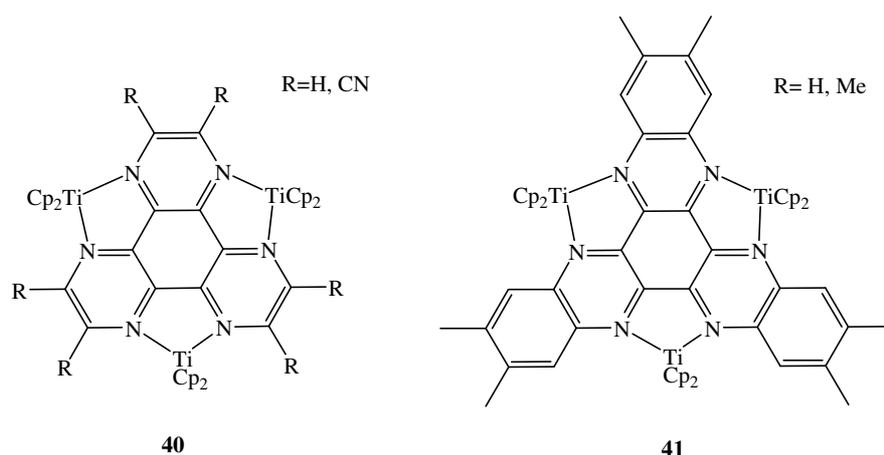
Verbindungen diesen Typs konnten von *Scherer* in unserer Arbeitsgruppe durch die Fixierung von Stickstoff an Fulvenkomplexe des Titans erhalten werden (Abbildung 2-32).<sup>[5]</sup> Auch theoretisch wurden diese Verbindungen in Hinsicht auf die Effektivität der Aktivierung des Stickstoffes bereits untersucht. Dabei wurde ein in Abbildung 2-32 gezeigtes Orbitalbild generiert, das den bisherigen Erkenntnissen zur magnetischen Kopplung in den Komplexen entspricht.<sup>[89]</sup> Die Darstellung zeigt, dass zwischen den  $d_{xy}$ -Orbitalen des Titans und den  $\pi^*_{z-}$

(Hinbindung) bzw. den  $\pi^*$ -Orbitalen (Rückbindung) der Stickstoffatome Wechselwirkungen angenommen werden können. Durch diese Wechselwirkungen findet eine Kopplung der in das  $\pi$ -System des Stickstoffes generierten ungepaarten Elektronen statt. Diese Kopplung ist jedoch nicht so ausgeprägt wie im Falle der Verbindung **5**, da die Liganden um das Titan hier nicht koplanar zueinander liegen, sondern leicht verdreht sind.



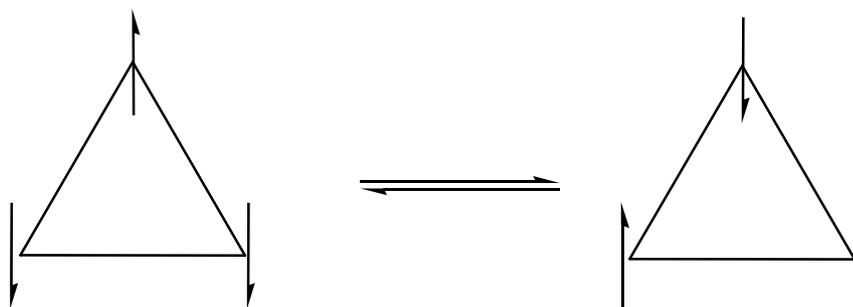
**Abb. 2-32:** Beispiele für end-on-Stickstoffkomplexe und Darstellung der bindungsrelevanten Orbitale von Scherer (die Orbitaldarstellung wurde der Literatur entnommen).<sup>[90]</sup>

Eine weitere magnetische Besonderheit zeigen die Verbindungen von Piglosiewicz.<sup>[90]</sup> Es wurden die dreikernigen Verbindungen **40** und **41** synthetisiert, die das Verhalten eines „spinfrustrierten Systems“ zeigen. Mit diesem Begriff werden Elektronenmangelkomplexe beschrieben, in denen durch geometrische oder elektronische Umstände Kopplungseffekt nur sehr schwach auftreten. Dadurch bleibt das Gesamtmoment im Komplex paramagnetisch.



**Abb. 2-33:** Komplexe mit dem Phänomen der Spinfrustration. Gezeigt werden Titanocenkomplexe mit den Liganden 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen (HAT) (**40**) und 1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylene (HATN) (**41**).

*Dunbar* et al. konnten den ersten dreikernigen Komplex  $\text{Fe(II)}_3(\mu_3\text{-HAT})$  darstellen, der drei paramagnetische Zentren besitzt.<sup>[91]</sup> Im Allgemeinen sind die wenigen existenten Verbindungen dieser Art diamagnetisch.<sup>[92, 93, 94, 95, 96]</sup> *Dunbar* stellte fest, dass seine Verbindungen schwach antiferromagnetisch gekoppelt vorliegen, in EPR-Messungen aber das Verhalten paramagnetischer Komplexe zeigen. Abbildung 2-34 zeigt eine schematische Darstellung spinfrustrierter Systeme.<sup>[97]</sup> Die schwache antiferromagnetische Kopplung solcher Systeme wird zusätzlich noch durch den großen Abstand der Titanoceneinheiten zueinander abgeschwächt.



**Abb. 2-34:** Schematische Darstellung spinfrustrierter Systeme. Im Falle der Verbindungen von *Piglosiewicz* stellen die Ecken die Titanoceneinheiten dar. Trotz geringer antiferromagnetischer Kopplung ergibt sich ein paramagnetisches Gesamtsystemmoment.

Die bereits unternommenen theoretischen Untersuchungen an niedervalenten Titanocenkomplexen zeigen, dass mit entsprechenden Rechenmethoden qualitativ gute Ergebnisse erzielt werden können. Es bietet sich also an, die magnetischen Eigenschaften der in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Komplexe ebenfalls mit rechnerischen Methoden zu betrachten.

Die Wahl der Methode zur Bestimmung magnetischer Kopplungskonstanten wird zu einem sehr großen Teil von der untersuchten Systemgröße und deren Komponenten bestimmt. Ein sehr aussagekräftiger Ansatz wäre ohne Zweifel die Untersuchung der Verbindungen mit der Full-CI-Methode.<sup>[98]</sup> Diese Methode bestimmt Anregungszustände für *alle* möglichen Orbitale durch Kombination der Wellenfunktion der Verbindung mit allen möglichen Determinanten. Damit können alle möglichen Spinzustände erfasst und somit eine korrekte Bestimmung der Kopplungswerte zwischen dem Singulett- und Triplettzustand der untersuchten Systeme erreicht werden. Übergangsmetallkomplexe weisen eine Vielzahl von Orbitalen auf, die einer Full-CI Rechnung mit einbezogen werden müssten, denn auch virtuelle Orbitale sind für Übergänge wichtig. Daher ist diese Methode kritisch zu betrachten. Der Rechenaufwand auf relativ hohem dichtefunktionalem Niveau wäre aufgrund der Beziehung  $N^8$  für diese Methode enorm und damit nicht durchführbar. Eine Durchführung einer Full-CI-Analyse auf relativ geringem rechnerischen Niveau (z.B. HF) würde die Ergebnisse dahingehend zum Nachteil beeinflussen, das zum Beispiel Orbitale höherer Energie zu diffus beschrieben und damit die Werte verfälscht werden.

Eine Methode, magnetische Kopplungen zu untersuchen, ohne von den Spinzuständen des Systems abhängig zu sein, ist die von *Noodleman* entwickelte Methode der „broken symmetry“ (BS).<sup>[99,100,101]</sup> Die Methode basiert darauf, dass der Zustand der höchsten Multiplizität mit einer Singulett-Determinante beschrieben werden kann. Man nimmt ein zweikerniges System mit einem ungepaarten Elektron pro Metallzentrum an und lässt die Spins miteinander interagieren. *Noodleman* legte fest, dass die Spins auf den Zentren gleiche Werte haben, entgegengerichtet sind, sich auf den Zentren lokalisieren und über andere Orbitale (Valenzen oder einem Brückenatom bzw. Liganden) mit einander wechselwirken können. Dazu muss dem System die Möglichkeit gegeben werden die Orbitale der Spindichten zu überlappen. Ist dies der Fall so liegt ein gemischter Spinzustand vor, der energetisch unter dem höchsten Singulett-Zustand liegt. Dieser wird als Broken-Symmetry-Zustand bezeichnet, der ebenfalls mit einer Singulett-Determinante beschrieben werden kann. Dazu teilt man den Zentren einfach besetzte Orbitale zu, die für das Zentrum A einen  $\alpha$ -Spin und für das Zentrum B einen  $\beta$ -Spin besitzen. Die Orbitale liegen orthogonal zueinander. Die Determinante für den Zustand hat die Formel:

$$|\psi_B\rangle = \sum_S A(S)\Psi_S. \quad (10)$$

Um die Überlappung der Orbitale ermöglichen zu können wird ein Satz mit zwei nichtorthogonalen Orbitalen beschrieben. Sie haben die Form  $\bar{a}_i = a_i + cb_i$  und  $\bar{b}_i = b_i + ca_i$ , das Überlappungsintegral hat die Form  $S_{\bar{a}_i\bar{b}_i} = 2c$ . Mit diesen Parametern für ein System mit zwei einfach besetzten Orbitalen ergibt sich eine Determinante für den BS-Zustand von:

$$\begin{aligned}
 |\psi_B\rangle &= (N!)^{-1/2} M^{-1/2} \det[(a_1 + cb_1)\alpha a_2 \alpha \dots a_n \alpha (b_1 + ca_1)\beta b_2 \beta \dots b_n \beta] \\
 &= (N!)^{-1/2} M^{-1/2} \{ \det[a_1 \alpha a_2 \alpha \dots a_n \alpha b_1 \beta b_2 \beta \dots b_n \beta] \\
 &\quad + c(\det[b_1 \alpha a_2 \alpha \dots a_n \alpha a_1 \beta b_2 \beta \dots b_n \beta]) \\
 &\quad + \det[a_1 \alpha a_2 \alpha \dots a_n \alpha b_1 \beta b_2 \beta \dots b_n \beta] \\
 &\quad + c^2 \det[a_b \alpha a_2 \alpha \dots a_n \alpha a_1 \beta b_2 \beta \dots b_n \beta] \} \quad (11)
 \end{aligned}$$

Diese Determinante kann vereinfacht werden, wenn man sie als eine Summe vier verschiedener Beiträge betrachtet:

$$|\psi_B\rangle = M^{-1/2} (\phi_1 + c(\phi_2 + \phi_3) + c^2 \phi_4). \quad (12)$$

Die Komponente  $\phi_1$  steht hierbei für den reinen kovalenten Zustand A-B und die Komponenten  $\phi_2$  und  $\phi_3$  beschreiben den charge transfer Zustand nach dem Schema  $A^+B^-$  und  $A^-B^+$ . Der Term  $\phi_4$  kann vernachlässigt werden.

Eine weitere Beziehung, die nicht vernachlässigt werden darf, ist die Einführung der Orthogonalität. Für  $\psi_B$  gilt:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_B | \psi_B \rangle &= \frac{1}{M} \times [\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + c^2 (\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_3 | \phi_3 \rangle) + 2c (\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | \phi_3 \rangle)] \\
 &= \frac{1}{M} (1 + 2c^2) = 1 \quad (13)
 \end{aligned}$$

also:  $M = 1 + 2c^2$ .

Der Aspekt der Spinprojektion kann durch eine Beziehung eingeführt werden, die von *Lowdin* und *Nesbet* entwickelt wurden.<sup>[102,103]</sup> Dabei stellt der Operator  ${}_{M_s}^S O$  eine normalisierte Komponente  $\phi_\nu$  mit dem Spinzustand S und  $M_s$  dar. Dadurch kann jeder Zustand als

$$\phi_\mu = \sum_S \sum_{M_s}^S O \phi_\nu \quad (14)$$

definiert werden. Nimmt man an, dass  $\phi_v$  eine Determinante ist, die aus den orthonormalen Orbitalen für  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  und  $\phi_4$  zusammengesetzt ist, dann ergibt sich für den Operator:

$${}_{M_s}^S O\phi_v = A_s(S, M_s) \left[ \phi_v + \sum_{\mu} \chi_{v\mu}(S, M_s) \phi_{v\mu} \right]. \quad (15)$$

$\phi_{v\mu}$  stellt dabei Determinanten von  $\phi_v$  dar, die durch Interaktion der Raumorbitale  $a_i$  mit  $b_j$  mit festliegenden Spinorbitalen entstehen. Die Variablen  $A_v$  und  $\chi_{v\mu}$  sind Koeffizienten, die von den Spinzuständen  $S$  und  $M_s$  abhängig sind. *Nesbet* hat zudem ein Theorem für die irreduzible Orthogonalität eines Systems entwickelt.<sup>[104]</sup> Zur Vereinfachung sei nur gesagt, dass sich in diesem Prinzip der Hamilton-Operator  $H$  befindet.

Die Energiegleichung für den BS-Zustand mit der folgenden Form

$$\langle \psi_B | H | \psi_B \rangle = 1/M \sum \left[ \langle \phi_1 | H |_0^S O\phi_1 \rangle + c^2 \langle \phi_2 | H |_0^S O\phi_2 \rangle + c^2 \langle \phi_3 | H |_0^S O\phi_3 \rangle \right. \\ \left. + 2c \langle \phi_1 | H |_0^S \phi_2 \rangle + 2c \langle \phi_1 | H |_0^S O\phi_3 \rangle \right] \quad (16)$$

und wird durch die Einbeziehung der Konditionen für die Orthonormalität und dem Theorem für die irreduzible Darstellung der Orthogonalität zu folgender Beziehung:

$$\langle \psi_B | H | \psi_B \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mu} [A_1(S) \langle \phi_1 | H | \phi_1 \\ + \sum_{\mu} \chi_{1\mu} \phi_{1\mu} \rangle + c^2 A_2(S) \langle \phi_2 | H | \phi_2 + \sum_{\mu} \chi_{2\mu} \phi_{2\mu} \rangle \\ + c^2 A_3(S) \langle \phi_3 | H | \phi_3 + \sum_{\mu} \chi_{3\mu} \phi_{3\mu} \rangle \\ + 2c A_1(S) \langle \phi_2 | H | \phi_1 + \sum_{\mu} \chi_{1\mu} \phi_{1\mu} \rangle \\ + 2c A_1(S) \langle \phi_3 | H | \phi_1 + \sum_{\mu} \chi_{1\mu} \phi_{1\mu} \rangle]. \quad (17)$$

In den zwei vorangegangenen Gleichungen wurden durch den Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$  die Determinante für den kovalenten Zustand  $\phi_1$  mit den beiden Determinanten für die ionischen charge-transfer-Zustände  $\phi_2$  und  $\phi_3$  gemischt. Die Größe  $c$  stellt dabei den entsprechenden Koeffizienten für die Mischung dar. Diese Größe kann durch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten beschrieben werden. Zur besseren Übersicht werden diese hier nicht aufgeführt.<sup>[105]</sup> Das Element  $1/M$  kann durch  $1-2c^2$  ersetzt werden, alle Terme die den Koeffizien-

ten  $c^2$  besitzen können nach der Beziehung  $c^2 \langle \phi_\nu | H | \phi_\nu + \sum_\mu \chi_{\nu\mu} \phi_{\nu\mu} \rangle \geq E_\nu$  substituiert werden. Dabei gilt:  $(\phi_1 | H | \phi_1) = E_1$  und  $(\phi_2 | H | \phi_2) = (\phi_3 | H | \phi_3) = E_2 = E_3$ . Dadurch wird die Energie des BS-Zustandes zu:

$$\begin{aligned} \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle &= \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \sum_s A_1(S) \left[ \frac{n - S(S+1)}{n^2} \right] \times \sum_{ij} \left\langle a_i b_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a_i b_j \right\rangle \\ &+ \sum_s A_1(S) \left[ \frac{n(n+1) - S(S+1)}{n^2} \right] \\ &\times \left\{ 2S_{\bar{a}\bar{b}} \left[ \langle a_1 | h | b_1 \rangle + \left\langle a_1 b_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a_1 a_1 \right\rangle + \frac{S_{\bar{a}\bar{b}}^2}{2} (E_2 - E_1) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Hier stellt  $n$  die Nummer der magnetischen Elektronen dar und  $r$  ist ein Faktor des Hamilton-Operators.

Für den ungepaarten Spinzustand lässt sich eine Determinante folgenden Typs beschreiben:

$$\psi_s = \sqrt{\frac{M}{M'}} \begin{matrix} s \\ 0 \end{matrix} O \psi_B. \quad (19)$$

Mit der Normalisierungskonstante  $M'$  der Form

$$\begin{aligned} M' &= \langle \phi_1 | \begin{matrix} s \\ 0 \end{matrix} O \phi_1 \rangle + c^2 \langle \phi_2 | \begin{matrix} s \\ 0 \end{matrix} O \phi_2 \rangle + \langle \phi_3 | \begin{matrix} s \\ 0 \end{matrix} O \phi_3 \rangle \\ &= A_1(S) + 2c^2 A_2(S) \end{aligned} \quad (20)$$

und der Formulierung für den reinen Spinzustand kann man für diesen also folgende Energie bestimmen:

(1) 1

$$\begin{aligned} \langle \psi_s | H | \psi_s \rangle &= \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \left[ \frac{n - S(S+1)}{n^2} \right] \times \sum_{ij} \left\langle a_i b_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a_i b_j \right\rangle \\ &+ \left[ \frac{n(n+1) - S(S+1)}{n^2} \right] \times \left\{ 2S_{\bar{a}\bar{b}} \left[ \langle a_1 | h | b_1 \rangle + \left\langle a_1 b_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a_1 a_1 \right\rangle + \frac{S_{\bar{a}\bar{b}}^2}{2} (E_2 - E_1) \right] \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

$S_{\bar{a}\bar{b}}$  stellt sowohl in der Formel für den BS-Zustand als auch für den reinen Spinzustand Überlappungsintegrale der magnetischen Orbitale dar. Das heißt also, dass die Bestimmung beider Energien von dieser Größe abhängig ist. Löst man unter bestimmten Randbedingungen die

Formeln für den BS-Zustand oder den Singulett-Zustand auf, dann erhält man folgende Beziehung:

$$S_{\bar{a}\bar{b}} = 2c = \frac{2(\phi_2 | H | \phi_1)}{E_1 - E_2} = \frac{2[(a_1 | h | b_1) + \langle a_1 b_1 | \frac{1}{r_{12}} | a_1 a_1 \rangle]}{E_1 - E_2}. \quad (22)$$

Bis dato wurden die Untersuchungen nur unter den Bedingungen vorgenommen, dass ein Satz nichtorthogonaler magnetischer Orbitale die Möglichkeit hat zu überlappen. Da jedoch normalerweise jedes Paar der  $n$  Orbitale magnetischer Natur überlappen könnte, ist es notwendig, diesen Umstand zu berücksichtigen. Dies kann man durch die Mischung der Wellenfunktionen nullter Ordnung erreichen, die mit den ionischen Wellenfunktionen gemischt werden, wie es in der Störungstheorie gehandhabt wird. Dadurch verändert sich die Energiegleichung für den BS-Zustand (18) zu

$$\begin{aligned} \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle = & \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \sum_S A_1(S) \left[ \frac{n - S(S+1)}{n^2} \right] \sum_{ij} \langle a_i b_j | \frac{1}{r_{12}} | a_i b_j \rangle \\ & + \sum_S A_1(S) \frac{n(n+1) + S(S+1)}{n^2} \sum_{ij} S_{\bar{a}_i \bar{b}_j} \left[ \langle a_i | h | b_i \rangle + \langle a_i b_i | \frac{1}{r_{12}} | a_i a_i \rangle \right] \end{aligned} \quad (23)$$

wobei  $S_{\bar{a}_i \bar{b}_j}$  das Überlappungsintegral der nichtorthogonalen magnetischen Orbitale darstellt.

Für den Singulett-Zustand wird die Formel zu

$$\begin{aligned} \langle \psi_S | H | \psi_S \rangle = & \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \left[ \frac{n - S(S+1)}{n^2} \right] \times \sum_{ij} \langle a_i b_j | \frac{1}{r_{12}} | a_i b_j \rangle \\ & + \sum_i S_{\bar{a}_i \bar{b}_i} \left[ \frac{n(n+1) - S(S+1)}{n^2} \right] \left[ \langle a_i | h | b_i \rangle + \langle a_i b_i | \frac{1}{r_{12}} | a_i a_i \rangle \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Die Terme lassen sich Ihrer Reihenfolge nach in eine Konstante  $C$ , den ferromagnetischen ( $F$ ) und den antiferromagnetischen Teil ( $AF$ ) aufteilen. Einsetzen der Heisenbergschen Kopplungskonstante  $J$  ( $E(S) - E(S-1) = -2JS$ ) führt zu den folgenden Beziehungen für den Singulett-Zustand ( $E(S)$ ) und den BS-Zustand ( $E_B$ ) eines Systems.

$$\begin{aligned}
E(S) &= \langle \psi_S | H | \psi_S \rangle = C + [N - S(S+1)]J_F + [n(n+1) - S(S+1)]J_{AF} = C' - S(S+1)J, \\
B_B &= \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle = C + \sum_S A_1(S)[n - S(S+1)]J_F + \sum_S A_2(S)[n(n+1) - S(S+1)]J_{AF} \\
&= C' - \sum_S A_1(S)[S(S+1)]J
\end{aligned} \tag{25}$$

Wenn die Energien der beiden Zustände per SCF-Annäherung ermittelt worden sind, kann man die Kopplungskonstante  $J$  bestimmen. Unter der Annahme, dass die Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Zustand und dem gemischten Spinzustand proportional zu der Kopplungskonstante ist, kann man die Gleichungen 24 und 25 voneinander abziehen. Für  $S$  gilt dabei  $S=S_{max}$ .

$$E(S_{max}) - E_B = \left( -S_{max}(S_{max} + 1) + \sum_S A_1(S) \cdot S(S+1) \right) J \tag{26}$$

Mit dieser Gleichung für die Kopplungskonstante magnetischer Systeme müssen entsprechend der zu untersuchenden Verbindungen Variationen vorgenommen werden, die abhängig von der Spinsituation der jeweiligen Verbindung sind. Rechenergebnisse mit positiven Werten geben dabei ferromagnetische Kopplungen, negative Werte stehen für antiferromagnetische Kopplungswerte. Ruiz et al. konnten in einigen Untersuchungen zeigen, dass diese Methode mit Übergangsmetallkomplexen gute Ergebnisse erzielen kann.<sup>[106,107,108]</sup>

## 2.6 Verwendete theoretische Methoden und Basissätze

Alle Rechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian 98<sup>[109]</sup> und Gaussian 03<sup>[110]</sup> durchgeführt. Die Methoden der Einzelanregungen, zeitabhängigen Anregungen, NMR-Verschiebungen und der Broken-Symmetry-Methode sind in den Programmen implementiert und wurden in den vorigen Abschnitten bereits beschrieben.

Grundlagen zu den Rechenmethoden und Basissätzen wurden in dieser Arbeit nicht vorgestellt, eine entsprechende Diskussion kann der Literatur entnommen werden.<sup>[111, 38]</sup>

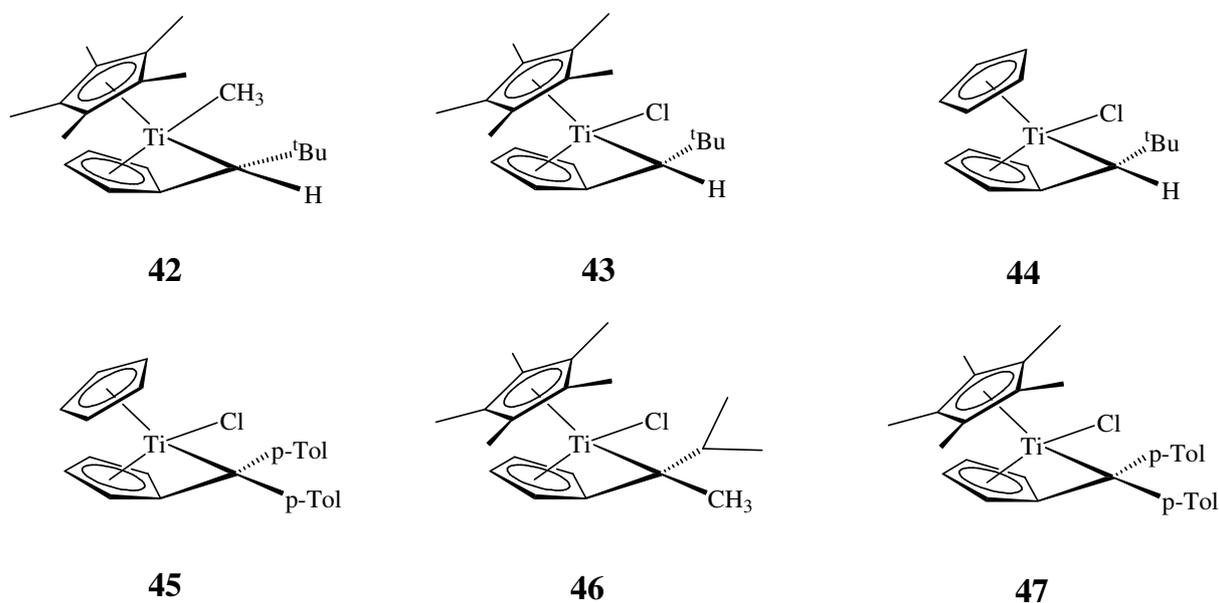
Die verwendeten Rechenmethoden waren für das ab initio Niveau die Hartree-Fock-Annäherung (HF)<sup>[112]</sup> und für das dichtefunktionale Niveau die Methode von Becke, Lee, Yang und Parr (B3LYP).<sup>[113]</sup> Die verwendeten Basissätze waren 6-31G<sup>[114]</sup> mit entsprechenden Erweiterungen. Dazu gehört der Einsatz diffuser Funktionen, gekennzeichnet mit einem +, und die Verwendung von Polarisationsfunktionen. Die Polarisationsfunktionen werden durch die Angabe verwendeten Funktion für schwere Atome und den Wasserstoff gekennzeichnet (z.B. 6-31G(d,p) mit einem Satz d-Funktionen für die schweren Atome und einem Satz p-Funktionen für Wasserstoff).

In gesondert genannten Fällen wurde der Basissatz SDD<sup>[115]</sup> mit sogenannten „effective core Potentials“ (ECP) für das Titanatom verwendet. Mit den ECP werden die Rumpfelektronen des Titans im Gegensatz zu Basissätzen wie 6-31G differenzierter beschrieben.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Pentafulvenkomplexe

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fulvenkomplexe sind in der Abbildung 3-01 dargestellt. In den Grundlagen beschriebene experimentelle Untersuchungen an den Verbindungen zeigten, dass sich die Bindungssituation am Metall aus einer Mischung der Komplexbildungsformen **D** und **E** ergibt.<sup>[4]</sup> Es wird eine Reihenentwicklung bestimmt, in der beginnend bei Komplex **42** der Anteil der dianionischen Form **D** deutlich überwiegt und im Weiteren Verlauf der Anteil der olefinischen Form **E** zunimmt.



**Abb. 3-01:** Theoretisch untersuchte Fulvenkomplexe. Im Verlauf von Komplex **42** zu Komplex **47** nimmt der dianionische Anteil der Komplexbildung ab, der olefinische Anteil nimmt zu.

Diese Reihenentwicklung wird anschließend mit verschiedenen theoretischen Methoden untersucht. Zum Ersten wurden die vorliegenden Komplexe auf verschiedenen rechnerischen Niveaus optimiert. Angewendet wurden die ab initio Methode HF mit dem Basissatz 6-31G(d,p) und die dichtefunktionale Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31G(d). Hiermit soll hauptsächlich die Genauigkeit der Methode untersucht werden (vgl. Abschnitt 3.1.2), da die weiteren Untersuchungen zu den Titanverbindungen mit den gleichen Methoden betrachtet werden.

Die theoretisch ermittelten Daten der mit der besten Methode strukturoptimierten Verbindungen werden anschließend mit den experimentellen Daten verglichen (vgl. Abschnitt 3.1.3). Durch die Betrachtung der Bindungslängen und -winkel können somit erste Untersuchungen zur Bindungssituation gemacht werden.

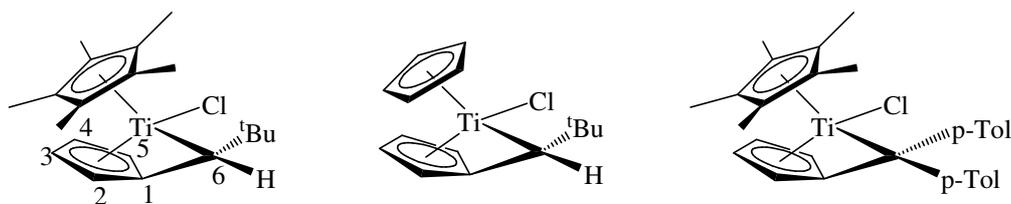
Weiterhin werden die Verbindungen mit den beschriebenen theoretischen Methoden auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht. Dazu werden Anregungsrechnungen durch zwei verschiedene Rechnungsansätze (CIS und TD-DFT) und Populationsanalysen (NBO, AIM) zur Klärung der Bindungsverhältnisse diskutiert (siehe Abschnitt 3.1.4). Die Ergebnisse der Anregungsrechnungen können mit den UV-VIS-Spektren der experimentellen Verbindungen verglichen werden.

### 3.1.2 Der theoretische Methodenabgleich

Zur ausreichend exakten Beschreibung der untersuchten Komplexe ist es unablässig, die richtige Methode zu finden. Wird eine unzureichende Einschätzung von Bindungslängen und -winkeln durch die gewählte Methode vorgenommen, ist eine korrekte Untersuchung der Bindungssituation und der Anregungsenergien nicht möglich. Um eine bestmögliche Untersuchung gewährleisten zu können, werden die Strukturen zunächst auf verschiedenen Rechen-niveaus untersucht. Dazu wurden Rechnungen sowohl auf ab initio als auch auf dem aufwändigeren dichtefunktionalen Niveau durchgeführt. Die optimierten Strukturen werden mit den vorhandenen Röntgenstrukturanalysen der Komplexe verglichen.

Ersteres wurden wie erwähnt auf ab initio Niveau mit HF-Rechnungen und weiter auf dichte-funktionalem Niveau mit der B3LYP -Methode vorgenommen. Als Basissatz wurde für die ab initio Rechnungen der triple-zeta Basissatz 6-311G(d,p) verwendet, die dichtefunktionalen Rechnungen wurden mit dem Basissatz 6-31G(d) durchgeführt.

Abbildung 3-02 zeigt die untersuchten Komplexe **43**, **44** und **47**. Es werden nur die Komplexe zum Vergleich verwendet, die röntgenkristallographisch erfasst werden können. Um die Fähigkeiten der gewählten Methoden beschreiben zu können, werden die Bindungslängen zwischen Theorie und Experiment miteinander verglichen.



**Abb. 3-02:** Untersuchte Komplexe **43**, **44** und **47**, deren Struktur per Röntgenstrukturanalyse erfasst werden konnten.<sup>[27, 116]</sup>

Tabelle 3-01 zeigt ausgesuchte Bindungslängen der Komplexe aus den errechneten und experimentellen Strukturen. Die farblich unterlegten Zahlenwerte stehen für die mit ab initio Methoden optimierten Daten. Zur Diskussion werden vornehmlich die Bindungslängen zwischen dem Zentralmetall und dem Henkel-Kohlenstoffatom des Fulvenliganden (M-C6) und dem Ringkohlenstoff C1 und dem Henkelatom C6 des Fulvenliganden (C1-C6) betrachtet, da die Änderungen hier am deutlichsten ausgemacht werden können. Die Bindung C1-C6 wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Henkel des Fulvenliganden und daraus folgend das Atom C6 als Henkel-Atom bezeichnet werden.

**Tabelle 3-01** Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindungen **43**, **44** und **47**, ermittelt durch ab initio (HF/6-31G(d\*)) und dichtefunktionaler (B3LYP/6-31G(d)) Rechnung. Experimentelle Daten aus Röntgenkristallographischer Messung (farblich unterlegte Werte). Die Nummerierung erfolgt nach Abbildung 3-02.

	<b>43</b>		<b>44</b>		<b>47</b>	
	exp	B3LYP (HF)	exp	B3LYP (HF)	exp	B3LYP (HF)
M-C1	2,16	2,16 (2,16)	2,15	2,16 (2,16)	2,18	2,20 (2,55)
M-C2	2,29	2,30 (2,31)	2,28	2,29 (2,30)	2,26	2,26 (2,42)
M-C3	2,44	2,50 (2,52)	2,45	2,49 (2,52)	2,42	2,43 (2,51)
M-C4	2,45	2,50 (2,53)	2,45	2,50 (2,53)	2,45	2,47 (2,67)
M-C5	2,29	2,31 (2,34)	2,29	2,32 (2,35)	2,31	2,33 (2,67)
M-C6	2,37	2,34 (2,33)	2,36	2,36 (2,33)	2,54	2,62 (3,35)
C1-C6	1,43	1,44 (1,42)	1,43	1,44 (1,42)	1,43	1,44 (1,37)
$\theta$	35,6	34,3 (33,9)	356	35,4 (33,5)	29,2	26,2 (3,2)

Da sich die Komplexe **43** und **44** bis auf die Reste am Cp-Ring gleichen und auch in vorhergehenden Untersuchungen nahezu gleiche Ergebnisse zeigten, können diese beiden Verbindungen gemeinsam betrachtet werden.<sup>[27]</sup> Weiterhin zeigen die Komplexe im rechnerischen Vergleich viele Gemeinsamkeiten. Wird zum Beispiel die Einschätzungen der zwischen dem Metall und den Atomen des Fulven-Ringsystems (C1-C5) betrachtet, so liegen die berechneten Bindungslängen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten vor. Sie liegen jeweils um maximal 0,08 (HF) bzw. 0,05 Å (B3LYP) neben den experimentellen Zahlenwerten. Für den Komplex **3** können mit der ab-initio-Methode weniger exakte Ergebnisse erzielt werden. Die maximale Abweichung liegt hier um 0,37 Å zu hoch, was eine signifikante Überschätzung des Metallabstandes zum Fulven-Ringsystem bedeutet. Auf dichtefunktionalem Niveau liegen die Abweichungen in allen Verbindungen höchstens bei 0,02 Å, im Allgemeinen erzielt die Methode hier sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten.

In der Berechnung der Bindungslänge zwischen dem Metall und dem Henkelatom C6 kristallisiert sich ein deutlicher Unterschied in der Genauigkeit der Methoden heraus. Auf dem Niveau der ab initio Rechnung wird die Bindungslänge zunehmend ungenau eingeschätzt. In den Komplexen **43** und **44** liegen die Abweichungen noch in einem akzeptablen Bereich, mit einem maximalen Wert von 0,04 Å. Signifikant wird die Fehleinschätzung in dem Metall-Fulven-Abstand im Komplex **47**. Die Einschätzung liegt hier um 0,81 Å zu hoch. Damit wird durch die Rechenmethode eine Bindung zwischen dem Metall und dem Henkelatom ausgeschlossen.

Auf dichtefunktionalem Niveau konnten bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten erzielt werden. Es wird zwar ebenfalls eine zunehmend längere Bindung als in der zugehörigen Röntgenstruktur berechnet, aber dafür liegen die Differenzen in einem akzeptablen Bereich. Die größte Abweichung vom experimentellen Wert liegt bei 0,09 Å, ebenfalls in der Bindung des Komplexes **47**.

Aus den Wechselwirkungen zwischen Titanatom und Henkel resultiert der Abknickwinkel  $\theta$ . In der Berechnung auf HF-Niveau zeigt sich, dass teilweise signifikante Fehleinschätzungen gemacht werden. Die Winkel für Komplex **43** (33,9°) und **44** (33,5°) liegen in einem recht guten Bereich, wie es die vorherigen Rechnungen zeigen. Doch die Einschätzung für Komplex **47** weicht grundlegend ab. Hier wird, resultierend aus der sehr langen M-C6-Bindung, nahezu keine Abwinkelung ermittelt (3,2°). Im Experiment ist aber ein Winkel von 29,2° zu

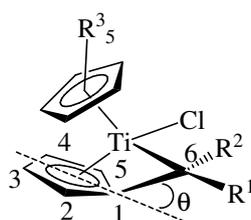
finden. Diese Abweichung stellt die Benutzung der HF-Methode in diesem Fall völlig außer Frage, da anschließende Betrachtungen der Anregungszustände fehlerhaft ausfallen werden.

Auf dichtefunktionalem Niveau werden für die gesamten Komplexe gute Aussagen getroffen. Die Abweichungen liegen mit  $1,3^\circ$  (**43**),  $0,2^\circ$  (**44**) und  $3^\circ$  (**47**) in einem Bereich, der für die Diskussion der Bindungssituation ausreichend klein ist.

Anhand der Vergleiche zwischen den strukturoptimierten und experimentell untersuchten Komplexen kann so gezeigt werden, dass Rechnungen auf dichtefunktionalem Niveau genauere Ergebnisse erzielen und dieses Resultat die geeignetere Methode zur weiteren Untersuchung der Verbindungen darstellt. Resultierend daraus werden Rechnungen, die auf strukturoptimierten Komplexen basieren, ähnlich akzeptable Ergebnisse erzielen. Beispiele dafür sind die in Abschnitt 2.1.4 folgenden Anregungsrechnungen.

### 3.1.3 Strukturdiskussion

Um die Bindungssituation der Komplexe genauer bestimmen zu können, bietet sich zunächst die Strukturdiskussion an. Diese soll Aufschluss darüber geben, inwiefern die Komplexierung des Fulvenliganden aus dianionischem oder olefinischem Anteil besteht. In den Grundlagen wurden dazu die einzelnen Komplexierungsformen erläutert.



**Abb. 3-03:** Ausgewählte Parameter an einem allgemeinen Fulvenkomplex, mit den Bindungslängen zwischen C1 und C1 und dem Ti-C6-Abstand, sowie dem Abknickwinkel  $\theta$ .

In Tabelle 3-02 werden die Bindungsparameter aufgelistet, die aus den Rechnungen auf dichtefunktionalem Niveau resultieren. Wichtig für die folgende Diskussion sind die Bindungslängen M-C6 und C1-C6, sowie der Abknickwinkel  $\theta$ , wie in Abbildung3-03 gezeigt wird.

**Tabelle 3-02** Berechnete Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Komplexe **42-47**. Die Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt, die Nummerierung in den Komplexen geht auf Abbildung 3-03 zurück.

	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>
<b>M-C1</b>	2,16	2,16	2,16	2,17	2,17	2,20
<b>M-C2</b>	2,29	2,30	2,30	2,32	2,32	2,26
<b>M-C5</b>	2,34	2,31	2,32	2,28	2,29	2,33
<b>M-C3</b>	2,50	2,50	2,49	2,48	2,49	2,43
<b>M-C4</b>	2,52	2,49	2,50	2,45	2,47	2,47
<b>M-C6</b>	2,34	2,34	2,36	2,46	2,46	2,62
<b>C1-C6</b>	1,45	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
<b>C1-C2</b>	1,45	1,45	1,45	1,45	1,44	1,45
<b>C1-C5</b>	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,44
<b>C2-C3</b>	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,42
<b>C4-C5</b>	1,41	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41
<b>C3-C4</b>	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
<b><math>\theta</math></b>	34,8	34,3	35,4	31,1	30,6	26,2

Literarisch belegte Titan-C6-Bindungslängen liegen bei 2,28, bzw. 236  $\text{\AA}$ .<sup>[27]</sup> Hier wird von einer Wechselwirkung zwischen Titan und einem  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom ausgegangen, wie sie in der dianionischen Komplexform **D** zu finden ist. Ein weiteres Argument für diese Komplexform liegt in dem Auslenkungswinkel  $\theta$ . Je größer dieser Winkel ist, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Henkelatom. In der Literatur liegt dieser Winkel bei  $35^\circ$ .<sup>[4]</sup>

Die berechneten Werte der Ti-C6-Bindung liegen größtenteils in einem Bereich, in dem von einer oben beschriebenen Bindung ausgegangen werden kann. In der Tendenz (von **42** bis **47**) weitet sich die Bindung immer mehr auf, von 2,34  $\text{\AA}$  in Komplex **42** bis zu 2,62  $\text{\AA}$  in Komplex **47**. Damit nimmt die Möglichkeit einer bindenden Wechselwirkung zwischen Metall und Henkelatom ab. Gerade in der Bindungssituation in Komplex **47** ist es eher möglich, dass es zu einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem Titan und einem  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem C-Atom kommt, wie es eine olefinische Koordinationsform vorsieht. Also nimmt der Anteil der olefinischen Koordinationsform im Verlauf von Komplex **42** bis **47** kontinuierlich zu. Passend dazu wird der Abknickwinkel  $\theta$  immer kleiner. Anfangs liegen die Zahlenwerte in guter Übereinstimmung mit dem literarischen Wert von  $35^\circ$  ( $34,8^\circ$  für **42**;  $34,3^\circ$  für **43**;  $35,4^\circ$  für **44**).

Beginnend mit Komplex **45** ( $31,1^\circ$ ) nimmt der Zahlenwert kontinuierlich bis auf  $26,2^\circ$  für Komplex **47** ab. Die im Zahlenwert sinkende Auslenkung ist ein Indiz für den steigenden Anteil der olefinischen Komplexierungsform.

Die Länge der Bindung zwischen den Atomen C1 und C6 kann einen guten Hinweis darauf geben, wie hoch die Anteile der Komplexierungsformen in Hinsicht auf den olefinischen Anteil sind. Je näher die Bindung an dem Wert einer C-C-Doppelbindung mit  $1,33 \text{ \AA}$  liegt, umso größer ist der Anteil der Komplexierungsform **E**. In der Berechnung der Bindungslänge werden bei allen Strukturen Längen einer aufgeweiteten C-C-Doppelbindungen ermittelt. Bei dem Komplex **42** ist dies mit  $145 \text{ \AA}$  am deutlichsten zu sehen. Ebenso zeigt die Entwicklung dieser Bindungslängen, dass der olefinische Anteil an der Komplexierung zunimmt. Die Bindung wird im Verlauf leicht verkürzt, auf bis zu  $1,44 \text{ \AA}$  im Komplex **47**. Hier ist nur eine leichte, aber im Zusammenhang mit den anderen strukturellen Daten signifikante Änderung auszumachen.

### 3.1.4 Untersuchung des Anregungsverhaltens

Um diese Art der Verbindungen in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften untersuchen zu können ist es notwendig, das Anregungsverhalten, Hybridisierungen an relevanten Atomen und die Bindungsverhältnisse näher zu betrachten. Die Berechnung der Anregungsmaxima der Verbindungen kann einen Aufschluss über die elektronische Situation am Metallzentrum geben. Durch die theoretische Rekonstruktion der Anregungsvorgänge kann zusätzlich die Art der Anregung bestimmt werden. Hybridisierungen an den Henkelatomen C1 und C6 können nähere Aussagen über vorhandenen oder fehlenden Doppelbindungscharakter und damit die Komplexform machen. Durch eine rechnerische Bindungsanalyse werden die erhaltenen Ergebnisse weiter untermauert.

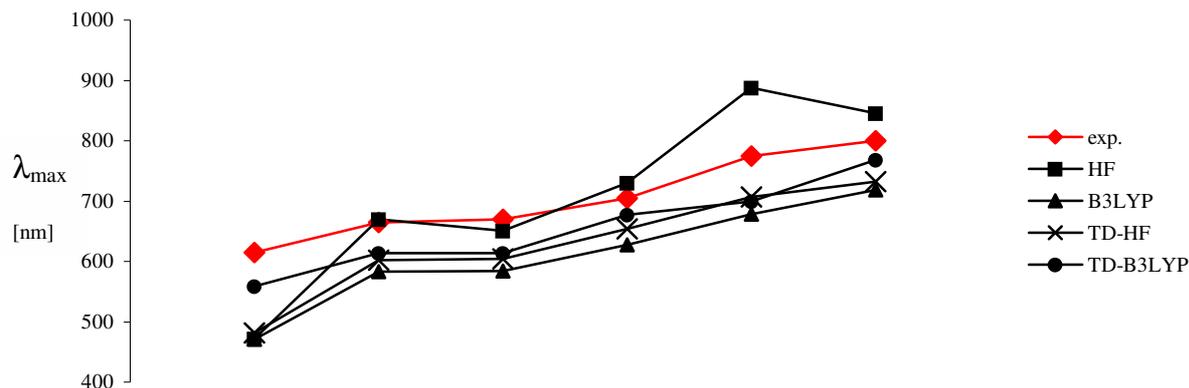
Für die Untersuchung des Anregungsverhaltens der Komplexe wurden zwei unterschiedliche Methoden eingesetzt. Die Methode der „configuration interaction singles“ (CIS) wird als single-point-Rechnungen sowohl auf ab initio als auch dichtefunktional optimierte Strukturen angewendet. Dadurch kann zusätzlich zu den Untersuchungen nochmals ein Methodenabgleich vorgenommen werden. Die Methode der zeitabhängigen Rechnungen wird ebenfalls sowohl ab initio als auch dichtefunktionale Rechnungen zur Grundlage nehmen, da auch in diesem Fall die Elektronenkonfiguration voroptimierter Strukturen für die anschließenden single-point Rechnungen verwendet werden.

In Tabelle 3-03 sind die ermittelten Absorptionsmaxima und Anregungsenergien im Vergleich zu den experimentellen Werten aufgeführt. Eine graphische Darstellung der ermittelten Werte ist in Abbildung 3-04 zu finden. Die theoretisch bestimmten Anregungsenergien werden als reine, dimensionslose Zahlenwerte angegeben.

**Tabelle 3-03** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Anregungsenergien E [eV], durch Experiment und Rechnung (Niveau laut Tabelle) bestimmt.

	exp.		HF		TD-HF		B3LYP		TD-B3LYP	
	$\lambda_{\max}$	E								
<b>42</b>	615	2,01	472	2,63	481	2,58	471	2,63	559	2,22
<b>43</b>	665	1,84	670	1,85	602	1,77	583	2,12	613	2,02
<b>44</b>	670	1,86	651	1,90	604	2,05	584	2,13	613	2,02
<b>45</b>	705	1,75	730	1,67	654	1,90	628	1,97	676	1,83
<b>46</b>	775	1,59	888	1,40	707	1,75	678	1,83	699	1,77
<b>47</b>	800	1,55	846	1,47	732	1,69	719	1,73	768	1,62

Die Daten der experimentellen Absorptionsmaxima zeigen einen steten Anstieg in der Reihe von Komplex **42** zu **47**. Die monosubstituierten Fulvenkomplexe (**42**, **43** und **44**) liegen dabei im Bereich von 615-670 nm, die disubstituierten Fulvenkomplexe (**45**, **46** und **47**) reichen von 705 bis 800 nm. Dieser Anstieg in der Anregung - und damit die Abnahme der daraus ermittelten Anregungsenergien - ist gleichbedeutend mit der Zunahme der Elektronendichte am Zentralmetall. Formal geht diese Entwicklung mit einer Erniedrigung der Oxidationsstufe am Metall einher. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in Richtung des Komplexes **46** die Wechselwirkungen des Metalls mit dem Henkelatom schwächer werden, also mit einer Zunahme des olefinischen Bindungsanteils zu rechnen ist.



**Abb. 3-04:** Abbildung der Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm]. Auf der X-Achse liegen die Verbindungen **42-47**.

Mit der Methode der RCIS-Anregungen werden je nach Rechenniveau sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Mit den Ergebnissen die auf ab initio Rechnungen basieren, ist zwar in der Trendentwicklung zu sehen, dass die Werte der Absorptionsmaxima zunehmen, es gibt aber deutliche Fehleinschätzungen für diverse Komplexe. Für die Verbindungen **43-46** werden sehr gute Werte berechnet, die Abweichungen liegen hier bei 5 (**43**), 19 (**44**) und 25 (**45**) nm. Hier ist durch die Zunahme der Differenz im Trend schon die Fehleinschätzung zu erkennen. Für die Komplexe **42** und **46** ergeben sich starke Fehleinschätzungen. Hier liegen die Divergenzen bei 143 nm und 113 nm. Ein Grund für diese Differenzen liegt in der Fehleinschätzung der Bindung zwischen Metall und Henkelatom für den Komplex **46**. Die sich daraus ergebene Elektronenverteilung am Metall führt zu der Fehleinschätzung der Absorption. Zum anderen könnte die Bindung zwischen Metall und Chlorid, bzw. Methylgruppe zu Fehleinschätzungen führen. Im Falle des Komplexes **42** scheint dies ein systematischer Fehler zu sein. Für den Komplex **47** wird eine Einschätzung vorgenommen, die 46 nm zu hoch liegt. Ebenso ist dies mit der zu lang eingeschätzten Bindungslänge zu erklären. Insgesamt erzielt die Methode im Trend zu unterschiedliche Werte, um aussagekräftigen Ergebnissen erzielen zu können

Die CIS-Rechnungen, basierend auf dichtefunktional voroptimierte Strukturen, erzielen Zahlenwerte, deren Entwicklung mit den experimentellen Daten in akzeptablen Abweichungen übereinstimmen. Hier liegen die Fehleinschätzungen für die Komplexe **43-47** relativ konstant bei einer Differenz von 77 bis 97 nm. Auch in den Berechnungen auf diesem Niveau wird die Verbindung **42** viel zu niedrig eingeschätzt, hier liegt die Differenz bei 144 nm. Die ansteigenden Werte der Absorptionsmaxima weisen auch mit dieser Methode auf den steigenden Bindungsanteil der Komplexierungsform **E** hin. Im Allgemeinen ist diese Methode also in der

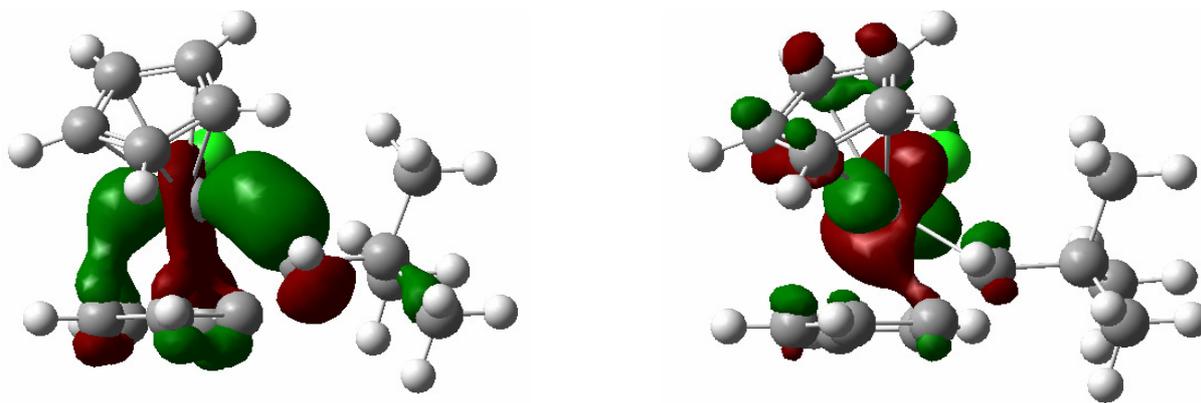
Lage gute Voraussagen über die Bindungssituation der Komplexe in der Gesamtentwicklung aufzuzeigen.

Auch die Methode der zeitabhängigen Anregungsrechnungen auf ab initio Niveau erzeugt starke Abweichungen von den experimentellen Daten. Die Absorptionsmaxima für die Verbindungen **43-47** werden konsequent um 51-68 nm unterschätzt, was einen niedrigeren Wertebereich als für die CIS-Methoden darstellt. Insgesamt wird die Trendentwicklung der Verbindungen im Verlauf nachvollzogen, die theoretischen Werte nehmen den gleichen Verlauf wie die entsprechenden experimentellen Daten. Zu erwähnen wäre jedoch, dass mit Komplex **42**, mit einer Differenz von 134 nm, weit niedrigere Werte ermittelt werden als das Experiment ergibt.

Zeitabhängige Rechnungen basierend auf dichtefunktionalen Optimierungen konnten im Vergleich die besten Resultate erzielen. Hier kommt es für alle Verbindungen zu Differenzen in einem Bereich von 28-76 nm. Im Allgemeinen liegen die Abweichungen um 50 nm, für die Verbindung **47** kann sogar eine Differenz von nur 32 nm erreicht werden. In die konsequente Unterschätzung der Absorptionsmaxima um diesen Bereich gliedert sich auch der Wert für den Komplex **42** ein. Die generelle Entwicklung der Daten spiegelt trotz dieser Fehleinschätzungen ein gutes Bild der experimentellen Ergebnisse wieder. Die Annäherung an den experimentellen Wertebereich konnte optimiert werden und das Bindungsverhalten spiegelt sich in den Ergebnissen wieder.

### **3.1.5 Korrelation zwischen Anregungsverhalten und Bindungssituation**

Die Natur der berechneten Anregungen wurde mit einer anschließenden Populationsanalyse ermittelt. Dazu wurde die in Gaussian implementierte NBO-Analyse verwendet. Die Auswertung der entsprechenden Dateien konnte zeigen, welche Bindungsorbitale an den Anregungsmechanismen beteiligt sind und wie sie sich zusammensetzen. In allen untersuchten Komplexen handelt es sich hierbei um eine Anregung aus dem voll besetzten HOMO-Orbital in das leere LUMO+1-Orbital des Komplexes. Die entsprechenden Orbitale werden in Abbildung 3-05 gezeigt. Das HOMO besteht zum größten Teil aus der Ti-C6-Bindung, mit einem geringen Anteil des  $\pi$ -Systems des Fulvenliganden. Das LUMO+1-Orbital wird zur Hauptsache aus einem d-Orbital des Titans gebildet.



**Abb. 3-05:** Orbitale in denen die Anregungen lokalisiert werden (Beispiel anhand des Komplexes **44**)

Das Anregungsverhalten dieser Komplexe zeigt, dass hier Ligand-Metall-Charge-Transfer-Komplexe (LMCT) vorliegen.

Die Hybridisierungen der Atome C1 und C6 im Fulvenliganden und NPA-Ladungen (Natural Population Analysis) an Titan und C6 sollten zeigen, wie groß die Anteile der Komplexformen **D** und **E** in den Verbindungen sind. Im Verlauf des oben diskutierten Trends sollten die Atome von Komplex **42** zu **47** einen höheren Anteil an  $sp^2$ -Hybridisierung vorliegen. Die NPA-Ladungen am Metall sollten im Verlauf abnehmen, da eine Zunahme des olefinischen Bindungsanteils mit der Zunahme der Restelektronendichte am Metall einhergehen würde. Dadurch verringert sich die Ladung am Metall. Passend dazu sollte die NPA-Ladung am C6-Atom zunehmen.

In Tabelle 3-04 werden hierzu die Ergebnisse der Populationsanalyse aufgelistet.

**Tabelle 3-04** Aus den Populationsanalysen ermittelte Hybridisierungsanteile von C6 und C1 und NPA-Teilladungen an Titan und C6. Die Werte der Hybridisierungsanteile und NPA-Ladungen sind dimensionslos.

	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>
<b>NPA-Ladungen</b>						
<b>C6</b>	-0,45	-0,39	-0,40	-0,19	-0,17	-0,18
<b>Ti</b>	1,52	1,42	1,45	1,44	1,46	1,47
<b>Hybridisierung <math>sp^x</math></b>						
<b>C6 (C1-C6-Bindung)</b>	2,39	2,3	2,28	2,27	2,26	2,11
<b>C1 (C1-C6 Bindung)</b>	1,71	1,7	1,69	1,72	1,67	1,71
<b>C6 (Ti-C6-Bindung)</b>	8,1	9,78	9,45	14,25	12,53	19,69

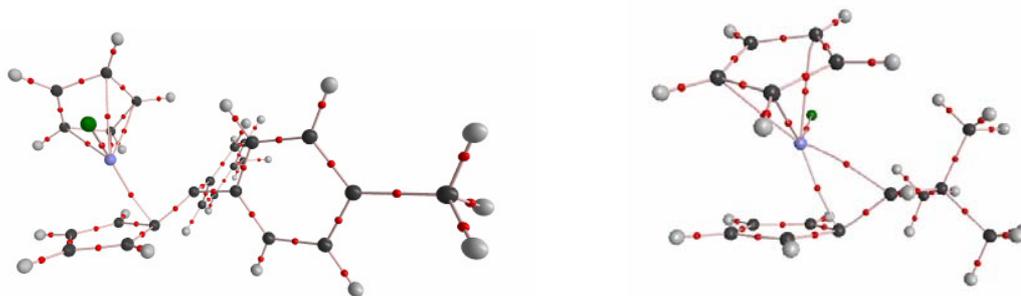
Zu erwähnen sei an dieser Stelle, dass eine signifikante Aussage der NPA-Ladungen für das Atom C6 in Hinsicht auf die Komplexierungsanteile nicht gemacht werden kann, da die einzelnen Wertebereiche zu nahe aneinander liegen. Für die monosubstituierten Komplexe **42-44** wird ein Ladungsbereich von  $-0,39$  bis  $-0,45$  berechnet, für die disubstituierten Komplexe **45-47** liegt der Bereich bei  $-0,17$  bis  $-0,19$ . Damit kann ein Effekt des Substituierungsmusters auf das Atom ausgemacht werden, ein Hinweis auf eine dianionische oder olefinische Komplexierung ist nicht ersichtlich.

Für das Titan kann mit der NPA-Analyse gezeigt werden, dass die in Komplex **42** anstelle der Chlorliganden vorhandene Methylgruppe einen Einfluss auf die Partialladung hat. Da aber auch hier keine signifikante Änderung der Ladungen aufgewiesen werden kann, ist eine Einschätzung der Bindungssituation mit dieser Methode nicht aussagekräftig genug.

Die Hybridisierungen für das Atom C1 bleiben für alle Komplexe nahezu konstant. Für das Atom C6 können aber einige Effekte ausgemacht werden. In der Bindung zum Atom des Fulvenringes (C1-C6) nimmt der Wert der  $sp$ -Hybridisierung für C6 leicht ab. Dies kommt im Trend einer Zunahme des olefinischen Bindungsanteils gleich, der Komplexform **E**. Der freigesetzte  $p$ -Orbitalbeitrag kann in der Ti-C6-Bindung wiedergefunden werden, hier nehmen die Hybridisierungswerte zu. Es ist also der Trend zu einem größeren olefinischen Bindungsanteil auszumachen.

Anhand einer weiterführenden NBO-Analyse für alle Komplexe sollte die Bindungssituation im Besonderen für die Ti-C6-Bindung näher betrachtet werden. Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen für Komplex **47** zeigten eine Rotation des Fulvens und damit eine schwache Wechselwirkung zwischen Metall und Henkel.<sup>[116]</sup> Bestätigt wird dieses Bild durch die lange Bindung zwischen Titan und dem Henkelatom des Fulvens sowie dem kleinen Abknickwinkel  $\theta$ . Für die anderen Verbindungen konnte eine solche Rotation nicht festgestellt werden. Nun sollte eine NBO-Analyse zeigen, ob eine Bindung berechnet wird oder nicht. Für alle Komplexe wird mit dieser Methode eine Bindung festgestellt, ebenfalls für Komplex **47**. Das zeigt, dass die Berechnungen auf den vorliegenden Niveaus eine Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Henkelatom C6 leicht überschätzt.

Zur Bestätigung des Bildes wurden weiterführende Untersuchungen mit der AIM-Methode durchgeführt.<sup>[117]</sup> Dieses Programm ist unter Anderem in der Lage, die bindungskritischen Punkte in Verbindungen durch die Analyse der Elektronendichte und anschließender Korrelation mit Raumkoordinaten zu bestimmen. Diese Methode konnte aber nur für die monosubstituierten Komplexe einen bindungskritischen Punkt zwischen Metall und C6 ermitteln. Die gesamten disubstituierten Fulvenkomplexe wurden ohne Bindung dargestellt. Beispiele für die mit der Methode untersuchten Verbindungen zeigt die Abbildung 3-06.



**Abb. 3-06:** Darstellung der Verbindungen **47** und **44**, dessen bindungskritische Punkte mit der AIM-Methode berechnet wurden.

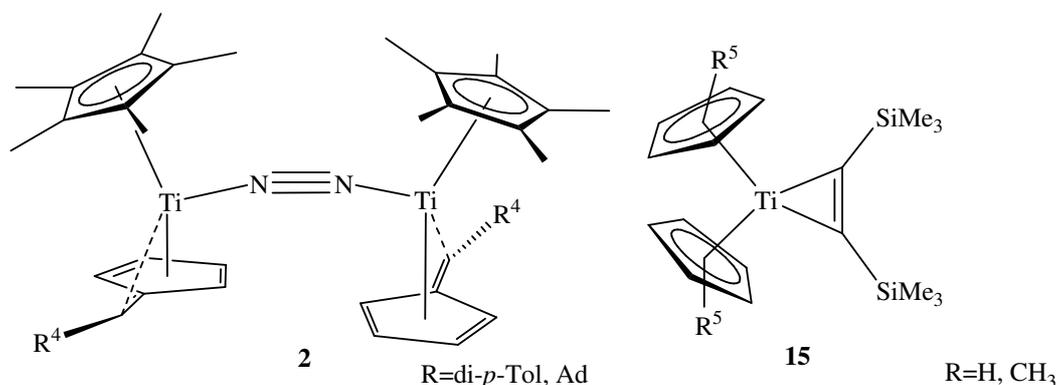
Da aber aufgrund der experimentellen Untersuchungen nur für Komplex **6** davon ausgegangen werden konnte, dass eine schwache Wechselwirkung vorliegt, die eventuell zu der Berechnung einer fehlenden Bindung führen konnte, wurde die Aussagekraft der Methode näher untersucht. Dazu wurde anhand von kleineren Modellkomplexen des Typs  $\text{CpTi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2)$  die Bindungslänge zwischen Titan und C6 im Bereich von 2.3 bis 2.5 Å variiert. Dabei stellt sich heraus, dass ab einer Bindungslänge von 2.45 Å die Wechselwirkung zwischen den beiden Parteien unterschätzt wird und somit kein bindungskritischer Punkt ermittelt werden kann. Da die Komplexe **45-47** rechnerische Bindungslängen von mindestens 2.46 Å aufweisen, ist hier kein aussagekräftiges Resultat zu erwarten.

## 3.2 Niedervalente dinukleare Chinonkomplexe

### 3.2.1 Darstellungen, Eigenschaften und Molekülstrukturen

Im Folgenden werden die Darstellung und Untersuchungen chinoid verbrückter niedervalenter Komplexe vorgestellt. Bisher konnten Verbindungen dieser Art nur mit Titan(IV) werden. Erste Versuche Chinone zu komplexieren erfolgten über die Verwendung der durch *Scherer* entdeckten end-on-Stickstoffkomplexe  $[\{\text{Cp}^*\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{=C}(p\text{-Tol})_2)\}_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)]$  (**2**), die in Abbildung 3-07 dargestellt werden.<sup>[118]</sup> Mit dieser Verbindung wurden bereits diverse Reaktionen vorgenommen, in denen die niedervalenten Titanocenanaloga erst freigesetzt und dann komplexiert werden konnten.

Die Umsetzungen der Verbindungen mit Chinonen oder Hydrochinonen führten zwar zu einer Veränderung in der Farbe der Reaktionslösung, durch die Bildung von amorphen, unlöslichen und sehr empfindlichen Niederschlägen wurde die Anwendung analytischer Methoden aber nicht durchführbar. Die Substanzen ließen sich für eine NMR-Analyse nicht in Lösung bringen, IR-Untersuchungen ließen keine Schlüsse zu und massenspektroskopische Untersuchungen zeigten lediglich Eduktsignale. Es gab keinerlei Hinweise auf mögliche Produkte.



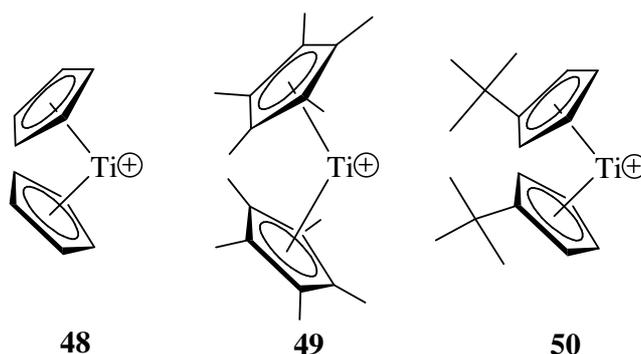
**Abb. 3-07:** Zur Komplexierung von Chinonen eingesetzte neutrale Titanverbindungen **2** und **15**.

Da in der Literatur gezeigt wurde, dass die zu erreichenden Komplexe durch Austauschreaktionen mit leicht abspaltbaren Liganden synthetisiert werden konnten, wurden als weitere Titanocenquelle nun Acetylenkomplexe des Typs  $\text{Cp}^{\text{R}5}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$  (vgl. Abbildung 3-07, Verbindung **15**) eingesetzt. Die in der Arbeitsgruppe *Rosenthal* entwickelten Komplexe können unter einfachsten Bedingungen die Acetylengruppe abspalten, die Metalloceneinheit freisetzen und damit einen Reaktionsablauf in situ gewährleisten. Dadurch sind die Verbindungen

geeignet, um für eine große Variationsbreite an Reaktionen eingesetzt zu werden.<sup>[119]</sup> *Kraft* ist es mit diesen Verbindungen gelungen, diverse Komplexe mit Stickstoffheterocyclen zu synthetisieren. Auch hier wurden die Edukte in einer einfachen, thermisch unterstützten Reaktion erzeugt.<sup>[120]</sup>

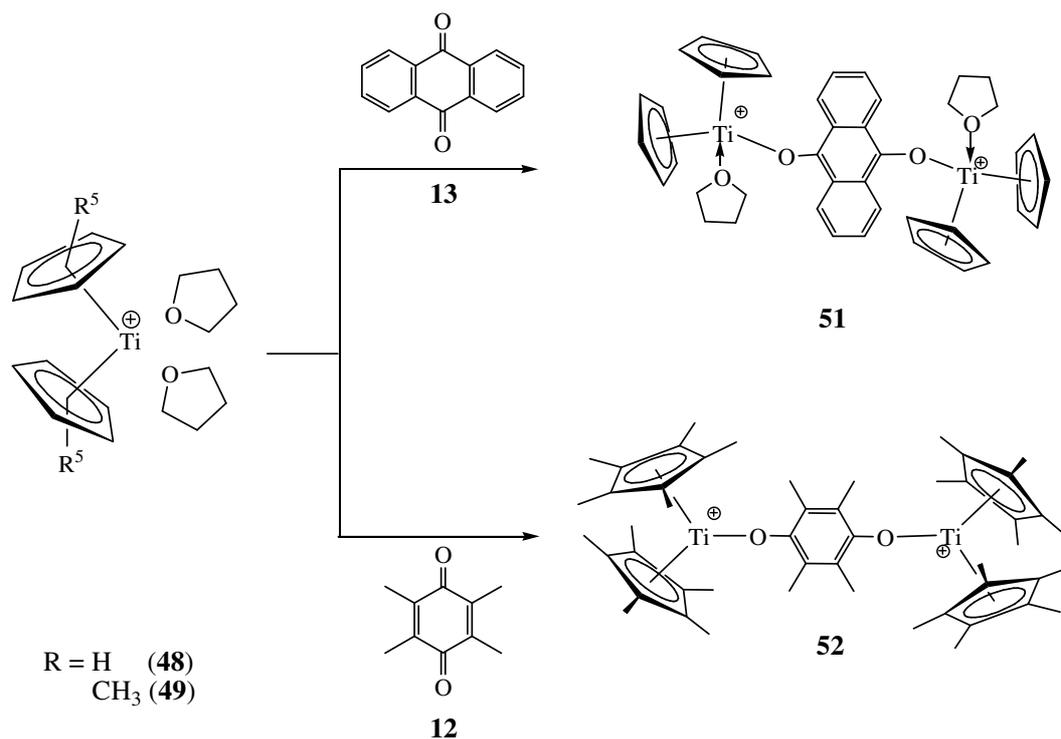
Aber auch mit diesen Metallocengeneratoren konnten keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden. Wieder wurden nur amorphe Ausfälle erreicht, die zur weiterführenden Analytik oder Reaktion nicht verwendet werden konnten.

Die Generierung von Metalloceneinheiten durch Bildung kaltionischer Produkte war ein weiterer Ansatz. Hier wurden die durch Teuben et al. und Rosenthal et al. gefundenen Titanocenokationen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_n]^+$  verwendet.<sup>[121, 122]</sup> Diese Verbindungen konnten in guten Ausbeuten isoliert und im weiteren Verlauf durch einfache Austauschreaktionen umgesetzt werden. Die verwendeten Kationen sind in Abbildung 3-08 dargestellt.



**Abb. 3-08:** Kationenkomplexe, die in der Komplexbildungsreaktion mit Chinonen fassbare Ergebnisse liefern sollten.

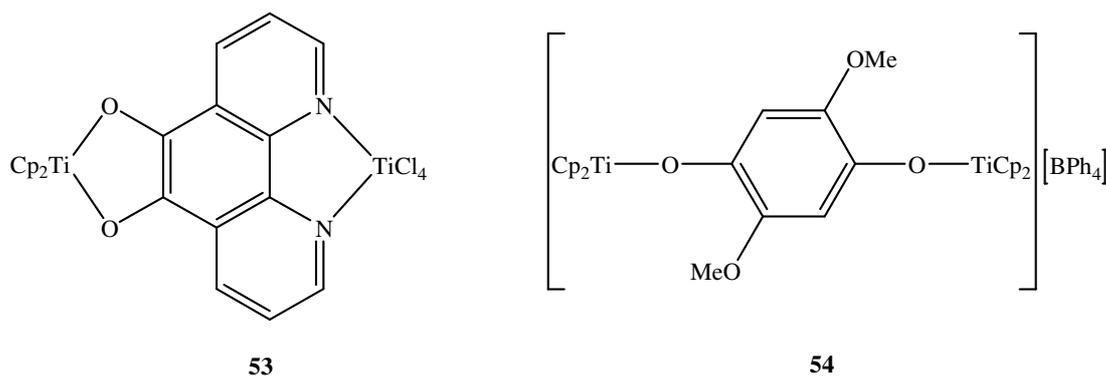
Mithilfe dieser Verbindungen konnte es gelingen, mit einfachen Reaktionen chinoidverbrückte dinukleare Komplexe zu erzeugen. Die Abbildung 3-09 zeigt die schematische Darstellung der durchgeführten Reaktionen. In beiden Fällen führte die Umsetzung der Titanocenokationen **48** und **49** mit den entsprechenden Chinonen im Verhältnis 2:1 in situ zu den gewünschten Komplexen.



**Abb. 3-09:** Umsetzung der Titanocenokationen **48** und **49** mit Anthrachinon (**13**) und Durochinon (**12**).

Zunächst wurde Anthrachinon mit dem Titanocenokation **48** umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich innerhalb von kürzester Zeit schwarz, im Gegenlicht konnte eine intensiv lila Färbung ausgemacht werden. Aus der Reaktionslösung konnten schwarze Kristalle in einer 38%igen Ausbeute isoliert werden, die bei ungefähr 360 °C schmelzen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten keine Ergebnisse, die Messungen wiesen auf einen paramagnetischen Komplex hin.

Anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen sollte nun geklärt werden, in welcher Weise das Chinon komplexiert wurde. Untersuchungen an den in der Abbildung 3-10 dargestellten Verbindungen 9,10-Phenanthrenchinon (**53**) haben gezeigt, dass die ungeladenen Komplexe mit Tetrachloriden der Gruppe 4 in den IR-Spektren einen Shift der C=O-Streckschwingungen von bis zu 100  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen.<sup>[123, 124]</sup> Dikationische Chinoidkomplexe wie das von *Calderazzo* et al. synthetisierte  $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_4)]^{2+}$  (s. Abbildung 3-10, Komplex **54**) weisen keine Schwingungen bei 1665  $\text{cm}^{-1}$  auf, wie sie charakteristisch für ein freies Chinon zu finden sein sollten. Hier liegen ein signifikantes Signal bei 1216  $\text{cm}^{-1}$  vor, welches einen Hinweis auf die C-O-Streckschwingung der reduzierten Carboxylgruppe darstellt.

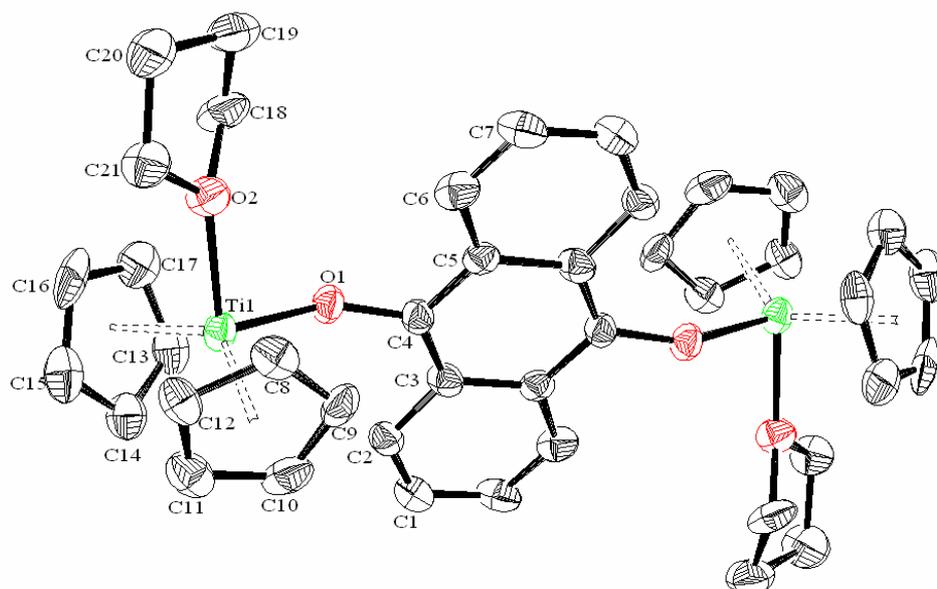


**Abb. 3-10:** Literaturkomplexe zur Untersuchung mit IR-spektroskopischer Methode.

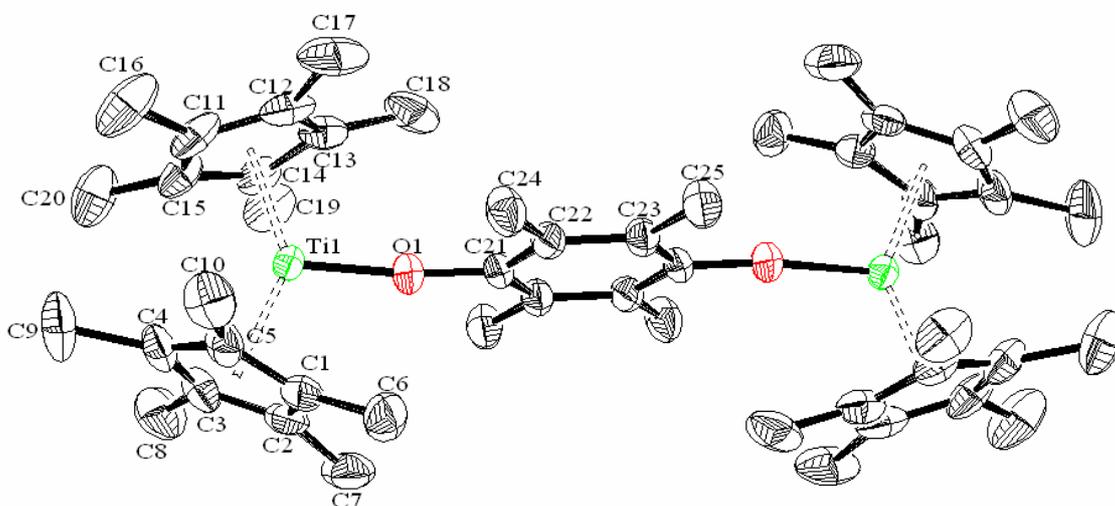
Ebenfalls kein Signal für die Carboxylgruppe eines freien Chinons zeigte der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Komplex  $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu_2\eta^1\eta^1\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)][\text{BPh}_4] \cdot 2\text{THF}$  (**51**). Ein Signal bei  $1261\text{ cm}^{-1}$  für eine C-O-Streckschwingung der reduzierten Carboxylfunktion weist auf das Vorliegen eines dianionisch komplexierten Liganden hin.

Aus der Reaktionslösung können Kristalle isoliert werden, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind. Abbildung 3-11 zeigt die Struktur der untersuchten Verbindung.

In der Reaktion des Durochinons mit dem Decamethyltitanocenation **49** konnte ein vergleichbarer Reaktionsverlauf beobachtet werden. Die Versuchsdurchführung verlief analog zur der Synthetisierung des Komplexes **51**. Ebenso fielen direkt aus der Reaktionslösung in 26 % Ausbeute schwarze Kristalle aus, die isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Die Kristalle zersetzen sich bei  $310\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Struktur der Verbindung  $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu_2\eta^1\eta^1\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2)][\text{BPh}_4]$  wird in der Abbildung 3-12 dargestellt. Da sich die beiden Strukturen in ihrem Aufbau ähneln, werden sie im weiteren Verlauf gemeinsam diskutiert.



**Abb. 3-11:** Molekülstruktur von **51** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-O1 1,863(3), Ti1-O2 2,118(4), O1-C4 1,353(5), C1-C2 1,350(7), C2-C3 1,419(7), C3-C4 1,404(7), C5-C6 1,421(7), C6-C7 1,363(8), Ti1-Ct1 2,061(1), Ti-Ct2 2,081(4), Ti1-O1-C4 148,6(3), Ct1-Ti-Ct2 130,90(9). Ct1= Schwerpunkt C8-C12, Ct2 = Schwerpunkt C13-C17. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a)  $-x, -y, -z$ .



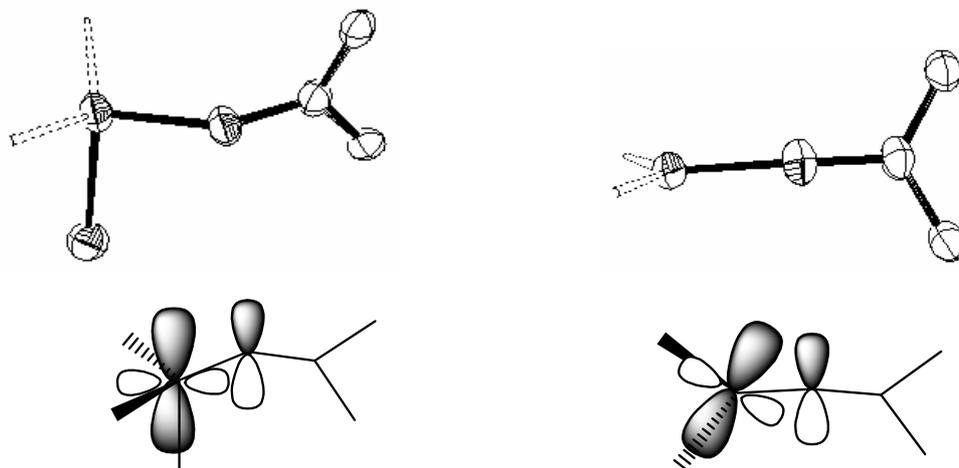
**Abb. 3-12:** Molekülstruktur von **52** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-O1 1,808(3), O1-C21 1,373(5), C21-C22 1,396(6), C22-C23 1,406(6), Ti1-Ct1 2,046(7), Ti1-Ct2 2,039(8), Ti1-O1-C21 173,2(3), Ct1-Ti-Ct2 139,81(7). Ct1= Schwerpunkt C1-C5, Ct2= Schwerpunkt C11-C15. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a)  $-x, -y, -z+2$ .

Die Verbindung **51** kristallisiert aus THF in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , pro Molekül **51** sind zwei Moleküle Tetraphenylborat als Gegenionen und 4 Moleküle THF enthalten. Es werden zwei Einheiten des Titanocenkations von einem Anthrachinon komplexiert, das Titan ist dabei verzerrt tetraedrisch umgeben. Zusätzlich ist an jedem Titanatom jeweils ein THF-Molekül als Hilfsligand angelagert, was durch ausreichenden Platz in der Koordinationssphäre gewährleistet werden kann. Der relativ große Bindungsabstand zwischen Titan und dem Sauerstoff des THF-Moleküls von  $2,12 \text{ \AA}$  weist auf eine koordinative Bindung hin.

Der Titanocenwinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden und dem Titan beträgt  $130,9^\circ$ , der Abstand zwischen den Schwerpunkten der Cyclopentadienyl-Liganden und dem Titan liegt im Mittel bei  $2,071 \text{ \AA}$ . Diese Werte liegen im Bereich literarischer Messungen.<sup>[16]</sup>

Die Verbindung **52** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül THF pro Molekül und zwei Molekülen Tetraphenylborat als Gegenionen. In diesem Fall ist die Koordinationssphäre des Titans durch die zwei Cp\*-Reste so eingeschränkt, dass kein weiteres THF-Molekül als Hilfsligand koordiniert werden kann. Der Winkel zwischen den Cp\*-Liganden und Titan liegt bei  $139,8^\circ$ , diese Aufweitung durch die sterisch anspruchsvollen Cp\*-Liganden ist ebenfalls literarisch belegt.<sup>[16]</sup> Die gemittelten Abstände zwischen Ringschwerpunkt und Titan haben einen Wert von  $2,04 \text{ \AA}$ .

Der Abstand zwischen den Titanatomen und den chinoid gebundenen Sauerstoffen liegt bei  $1,86 \text{ \AA}$  für die Verbindung **51** und bei  $1,81 \text{ \AA}$  für **52**. Dies spricht für eine Ti-O-Einfachbindung. Zwischen dem Ti, dem Sauerstoff und dem Atom C4 liegt ein Winkel von  $148,6^\circ$  (**51**) bzw.  $173,2^\circ$  (**52**). Arbeiten von *Sun*, *Piers* und *Yap* haben gezeigt, inwiefern dieser Winkel einen Hinweis auf die Bindungssituation zwischen Titan und Sauerstoff darstellt.<sup>[125]</sup> Je mehr der Bindungswinkel zu einem linearen Wert von  $180^\circ$  tendiert, umso höher liegt der Anteil einer  $\pi$ -Donorwirkung des Sauerstoffatoms in ein leeres Orbital des Titanatoms. Gewährleistet wird diese Wechselwirkung durch die Lage der Orbitale zueinander, die durch die sterische Situation am Titan ausgebildet werden (s. Abbildung 3-13). Wird der Winkel kleiner, erlaubt es die Lage der Orbitale nicht mehr, diese Rückbindung auszubilden.



**Abb. 3-13:** Darstellung möglicher  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Titan und Sauerstoff.

Für die Verbindung **51** ist also ein  $\pi$ -Rückbindungsanteil eher auszuschließen, da hier der Ti-O-Winkel zu groß und somit die Lage der Orbitale für eine Wechselwirkung ungeeignet ist. Zusätzlich dazu stellt der Hilfsligand THF ein weiteres Argument gegen einen Rückbindungsanteil dar. Zum Einen wird durch diesen Ligand der Abknickwinkel am Sauerstoff mitbestimmt (aus sterischen Gründen), zum Anderen besetzt der Ligand ein freies Orbital des Titans und mindert dabei die Möglichkeit für eine Wechselwirkung.

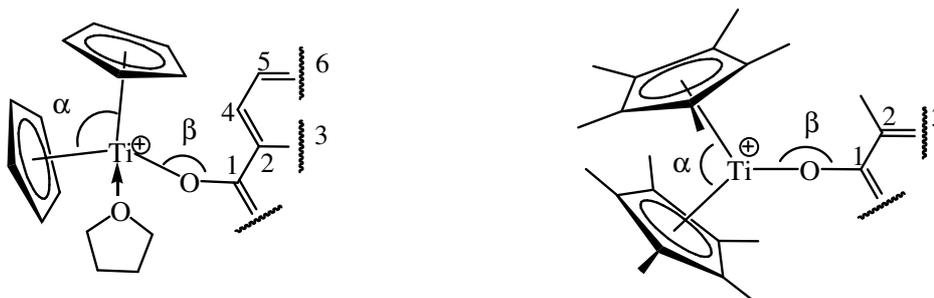
In Komplex **52** liegt mit  $173,2^\circ$  ein nahezu linearer Winkel vor. Ein Grund dafür ist der sterische Anspruch sowohl der Cp\*-Liganden als auch des Durochinons durch die zahlreichen Methylgruppen. Durch den Abknickwinkel kann eine  $\pi$ -Donorwirkung angenommen werden, die vermutliche Lage der Orbitale könnte also Wechselwirkungen begünstigen. Dafür spricht die leicht kürzere Bindung zwischen Titan und Sauerstoff in Komplex **52**. Zudem liegt hier kein Hilfsligand vor, der ein Orbital besetzen könnte.

Die Bindungen zwischen dem Sauerstoff des Chinons und dem folgenden C-Atom sind mit  $1,35 \text{ \AA}$  (**51**) und  $1,374 \text{ \AA}$  (**52**) im Gegensatz zu einer klassischen Doppelbindungslänge von  $1,23 \text{ \AA}$  durch die Wechselwirkungen des Sauerstoffes mit dem entsprechenden Kation leicht aufgeweitet.

Die Bindungslängen zwischen den C-Atomen der Chinone variieren in einem Bereich von  $1,35$ - $1,41 \text{ \AA}$ . Die längste Bindung findet sich zwischen den Brückenkohlenstoffatomen im Anthrachinonliganden. Diese Bindungen liegen relativ zwischen den Werten einer Doppel- oder Einfachbindung. Im Gegensatz zu den Bindungslängen in den freien Chinonen liegen alle Bindungen verkürzt vor. Dies ist ein Anzeichen darauf, dass innerhalb der Chinone durch die Komplexbildungsreaktion eine Zunahme des aromatischen Charakters stattgefunden hat.

Zur näheren Untersuchung der Chinonliganden im Komplex und deren Veränderung der Aromatizität wurden diverse theoretische Untersuchungen vorgenommen.

### 3.2.2 Theoretischer Methodenabgleich durch geometrische Untersuchungen



**Abb. 3-14:** Ausgewählte Parameter der untersuchten Komplexe **51** und **52** mit den Bindungen zwischen Ti und O, im Chinon und den Bindungswinkeln  $\alpha$  und  $\beta$ .

Zunächst wird wie im vorhergegangenen Kapitel ein Methodenabgleich vorgenommen, um die Möglichkeiten und Zuverlässigkeiten der verwendeten Rechenniveaus einschätzen zu können. Die jeweiligen Niveaus wurden in diesem Fall von der Basissatzgröße für Titan bestimmt. Es wurde sowohl mit dem Basissatz 6-31G(d) als auch SDD für das Titan gerechnet. Nachfolgend sind einige ausgewählte Strukturparameter (s. Abbildung 3-14) für beide Komplexe im Vergleich mit den experimentellen Daten aufgeführt. Es werden nur relevante Bindungslängen und Winkel verwendet, um den Vergleich übersichtlicher gestalten zu können..

**Tabelle 3-05** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Komplexe **51** und **52**. Die Rechnungen wurden auf dichtefunktionalem Niveau B3LYP mit den Basissätzen 6-31G(d) und SDD vorgenommen.

	<b>51</b>			<b>52</b>		
	<b>exp.</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>SDD(Ti)</b>	<b>exp.</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>SDD (Ti)</b>
<b>C1-C2</b>	1,40	1,48	1,42	1,40	1,41	1,41
<b>C2-C3</b>	1,45	1,42	1,45	1,41	1,41	1,41
<b>C2-C4</b>	1,42	1,39	1,43			
<b>C4-C5</b>	1,35	1,40	1,37			
<b>C5-C6</b>	1,40	1,39	1,42			
<b>O-C1</b>	1,35	1,25	1,35	1,37	1,36	1,36
<b>Ti-O</b>	1,86	2,25	1,87	1,81	1,83	1,83
<b>Ti-O(THF)</b>	2,12	2,14	2,19			
<b>α</b>	130,9	133,1	128,8	139,8	139,2	139,0
<b>β</b>	148,6	166,7	157,1	173,2	177,3	177,6

Die Rechnungen für den Komplex **52** zeigen für beide Niveaus ein gutes Gesamtbild. Im Bereich der C-C- und C-O-Bindungen konnten mit beiden Methoden gute Übereinstimmungen erzielt werden, die Abweichungen liegen mit maximal 0,02 Å in einem vernachlässigbaren Bereich. Der Abstand zwischen den Titanatomen und dem chinoiden Sauerstoff wird mit beiden Methoden gleich gut eingeschätzt. Hier liegt keine Abweichung bei mehr als 0,02 Å. In den Berechnungen der Bindungswinkel sind ebenfalls nur relativ kleine Unstimmigkeiten zu finden. Hier werden Unterschiede von bis zu 0,8 ° im Titanocenwinkel und 4,4° im Ti-O-C-Winkel gefunden, prozentual liegt diese Abweichung mit maximal 2,5 % in vernachlässigbaren Bereichen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass für diesen Komplex die strukturellen Untersuchungen mit dem kleineren und weniger rechenaufwändigen Basissatz 6-31G(d) ausreichen, da erzielte Ergebnisse die experimentellen Daten gut reproduzieren können. Folglich sollten nachfolgende Rechnungen in Hinsicht auf die elektronische Situation im Molekül zuverlässige Werte erzeugen.

Für den Komplex **51** kommt es zu Unstimmigkeiten zwischen den Rechenniveaus. Hier finden sich deutliche Unterschiede in der Einschätzung des Titans, hervorgerufen durch die dafür verwendeten Basissätze. Für die organischen Liganden sind die Unterschiede erwartungsgemäß sehr klein, da hierfür die gleichen Basissätze verwendet wurden.

In der Berechnung der Bindungslänge zwischen Titan und chinoidem Sauerstoff zeigen sich die ersten Effekte. Die mit SDD ermittelte Länge differiert um  $0,07 \text{ \AA}$ , während mit dem Basissatz 6-31G(d) eine Differenz von  $0,4 \text{ \AA}$  berechnet wird. Hierbei handelt es sich um eine Abweichung von  $21,5 \%$ , also eine signifikante Fehleinschätzung. In der Berechnung der Winkel sind ebenfalls Unterschiede festzumachen. Wieder liefern die Berechnungen mit dem SDD-Basissatz für Titan die besseren Ergebnisse. Die bestimmten Titanocenwinkel erreichen hierbei gute Übereinstimmungen. Beide Methoden liegen mit einer Differenz von  $1,7 \%$  vor. Die Ergebnisse für den Ti-O-C1-Winkel liegen am bisher weitesten auseinander. Mit dem Basissatz SDD wird eine Abweichung von  $8,5^\circ$  ( $5,7\%$ ) berechnet, die Methode mit 6-31G(d) liegt bei einer Abweichung von  $18,1^\circ$  ( $12 \%$ ).

Ein Grund für die Fehleinschätzung der Bindungssituation zwischen Titan und Chinon-Sauerstoff kann die Anwesenheit des zusätzlichen THF-Moleküls an jedem Titan als Hilfsligand sein. Der Schluss liegt nahe, da der relativ ähnliche Komplex **52** für diese Bindung gute Ergebnisse zeigt, hier liegen jedoch keine Hilfsliganden vor. Es wäre möglich, dass die Orbital-situation am Titan durch den kleineren Basissatz unzureichend beschrieben wird, um die Koordination der beiden Sauerstoffe korrekt darstellen zu können.

Es zeigt sich also, dass für den Komplex **51** die Rechenmethode mit dem größeren Basissatz besser geeignet ist. Durch die relativ hohen Abweichungen in Winkel und Bindungslänge am O würden sich Folgefehler in den Berechnungen der elektronischen Situation im Komplex ergeben, da diese die optimierte Struktur zugrunde legen.

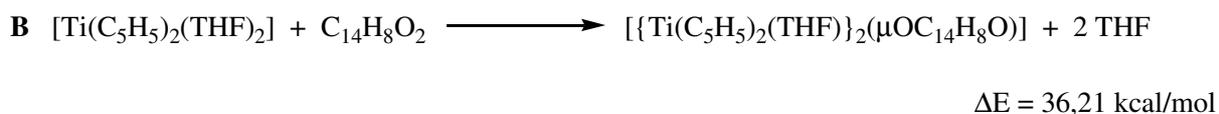
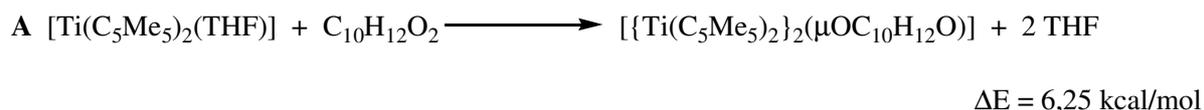
Um die nachfolgenden Untersuchungen durchgehend auf dem gleichen Niveau betrachten zu können, wurden alle Rechnungen mit dem Basissatz SDD und Pseudopotentialen für die Titanatome durchgeführt.

### 3.2.3 Untersuchungen zur Bindungssituation

Um sich ein deutlicheres Bild von der Bindungssituation in den synthetisierten Komplexen machen zu können, bieten sich diverse Rechnungen an. Den Hauptteil der Untersuchungen wird durch eine NBO-Analyse bestritten. Zum Einen können die Partiaalladungen in Metall und Ligandensystem Aufschluss über die Veränderungen innerhalb des Chinonliganden geben, zum Anderen kann die Betrachtung der Orbitale und der Wechselwirkungen verschiedener Komplexeinheiten untereinander das Bild der Hin- und Rückbindung stärker verdeutlichen.

Die Methode des nucleus independent chemical shift (NICS) als ein Maß für die Aromatizität in dem Liganden ist eine weitere Untersuchung, die das Gesamtbild der Bindungssituation und der sich dadurch ergebenden Effekte abrundet.

Zuvor wurden die Reaktionsenthalpien der Komplexierungsreaktionen A und B bestimmt. Die dazu benötigten Energien wurden den Output-Dateien in Form der berechneten Energien der entsprechenden Verbindungen in atomic units. Im Anschluss wurde die Energie der Reaktion auf kcal/mol umgerechnet.



Beide Reaktionen werden als endotherm berechnet. Die Komplexierung des Anthrachinons ist dabei noch um 29,96 kcal/mol ungünstiger als die Komplexierung von Durochinon. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Verbindung **51**, der am Sauerstoff abgewinkelte Komplex, energetisch gesehen ungünstiger ist. Ein Grund dafür ist unseren Überlegungen nach das THF-Molekül, das zusätzlich zu dem Chinon in der Koordinationssphäre des Titans zu finden ist. Dadurch wird möglicherweise die Bindung zwischen Titan und dem chinoiden Sauerstoff geschwächt und damit die Gesamtsituation energetisch ungünstiger.

Die nachstehenden Untersuchungen sollen diese Erkenntnisse weiter unterstützen.

### NBO-Analyse

Einen Hinweis auf die elektronische Situation der gebundenen Chinonliganden kann die Ermittlung der NPA-Ladungen geben. Resultierend aus der NBO-Analyse der mit dem Basissatz SDD für Titan und 6-31G(d) für C, H und O optimierten Strukturen wurden die Partialladungen der Atome, die in Tabelle 3-06 aufgeführt werden, berechnet. Die Ladungen in den entsprechenden Ringsystemen wurden aufsummiert, um die Entwicklung insgesamt betrachten zu können. Dies ergibt einen Sinn, da Mesomerieeffekte die Lokalisierung einzelner Ladungsanteile erschweren sollte. Zur weiteren Diskussion wurden nur die Werte herangezogen, die mit dem SDD-Basissatz für Titan ermittelt wurden, da die vorhergegangenen Erkenntnisse dies erforderlich machen.

**Tabelle 3-06** Partialladungen der Chinon-Ringsysteme, des Titans und des Sauerstoffes. Die Zahlenwerte liegen dimensionslos vor. Die Daten resultieren aus einer NPA-Analyse auf B3LYP-Niveau mit dem Basissatz 6-31G(d) für Kohlenstoff und SDD für Titan.

		Komplex	freier Ligand
<b>51</b>	Summe Ring	-1,32	-0,95
	O	-0,71	-0,54
	Ti	1,53	0,25
<b>52</b>	Summe Ring	0,39	0,84
	O	-0,89	-0,53
	Ti	2,19	0,42

Für beide Komplexe wird offensichtlich, dass die Partialladung im Ringsystem der verbrückenden Liganden zunimmt (um 0,37 für **51** und 0,45 für **52**). In einem geringeren Maß trifft dies auch für die Sauerstoffatome zu. Dies führt zu der Annahme, dass ein Elektronentransfer über den Sauerstoff in das  $\pi$ -System der Ringatome transferiert wurde. Korrespondierend dazu nimmt die Ladung an den Titanatomen um 1,28 (**51**) und 1,77 (**52**) ab. Es ist also eine Verringerung der Elektronendichte am Metall anzunehmen. Die Entwicklungen fallen für den Komplex **52** durch die höheren Differenzen zwischen freien Liganden und Komplex deutlicher aus. Dies stimmt mit dem Bild überein, dass durch die vorteilhaftere Orbitallage an **52** ein Elektronentransfer begünstigt wird. Die Ergebnisse geben also Anlass zur Vermutung, dass das freie Elektron des  $d^1$ -Titanatoms über die p-Orbitale des Sauerstoffes in den Chinonliganden umgelagert wird. Somit liegt hier ein Hinweis zumindest auf eine  $\sigma$ -Bindung zwischen Titan und Sauerstoff vor.

Der p-Hybridisierungsanteil der an den Bindung beteiligten Atome kann ein weiterer Hinweis auf diese Veränderungen während der Komplexierungsreaktion sein. Tabelle 3-07 zeigt die Werte für den chinoiden Sauerstoff und dem direkt benachbarten Kohlenstoff C1. Die Werte wurden der berechneten Einfachbindung zwischen den beiden Komponenten entnommen.

**Tabelle 3-07**  $p^x$ -Hybridisierungsanteile des Sauerstoffes und des benachbarten Kohlenstoffatoms aus dem Brückenliganden.

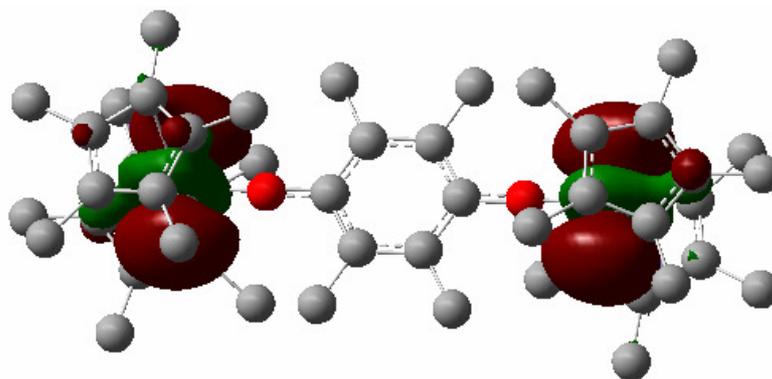
		Hybridisierung	
		Komplex	freier Ligand
<b>51</b>	O	1,44	1,36
	C1	3,00	2,29
<b>52</b>	O	1,72	1,36
	C1	3,12	2,36

Für den Kohlenstoff C1 lassen sich bei beiden Komplexen signifikante Veränderungen ausmachen. Der Hybridisierungsanteil steigt an, im Fall des Komplexes **51** liegt diese Zunahme bei einem Wert von 0,71 a.u., für den Komplex **52** wird eine Zunahme um 0,76 a.u. verzeichnet. Dieser Anstieg spricht für eine Zunahme in Richtung  $sp^3$ -Hybridisierung des Kohlenstoffes und damit einer Abnahme des olefinischen C-O-Bindungscharakters.

Ebenso erfährt der Sauerstoff eine leichte Zunahme im  $p^x$ -Hybridisierungsanteil. Hier sind die Änderungen nicht ganz so deutlich zu sehen, stimmen aber dennoch mit den Entwicklungen für das Kohlenstoffatom überein.

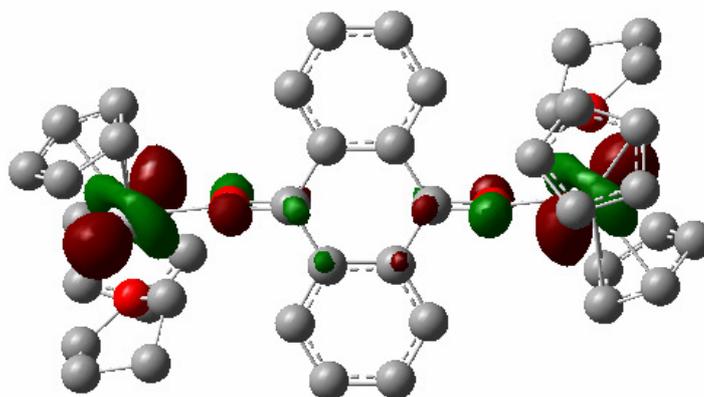
Zusammenfassend ist aufzuzeigen, dass der Hybridisierungsanteil der beiden Komponenten die durch die Betrachtung der Bindungslängen bereits angenommene Abnahme des Doppelbindungscharakters der C-O-Bindung bestätigt. Dennoch ist der Charakter ausreichend ausgeprägt, um die Delokalisierung freier Elektronen zwischen dem Titanatom und dem Chinonliganden zu gewährleisten. Dies zeigt sich in der Entwicklung der Elektronendichten in den Komplexen.

Der Ti-O-Rückbindungscharakter der beiden Komplexe lässt sich durch eine Analyse der relevanten Orbitale näher untersuchen. Die von *Sun*, *Piers* und *Yap* diskutierte Rückbindung sollte vom unbesetzten  $1a_1$ -Orbital des Titans ausgehend stattfinden. Mit der Darstellung in Abbildung 3-15 zeigt sich bestätigt, dass das betreffende Orbital der Verbindung **52** durch die Lage in der Chinonebene dazu befähigt ist, mit einem entsprechend gelagerten besetzten  $\pi$ -Orbital des Sauerstoffes eine Wechselwirkung einzugehen.



**Abb. 3-15:** An der Ti-O-Rückbindung beteiligtes Orbital am Metall (Verbindung **52**).

In Komplex **51** liegen die Verhältnisse nicht so offensichtlich vor. Die Koordinierung des Hilfsliganden THF stellt eine Art Konkurrenz zu der Ti-O-Rückbindung dar. Geometrisch gesehen ändert sich durch die Koordinierung des THF der Titanocenwinkel im Komplex, er verkleinert sich durch den sterischen Anspruch des Hilfsliganden um  $6^\circ$  in den berechneten Strukturen. Durch diesen Anspruch bildet sich ein deutlicherer Abknickwinkel am Sauerstoff von  $157,14^\circ$ . Die aus diesen Einwirkungen resultierende Lage des  $1a_1$ -Orbitals verringert die Möglichkeit eines Ladungsübertrags vom Sauerstoff in das leere Orbital am Titan. (s. Abbildung 3-16). Eine mögliche Wechselwirkung liegt also in abgeschwächter Form vor.



**Abb. 3-16:** An der Ti-O-Rückbindung beteiligtes Orbital des Metalls (Verbindung **51**).

### 3.2.4 Untersuchungen zur Aromatizität in den Molekülen

Zur Diskussion der Verschiebungswerte werden hier nur die Berechnungen auf dichtefunktionalem Niveau mit den Basissätzen 6-31G(d) für C, H und O und SDD für Titan verwendet. Rechnungen mit 6-31G(d) für Titan wurden außer acht gelassen, da die vorangegangenen Untersuchungen bereits in guter Übereinstimmung mit experimentellen Erkenntnissen lagen. Somit wurde dies Niveau ebenfalls für die folgenden Untersuchungen als Grundlage verwendet.

**Tabelle 3-08** NICS-Werte [ppm] in variierten Abständen [Å] der Bq's zu den Ringschwerpunkten des verbrückenden Liganden der Komplexe **51** und **52** und der freien Chinone. Für Komplex **51** werden die Verschiebungen sowohl für den äußeren als auch den inneren Chinonring berechnet. Als Basissätze wurden 6-31G(d) für C, H und O und SDD mit entsprechenden Pseudopotentialen für Ti verwendet.

Abstand	<b>52</b>				<b>53</b>	
	NICS		NICS		NICS	
	innerer Ring		äußerer Ring			
	Komplex	freies Chinon	Komplex	freies Chinon	Komplex	freies Chinon
0.00	-2.01	9.30	-8.82	-8.30	-8.38	9.23
0.50	-4.01	6.30	-11.20	-10.10	-9.15	5.75
1.00	-5.52	2.10	-10.90	-10.20	-8.15	1.43
1.50	-4.65	0.10	-7.50	-7.20	-5.19	-0.02
2.00	-3.40	-0.70	-4.60	-4.40	-2.76	-0.34
2.50	-2.51	-1.00	-2.90	-2.70	-1.39	-0.44
3.00	-1.90	-1.00	-2.00	-1.80	-0.72	-0.44
3.50	-1.46	-0.90	-1.50	-1.30	-0.40	-0.39
4.00	-1.14	-0.80	-1.10	-1.00	-0.25	-0.32

Zur Berechnung der Verschiebungswerte wurden sogenannte Bq's vom Ringschwerpunkt aus in einem Abstand von bis zu 4 Å in Differenzen von 0,5 Å vorgelegt. Je negativer die ermittelten NICS-Werte sind, um so höher ist der Grad der Aromatizität. Um realistische Aussagen treffen zu können sollten die Werte beachtet werden, die bis zu 1 Å über den Ringschwerpunkten liegen und von dem Schwerpunkt selbst abweichen. Die erlangten Werte sind in Tabelle 3-08 aufgeführt.

Für den freien Chinonliganden zeigen sich die Verschiebungswerte wie sie zu erwarten wären. In dem inneren Ringsystem liegen die relevanten Werte alle im positiven Bereich. Also ist eine Aromatizität auszuschließen. Die äußeren Ringe sind eindeutig als aromatische Sys-

teme anzusehen. Hier liegen die Werte mit bis zu -10,2 ppm im negativen Bereich und zeigen somit einen definitiven aromatischen Charakter an.

Ist der Ligand an das Metallozentrum koordiniert (Verbindung **51**), verändert sich das Bild zumindest für das innere Ringsystem. Die Verschiebungswerte sinken signifikant auf bis zu -5,52 ppm bei einem Abstand von 1,0 Å an, also hat der Grad der Delokalisierung im Ring und damit die Aromatizität zugenommen. Diese Ergebnisse bestätigen die geometrischen und elektronischen Vorhersagen in Hinsicht auf eine Zunahme der Elektronendichte und deren Delokalisierung.

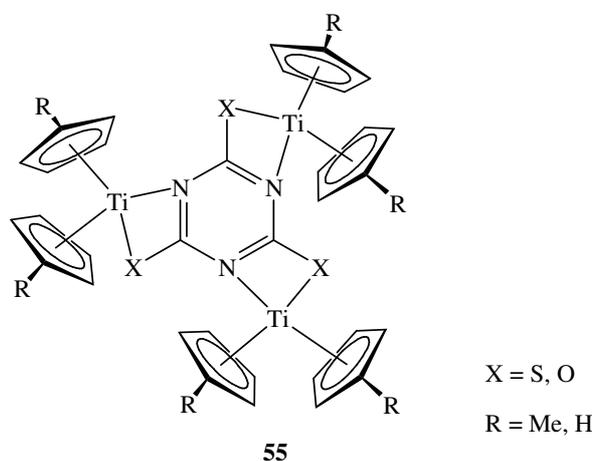
Die äußeren Ringe zeigen keinen deutlichen Effekt. Hier bleiben die Werte im Vergleich zum unkoordinierten Liganden relativ konstant, eine größere Abweichung als bis zu 0,9 ppm ist nicht zu bestimmen.

Im Komplex **52** sind die Effekte noch deutlicher auszumachen. Das unkoordinierte Durochinon zeigt für die Bq's noch höhere antiaromatische Werte als die des Anthrachinons. Dies kann unter anderem daran liegen, dass in diesem Fall keine Mesomerieeffekte zu erwarten sind. Im Durochinon liegen die höchsten Werte bei 9,23 ppm direkt im Ringschwerpunkt und ansonsten bei 5,75 ppm bei 0,5 Å. Es zeigt sich ebenfalls ein signifikanter Effekt, wenn das Chinon komplexiert vorliegt. Die Werte nehmen einen deutlich aromatischen Charakter an. Die Höchstwerte liegen bei 9,15 ppm bei einem Abstand von 1,0 Å. Die Differenz zwischen dem unkomplexierten und dem komplexierten Liganden auch um einiges höher. Zusammenfassend ist für **52** deutlicher auszumachen, dass eine Komplexbildung an das Metallozentrum zu einer Zunahme der Elektronendichte im Ringsystem und einer höheren Delokalisierung führt.

### 3.3 Cyanursäurekomplexe

#### 3.3.1 Synthese und Eigenschaften

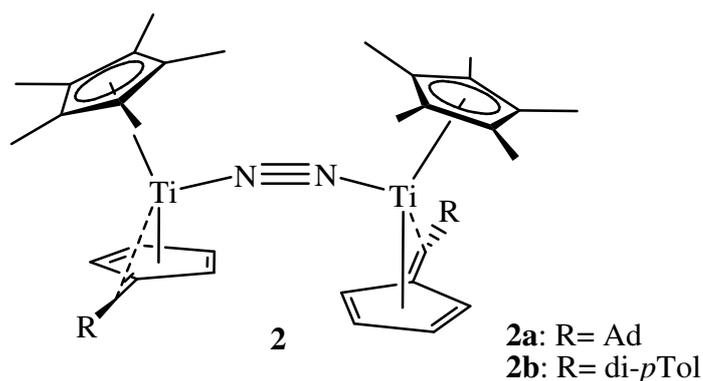
Bisher ist es nicht gelungen, dreikernige Komplexe der Cyanursäure mit Gruppe-4-Metallen zu synthetisieren, die in löslicher Form isoliert und strukturell untersucht werden konnten. Schon früh wurden in der Arbeitsgruppe von *Stucky* Komplexe mit drei koordinierten Titanoceneneinheiten synthetisiert (s. Abbildung 3-17), die aber nur in unlöslicher Pulverform zugänglich waren.<sup>[85]</sup> Auch die Variation der Substituenten an den Cp-Resten führte zu keinem besseren Ergebnis.



**Abb. 3-17:** Von *Stucky* et al. entwickelte Komplexe mit Cyanursäure als dreikerniger Amidatligand.

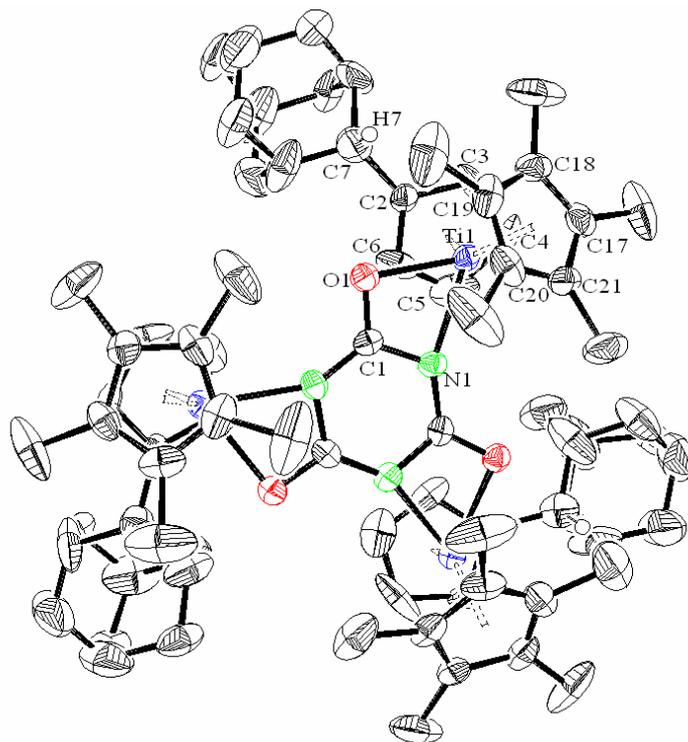
Diese Problematik zeigt, dass die Wahl der Liganden am Titan von entscheidender Bedeutung für die Versuchsansätze ist. Es sollten Gruppen mit sterisch hohem Anspruch sein, da diese erwiesenermaßen die Löslichkeit von Verbindungen entscheidend beeinflussen können. Zunächst wurden die von *Rosenthal* entwickelten Acetylenkomplexe verwendet. Diese bieten eine große Variationsbreite an Liganden am Cp und damit eine Möglichkeit zur Generierung sterisch anspruchsvoller Metalloceneinheiten. Versuche mit diesen Ausgangsverbindungen erzielten jedoch keinerlei Erfolge. Die Produkte wurden nur in unlöslicher Pulverform erhalten, was eine weitere Aufarbeitung und die Untersuchungen mit NMR und röntgenspektroskopischen Methoden ausschloss. Die Untersuchungen mit massenspektroskopischen und IR-spektroskopischen Methoden zeigt, dass ein Produktgemisch erreicht wurde, dessen Inhalte keine Hinweise auf das gewünschte Produkt liefern konnten.

Die nächste Wahl fiel auf die schon in den vorangegangenen Versuchen mit Chinonen erfolgreichen Distickstoff-Fulvenkomplexe (siehe Abbildung 3-18). Als Reste wurden die sterisch sehr anspruchsvollen Adamantyl- bzw. di-*p*-Tolylresten am Fulven verwendet. Zum Vorteil sollte es diesen Komplexen auch reichen, das die olefinische Bindung am Henkel des Fulvens (Bindung zwischen den Atomen C1 und C6, siehe Abschnitt 2.2) leicht protoniert werden kann. Die Protonen an der Cyanursäure, die relativ leicht abstrahiert werden können, hätten also die Möglichkeit zum Angriff am Henkel des Fulvens unter Ausbildung des Trisamidats.



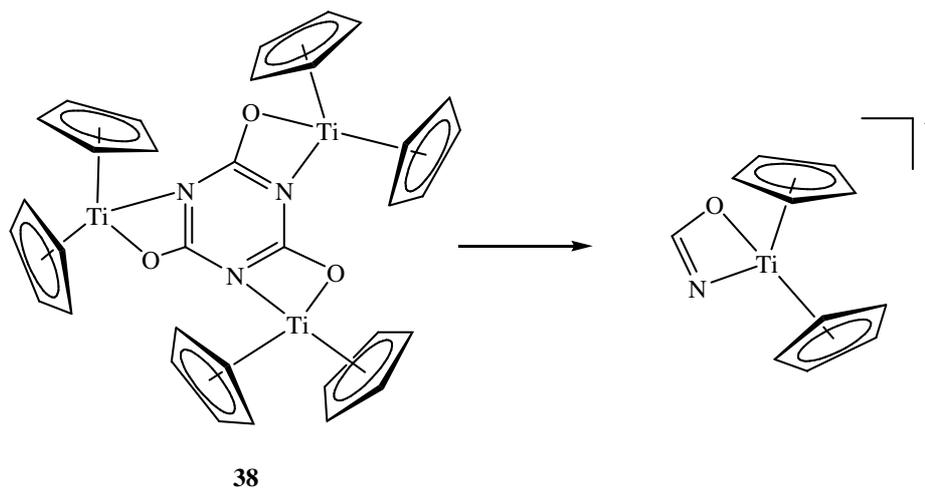
**Abb. 3-18:** Zur Komplexierung an Cyanursäure eingesetzte end-on-Stickstoffkomplexe.

Die nachfolgenden Reaktionen wurden unter Inertgas-Atmosphäre bei Raumtemperatur vorgenommen. Zu einer vorgelegten Suspension von Cyanursäure in Toluol wurde eine äquimolare Lösung des Fulvenkomplexes **2a** in Toluol zugegeben. Nach einigen Tagen färbte sich die blaue Reaktionslösung tiefgrün. Das luft- und wasserempfindliche Reaktionsprodukt ist sowohl in protischen als auch aprotischen Lösungsmitteln gut löslich. Es konnte in 35 %iger Ausbeute isoliert werden und zersetzt sich bei 190 °C. NMR-Analysen wiesen darauf hin, dass eine paramagnetische Verbindung vorliegt. Eine Elementaranalyse ermittelte das Atomverhältnis des erwarteten dreikernigen Komplexes. Umkristallisieren in Hexan ergab die Bildung blaugrüner Kristalle die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Abbildung 3-19 zeigt die Struktur des erwarteten dreikernigen Komplexes.



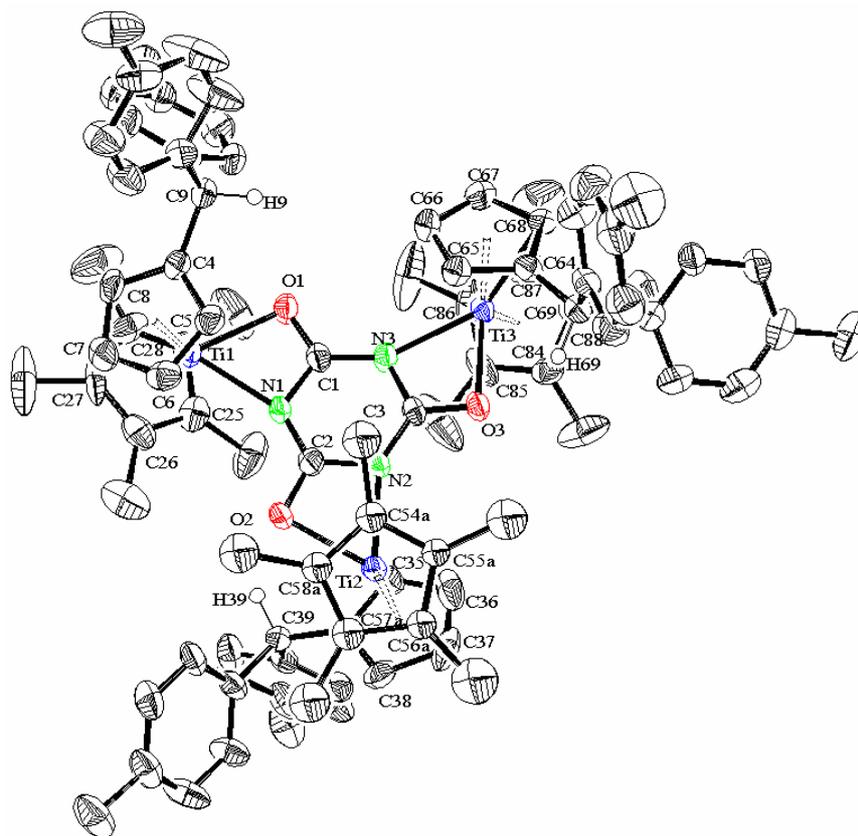
**Abb. 3-19:** Molekülstruktur von **56** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-O1 2,156(4), Ti1-N1 2,199(5), O1-C1 1,270(7), N1-C1 1,363(7), C2-C7 1,564(10), C7-H7 0,998(3), Ti1-Ct1 2,072(9), Ti1-Ct2 2,052(6), Ct1-Ti-Ct2 137,83(9). Ct1= Schwerpunkt C1-C5, Ct2= Schwerpunkt C11-C15. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (a)  $-y+1, x-y+1, z$ ; (b)  $-x+y, -x+1, z$ ; (c)  $x-y+2/3, x+1/3, -z+4/3$ ; (d)  $y-1/3, x+y+1/3, -z+4/3$

Eine vergleichbare dreikernige Verbindung wurde bereits 1978 von *Stucky et al.* gefunden.<sup>[85]</sup> Massenspektroskopische Untersuchungen der Verbindung **56** wiesen auf ein Zerfallsprodukt des Komplexes hin, dessen Resultat ein das Titanocenfragment enthaltener Vierring ist. In Abbildung 3-20 wird der beschriebene Zerfall dargestellt. Für die hier vorliegenden Verbindungen war es nicht möglich vergleichbare Zerfallsprodukte zu finden. Untersuchungen mit CI-, EI- und ESI-Methoden erreichten nur die Signale der Edukte. Es wurde kein Produktsignal und ebenso keine Fragmentbildung wie bei den von *Stucky et al.* untersuchten Verbindung gefunden.



**Abb. 3-20:** Von Stucky et al synthetisierter Komplex, der massenspektrometrisch untersucht werden konnte.

Mit der Umsetzung der Distickstoff-Fulvenverbindung mit di-p-Tolylresten konnten ebenso dreikernige Komplexe des Typs **56** werden. Die Cyanursäure wurde in THF vorgelegt und die THF-Lösung des Distickstoffkomplexes zugegeben. Da auf längere Sicht keine Reaktion erkennbar war, wurde die Reaktionslösung unter Rückfluss gekocht, bis eine Farbänderung von grün zu schwarzgrün erfolgte. Durch Umkristallisieren in Hexan konnten in 6%iger Ausbeute blaugüne luft- und wasserempfindliche Kristalle isoliert werden, die bei 245°C schmelzen. Sowohl eine Elementaranalyse als auch die röntgenspektrometrische Untersuchung der Kristalle ergab den in Abbildung 3-21 dargestellten Komplex **57**. Auch für diesen Komplex war es nicht möglich, NMR-Untersuchungen anzustellen, da es sich um eine paramagnetische Verbindung handelt. Massenspektrometrie wies wie im Falle der vorherigen Verbindung nur auf Signale für die Eduktfragmente hin, für das Produkt oder die in der Literatur postulierten Zerfallsprodukte konnten keine Hinweise gefunden werden.

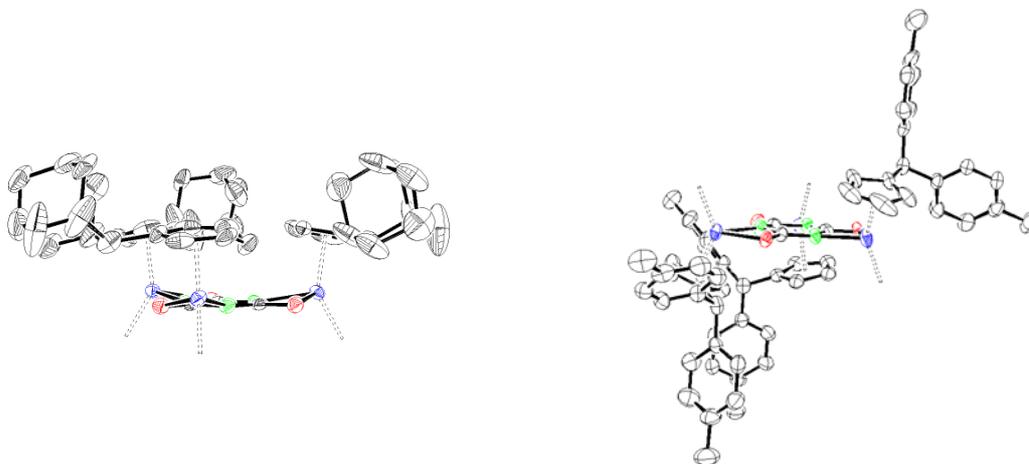


**Abb. 3-21:** Molekülstruktur von **57** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-O1 2,181(3), Ti2-O2 2,181(4), Ti3-O3 2,165(4), Ti1-N1 2,191(4), Ti2-N2 2,178(4), Ti3-N3 2,196(4), Ti1-Ct1 2,079(1), Ti1-Ct2 2,057(9), Ti2-Ct3 2,069(7), Ti2-Ct4 1,926(1), Ti3-Ct5 2,069(5), Ti3-Ct6 2,072(4) O1-C11,286(6), O2-C21,280(6), O3-C3 1,279(6), N1-C1 1,362(2), N1-C2 1,366(7), N3-C3 1,373(7), C4-C9 1,516(6), C34-C39 1,505(6), C64-C69 1,505(6), C9-H9 0,999(2), C39-H39 0,998(9), C69-H69 0,999(7), Ct1-Ti1-Ct2 135,19(6), Ct3-Ti2-Ct4 135,62(3), Ct5-Ti3-Ct6 136,34(8). Ct1= Schwerpunkt C4-C8, Ct2= Schwerpunkt C24-C28, Ct3= Schwerpunkt C34-C38, Ct4= Schwerpunkt C54a-C58a, Ct5= Schwerpunkt C64-C68, Ct6= Schwerpunkt C84-C88. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: keine

Da die beiden Verbindungen von Aufbau her gleichwertig sind, werden sie im Folgenden gemeinsam diskutiert.

Die Verbindung **56** kristallisiert in der Raumgruppe R-3, darüber hinaus kommen im Kristall auf zwei Moleküle des Produktes ein Lösungsmittelmolekül Hexan, welches über den Sechsringer der Cyanursäure orientiert ist. Die Verbindung ist in Ihrem Aufbau symmetrisch, die Bindungslängen in den Untereinheiten sind dementsprechend identisch. Wird das Cyanursäurefragment als Ebene des Moleküls bestimmt, so liegen die Adamantylfulven-Liganden auf der gleichen Seite dieser Ebene und weisen zusätzlich mit den Adamantylresten in die gleiche Richtung. Dies ist auch nach einer erneuten Kristallvermessung der Fall, so kann diese Symmetrie als Normalfall angesehen werden.

Die Verbindung **57** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 und koordiniert pro Molekül zwei Moleküle THF. Diese Verbindung weist nicht die gleiche Symmetrie wie **56** auf. Durch den weitaus höheren sterischen und räumlichen Anspruch der di-p-Tolylfulvenreste ist es nicht möglich, dass sie sich alle drei auf der gleichen Seite der Molekülebene befinden (siehe Abbildung 3-22).

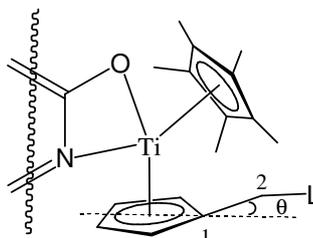


**Abb. 3-22:** Anordnung der Liganden in den Cyanursäurekomplexen **56** und **57**.

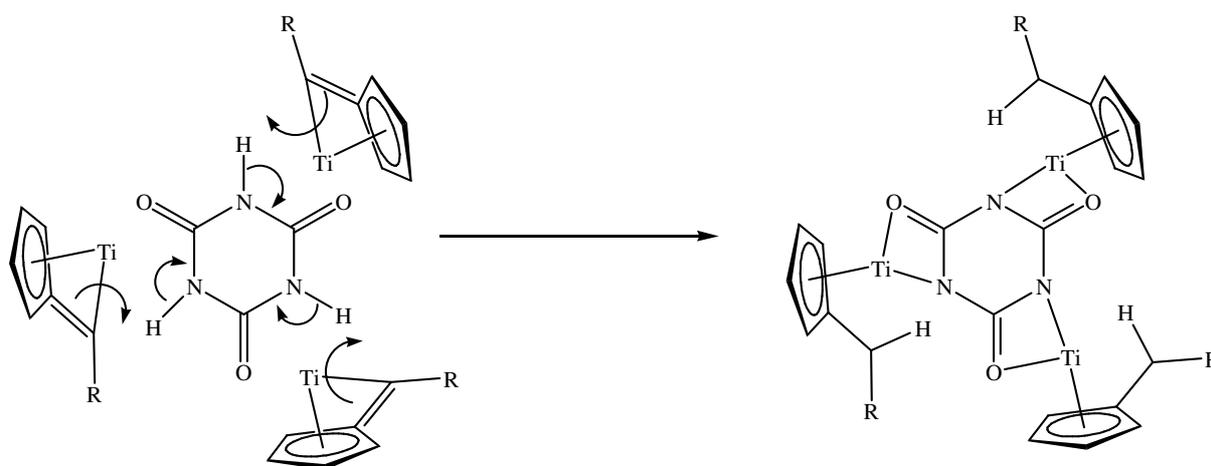
In Tabelle 3-09 werden die Bindungslängen der Komplexe im Vergleich zu den jeweiligen Edukten aufgeführt. Da die Werte im Komplex **57** für die Bindungslängen in den Untereinheiten in einem engen Bereich übereinstimmen, wurden sie gemittelt und die maximale Abweichung angegeben.

**Tabelle 3-09** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] für **56** und **57**.

	<b>56</b>	<b>57</b>
Ti-O	2,16	2,18
Ti-N	2,20	2,19
Ti-C2	3,32	3,54
C1-C2	1,51	1,56
C-N	1,36	1,35
C-O	1,27	1,28
$\theta$	9,1	7,5
Cp*-Ti-Fv	136,5	135,2



Beide Komplexe weisen sowohl bei den Ti-O (**56** = 2,16 Å, **57**=2,18 Å) als auch den Ti-N-Bindungen( **56** = 3,32 Å, **57** = 2,19 Å) Werte auf, die im Bereich literarischer Messungen liegen.<sup>[76, 78, 82)</sup> Damit kann für diese Verbindungen angenommen werden, dass die Titanverbindungen chelatisierend an die Cyanursäure gebunden wurden. Die Cyanursäure liegt in den neuen Verbindungen als Amidat vor. Es wurden für jedes Molekül Cyanursäure drei Protonen abgespalten, die in den Substituenten an den Fulvenresten zu finden sind. Für die Bildung des Trisamidatkomplexes wird der in Abbildung 3-23 dargestellte Mechanismus angenommen. In einer konzertierten Reaktion wird das Proton des Stickstoffes umgelagert und an das exocyclische Kohlenstoffatom des Fulvenkomplexes gebunden. Durch die Umlagerung der Protonen und der entsprechenden Elektronen bildet sich in der Cyanursäureeinheit ein aromatisches System aus. Das Amidat ist planar, ein Einfluss auf die Bindungslängen zwischen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ist aber kaum auszumachen. Der Grund liegt darin, dass reine Cyanursäure in einem Mesomerieverhältnis vorliegt, die Form der Isocyanursäure kann im Ring schon ein aromatisches System aufweisen.



**Abb. 3-23:** Angenommener Reaktionsablauf der Koordinierung von Titanfulvenkomplexen an der Cyanursäure.

Das paramagnetische Verhalten der Komplexe im magnetischen Feld (bei NMR-Untersuchungen) spricht dafür, dass die Titan-Einheiten im Cyanursäurekomplex am Metall immer noch die gleiche Elektronenzahl aufweisen. Also liegt Titan hier als Titan(III) mit einem ungepaarten Elektron vor. Kopplungseffekte der drei Zentren untereinander sollten nicht möglich sein. Um diesen Aspekt abzusichern, wären Untersuchungen des magnetischen Moments an den Verbindungen sinnvoll, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht anberaumt wurden.

Die Werte für die Bindungslänge zwischen dem Titan und dem Henkelatom des Fulvens und dem Abknickwinkel  $\theta$  zeigen bei den Komplexen, dass hier keine Fulvenverbindung im klassischen Sinne mehr vorliegt. Das Titan hat seine Orientierung an den Henkel verloren und sollte somit nur noch an dem Cyclopentadienylrest gebunden sein. Zu erklären ist dies damit, dass die Bindung des Protons an das ipso-C-Atom des Fulvenrestes die Doppelbindung des Fulvenhenkels aufgehoben hat. Somit ist die Elektronendichte, die in ein leeres Orbital des Titans transferiert wurde, nicht mehr verfügbar und die Bindung ist aufgehoben. Die fehlende Elektronendichte am Titan wird durch die chelatisierende Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom der Cyanursäure kompensiert.

Es stellt sich nun die Frage, in welcher Form das Titan an den Cyclopentadienyl-Liganden gebunden ist. Die Tabelle 3-10 zeigt die Bindungsabstände zwischen dem Titanatom und den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylringes im Vergleich mit den Werten für die Eingesetzten Verbindungen **2a** und **2b**. Für den Komplex **57** sind die Werte wiederum gemittelt worden. Anhand der Abstände lässt sich ausmachen, inwieweit sich die Orientierung des Titans am Ring geändert hat.

**Tabelle 3-10** Experimentell ermittelte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] zwischen Titan und Kohlenstoffatomen des Fulvenringes. Die Amidatkomplexe **56** und **57** werden mit den Titanedukten **2a** und **2b** verglichen.

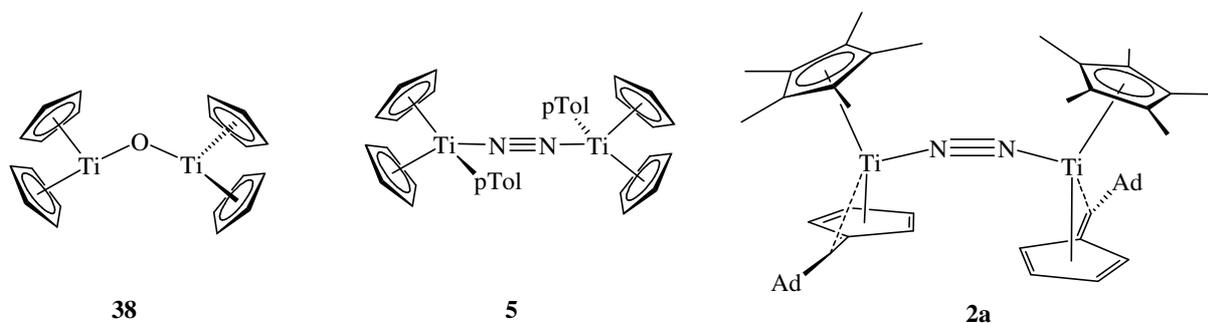
	Ti-C1	Ti-C2	Ti-C3	Ti-C4	Ti-C5
<b>2a</b>	2,39	2,39	2,42	2,37	2,35
<b>56</b>	2,18	2,28	2,43	2,30	2,42
<b>2b</b>	2,40	2,40	2,40	2,39	2,39
<b>57</b>	2,20	2,53	2,38	2,30	2,40

Für die Abstände zwischen dem Titan und den Ringatomen C2-C5 des Fulvens hat sich durch die Ausbildung des neuen Komplexes in der Bindungslänge nichts wesentliches verändert. Sie liegen bis auf leichte Variationen im Bereich der Längen des vorherigen Stickstoffkomplexes. Die Bindungslängen zwischen dem Titan und den ipso-C-Atomen C1 beider Komplexe sind aber durchaus beeinflusst worden. Sie haben sich im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen um bis zu 0,2 ppm aufgeweitet, womit das Titanatom direkt über dem Schwerpunkt des Cyclopentadienylringes liegt und ansonsten keinerlei Orientierung zum dem Rest des Liganden aufweist. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Orientierung des Titans am Henkelatom aufgegeben wurde und aus der formalen  $\eta^6$ -Koordinierung eine  $\eta^5$ -Form wurde, wie sie für herkömmliche Cyclopentadienyl-Liganden üblich ist.

### 3.4 Berechnung magnetischer Kopplungen für metallorganische Verbindungen

#### 3.4.1 Methodenabgleich anhand experimenteller und berechneter Strukturen

Die in den Grundlagen beschriebenen magnetischen Eigenschaften vieler in der Arbeitsgruppe *Beckhaus* untersuchter Verbindungen lässt den Schluss zu, dass eine theoretische Betrachtung dieser Eigenschaften die Aussagekraft der Computerchemie für niedervalente Titanverbindungen weiterhin unterstützt. Für die vorliegende Arbeit wird die Methode der „broken symmetry“ (im Folgenden mit BS abgekürzt) evaluiert.



**Abb. 3-24:** Verbindungen die für die Bestimmung der magnetischen Kopplungswerte mit der BS-Methode untersucht wurden.

Die untersuchten Verbindungen werden in Abbildung 3-24 dargestellt. Die μ-oxo-Titanocenverbindung **38** wurde zwar bereits in der Literatur mit BS-Methoden beschrieben,<sup>[126]</sup> für die Bestimmung der Methodenwahl in einer Reihenentwicklung wurde sie dennoch mit eigenen Rechnungen herangezogen. Aufgrund dieser bereits vorhandenen Untersuchungen von *Ren et al.* wurde die Kopplungskonstante  $J$  mit der in Gleichung 27 gezeigten Formel berechnet

$$-2J = E_{HS} - E_{BS} \quad , \quad (27)$$

wobei  $E_{HS}$  die Energie für den ungekoppelten Triplettzustand der Verbindungen und  $E_{BS}$  für den gekoppelten Singulett-Zustand darstellt.

Zunächst stellte sich die Frage, mit welcher Struktur der Verbindungen und mit welchen Basissätzen die Rechnungen durchgeführt werden sollten. Dazu wurde ein Vergleich der expe-

rimentellen, bzw. literarischen Strukturen mit den im Singulett-Zustand optimierten Verbindungen vorgenommen. Die Optimierungen wurden an Komplexen im Singulett-Zustand vorgenommen, da die zu untersuchenden Systeme sehr groß sind und eine open-shell-Optimierung ein Vielfaches mehr Rechenaufwand bedeutet hätte. Damit die Verwendung dieser Strukturen gerechtfertigt werden kann, werden die geometrischen Daten der Verbindungen  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$  (**38**) und  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-Tol})]_2(\mu\text{-N}_2)$  (**1**) von Rechnung und Experiment miteinander verglichen. Tabelle 3-11 führt die Daten auf. Der Vergleich ist auf einige ausgewählte Strukturparameter beschränkt worden, da diese für die späteren Untersuchungen relevant sind. Die Werte der experimentellen Strukturen wurden für den  $\mu$ -oxo-Komplex den Beobachtungen von *Honold et al.* und für die  $\mu$ -N<sub>2</sub>-Verbindung der Veröffentlichung von *Teuben* entnommen.<sup>[127, 6]</sup> Die Optimierung der  $\mu$ -oxo-Verbindung fand unter der Voraussetzung statt, dass der Winkel zwischen den Metallzentren und dem Sauerstoff als unveränderlich vorgegeben wurde, da vorherige Versuche der Optimierung ohne „eingefrorenen“ Winkel scheiterten.

**Tabelle 3-11** Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **38** und **5**. Die Rechnungen wurden mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31+G(d) durchgeführt. Die Bindungslängen werden in [Å] angegeben, die Winkel in [°].

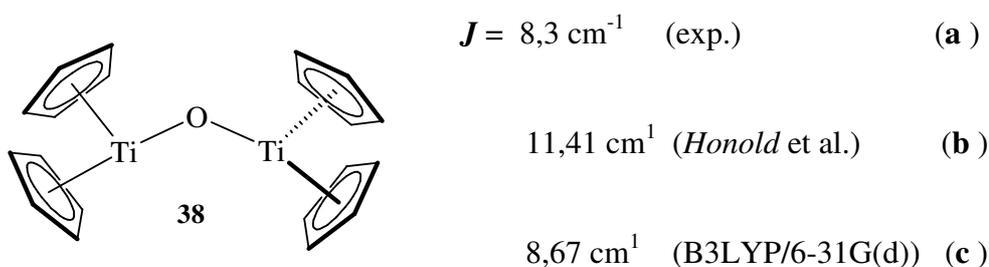
	<b>38</b>			<b>5</b>	
	exp.	theor.		exp.	theor.
Ti-O	1,84	1,83	Ti-N	1,96	1,95
		1,83			
			N≡N	1,16	1,17
Ti-Ct	2,07	2,08	Ti-Ct	2,05	2,09
		2,08			
Ct-Ti-Ct	136,0	135,6	Ct-Ti-Ct	137,9	136,9
		136,1			
Ti-O-Ti	170,9	170,9	Ti-N≡N-Ti	180,0	179,7

Der geometrische Vergleich zeigt, dass mit der gewählten Rechenmethode gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Strukturdaten erreicht werden können. Die Abstände der Metallzentren von den verbrückenden Heteroatomen werden mit nahezu identischen Daten in bezug auf die experimentellen Werte eingeschätzt (1,83 Å für **38** und 1,95 Å für **5**). Hier liegt die Abweichung für beide Verbindungen nicht über 0,01 Å. Im Falle der Verbindung **5**

wird auch die Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen in gleich guter Übereinstimmung eingeschätzt.

Bindungslängen und -winkel zwischen Metallzentrum und den Ringschwerpunkten der Cp-Liganden werden in den Berechnungen mit 2,08 Å für **38** und 2,09 Å für **5** ebenfalls treffend berechnet. Hier lagen die maximalen Abweichungen in den Bindungslängen bei 0,04 Å für den Komplex **38** und in den Winkeln in einem Bereich von 0,1-0,4 Å. Der Diederwinkel zwischen Metallzentren und Stickstoff der Verbindung **5** wird mit 179,7° um 0,3 Å abweichend bestimmt. Die Differenzen sind also vernachlässigbar.

Die gewählte Rechenmethode ist in geometrischer Hinsicht also gut geeignet für weitere Betrachtungen. Es stellt sich nun noch die Frage, ob auch die Kopplungskonstante  $J$  einer im Singulett-Zustand optimierten Struktur die Vorgänge in einer Triplett-Verbindung hinreichend wiedergeben kann. Dazu wurde für die  $\mu$ -oxo-Verbindung die Kopplungskonstante der in der Literatur belegten und im Singulett-Zustand optimierten Geometrie berechnet. Es konnte zusätzlich ein Vergleich mit den theoretischen Betrachtungen von *Honold* angestellt werden, da  $J$  hier mit der oben angegebenen Formel bestimmt wurde. *Honold* stellte die Berechnungen mit einer frozen-core-Annäherung an, d.h. die Elektronen nahe den Atomkernen wurden in die Rechnung nicht mit einbezogen. In der Geometrie der dort verwendeten Struktur wurde der Winkel und die Bindungslängen zwischen Titan und Sauerstoff ebenfalls unverändertlich vorgegeben.



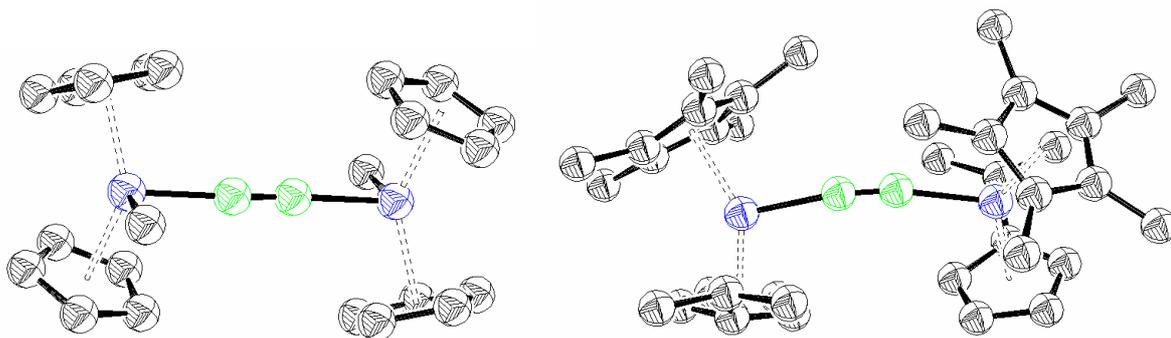
**Abb. 3-25:** Kopplungskonstanten  $J$  für die Verbindung  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-O})$  (experimentell und theoretisch bestimmt).

Der Vergleich der Kopplungskonstanten zeigt, dass mit der hier gewählten Methode ein signifikant besseres Ergebnis erzielt wurde. Der experimentelle Wert von  $8,3 \text{ cm}^{-1}$  wurde nahezu erreicht, die Abweichung liegt bei nur  $0,37 \text{ cm}^{-1}$ . Auch Untersuchungen von *Ruiz* et al. belegen, dass die Bestimmung von  $J$  auf vergleichbarem Niveau das Experiment hinreichend wiedergeben kann.<sup>[106]</sup>

Es kann also zusammenfassend gesagt werden, dass - auch wenn eine im open-shell-Zustand optimierte Struktur der realen Verbindung näher kommt - die Verwendung rechnerisch weniger aufwändiger Singulett-Strukturen durchaus seine Berechtigung hat. Im weiteren Verlauf werden sowohl experimentelle als auch optimierte Strukturen diskutiert, was zwei Gründe hat. Zum Einen sind Kopplungswerte für end-on-Stickstoffkomplexe in der Literatur noch relativ unbekannt. Da ein direkter Vergleich mit experimentellen Daten nicht unbedingt möglich ist, liegt es nahe sowohl eine optimierte als auch eine experimentelle Struktur zu betrachten und etwaige Unterschiede zu diskutieren. Zum Anderen ist es bis dato für den Komplex **2a** nicht möglich gewesen, ihn auf dem gewählten Niveau zu optimieren. Da aber eine experimentelle Struktur vorliegt, wird diese für die weiteren Untersuchungen verwendet.

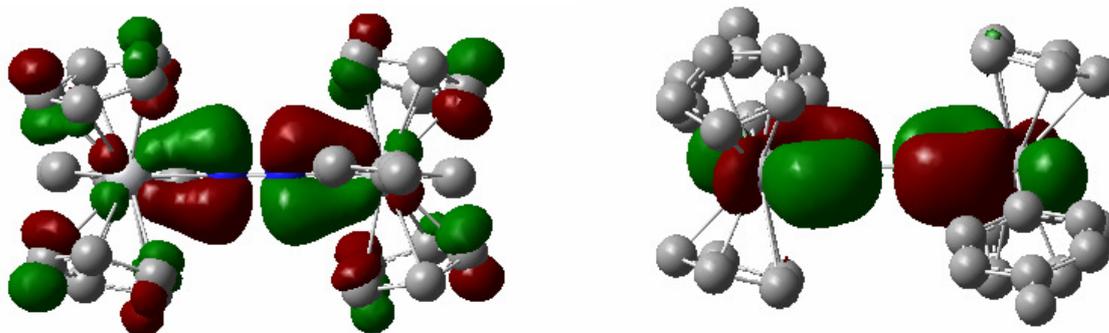
### 3.4.2 Vorgehensweise und Ergebnisse zur Untersuchung der magnetischen Kopplungsvorgänge

In der folgenden Diskussion werden die Verbindungen **5** und **2a** miteinander verglichen. Sie sind ähnlich aufgebaut und können das Phänomen der antiferromagnetischen Kopplung aufweisen, wodurch sie trotz der ungepaarten Elektronenzahl an den Metallzentren ein diamagnetisches Verhalten zeigen. Aus Abbildung 3-27 wird ersichtlich, dass bei beiden Molekülen die Liganden transständig zueinander stehen. Im Falle der Titan(III)-Verbindung von *Teuben* (**5**) ist die Anordnung der Liganden koplanar, die metallocenartigen Einheiten des Ti(I)-Komplexes von *Scherer* sind leicht gegeneinander verdreht. Ebenen durch die Schwerpunkte der Fünfringe und der dazugehörigen Metallatome weisen einen Diederwinkel von  $19,1^\circ$  auf.



**Abb. 3-26:** Untersuchte  $\mu$ -N<sub>2</sub>-Komplexe des Titans. Zur Vereinfachung der Darstellung wurden für **5** die *p*-Tolyliliganden und für **2a** die Adamantyliliganden entfernt.

Diese Anordnung der Liganden und die damit einhergehende Lage der Grenzorbitale am Titan ermöglichen die beobachtete antiferromagnetische Kopplung. Abbildung 3-28 zeigt eine aus eigenen Rechnungen generierte Darstellung der kopplungsrelevanten Orbitale. In dieser Rechnung wurde anhand einer single-point-Rechnung (ohne Optimierungszyklus) an einer Singulett-Struktur des Teuben-Komplexes eine Triplet-Anordnung der Elektronen bestimmt. Die dargestellten Orbitale beinhalten jeweils ein ungepaartes Elektron, können also als single occupied molecular orbitals (SOMO) bezeichnet werden.



**Abb. 3-27:** Single occupied molecular orbitals (SOMO) der Verbindung  $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{p-Tol})]_2(\mu\text{-N}_2)$  (**5**).

Diese SOMO-Orbitale zeigen, dass die Kopplungsvorgänge zwischen den Grenzorbitalen des Titans und dem  $\pi$ -System der N<sub>2</sub>-Brücke möglich sind, was den Erkenntnissen von *Teuben* entspricht.<sup>[6]</sup>

Für die Bestimmung der Kopplungskonstante  $J$  werden anhand der BS-Methode diese Orbitale nun „vertauscht“, d.h. die Energiewerte der Orbitale werden neu zugewiesen. Zusätzlich wird dem energetisch niedriger liegenden Orbital die zwei ungepaarten Elektronen zugewie-

sen und diese als entgegengerichtet bestimmt, wodurch die Aufteilung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Orbitale hinfällig wird. Dadurch ergibt sich für das Molekül ein neuer Energiewert, der zusammen mit der Energie des ungepaarten Systems nach Gleichung 27 die Kopplungskonstante  $J$  ergibt.

Tabelle 3-12 zeigt eine Aufstellung der Kopplungskonstanten  $J$  und der Gesamtspinnmomente  $\langle S^2 \rangle$  für die Verbindungen **5** und **2a**. Für **5** wurde sowohl die experimentelle als auch die optimierte Struktur betrachtet, der Komplex **2a** wurde nur mit der experimentellen Struktur berechnet.

Die Daten für  $J$  sollten als absolute Werte betrachtet werden, die eine Einschätzung des magnetischen Verhaltens und dessen Ausprägtheit ermöglichen. Auch in der Literatur finden sich diverse Beispiele sehr hoher Kopplungskonstanten, die das magnetische Verhalten dennoch treffend beschreiben.<sup>[128, 129, 130, 131]</sup>

**Tabelle 3-12** Kopplungskonstanten  $J$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Verbindungen **5** und **2a**. Für die Verbindung **5** werden Daten der im Singulett-Zustand optimierten Struktur (opt.) mit der experimentell bestimmten Struktur verglichen (ex.). Die Bestimmung erfolgte durch Berechnungen auf B3LYP-Niveau mit dem Basissatz 6-31+G\*.

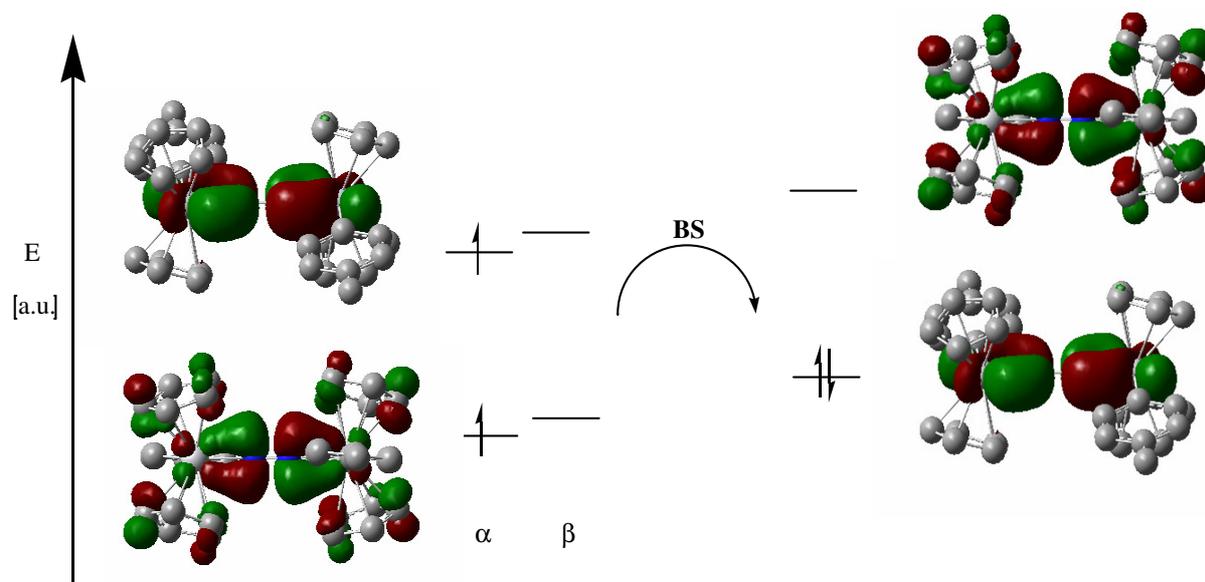
	<b>5</b>		<b>2a</b>
	opt.	exp.	opt.
$J$	-4498,13	4794,53	-1704,76
$\langle S^2 \rangle$ HS (opt.)	2	2,01	2,03
$\langle S^2 \rangle$ BS (opt.)	0	0	0,45

Durch das negative Vorzeichen von  $J$  kann für beide Systeme festgemacht werden, dass eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Für die Verbindung **5** wird hierbei eine um ein vierfaches stärkere Kopplung eingeschätzt. Ein Grund dafür kann die Geometrie der beiden Verbindungen sein. Im Gegensatz zu den um  $19,1^\circ$  zueinander verdrehten Liganden der Verbindung **2a** liegt **5** koplanar vor. Die daraus resultierende Lage der Orbitale begünstigt eine koppelnde Wechselwirkung.

Ein wichtiges Indiz für die Aussagekraft der Rechnungen sind die Eigenwerte der Gesamtspinnmomente  $\langle S^2 \rangle$ . Sie bestimmen sich aus der Beziehung  $\langle S^2 \rangle = s(s+1)$ , wobei  $s$  für die halbe Anzahl der ungepaarten Elektronen des Systems steht.<sup>[132]</sup> Also müssten in diesem Fall die Triplett-Verbindungen ein Gesamtspinnmoment von 2 und die gekoppelten Systeme ein Moment von 0 haben. Für **5** ist dies auch der Fall. Für **2a** kann die leichte Differenz für das ungepaarte System vernachlässigt werden, im BS-Zustand weicht der Eigenwert mit einer Diffe-

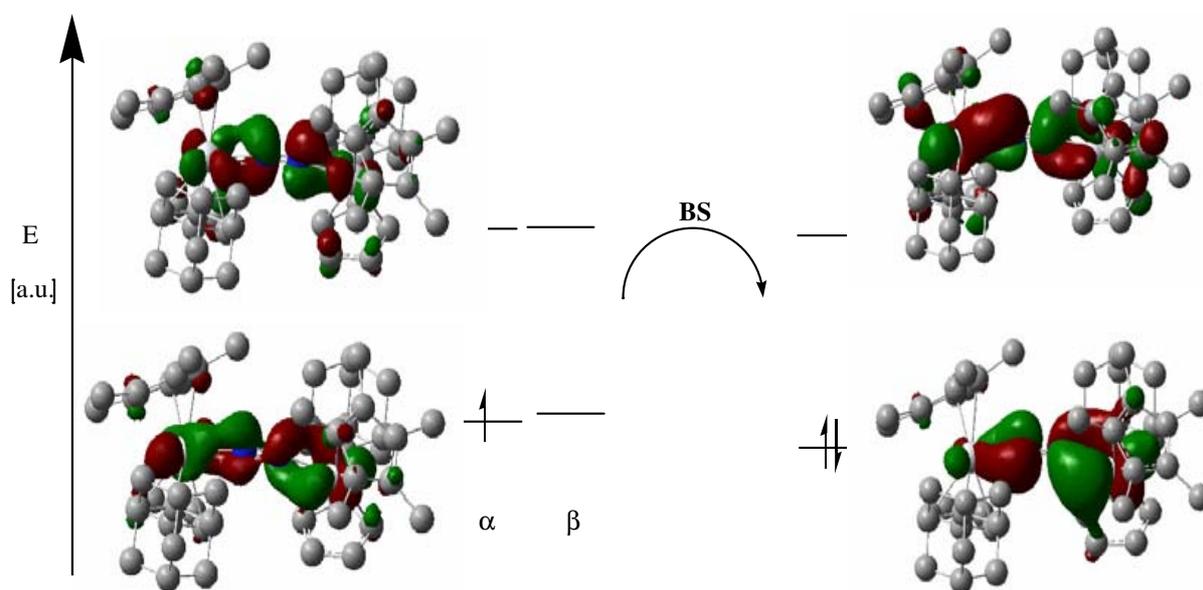
renz von 0,45 signifikant ab. Ist ein Eigenwert für  $\langle S^2 \rangle$  fehlerhaft, so spricht man von einer Spinkontaminierung. Grund für dieses Phänomen ist unter Anderem, dass die das System beschreibende Wellenfunktion durch die open-shell-Rechnung keine Eigenfunktion des totalen Spins mehr ist. Bei Berechnungen mit closed-shell Methoden ist dies der Fall. Durch die Kontaminierung kann die Spindichte eines Systems fehleingeschätzt werden. Gerade für Verbindungen mit Übergangsmetallen ist dies oft der Fall, also nicht unbedingt ungewöhnlich.<sup>[132]</sup> Für die Verbindung **2a** heißt das, dass durch die Rechnung ein restlicher Spin von etwas weniger als einem ungepaarten Elektron bestimmt wird.

Die Änderungen der energetischen Lage der Orbitale für **5** und die damit einhergehende Energiedifferenz können mit der Abbildung 3-29 verdeutlicht werden. Wechselwirkungen werden für dieses System zwischen den  $\pi_x^*$ -Orbitalen des Stickstoffes und den  $d_{xz}$ -Orbitalen des Titans, sowie zwischen den  $\pi_y^*$ -Orbitalen des  $N_2$ -Liganden und dem  $d_{yz}$ -Orbital des Titans gefunden. Insgesamt erfährt das Orbitalsystem nach der Anwendung der BS-Methode in energetischer Hinsicht eine Anhebung. In der Bilanz bedeutet dies einen Energiegewinn, wie aus der Gleichung 27 ersichtlich wird. Die Steigerung der Energien hat ihren Ursprung unter Anderem darin, dass die  $\beta$ -Orbitale, welche bei der Berechnung des neuen Zustandes mit einbezogen werden, einen leichten Energieunterschied zu den  $\alpha$ -Orbitalen aufweisen. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff der Spinpolarisation bekannt.



**Abb. 3-28:** Energetische Lage der Orbitale von **5**. Die linke Darstellung repräsentiert den open-shell-Zustand, die rechte steht für das Molekül nach der Anwendung der BS-Methode.

Für die Verbindung **2a** sieht das Orbitalbild nicht ganz so eindeutig aus. Durch die Verdrillung der Liganden wird die Überlappung der Orbitale erschwert, was sich im open-shell-Zustand durch die verzerrte Darstellung zeigt (Abbildung 3-30 links). Die Orbitale liegen energetisch gesehen weiter auseinander als für **5** und die Kopplung der Elektronen mit Anwendung der BS führt insgesamt zur Absenkung der Energien. Dadurch wird in der Bilanz der Energiegewinn und folglich auch die Kopplungskonstante  $J$  kleiner. Auch im Orbitalbild findet sich also wieder, dass eine Kopplung für **2a** durch die Geometrie der Verbindung erschwert wird. *Tuczek* erklärt mit dieser Erkenntnis die relativ geringe Aktivierung von Stickstoff in diesem System.<sup>[89]</sup>



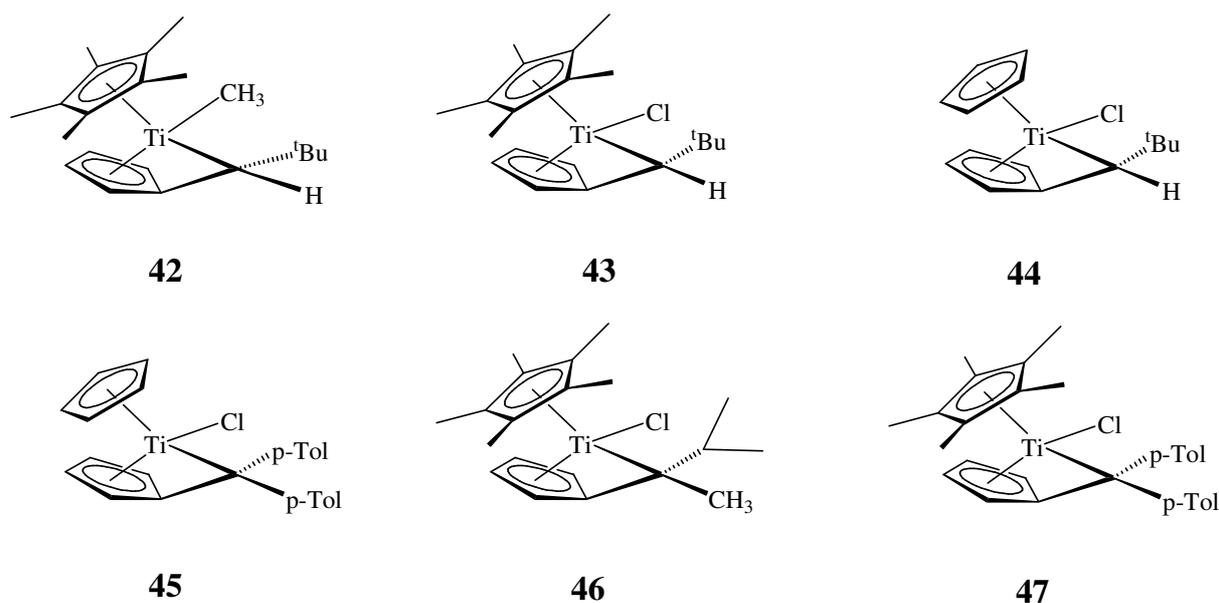
**Abb. 3-29:** Energetische Lage der Orbitale von **2a**. Die linke Darstellung repräsentiert den open-shell-Zustand, die rechte steht für das Molekül nach der Anwendung der BS-Methode.

Die Evaluierung der BS-Methode für end-on-Stickstoffkomplexe hat gezeigt, dass Gesamtwerte der Kopplungskonstanten in Verbindung mit Untersuchungen der Orbitallagen und der Gesamtspinnmomente durchaus die Trends der experimentellen Untersuchungen wiedergeben können. Da die Spinkontamination die Werte leicht verfälschen kann, wäre es für weiterführende Untersuchungen sinnvoll, die Spindichten oder die Daten für  $\langle S^2 \rangle$  in die Berechnungen mit einzubeziehen. Beispiele dafür mehren sich in der Literatur.<sup>[107, 133, 134]</sup> Die Ermittlung der Kopplungen für die einzelnen Elemente der Ti-N-N-Ti-Brücke könnte ein weiterer interessanter Aspekt für intensivere Untersuchungen an den Systemen sein.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

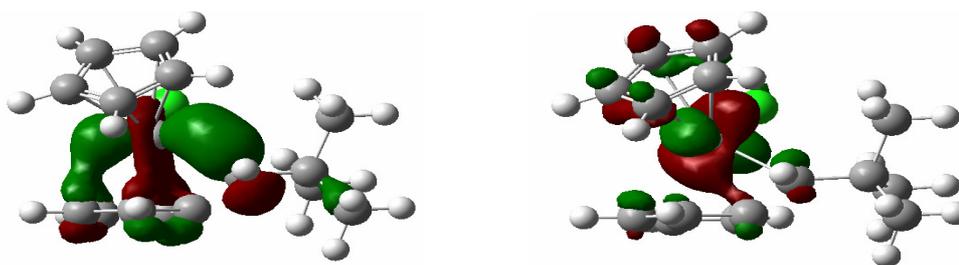
Die vorliegende Arbeit behandelt sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen an verschiedenen niedervalenten Titanverbindungen. Ziel war es dabei, durch die Verbindung von experimentellen Erkenntnissen und theoretischen Berechnungen auf relativ hohem Niveau die Aussagekraft heutiger Rechenmethoden zu evaluieren. Dazu wurden zum Teil bereits vorhandene experimentelle Daten verwendet, andere Untersuchungen stützten sich auf eigene Erkenntnisse.

Ein Aufgabengebiet befasst sich mit der Bestimmung von Anregungsenergien zur Untersuchung der Bindungssituation an Fulvenkomplexen. Abbildung 4-01 zeigt die theoretisch untersuchten Verbindungen **41-46**. Die im Vorfeld wurden von *Stroot* diskutierten Bindungsverhältnisse beschreibt eine Mischung zweier Modifikationen, der olefinischen und der dianionischen  $\eta^6$ -Koordinierung des Fulvens.



**Abb. 4-01:** Fulvenkomplexe, die zur Bestimmung der Anregungsenergien berechnet wurden.

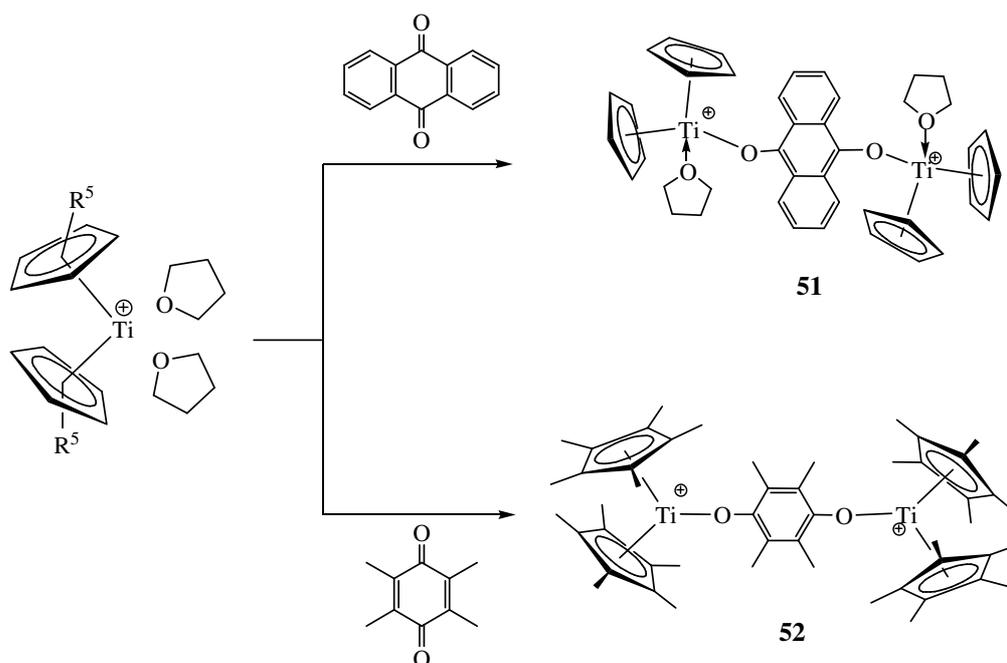
Nach vorangegangener Untersuchung der Aussagekraft der Methode und verschiedener Basissätze wurden die Einzelanregungen für die Verbindungen mit der Methode der configuration interaction singles (CIS) und der zeitabhängigen Anregungen (TD-HF und TD-DFT) bestimmt. Es zeigt sich, dass die zeitabhängigen Berechnungen auf dichtefunktionalem Niveau die besten Ergebnisse liefern und experimentelle Daten zufriedenstellend reproduzieren können.



**Abb. 4-02:** Darstellung der für die Bindungssituation am Titan relevanten Orbitale, zur Stütze der Erkenntnisse von *Stroot*.

Zusammen mit den Anregungsrechnungen wurden die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Verbindungen eingehender untersucht. Durch die Bestimmung der für die Anregungen relevanten Orbitale (s. Abbildung 4-02), der Hybridisierungen der C-Atome am Fulvenhenkel und die Partiaalladungen an den Atomen kann die bisher angenommene Bindungssituation bestätigt werden. Betrachtungen der Komplexe mit der AIM-Methode (Atoms in Molecules) können zu keiner eindeutigen Aussage kommen, da die Methode hier keine realistischen Einschätzungen macht.

Die Umsetzung von Chinonen mit Titanocenkationen führt zur Ausbildung zweikerniger chinoidverbrückter Verbindungen. Abbildung 4-02 stellt die zwei beobachteten Komplexbildungsreaktionen vor in denen die Verbindungen **51** und **52** gebildet wurden.



**Abb. 4-03:** Reaktionsabläufe zur Komplexbildungsreaktion von Titanocenkationen mit den Liganden Anthrachinon und Durochinon.

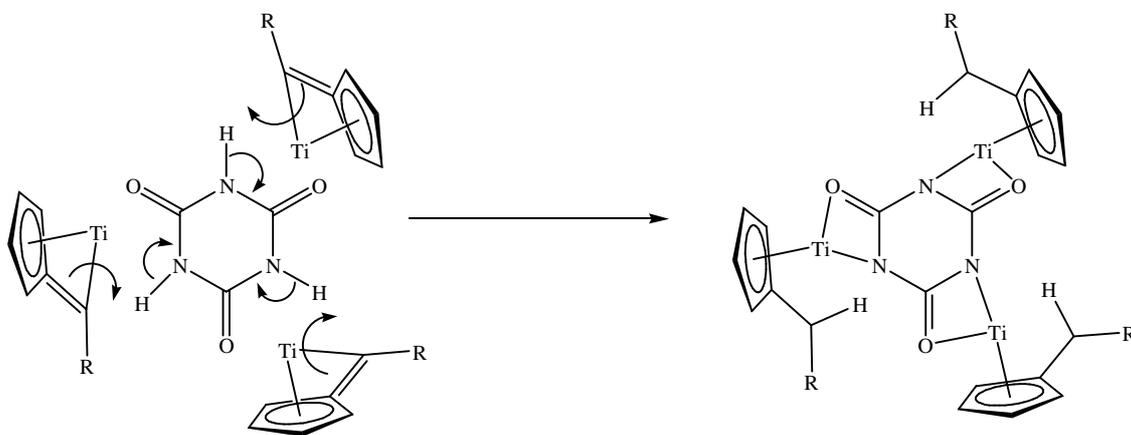
Diese Reaktionen stellen die ersten Komplexe von Titanocen-kationen mit Chinonen als Brückenliganden vor. Die Verbindungen konnten anhand von IR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalysen und Elementaranalysen charakterisiert werden.

Ein interessanter Aspekt ist die Art der Bindung zwischen dem Sauerstoff der Chinone, des THF-Hilfsliganden und dem Metallzentrum des Titanocenliganden. Die Frage nach dem  $\pi$ -Rückbindungsanteil zwischen Titanocen-kation und Chinon-Sauerstoff wurde mit experimentellen Daten und diversen theoretischen Untersuchungen diskutiert. Die Abwinkelung der Ti-O-C-Bindung und die Analyse der bindungsrelevanten Orbitale, gekoppelt mit einer Populationsanalyse der Komplexe zeigt, dass die Verbindungen keinen gleich ausgeprägten Rückbindungsanteil aufweisen können. Die Abwinkelung im Anthrachinonkomplex und die damit einhergehende Orbitallage schwächt die Rückbindung.

Die mit der Methode des nucleus independent chemical shift (NICS) untersuchten Ringsysteme in den Komplexen weisen einen zunehmend aromatischen Charakter auf. Das unterstützt die Annahme, dass das ungepaarte Elektron des Titanzentrums über das  $\pi$ -System der Verbindung in die Ringsysteme der Brücken transferiert wird. Konform zu der Bestimmung des Rückbildungsanteils liegt dieser Transfer in Verbindung **51** deutlich schwächer vor.

Ein rein experimentelles Teilgebiet der Arbeit stellt die Komplexierung von Titanfulvenkomplexen an Cyanursäure dar. Es werden dreikernige Komplexe (**56** und **57**) erreicht, die durch Röntgenstruktur- und Elementaranalysen charakterisiert werden konnten. In Abbildung 4-04 wird der Reaktionsablauf der Komplexierung verdeutlicht.

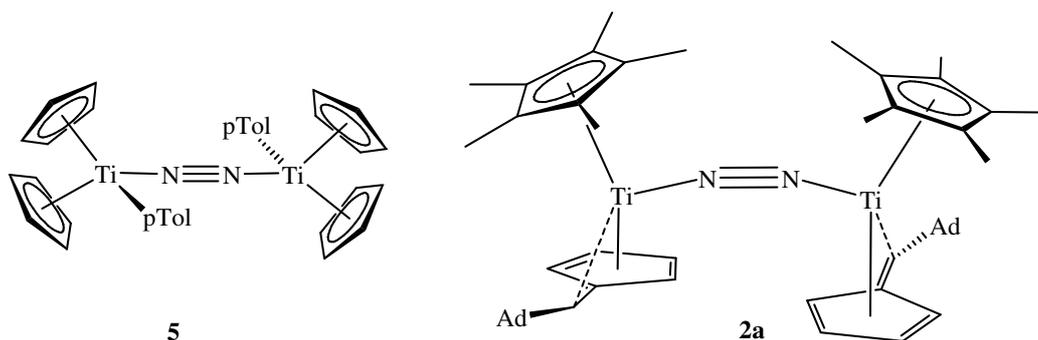
Durch den Transfer dreier Protonen der Cyanursäure an die Fulvenliganden werden die Fulvenhenkel protoniert. Dadurch verliert sich der Fulvencharakter der Liganden, was sich unter anderem in der Veränderung des Abknickwinkels am Fulvenhenkel zeigt.



**Abb. 4-04:** Reaktionsverlauf zur Komplexierung von Titanfulvenkomplexen an die Cyanursäure.

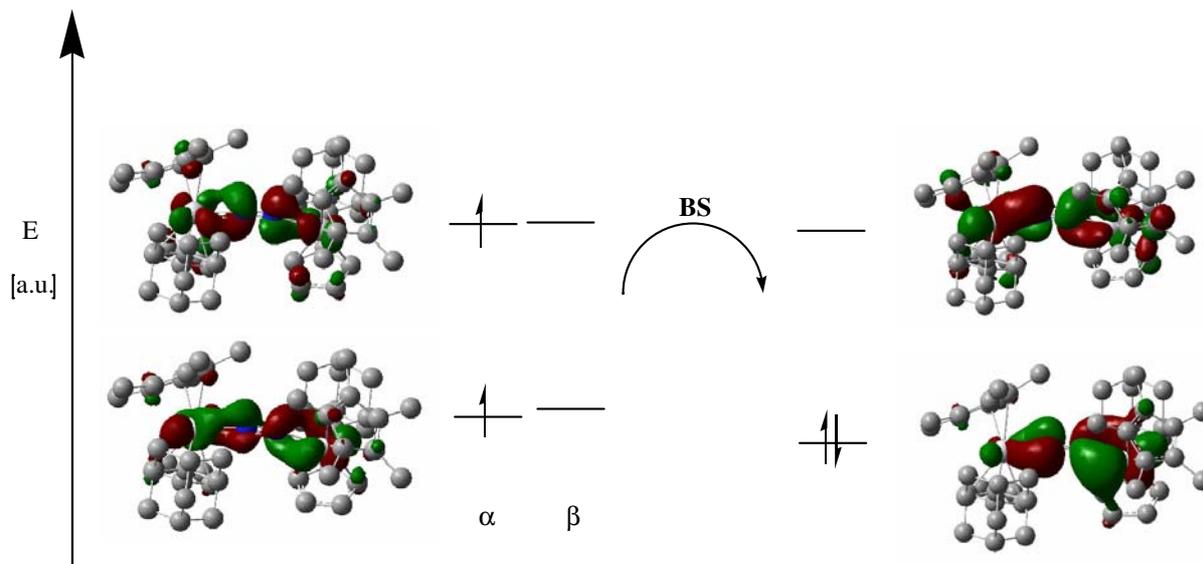
Diese Verbindungen stellen die ersten für die Analyse geeigneten dreikernigen Komplexe niedervalenter Titanverbindungen mit Cyanursäure dar, da sie in Kristallform gewonnen werden können und löslich sind.

Die theoretischen Untersuchungen zum magnetischen Kopplungsverhalten von  $\mu$ -N<sub>2</sub>-Titanocen- bzw. Titanfulvenkomplexen können durch die Diskussion der absoluten Werte eine aussagekräftige Beschreibung der Vorgänge abliefern. Untersucht wurden die in Abbildung 4-04 gezeigten Verbindungen **5** und **2a**.



**Abb. 4-05:** Zur Untersuchung der magnetischen Kopplungseigenschaften berechnete Komplexe.

Die Methode der broken-symmetry-Annäherung (BS) bestimmt für beide Komplexe eine anti-ferromagnetische Kopplung, wobei sie für den Komplex **2a** schwächer ausgebildet ist. Der Grund dafür liegt in der Geometrie, was durch die theoretische Betrachtung der Orbitale beschrieben werden kann. Die Liganden von **5** liegen in einer koplanaren Anordnung vor. Dadurch ist eine Orbitalüberlappung zwischen Titanatomen und dem Brückenliganden begünstigt und eine Kopplung kann stattfinden. Da in Verbindung **2a** die Liganden leicht verdreht zueinander angeordnet sind, ist die Wechselwirkung der Orbitale abgeschwächt. Damit verringert sich auch die Stärke der magnetischen Kopplung.



**Abb. 4-06:** Beispiel an Verbindung **2a** für die Betrachtung der Orbitale und deren Eigenwerte zur Analyse der bestimmten Kopplungskonstanten  $J$ .

Die theoretische Untersuchung der Gesamtspinnmomente  $\langle S^2 \rangle$  zeigt eine Spinkontamination in den Bus-Rechnungen für die Verbindung **2a**. Durch die daraus folgende Fehleinschätzung der Spindichten verringert den Wert der Kopplungskonstante  $J$  um einen weiteren Faktor. Diese Auswirkung ist aber nicht signifikant.

Insgesamt sei gesagt, dass die theoretischen Methoden für die hier untersuchten Titanverbindungen ein recht gutes Gesamtbild liefern können. Die Berechnungen der Geometrien auf verschiedenen Niveaus liefern nahezu experimentelle Werte. Durch die Untersuchungen der Fulvenkomplexe kann die Diskussion der Bindungssituation gestützt und gefestigt werden. Anhand von Orbitalanalysen können viele Vorgänge verdeutlicht werden. Da die Ergebnisse auf diesem Gebiet früheren Erkenntnissen entsprechen kann auch hier von einer guten Aussagekraft der Methode gesprochen werden.

Die Untersuchungen der magnetischen Kopplungen bieten einen relativ guten ersten Einblick in die angenommenen Vorgänge. Hier wäre es noch möglich, tieferen Einblick zu nehmen, indem man die Methodik erweitert und verbessert.

Die Komplexe der Cyanursäure bieten noch viele Möglichkeiten zu weiterführenden Betrachtungen. Folgechemie und eine intensivere Untersuchung der Eigenschaften der Verbindungen bieten sich hier an.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Besondere Arbeitstechniken

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser vorgenommen. Als Atmosphäre wurde Stickstoff in einem Überdruck von 200 mbar verwendet. Glasapparaturen wurden nach dem Ausheizen mit Stickstoff gespült, das Auswiegen und abfüllen fester Substanzen fand in Handschuhboxen (Argon-Atmosphäre) statt. Flüssige Substanzen wurden mit geeigneten Kanülen und Septen umgefüllt. Getrocknet wurden sie über Natrium/Kalium, anschließend wurden sie mit Stickstoff gesättigt. Chlorierte Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid getrocknet.

Ausgangschemikalien, sofern nicht nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert, wurden über den Chemikalienhandel bezogen.

### 5.2 Verwendete Geräte und Analysemethoden

#### NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren (NMR) von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Messungen wurden auf einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* oder einem *Bruker 300 AVANCE Spektrometer* aufgenommen. Als interner Standard wurden die Restprotonensignale oder die Kohlenstoffsignale der jeweiligen Lösungsmittel verwendet. Die Verschiebungen gegen TMS wurden in ppm angegeben ( $\delta=0$  ppm). Zur Charakterisierung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett.

Sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in abgeschmolzenen NMR-Rohren vermessen.

### Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem *Finnigan-MAT 98* mit dem Steuerungs- und Datenbearbeitungsprogramm *ICIS 8.03* aufgenommen. Proben wurden sowohl als Feststoff als auch in gelöster Form zugeführt.

### IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem *BIO-RAD FTS-7 Spektrometer* mit dem Wellenzahlenbereich 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  vermessen. Die gemessenen Substanzen lagen als KBr-Presslinge vor. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: S = stark, m = mittel, w = schwach.

### Röntgenstrukturanalyse

Die für die Strukturbestimmung benötigten Einkristalle wurden in Markröhrchen eingeschlossen. Die Messung der Reflexintensitäten und die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden mit einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  ppm) als Röntgenquelle durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97), die Verfeinerung gegen  $F^2$ .

Im Anhang befinden sich die Angaben zur Messung und Strukturlösung der jeweiligen Verbindung.

### Schmelzpunktbestimmung

Mithilfe des Gerätes „Mel-Temp“ der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge wurden die Schmelzpunkte der untersuchten Verbindungen bestimmt. Alle Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt, die in Handschuhboxen abgefüllt und anschließend abgeschmolzen wurden.

### Elementaranalyse

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

---

## 5.3 Präparativer Teil

### 5.3.1 Ausgangsverbindungen

#### Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiM}_3)_2\}$

Die Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiM}_3)_2\}$  verläuft über die Reduktion von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen.

Literatur: V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchov, V. B. Shur, M. E. Volpin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 476, 197.

---

#### Darstellung von **2**

Die Verbindungen **2a** (R = di-*p*-Tol) und **2b** (R = Ad) werden durch die Reduktion von  $\text{Cp}^*\text{-TiCl}_3$  mit Natriumamalgam in Anwesenheit von Adamantylfulven oder di-*p*-Tolylfulven synthetisiert. Nach Abfiltrieren des sich gebildeten NaCl wird aus Hexan umkristallisiert.

Literatur: A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, 6, 1003.

---

#### Darstellung von **48**

Das Kation  $[\text{Cp}_2\text{Ti}][\text{BPh}_4] \cdot 2\text{THF}$  wird durch die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiM}_3)_2\}$  mit Anilliniumtetraphenylborat dargestellt.

Literatur: A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1996**, 520, 241.

---

**Darstellung von 49**

In einer mehrstufigen Synthese über Grignardreaktion und Reduktion wird das  $[\text{Cp}^*]_2\text{Ti}[\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  dargestellt.

## Literatur:

- (a) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6650,
  - (b) J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. v. Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics*; **1987**; *6*; 1004,
  - (c) M. J. Bouwkamp, *PhD Thesis, Rijksuniversiteit Groningen*, **2004**, 1-125.
- 

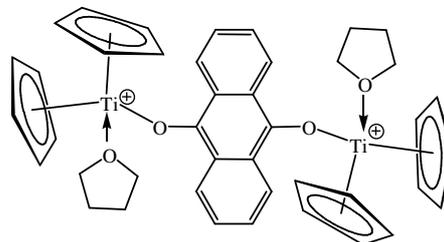
Anthrachinon, Durochinon, und Cyanursäure wurden über den Chemikalienhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

---

### 5.3.2 Umsetzungen niedervalenter Titanverbindungen mit Chinonen und der Cyanursäure.

#### Darstellung von 51

32,46 mg (0,16 mmol) Anthrachinon werden in 10 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 200 mg (0,31 mmol) **48** in THF wird per Spritze zugetropft. Die Reaktions-



lösung färbt sich sofort tiefrot. Nach 12 h wird die Lösung mit Cyclohexan überschichtet, wobei sich **51** in Form von schwarzroten Kristallen abscheidet. Nach 24 h kann die Lösung abfiltriert und der Niederschlag mit Cyclohexan gewaschen werden. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 38 %

Schmelzpunkt: 360°C

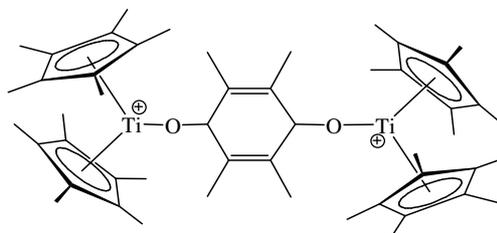
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055$  (s), 2963 (s), 1359 (s), 1261 (s), 1081 (w), 1030 (w), 802 (s), 733(s), 705 (s) 611 (s)  $\text{cm}^{-1}$

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

C, H-Analyse:	$\text{C}_{90}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{O}_4\text{Ti}_2$	%	ber.:	C 80,25	H 6,29;
			gef.:	C 78,93	H 6,31

#### Darstellung von 52

Analog zu der Darstellung von **51** wird eine Suspension von 57,86 mg (0,35 mmol) Durochinon in 10 ml THF vorgelegt, zu der 500 mg (0,71 mmol) des Komplexes **49** in 10 ml THF Mithilfe einer



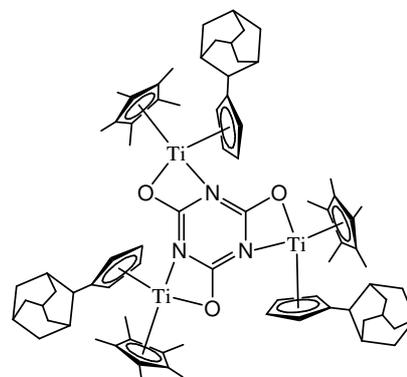
Spritze zugetropft wird. Nach 12 h rühren hat sich das Durochinon komplett gelöst und die Reaktionslösung hat sich dunkelrot gefärbt. Durch das Überschichten der Reaktionslösung mit Cyclohexan scheiden sich die Kristalle des Produktes **52** ab. Nach 24 h wird die Lösung abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Auch diese Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 26 %  
 Schmelzpunkt: 310°C (Zersetzung)  
 IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (s), 01590 (s), 01431 (s), 01351 (s), 1261 (s), 1169 (s), 1074 (s),  
 1015 (s), 817 (w), 734 (s), 703 (s), 638 (s) cm<sup>-1</sup>  
 MS (EI, 70 eV): m/z(%): -

### Darstellung von 56

300 mg (0,38 mmol) **2a** und 16,34 mg (0,13 mmol) Cyanursäure werden in 25 ml Toluol gelöst und 24 h gerührt. Die Reaktionslösung ändert ihre Farbe von einem intensiven blau zu einem schwachen braungrün. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Niederschlag in Hexan umkristallisiert. Das **56** wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

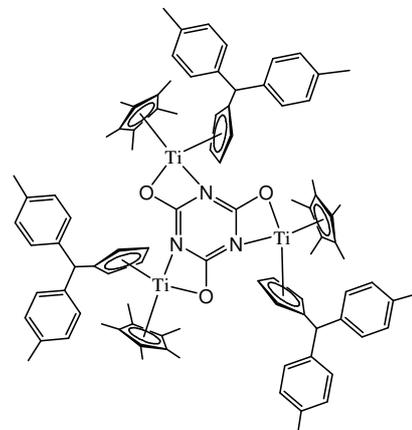


Kristalle, die sich aus einer gesättigten Lösung des Produktes in Hexan abscheiden, sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 35%  
 Schmelzpunkt: 190 °C (Zersetzung)  
 MS (EI, 70 eV): m/z(%): -  
 C, H, N-Analyse: C<sub>78</sub>H<sub>102</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub> % ber.: C 73,58 H 8,07 N 2,37;  
 gef.: C 73,58 H 8,07 N 2,37

**Darstellung von 57**

300 mg (0,329 mmol) der Verbindung **2b** und 14,15 g (0,11 mmol) Cyanursäure werden in Toluol gelöst und 36 h gerührt. Die Reaktionslösung ändert Ihre Farbe von dunkelgrün zu einem blassen braungrün. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt **57** durch Umkristallisieren in Hexan gewonnen. Nach dem Abfiltrieren der Lösung wird mit Hexan gewaschen und der Filterkuchen im Vakuum getrocknet.



Aus einer gesättigten Lösung des Produktes in Hexan können Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Ausbeute: 6%

Schmelzpunkt: 245 °C

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

C, H, N-Analyse:	$C_{93}H_{102}N_3O_3Ti_3$	%	ber.:	C 76,85	H 7,07,	N 2,89;
			gef.:	C 73,18	H 7,24	N 3,08

## 6 Kristallographischer Anhang

**Tabelle 6-01** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturauflösung von **51**

Summenformel	C <sub>106</sub> H <sub>116</sub> B <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ti <sub>2</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1635,41	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,60 x 0,05 x 0,03	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13,3818(14)	α = 90
	b = 20,0603(19)	β = 104,539(12)
	c = 16,5629(17)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4303,8(8)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,262	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,246	
F(000)	1740	
gemessener Θ-Bereich [°]	2,40 bis 26,01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	35348	
Unabhängige Reflexe	7925 [R(int) = 0,2513]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2497	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0,9927 ; 0,8666	
Verwendete Daten/ restraints/ Parameterzahl	7925 / 0 / 466	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0,739	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0,0615, wR2 = 0,0949	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,2079, wR2 = 0,1298	
Restelektronendichte (max.; min.)[e.Å <sup>-3</sup> ]	0,413 ; -0,251	

**Tabelle 6-02** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturauflösung von **52**

Summenformel	C <sub>106</sub> H <sub>128</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1583,50	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1,09 x 0,12 x 0,08	
Kristallsystem, Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12,5711(6)	α = 90
	b = 27,7224(14)	β = 90,155(5)
	c = 14,0670(6)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4371,8(4)	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,203	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0,236	
F(000)	1700	
gemessener Θ-Bereich [°]	2,17 bis 26,11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	38530	
Unabhängige Reflexe	8217 [R(int) = 0,1635]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4079	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max.; min.)	0,9814 ; 0,7829	
Verwendete Daten/ restraints/ Parameterzahl	8217 / 14 / 501	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0,920	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0,0864, wR2 = 0,1789	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1552, wR2 = 0,2071	
Restelektronendichte (max.; min.)[e.Å <sup>-3</sup> ]	0,616 ; -0,542	

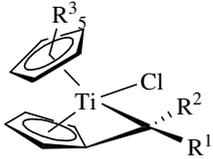
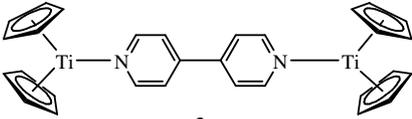
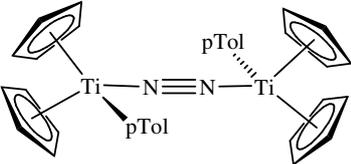
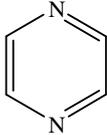
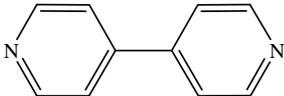
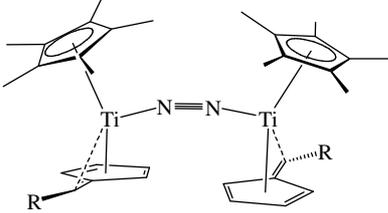
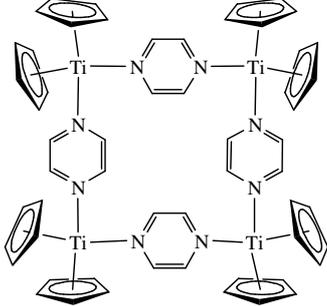
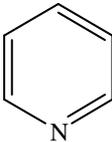
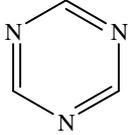
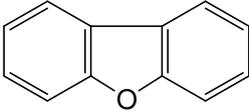
**Tabelle 6-03** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturauflösung von **56**

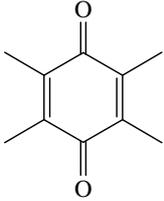
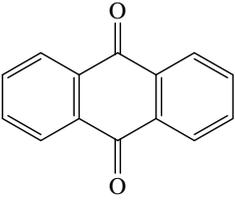
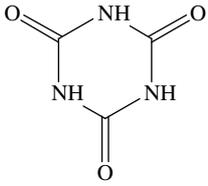
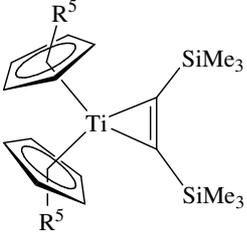
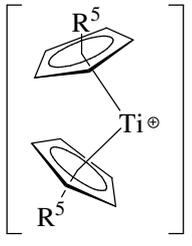
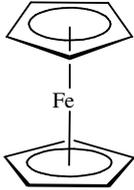
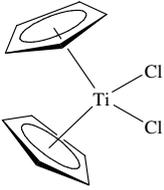
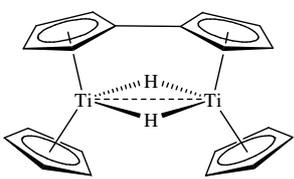
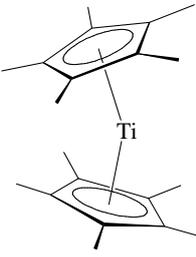
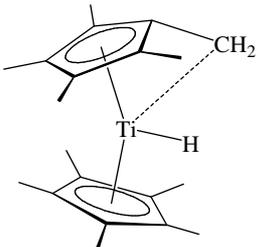
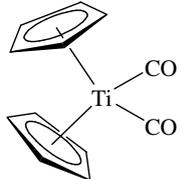
Summenformel	$C_{81}H_{108}N_3O_3Ti_3$
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	1315,40
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0,25 x 0,14 x 0,08
Kristallsystem, Raumgruppe	R-3
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}, ^\circ$ ]	a = 21,4241(9) $\alpha = 90$ b = 21,2421(9) $\beta = 90$ c = 27,2902(14) $\gamma = 120$
Z	6
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	10847,8(9)
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1,208
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0,373
F(000)	4230
gemessener $\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	2,65 bis 26,05
Anzahl der gemessenen Reflexe	30422
Unabhängige Reflexe	4737 [R(int) = 0,1698]
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2096
Absorptionskorrektur	keine
Transmission (max.; min.)	0,9708 ; 0,9126
Verwendete Daten/ restraints/ Parameterzahl	4737 / 0 / 271
Goodness-of-fit an $F^2$	0,863
Endgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,0857, wR2 = 0,1948
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1745, wR2 = 0,2347
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	1,167 ; -0,411

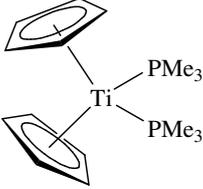
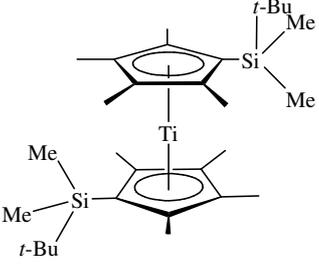
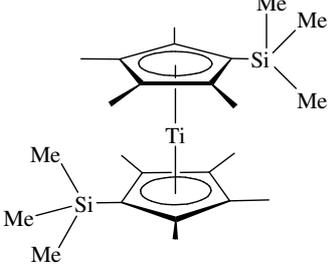
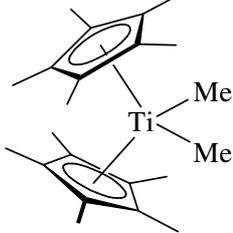
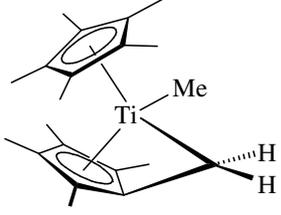
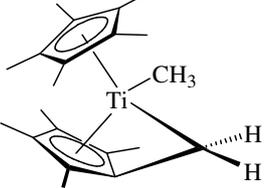
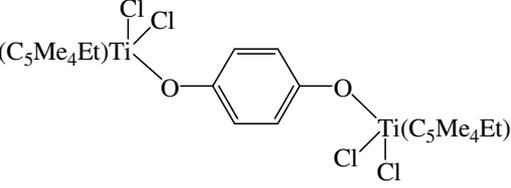
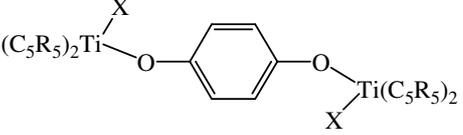
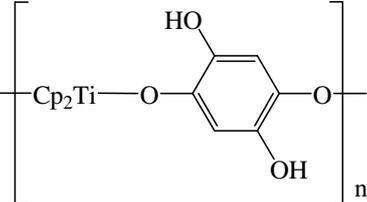
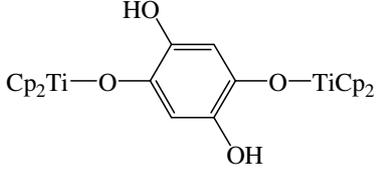
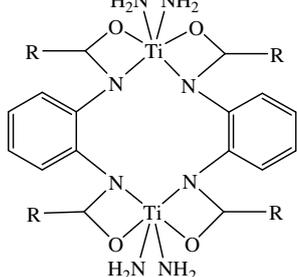
**Tabelle 6-04** Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturauflösung von **57**

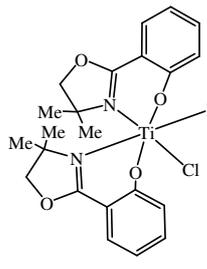
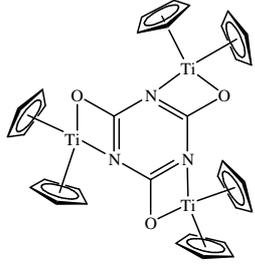
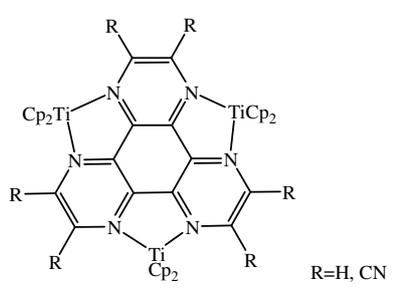
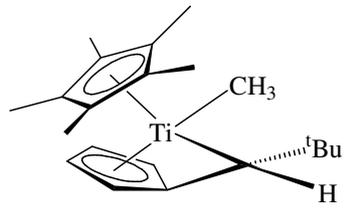
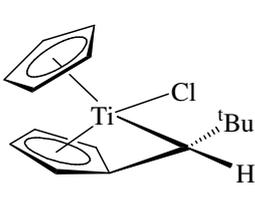
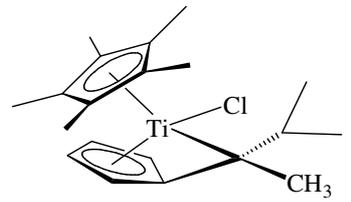
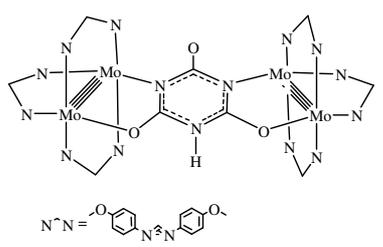
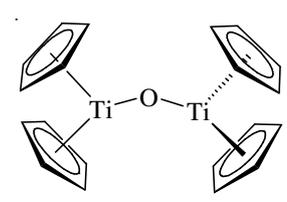
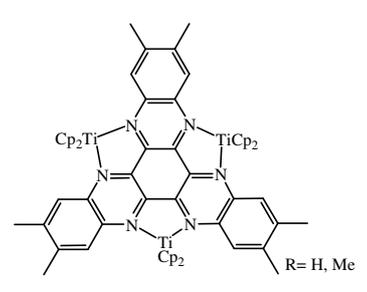
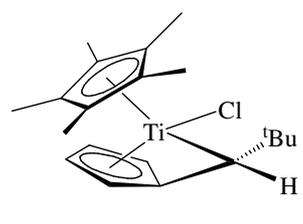
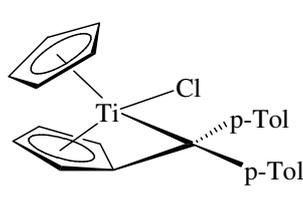
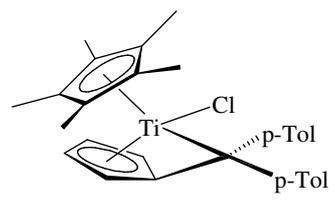
Summenformel	$C_{101}H_{118}N_3O_3Ti_3$
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	1597,68
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0,40 x 0,23 x 0,10
Kristallsystem, Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}, ^\circ$ ]	a = 12,9698(8) $\alpha = 83,982(7)$ b = 16,1271(7) $\beta = 88,098(7)$ c = 21,2350(13) $\gamma = 81,545(6)$
Z	2
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	4368,4(4)
Berechnete Dichte [ $g\ cm^{-3}$ ]	1,215
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0,322
F(000)	1702
gemessener $\Theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	2,05 bis 25,94
Anzahl der gemessenen Reflexe	53405
Unabhängige Reflexe	15806 [R(int) = 0,1452]
Beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	5910
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max.; min.)	0,9685 ; 0,8819
Verwendete Daten/ restraints/ Parameterzahl	15806 / 0 / 806
Goodness-of-fit an $F^2$	0,798
Endgültige R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,0689, wR2 = 0,1498
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0,1812, wR2 = 0,1846
Restelektronendichte (max.; min.) [ $e.\text{\AA}^{-3}$ ]	0,553 ; -0,768

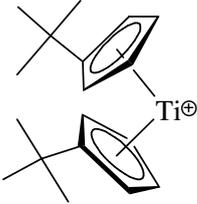
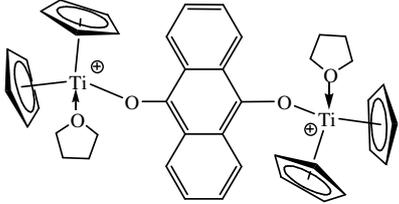
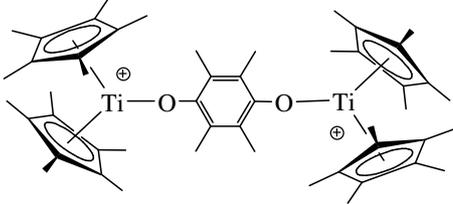
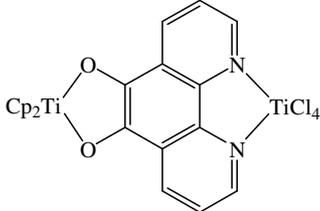
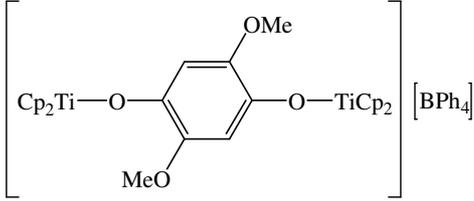
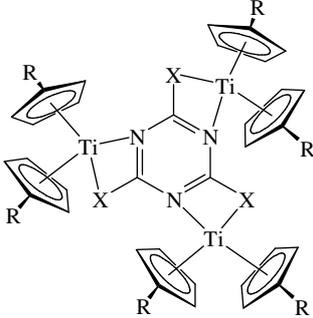
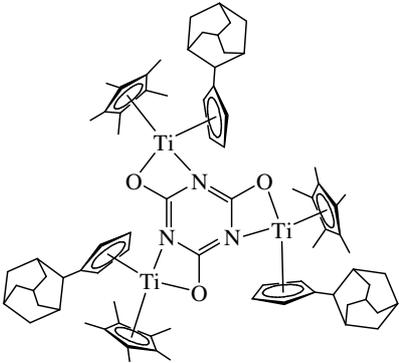
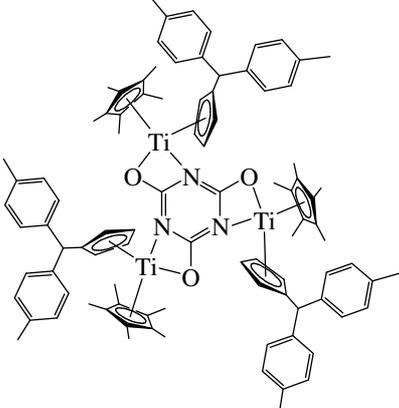
## 7 Legende der nummerierten Verbindungen

1	
3	
5	
7	
9	
2	 <p>R = Ad, di-<i>p</i>-Tol</p>
4	
6	
8	
10	

11		12	
13		14	
15	 <p style="text-align: center;">R=H, CH<sub>3</sub></p>	16	 <p style="text-align: center;">R = H, Me</p>
17		18	
19		20	
21		22	

<p>23</p>		<p>24</p>	
<p>25</p>		<p>26</p>	
<p>27</p>		<p>28</p>	
<p>29</p>	<p><math>(\text{Bu}_3^t \text{CO})_3 \text{CeO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCe}(\text{OC}^t \text{Bu}_3)_3</math></p> 	<p>30</p>	
<p>31</p>	<p><math>(\text{C}_5\text{R}_5)_2 \text{Ti} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{Ti}(\text{C}_5\text{R}_5)_2</math></p> <p><math>\text{R}_5 = \text{Me}_5, \text{H}_4\text{SiMe}_3</math></p> <p><math>\text{X} = \text{Cl}, \text{F}</math></p> 	<p>32</p>	
<p>33</p>		<p>34</p>	

<p>35/ 36</p>	
<p>38</p>	
<p>40</p>	 <p>R = H, CN</p>
<p>42</p>	
<p>44</p>	
<p>46</p>	
<p>37</p>	 <p><math>N-N = \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N-N-O-C}_6\text{H}_4\text{-O}</math></p>
<p>39</p>	
<p>41</p>	 <p>R = H, Me</p>
<p>43</p>	
<p>45</p>	
<p>47</p>	

48		49	
50		51	
52		53	
54		55	 <p style="text-align: right;">X = S, O R = Me, H</p>
56		57	

## 8 Literatur

---

- [1] (a) R. R. Schrock, *Chem. Commun.*, **2003**, 2389; (b) R. Baumann, W. M. Stumpf, M. W. Davis, L.-C. Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7822; (c) S. Gambarotta, J. Scott, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 5412; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5293; (d) S. Gambarotta, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *500*, 117; (e) J. M. deWolf, R. Blaauw, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. Gyepes, V. Varga, K. Mach, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4977; (f) T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14688; (g) T. E. Hanna, I. Keresztes, E. Lobkovsky, W. H. Bernskoetter, P. J. Chirik, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3448; (h) W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, J. W. Ziller, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1115; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 1081; (i) W. J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10; (j) B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 385; (k) J. D. Cohen, M. D. Fryzuk, T. M. Loehr, M. Mylvaganam, S. J. Rettig, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 112.
- [2] S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 353.
- [3] (a) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 717; (b) G. Frenking, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *635*, 9.
- [4] J. Stroot, *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2001**.
- [5] A. Scherer, *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2005**.
- [6] J. D. Zeinstra, J. H. Teuben, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *170*, 39.
- [7] (a) D. Ellis, D. Guenzburger, *Adv. Quant. Chem.*, **1999**, *34*, 51; (b) V. Barone, *Rec. Adv. Comput. Chem.*, **1995**, *1*, 287.
- [8] S. Kraft, *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2004**.
- [9] (a) Z. Zhang, L. L. Schafer, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 4733; (b) C. Li, R. K. Thomson, B. Gillon, B. O. Patrick, L. L. Schafer, *Chem. Commun.*, **2003**, *19*, 2462; (c) R. K. Thomson, F. E. Zahariev, Z. Zhang, B. O. Patrick, Y. A. Wang, L. L. Schafer, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8680; (d) R. K. Thomson, J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4069; (e) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 355.
- [10] (a) Ruch, E.; Fischer, E. O. *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 676; (b) Fischer, E. O. *Angew. Chem.* **1952**, *22*, 620; (c) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281; (d) Wilkinson, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273.

- 
- [11] G. Wilkinson, P. L. Paulson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011.
- [12] P. Jutzi, F. Edelmann, J. E. Bercaw, R. Beckhaus, E. Negishi, P. Royo, J. Okuda, R. L. Halterman, C. Janiak, A. H. Hoveyda, A. Togni, *Manners in Metallocenes* (Eds.: R. L. Halterman, A. Togni), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [13] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5087.
- [14] M. Bochmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II; Titanium Complexes in Oxidation States +2 and +3* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Elsevier Science Ltd, Oxford, **1995**, Band 4.
- [15] A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedeman, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1003 und Zitate darin.
- [16] D. Cozak, M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.*, **1986**, 74, 53.
- [17] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1729.
- [18] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 263.
- [19] (a) P.B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10267;  
(b) M. H. Horáček, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Štěpnicka, M. Polášek, K. Mach, *Organometallics*, **1999**, 18, 3572.
- [20] R. Beckhaus in *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications* (Eds.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [21] J. Thiele, *Chem. Ber.*, **1900**, 33, 666-673.
- [22] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 22, 632.
- [23] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 1219.
- [24] G. A. Lunistra, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3361.
- [25] C. McDade, J.C. Green, J. E Bercaw, *Organometallics*, **1992**, 1,1629.
- [26] G. A. Luinistra, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1992**, 11, 1793.
- [27] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 2112.
- [28] H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H.-J. Kraus, and C. Krüger, *Organometallics*, **(1983)**, 2, 1369.
- [29] J. Altman, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5654.
- [30] A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, and F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 279.

- 
- [31] H. Wadepohl, and H. Pritzkow, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 2061.
- [32] J. M. Fischer, W. E. Piers, and V. G. Jr. Young, *Organometallics*, **1996**, 15, 2410.
- [33] G. A. Luinistra, P. H. P. Brinkmann, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 125-131.
- [34] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 135; A. I. Meyers, J. R. Flisak, R. A. Altken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5446.
- [35] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [36] I. N. Levine, *Quantum Chemistry, Third Edition*, Allyn and Bacon, Inc., Boston London Sydney, Toronto, **1983**.
- [37] E. Berssen, *Diplomarbeit, Universität Oldenburg*, **2002**.
- [38] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1998**.
- [39] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.*, **1990**, 21, 255.
- [40] (a) M. E. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods, Vol. 1*, (Ed.: D. P. Chong), World Scientific, Singapur, **1995**; (b) M. E. Casida, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 4*, (Ed.: J. M. Seminario), Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [41] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4439.
- [42] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 8218.
- [43] (a) C. Jamorski, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 5134; (b) M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 1212; (c) M. Petersilka, E. K. U. Gross, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **1996**, 30, 181.
- [44] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454.
- [45] *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation* (Ed.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**.
- [46] W. Spaether, K. Kläß, G. Erker, F. Zippel, R. Fröhlich, *Chem. Eru. J.*, **1998**, 4, 1411.
- [47] S. Collins, B. K. Koene, R. Ramachandran., N. J. Taylor, *Organometallics*, **1991**, 10, 2092; Y. Hong, B. K. Kunz, S. Collins, *Organometallics*, **1993**, 12, 964.
- [48] Y. Hong, D. J. Norris, S. J. Collins, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3591.
- [49] D. A. Evans, M. T. Bilodeau, T. C. Somers, J. Clardy, D. Cherry, Y. Kato, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5750.

- 
- [50] S. Collins, D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5460.
- [51] (a) M. D. Curtis, S. Thanedar, W. M. Butler, *Organometallics* **1984**, *3*, 1855; C. P. Gibson, D. S. Bem, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 23; (b) P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4892; (c) R. Beckhaus, I. Straub, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 155; (d) P. Veya, P. G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4101.
- [52] R. D. Adams, G. Chen, L. Chen, W. Wu, J. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9406.
- [53] (a) S. Gambrotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **1985**, 654; (b) S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6278; (c) J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1664; (d) L. Clawson, S. L. Buchwald, R. L. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5733; (e) K. J. Covert, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4565.
- [54] R. Beckhaus, J. Oster, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, *621*, 359 und Zitate darin.
- [55] (a) U. Thewalt, G. Schlußner, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 559; (b) U. Thewalt, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *127*, 169.
- [56] (a) J. Gindl, F.-Q. Liu, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5711; (b) T. Carofiglio, C. Floriani, A. Sgamellotti, M. Rosi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1081; (c) G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *224*, 29; (d) G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics*, **1986**, *5*, 668.
- [57] (a) L. M. Babcock, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2003; (b) M. L. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, *11*, 858, (c) S. G. Blanco, M. P. Gomez Sal, S. Martinez Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1572.
- [58] (a) A. Künzel, M. Dolokow, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, I. Usón, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 913; (b) F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, V. Passarelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2891.
- [59] J. E. McMurry, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1513.
- [60] M. J. Bouwkamp, *PhD Thesis, Rijksuniversiteit Groningen*, **2004**.
- [61] A. Sen, H. A. Stecher, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 473.
- [62] M. Bochmann, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Ed., **1995**, *Band 4*, 230.
- [63] M. Schmittel, R. Söllner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 515.

- 
- [64] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Reviews*, **2005**, *105*, 3842.
- [65] H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.*; **1968**; *90*, 811.
- [66] H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1991.
- [67] H. J. Dauben, Jr.; J. D. Wilson, J. L. Laity, *Diamagnetic Susceptibility Exaltation as Criterion of Aromaticity*. in *Nonbenzenoid Aromatics*; J. P. Snyder, Ed.; Academic Press: New York, **1971**; *Band 2*.
- [68] M. Balci, M. L. McKee, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1246.
- [69] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. V. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6317.
- [70] P. v. R. Schleyer, B. Kiran, D. V. Simion, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 510.
- [71] A. Stanger, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2745; A. Stanger, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 883.
- [72] M. L. Kuznetsov, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, A. A. Nazarov, V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chim Acta.*, **2003**, *350*, 245.
- [73] (a) F. A. Cotton, J. P. Donahue, C. A. Murillo, L. M. Perez, R. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8900; (b) W. Chen, F. Liu, T. Nishioka, K. Matsumoto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* 4234; (c) K. Matsumoto, Y. Nagai, J. Matsunami, K. Mizuno, T. Abe, R. Somazawa, J. Kinoshita, H. Shimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2900; (d) K. Matsumoto, J. Matsunami, K. Mizuno, H. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8959; (e) A. Dolmella, F. P. Intini, C. Pacifico, G. Padovano, G. Natile, *Polyhedron* **2002**, *21*, 275; (f) M. C. Barral, I. de la Fuente, R. Jiménez-Aparicio, J. L. Priego, M. R. Torres, F. A. Urbanos, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2537; (g) W. Henderson, A. G. Oliver, C. E. F. Rickard, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *307*, 144.
- [74] (a) W. Henderson, A. G. Oliver, B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 84; (b) W. Henderson, M. Sabat, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1663.
- [75] (a) B. Clare, M. Sarker, R. Shoemaker, J. R. Hagadorn, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1159; (b) B. Huang, T. Yu, Y. Huang, B. Ko, C. Lin, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2987.
- [76] G. R. Giesbrecht, A. Shafie, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6069.
- [77] P. G. Cozzi, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2921 und enthaltene Zitate.
- [78] K. Weiss, U. Schubert, R. R. Schrock, *Organometallics*, **1986**, *5*, 397; J. Ruiz, M.

- 
- Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 11, 762; M. Vivanco, J. Ruiz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzolii, *Organometallics*, **1993**, 12, 1802.
- [79] W. Nugent, T. V. Rajanbabu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 986.
- [80] R. K. J. Bott, M. Hammond, P. N. Horton, S. J. Lancaster, M. Bochmann, P. Scott, *Dalton Trans.*, **2005**, 22, 3611.
- [81] P. Giorgio, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1995**, 20, 2557.
- [82] P. Arndt, C. Lefebvre, R. Kempe, A. Tillack, U. Rosenthal, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 1281.
- [83] F.A. Cotton, J. P. Donahue, C. A. Murillo, L. M. Pérez, R. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8900.
- [84] G. B. Seifer, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2002**, 28, 301.
- [85] (a) B. F. Fieselmann, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1841; (b) L. C. Francesconi, D. R. Corbin, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 3074; (c) D. R. Corbin, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 3069; (d) D. R. Corbin, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2084.
- [86] B. Honold, U. Thewalt, M. Herberhold, H. G. Alt, L. B. Kool, M. D. Rausch, *JOMC*, **1986**, 314, 105.
- [87] W. W. Lukens, R. A. Anderson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3440.
- [88] Q. Ren, Z. Chen, J. Ren, H. Wie, W. Feng, L. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 6161.
- [89] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1278.
- [90] I. Piglosiewicz, *Dissertation, Universität Oldenburg*, **2007**.
- [91] M. Shatruk, A. Chouai, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, *Dalton Trans.*, **2005**, 1897.
- [92] S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 754.
- [93] T. J. Rutherford, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3580.
- [94] D. M. D'Alessandro, M. S. Davies, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **2006**, 28, 1656.
- [95] A. Masschelein, A. Kirsch-De Mesmaeker, C. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 129, L13.
- [96] P. Didier, L. Jacquet, A. Kirsch-De Mesmaeker, R. Hueber, A. Van Dorsselaer, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4803.
- [97] J. E. Green, *Mater. Chem.*, **2001**, 11, 37.
- [98] E. Bordas, R. Caballero, C. de Graaf, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys.*, **2005**, 309, 259.

- 
- [99] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 5737.
- [100] L. Noodleman, E. R. Davidson, *Chem. Phys.*, **1986**, *109*, 131.
- [101] I. Ciofini, C. A. Daul, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *238-239*, 187.
- [102] P. O. Lowdin, *Phys. Rev.*, **1955**, *97*, 1095.
- [103] R. K. Nesbet, *Ann. Phys.*, **1958**, *97*, 397; K. P. Nesbet, *Ann. Phys.*, **1958**, *4*, 87.
- [104] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A*, **1961**, *3*, 397; R. K. Nesbet, *Phys. Rev.*, **1964**, *135*, 460.
- [105] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, New York, **1957**.
- [106] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3683.
- [107] E. Ruiz, J. Cano, S. Alemany, P. Alvarez, *J. Comput. Chem.*, **1999**, *20*, 1391.
- [108] A. Rodriguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem.-Eur. J.*, **2001**, *7*, 627.
- [109] *Gaussian 98, Revision A.9*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [110] *Gaussian 03, Revision C.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanay-

- 
- akkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [111] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1998**.
- [112] C. C. J. Roothan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69.
- [113] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys. A*, **1993**, 98, 5648; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [114] (a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257; (b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 879; M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. S. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654.
- [115] (a) W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, 74, 1245; (b) M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.* **1991**, 1265.
- [116] J. Stroot, A. Lützen, M. Friedemann, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 797-802.
- [117] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, University of Oxford Press, Oxford, **1990**.
- [118] A. Scherer, *Diplomarbeit, Universität Oldenburg*, **2001**.
- [119] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, and A. Spannenberg, *Organometallics*, **2003**, 22, 884.
- [120] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1609, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2004**, 43, 1583.
- [121] M. W. Bouwkamp, J. de Wolf, I. d. Hierro Morales, J. Gercama, A. Meetsma, S. I. Troyanov, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12956.
- [122] A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 520, 241-244.
- [123] C. Floriani, R. Henzi, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 2640.
- [124] F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pampaloni, V. Passarelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4389.
- [125] Y. Sun, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **1997**, 16, 2509-2513.
- [126] Q. Ren, Z. Chen, J. Ren, H. Wie, W. Feng, L. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 6161.
- [127] B. Honold, U. Thewald, M. Herberhold, H. G. Alt, L. B. Kool, M. D. Rausch, *J. Orga-*

- 
- nomet. Chem.*, **1986**, 314, 105.
- [128] S. Sinnecker, F. Nesse, L. Noodleman, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2613.
- [129] M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, *J. Phys. Chem A*, **2006**, 110, 13332.
- [130] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3683.
- [131] A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 627.
- [132] D. Young, *Computational Chemistry, A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, Wiley, New York, **2001**.
- [133] C. Blanchet-Boiteux, J.-M. Mouesca, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 2091.
- [134] J.-M. Mouesca, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 10505.

---

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

---

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

**Zeitschriften:**

R. Koch, E. Bölter, J. Stroot, R. Beckhaus: Theoretical Studies on Titanium Pentafulvene Complexes., *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 4539.

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Eva Bölter, geb. Berssen  
Geburtsdatum/-ort: 11.12.1975 in Friesoythe  
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder (1 Sohn, geb. 21.03.2002; 1 Tochter, geb. 23.06.2005)

### Schulausbildung:

08.1982-07.1986: Grundschule Sedelsberg  
09.1986-07.1988: Orientierungsstufe Schulzentrum Saterland, Ramsloh  
08.1988-07.1992: Realschule Schulzentrum Saterland, Ramsloh  
08.0992-05.1995: Albertus-Magnus Gymnasium, Friesoythe

### freiwilliger Dienst:

08.1995-07.1996: freiwilliges soziales Jahr, heilpädagogischen Kindergarten Altenoythe

### Hochschulausbildung:

10.1996-03-2002: Chemiestudium an der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg, Vordiplom, Diplom: 01.03.2002  
01.06.2001-01.03.2002: Diplomarbeit, Thema: Untersuchungen zum Koordinationsverhalten makrozyklischer Stickstoff- und Schwefelliegahnden Elternzeit  
04.02-04.03: Promotion im Fach Chemie an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg  
seit 05.2003:

### Berufliche Tätigkeiten

05.2003-05.2005: Wissenschaftliche Angestellte der Universität Oldenburg

### sonstiges:

01.2007: Durchführung Projektwoche „Chemie mit Lebensmitteln“, Kindergarten Hesel  
03.2007: Durchführung Projektwoche „Chemie mit Lebensmitteln“, Kindergarten Neukamperfehn  
06.2007: Durchführung Projektwoche „Chemie mit Lebensmitteln“, Kindergarten Ramsloh  
10.2007: Projektunterricht „Chemie mit Lebensmitteln“, Grundschule Ramsloh  
07.2007: Verfassen der experimentellen Texte für das Kinderbuch „Kochen ist (k)eine Zauberei“, Veröffentlichung durch den Loewe-Verlag, Bindlach