



Bisazinverbrückte Titanocen(II)- und (III)komplexe

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

von

Oliver Theilmann
geboren am 13.07.1979 in Verden an der Aller

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit vom Dezember 2006 bis Juni 2009 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. T. Müller

Tag der Disputation: 10. August 2009

Danksagung

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

Herrn Prof. Dr. T. Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)* gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1118

Herrn Prof. Dr. P. Strauch danke ich für die Ausführung der ESR-Spektroskopischen Messungen an der Universität Potsdam

Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak und *Herrn Dipl.-Ing. Detlev Haase* danke ich für die Durchführung und Lösung der Röntgenstrukturanalysen. Des Weiteren danke ich *Frau Marlies Rundshagen* und *Herrn Dieter Neemeyer* für die Aufnahme der NMR-Spektren. Bei *Herrn Dipl.-Ing. Francesco Fabretti* möchte ich mich für die Ausführung der massenspektrometrischen Untersuchungen bedanken.

Frau Dipl.-Chem. Nadine Jacobs sei für die Durchführung der NIR-spektroskopischen und cyclovoltammetrischen Messungen und *Herrn Burkhard Stigge* für die Durchführung der Elementaranalysen gedankt.

Ebenso danke ich allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Beckhaus. Insbesondere möchte ich denjenigen Arbeitsgruppenmitgliedern danken, die mich im Verlaufe diese Arbeit begleitet haben, dies sind: *Thomas Janssen, Markus Jordan, Okko Frey, Annika Oslage, Thomas Jung* und *Marion Friedemann*.

Meinen Eltern danke ich für die Finanzierung meines Studiums und für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

Abkürzungen und Symbole

Azpy	Azobis(pyridin)
ber.	berechnet
[BPh ₄] ⁻	Tetraphenylborat
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen (C ₂ (TMS) ₂)
Bn	Benzylidenligand
C	Celsius
CI	chemische Ionisation
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (<i>Correlation Spectroscopy</i>)
CNDO	quantenchemische Berechnungsmethode (<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>)
cm	Zentimeter
Cp	Cyclopentadienylligand
Cp*	permethylierter Cyclopentadienylligand
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (Centroid)
CT	<i>Charge-Transfer</i>
d	Tag(e) oder Dublett (NMR)
dd	Dublett von Dublett (NMR)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DTA	Differentialthermoanalyse
E°	Standardpotenzial
E _{1/2}	Halbstufenpotenzial
E _A	anodisches Potenzial (Oxidationsvorgang)
E _K	kathodisches Potenzial (Reduktionsvorgang)
E _λ	Umkehrpotenzial
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
F	Faraday-Konstante
Fc	Ferrocenium [Cp ₂ Fe] ⁺
gef.	gefunden
G	Gauss
ΔG*	freie Aktivierungsenergie
h	Stunde(n) (<i>hour</i>)
H _{AB}	elektronische Kopplungskonstante
HAT	Hexaazatriphenylen
HATN	Hexaazatrinaphtylen
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hz	Hertz
i _{A/K}	anodischer/kathodischer Strom
IR	Infrarot
IVCT	<i>Intervalence-Charge-Transfer</i>
J	Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen (NMR)
K	Kelvin (absolute Temperatur)
K _C	Komproportionierungskonstante

koord.	koordiniert
L	Ligand (allgemein)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Multipllett (NMR)
M	Metall oder Molar
MLCT	Metall-Ligand- <i>Charge-Transfer</i>
MOF	metallorganisches Netzwerk (<i>Metall-Organic Framework</i>)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode (<i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
NIR	nahes Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellepsiod Plot</i>
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i> (NMR)
Py	Pyridyl
R	allgemeine Gaskonstante
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
S	Spinmultiplizität
SCE	gesättigte Kalomel-Elektrode (<i>Saturated Calomel Elctrode</i>)
sev.	mehrere (<i>serveral</i>)
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
<i>t</i>	tertiär oder Triplet
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TAZP	1,6,7,12-Tetraazaperylen
vgl.	vergleiche
wt%	Gewichtsprozent
xs.	im Überschuss (<i>excess</i>)
z	Anzahl der übertragenden Ladungen
Z	Formeleinheit pro Elementarzelle
δ	chemische Verschiebung
ϵ	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge (Spektroskopie) oder Umstrukturierungsenergie in gemischtvalenten Komplexen
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
μ_b	magnetisches Moment
τ_j	Radikalanionenstabilität

Zusammenfassung

Aromatische *N*-Heterocyclen erfahren im Rahmen der Koordinationschemie aufgrund ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften in der Theorie und in der Praxis eine vielseitige Anwendung.

Im Rahmen dieser Arbeit spielten diesbezüglich die Umsetzungen niedervalenter Titanverbindungen der Oxidationsstufen zwei und drei mit aromatischen *N*-Heterocyclen und anderen fluoridhaltigen Substraten, sowie die damit zusammenhängende Untersuchung der Eigenschaften der erhaltenen Titanocenverbindungen eine zentrale Rolle.

Die eingesetzten *N*-heterocyclischen Liganden waren mono- bis maximal pentazyklisch und trugen bis zu vier Stickstoffhaftatome in ihren Ringsystemen. Zudem waren die Liganden teilweise mit einer Azobrückenfunktion ausgestattet. Als weitere Substrate dienten fluoridhaltige Salze, die größtenteils als Oxidationsmittel zum Einsatz kamen. Die erhaltenen, meist multinuklearen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Titanocenverbindungen wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, spektroskopische Methoden (NMR, ESR, IR und NIR) sowie durch Massenspektrometrie und teilweise durch Cyclovoltammetrie charakterisiert bzw. untersucht.

Bei den Reaktionen von d^2 -Titanocenen mit *N*-Heterocyclen wurde insgesamt eine intensive π -Rückbindung vom Titanocenfragment auf die Liganden beobachtet. Durch den Einsatz von Diazobis(pyridinen) gelang über eine elektronisch induzierte *trans/cis* Isomerisierung der Azobrückeneinheit die Bildung von tetranuklearen Titan(II)komplexen mit der Struktur eines molekularen Quadrats. Durch den Einsatz von Chelat- bzw. Bis(chelat)liganden konnte aufgrund dieser π -Rückbindung vom Titan durch ESR-Messungen Tripletzustände in diesen Systemen detektiert werden. Des Weiteren erfolgte durch den Einsatz von Titanocenen die Reduktion und Isolierung von einzelnen *N*-Heterocyclen, wie beispielsweise die Reduktion von 4,4'-Azobis(pyridin), zum entsprechenden Hydrazinderivat.

Bei Reaktionen mit d^1 -Titanocenen war die *Lewis*-Basizität der *N*-Heterocyclen essentiell. So wurden mit lineargebauten 4,4'-Bipyridinen verschiedene Titan(III)koordinationspolymere isoliert.

Die Umsetzung von d^2 -Titanocenen mit fluoridhaltigen Substraten, wie z.B. Ammoniumsalzen, führte zur Bildung von verschiedenen fluoridverbrückten Titan(III)komplexen. Im Speziellen wurde beim tetranuklearen Komplex $[(Cp_2Ti)_3(TiF_6)]$ im Zuge von NIR-Messungen eine Gemischtvalenz beobachtet.

Summary

Due to the electronic and steric properties, aromatic *N*-heterocycles play an important role in the scope of theory and application of coordination chemistry.

In the course of this thesis, reactions of low-valent titanium compounds in the oxidation state two and three with aromatic *N*-heterocycles and other fluorine-containing substrates were in the center of interest, as well as the properties and characteristics of the isolated titanocene compounds.

The utilized *N*-heterocyclic ligands consist of one ring up to a maximum of five rings and carry one to four nitrogen atoms. Especially, some ligands were equipped with an azobridge function. Further substrates were fluorine-containing salts which served as oxidizing agents. The obtained, mostly multinuclear, air and moisture sensitive titanocene compounds were characterized by single crystal X-ray analysis and spectroscopic methods (NMR, EPR, IR and NIR) as well as mass spectrometry and cyclovoltammetry.

Generally, an intensive π -back donation from the titanium centers to the ligands is observed in reactions of d^2 -titanocenes with *N*-heterocycles. This mechanism enables an electronically induced *trans/cis* isomerisation of azobis(pyridines) concerning the azobridge. This allows the synthesis of tetranuclear titanium(II) complexes with a molecular square structure.

Due to this mentioned π - back donation, EPR-measurements showed triplet states in titanium(II) complexes by using of chelat- or bis(chelat)ligands.

Moreover, the reduction and isolation of particular *N*-heterocycles like the hydrazine derivative in the case of 4,4'-azobis(pyridine) occurred by means of using titanocenes.

Within the reactions of d^1 -titanocenes, the *lewis*-basicity of *N*-heterocyclic ligands plays an important role. Therefore, the formation of titanium(III) coordination polymers with various linear constructed 4,4'-bipyridines as bridging ligands become available.

Fluorine-containing substrates such as ammonium salts led in reaction with titanocene-acetylene complexes to the formation of fluorine bridged titanium(III) complexes. Especially, the tetranuclear complex $[(Cp_2Ti)_3(TiF_6)]$ was found to be mixed valenced.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Grundlagen.....	8
2.1 Oxidationsstufen des Titans und der Titanocenkomplexe	8
2.2 Elektronische Struktur und Redoxpotenziale des Titanocens	21
2.3 Aromatische <i>N</i> -Heterocyclen als Liganden.....	29
2.3.1 Elektronische Struktur und Eigenschaften aromatischen <i>N</i> -Heterocyclen	29
2.4 Aufbau molekularer Architekturen in der Selbstorganisation.....	39
2.5 Gemischtvalente Komplexe	49
2.5.1 Die <i>Robin-Day</i> -Klassifizierung	49
2.5.2 Redoxgleichgewichte in gemischtvalenten Verbindungen.....	59
3. Ergebnisse und Diskussion	64
3.1 Reaktionen mit verbrückenden <i>N</i> -Heterocyclen	65
3.1.2 Molekulare Quadrate mit d ² -Titanoceneinheiten.....	65
3.1.2.1 Reaktionen von Titanocenen mit Azobis(pyridinen)	66
3.1.2.2 Reaktion der Titanocene 2 und 3 mit 4,4'-Azobis(pyridin) (61)	69
3.1.2.3 Molekülstrukturen der molekularen Quadrate 78 und 79.....	73
3.1.2.4 Elektronische Struktur der molekularen Quadrate 78 und 79.....	79
3.1.2.5 Cyclovoltammetrische Untersuchung des molekularen Quadrats 78	84
3.1.2.6 Vergleich der molekularen Quadrate 78 und 79 mit der Literatur.....	86
3.1.2.7 Reaktion von Cp [*] ₂ Ti(η^2 -BTMSA) (2) mit <i>trans</i> -3,3'-Azobis(pyridin) (59)	89
3.1.2.8 Reaktion von ^t -BuCp ₂ Ti(η^2 -BTMSA) (3) mit 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl (85)	91
3.1.3 Reduktion von <i>N</i> -Heterocyclen mit niedervalenten Titanocen.....	94
3.1.3.1 Reduktion von <i>trans</i> -4,4'-Azobis(pyridin) (61) mit Cp ₂ Ti(η^2 -BTMSA) (1).....	94
3.1.3.2 Reaktion von [(^t -BuCp ₂ Ti) ₄ (μ_2 -4,4'-Bipyridin) ₄] (90) mit molekularem Wasserstoff (5.0)	97
3.1.4 Koordinationspolymere mit d ¹ -Titanoceneinheiten	103
3.1.4.1 Reaktion des Titanocens (18) mit 4,4'-Bipyridin.....	105
3.1.4.2 Reaktion des Titanocens (18) mit den 4,4'-Bipyridinen 56 und 57	112
3.1.4.3 Reaktion des Titanocens (18) mit Pyrazin (7).....	117
3.1.4.4 Umsetzung des Titanocens (18) mit Chinoxalin (60).....	119
3.2 Reaktionen mit terminal koordinierenden <i>N</i> -Heterocyclen	119
3.2.1 Umsetzung des Titanocens (18) mit Acridin (58).....	119
3.2.2 Reaktion des Titanocens (18) mit 2-Fluorpyridin (47).....	120
3.3 Reaktionen mit chelatisierenden <i>N</i> -Heterocyclen.....	123
3.3.1 Mononukleare Chelatkomplexe mit d ² -Titanocenen	123

3.3.2 Reaktionen der d ² -Titanocene 1 und 2 mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (54).....	124
3.3.3 Dinukleare Chelatkomplexe der d ² -Titanocene 1 und 2 mit TAZP 101	129
3.3.4 ESR-spektroskopische Untersuchungen ausgesuchter Chelatkomplexe.....	133
3.3.4.1 ESR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes 98	133
3.3.4.2 ESR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes 102	137
3.3.5 Mononukleare Chelatkomplexe mit d ¹ -Titanocenen	141
3.4 Reaktionen von Cp ₂ Ti(<i>η</i> ² -C ₂ (TMS) ₂) (1) mit Einelektronenoxidationsmitteln	148
3.4.1 Reaktion des Acetylenkomplexes 1 mit [NH ₄][PF ₆] (108)	149
3.4.2 Reaktion des Acetylenkomplexes 1 mit [HNEt ₃][BF ₄] (110).....	151
3.4.3 Reaktion des Acetylenkomplexes 1 mit K[BF ₄] (112)	154
3.4.4 Reaktion des Acetylenkomplexes 1 mit [Fc][BF ₄] (114).....	156
3.4.5 Reaktion des Acetylenkomplexes 1 mit [HNEt ₃] ₂ [TiF ₆] (115).....	158
3.4.6 Diskussion der elektronischen Struktur von [(Cp ₂ Ti) ₃ (TiF ₆)] (117).....	166
3.4.7 Cyclovoltammetrische Untersuchung von [(Cp ₂ Ti) ₃ (TiF ₆)] (117).....	169
4. Zusammenfassung und Ausblick	173
5. Experimenteller Teil.....	181
6. Kristallographischer Anhang	216
7. Legende nummerierter Verbindungen.....	227
8 Literatur	237

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Niedervalente Titanverbindungen des *bent*-Metallocen Typs sind in der Lage in ihrer Koordinationssphäre unter oxidativer Addition π -koordinierte, ungesättigte Liganden (**A**) zu verketten und einen auf Titan(IV) basierenden Metallacyclus (**B**) aufzubauen (Abb. 1-1).^[1]

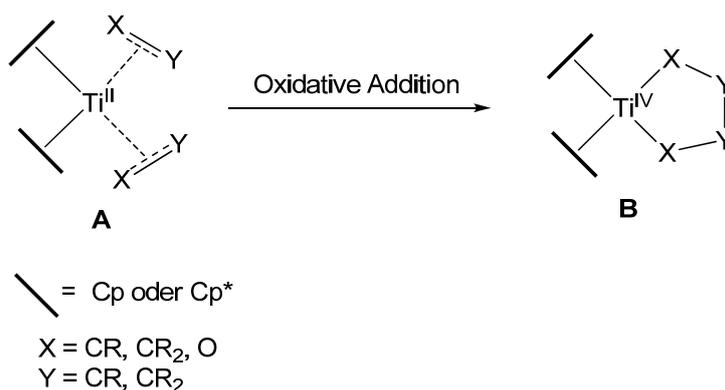


Abb. 1-1 Schematische Darstellung der Verkettung von π -gebundenen, ungesättigten Liganden durch oxidative Addition an einem niedervalenten *bent*-Titanocen.

Diese als Templateffekt beschriebene Funktion des Metallzentrums führte in den Anfängen der metallorganischen Chemie zum Aufbau von Titanacyclopentanen^[2-4], -pentenen^[5, 6], -pentadienen^[7] -kumulenen^[8], -oxacyclopentanen^[9] und -dioxacyclopentanen^[10]. Unter Ausnutzung dieses Reaktionsverhaltens und unter Verwendung von räumlich getrennten Dialkinfunktionen konnten *Tilley et al.*, speziell am niedervalenten Zirconocen, durch regioselektive Alkin-Alkin-Kopplung Makrocyclen synthetisieren.^[11, 12] Die von *Rosenthal et al.* entwickelten Acetylenkomplexe erwiesen sich in dieser Hinsicht als exzellente und effiziente Quellen bzw. Vorläuferverbindungen für die Bereitstellung von niedervalenten Metallocenfragmenten der frühen Übergangsmetalle, speziell die des Titans und Zirkoniums.^[13-16]

Im Arbeitskreis *Beckhaus* werden zurzeit unter anderem die Reaktionen von aromatischen *N*-Heterocyclen mit niedervalenten Titanocen untersucht. Als metallorganische Reaktionskomponente dienen die bereits angesprochenen Acetylenkomplexe. Der Acetylenligand in diesen Verbindungen ist allgemein das Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA), welches aufgrund seiner hervorragenden

σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten das in freier Form nicht existente Titanocen(II)fragment stabilisiert. So haben sich die in Abbildung 1-2 gezeigten mononuklearen BTMSA-haltigen Titanocenkomplexe **1** bis **3** neben anderen Titanocenen als hervorragende Ausgangsverbindungen für die Reaktion mit aromatischen *N*-Heterocyclen bewährt.

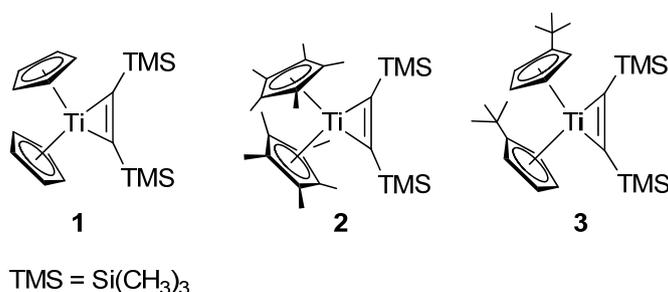


Abb. 1-2 Im Arbeitskreis *Beckhaus* häufig eingesetzte Titanocenquellen.

Bei der Untersuchung der Reaktionen von verschiedenen aromatischen *N*-Heterocyclen gegenüber niedervalenten Titanocenen konnten unterschiedliche Reaktionsweisen beobachtet werden. Neben den zu erwartenden Koordinationsmodi, wie Verbrückung, Chelatisierung und terminale Koordination, können weitere überraschende Reaktionsarten wie C-H-Aktivierung oder C,C-Kopplungsreaktionen auftreten. So konnten bereits *Kraft*^[17-20] und *Piglosiewicz*^[18, 21-23] diese beeindruckende Reaktionsvielfalt aufzeigen. Die Abbildung 1-3 zeigt eine Auswahl an, bereits mit Titanocenen umgesetzten, aromatischen *N*-Heterocyclen.

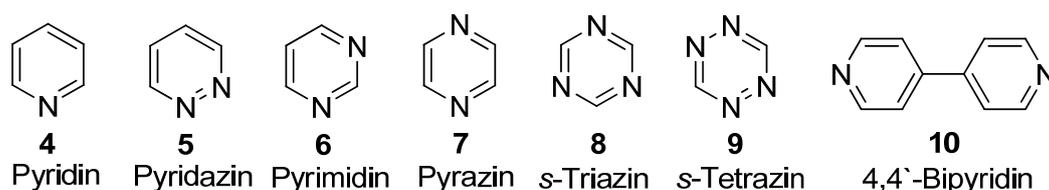


Abb.1-3 Bereits eingesetzte aromatische *N*-Heterocyclen.

Die Vielfalt an Reaktionsarten äußert sich in der unterschiedlichen Aktivierung der Wasserstoffatome der in Abbildung 1-3 gezeigten *N*-Heterocyclen **4-10** gegenüber den eingesetzten Titanocenquellen **1-3** (s.u. Abb. 1-4 und 1-5). So können innerhalb des Aufbaus von supramolekularen Architekturen^[19] auch mit diesem Aufbau einhergehende, radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktionen^[20, 22] auch C-H- sowie C-F-Aktivierungen^[18] beobachtet werden. Speziell die C,C-Knüpfungsreaktionen und C-H-Aktivierungen eröffnen hierbei den Zugang zu

N-heterocyclischen Ligandsystemen, die sonst nur mit einem extensiven präparativen Aufwand zu erreichen wären. Dies betrifft insbesondere die bei diesen Reaktionen entstehenden Hexaazatriphenylen (HAT)^[20]- und Hexaazatrinaphtylen (HATN)^[22]-systeme. Die zu beobachtenden C–H- bzw. C–F-Aktivierungen finden fast ausschließlich am in *ortho*-Position zum Heteroatom stehenden C-Atom des Heterocyclus statt (Abb. 1-4 links).

Das Reaktionsverhalten der Titanoceneinheit wird aber auch ganz wesentlich von seinen Cyclopentadienylliganden bestimmt. Die Abbildung 1-4 zeigt zwei ausgewählte Beispiele der möglichen Reaktionsmodi vom Titanocen-acetylenkomplex **1** mit Pyridin (**4**) und Pyrazin (**7**).

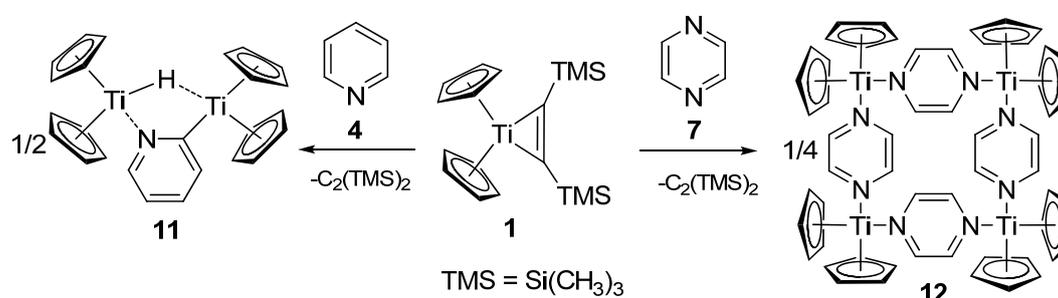


Abb. 1-4 Reaktionen der Titanocenquelle **1** mit Pyridin (**4**) und Pyrazin (**7**).

Das Titanocen **1** bildet mit Pyridin (**4**) unter Aktivierung des *ortho*-Wasserstoffatomss den zweikernigen Komplex **11**. Im Gegensatz dazu zeigt die Reaktion von **1** mit Pyrazin (**7**) keine C–H-Aktivierung, sondern die Bildung des tetranuklearen Komplexes **12**. Wird die Titanocenkomponente **1** gegen die permethylierte Titanocenquelle **2** ausgetauscht, so reagiert Pyrazin (**7**) unter dreifacher C,C-Knüpfungsreaktion zum dreikernigen Komplex **13**. Das im zentralen Sechsring aliphatisch vorliegende Ligandsystem in Komplex **13** entspricht einem Derivat des Hexaazatriphenylens (HAT). Bei Verwendung von *s*-Triazin (**8**) erfolgt in Reaktion mit **2** eine radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktion. Im Verlaufe dieses Prozesses entsteht der dinukleare Komplex **14** (Abb. 1-5).

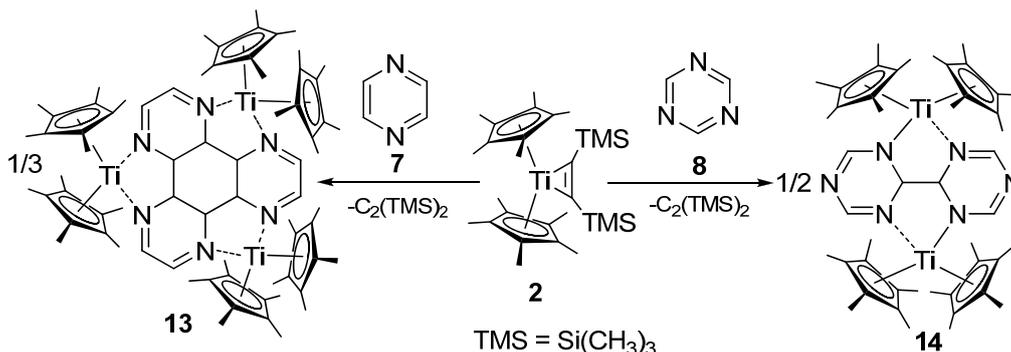


Abb. 1-5 Beobachtete Reaktionen mit Cp*₂Ti(η²-BTMSA) (**2**) und den aromatischen *N*-Heterocyclen **7** und **8**.

Bei den verwendeten aromatischen *N*-Heterocyclen handelt es sich häufig um gute π-Akzeptoren, so dass ein Elektronentransfer vom Titan auf den Liganden (Metall-Ligand-*Charge-Transfer*) diskutiert werden kann.

Im Arbeitskreis *Beckhaus* konnten ebenfalls zahlreiche multinukleare Titankomplexe der Oxidationsstufe drei hergestellt werden. So wurde im Jahr 2000 der von *Scherer* synthetisierte distickstoffverbrückte Komplex **15** mit bis zu 90% Ausbeute aus der Reaktion von Cp*TiCl₃ mit 1.5 Äquivalenten Magnesium unter Anwesenheit von 6,6'-Di-*para*-toluolfulven erhalten (Abb. 1-6).^[24-27]

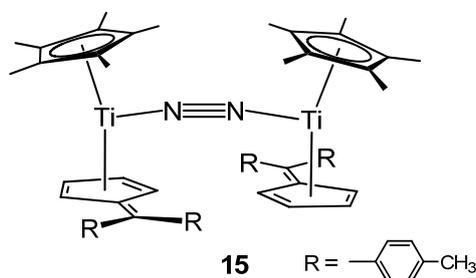


Abb.1-6 Von *Scherer* synthetisierter distickstoffverbrückte Titankomplex **15**.

Trotz der d¹-Elektronenkonfiguration am Titan konnte hier ein diamagnetisches Verhalten der Verbindung **15** beobachtet werden. Ähnlich geartete Komplexe wurden bereits von *Teuben et al.* 1979 beschrieben.^[28] In diesem Zusammenhang wird eine supraustauschähnliche Spinkopplung der am Titanzentrum befindlichen einzelnen d-Elektronen über den verbrückenden Distickstoffligand diskutiert. Für die Spinkopplung ist eine geeignete räumliche Orientierung und energetisch ähnliche Lage der Orbitale am Metallzentrum und den Liganden wichtig. Somit ergibt sich insgesamt für das betrachtete dinukleare System **15** ein Singulettgrundzustand. Bei einer Gemischtvalenz der über Brückenliganden verbundenen Metallzentren wird innerhalb dieser Systeme ein Elektronentransfer diskutiert. Diese Delokalisation kann

unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Sie ist abhängig von der Elektronenkonfiguration der Metallzentren und deren Abstand zueinander, sowie dem Aufbau des Brückenliganden. So können zum einen die Elektronen zeitlich vollständig delokalisiert sein oder zum anderen einer vollständigen Lokalisation an den Metallzentren unterliegen. Vor allem im Bereich der achten Nebengruppe sind bereits zahlreiche Arbeiten über dieses Phänomen publiziert worden. Der bekannteste Vertreter dieser Spezies ist das *Creutz-Taube*-Ion (**16**) (Abb. 1-7).^[29-33]

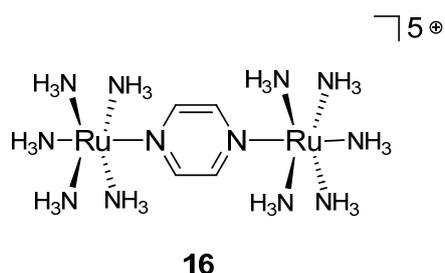


Abb. 1-7 Das *Creutz-Taube*-Ion (**16**).

Bei Verwendung des Brückenliganden Pyrazin (**7**), wie es in Abbildung 1-7 gezeigt ist, sind die d-Elektronen der Rutheniumzentren sehr stark delokalisiert. Wird Pyrazin (**7**) jedoch gegen 4,4'-Bipyridin (**10**) ersetzt, so erfolgt, im Gegensatz dazu, nur noch eine geringe Delokalisation der Elektronen.^[29, 30, 33]

Die Reaktionen von Titanocenen der Oxidationsstufe drei mit *N*-Heterocyclen sind in der Literatur nicht stark vertreten. So konnten bereits 1975 *Stucky et al.* verschiedene Titanocen(III)verbindungen synthetisieren, die als Dimer oder Trimer vorliegen.^[34] Später gelang es dann *Jordan* und *Erker* die kationische Titanocen(III)verbindungen **17** und **18** zu synthetisieren und teilweise kristallographisch zu charakterisieren.^[35, 36] Im Jahre 1996 erfolgte in der Arbeitsgruppe *Rosenthal* die Synthese des durch THF-Koordination stabilisierten Titanocens **18** anhand der Umsetzung von **1** mit einem Trialkylammoniumtetraphenylborat.^[37]

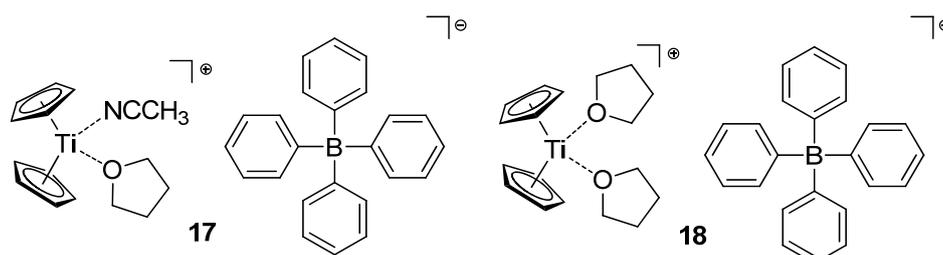


Abb. 1-8 Bekannte Titanocen(III)verbindungen.

Einleitung und Aufgabenstellung

Abseits dieser bereits bekannten Verbindungen sind aber bislang nur wenige Beispiele bekannt, in denen kationische Titanocene der Oxidationsstufe drei mit aromatischen *N*-Heterocyclen zur Reaktion gebracht und eingehend untersucht wurden. So sind die Komplexe **19** und **20**, die *Laviron*^[38] bzw. *Rosenthal*^[37] synthetisierten zwei der publizierten Beispiele (Abb. 1-9).

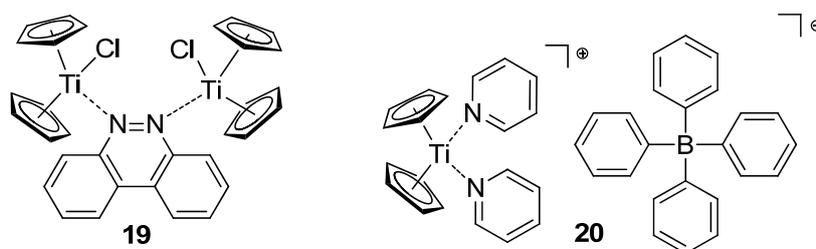


Abb. 1-9 Titan(III)komplexe mit koordinierten *N*-Heterocyclen.

Verbindung **19** kann hierbei durch Reaktion von Titanocen(III)chlorid ((Cp₂TiCl)₂) mit dem aromatischen *N*-Heterocyclus Benzo[*c*]chinolin hergestellt werden. Die salzartige Verbindung **20** kann im Gegensatz dazu in einfacher Weise aus **18** durch Zugabe von Pyridin (**4**) hergestellt werden.

Die allgemein formulierte Zielsetzung dieser vorliegenden Arbeit ist es, die Untersuchungen von aromatischen *N*-Heterocyclen in der Koordinationssphäre des niedervalenten d²-Titanocens fortzuführen. Als d²-Titanocenquellen sollten die oben bereits in Abbildung 1-2 gezeigten Verbindungen **1** bis **3** dienen. Im Speziellen stand das Reaktionsverhalten von Azobis(pyridinen) gegenüber Titanocenen im Fokus der Untersuchungen, da diese Liganden aufgrund ihrer Isomerisierungsmöglichkeit „schalterähnliche“ Vorgänge zwischen Metallzentren erlauben (Abb. 1-10).

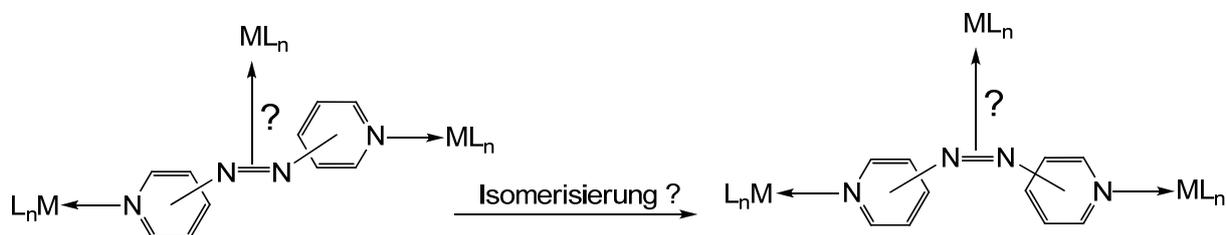


Abb. 1-10 Schematische Darstellung der möglichen Koordination und Isomerisierung von Azobis(pyridinen).

Einleitung und Aufgabenstellung

In dieser Hinsicht war ebenso die mögliche Koordination an der Azoeinheit der Azobis(pyridine) von Interesse. Diesbezüglich sollten diese Reaktionen denen der späten Übergangsmetalle gegenüber gestellt und die sich ergebenden Unterschiede herausgearbeitet werden.

Des Weiteren bestand die Aufgabe darin den Aufbau von neuen supramolekularen Architekturen auf Basis von d^1 -Titanocen zu vollziehen. Die durch den Aufbau von supramolekularen Titan(III)komplexen gewonnenen Erkenntnisse wurden mit den schon bekannten Verhaltensweisen der d^2 -Titanverbindungen in Zusammenhang gebracht. Als d^1 -Titanocenquelle diente hauptsächlich die Titanocenspezies **1** (Abb. 1-8). Als *N*-heterocyclische Liganden kamen vorzugsweise solche in Frage, bei denen das Reaktionsverhalten gegenüber d^2 -Titanocenen schon bekannt war, wie beispielsweise Pyrazin (**7**) und 4,4'-Bipyridin (**10**).

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war es die Reaktion von Trialkylammoniumsalzen mit dem Acetylenkomplex **1** zu untersuchen und damit neue, weitere d^1 -Titanocenquellen mit verschiedenen schwachkoordinierenden Anionen herzustellen und diese anschließend eingehend zu charakterisieren (Abb. 1-11).

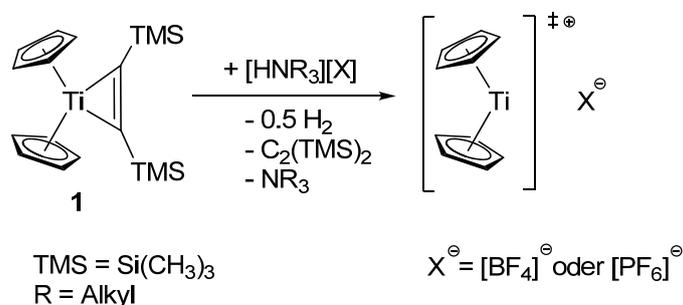


Abb. 1-11 Schematische Darstellung der Reaktion von **1** mit Trialkylammoniumsalzen [HNR₃][X] unter Bildung von kationischen Titanocenen mit unterschiedlichen Anionen ([BF₄]⁻ und [PF₆]⁻).

2. Grundlagen

2.1 Oxidationsstufen des Titans und der Titanocenkomplexe

Versuche zur Synthese definierter Übergangsmetallorganischer Verbindungen waren lange Zeit erfolglos.^[39, 40] Erst mit Beginn der fünfziger Jahre des 20. Jahrhunderts gelang zufällig die Herstellung des Ferrocens (**22**) bei dem Versuch der Synthese des Fulvalens (**21**).^[41] *Kealy* und *Pauson* folgten dabei einer von *Gilman* und *Lichtenwalter* für Biphenyle erprobten Syntheseroute.^[42] Hierbei sollte das Fulvalen (**21**) ausgehend von einer Cyclopentadienylgrignardreagenz (C_5H_5MgBr) im Überschuss und $Fe(III)Cl_3$ gebildet werden. Die stöchiometrisch ausgeglichene Reaktion zeigt die Abbildung 2-1.

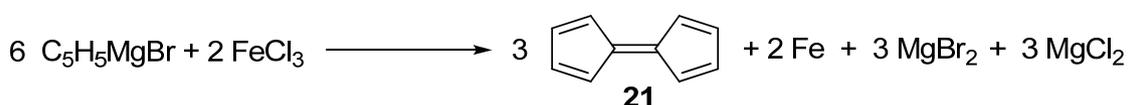


Abb. 2-1 Geplante Synthese des Fulvalens (**21**) von *Kealy* und *Pauson*.

Überraschenderweise entstand nicht das Fulvalen (**21**), sondern eine bis dahin unbekannte Eisenverbindung. *Pauson* und *Kealy* postulierten hierbei die Bildung von Bis(cyclopentadienyl)eisen(II) ausgehend von Eisen(II)dichlorid.^[41] Unklar blieb bis dahin die Art der Bindung zwischen dem Cyclopentadienylringen und dem Eisenzentrum. So wurde entweder eine ionische oder eine kovalente Kohlenstoff-Eisenbindung postuliert. Das bei dieser Reaktion entstandene Produkt **22** konnte 1952 dank der Arbeiten von *Woodward*, *Wilkinson* und *Fischer* als Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**22**) strukturell aufgeklärt werden (Abb. 2-2).^[43, 44]

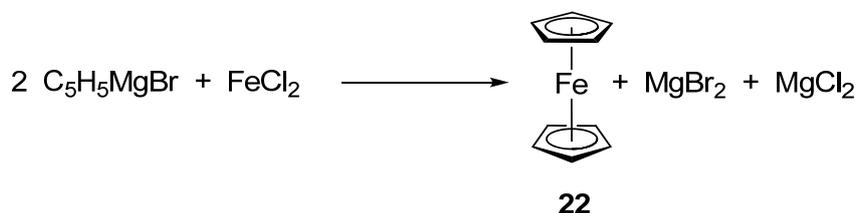
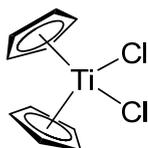


Abb. 2-2 Synthese von Ferrocen (**22**).

Der Einsatz des Cyclopentadienylanions als Ligand in Metallkomplexen eröffnete in der Folgezeit den Zugang zu einer neuen Verbindungsklasse, den sogenannten Metallocenen und der dazugehörigen Metallocenchemie.

Im Zuge dessen eröffnete sich auch für das Titan der Zugang zur Metallocenchemie. Dem von *Wilkinson et al.* im Jahre 1953 erstmalig synthetisierten Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titandichlorid (Cp_2TiCl_2)^[45] (**23**) folgten bald weitere unzählige Organotitanverbindungen mit und ohne Cyclopentadienylanion als Ligand.^[46] In Verbindung **23** liegt das Titan in der Oxidationsstufe vier vor, welche zugleich die einzig luftstabile ist (Abb. 2-3).

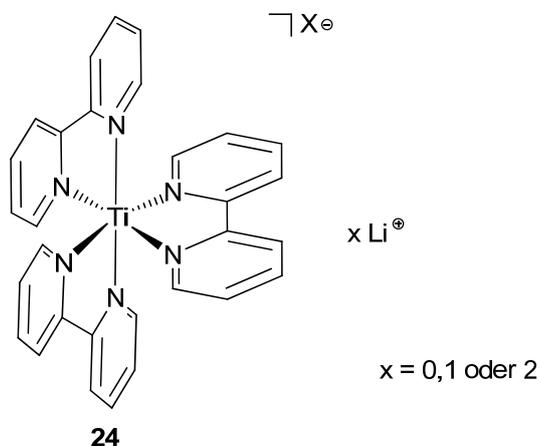


23

Wilkinson et al. 1953

Abb. 2-3 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titandichlorid (Cp_2TiCl_2) (**23**).

Generell können die Titanzentren in Organotitanverbindungen die Oxidationsstufen von –(II) bis (IV) einnehmen. Insbesondere Titanverbindungen mit den Oxidationszahlen –(II) bis (0) sind ungewöhnlich und tragen nur selten das Cyclopentadienylanion als Ligand. Aufgrund der großen Elektronenzahl sind sie sehr redoxaktiv. Daher dienen in diesen Verbindungen vor allem gute π -Akzeptoren als Ligandsysteme. Eines der in dieser Hinsicht zuerst synthetisierten Verbindungen ist der, von *Herzog* und *Taube* unter reduktiven Bedingungen synthetisierte, dreifache 2,2'-Bipyridintitankomplex (**24**).^[47] Je nach Zugabe von Reduktionsäquivalenten kann die in Abbildung 2-4 gezeigte Verbindung **24** neutral bis zweifach negativ geladen sein.



Herzog, Taube 1960

Abb. 2-4 2,2'-Bipyridinkomplexe **24** des Titans in den Oxidationsstufen –(II) bis (0), räumlicher Bau von basierend auf Lit.^[48].

Gerade die Arbeitsgruppe um *John E. Ellis* konnte eine Reihe von reduzierten Titanverbindungen synthetisieren. So beispielsweise das Hexacarbonyltitanat (**25**)^[49] und die weiteren CO-substituierten Titanverbindungen **26** und **27**^[50, 51] (Abb. 2-5).

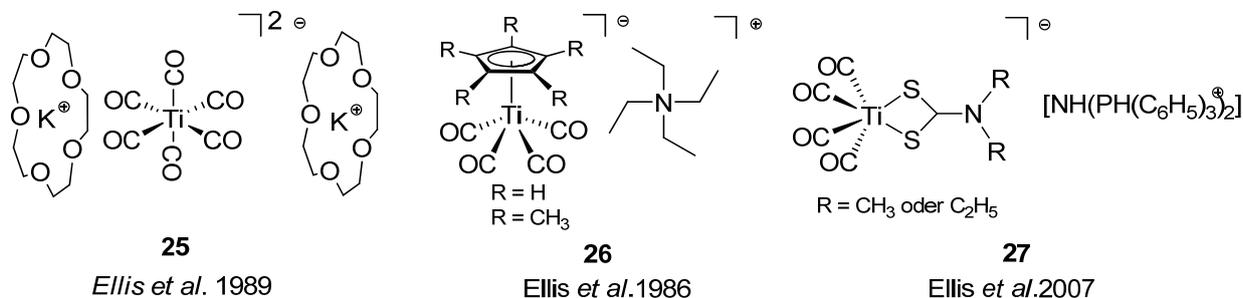


Abb. 2-5 Von *Ellis et al.* synthetisierte Titanate **25**, **26** und **27**.

Des Weiteren sind Bis(aren)komplexe des Titans bekannt, in denen das Titan die Oxidationsstufen (-I)^[52, 53], (0)^[53-59] und (+I)^[60] einnimmt.

Der Cyclopentadienylligand tritt, im Gegensatz zu den zuvor erwähnten anionischen Titankomplexen, weit häufiger in Verbindungen auf, in denen das Titanzentrum formal positive Oxidationsstufen einnimmt.

Beim Vergleich der Metallocenverbindungen der späten Übergangsmetalle mit denen der frühen Übergangsmetalle fallen ihre speziellen Unterschiede auf. Metallocenverbindungen der späten Übergangsmetalle treten in der generellen Zusammensetzung Cp₂M auf. Hierbei steht Cp für den pentahaptogebundenen (η^5) Cyclopentadienylliganden und M für das Metallzentrum. Strukturell sind monomere Cp₂M-Komplexe derart aufgebaut, dass das Metallatom zwischen den parallel zueinander ausgerichteten Cyclopentadienylliganden koordiniert ist. Der resultierende Metallocenkomplex ist zentrosymmetrisch. Dieser Aufbau erinnert in seiner Art an ein Sandwich, so dass in Analogie dazu diese Metallocene auch „Sandwich-Metallocenkomplexe“ genannt werden.

Im Gegensatz dazu zeichnen sich die Metallocene der frühen Übergangsmetalle sich durch eine gekippte Sandwichstruktur aus. Sie werden aufgrund ihres gewinkelten Baus auch „*bent*-Metallocene“ genannt. Des Weiteren besitzen „*bent*-Metallocene“ neben den Cyclopentadienylliganden noch zusätzliche Liganden. Diese haben erstens die Aufgabe die Koordinationssphäre des Zentralatoms zu sättigen und zweitens die Elektronenbilanz aufgrund der relativen Elektronenarmut der frühen Übergangsmetallocenfragmente auszugleichen. Dadurch

entstehen *bent*-Metallocene der generellen Zusammensetzung Cp_2ML_n ($n = 1-3$).^[61] Hinsichtlich des Titans tragen die Titanocenkomplexe häufig nur zwei zusätzliche Liganden. Durch diese zusätzlichen Liganden erfolgt ein insgesamt verzerrt-tetraedrischer Bau der Komplexe. Beispiele des *bent*-Titanocen(II)typs sind **1** und **28**. Die Verbindung **1**, die 1988 von *Rosenthal et al.* erstmals hergestellt werden konnte, enthält zur Stabilisierung des Titanocenfragments das η^2 -koordinierte Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA).^[13] Im Gegensatz dazu besitzt das von *Murray et al.* 1959 synthetisierte Titanocendicarbonyl (**28**) zwei Carbonylliganden (Abb. 2-6).^[62]

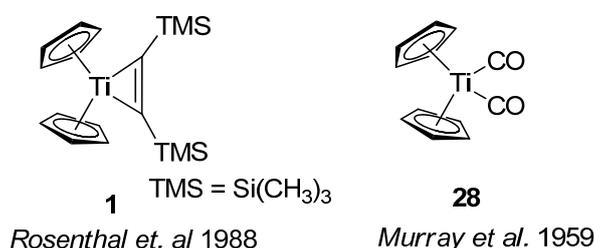


Abb.2-6 Beispiele für *bent*-Titanocene der Oxidationsstufe zwei.

Aufgrund ihrer Elektronenarmut und der ungesättigten Koordinationssphäre des Titans sind freie Titanocene der allgemeinen Summenformel Cp_2Ti nicht stabil und neigen zu Folgereaktionen. Bereits 1974 erkannte *Bercaw*, dass das freie d^2 -Decamethyltitanocen $[Cp^*_2Ti]$ (**29**) nicht isolierbar ist.^[63] Das formal 14 Valenzelektronen tragende permethylierte und damit diamagnetische Titanocen **29** geht eine intramolekulare C–H-Aktivierung mit einer Methylgruppe eines seiner Cyclopentadienylliganden ein. Durch diese oxidative Addition einer C–H-Bindung an das Titanzentrum erhöht sich die Valenzelektronenzahl auf 16, was insgesamt zur Stabilisierung des gesamten Systems führt. Die sich aus dieser formal oxidativen Addition gebildete Titanverbindung **30** ist paramagnetisch. *Bercaw* formulierte aufgrund von NMR-Experimenten und weiteren Eigenschaften das in Abbildung 2-7 gezeigte tautomere Gleichgewicht, welches sich ebenfalls durch seinen Farbwechsel auszeichnet.

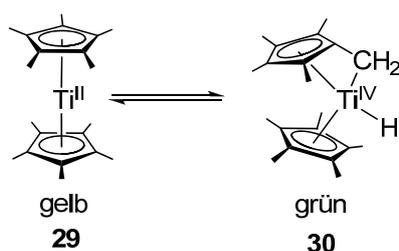


Abb. 2-7 Von *Bercaw* beschriebenes tautomeres Gleichgewicht von $[Cp^*_2Ti]$.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das an den Cyclopentadienylliganden unsubstituierte Titanocen $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ (**31**). So wird beispielsweise bei der Reduktion des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanidichlorids (**23**) eine Dimerisierung des *in situ* gebildeten Titanocen(II)fragments **31** beobachtet, wenn keine weiteren Liganden zur Stabilisierung vorliegen. Bei dieser Dimerisierung erfolgt eine Kopplung von zwei Cyclopentadienylringen zweier Titanocen(II)fragmente (**31**). So entsteht unter Ausbildung eines Fulvalendiylliganden, der an beide Titanzentren koordiniert ist, eine hydridverbrückte Titanocen(III)verbindung **32** (Abb. 2-8).

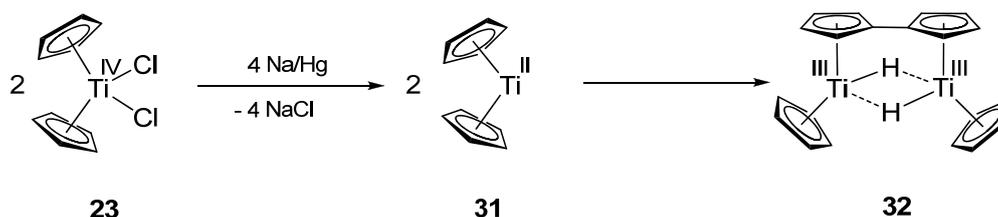


Abb. 2-8 Dimerisierung des aus der Reduktion von Cp_2TiCl_2 (**23**) hergestellten Titanocen(II)fragments (**31**) zum μ -(η^5 : η^5)Fulvalendiyl-bis(μ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan) (**32**).

Die Ti–H–Ti-Bindungen sind in ihrer Natur 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen. Damit werden die vom formalen Hydridanion eingebrachten Elektronen beiden Titanzentren zugeschrieben, so dass sie in der Summe jeweils 16 Valenzelektronen tragen.

Das Auftreten freier d^2 -Titanocene, wie es bei den späten Übergangsmetallen bekannt ist, ist nur durch den Einsatz von hochsubstituierten Cyclopentadienylliganden realisierbar. So konnten bereits 1998 *Lawless*^[64] und 1999 *Mach*^[65] durch Substitution mit sterisch anspruchsvollen Silylresten am Cp-Ring die axialsymmetrischen Titanocene **33** und **34** herstellen (Abb. 2-9).

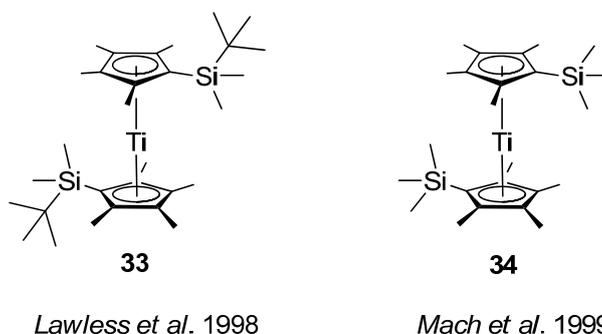
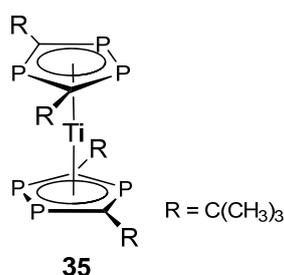


Abb. 2-9 Freie, axialsymmetrische Titanocene **33** und **34**.

In dieser Hinsicht wurde von *Nixon et al.* 1999 eine Titanocenverbindung **35** isoliert, die den in Abbildung 2-9 gezeigten freien Titanocenen **33** und **34** sehr ähnlich ist. Sie zeichnet sich aber durch ihre phosphorhaltigen Cyclopentadienylliganden aus, die zur weiteren Stabilisierung des Titanocens *t*-Butylreste tragen (Abb. 2-10).^[66]



Nixon et al. 1999

Abb. 2-10 Hexaphosphatitanocen (**35**) von *Nixon et al.*.

Bezüglich der Oxidationsstufe (III) können die bereits im Kapitel 1 erwähnten kationischen Verbindungen **18** und **20** angeführt werden.^[35-37] Ein Beispiel für eine permethylierte Titanocen(III)spezies ist **36**, welches durch Reduktion von permethyliertem Titanocendichlorid (Cp^*TiCl_2) hergestellt werden kann (Abb. 2-11).^[67, 68] Insbesondere die Titanverbindungen **18** und **36** können als Edukte für die Reaktion mit weiteren Substraten dienen.

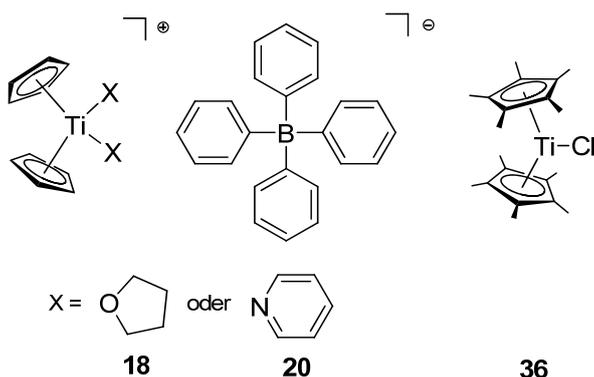


Abb. 2-11 *Bent*-Titanocen(III)verbindungen.

Als Beispiel für eine *bent*-Titanocen(IV)verbindung kann das eingangs erwähnte Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanidichlorid (**23**) (s.o. Abb. 2-3) angeführt werden. Es kann als Stammverbindung aller Titanocenverbindungen betrachtet werden.^[45]

Um chemische Reaktionen mit Titanocenen einer gewünschten Oxidationsstufe durchzuführen, müssen häufig „Vorläuferkomplexe“ eingesetzt werden. Diese haben

die Aufgabe, im Zuge der Reaktion das Titanocenfragment der entsprechenden Oxidationsstufe bereitzustellen. Dieser Umstand begründet sich in der bereits erwähnten Instabilität von freien Titanocenen und der angesprochenen C-H-Aktivierung der Cyclopentadienylliganden. Diese Nebenreaktionen der freien Titanocenfragmente sind hinderlich bei der Synthese und Charakterisierung von neuen multinuklearen Titanocenverbindungen. Somit ist eine Stabilisierung der Titanocenfragmente mit leicht abspaltbaren Liganden nötig, die das Fragment im Laufe der Reaktion freisetzen.

Als effiziente Strategie zur Bereitstellung von Titanocen(II)quellen haben sich die durch sogenannte „Zuschauerliganden“ stabilisierten Titanocen(II)komplexe erwiesen. Der Begriff „Zuschauerligand“ soll in diesem Zusammenhang seine Funktion beschreiben. Der Ligand zeichnet sich zum einen durch seine ausgeprägten σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften aus und stabilisiert dadurch das Titanocen(II)fragment. Zum anderen soll der freigesetzte Ligand nicht an der Reaktion teilnehmen und sich wieder leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen. In dieser Hinsicht haben sich vor allem sperrige Acetylene als besonders geeignet erwiesen. Mit Einschränkungen können auch Olefine, Phosphane und Kohlenstoffmonoxid diese Rolle übernehmen (Abb. 2-12).^[69]

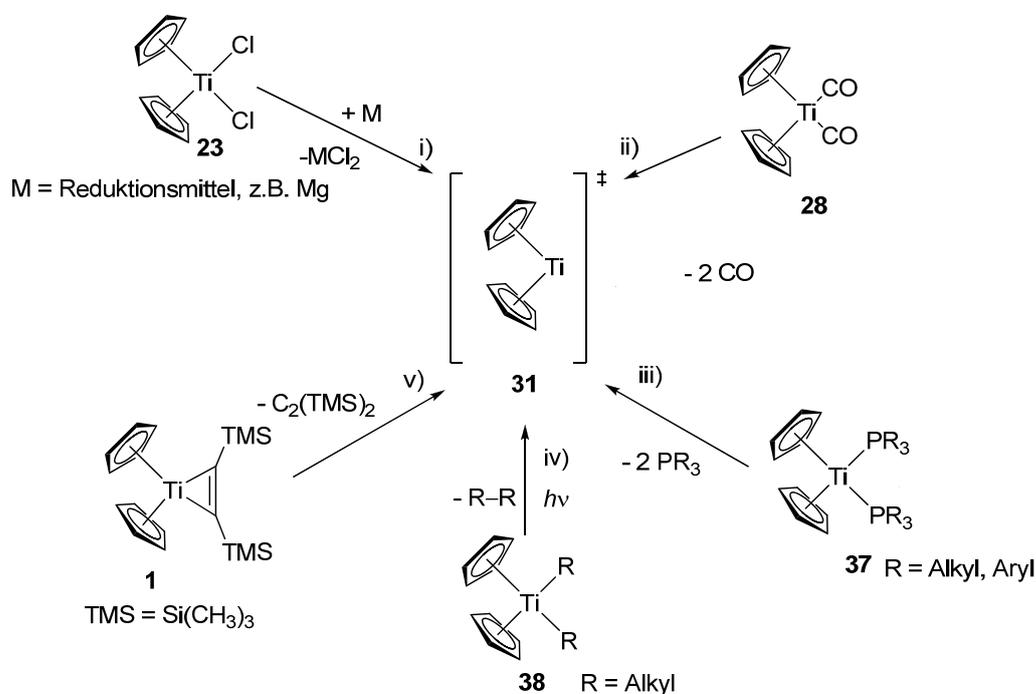


Abb. 2-12 Syntheserouten zum Titanocen(II)fragment [Cp₂Ti] 31.

Die Bereitstellung einer Titanocen(II)einheit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ **31** ist auf verschiedenen Wegen denkbar, unter anderem durch die Reduktion einer Titanocen(IV)verbindung wie Cp_2TiCl_2 (**23**) mit beispielsweise Magnesium unter Bildung von Magnesiumchlorid (Syntheseroute i). Der Nachteil hierbei ist, dass das Magnesiumchlorid selbst einen *Lewis*-sauen Charakter besitzt. Daher kann eine Konkurrenz zwischen dem Magnesium mit dem Titanocen um Substrat auftreten.

Ebenfalls kann **31** durch Abspaltung neutraler Liganden aus bereits niedervalent vorliegenden Verbindungen wie **28**, **37** und **1** hergestellt werden (Syntheserouten ii, iii und v). Diese Abspaltung kann durch Substitutionsreaktionen neu hinzutretender Liganden am Titanzentrum erfolgen (ii, iii und v) oder durch Thermolyse unter reduktiver Eliminierung des entsprechenden Alkans (iv) (Abb. 2-12). Generell sind die in der Abbildung 2-12 gezeigten Syntheserouten (i-v) auch für alkyl- und arylsubstituierte Cyclopentadienylliganden am Titan durchführbar.

Insbesondere die Syntheseroute v hat sich im Arbeitskreis *Beckhaus* etabliert, da zum einen der Acetylenligand $(\text{C}_2(\text{TMS})_2)$ schon bei milden Temperaturen aus der Koordinationssphäre des niedervalenten Titans verdrängt werden kann und sich dadurch als hervorragende Reagenz zur Erzeugung von d^2 -Titanocenen erweist.^[13] Zum anderen lässt sich das Acetylenderivat anschließend bei der Aufreinigung des Reaktionsproduktes leicht im Vakuum entfernen. Des Weiteren sind die Acetylenkomplexe unter Inertbedingungen einfach in ihrer Synthese und Handhabung. So haben *Rosenthal* und *Burlakov* viele Beispiele für Titanocenacetylenkomplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[13]

Bei der Koordination von Acetylenderivaten an Metallzentren werden grundsätzlich σ -Donor- und π -Akzeptor-Wechselwirkungen diskutiert. Speziell beim niedervalenten Titanocen trägt die d^2 -Elektronenkonfiguration dazu bei, dass zwei mesomere Grenzfälle aufgrund dieser Wechselwirkungen beschrieben werden können. So kann für Acetylenkomplexe ein σ -Donor-Bindungsmotiv formuliert werden (Abb. 2-13, **A**). Bei einer vom Titanzentrum ausgehenden π -Rückbindung kann das d^2 -Titanzentrum eine formal oxidative Addition des Acetylenliganden eingehen. In dieser Betrachtung wird ein Titanacyclopropen ausgebildet (Abb. 2-13, **B**). Welchem dieser beiden Grenzfälle **A** und **B** (Abb. 2-13) nun eine stärkere Gewichtung zukommt, hängt von möglichen Substitutionsmuster des Acetylenliganden bzw. der Cyclopentadienylringe am Titanzentrum ab (Abb. 2-13).^[13]

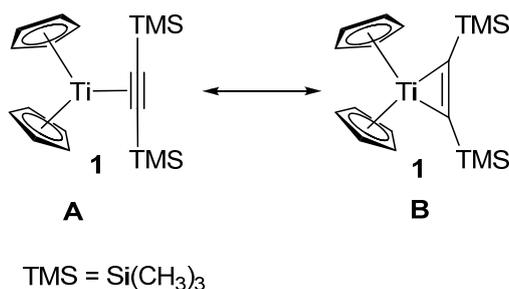


Abb. 2-13 Mesomere Grenzfälle (**A**, **B**) des Titanocen(II)acetylenkomplexes **1**.

Speziell die Titanocen(II)acetylenkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{TMS})_2)$ (**1**), $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{TMS})_2)$ (**2**) und ${}^{t\text{-Bu}}\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{TMS})_2)$ (**3**) legen aufgrund ihrer analytischen Daten den Schluss nahe, dass der mesomere Grenzfall **B** vorherrschend ist.^[70] Dennoch zeigen die Verbindungen **1**, **2**, **3** trotz der vorherrschend zu formulierenden Titanacyclopropenstruktur **B** das Bestreben den Acetylenliganden freizusetzen und so das *in situ* erzeugte Titanocenfragment in Reaktionen mit weiteren Substraten bereitzustellen.

Auch für die Synthese von multinuklearen Titanocen(III)verbindungen muss ebenfalls berücksichtigt werden, dass das Titanocen der Oxidationsstufe drei $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ in freier Form nicht stabil ist. Dies begründet sich, wie bei der Oxidationsstufe zwei bereits erwähnt, in seiner Elektronenarmut und der nicht vollbesetzten Koordinationssphäre des Titanzentrums. Damit werden bei der $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ -Einheit ebenso Liganden benötigt, die das Titanzentrum koordinativ absättigen und die Elektronenzahl des Komplexes erhöhen. So zeigt schon die Abbildung 2-8, dass bei der Reduktion des Titanocen(IV)dichlorids (**23**) über die Oxidationsstufe zwei der dinukleare $\mu\text{-}(\eta^5\text{:}\eta^5)\text{Fulvalendiyl}$ -bis($\mu\text{-hydrido}$)-verbrückte Titan(III)komplex **32** entsteht (s. Abb 2-8). Dies geschieht unter dem Aspekt der Erhöhung der Valenzelektronenzahl und der Absättigung der Koordinationssphären der Titanzentren.

Die Oxidationsstufe drei kann allgemein über zwei Wege erreicht werden, entweder durch Oxidation einer Titanocen(II)verbindung oder durch Reduktion eines Titanocen(IV)komplexes. Diese Vorgehensweise kann *in situ* das Titanocen(III)fragment bereitstellen oder, wenn geeignete Liganden vorliegen, als Verbindung isoliert und anschließend als Edukt in weiteren Synthesen eingesetzt werden. Eine Auswahl an möglichen Syntheserouten zur Bereitstellung von Titanocen(III)fragmenten zeigt Abbildung 2-14.

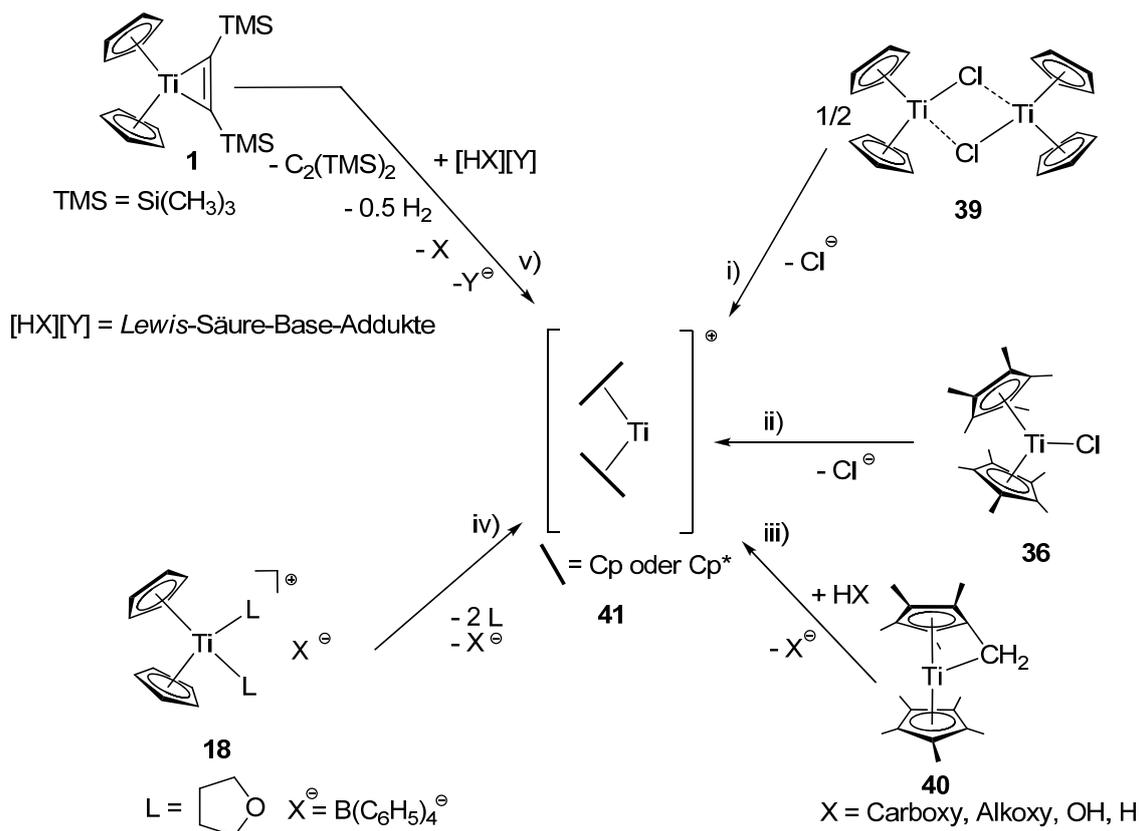


Abb. 2-14 Syntheserouten zur Gewinnung von Titanocen(III)kationen $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ (**41**).

Der Syntheseweg i) in der Abbildung 2-14 kann über die Reduktion von Titanocen(IV)halogeniden, wie z.B. Titanocen(IV)dichlorid (**23**), mit einem halben Äquivalent Reduktionsmittel zum Titanocen(III)monochlorid (**42**) beschriftet werden, welches anschließend das Dimer **39** bildet (Abb. 2-15).^[71]

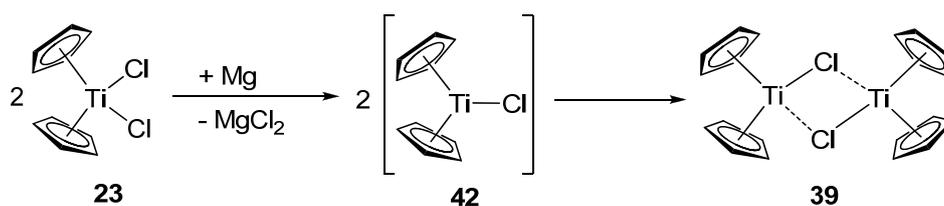
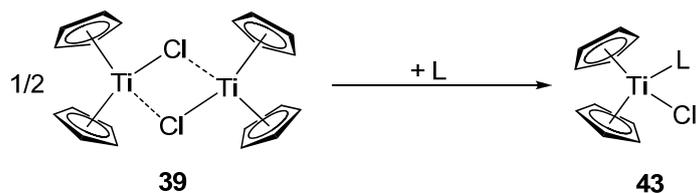


Abb. 2-15 Synthese von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ (**39**).

Durch Abspaltung bzw. Substitution des Chlorids aus **39** bzw. **42** (s. Abb. 2-14 ii bzw. Abb. 2-15) kann das kationische Titanocenfragment freigesetzt werden. Andererseits kann bei der Umsetzung von **39** mit weiteren Liganden die dimere Struktur aufgespalten und das gebildete Produkt (**43**) trägt am Titanzentrum neben dem neuen Liganden das verbleibende Chlorid (Abb. 2-16).^[71]



L = neuer Ligand, wie z.B. *N*-Heterozyklen, Phosphane etc.

Abb. 2-16 Umsetzung von **39** mit Liganden zum heteroleptischen Titanocen.

Eine Dimerisierung, wie die des *in situ* gebildeten Titanocen(III)monochlorids (**42**) zu **39** (Abb. 2-15), kann durch räumlich anspruchsvolle Cyclopentadienylliganden unterbunden werden. So bildet sich bei der Reduktion des permethylierten Titanocen(IV)dichlorids (**44**) kein Dimer analog zu **39**, sondern nur das Monomer **36** (Abb. 2-17).

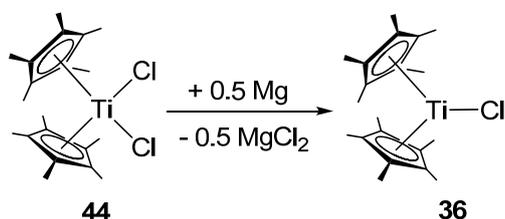
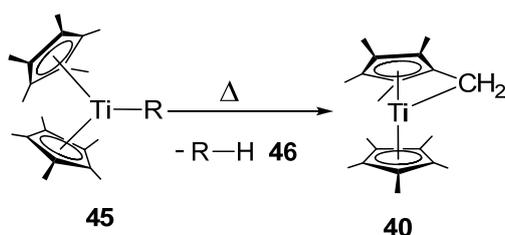


Abb. 2-17 Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (**44**) zu Cp^*_2TiCl (**36**).

Außerdem konnten *Andersen et al.* zeigen, dass Titanocene mit 1,3-*t*-butyl-substituierten Cyclopentadienylliganden ausschließlich, analog zu Abbildung 2-17, monomere Titanocene bildet.^[72]

Die in Abbildung 2-14 gezeigte Sytheseroute iii geht von einem sogenannten *singly tucked-in* Titanocen **40** aus. Dieses kann durch Thermolyse von monoalkylierten Decamethyltitanocen(III) (Cp^*_2TiR) **45** unter Abspaltung des entsprechenden Alkans R-H **46** erhalten werden (Abb. 2-18).^[73] Die Titan(III)spezies **40** dient als Ausgangspunkt für vielfältige Reaktionen, bei denen der Reaktionspartner in die Titan-Kohlenstoffbindung des *singly tucked-in* Titanocens inseriert.^[73-75]



R = Me, Et, *n*-Pr, Allyl, *neo*-Pentyl, Phenyl

Abb. 2-18 Bildung des *singly tucked-in* Titanocens **40** durch Thermolyse des monoalkylierten Decamethyltitanocens (**45**).

Die Syntheserouten iv und v in Abbildung 2-14 zeigen zwei weitere Möglichkeiten Titanocen(III)verbindungen bereitzustellen. So können Titanocen(II)verbindungen mit einem Äquivalent *Lewis*-Säure-Base-Addukt, welches ein acides Proton trägt, oder generell mit Einelektronenoxidationsmitteln umgesetzt werden. Wird im *Lewis*-Säure-Base-Addukt eine schwachkoordinierende Base eingesetzt und die Reaktion in einem koordinierenden Lösungsmittel durchgeführt, so bildet sich eine salzartige Titanocen(III)spezies. Speziell bei der Reaktion von **1** mit einem Trialkylammoniumtetraphenylboratsalz ($[\text{HNR}_3][\text{BPh}_4]$) in Tetrahydrofuran (THF) kann die hellblaue Titanocen(III)verbindung (**18**) isoliert werden (Abb. 2-19).^[36, 37]

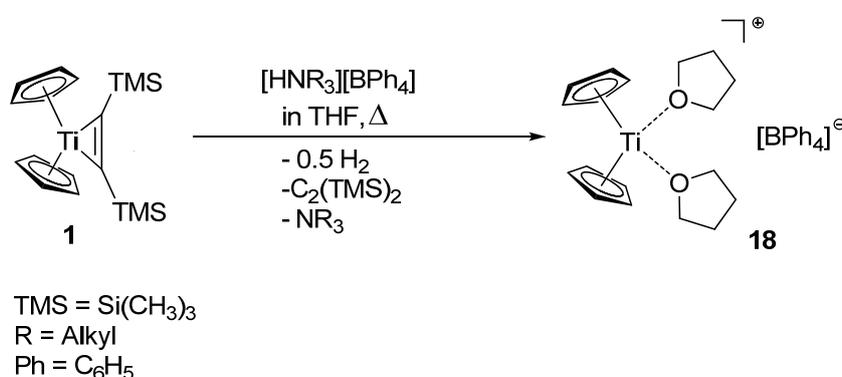


Abb. 2-19 Synthese der Titanocen(III)spezies **18**.

Im Speziellen eignet sich Verbindung **18** als Edukt zum Aufbau von neuen multinuklearen Titanocen(III)verbindungen, da es sich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln in der Wärme ohne Zersetzung löst. Des Weiteren kann das am Titanzentrum koordinierte THF leicht durch neue Liganden, die eine stärkere *Lewis*-Basizität zeigen, substituiert werden, wie es *Rosenthal et al.* bei der Reaktion von **18** mit Pyridin (**4**) bei der Bildung von **20** gezeigt haben (s.o. Abb. 2-11).^[37] Eine ähnliche Vorgehensweise zur Synthese von Titan(III)komplexen aus Titanocen(II)-verbindungen wendeten auch *Choukroun*^[76], *Erker*^[36] und *Jordan*^[35] an.

Wie eingangs erwähnt, können Titanocen(III)verbindungen ebenso durch Oxidation einer Titanocen(II)spezies durch C-H- oder auch C-F-Aktivierung am neu hinzutretenden Liganden erfolgen. So konnten beispielsweise *Piglosiewicz* und *Kraft* 2005 unter anderem dinukleare Titanocen(III)komplexe durch Reaktion von *in situ* erzeugtem niedervalenten Titanocen (**31**) mit Pyridin (**4**) bzw. fluorierten *N*-Heterocyclen isolieren.^[18] Im Besonderen kann bei Pyridin (**4**) eine Aktivierung der in

ortho-Position zum Heteroatom stehenden Substituenten beobachtet werden. Der Einsatz von Pyridin (**4**) führt unter C–H-Aktivierung zur Bildung des dinuklearen hydridverbrückten Komplexes **11**. Im Gegensatz dazu zeigt 2-Fluorpyridin (**47**) statt einer *ortho* C–H-Aktivierung eine Aktivierung der C–F-Bindung, so dass der fluoridverbrückte Komplex **48** entsteht (Abb. 2-20).^[18]

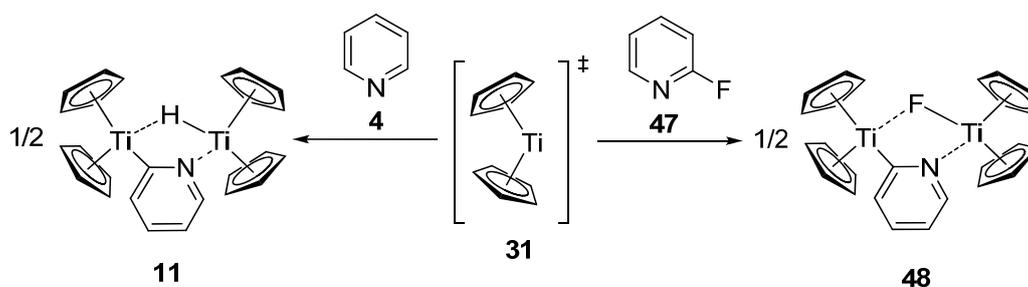


Abb. 2-20 Reaktion von **31** mit Pyridin (**4**) und 2-Fluor-Pyridin (**47**).

2.2 Elektronische Struktur und Redoxpotenziale des Titanocens

Bei der Synthese und Analyse von Titanocen(II)komplexen kann generell eine Elektronenübertragung vom Metallzentrum auf den Liganden (Metall-Ligand-*Charge-Transfer*) diskutiert werden. In ihrer Gesamtheit werden diese Metall-Ligand-Beziehungen als σ -Donor- und π -Akzeptor-Wechselwirkungen diskutiert. Gemäß den Vorstellungen von *Dewar-Chatt*- und *Duncanson* erfolgt eine σ -Donor-Hinbindung vom Liganden zum Metall.^[77, 78] Diese Hinbindung kann beispielsweise ein freies Elektronenpaar eines Heteroatoms am koordinierenden Liganden sein. Eine π -Rückbindung erfolgt anschließend von Metallzentrum in die orthogonal zur σ -Hinbindung ausgerichteten Orbitale. Diese Wechselwirkungen können nur dann optimal stattfinden, wenn die Grenzorbitale des Liganden und des Titanocenfragments sich energetisch angleichen. Zusätzlich müssen sie sich räumlich überlappen und das gleiche Vorzeichen bezüglich ihrer Wellenfunktion aufweisen (Abb. 2-21).

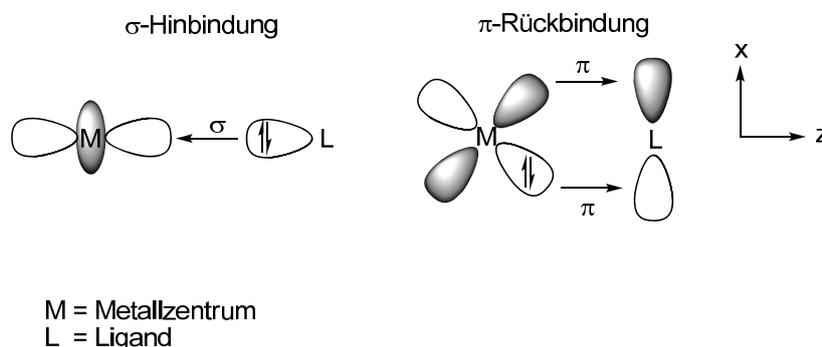


Abb. 2-21 Schematische Darstellung der σ -Hin- und π -Rückbindung nach dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell.

Die in Abbildung 2-21 neben der σ -Hinbindung schematisch dargestellte π -Rückbindung erfolgt aufgrund der π -Säure-Eigenschaft des Liganden. Moleküle mit großem π -Akzeptorcharakter sind beispielsweise Kohlen- und Stickstoffmonoxid (CO, NO) aber auch Isonitrile (NCR; R = Alkyl, Aryl). Neben π -sauren Liganden gibt es noch π -basische Moleküle, wie z.B. Alkoxide, Amide, Imide und Nitride, die an Metallzentren koordinieren. Sie zeichnen sich durch eine hohe Elektronendichte am Haftatom aus, die über die σ -Hinbindung hinaus noch zu einer π -Hinbindung befähigt sind.

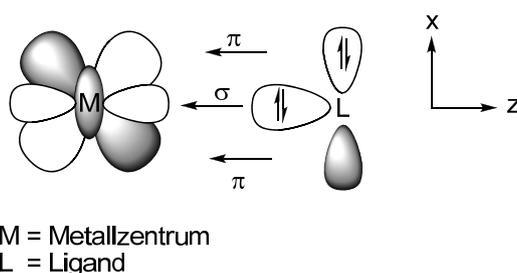


Abb. 2-22 Schematische Darstellung der gleichzeitigen σ - und π -Hinbindung im *Dewar-Chatt-Duncason*-Modell.

In Titanocenkomplexen wird aber nicht das Metallzentrum alleine bei der Diskussion von Donor-Akzeptorwechselwirkungen betrachtet, sondern zudem die Molekülgrenzorbitale der Titanoceneinheit. Bereits 1972 veröffentlichten *Prout et al.* erste theoretische Untersuchungen von *bent*-Metallocenen. Schon hier postulierte man drei Grenzorbitale, die an der Koordination von weiteren Liganden beteiligt sind.^[79] Später konnten *Lauher* und *Hoffmann* die energetische Lage und Geometrie der Grenzorbitale von *bent*-Metallocenen anhand von Extended-Hückel-Rechnungen bestimmen.^[80] Sie bestätigten anhand ihrer Berechnungen, dass im Wesentlichen drei Grenzorbitale im *bent*-Metallocenenfragment an der Koordination von weiteren Liganden involviert sind. Diese bestehen aus unterschiedlichen Anteilen der Molekülgrenzorbitale der Cyclopentadienylringe und der s-, p-, und d-Atomorbitale des Metallzentrums. Die jeweiligen Anteile der Orbitale sind außerdem abhängig vom Winkel θ , der von den Cyclopentadienylringen und dem Metallzentrum eingeschlossen wird. So konnte für das Titanocenfragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ **23** mit einem Winkel θ von 136° die in Abbildung 2-23 gezeigten prozentualen Anteile von Cyclopentadienyl- und Metallorbitalen bestimmt werden.^[61]

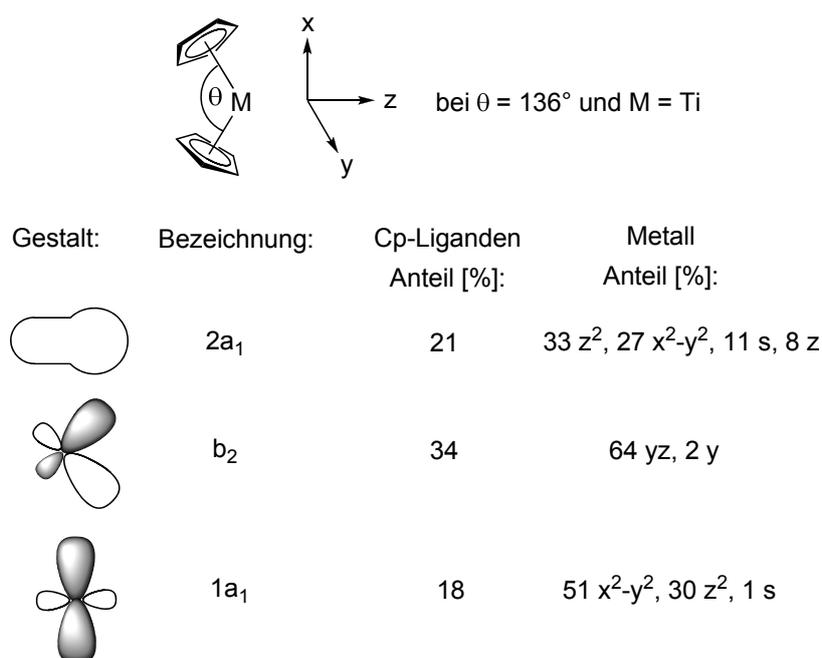


Abb. 2-23 Prozentuale Anteile der Orbitale am Titanocenfragment bei $\theta = 136^\circ$.^[61]

Wird der Winkel θ im Metalloccenfragment Cp_2M weiterhin variiert, so ändert sich nicht nur die Zusammensetzung der Grenzorbitale, sondern zu dem auch ihre energetische Lage. *Lauher* und *Hoffmann* konnten durch ihre Berechnungen zeigen, das Metalloccene, die 18 Valenzelektronen tragen, einen zentrosymmetrischen Bau bevorzugen und eine *bent*-Geometrie vermeiden wollen. Die Veränderung der Geometrie von axialsymmetrischen Metalloccen zum *bent*-Metalloccen verursacht eine Aufhebung der Orbitalentartung von anfangs drei Orbitalsätzen (e_{2g} , a_{1g} und e_{1g}) zu insgesamt fünf Folgegrenzorbitalen (a_2 , b_1 , $2a_1$, b_2 , $1a_1$).^[80]

Mit Zunahme des Bindungswinkels θ steigt die Energie der drei Grenzorbitale $2a_1$, b_2 und $1a_1$ an (Abb. 2-24). Diese Grenzorbitale befinden sich räumlich in der yz -Ebene zwischen den Cyclopentadienylringen und ermöglichen dadurch Wechselwirkungen mit zusätzlichen Liganden (siehe unten). Trotz der energetischen Anhebung der Grenzorbitale wird eine Koordination von weiteren Liganden gewährleistet und dadurch das Elektronendefizit der Metalloccene der frühen Übergangsmetalle minimiert.

Weitere Arbeitsgruppen konnten anhand weiterführender theoretischer und semiempirischer Untersuchungen die Relevanz der drei Grenzorbitale $2a_1$, b_2 und

1a₁ für die Beschreibung der Bindungsverhältnissen in *bent*-Metallocenen zeigen.^[81-87] *Green* untermauerte später durch Dichte-Funktional-theoretische (DFT) Untersuchungen diese Ergebnisse.^[88]

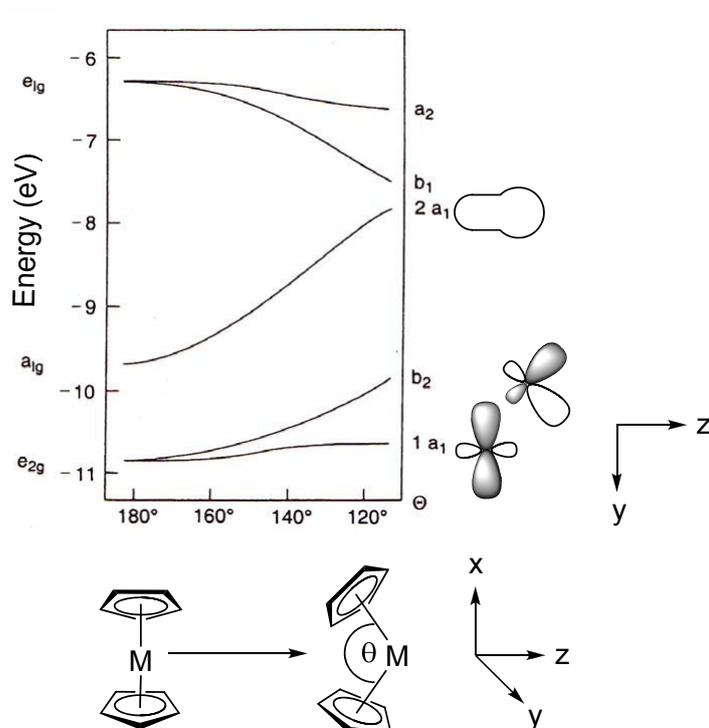


Abb. 2-24 Korrelation der energetische Lage der Grenzorbitale in einem Metallocenfragment Cp₂M in Abhängigkeit des Winkels θ (Abbildung bearbeitet und entnommen aus Lit.^[80]).

Wie aus der Abbildung 2-24 ersichtlich, wird die mit den Raumkoordinaten xz-beschriebene Ebene von der Achse Centroid–Metallzentrum–Centroid (Ct–M–Ct) aufgespannt. Orthogonal dazu steht die yz-Ebene, in der die räumliche Ausdehnung der Grenzorbitale 2a₁, b₂ und 1a₁ beschrieben wird. Aufgrund dessen sind σ - und π -Ligand-Metall-Wechselwirkungen nach dem oben beschriebenen Donor-Akzeptor-Modell (Abbildung 2-21 und 2-22) nur in dieser yz-Ebene möglich.

Da insgesamt nur drei Grenzorbitale zur Verfügung stehen, können damit nur maximal drei reine σ -Donor Liganden an das Metallzentrum koordinieren. Dies ist zum Beispiel bei d⁰-Systemen mit der allgemeinen Summenformel Cp₂ML₃ (**49**) verwirklicht (Abb. 2-25). Ternäre Titanocen(IV)verbindungen sind aufgrund des kleinen Titanatomradius von 74 pm^[89-91] nicht bekannt. Stattdessen konnte 1984 *Thewalt* ein ternäres d⁰-Zirkonocen [Cp₂Zr(H₂O)₃]²⁺ x 2 [CF₃SO₃]⁻ (**50**) synthetisieren (Abb. 2-25).^[92]

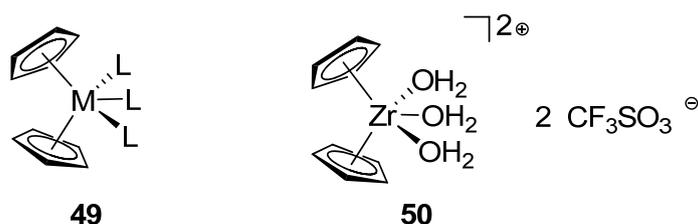


Abb. 2-25 Allgemeine ternäre d^0 *bent*-Metalloccenstruktur (**49**); Beispiel eines ternären Zirkonocens (**50**) nach *Thewalt*.

Theoretisch können insgesamt zwei σ -Donor-Liganden von *bent*-Metalloccenen mit d^0 -, d^1 - und d^2 -Systemen getragen werden. Die Elektronen der d^1 - bzw. d^2 -Elektronenkonfiguration besetzen hierbei die Grenzorbitale, die nicht an der Koordination der Liganden beteiligt sind. Die Frage, welchem Grenzorbital die d -Elektronen zugeordnet werden, hängt mit dem Grenzorbitalen der Liganden und deren Linearkombination mit den $2a_1$ -, b_2 - und $1a_1$ -Orbitalen des Metalloccenfragments zusammen.

Speziell bei d^2 -Titanoceneinheiten $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ **23** können im Allgemeinen zwei σ -Donor- π -Akzeptorliganden an das Titanzentrum koordinieren. Das verbleibende dritte Grenzorbital nimmt die zwei d -Elektronen des Titans auf und steht für Rückbindungen zur Verfügung. Ein in dieser Hinsicht gut untersuchtes Beispiel ist das Titanocendicarbonyl $(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2)$ (**28**). Das Kohlenmonoxid CO besitzt in seiner Eigenschaft als Ligand in Organometallverbindungen starke π -Akzeptoreigenschaften^[93, 94]. Damit erfolgt neben der σ -Donorbindung eine starke π -Rückbindung in den Komplexen. Die freien Elektronenpaare der Kohlenstoffmonoxidmoleküle wechselwirken dabei mit den freien Grenzorbitalen $2a_1$ und b_2 der Titanoceneinheit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ **23**. Die zwei d -Elektronen des Titanzentrums befinden sich dabei im $1a_1$ Grenzorbital. Dieses besitzt in dieser Bindungsdiskussion außerdem die geeignete Symmetrie für die π -Rückbindung in die antibindenden π^* -Molekülorbitale der Kohlenstoffmonoxidliganden (Abb. 2-26).^[61]

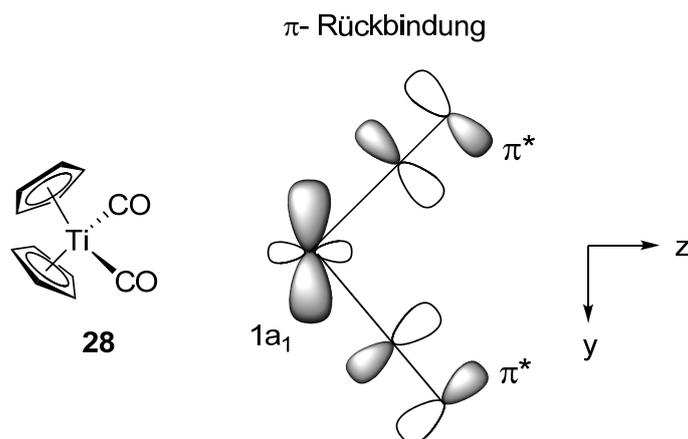


Abb. 2-26 Titanocendicarbonyl (**28**); schematische Darstellung der π -Rückbindung vom $1a_1$ -Grenzorbital in die π^* -Orbital der Kohlenstoffmonoxidliganden; Darstellung adaptiert aus Lit.^[61].

In Folge dieser σ -Donor- und π -Akzeptordiskussion kann auch eine vollständige Übertragung eines d-Elektrons auf den Liganden angenommen werden. Ob es eine formale Oxidation des Titanzentrums bzw. Reduktion des Liganden stattfindet, hängt von mehreren Faktoren ab. So muss das Titanocenfragment einerseits die Bereitschaft zeigen, d-Elektronen abzugeben und andererseits der Ligand eine ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaft aufweisen. Aussagen über die Bereitschaft der Elektronenabgabe bzw. -aufnahme kann anhand der Standardpotenziale (E°) der Titanoceneinheit und des Ligandensystems getroffen werden. Aufgrund der üblichen Instabilität von „freien“ Titanocenen können die Standardpotenziale nicht direkt elektrochemisch gemessen werden. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie^a kann allerdings das Halbstufenpotenzial ($E_{1/2}$) einer Verbindung bestimmt werden.

^a Eine cyclovoltammetrische Messung besteht aus zwei Halbzyklen. Der erste Halbzyklus besteht aus einer linearen Steigerung der angelegten Spannung. Entsteht hierbei eine reduzierte Spezies, so wird ein Stromfluss beobachtet und es entsteht eine peakförmige Strom-Spannungskurve (Reduktionspeak; E_K). Wird von der Umkehrspannung (E_λ) ab die Spannung wieder linear erniedrigt, so tritt bei reversibel, reduzierbaren Substanzen ein Oxidationspeak (E_A) auf. Dieser ist im Vergleich zum Reduktionssignal zu geringeren Spannungswerten verschoben. Das Verhältnis beider Redoxvorgänge beträgt bei vollständig reversiblen Reaktionen eins, da die Substanzmenge beim Reduktionsvorgang vollständig wieder oxidiert wird. Bei eingeschränkt reversiblen bzw. irreversiblen Reduktionen ist das Verhältnis des Reduktions- und Oxidationsvorgangs ungleich eins bzw. es wird keine Rückreaktion (keine Oxidation) beobachtet. Die reduzierte Spezies geht hierbei Neben- und Folgereaktionen (Dimerisierung, Zersetzung) ein, die das Signal verkleinern bzw. nicht auftreten lassen. Die Änderung der Spannung kann mit unterschiedlichen Scanraten durchgeführt werden. Dies ermöglicht die Verfolgung von sehr kurzlebigen Spezies. Das Halbstufenpotenzial $E_{1/2}$ wird berechnet durch den Mittelwert aus den anodischen und kathodischen Peakpotenzialen ($E_{1/2} = (E_A + E_K)/2$). Das Halbstufenpotenzial dient häufig als geeigneter Vergleichswert für das meist nicht exakt bestimmbare Standardredoxpotenzial E° .

Dieses Halbstufenpotenzial ($E_{1/2}$) kann als geeigneter Vergleichswert für das Standardpotenzial (E°) herangezogen werden, wenn die Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Form sich in vergleichbaren Größenordnungen bewegen.^[95, 96]

Eine weitere Schwierigkeit bei der elektrochemischen Bestimmung von $E_{1/2}$ ist die Gegenwart von weiteren koordinierenden Liganden bei der Messung. Diese können z.B. Lösungsmittelmoleküle, Leitsalze etc. sein und eine Stabilisierung des Titanocenfragments ermöglichen. Dies führt dazu, dass die elektrochemisch gebildeten Spezies nicht eindeutig identifizierbar sind. Des Weiteren führt eine Veränderung der Messbedingungen, wie beispielsweise der Temperatur, des Lösungsmittels oder der Referenzelektrode dazu, dass ein direkter Vergleich der gemessenen Potenziale nur eingeschränkt zulässig ist.^[96-98]

Verschiedene Titanocene sind schon häufig elektrochemischen Untersuchungen^[97, 99-103] unterzogen worden, die von *Strelets* 1992 zusammenfassend diskutiert wurden.^[104] *Mugnier et al.* untersuchten verschiedene Titanocenderivate unter anderem das Titanocendichlorid (**23**) und das Decamethyltitanocendichlorid (**44**) (Abb. 2-27 I und II).

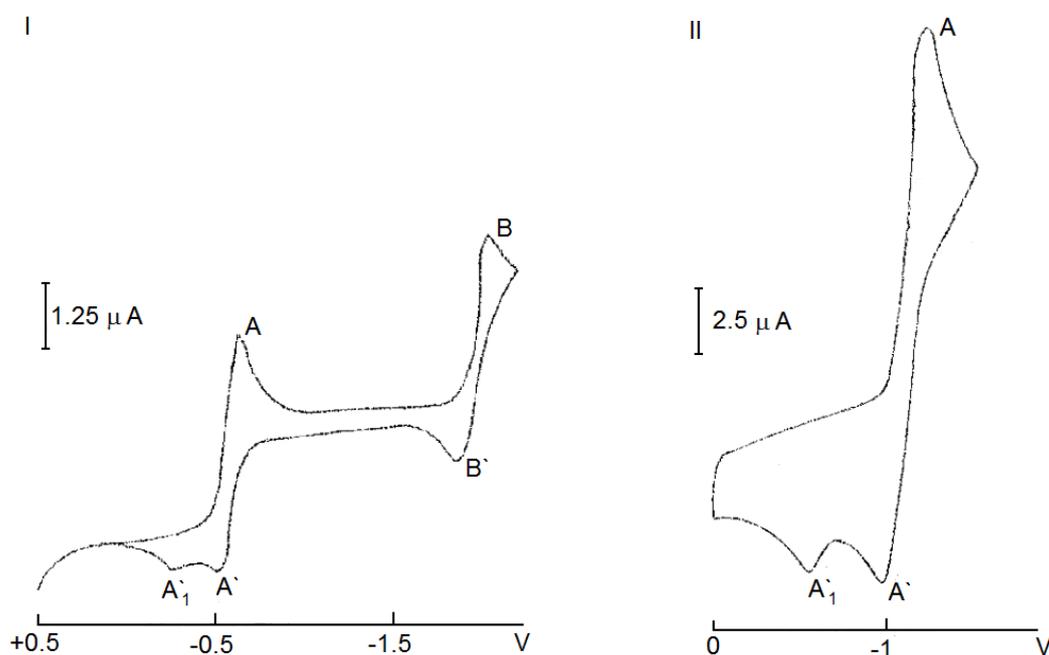


Abb. 2-27 Cyclovoltammogramme von Cp₂TiCl₂ (**23**, I) und Cp*₂TiCl₂ (**44**, II) gegen SCE gemessen. Entnommen aus Lit.^[103] und bearbeitet. I in THF und in Anwesenheit von DMPP, Scanrate: 10 mV/s, Startpotenzial 0.5 V; II in THF, Scanrate 500 mV/s, Startpotenzial 0 V.

Die in Abbildung 2-27 gezeigten Diagramme zeigen den Verlauf der von *Mugnier* gemessenen Cyclovoltammogramme der Titanocenverbindungen **23** und **44** in THF bei Raumtemperatur und gegen eine gesättigte Kalomelreferenzelektrode (SCE). Im Diagramm I zeigt das Titanocendichlorid Cp_2TiCl_2 (**23**) in Anwesenheit von Dimethylphenylphosphan (DMPP) zwei reversible Redoxvorgänge bei -0.8 V (A/A') und -2.1 V (B/B'). *Mugnier et al.* ordneten den Signalen A/A' das Redoxpaar $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)/Cp}_2\text{Ti(III)}$ und den Signalen B/B' das Redoxpaar $\text{Cp}_2\text{Ti(III)/Cp}_2\text{Ti(II)}$ zu. Für das permethylierte Titanocen $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (**44**, Abb. 2-27 II) wurde unter den gewählten Messbedingungen nur der erste Redoxvorgang A/A' beobachtet, welcher dem Redoxpaar $\text{Cp}^*_2\text{Ti(IV)/Cp}^*_2\text{Ti(III)}$ zugewiesen wurde. Der zweite Redoxvorgang B/B' konnte trotz einer hohen Scanrate von 500 mV/s nicht cyclovoltammetrisch beobachtet werden. Dennoch wurde dem Redoxpaar $\text{Cp}^*_2\text{Ti(III)/Cp}^*_2\text{Ti(II)}$ von *Mugnier* das Potenzial -2.18 V zugeordnet, welches den Signalen B/B' entspricht (Tab. 2-1).^[103] Das in Abbildung 2-27 I und II auftretende Signal A'₁ ist von *Mugnier* bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet worden und wurde einer kurzlebigen Titanocen-DMPP-Spezies zugeordnet.^[103, 105]

Tab. 2-1 Von *Mugnier et al.* bestimmte Potenziale von Cp_2TiCl_2 (**23**) und $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (**44**) in THF.^[103]

Verbindung	A/A' [V]	B/B' [V]
Cp_2TiCl_2 (23)	-0.8	-2.1
$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (44)	-1	-2.18

Trotz der oben bereits erläuterten Einschränkungen sollen die so elektrochemisch bestimmten Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) (Abb. 2-27 und Tab. 2-1) als Diskussionsgrundlage für die Reaktionen von Titanocen mit aromatischen *N*-Heterocyclen und den damit verbundenen Metall-Ligand-Elektronenübertragungen dienen.

2.3 Aromatische *N*-Heterocyclen als Liganden

In der Koordinationschemie der Übergangsmetalle erfolgt häufig ein intensiver Gebrauch von aromatischen *N*-Heterocyclen, so dass sie sich als klassische Liganden in dieser Chemie etabliert haben.^[106, 107] Durch die Anwendung von extensiven organischen Synthesemethoden ist der Bau von vielfältigen aromatischen *N*-Heterocyclen möglich. Diese können sich durch Anzahl und Position der Stickstoffatome, sowie in den Verknüpfungsmustern der aromatischen Sechsringe unterscheiden. Aufgrund der beliebigen Variationsmöglichkeiten im molekularen Bau der Ligandsysteme und der damit einhergehenden Kombinationsmöglichkeiten der Liganden, sowie der verbrückenden, chelatisierenden und terminalen Koordinationsmodi sind einfache, multinukleare Verbindungen^[108-111] bis hin zu komplexen, supramolekularen Strukturen^[108, 111-120] im Aufbau möglich.

2.3.1 Elektronische Struktur und Eigenschaften aromatischen *N*-Heterocyclen

Bei der Diskussion der Bindungssituation bzw. der Bindungsverhältnisse in multinuklearen Komplexen der Übergangsmetalle ist es wichtig, die elektronischen Eigenschaften bzw. die Struktur von aromatischen *N*-Heterocyclen zu kennen. Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben und in den Abbildungen 2-21 und 2-22 schematisch dargestellt, kann die Bindungssituation durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beschrieben werden. Speziell bei aromatischen *N*-Heterocyclen erfolgt die Hinbindung über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms. Da das Heteroatom zugleich ein Teil des aromatischen Systems ist, kann ebenso eine Rückbindung vom Metallzentrum in das π^* -Molekülorbital (LUMO) des Liganden erfolgen. Anhand von Pyridin (**4**), als ein einfacher Vertreter der aromatischen *N*-Heterocyclen, ist dies schematisch in der Abbildung 2-28 dargestellt.

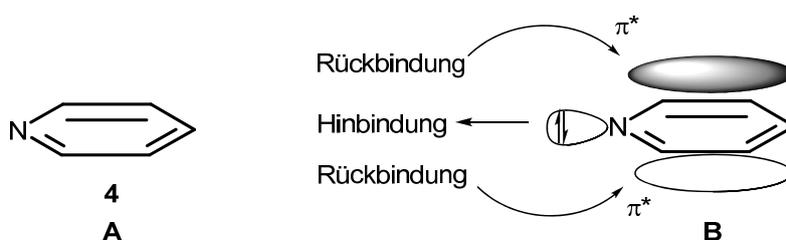


Abb. 2-28 Schematische Darstellung der Hin- und Rückbindung bei Pyridin (**4**).

Das Pyridinmolekül (**4**) ist aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome und des Stickstoffheteroatoms planar gebaut (**A**). Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ist zu einer Hinbindung zum Metallzentrum befähigt. Diese Bindung besitzt eine freie Rotation entlang der Metall-Stickstoffbindungsachse und wird daher als σ -Hinbindung betrachtet. Dieser Vorgang wird auch als Ligand-Metall-*Charge-Transfer* (LMCT) bezeichnet. Orthogonal zu dieser σ -Bindung befinden sich die π - bzw. π^* -Molekülorbitale. Bei der Koordination von aromatischen Heterocyclen werden die π^* -Molekülorbitale für die π -Rückbindung vom Metallzentrum herangezogen. Wie in Abbildung 2-28 zu sehen, erfolgt die Rückbindung vom Metallzentrum in die antibindenden π^* -Orbitale des Pyridins (**4**). Dabei wird die Rotationssymmetrie der σ -Hinbindung aufgehoben. Diese Donor-Akzeptor-Bindungsbeschreibung kann sich jedoch nur dann entfalten, wenn die Orbitale sich optimal überlappen. Ebenso müssen die beteiligten Orbitale das gleiche Vorzeichen bezüglich ihrer Wellenfunktion besitzen (s. Kapitel 2.2).

Aufgrund der π -Rückbindung bieten aromatische *N*-Heterocyclen häufig die Möglichkeit die durch die Rückbindung übertragenden Elektronen im Ligandsystem zu delokalisieren. Ist der Ligand aufgrund der Anordnung seiner Heteroatome in der Lage, verbrückend zwischen zwei Metallzentren zu koordinieren, dann ist eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren möglich. Dies ist bei gemischtvalenten Verbindungen ausgiebig untersucht worden. Das *Creutz-Taube*-Ion (**16**) ist in dieser Hinsicht ein experimentell sehr gut untersuchtes Beispiel. Anhand von **16** und artverwandter Verbindungen konnten Elektronenaustauschprozesse sowie magnetische Wechselwirkungen zwischen Metallzentren untersucht werden (s. Kap. 2.5).^[29-33, 121-123]

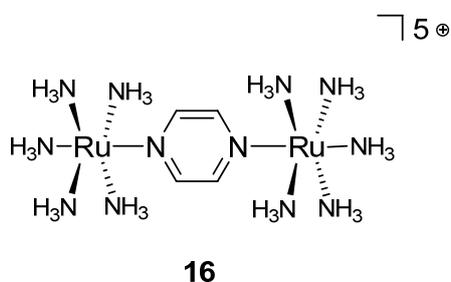


Abb. 2-29 Das *Creutz-Taube*-Ion (**16**).

Im *Creutz-Taube*-Ion (**16**) liegen gemischtvalente Rutheniumzentren vor, die formal in den Oxidationsstufen (II) und (III) tragen. Durch das verbrückende Pyrazin erfolgt eine Delokalisation des d-Elektrons, so dass ein elektronischer Austauschprozess zwischen den Metallzentren über den Brückenliganden erfolgen kann. Die Delokalisation des d-Elektrons über beide Metallzentren und den Liganden erfolgt aufgrund der Überlappung von π^* -Orbitalen des verbrückenden Liganden und den d-Orbitalen der Metallzentren. Durch den zeitlich schnellen Wechsel des d-Elektrons zwischen den Rutheniumionen können die Oxidationsstufen nicht eindeutig den Metallzentren zugeordnet werden. Die Abbildung 2-30 zeigt schematisch die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in **16** zu einem Zeitpunkt an dem das d-Elektron an einem Rutheniumzentrum lokalisiert ist.

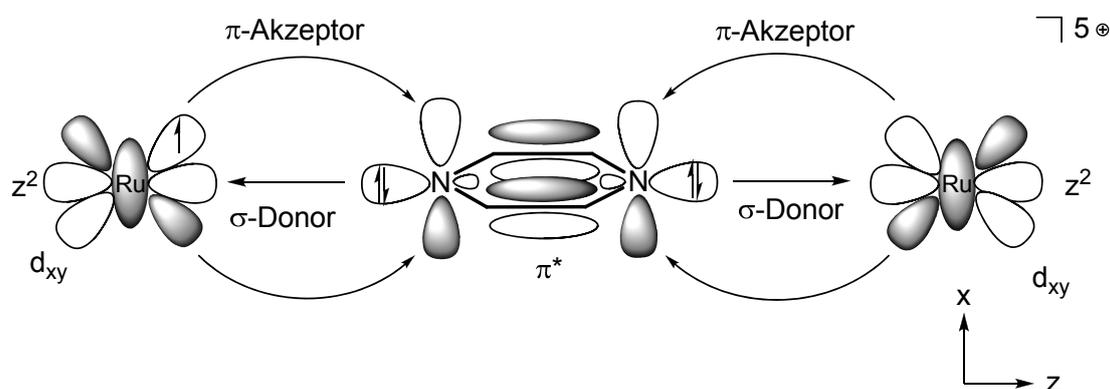


Abb. 2-30 Schematische Darstellung der Überlappung von d- und π^* -Orbitalen im *Creutz-Taube*-Ion (**16**); ohne NH_3 -Liganden; Schema adaptiert aus Lit.^[33].

Das Ausmaß der Delokalisation der d-Elektronen in gemischtvalenten Verbindungen ist unter anderem abhängig vom verbrückenden Liganden (Art und Länge).^[33, 124, 125] Diese gemischtvalenten Verbindungen können des Weiteren in die sogenannten *Robin-Day*-Klassen unterteilt werden (siehe Kapitel 2.5).^[126]

Ein weiteres Beispiel für ausgeprägte σ -Donor- π -Akzeptorwechselwirkungen ist der Chelatkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-}2,2'\text{-Bipyridin})$ (**51**), der erstmals 1967 von *Fischer*^[127] und *Calderazzo*^[128] unabhängig voneinander synthetisiert wurde. Die Darstellung des Komplexes **51** erfolgte durch Umsetzung von Titanocendicarbonyl (**28**) mit 2,2'-Bipyridin (**52**) bzw. von Titanocendichlorid (**23**) mit dem Dilithiumsalz von **52** (Abb. 3-31). Die Analytik des Reaktionsproduktes zeigte jedoch, dass es sich nicht um eine ausgeprägt diamagnetische Verbindung handelt.

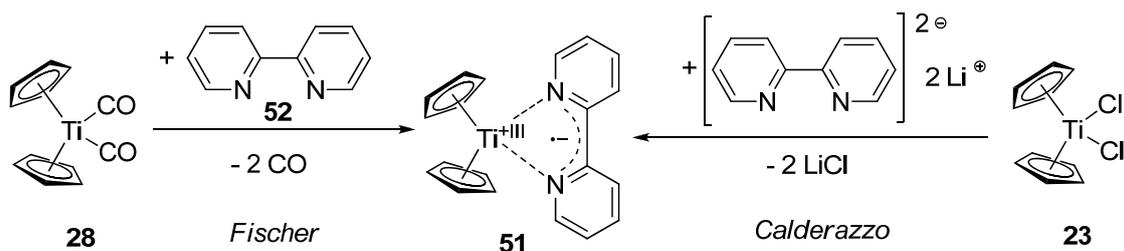


Abb. 2-31 Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-2,2'-Bipyridin})$ (**51**).

Magnetische Untersuchungen zeigten, dass die gefundenen magnetischen Momente (μ_b) der Verbindung **51** von 0.6 (T = 296 K) und 0.8 (T = 298 K) nicht reinen paramagnetischen Eigenschaften entsprechen. Weiterführende Elektronenspinresonanzuntersuchungen (ESR) ließen den Schluss zu, dass das am Titanocenfragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ koordinierte 2,2'-Bipyridin (**52**) einen radikal-anionischen Charakter besitzt (Komplex **51** in Abb. 2-31). Dadurch erreicht das System bezüglich seiner Spinmultiplizität zwei mögliche Grundzustände, einen Singulett- und Triplettgrundzustand. Der Singulettgrundzustand wird erreicht, wenn die Elektronen auf dem Liganden und am Titanzentrum einen entgegengesetzten Spin aufweisen. Der Triplettgrundzustand liegt vor, wenn beide Elektronen den gleichen Elektronenspin zeigen. Temperaturabhängige ESR-Experimente eröffneten, dass die Spinmultiplizität des Systems darüber hinaus temperaturabhängig ist.^[129] In **51** liegt bei niedrigen Temperaturen (unterhalb von 77 K) der Singulettzustand vor.^[130] Dieser kann durch thermische Anregung zunehmend in den Triplettzustand gebracht werden. Bezüglich der Bindungsdiskussion argumentierten *McPherson* und *Stucky*, dass der Triplettzustand nur dann ausgebildet wird, wenn sich die an der π -Rückbindung beteiligten Orbitale nicht optimal überlappen. Dadurch bleibt das π^* -Orbital zu 90 % am Liganden lokalisiert. Die räumlich größtenteils getrennten Orbitale sind mit Elektronen gleichen Spins besetzt, es liegt der Triplettzustand vor.^[129] In dieser Betrachtungsweise befinden sich das Titanzentrum und Ligand in einer Ebene (Triplettgeometrie). Bei stärkeren Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand erfolgt eine Spinpaarung der Elektronen (Singulettzustand). Durch diese Wechselwirkungen erfolgt eine Abwinklung des Liganden aus der Titan-Stickstoff-Ebene (Winkel ϕ) und die Ausbildung der sogenannten Singulettgeometrie (Abb. 3-32).^[129] Röntgenographische Untersuchungen von *Mach et al* zeigten, dass der Komplex **51** in der Singulettgeometrie vorliegt.

Grundlagen

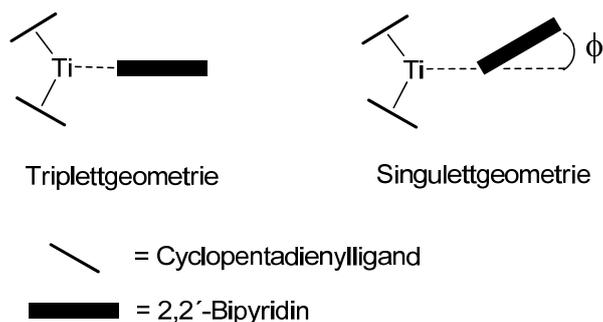


Abb. 2-32 Schematische Darstellung von Triplet- und Singulettgeometrie im Komplex **51**.^[129]

Außerdem zeigte *Mach*, dass Cyclopentadienylliganden mit starkem sterischen Anspruch die Triplet-Geometrie des Komplexes erzwingen können, wie z.B. beim Einsatz des Decamethyltitanocens $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$.^[130]

Wie bereits erwähnt, sind aromatische *N*-Heterocyclen dazu geeignet durch die π -Rückbindung vom Metallzentrum Elektronen aufzunehmen und gegebenenfalls zu delokalisieren. Die Fähigkeit einer π -Rückbindung ist bei niedervalenten d^2 -Titanocenfragmenten stark ausgeprägt. Ob eine Elektronenübertragung grundsätzlich in Frage kommt, lässt sich aus einem Vergleich der Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) des Liganden und dem Titanocenfragment herleiten. Ist das Potenzial des Liganden positiver als die der Titanoceneinheit, dann kann ein Metall-Ligand-*Charge-Transfer* (MLCT) in Betracht gezogen werden. Darüber hinaus ist nicht jeder aromatische, *N*-heterocyclische Ligand dazu in der Lage die auf ihn übertragenden *d*-Elektronen zu stabilisieren bzw. zu delokalisieren. So beobachteten zum Beispiel *Stucky et al.* bei der Reaktion von Titanocendicarbonyl (**28**) mit Phtalazin eine radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktion unter Bildung des dinuklearen Titanocenkomplexes (**53**) (Abb. 2-33).^[131] Die Position der neu gebildeten C–C-Bindung erfolgt hierbei am Ort der höchsten Elektronendichte.^[132]

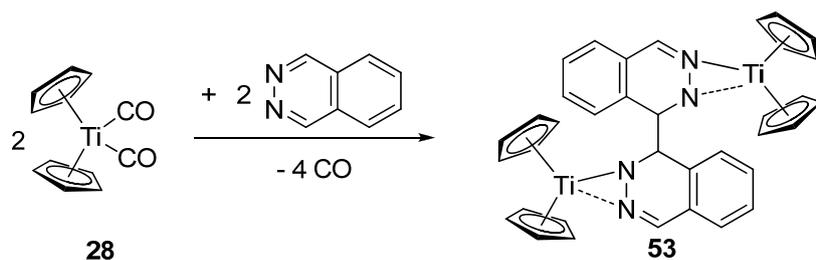


Abb. 2-33 Radikalinduzierte C,C-Knüpfung zweier Phtalazinliganden durch Reaktion mit Titanocendicarbonyl (**28**).

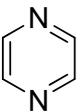
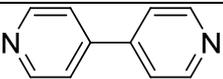
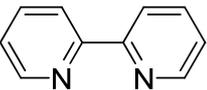
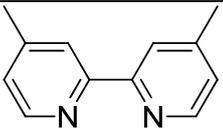
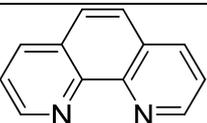
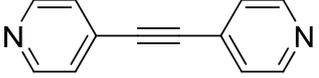
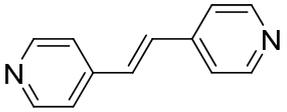
Durch ausführliche cyclovoltammetrische Untersuchungen von aromatischen *N*-Heterocyclen werden die Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) empirisch zugänglich.^[132-136] Unter den in Kapitel 2.2 genannten Gründen kann das Halbstufenpotenzial ($E_{1/2}$) in guter Näherung dem Standardpotenzial (E°) gleichgesetzt werden.^[95, 96] Auch kann durch elektrochemische Untersuchungen beurteilt werden, wie stabil die im Zuge eines Reduktionsvorganges gebildeten Radikalanionen sind. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse beziehen sich aber nur auf die unkomplexierten Radikalanionen bzw. Moleküle. Dadurch können keine absoluten Aussagen getätigt werden, aber sie geben jedoch eine gute Tendenz der Reaktivität bzw. Stabilität der gebildeten Spezies an.

Wiberg et al. führten als Maß für die Stabilität von Radikalanionen die Größe τ_j ein.^[134] Sie wird aus den Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchung der Verbindung bestimmt und trägt die physikalische Größe Sekunden. Dabei wird zunächst durch die Änderung eines angelegten Potenzials die zu untersuchende Substanz an der Elektrode zum Radikalanion reduziert. Bei diesem Vorgang ist ein kathodischer Strom (i_K) messbar. Die so gebildete radikalaniomische Spezies wird beim Rücklauf des Potenzials wieder an der Elektrode oxidiert und es wird ein anodischer Strom (i_A) gemessen. Wenn das angelegte Potenzial schnell geändert wird (hohe Scanrate), dann sind meist deutliche Reduktions- und Oxidationssignale detektierbar. Wird dagegen das Potenzial zeitlich nur langsam geändert (geringe Scanrate), dann kann die reduzierte Spezies Folgereaktionen wie beispielsweise Dimerisierung, Zersetzung oder Reaktionen mit dem Lösungsmittel eingehen. Dem Oxidationsprozess stehen beim Potenzialrücklauf somit weniger reduzierte Moleküle zur Verfügung, so dass ein geringerer kathodischer Strom (i_A) gemessen wird als bei schnelleren Potenzialänderungen. Das Oxidationspotenzial ist dann nur schwach ausgeprägt oder gar nicht detektierbar. Für die Bestimmung von τ_j wird die

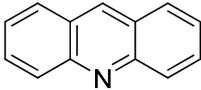
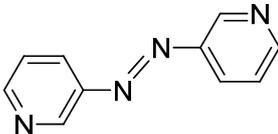
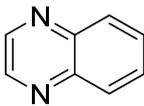
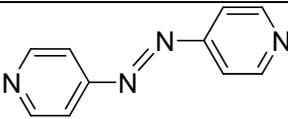
Grundlagen

Potenzialänderungsgeschwindigkeit so eingestellt, dass das Verhältnis von anodischen und kathodischen Strom (i_A/i_K) 0.5 beträgt. Die Zeit, die vom Erreichen des Halbstufenpotenzials ($E_{1/2}$) bis zum Umkehrpotenzial (E_λ) vergeht wird als τ_j angesehen und gibt Auskunft über die Lebenszeit und damit die Stabilität des gebildeten Radikalanions. Je größer der Wert τ_j ist, desto stabiler ist das Radikalanion (Tab. 2-2). Ein Vergleich der Halbstufenpotenziale vom Titanocenfragment und *N*-Heterocyclen kann des Weiteren eine qualitative Aussage hinsichtlich einer Elektronenübertragung vom Titanocen auf den Liganden geben.

Tab. 2-2 Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) und Radikalanionenstabilitäten (τ_j) verschiedener *N*-Heterocyclen.

Name	Formel	$-E_{1/2}$ [V] ^a	τ_j [s] ^[134]
Pyridin (4)		2.805 ^[137] 2.716 ^[134]	<0.01
Pyrimidin (6)		2.395 ^[137] 2.338 ^[134] 2.55 ^[132]	0.06
Pyrazin (7)		2.215 ^[137] 2.085 ^[134] 2.07 ^[132]	>25
4,4'-Bipyridin (10)		1.955 ^[137] 1.821 ^[134]	>20
2,2'-Bipyridin (52)		2.233 ^[137] 2.118 ^[134] 2.10 ^[138, 139]	10
4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (54)		2.15 ^[138, 139]	–
1,10-Phenantrolin (55)		2.165 ^[137]	–
Bis(4-pyridyl)acetylen (56)		1.77 ^[140]	–
1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (57)		1.735 ^[137]	–

Grundlagen

Acridin (58)		1.665 ^[137] 1.68 ^[132]	–
3,3'-Azobis(pyridin) (59)		1.255 ^[137] 1.115 ^[133]	–
Chinoxalin (60)		1.245 ^[137]	–
4,4'-Azobis(pyridin) (61)		0.845 ^[133]	–

^a $E_{1/2}$ ist berechnet gegen SCE. Die weite Streuung von $E_{1/2}$ für die einzelnen *N*-Heterocyclen begründet sich in den Einsatz unterschiedlicher Leitsalze, Lösungsmittel, dem Versuchsaufbau etc.

Beim Vergleich der Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) des Titanocen(II)fragments mit einem *N*-Heterocyclen kann meist von einer Ein-Elektronen-Übertragung ausgegangen werden. Bei diesem MLCT-Vorgang ändern sich ebenfalls die Bindungslängen im Molekül. In metallorganischen Verbindungen, in denen eine π -Rückbindung vorliegt, sind beispielsweise die Metall-Ligand-Bindungslängen wesentlich kürzer als in Komplexen in denen eine geringere Rückbindung stattfindet. Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Titanocenfragment und Heterocyclen sind nur vom d^2 -Titanocen zu erwarten, da das Redoxpaar Ti(III/II) ein ausreichend starkes Potenzial ($E_{1/2} \approx -2.1$ V) zur Reduktion von vielen *N*-Heterocyclen besitzt (vgl. Tab. 2-2). Für *N*-Heterocyclen, die mit ihrem Halbstufenpotenzial im Grenzbereich von -2.1 V liegen, ist aufgrund der Unbestimmtheit von $E_{1/2}$ für Ti(II/III) nur eine eingeschränkte Diskussion möglich. Auch für Liganden, die mit $E_{1/2}$ negativer sind als -2.1 V, wie z.B. Pyridin (**4**), ist eine Ein-Elektronenübertragung auf den Heterocyclen nur eingeschränkt anzunehmen. Dennoch reagiert das d^2 -Titanocenfragment [Cp_2Ti] mit Pyridin (**4**) unter oxidativer Addition zur dinuklearen, hydrid- und pyridylverbrückten Titanocenverbindung **11** (s. Abb. 1-4).^[18]

Bei Reaktionen von d^1 -Titanocenen mit *N*-heterocyclischen Liganden ist aufgrund des Potenzials des Redoxpaars Ti(IV/III) mit $E_{1/2} \approx -0.8$ V nur eine geringe Reduktion des *N*-Heterocyclen anzunehmen. Pyridin (**4**) lässt sich aufgrund seines

negativen Halbstufenpotenzials mit durchschnittlich $-2.76 \text{ V}^{[134, 137]}$ relativ schwer reduzieren. Daher ist bei einer Reaktion mit einem d^1 -Titanocen nur von einer sehr geringen elektronischen Rückbindung vom Metallzentrum auf das Pyridin (**4**) auszugehen. Der Ti–N-Bindungsabstand ist daher aufgrund seiner Länge als rein dativ (nur Hinbindungscharakter) zu betrachten.^[37]

Bezüglich der unterschiedlichen Stabilität der radikal-anionischen *N*-Heterocyclen führten *Wiberg et al.* außerdem quantenchemische Berechnungen (CNDO) durch. Diese zeigten als Ergebnis, dass das zusätzlich aufgenommene Elektron nicht nur durch Delokalisation stabilisiert bzw. kompensiert wird.^[134] Am Beispiel des radikal-anionischen Pyridins (**4**) zeigten die berechneten Ladungsdichten im Kohlenstoffgerüst dass sich die größte Ladungsdichte an Position vier konzentriert. Dies wird auch die Berechnung der Elektronendichteverteilung von *Maruyama* und *Murakami* bestätigt (Abb. 2-34).^[132]

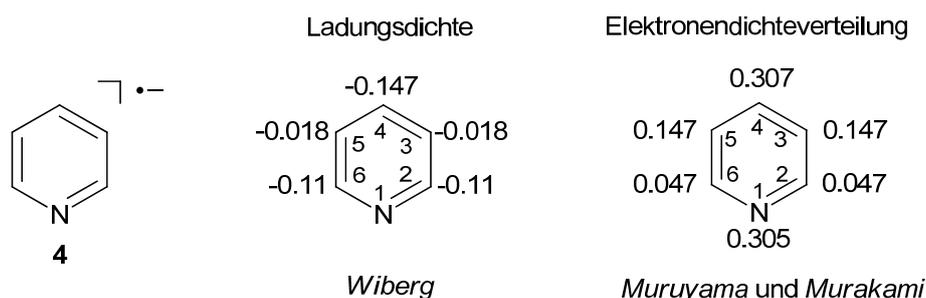


Abb. 2-34 Berechnete Ladungsdichte und Elektronendichteverteilung im radikal-anionischen Pyridin (**4**).

Die in cyclovoltammetrischen Experimenten beobachteten Radikal-anionen und die Möglichkeit der quantenchemischen Berechnung der Ladungsverteilung im Radikal-anion eröffnen auch eine Erklärung für das Auftreten von möglichen C,C-Knüpfungsreaktion von einigen *N*-Heterocyclen. Eine C,C-Knüpfung kann dann auftreten, wenn der involvierte Heterocyclus hinsichtlich seines gebildeten Radikal-anions instabil ist. In Bezug auf die Reaktion von niedervalenten Titanocen mit *N*-Heterocyclen und der damit verbundenen Ein-Elektronen-Übertragung auf den Liganden, ist somit eine C,C-Knüpfungsreaktion bei instabilen, radikal-anionischen Liganden wahrscheinlich.

Als Beweis dafür, dass sich aromatische *N*-Heterocyclen in reduzierter Form nicht nur im Zuge von elektrochemischen Untersuchungen^[141-143] bzw. indirekt durch die Reaktion mit niedervalenten Metallzentren^[131, 144] detektieren lassen, sondern

auch präparativ im Labor zugänglich sind, zeigten bereits *Iqbal* und *Hünig* bzw. *Kaim* (Abb. 2-35).^[145, 146] Sie synthetisierten unter reduktiven Bedingungen zweifach reduzierte aromatische *N*-Heterocyclen unter anderem basierend auf Pyrazin (**7**) und 4,4'-Bipyridin (**10**). Durch die Aufnahme von zwei Elektronen und die Addition von Trimethylsilylresten (TMS) an den Heteroatomen entstehen 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (**62**)^[145] bzw. 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-1,1',4,4'-tetrahydro-4,4'-bipyridyliden (**63**)^[146]. In beiden Verbindungen wird durch die Reduktion die Aromatizität aufgehoben und es bildet sich vielmehr ein chinoidartiges Bindungssystem aus (Abb. 2-35).

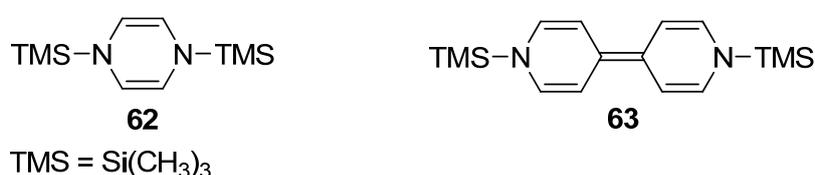


Abb. 2-35 Zwei-Elektronen reduzierte *N*-Heteroaromaten auf Basis von Pyrazin (**7**) und 4,4'-Bipyridin (**10**).

Aufgrund ihres zweifach reduzierten Charakters sind sie hochreaktiv und werden durch die sterisch abschirmenden Trimethylsilylreste (TMS) am Heteroatom stabilisiert.

Ein zwei-Elektronen-reduziertes Pyridin (**64**) kann in dieser Hinsicht nur ein chinoides Bindungssystem aufbauen, wenn die in Position vier lokalisierte negative Ladung mit einem Elektrophil, z.B. einem Proton, abgefangen wird (Abb. 2-36).^[147]

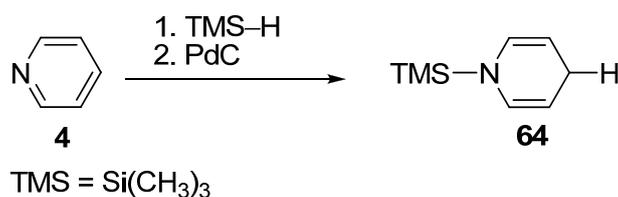


Abb. 2-36 Synthese von 1-Trimethylsilyl-4-hydro-pyridin (**64**).^[147]

Diese reduzierten *N*-Heterocyclen unterscheiden sich auch spektroskopisch von ihren jeweiligen nichtreduzierten Stammverbindungen. So zeigen die Ringprotonen der Verbindungen **62-64** im ¹H-NMR-Spektrum eine signifikante Hochfeldverschiebung gegenüber den nichtreduzierten Verbindungen **7**, **10** und **4**.

2.4 Aufbau molekularer Architekturen in der Selbstorganisation

Die Bildung von molekularen Architekturen durch Kombination von einfachen Grundbausteinen durch Ausnutzung von nichtkovalenten Wechselwirkungen hat seit 1987 an Bedeutung gewonnen. Der Grundstein dieser Disziplin wurde durch die Arbeiten von *Johnson*, *Cram* und *Lehn* und den an ihnen verliehenen Chemie-Nobelpreis „für ihre Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wechselwirkung von hoher Selektivität“ gelegt. Damit hat sich die Supramolekulare Chemie als Teilgebiet der Chemie etabliert.^[148-150]

Im Zuge von selbstorganisatorischen Prozessen (*self-assembly*) werden π - π -, p - π -^[151], sowie Anion- π -^[152] Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Metall-Ligand- σ -Donorbindungen ausgenutzt. Die große Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten von Metallzentren mit Liganden und den damit zusammenhängenden Koordinationsmodi (verbrückend, chelatisierend oder terminal), sowie die damit verbundenen Wechselwirkungen haben zunehmend Interesse gefunden. Gerade die Fragestellung eines Wirt-Gast-Austausches bei der Herstellung von dreidimensionalen molekularen Strukturen spielt häufig eine entscheidende Rolle.^[108, 109, 111, 112, 114, 118, 153-159]

Intention der Supramolekularen Chemie ist es unter anderem, mit Hilfe von selbstorganisatorischen Prozessen und durch Einsatz von einfachen Grundbausteinen und Stöchiometrien, gezielt komplexe Strukturen aufzubauen. Dies wird durch die Geometrie der eingesetzten Grundbausteine ermöglicht. Die vorgegebene Geometrie eines auf einem Metallzentrum basierenden Bausteins ist durch die Art seines Koordinationspolyeders und durch seine freien Koordinationsstellen gegeben. So ist häufig bei den späten Übergangsmetallen die Koordinationsgeometrie oktaedrisch, trigonal-planar und quadratisch-planar vertreten. Durch Substitution zwei labil gebundener Liganden können für den Bau von molekularen Strukturen bestimmte Winkel angeboten werden, beispielsweise bei der Substitution von zwei *cis*-ständigen Liganden in oktaedrischen und quadratisch-planaren Koordinationspolyeder ein Winkel von 90°. Der Ersatz von zwei *trans*-ständigen Liganden führt dagegen zu einem Winkel von 180°. Bei späten Übergangsmetallzentren, die eine abweichende der oben genannten Koordinationsgeometrien zeigen, sind durch Substitution von *cis*- bzw. *trans*-ständigen Liganden Winkel abweichend von 90° bzw. 180° möglich.

Grundlagen

Die zum Aufbau von molekularen Architekturen eingesetzten Liganden offerieren ihre Bausteingeometrie meist durch die Position von Heteroatomen im Kohlenstoffgerüst mit denen sie an Metallzentren koordinieren. Dies sind sehr oft Stickstoffatome, aber auch Schwefel und Phosphor und andere dienen meist als Haftatome. Aufgrund der vielfältigen Geometrie sowie den relativ einfachen präparativen Zugang, nehmen *N*-heterocyclische Liganden eine herausragende Rolle in Selbstorganisationsreaktionen ein. Im Prozess des *self-assembly* sollen durch das Entstehen von schwach bindenden Wechselwirkungen (s.o.) zwischen den eingesetzten Grundeinheiten komplexere Raumstrukturen entstehen. *Stang* hat anschaulich die Bildung von molekularen Geometrien auf verschiedene mögliche Grundbausteine zurückgeführt und sie tabellarisch zusammengefasst (Tab. 2-3).^[108, 112, 118]

Tab. 2-3 Übersicht für den Aufbau von zwei- und dreidimensionalen molekularen Strukturen durch systematische Kombination von Bausteinen mit einem inhärenten Winkel; Abbildung adaptiert aus Lit.^[108, 118]

Zweidimensional:

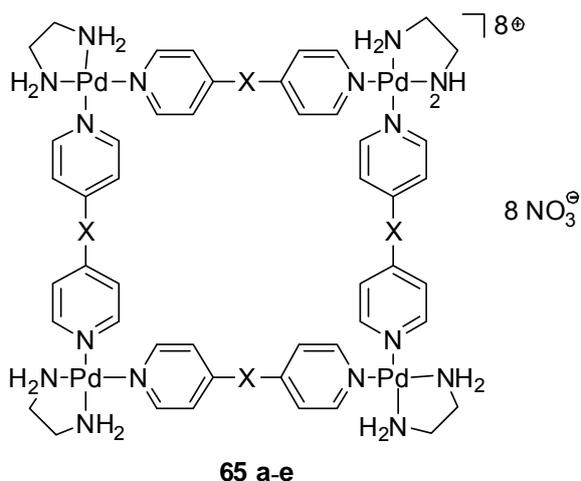
Bausteine	 60°	 90°	 109.5	 120°	 180°
 60°					
 90°					
 109.5					
 120°					
 180°					

Dreidimensional:

Bausteine	 84°-90°	 109.5°	 180°	 90°	 109.8°
 120°					
 109.8°					
 90°					
 180°					
 84°-90°					

Die Tabelle 2-3 zeigt wie aus der systematischen Kombination von einfachen Grundbausteinen komplexere, zweidimensionale Polygone bzw. dreidimensionale Polyeder entstehen können. Die zu kombinierenden Bausteine können Liganden oder Metallzentren repräsentieren. Ein häufig anzutreffendes Strukturmotiv ist das molekulare Quadrat.^[157] Gemäß Tabelle 2-3 kann es beispielsweise durch Kombination von jeweils zwei Bausteinen mit einem inhärenten Winkel von 90° oder durch Kombination von vier linearen und vier 90°-Bausteinen synthetisiert werden. *Fujita et al.* haben beispielsweise zahlreiche Beiträge auf dem Gebiet der zwei- und dreidimensionalen molekularen Geometrien veröffentlicht.^[154, 158, 160-163]

So beispielsweise die molekularen Quadrate **65 a-e**, die aus der Reaktion von quadratisch-planaren Palladium(II)edukten und linear gebauten 4,4'-Bipyridinen gebildet werden (Abb. 2-37).^[160, 161]



65	X
a	-
b	-CH=CH-
c	-C≡C-
d	-C≡C-C≡C-
e	-C ₆ H ₄ -

Abb. 2-37 Beispiele für molekulare Quadrate.

Im Zuge der Untersuchung der gebildeten molekularen Strukturen **65 b-e** konnten *Fujita et al.* außerdem die Bildung eines Gleichgewichts zwischen molekularem Quadrat und Dreieck beobachten (Abb. 2-38). Die Lage des Gleichgewichtes zwischen Quadrat **65 b-e** und Dreieck **66 b-e** ist durch das stöchiometrische Verhältnis von Ligand und Metallzentrum beeinflussbar. Bestimmt wurde das Verhältnis von Quadrat zu Dreieck durch Integration der Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung.^[160]

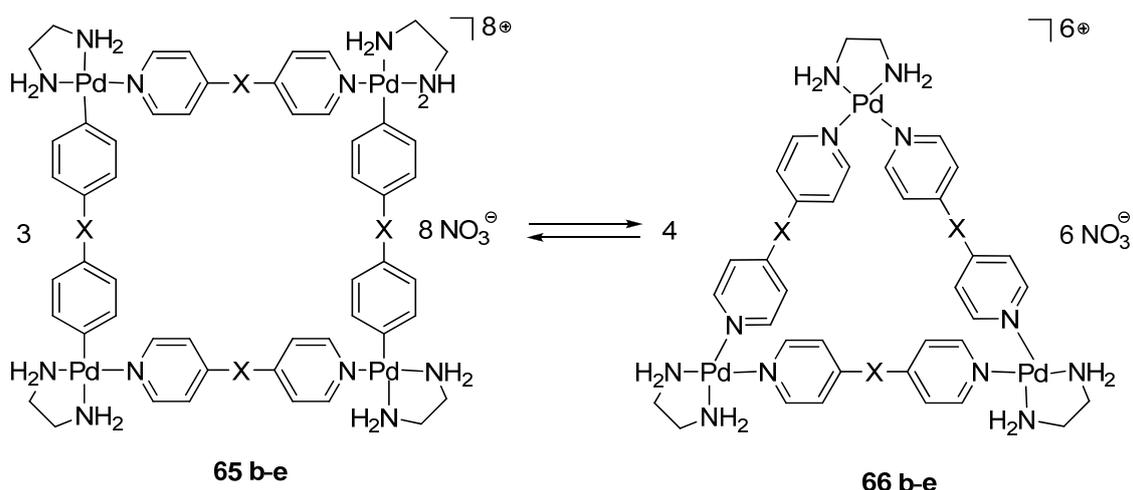


Abb. 2-38 Von *Fujita et al.* beobachtetes Gleichgewicht zwischen molekularem Quadrat und Dreieck.

Die Bildung eines Dreiecks mit quadratisch-planar-kordinierenden Eckenheiten verdeutlicht, dass die Aufschlüsselung von molekularen Polygonen in einfache Bausteine mit inhärenten Winkeln, wie sie in Tabelle 2-3 gezeigt ist, nicht als Dogma betrachtet werden sollte. Es zeigt vielmehr die Flexibilität von

Grundlagen

Metallzentren bezüglich ihres Koordinationsvermögens von *N*-Heterocyclen im Aufbau von molekularen Architekturen. In der Literatur finden sich noch viele weitere Beispiele für die Bildung von molekularen Quadraten^[114, 157] und Dreiecken^[114, 164-167], die aus der Kombination von späten Übergangsmetallen und *N*-Heterocyclen entstehen.

Werden durch *self-assembly*-Prozesse dreidimensionale Strukturen gebildet, so findet man häufig den Einbau von Gastmolekülen, denen häufig auch ein sogenannter Templateffekt bei der Bildung des Polyeders zu geschrieben wird.^[117, 168-170] So konnte unter anderem der Einbau von Pyren in den hexanuklearen Palladiumkomplex **67** beobachtet werden (Abb. 2-39).

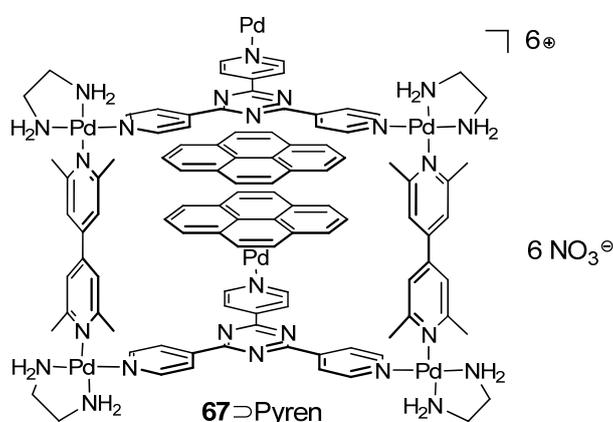


Abb. 2-39 Einbau von Pyren in trigonal-prismatischen Komplex **67**.^[170]

Die Herstellung von geometrischen Strukturen, die ungleiche Kantenlängen zeigen, wie beispielsweise ein molekulares Rechteck, ist ungleich schwerer. Die Kombination aus einem 1:1 Gemisch von langen und kurzen verbrückenden Einheiten mit vier metallhaltigen Vorstufen führt eher zur Bildung von zwei molekularen Quadraten als zum Aufbau eines molekularen Rechtecks (Abb. 2-40).^[114, 155, 171, 172]

Grundlagen

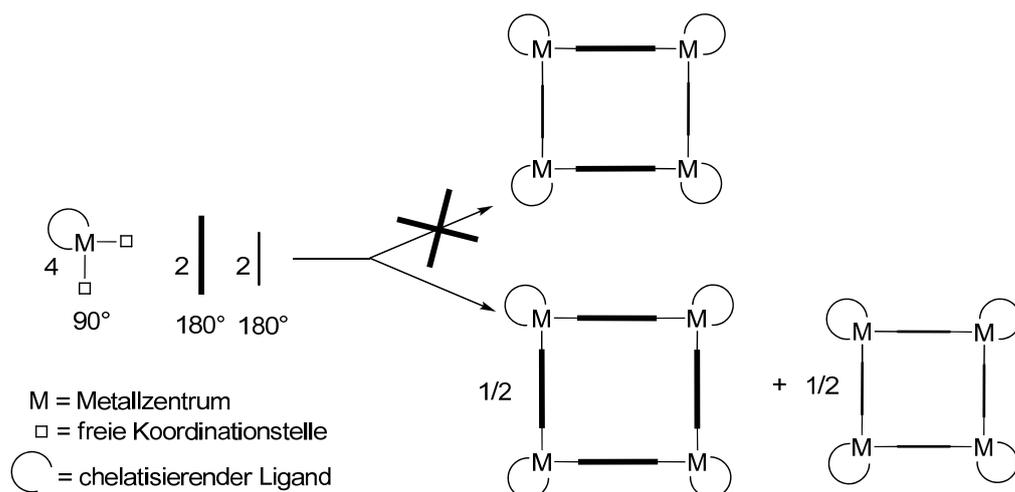


Abb. 2-40 Die Kombination einer metallhaltigen Vorstufe mit zwei ungleich langen Liganden führt zur Bildung von molekularen Quadraten, aber zu keinem molekularen Rechteck.^[114]

Deshalb sind nur relativ wenige molekulare Rechtecke basierend auf späten Übergangsmetallen bekannt. Das Problem der Bildung zweier, molekularer Quadrate statt eines molekularen Rechtecks kann durch eine zweistufige Syntheseroute umgangen werden, wie es am Beispiel der Rheniumverbindungen **69 a-c** in Abbildung 2-41 gezeigt ist.^[171, 173-178]

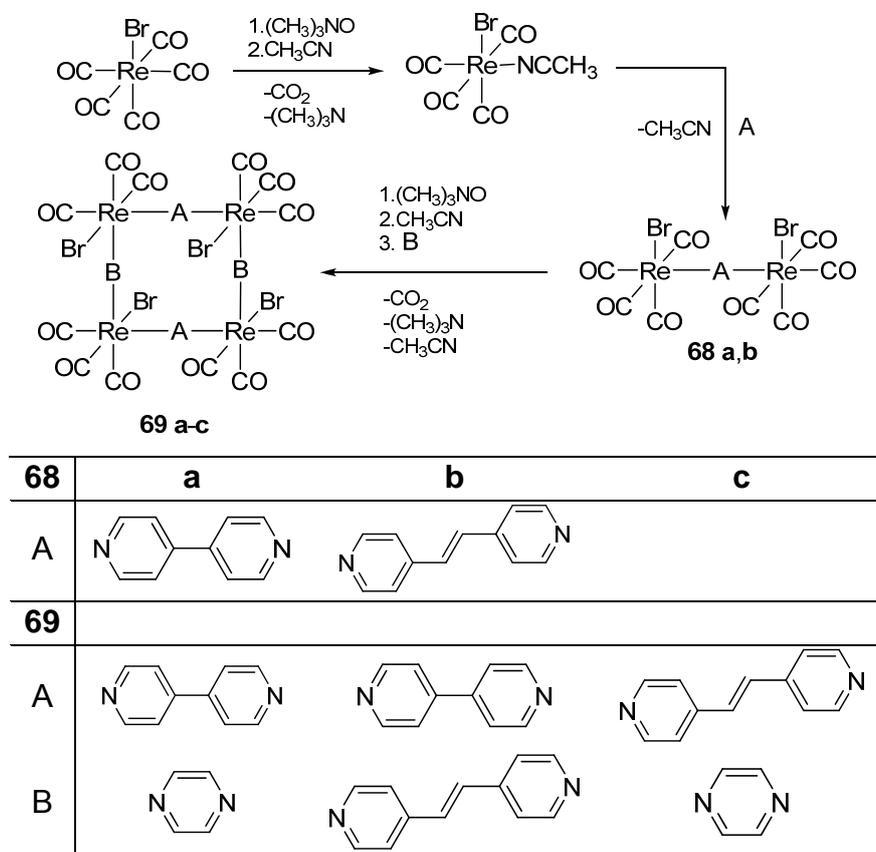


Abb. 2-41 Beispiele für die Bildung von molekularen Rechtecken **69 a-c**.^[174]

Die Abbildung 2-41 zeigt die Syntheseroute von *Lu et al.*^[174] Sie gehen von einer oktaedrischen Rheniumspezies aus, die durch Decarbonylierung mit Trimethylamin-*N*-Oxid in Acetonitril unter Anwesenheit eines *N*-Heterocyclus die verbrückten, dinuklearen Verbindungen **68 a** und **b** bilden. Ausgehend von **68** werden durch wiederholte Decarbonylierung in Acetonitril zwei weitere *N*-Heterocyclus eingebaut, die zwei Moleküle der dinuklearen Verbindung **68 a** oder **b** ebenfalls verbinden. Es entstehen dadurch die tetranuklearen molekularen Rechtecke **69 a-c**.^[174]

Ein weiterer interessanter Aspekt in Hinsicht auf die Koordination von heterocyclischen Liganden an Übergangsmetallzentren ist eine mögliche Konstitutionsänderung des Ligandsystems. Generell sind solche schalterähnlichen Vorgänge durch Lichtinduktion oder Wärmezuführung bei stilbenen Verbindungen oder Diazomolekülen bekannt (Abb. 2-42).^[179-183]

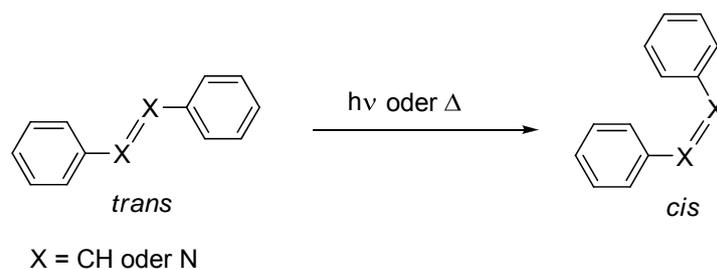


Abb. 2-42 Schematische licht- oder wärmeinduzierte *trans-cis* Isomerisierung von Stilbenen (X = CH) und Diazoverbindungen (X = N).

Durch diese strukturellen Änderungen sind schalterähnliche Motive beim Bau reiner organischer Verbindungen möglich.^[179, 184] Allgemein zeigen Diazoverbindungen insgesamt vielfältige Koordinationsmöglichkeiten mit frühen und späten Übergangsmetallen, die in einer Übersicht von *Sutton* zusammengefasst wurden.^[185] Die Schaltbarkeit von Diazoverbindungen und Stilbenen wurde schon in der Herstellung von molekularen Quadraten realisiert.^[176, 186-195] Ein eindrucksvolles Beispiel zeigte *Lees*.^[189] Die Verbindungen **70** bzw. **71** konnten durch Reaktion einer Palladium(II)spezies mit dem entsprechenden *trans* oder *cis* Isomer des 4,4'-Azobis(pyridins) (**61**) hergestellt werden. Durch Lichteinstrahlung bestimmter Wellenlängen (366 oder 313 nm) bzw. durch Wärmezufuhr ist eine reversible *trans-cis*-Isomerisierung des Liganden möglich und damit auch die Größe des molekularen Quadrats (Abb. 2-43).

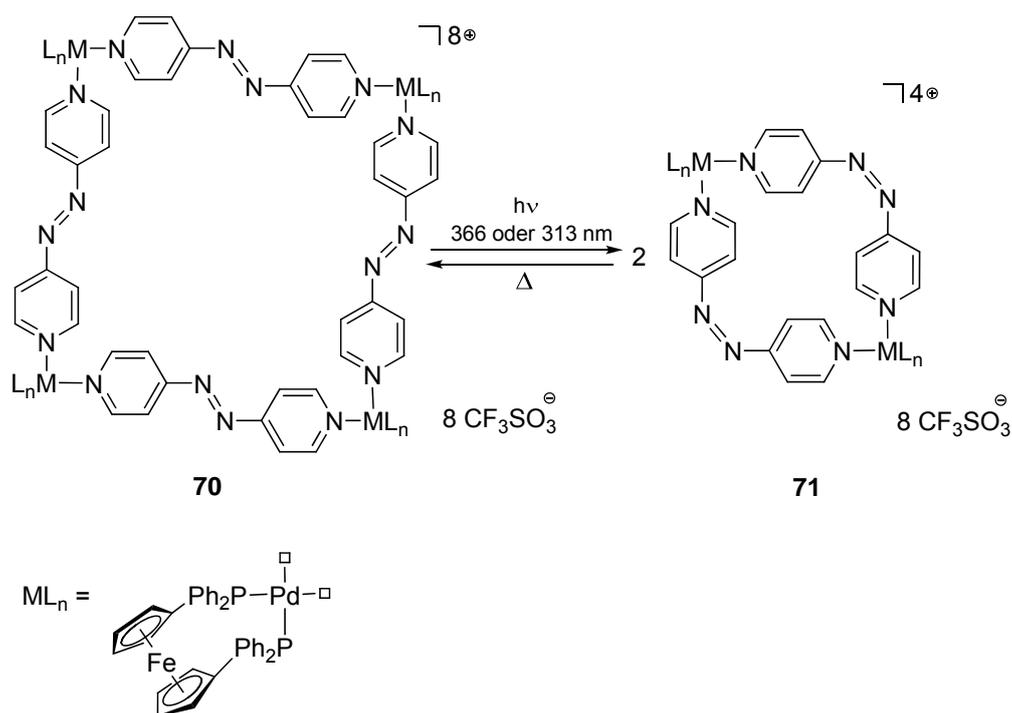


Abb. 3-43 Thermisch und photochemisch schaltbares molekulares Quadrat **70/71**.^[189]

Interessant in Hinblick auf die Reaktion von Azobis(pyridinen) mit Übergangsmetallzentren ist, dass die späten Übergangsmetalle nur äußerst selten an die Azobrücke koordinieren.^[196]

Neben der Synthese von multinuklearen zwei- und dreidimensionalen geometrischen monomeren Formen, wie beispielsweise Quadrat und Würfel oder Dreieck und trigonales Prisma, ist es auch möglich polymere Strukturen zu bilden. In zweidimensionaler Ausrichtung können Koordinationspolymere mit beispielsweise Zick-Zack-Ketten-, Leiter-, Fischgräten- oder Wellenstrukturmotiven entstehen.^[119, 197-211] Darüber hinaus sind dreidimensionale polymere Gerüste möglich, die sich durch ihre Porosität auszeichnen.^[115, 117, 119, 120, 200, 201, 207, 209, 212-216] Dreidimensionale poröse Koordinationspolymere werden auch metallorganische Netzwerke (*metal-organic-framework*; MOF) genannt. Durch geschickte Wahl der Geometrie der koordinierenden Heterocyclen und Wahl der Metallspezies kann die Größe der Poren in diesen Gerüststrukturen gezielt eingestellt werden. Metallorganische Netzwerke werden häufig im Zusammenhang mit Adsorptionsphänomenen (Wirt-Gast-Austausch), katalytischen, magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften etc. untersucht.^[114, 212, 217, 218]

Im Bereich der frühen Übergangsmetalle sind im Verhältnis zu den späten Übergangsmetallen weit aus weniger zwei- bzw. dreidimensionale molekulare Strukturen bekannt.

Aktuelle Arbeiten beschreiben die Bildung supramolekularer Containermoleküle, mit dreidimensionalen Strukturmotiven.^[219] Die ersten Beiträge zur Bildung von molekularen Quadraten stammen von *Stang* und *Thewalt*.^[220, 221] *Stang* konnte den kationischen, tetranuklearen und 4-Phenyl-pyridyl-verbrückten Titanocenkomplex **72** nur in Lösung mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR nachweisen. Im Gegensatz dazu wurde das paramagnetische molekulare Quadrat **73**, hergestellt durch Reaktion von Titanocenmonochlorid (**39**) mit Natriumcyanid in wässriger Lösung, von *Thewalt* strukturanalytisch untersucht (Abb. 2-44).^[221]

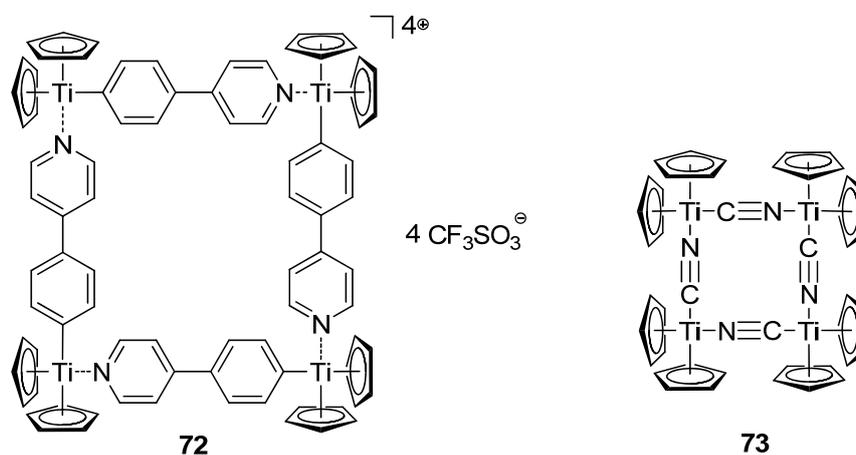


Abb. 2-44 Molekulare Quadrate von *Stang* **72** und *Thewalt* **73**.

Eine Erweiterung von bekannten multinuklearen Titanocenkomplexen mit geometrischen Formen erfolgte mit den Arbeiten von *Kraft* und *Piglosiewicz* im Arbeitskreis *Beckhaus*.^[17-23] Sie konnten bei Reaktionen mit niedervalenten Titanocenquellen der Oxidationsstufe zwei und diversen aromatischen *N*-Heterocyclen multinukleare molekulare Geometrien herstellen. Eine kleine Auswahl an Reaktionsmöglichkeiten zeigten bereits die Abbildungen 1-4 und 1-5 in Kapitel 1. Bei der Bildung dieser Verbindungen konnten außerdem teilweise radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktionen beobachtet werden.^[18, 20, 23] Daneben ist der tetranukleare Komplex **74** ein Beispiel für ein molekulares Rechteck, welches wie oben beschrieben, über zwei Syntheseschritte hergestellt worden ist (Abb. 2-45).^[17, 19] Das molekulare Quadrat **75** bildet sich aus der Reaktion von Pyrimidin (**6**) mit der niedervalenten Titanocenquelle **1**.^[17] Im Verlauf der Reaktion dimerisiert das *in-situ*

gebildete instabile Radikalanion des Pyrimidins (**6**) über eine radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktion. Durch diese Knüpfungsreaktion entsteht der neue Ligand 4,4'-Bipyrimidin, welcher zugleich verbrückende und chelatisierende Koordinationsstellen besitzt. Mit den vorliegenden Titanocenfragmenten bildet das 4,4'-Bipyrimidin das multinukleare Quadrat **75** (Abb. 2-45).

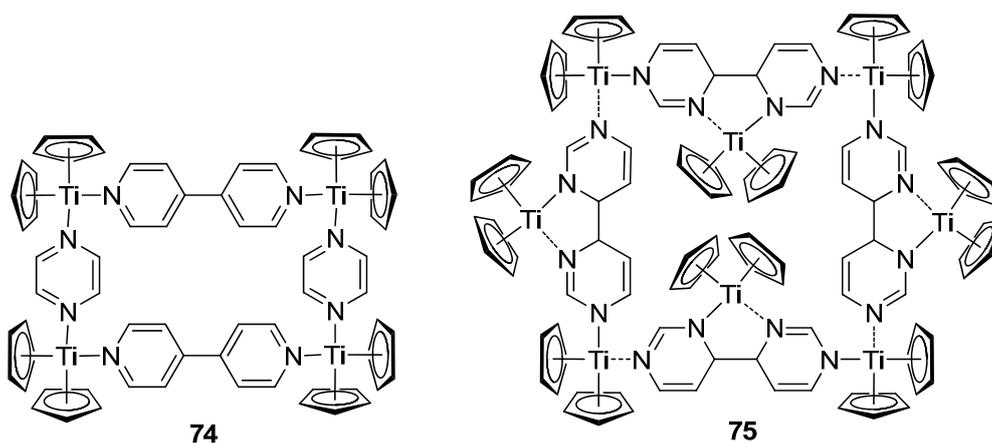


Abb. 2-45 Beispiele für ein molekulares Rechteck **74** und Quadrat **75** mit niedervalenten Titanocenfragmenten als Eckenheiten.

2.5 Gemischtvalente Komplexe

2.5.1 Die Robin-Day-Klassifizierung

Gemischtvalente Komplexverbindungen sind generell multinuklearer Natur. Die Metallzentren bestehen meist nur aus einer Atomsorte und es liegt formal betrachtet mindestens eine Oxidationsstufe vor. Die Gemischtvalenz von multinuklearen Verbindungen ist ein weit verbreitetes Phänomen. Eines der bekanntesten Beispiele ist das Berliner Blau bzw. Preußisch Blau $[\text{Fe(III)}_3[\text{Fe(II)}_2(\text{CN})_6]_3]$.^[222, 223] In ihm sind die Fe(II)- und Fe(III)-Zentren verbrückend über Cyanidliganden koordiniert. Dadurch wird der Transport von Elektronen zwischen den Eisenzentren über die Cyanidbrücken ermöglicht und es resultiert die intensiv blaue Farbe. Diese Elektronendelokalisation verursacht allgemein die intensive Farbe von gemischtvalenten Verbindungen. Neben diesem Beispiel gibt es noch weitere farbige, gemischtvalente Mineralien wie z.B. Mennige $[\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$.

In gemischtvalenten Komplexen liegen häufig Metallzentren mit d^5 - und d^6 -Elektronenkonfiguration vor.^[224] Ausgesprochen intensiv wurden in dieser Beziehung Ru(II)- und Ru(III)-Komplexe untersucht, wobei der bekannteste Vertreter das *Creutz-Taube*-Ion (**16**) ist (Abb. 2-46).^[30, 121, 122, 225, 226]

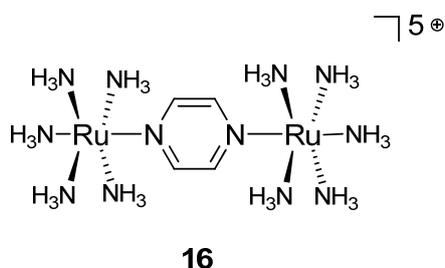


Abb. 2-46 Das *Creutz-Taube*-Ion (**16**).

In Verbindung **16** sind beide Rutheniumzentren über den *N*-Heterocyclus Pyrazin (**7**) verbrückend koordiniert. Aufgrund des Austausches des d -Elektrons über den Heterocyclus können die Oxidationsstufen zwei und drei nicht definitiv den Metallzentren zugeordnet werden. Neben dem *Creutz-Taube*-Ion (**16**) ist das cyclopentadienylverbrückte Biferrocenium Kation (**76**) eines der ersten hergestellten gemischtvalenten Verbindungen (Abb. 2-47).^[227, 228]

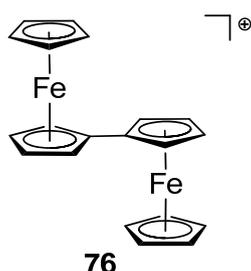


Abb. 2-47 Cyclopentadienylverbrücktes Biferrocenium Kation (**76**).

Die Intention bei der Untersuchung solcher gemischtvalenten Verbindungen ist es, neben der Bestimmung der Oxidationsstufen der Metallzentren, die Frage nach dem Ausmaß der Delokalisation von Elektronen zwischen den Metallzentren zu beantworten. Die Ausprägung der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren hängt hierbei vom Energieaufwand ab, der für diesen Ladungstransport benötigt wird. Dieser ist maßgeblich vom Brückenliganden und der Konstitution der Koordinationszentren abhängig. Der verbrückende Ligand hat unter anderem die Aufgabe durch seine Länge den direkten Ladungstransfer zwischen den Metallzentren zu verhindern, der bei einem Metall-Metall-Kontakt auftreten kann. Des Weiteren soll er aufgrund seiner Eigenschaften wie Geometrie und elektronischer Struktur einen Transport von Elektronen über sein eigenes Bindungssystem in einem gewissen Umfang zulassen (s.u.).^[33, 125] Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren können bei multinuklearen Verbindungen ein-, zwei- und auch dreidimensional erfolgen. Beim Ladungstransport über Brückenliganden sind generell zwei Mechanismen möglich. Der Elektronentransfer im dinuklearen Modellsystem $[L_nM_A-(\mu_2-L)-M_BL_n]^+$ kann einerseits über energetisch tiefliegende, unbesetzte Molekülorbitale (LUMO) (Abb. 2-48 a) stattfinden, oder andererseits durch sogenannten Lochtransfer über energetisch höher liegende, besetzte Molekülorbitale (HOMO) der Brückenliganden. (Abb. 2-48 b).

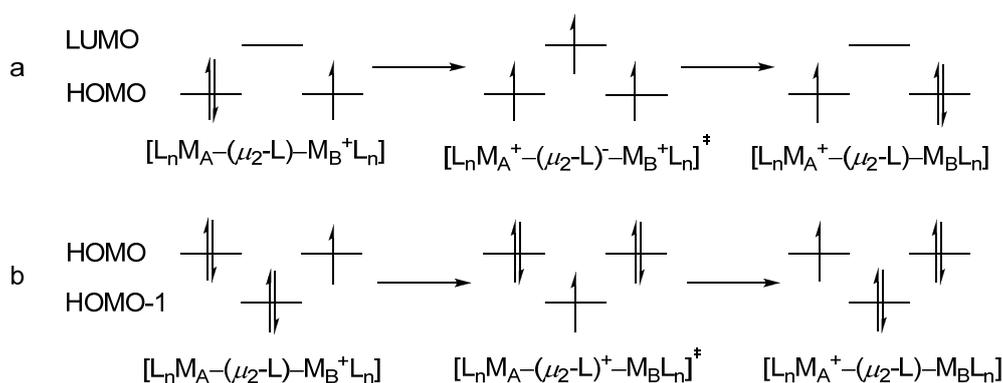


Abb. 2-48 Schematische Darstellung des möglichen Ladungstransports in gemischtvalenten, symmetrischen, dinuklearen Komplexen des Typs $[L_n M_A^-(\mu_2-L)-M_B L_n]^+$.

Nach dem Donor-Akzeptor-Prinzip zwischen Liganden und Metallzentren (siehe Kapitel 2.3) besitzen Brückenliganden, die nach dem Mechanismus a (Abb. 2-48) wirken einen stärkeren Akzeptorcharakter. Dagegen zeichnen sich Liganden, die gemäß Mechanismus b (Abb. 2-48) wechselwirken, eher durch einen ausgeprägten Donorcharakter aus. Das *Creutz-Taube*-Ion (**16**) ist in Hinblick auf den Ladungstransport dem schematischen Ablauf b zu zuordnen. Wie bereits in Abbildung 2-30 in Kapitel 2.3 schematisch dargestellt, erfolgt der Ladungstransport durch das Überlappen von d_{xy} -Orbitale der Rutheniumzentren mit den π^* -Molekülorbitalen des verbrückenden Pyrazinliganden. Die dadurch mögliche π -Rückbindung befähigt das d-Elektron von einem Metallzentrum über den Brückenliganden zum anderen Metallzentrum zu wandern. Da das d-Elektron vom π^* -Orbital des aromatischen Brückenliganden aufgenommen wird, erfolgt eine starke Delokalisation über das Brückenligandsystem und beide Metallzentren.^[33]

Die elektronischen Übergänge von einem Metallzentrum zum anderen, wie in Abbildung 2-48 schematisch gezeigt, sind prinzipiell thermisch und photochemisch induzierbar. Bei der Diskussion von Elektronenübertragungen zwischen zwei Redoxzentren dient die *Marcus*-Theorie als Grundlage.^[229, 230]

Bevor ein Ladungstransfer über den Brückenliganden zwischen den Metallzentren stattfindet, liegen unterschiedliche Metall-Ligand-Bindungslängen im System vor. Im Beispielsystem $[L_n M_A^-(\mu_2-L)-M_B L_n]^+$ in dem vorzugsweise die positive Ladung am Zentrum M_B vorliegt sind die M_A-L -Bindungen länger als die M_B^+-L -Abstände. Nach der Theorie von *Marcus* müssen bei einer Elektronenübertragung zwischen zwei Redoxzentren die Bindungslängen und Bindungswinkel im System

angepasst werden, sowie eine Umorganisation der umgebenden Lösungsmittelmoleküle erfolgen. Mit der Stauchung und Streckung von Bindungen ist ebenfalls eine Verschiebung der energetischen Lage der beteiligten Orbitale verbunden. Die Reorganisation begründet sich auf dem *Franck-Condon*-Prinzip. Es besagt, dass intra- oder intermolekulare Elektronenübergänge mit ca. 10^{-15} Sekunden zeitlich sehr viel schneller ablaufen als die Bewegung der Kerne mit etwa 10^{-13} Sekunden. Daher müssen sich die Umgebungen der Metallzentren vor dem Ladungstransport einander angleichen, um dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik zu gehorchen. Erfolgt dies nicht, würde ein Energiegewinn bei der Relaxation des Systems erfolgen. Das Angleichen der Bindungsabstände und Bindungswinkel erfolgt über einen aktivierten Komplex. Erst wenn die Metall-Ligand-Bindungsabstände an beiden Metallzentren sich einander angeglichen haben, kann der Elektronentransfer stattfinden. Die Umstrukturierung der Koordinationssphären der Redoxzentren beinhaltet einen wesentlichen Anteil der Energiebarriere innerhalb dieses Elektronentransferprozesses. Der für diesen Vorgang notwendige Mindestenergieaufwand wird auch als *Franck-Condon*-Barriere bezeichnet.^[231]

Ein Ladungstransfer ist ebenfalls photochemisch induzierbar. Hierbei wird die Energie der elektromagnetischen Strahlung dazu verwendet das System in einem angeregten Schwingungszustand zubringen. Das zu transportierende Elektron ist dadurch ebenfalls in einem angeregten Zustand. Beim Rückfall des angeregten Systems in den Grundzustand (Relaxation) erfolgt schließlich der strahlungsfreie Ladungstransport.

Je nach Intensität dieser thermisch oder photochemisch induzierten elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren werden gemischtvalente Verbindungen in *Robin-Day*-Klassen eingeteilt.^[126] Auf Basis der *Marcus*-Theorie^[229, 230] werden die möglichen thermischen oder photochemisch induzierten Ladungstransfers in gleichartigen, dinuklearen und gemischtvalenten Verbindungen auf Basis des *Franck-Condon*-Prinzips (s.o.) beschrieben. Wichtig bei dieser Betrachtungsweise ist, dass der Elektronentransfer vereinfacht als adiabatischer Prozess, d.h. ohne Austausch von thermischer Energie mit der Umgebung, angesehen wird. Da aber häufig ein kleiner Unterschied zwischen Theorie und Experiment auftritt, wird dem Elektronentransport hinsichtlich seiner Austauschgeschwindigkeit zwischen den Metallzentren auch eine gewisse „Nichtadiabatizität“ zugesprochen.^[231] Nach der Theorie von *Marcus* zeigen

Grundlagen

homodinukleare, gemischtvalente Verbindungen zwei entartete Grundzustände $[L_nM_A(x)-(\mu_2-L)-M_B(y)L_n]^{(x+y)+}$ und $[L_nM_A(y)-(\mu_2-L)-M_B(x)L_n]^{(x+y)+}$. Aufgrund des parabelförmigen Verlaufs der Potenzialhyperflächen beider Spezies im Bereich der Minima, können die Grundzustände von gemischtvalenten Verbindungen im Zweidimensionalen durch einen parabelförmigen Verlauf wiedergegeben werden (s.u. Abb. 2-50 bis 2-52). Auf dieser grundlegenden Betrachtungsweise kann die Einteilung in die *Robin-Day*-Klassen theoretisch hergeleitet werden. Für die Einteilung in die Klassen ist die Kenntnis der Komproportionierungskonstante K_C und der elektronischen Kopplungskonstante H_{AB} wichtig (s.u.). Sie geben Auskunft über den Grad der Delokalisation der Elektronen bzw. über die Stabilität des gemischtvalenten Systems.^[30, 126, 232]

Das *Creutz-Taube*-Ion (16) bzw. dessen allgemeine Formel $[L_nM_A-(\mu_2-L)-M_BL_n]^{(x+y)+}$ (Abb. 2-49) dienen im Folgenden als Diskussionsgrundlage für die Einteilung in die *Robin-Day*-Klassen.

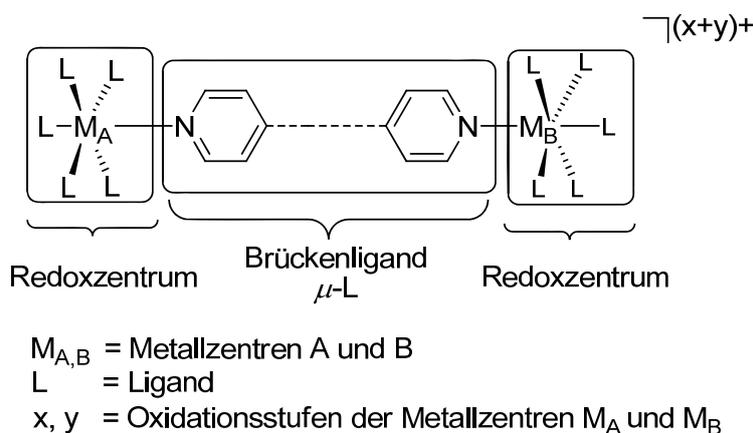


Abb. 2-49 Allgemeine schematische Darstellung von gemischtvalenten Verbindungen; Abbildung adaptiert aus Lit.^[232].

Die Delokalisation von Elektronen in gemischtvalenten Verbindungen, die dem *Creutz-Taube*-Ion artverwandt sind (Abb. 2-49), hängt maßgeblich mit der Länge bzw. den elektronischen Eigenschaften des verbrückenden Liganden zusammen.^[33, 232, 233]

In Verbindungen der *Robin-Day*-Klasse I findet keine oder nur eine sehr schwache elektronische Kopplung zwischen den Redoxzentren statt. Die Elektronen sind auf den Metallzentren lokalisiert. Die elektronische Kopplungskonstante H_{AB} ist vernachlässigbar klein. In einem System der allgemeinen Formel $[L_nM_A-(\mu_2-L)-M_BL_n]^{(x+y)+}$ (Abb. 2-49) besteht eine Elektronenlokalisation, wenn die

Minima der parabelförmigen Potenzialkurven getrennt vorliegen. In Abhängigkeit der Reaktionskoordinate Q entspricht jedes energetische Minimum einer der energetisch entarteten Gleichgewichtsgeometrien der Spezies $[L_n M(x)_A - (\mu_2 - L) - M(y)_B L_n]^{(x+y)+}$ und $[L_n M(y)_A - (\mu_2 - L) - M(x)_B L_n]^{(x+y)+}$.^[33, 232, 233]

Da die Potenzialkurven separiert von einander sind, zeigt die gemischtvalente Spezies die gleichen elektronischen und optischen Eigenschaften wie die einzelnen monomeren Einheiten $[M_A L_n]^{x+}$ und $[M_B L_n]^{y+}$ (Abb. 2-50).

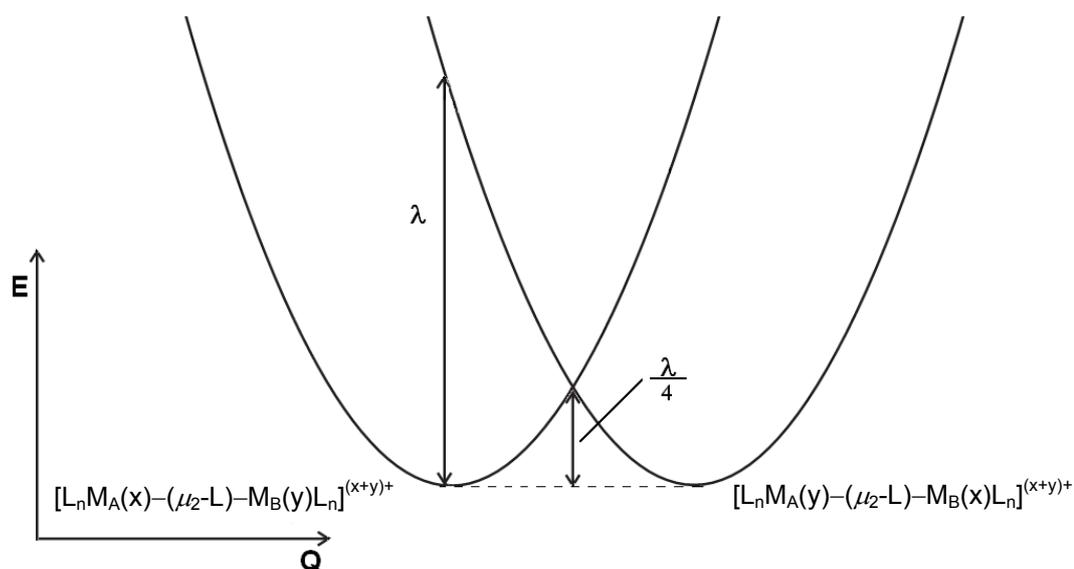
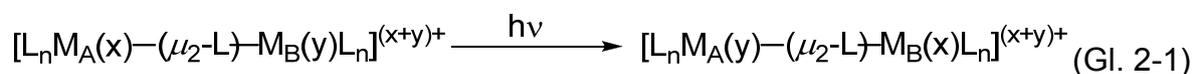


Abb. 2-50 Energetischer Potenzialkurvenverlauf für gemischtvalente Verbindungen der *Robin-Day*-Klasse I in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate Q ; Abbildung adaptiert aus Lit.^[33, 232-234].

Liegt im System $[L_n M_A - (\mu_2 - L) - M_B L_n]^{(x+y)+}$ die Spezies $M_A(x) - M_B(y)$ in der Gleichgewichtsgeometrie vor (Minimum der linken Parabel in Abb. 2-50) dann befindet sich die zweite Spezies $M_A(y) - M_B(x)$ automatisch in einem energetisch angeregtem Zustand und umgekehrt. Der Energiewert λ kann als Reorganisations- bzw. Umstrukturierungsenergie bezeichnet werden, der bei der Ausbildung des aktivierten Komplexes benötigt wird (s.o.). Diese Energie spaltet sich in zwei Beiträgen λ_i und λ_o auf ($\lambda = \lambda_i + \lambda_o$). Der Wert λ_i beschreibt den energetischen Aufwand der nötig ist, um innere Parameter des Komplexes wie Bindungslängen, Bindungswinkel etc. an den energetisch höheren Zustand anzugleichen. Die äußere Umstrukturierung (λ_o) beinhaltet die Umordnung der den Komplex umgebenden Lösungsmittelmoleküle.^[33, 233] Der Schnittpunkt beider Parabeln in Abbildung 2-50 entspricht nach der Theorie von *Marcus*^[229, 230] einem Viertel von λ . Dies entspricht

bei Klasse I Verbindungen der Aktivierungsenergie für einen thermischen Ladungstransport. Dieser ist theoretisch möglich, wird aber in der Praxis äußerst selten beobachtet, da die Übergangswahrscheinlichkeit sehr gering ist. Ein dennoch beobachtetes Auftreten kann dann auf sogenannte Tunneleffekte zurückgeführt werden.^[235] Verbindungen, die der *Robin-Day*-Klasse I zugeordnet werden, zeichnen sich meist durch große Metall-Metall-Abstände aus, die beispielsweise durch einen langen Brückenliganden verursacht werden. Weiterhin kann der verbrückende Ligand aufgrund seines elektronisch isolierenden Charakters den Ladungstransport zwischen den Metallzentren verhindern.^[33, 233]

Gemischivalente Verbindungen, die der *Robin-Day*-Klasse II zugeordnet werden können, zeigen eine größere elektronische Interaktion zwischen den Metallzentren als bei Klasse I Verbindungen. Der Ladungstransport kann nach *Hush et al.* durch elektromagnetische Strahlung oder durch thermische Energie erfolgen.^[236-238] In dieser Hinsicht werden *Intervalence-Charge-Transfer*(IVCT)-Übergänge in NIR-Spektren beobachtet. Der Elektronenübergang von einem Metallzentrum zum anderen kann so beispielsweise durch Licht induziert werden (Gl. 2-1).^[233, 236, 237]



Diese IVCT-Übergänge werden in Klasse II und auch in Klasse II/III (s.u.) Verbindungen beobachtet. Trotz einer messbaren Interaktion zwischen beiden Metallzentren sind aber ebenfalls die Charakteristika seiner artverwandten monomeren Struktureinheiten $[M_A L_n]^{x+}$ und $[M_B L_n]^{y+}$ zu beobachten. Die Energie ($h\nu$) für einen IVCT-Übergang hat die gleiche Bedeutung wie λ bei der Klasse I (s.o.).

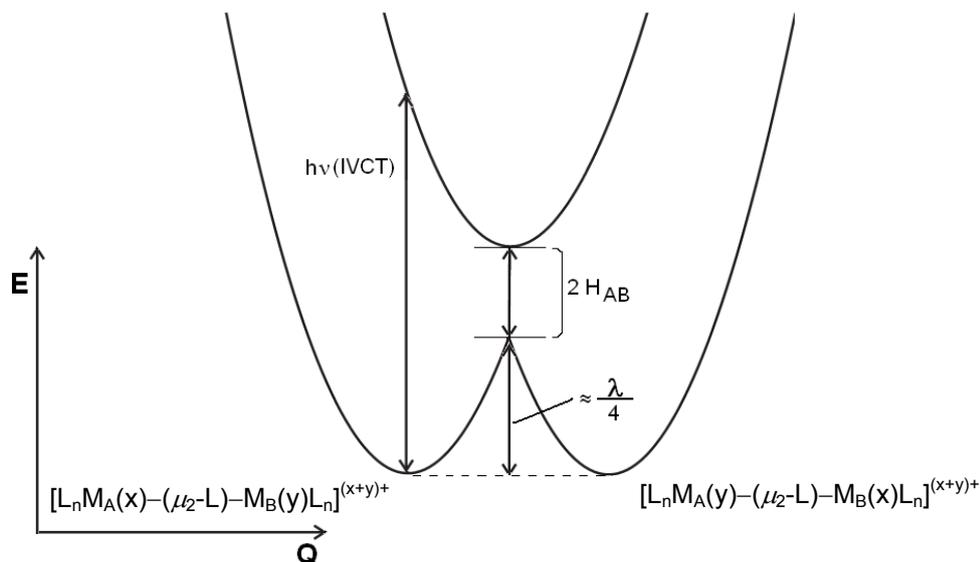


Abb. 2-51 Energetischer Potenzialkurvenverlauf für gemischtvalente Verbindungen der *Robin-Day*-Klasse II in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate Q; Abbildung adaptiert aus Lit.^[33, 232-234].

Diese direkte Kommunikation zwischen den Metallzentren können vielfältige Ursachen haben, so z.B. eine direkte Orbitalüberlappung oder eine Art Superaustausch über den Liganden.^[233] Die elektronische Kopplung ist eindeutig durch die elektronische Kopplungskonstante H_{AB} charakterisiert (Abb. 2-51). Die Aktivierungsbarriere ist geringfügig kleiner als der berechnete Wert $\lambda/4$.^[126]

Die *Robin-Day*-Klasse III zeichnet sich durch eine vollständige Elektronendelokalisation über das gesamte System $[L_nM_A-(\mu_2-L)-M_B L_n]^{(x+y)+}$ aus. In Klasse III Systemen liegen nicht zwei entartete Grundzustände $[L_nM_A(x)-(\mu_2-L)-M_B(y)L_n]^{(x+y)+}$ und $[L_nM_A(y)-(\mu_2-L)-M_B(x)L_n]^{(x+y)+}$ (Abb. 2-52 gestrichelte Potenzialkurven) vor. Die Parabeln vereinigen sich in einer einzigen Potenzialfläche, so dass praktisch keine Energiebarriere ($\lambda/4$) beim Ladungstransport vorliegt (Abb. 2-52). Aufgrund der Elektronendelokalisation wird beiden Redoxzentren die formale Oxidationszahl $(x+y/2)$ zugeschrieben. Die Charakteristika der monomeren Struktureinheiten $[M_A L_n]^{x+}$ und $[M_B L_n]^{y+}$ unterscheiden sich wesentlich von der gemischtvalenten, dinuklearen Stammverbindung $[L_nM_A-(\mu_2-L)-M_B L_n]^{(x+y)+}$.

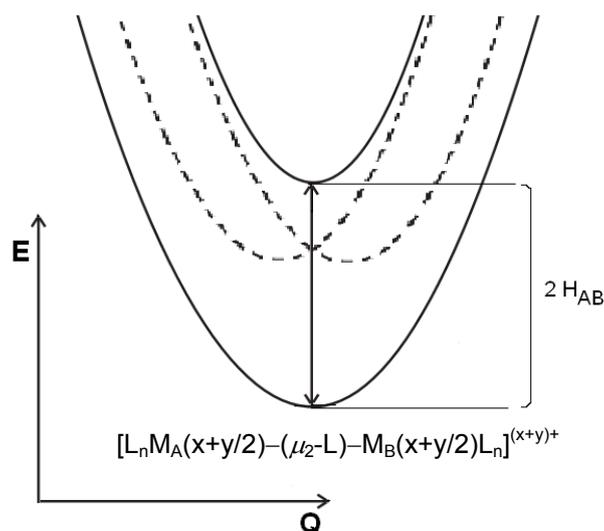


Abb. 2-52 Energetischer Potenzialkurvenverlauf für gemischtvalente Verbindungen der *Robin-Day*-Klasse III in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate Q; Abbildung adaptiert aus Lit.^[33, 232-234].

Die in UV/VIS/NIR-Spektren sichtbaren Absorptionsbanden werden nicht einem IVCT-Übergang zu geschrieben, sondern einem „*Charge-Transfer*“(CT)-Effekt, und begründet sich in der vollständigen Elektronendelokalisation zwischen den Redoxzentren.^[125, 239]

Bei gemischtvalenten Spezies tritt dennoch häufig die Schwierigkeit auf sie eindeutig der *Robin-Day*-Klasse II oder III zu zuordnen, da sie die Eigenschaften beider Klassen zeigen. Um diese Problematik zu umgehen ist die *Robin-Day*-Klasse II/III eingeführt worden. In ihr werden die Verbindungen eingeordnet, die die Charakteristika der Klassen II und III zeigen. In dieser Hinsicht zeigt das NIR-Spektrum einen für die Klasse II charakteristischen IVCT-Übergang. Daneben deuten aber Komproportionierungskonstante K_C und Kopplungskonstante H_{AB} auf ein Klasse III System hin. *Creutz et al.*^[234] argumentieren bei Klasse II/III Verbindungen ebenfalls nach der *Marcus* Theorie.^[229, 230] In diesem Falle liegt die betrachtete gemischtvalente Verbindung in einem Redoxgleichgewicht vor, in dem jeweils eine Seite die Klasse II oder Klasse III repräsentiert, so dass auch eine Gleichgewichtskonstante $K_{II/III}$ formuliert werden kann (Gl. 2-2).



Die Gleichgewichtskonstante $K_{II/III}$ gibt Auskunft über die Lage dieses Gleichgewichtes. Dieses Gleichgewicht initiiert sich im Übergangszustand, der sich

bei der Elektronenübertragung ausgebildet. Die Konstante $K_{II/III}$ kann daher über die freie Aktivierungsenergie ΔG^* beschrieben werden (Gl. 2-3).

$$K_{II/III} = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (\text{Gl. 2-3})$$

ΔG^* = freie Aktivierungsenergie

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur

ΔG^* kann des Weiteren über λ (Reorganisationsenergie, s.o.) beschrieben werden (Gl. 2-4).

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda - 2H_{AB})^2}{4\lambda} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

λ = Reorganisationsenergie

H_{AB} = elektronische Kopplungskonstante

Für gegebene λ -Werte ist die Elektronendelokalisation im Klasse II Übergangszustand geringer ausgeprägt als im Klasse III Zustand, da die Klasse III größere H_{AB} -Werte zeigt. Steigt nun im Klasse II Übergangszustand H_{AB} an, dann nähert sich das energetische Minimum immer mehr der Klasse III an und es wird schließlich ein einziges Minimum ausgebildet. Dies entspräche analog der Abbildung 2-52 (s.o.). Ist ΔG^* dem Wert RT in etwa gleichzusetzen ($\Delta G^* \approx RT$), dann befinden sich Klasse II und Klasse III im Gleichgewicht und das System zeigt dementsprechend die charakteristischen Eigenschaften beider Klassen.^[224]

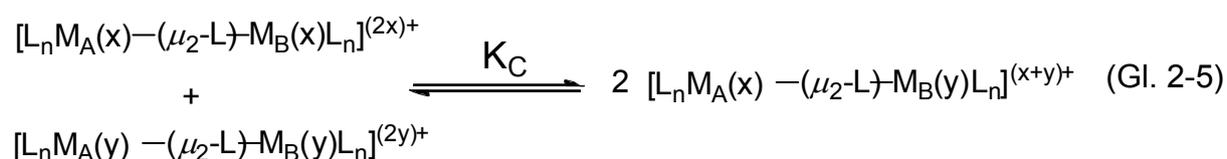
In dieser Hinsicht zeigt eines der ersten hergestellten gemischtvalenten Verbindungen, das *Creutz-Taube*-Ion (**16**), ein Klasse II/III Verhalten.^[224, 234]

Eine Quantifizierung der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren von gemischtvalenten Verbindungen kann in NIR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgen. Ebenfalls kann über die Untersuchung der Redoxgleichgewichte die Komproportionierungskonstante K_c bestimmt werden.

2.5.2 Redoxgleichgewichte in gemischtvalenten Verbindungen

Für die Beurteilung von gemischtvalenten Systemen und damit die Einordnung in die *Robin-Day*-Klassen, dient neben der elektronischen Kopplungskonstante H_{AB} (s.u.) die Komproportionierungskonstante K_C . Diese Kenngröße ist, wie bereits in Kapitel 2.5.1 erwähnt, über das Redoxgleichgewicht des betrachteten Systems zugänglich.

Generell wird K_C durch die Redoxreaktion am Beispiel zweier symmetrisch gebauter, homonuklearer und -valenter Spezies $[L_n M_A(x) - (\mu_2 - L) - M_B(x) L_n]^{(2x)+}$ und $[L_n M_A(y) - (\mu_2 - L) - M_B(y) L_n]^{(2y)+}$ theoretisch hergeleitet. Sind beide Verbindungen mäßig redoxstabil, so führt eine Komproportionierung zur Bildung von zwei homonuklearen, gemischtvalenten Verbindungen (Gl. 2-5).



Für das in Gleichung 2-5 betrachtete Komproportionierungsgleichgewicht kann ebenfalls die Gleichgewichtskonstante K_C definiert werden (Gl. 2-6).

$$K_C = \frac{[(L_n M_A(x) - (\mu_2 - L) - M_B(y) L_n)^{(x+y)+}]^2}{[(L_n M_A(x) - (\mu_2 - L) - M_B(x) L_n)^{(2x)+}] [(L_n M_A(y) - (\mu_2 - L) - M_B(y) L_n)^{(2y)+}]} \quad (\text{Gl. 2-6})$$

Die Komproportionierungskonstante K_C kann ebenfalls durch die Änderung der freien Enthalpie (ΔG) beschrieben werden (Gl. 2-7).

$$\begin{array}{l}
 \Delta G = -RT \ln(K_C) \\
 R = \text{allgemeine Gaskonstante} \\
 T = \text{Temperatur}
 \end{array} \quad (\text{Gl. 2-7})$$

Eine gemischtvalente Spezies ist nur dann redoxstabil handhabbar, wenn das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt, d.h. das System eine große Komproportionierungskonstante K_C aufweist.

Wird von einer elektronisch wechselwirkenden, homovalenten Verbindung, wie beispielsweise $[L_nM_A(x)-(\mu_2-L)-M_B(x)L_n]^{(2x)+}$, das Metallzentrum M_A oxidiert, dann verringert sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Metallzentren ebenfalls die Elektronendichte am Zentrum M_B . Daher wird das für die Oxidation von M_B benötigte Potenzial größer. In cyclovoltammetrischen Experimenten kann dieses Verhalten beobachtet werden. Es zeigt sich durch das Auftreten von zwei Redoxsignalen, die durch das Oxidieren beider Metallzentren M_A und M_B entstehen. Die Aufspaltung beider Signale ist dabei maßgeblich von der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren abhängig. Hierbei gilt, je größer die Aufspaltung der Redoxsignale (ΔE) ist, desto stärker ist die elektronische Interaktion zwischen beiden Metallzentren. Die Änderung der messbaren Zellspannung (ΔE) ist ebenfalls von ΔG direkt abhängig (Gl. 2-8).

$$\Delta G = -zF\Delta E \quad \text{(Gl. 2-8)}$$

z = Anzahl der übertragenen Elektronen

F = Faradaykonstante

ΔE = Änderung der Zellspannung

Die Änderung der gemessenen Zellspannung ΔE ist hierbei die Differenz zwischen den zwei auftretenden Redoxpotenzialen der Spezies $[L_nM_A(x)-(\mu_2-L)-M_B(x)L_n]^{(2x)+}$ / $[L_nM_A(y)-(\mu_2-L)-M_B(y)L_n]^{(2y)+}$ bzw. $[L_nM_A(x)-(\mu_2-L)-M_B(y)L_n]^{(x+y)+}$ / $[L_nM_A(y)-(\mu_2-L)-M_B(x)L_n]^{(y+x)+}$. Es kann mit den in Kapitel 2.2 genannten Einschränkungen dem Halbstufenpotenzial $E_{1/2}$ gleichgesetzt werden ($\Delta E \approx \Delta E_{1/2}$).^[95, 96]

Die Gleichungen 2-7 und 2-8 können zusammengefasst werden, so dass K_C über experimentell zugängliche Größen berechnet werden kann (Gl. 2-9).

$$K_C = e^{-\frac{zF\Delta E_{1/2}}{RT}} \quad \text{(Gl. 2-9)}$$

Mit der nach Gleichung 2-9 berechenbaren Größe K_C können gemischtvalente Verbindungen nach ihrer elektronischen Interaktion in die drei *Robin-Day*-Klassen eingeordnet werden.^[30, 126] Ist K_C mit einem Wert von etwa 4 messbar, dann ist die Verbindung der Klasse I zu zuschreiben. Bei Werten von 4 bis 10^3 erfolgt eine

Einordnung in die Klasse II. In Klasse III Systemen liegt K_C jenseits von 10^3 .^[126] Bei sehr großen Komproportionierungskonstanten K_C kann davon ausgegangen werden, dass das Redoxgleichgewicht quantitativ auf der rechten Seite liegt (Gl. 2-5 und 2-6). Dadurch kann die gemischtvalente Spezies relativ unbeeinflusst von den im Gleichgewicht stehenden homovalenten Spezies untersucht werden.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Einordnung in *Robin-Day*-Klassen ist die elektronische Kopplungskonstante H_{AB} .^[30, 33, 126, 232, 233] Die Größe H_{AB} kann durch die spektroskopischen Daten und den intramolekularen Metall-Metall-Abstand bestimmt werden. Häufig zeigen gemischtvalente Verbindungen Absorptionsbanden im nahen Infrarotbereich (NIR). Speziell in Klasse II Spezies sind *Intervalence-Charge-Transfer* (IVCT)-Übergänge zu beobachten. Diese resultieren aus einem optisch angeregten Elektronentransfer zwischen den Redoxzentren M_A und M_B (s. Abb. 2-51). In Verbindungen die der Klasse III zu zuordnen sind, werden dagegen nur „*Charge-Transfer*“ (CT)-Übergänge beobachtet.^[125, 224, 239]

In gemischtvalenten Verbindungen konnte eine Korrelation zwischen beobachteten IVCT-Banden und der elektronischen Wechselwirkung (H_{AB}) zwischen den Redoxzentren von *Hush* hergeleitet werden.^[236-238, 240-244] Ist die IVCT-Bande im NIR-Spektrum gaussförmig (glockenförmig), dann kann H_{AB} in reziproken Zentimetern (cm^{-1}) über die Halbwertsbreite der Bande ($\nu_{1/2}$) zur Berechnung herangezogen werden (Gl. 2-10).^[33, 224]

$$H_{AB} = \frac{2.05 \times 10^{-2} \sqrt{\varepsilon \nu_{\max} \nu_{1/2}}}{r} \quad (\text{Gl. 2-10})$$

ε = Extinktionskoeffizient

ν_{\max} = Energie des Maximums der IVCT-Bande

$\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite der IVCT-Bande

r = Metall-Metall-Abstand

Für eine der Gausskurve abweichende Form muss eine Integration der Absorptionsbande erfolgen (Gl. 2-11).^[224]

$$H_{AB}^2 = \frac{(4.02 \times 10^{-4} \nu_{\max} \int \varepsilon \nu d\nu)}{r^2} \quad (\text{Gl. 2-11})$$

Grundlagen

In Verbindungen der *Robin-Day*-Klasse I kann aufgrund der sehr geringen elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren die elektronische Kopplung H_{AB} gleich null gesetzt werden ($2 H_{AB} \approx 0$). Für weniger stark koppelnde Systeme (*Robin-Day*-Klasse II) gilt viel mehr $0 < 2 H_{AB} < v_{\max}$. Dagegen kann bei stark elektronisch interagierenden Systemen (Klasse III) das Maximum der *Charge-Transfer*(CT)-Bande dem zweifachen von H_{AB} in etwa gleichgesetzt werden ($v_{\max} \approx 2 H_{AB}$). Tabelle 2-4 zeigt zusammenfassend die Charakteristika der drei *Robin-Day*-Klassen.

Tab. 2-4 Charakteristika der drei *Robin-Day*-Klassen.

	K _C	2 H _{AB} [cm ⁻¹]
Klasse I	≈ 4	≈ 0
Klasse II	≈ 4 - 10 ³	0 < 2 H _{AB} < v _{max}
Klasse III	> 10 ³	≈ v _{max}

Die Abhängigkeit der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren in gemischtvalenten, dinuklearen Systemen steht in Abhängigkeit von Art und Länge des Brückenliganden. In Tabelle 2-5 ist diese Abhängigkeit vom Brückenliganden anhand des *Creutz-Taube*-Ions (**16**) bzw. Kongenere von **16** (Abb. 2-53) gezeigt.

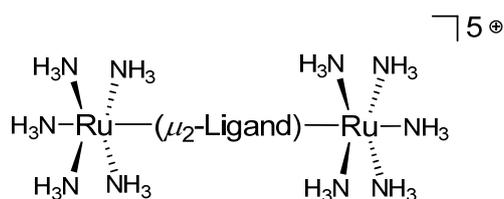
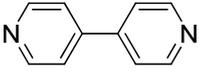
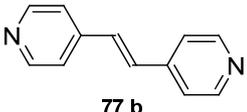
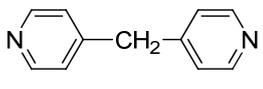


Abb. 2-53 Grundstruktur vom *Creutz-Taube*-Ion.

Tab. 2-5 Beispiele für Abkömmlingen des *Creutz-Taube*-Ions (**16**) mit deren K_C , H_{AB} , λ_{max} und ϵ Lit.^[33].

Brückenligand	K_C	H_{AB} [cm^{-1}]	$\lambda_{max}(\text{IVCT})$ [nm];	ϵ [Mcm^{-1}]
 16	3×10^6	3300	1570	5000
 77 a	20	390	1030	920
 77 b	14	305	960	760
 77 c	6.7	100	810	30

Wie der Tabelle 2-5 entnommen werden kann, herrscht im *Creutz-Taube*-Ion (**16**) über den kurzen und aromatischen Brückenliganden Pyrazin eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren ($K_C = 3 \times 10^6$, $H_{AB} = 3300 \text{ cm}^{-1}$). Da ebenfalls ein IVCT-Übergang beobachtet wird, kann **16** der *Robin-Day*-Klasse II/III zu geordnet werden. Mit zunehmenden intramolekularen Metall-Metall-Abständen nimmt die Wechselwirkung, trotz konjugierter Bindungssysteme in den Brückenliganden, stark ab (**77 a** $K_C = 20$, $H_{AB} = 390$; **77 b** $K_C = 14$, $H_{AB} = 14$). In dieser Hinsicht können **77 a** und **b** in die *Robin-Day*-Klasse II eingeordnet werden. Vergrößert der Brückenligand nicht nur den Abstand zwischen den Redoxzentren, sondern zeigt darüber hinaus noch einen elektronisch isolierenden Charakter durch Unterbrechung des konjugierten Bindungssystems, dann kommt die elektronische Interaktion zwischen den Metallzentren fast vollständig zum Erliegen (**77 c** $K_C = 6.7$, $H_{AB} = 100$). Verbindung **77 c** kann zwar ebenfalls der Klasse II zugeordnet werden, besitzt aber eine starke Tendenz zur *Robin-Day*-Klasse I.

Die bisherigen Betrachtungen galten nur für dinukleare, gemischtvalente Verbindungen. Bei Komplexen, die mehr als zwei Redoxzentren tragen wird die Bestimmung von K_C und H_{AB} ungleich komplexer und schwieriger. Denn bei multinuklearen, gemischtvalenten Komplexen müssen alle möglichen Redoxgleichgewichte zwischen den Metallzentren berücksichtigt werden. *Bonvoisin et al.* haben so beispielsweise für trinukleare, gemischtvalente Verbindungen die Bestimmung von H_{AB} hergeleitet.^[245, 246]

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Arbeiten von *Kraft* und *Piglosiewicz* aus dem Arbeitskreis *Beckhaus* haben gezeigt, dass der Aufbau von multinuklearen Titanocenkomplexen im Sinne des „*self-assembly*“ möglich ist.^[17-23] Im Zuge dessen sind bei der Verwirklichung dieses Synthesekonzeptes unerwartete Reaktionsarten beim Einsatz von d^2 -Titanocenen beobachtet worden. Diese können radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktionen oder C-H-Aktivierungen der in der Reaktion eingesetzten *N*-Heterocyclen beinhalten. Eines der ersten bekannten Beispiele ist die von *Stucky* beobachtete Dimerisierung von Phthalazin (s. Kapitel 2.4; Abb. 2-33).^[131] Diese Reaktionen begründen sich vor allem in den stark reduzierenden Eigenschaften von d^2 -Titanocenen. Diese Eigenschaften sind im Gegensatz dazu bei d^1 -Titanocenen aufgrund des geringeren elektrochemischen Potenzials weniger stark ausgeprägt, so dass hier mit radikalinduzierten C,C-Knüpfungsreaktionen oder C-H-Aktivierungen weniger zu rechnen ist. Beim Einsatz von Titanocenen der Oxidationsstufe (III) bewegen sich die Titan-Heteroatom-Bindungen meist im Bereich von dativen Wechselwirkungen. Damit ist hier kein ausgeprägter Metall-Ligand-*Charge-Transfer* zu erwarten (s. Kap. 2.1).

Die Synthese von multinuklearen Komplexen der späten Übergangsmetalle, die sich im Zuge von Selbstorganisationsprozessen von Metallzentren mit aromatischen *N*-Heterocyclen bilden, ist stark etabliert.^[108, 112, 114, 118, 154, 162] Im Gegensatz dazu ist diesen Reaktionen in Bezug auf das niedervalente Titan der Oxidationsstufen (II) und (III) weniger Beachtung geschenkt worden. Dies begründet sich vor allem in den Eigenschaften der niedervalenten Titanocene. Sie sind aufgrund ihrer reduzierenden Eigenschaften instabil und sehr reaktiv (s. Kap. 2.2). Darüber hinaus erfordern sie aufgrund ihrer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit den Einsatz von Schlenk- und *Glovebox*-Techniken. Diese Oxidationsempfindlichkeit schränkt zugleich die Wahl der Lösungsmittel stark ein.

Bei der Adaption des von *Stang*^[112, 118] vorgestellten Synthesepinzips von molekularen Polygonen und Polyedern muss in Bezug auf die Titanocenchemie beachtet werden, dass das Titanzentrum eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie einnimmt. In einer ideal tetraedrischen Koordinationsumgebung liegt ein Bindungswinkel von 109.5° vor. Des Weiteren

zeigen Metallocenkomplexe der Zusammensetzung Cp_2ML_2 eine große Flexibilität in ihren Bindungswinkeln.^[79, 88, 247] Mit der Variation der Bindungswinkel im Komplex Cp_2ML_2 verschiebt sich ebenfalls die energetische Lage der Orbitale (s. Kap. 2.2).^[61] Die im Titanocen (Cp_2TiL_2) zwischen den Centroiden (Ct) und dem Titanzentrum bzw. zwischen den Liganden (L) und dem Titanzentrum eingeschlossenen Winkel erfüllen nicht vollständig den, bei einer idealen tetraedrischen Koordination, geforderten Winkel von 109.5° . Der Übersichtsartikel von *Cozak* und *Melnik* verdeutlicht dies.^[247] So besitzt das Titanzentrum im Acetylenkomplex **1** einen Ct–Ti–Ct-Winkel von 135.9° und einen kleineren L–Ti–L-Winkel von 35° , welcher sich in der formulierten Titanacyclopropenring-Grenzformel begründet (s. Kap. 2.1, Abb. 2-13).^[13] Das d^1 -Titanocen **18**, das Titanocendichlorid (**23**)^[248] sowie das Titanocendicarbonyl (**28**)^[249] zeigen des Weiteren, dass die betrachteten Winkel ebenfalls von der Oxidationsstufe des Titanzentrums, als auch von den Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden abhängen können (Tab. 3-1).

Tab. 3-1 Vergleichende Übersicht der Ct–Ti–Ct und L–Ti–L-Winkel in **1**, **18**, **23** und **28**.

Verbindung	Ct–Ti–Ct [°]	L–Ti–L [°]	Ref.
$Cp_2Ti(\eta^2-C_2(TMS)_2)$ (1)	135.89(2)	34.95(2)	[13]
$[Cp_2Ti(THF)_2][BPh_4]$ (18)	131.22(2)	77.12(6)	[36]s.u.
Cp_2TiCl_2 (23)	130.70(2)	94.65(2)	[248]
$Cp_2Ti(CO)_2$ (28)	138.55(3)	87.95(1)	[249]

Die in Tabelle 3-1 gezeigten Bindungswinkel zeigen anschaulich die Flexibilität der Koordinationssphäre des Titans. Dies beweist, dass die Synthese von tetranuklearen, molekularen Polygonen wie Quadrate oder Rechtecke auf Titanocenbasis möglich ist, was die Beispiele von *Kraft*, *Thewalt* und *Stang* zeigen.^[17, 19, 220, 221]

3.1 Reaktionen mit verbrückenden *N*-Heterocyclen

3.1.2 Molekulare Quadrate mit d^2 -Titanoceneinheiten

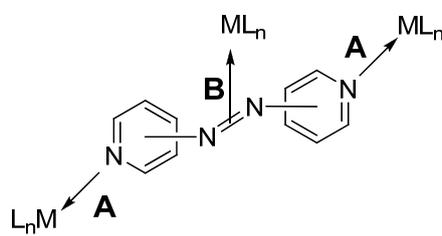
Das molekulare Quadrat ist ein häufig in selbstorganisatorischen Prozessen synthetisiertes Strukturmotiv.^[108, 109, 111, 114, 118] Der Aufbau von molekularen Quadraten mit d^2 -Titanoceneinheiten setzt voraus, dass am Titanzentrum zwei

freie Koordinationsstellen vorliegen. Dies wird beim Einsatz der Titanocenacetylenkomplexe durch Substitution des Acetylenliganden gewährleistet.

3.1.2.1 Reaktionen von Titanocenen mit Azobis(pyridinen)

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, können Verbindungen, die eine Azobrücke tragen oder stilbenoid im Bau sind durch Lichteinstrahlung bestimmter Wellenlänge oder durch Einwirkung von thermischer Energie isomerisiert werden (s. Kap.2.4, Abb. 2-42).^[180, 182] Gerade Azobis(pyridine) haben, unabhängig von einer möglichen Isomerisierung, bei der Umsetzung mit späten Übergangsmetallzentren einen intensiven Gebrauch erfahren.^[176, 186-197, 209-211, 216, 218, 250-273] In Bezug auf frühe Übergangsmetalle sind allerdings nur wenige Reaktionen mit Azoverbindungen wie beispielsweise Azobenzol bekannt.^[185, 274-277] Speziell Umsetzungen von niedervalenten Titanocenen mit Azobis(pyridinen) sind kaum bekannt.

Azobis(pyridine) stellen generell zwei Koordinationsseiten für Metallkomplexfragmente (ML_n) zur Verfügung. So kann zum einen eine *end-on* Koordination an den Pyridylfragmenten erfolgen (Abb. 3-1 **A**) und zum anderen eine *side-on* Wechselwirkung mit der Azobrücke stattfinden (Abb. 3-1 **B**).



ML_n = Komplexfragment

Abb. 3-1 Schematische Darstellung der Koordinationsmöglichkeiten an Azobis(pyridine).

Die Koordination von späten Übergangsmetallfragmenten an die Azoeinheit von Azobis(pyridinen) (Abb. 3-1, **B**) konnte bislang nur selten beobachtet werden.^[196, 260, 265] Dagegen sind vielfältige Struktur motive bei der Koordination von Metallzentren an die Pyridylfragmente bekannt. So sind multinukleare Komplexe wie beispielsweise Dimere, molekulare Quadrate oder Rechtecke^[176, 189, 267, 268, 272] und molekulare Netzwerke wie leiter- und wellenartige Strukturen oder Fischgrätenmuster^[209, 211, 216, 218, 252, 253, 271, 273] bekannt.

Ergebnisse und Diskussion

An dieser Stelle sei aber auch erwähnt, dass die Koordination der Azoeinheit in Azobis(benzol) an elektronenreiche späte Übergangsmetalle^[278-280] und an einige Lanthanoide^[281, 282] durchaus bekannt ist.

Die Liganden 3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) und 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) konnten effektiv durch eine oxidative Kupplung mit Natriumhypochlorid (NaOCl) der entsprechend substituierten Aminopyridine 3-Aminopyridin bzw. 4-Aminopyridin synthetisiert werden (Abb. 3-2).^[267, 283]

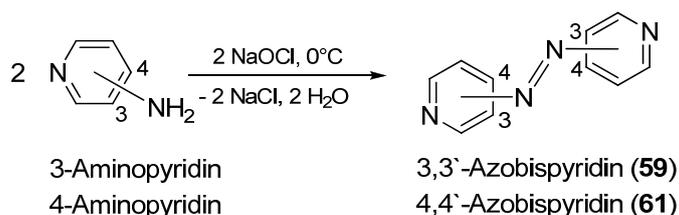


Abb. 3-2 Synthese der Azobis(pyridine) **59**, **61** durch oxidative Kupplung.

Die Azobis(pyridine) **59** und **61** wurden als orangerote (**59**) bis orangene (**61**) Pulver isoliert. Das thermodynamische Produkt der in Abbildung 3-2 gezeigten Synthese ist das *trans*-Isomer. Zu einem geringen Anteil wird ebenfalls das *cis*-konstituierte Reaktionsprodukt gebildet. Die *trans/cis*-Isomerenverteilung der Azobis(pyridine) **59** und **61** wurde über die Integration der Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt (Abb. 3-3 und 3-4).

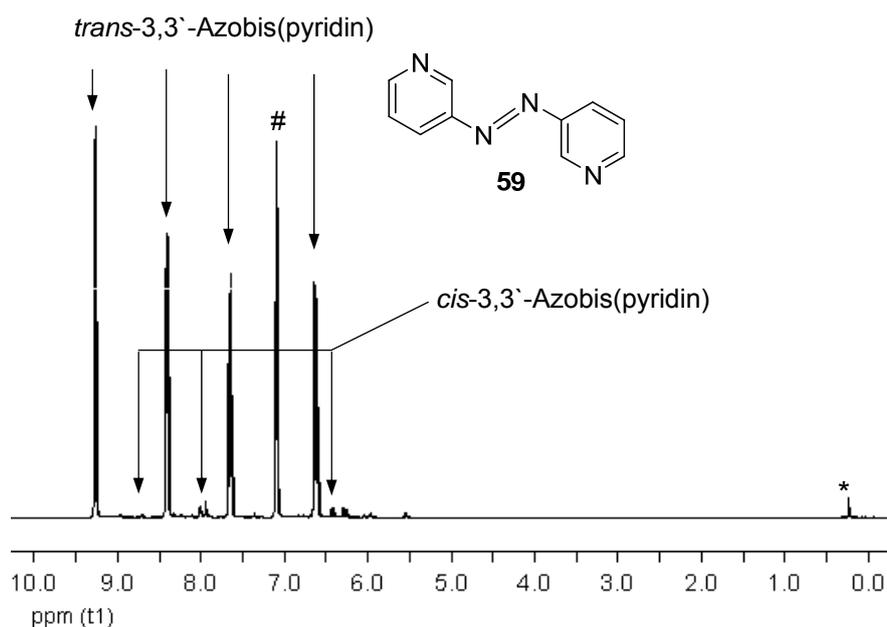


Abb. 3-3 ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von 3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) (Rohprodukt) bei 300 K in C₆D₆ aufgenommen; # Benzol, * Verunreinigung.

Ergebnisse und Diskussion

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts der 3,3'-Azobis(pyridin)-Synthese ist in einem Isomerenverhältnis von 25:1 (*trans*:*cis*) zu beobachten. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde das reine *trans*-Isomer von **59** in einer Ausbeute von 71% erhalten. Es schmilzt bei einer Temperatur von 140°C.

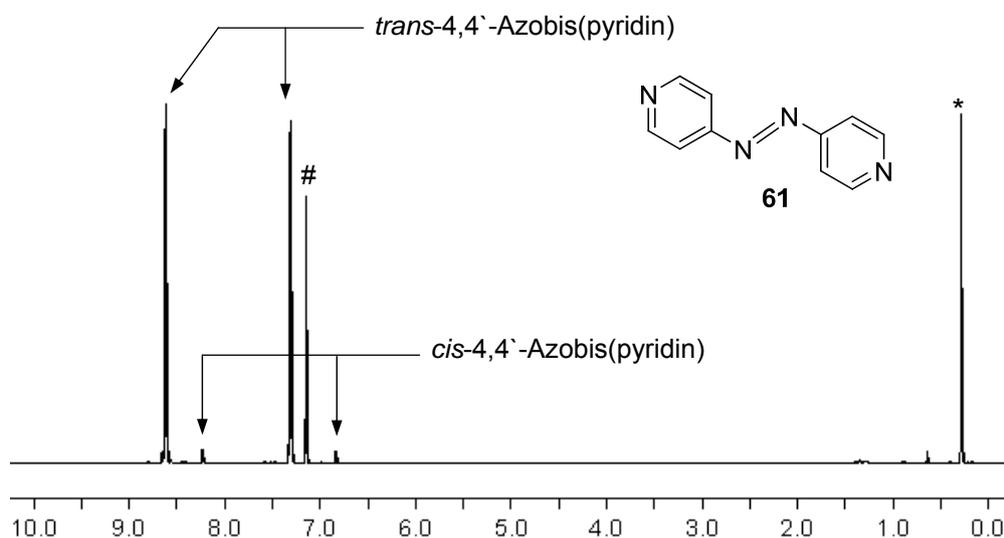


Abb. 3-4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) (Rohprodukt) bei 300 K in C_6D_6 aufgenommen; # Benzol, * Verunreinigung.

Das Isomerenverhältnis von 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) beträgt 37:1 (*trans*:*cis*). Nach einer säulenchromatographischen Reinigung konnte das reine *trans*-Isomer des Azobis(pyridins) (**61**) in einer Ausbeute von 77% isoliert werden. Das reine *trans*-Isomer schmilzt zwischen 105-106°C.

Kristalle von **59** und **61**, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, wurden aus einer wässrigen Lösung der Azobis(pyridine) innerhalb von mehreren Tagen gewonnen.

3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) kristallisiert dagegen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstrukturen von **59** und **61** sind in den beiden folgenden Abbildungen 3-5 und 3-6 gezeigt.

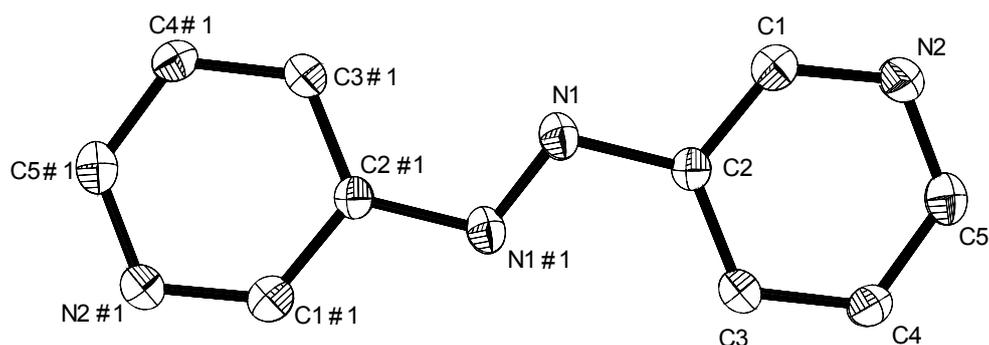


Abb. 3-5 ORTEP-Darstellung von **59** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–N1#1 1.2660(18), N1–C2 1.4305(14), N2–C1 1.3439(14), N2–C5 1.3449(18), C1–C2 1.3989(15), C2–C3 1.3974(16), C3–C4 1.3838(16), C4–C5 1.3952(16), N1#1–N1–C2 113.56(9), N1–C2–C1 115.55(9), N1–C2–C3 125.54(9). Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x+1, -y+1, -z+1$.

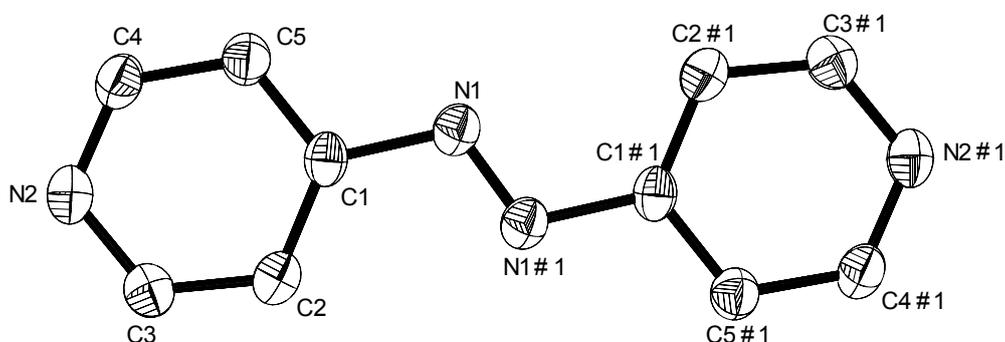


Abb. 3-6 ORTEP-Darstellung von **61** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–N1#1 1.2513(15), N1–C1 1.4434(18), N2–C4 1.3360(18), N2–C3 1.3402(17), C1–C5 1.3829(17), C1–C2 1.3935(18), C2–C3 1.3836(20), C4–C5 1.3882(20), N1#1–N1–C1 113.12(1), N1–C1–C2 125.16(1), N1–C1–C5 115.64(1). Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x+1, -y, -z+2$.

Da aus der Umsetzung von **61** mit d^2 -Titanocenen eine große Anzahl von spektroskopischen und strukturanalytischen Informationen gewonnen wurde, werden diese Reaktionen zuerst diskutiert. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse dienen anschließend als Grundlage für die Diskussion der Reaktion von weiteren Brückenliganden mit d^2 -Titanocenen.

3.1.2.2 Reaktion der Titanocene **2** und **3** mit 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**)

Die Reaktion des permethylierten Titanocenkomplexes (**2**) mit der halben molaren Menge an *trans*-4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) in Benzol führte zur Bildung des luft- und feuchtigkeitsempfindlichen tetranuklearen Titanocenkomplexes **78** (Abb. 3-7). Die Reaktion verlief in Benzol als Lösungsmittel über 12 Stunden bei Raumtemperatur. Innerhalb dieses Zeitraumes veränderte sich das

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsgemisch farblich von anfangs braun-orange langsam zu tiefschwarz. Aus dieser Reaktionslösung schieden sich ebenfalls schwarze Einkristalle ab, die qualitativ für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Kristalle des Reaktionsproduktes wurden ebenfalls beim Einsatz von Cyclohexan als Lösungsmittel erhalten. Das molekulare Quadrat **78** konnte in Ausbeuten von bis zu 41% als schwarzbraunes, amorphes Pulver isoliert werden. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) ist der Zersetzungspunkt von **78** bei 160°C beobachtet worden.

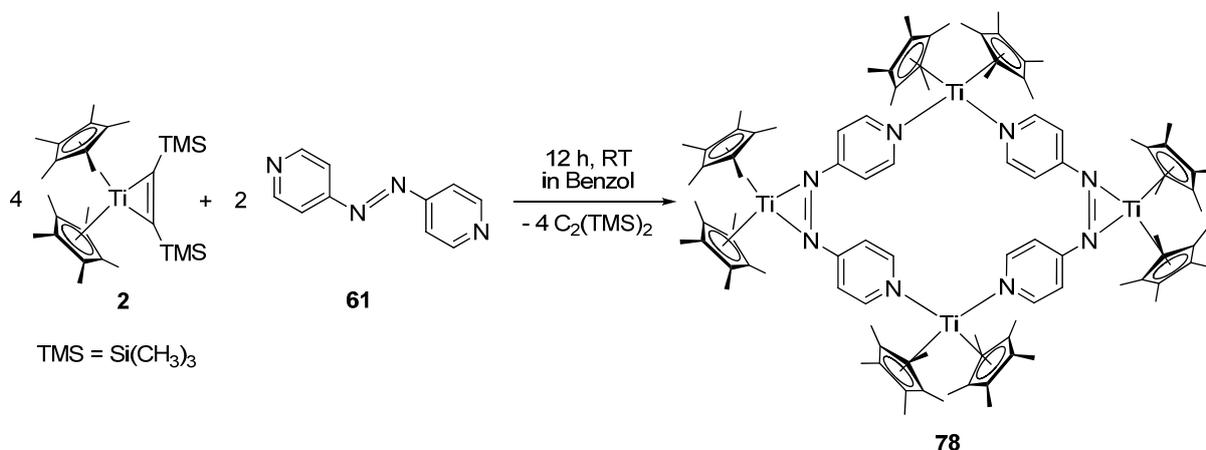


Abb. 3-7 Reaktion von **2** mit **61**.

Eine ^1H -NMR-Tieftemperaturmessung der der Reaktion von **2** mit **61** bei 214 K (-60°C) in deuteriertem Toluol zeigt, dass die für die Titanoceneinheiten unterschiedlichen Koordinationsumgebungen eindeutig spektroskopisch unterscheidbar sind (1.86 ppm und 1.47 ppm).

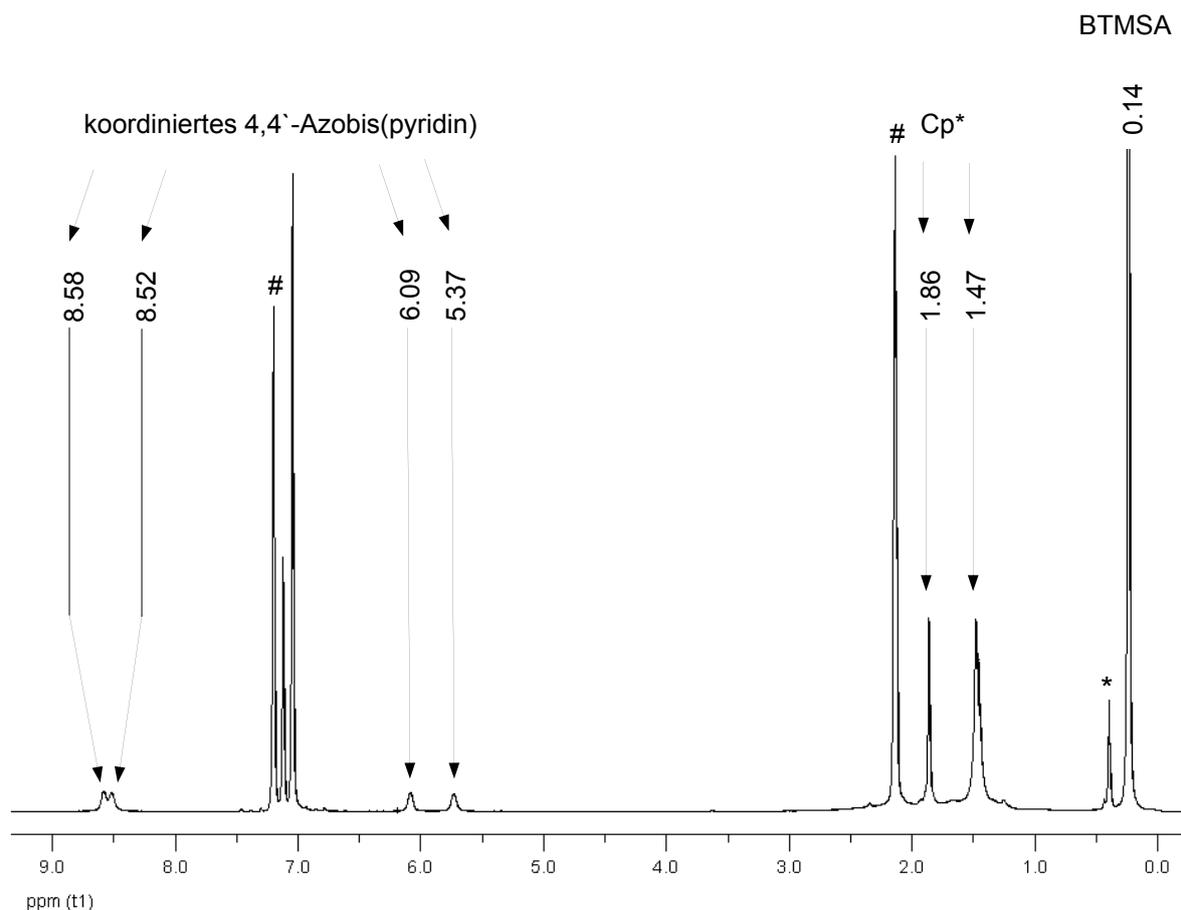


Abb. 3-8 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) der Reaktion von **2** mit **61** in bei 214 K Toluol- d_8 ; # Toluol, * Verunreinigung.

Die Abbildung 3-8 zeigt ein in Toluol- d_8 -aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum der abgeschlossenen Reaktion von **2** mit **61** und des somit vollständig gebildeten tetranuklearen Quadrats **78**. In Bezug auf das in Abbildung 3-8 gezeigte Spektrum sind die vier Signale bei 8.58, 8.52, 6.09 und 5.37 ppm dem komplexierten 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) zu zuordnen. Freier, nicht koordinierter Azoligand **61** ist nicht detektierbar. Auffällig bei diesen Signalen ist, dass sie nicht den chemischen Verschiebungen des *cis*-4,4'-Azobis(pyridins) entsprechen (8.46 und 6.60 ppm).^[283] Dies ist darauf zurückzuführen, dass das molekulare Quadrat **78** in Lösung erhalten bleibt und nicht dissoziiert. Des Weiteren können die zwei Singulettensignale bei 1.86 ppm und 1.47 ppm den Titanoceneinheiten aufgrund ihrer unterschiedlichen Koordinationsumgebungen zu geschrieben werden. Das Singulett bei 0.14 ppm ist dem aus **2** freigesetzten BTMSA ($\text{C}_2(\text{TMS})_2$) zu zuordnen.

Für eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung ist die Löslichkeit der Verbindung **78** zu gering und daher die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums mit

adäquater Auflösung nicht möglich. Im Massenspektrum zeigt **78** aufgrund seiner hohen Molekülmasse von 1640.66 g/mol nur Fragmentierungen des Komplexes und kein Molekülion.

Zu einem molekularen Quadrat gleichen Aufbaus führt die Reaktion von **3** mit der halben molaren Menge von **61** (Abb. 3-9). In dieser Hinsicht verhielt sich der Reaktionsablauf ähnlich. Die bei 60°C in THF geführte Reaktion zeigt innerhalb von 12 Stunden einen Farbwechsel von orange-braun zu schwarz. Das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionsprodukt **79** konnte ebenfalls als schwarz-braunes, amorphes Pulver in Ausbeuten von bis zu 51% isoliert werden. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einem *n*-Hexan/THF-Gemisch bei 60°C innerhalb von mehreren Tagen gezüchtet. Die so gewonnenen Kristalle zeigten ebenfalls eine tiefschwarze Farbe. Die vierkernige Verbindung **79** zeigt einen Zersetzungspunkt von 170°C (DTA).

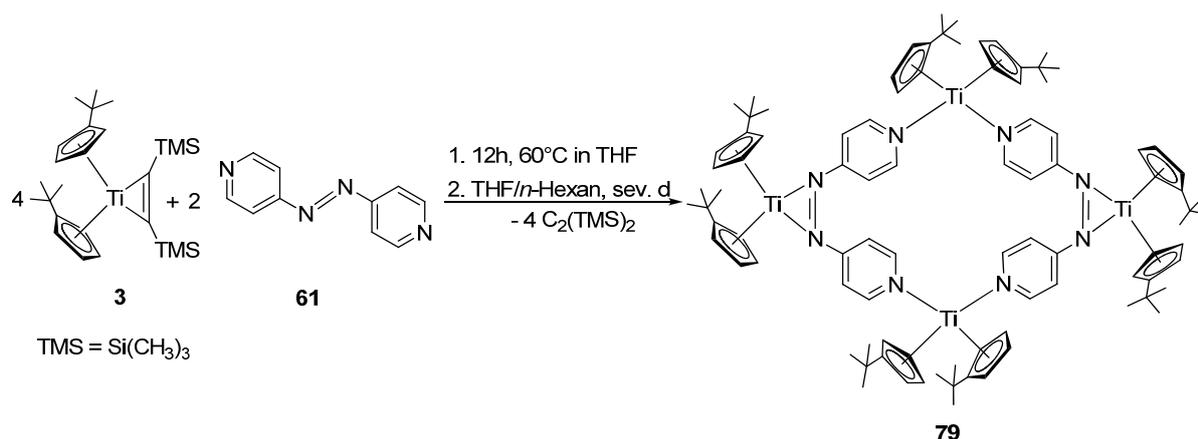


Abb. 3-9 Reaktion von **3** mit **61**.

In NMR-spektroskopischen Experimenten verhält sich der Komplex **79** ähnlich wie das molekulare Quadrat **78**. So sind die Protonen des Azoliganden **61** ebenfalls hochfeldverschoben. Des Weiteren können aufgrund der zwei unterschiedlichen Koordinationsräume zwei Singulets den *t*-Butylgruppen der Titanoceneinheiten zugeordnet werden. Insgesamt konnte aber von der Verbindung **79** nur ein ¹H-NMR-Spektrum geringer Auflösung erhalten werden.

Für die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums war die Löslichkeit der vierkernigen Verbindung **79** in den dafür zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln insgesamt zu gering. Massenspektrometrisch ist für **79** ebenfalls kein Molekülion

detektierbar. Dies ist, wie bei Verbindung **78**, auf die große Molekülmasse (1528.76 g/mol) zurückzuführen.

3.1.2.3 Molekülstrukturen der molekularen Quadrate **78** und **79**

Das molekulare Quadrat **78** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei tetranukleare Komplexe **79** und zusätzlich pro Komplex zehn unabhängige Benzollösungsmittelmoleküle (Abb. 3-10).

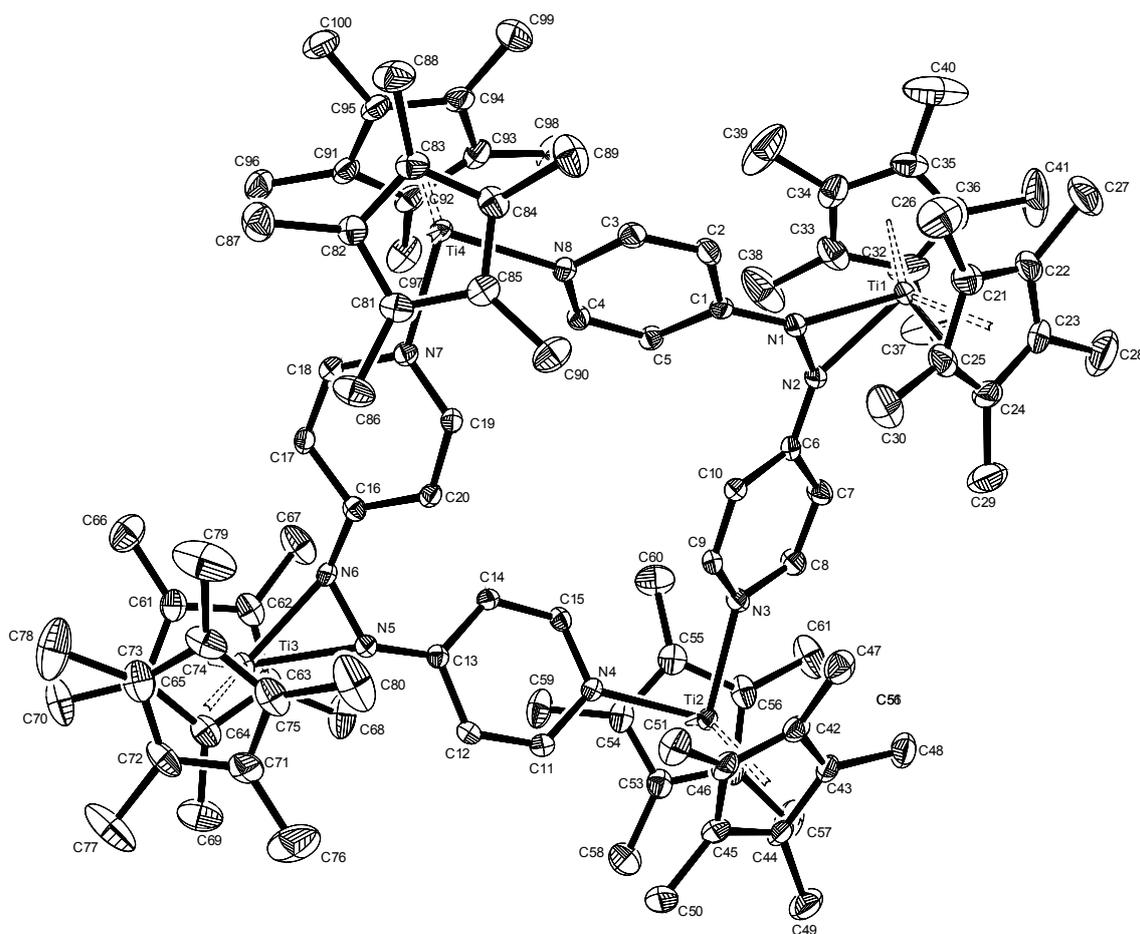


Abb. 3-10 ORTEP Darstellung von **78** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.1135(22), Ti1–N2 2.1156(22), N1–N2 1.4051(29), N1–C1 1.3322(34), N2–C6 1.3287(30), Ti2–N3 2.2510(20), Ti2–N4 2.2381(22), Ti3–N5 2.1116(23), Ti3–N6 2.1125(21), N5–N6 1.4049(29), N5–C13 1.3359(33), N6–C16 1.3310(30), Ti4–N7 2.2551(20), Ti4–N8 2.2433(22), Ti1–Ct1 2.1064(50), Ti1–Ct2 2.1144(40), Ti2–Ct3 2.1546(40), Ti2–Ct4 2.1614(40), Ti3–Ct5 2.1082(40) Ti3–Ct6 2.1112(40), Ti4–Ct7 2.1544(40), Ti4–Ct8 2.1694(40), Ct1–Ti1–Ct2 140.51(2), Ct3–Ti2–Ct4 137.75(2), Ct5–Ti3–Ct6 140.39(2), Ct7–Ti4–Ct8 137.33(2), N1–Ti1–N2 38.81(8), N3–Ti2–N4 84.24(8), N5–Ti3–N6 38.85(8), N7–Ti4–N8 83.91(8), Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 = Schwerpunkt C31–C25, Ct3 = Schwerpunkt C41–C45, Ct4 = Schwerpunkt C51–C55, Ct5 = Schwerpunkt C61–C66, Ct6 = Schwerpunkt C71–C75, Ct7 = Schwerpunkt C81–C85, Ct8 = Schwerpunkt C91–C95, Metall-Metall-Abstände Ti1–Ti2 8.3838(70), Ti2–Ti3 8.3701(70), Ti3–Ti4 8.3881(70), Ti1–Ti4 8.3643(70), Ti1–Ti3 13.0348(80), Ti2–Ti4 10.5139(70).

Ergebnisse und Diskussion

Das molekulare Quadrat **79** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält viermal den tetranuklearen Komplex **79**. Jedem Komplex kann dabei ein halbes Lösungsmittelmolekül *n*-Hexan zugeordnet werden (Abb. 3-11).

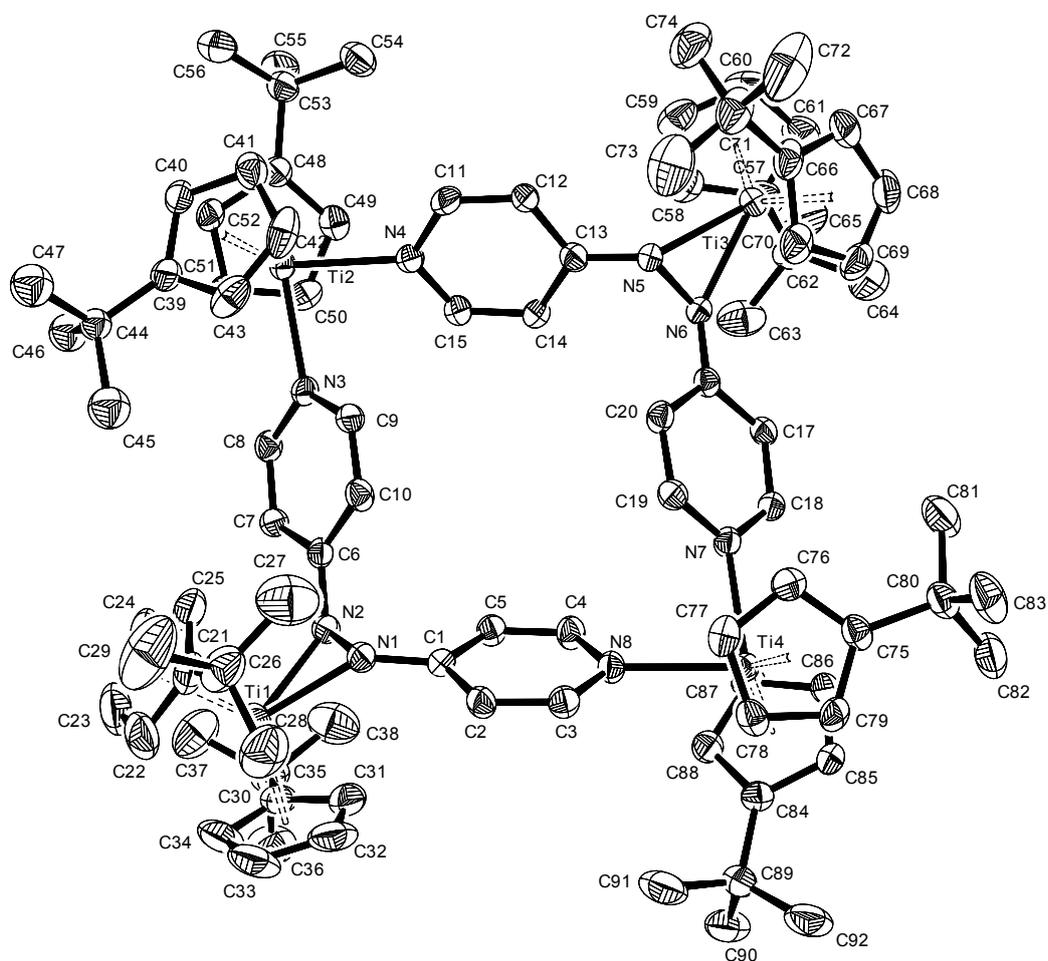


Abb. 3-11 ORTEP Darstellung von **79** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.1023(21), T1–N2 2.1038(23), N1–N2 1.4342(30), N1–C1 1.3546(35), N2–C6 1.3364(33), Ti2–N3 2.2478(22), Ti2–N4 2.2468(21), Ti3–N5 2.1008(22), Ti3–N6 2.1112(21), N5–N6 1.4342(34), N5–C13 1.3469(32), N6–C16 1.3443(32), Ti4–N7 2.2644(22), Ti4–N8 2.2661(21), Ti1–Ct1 2.0953(70), Ti1–Ct2 2.0744(60), Ti2–Ct3 2.1074(50), Ti2–Ct4 2.1168(50), Ti3–Ct5 2.0882(50) Ti3–Ct6 2.0810(50), Ti4–Ct7 2.1032(50), Ti4–Ct8 2.1057(50), Ct1–Ti1–Ct2 135.79(3), Ct3–Ti2–Ct4 134.88(2), Ct5–Ti3–Ct6 135.89(2), Ct7–Ti4–Ct8 135.22(2), N1–Ti1–N2 39.88(9), N3–Ti2–N4 82.34(8), N5–Ti3–N6 39.81(8), N7–Ti4–N8 82.82(80), Ct1 = Schwerpunkt C21–C25, Ct2 Schwerpunkt C30–C34, Ct3 Schwerpunkt C39–C43, Ct4 = Schwerpunkt C48–C52, Ct5 Schwerpunkt C57–C61, Ct6 = Schwerpunkt C66–C70, Ct7 = Schwerpunkt C75–C79, Ct8 = Schwerpunkt C84–C88, Metall-Metall-Abstände Ti1–Ti2 8.0755(80), Ti2–Ti3 8.2746(80), Ti3–Ti4 8.2070(80), Ti1–Ti4 8.3391(80), Ti1–Ti3 12.4091(80), Ti2–Ti4 10.7964(80).

Wie in den Abbildungen 3-10 und 3-11 erkennbar, sind die Titanzentren in den Komplexen **78** und **79** verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dies steht im Einklang mit schon bekannten molekularen Polygonen mit niedervalenten d^2 -Titanocenfragmenten als Eckenheiten.^[17, 19-23, 247, 284, 285] Neuartig in diesem Zusammenhang ist das Auftreten von zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen für das Titanocenfragment in den Komplexen **78** und **79** und damit die Verwirklichung der in Abbildung 3-1 schematisch gezeigten Koordinationsmodi **A** und **B**. So wird das Titanocen zum einen von den Pyridyleinheiten des Azobis(pyridins) **61** und zum anderen von dessen Azobrücke koordiniert. Dies führt zur spektroskopischen Unterscheidbarkeit der Titanocenfragmente (s.o. Abb. 3-8).

Im freien Azoliganden **61** beträgt die N-N-Bindungslänge 1.251(2) Å. Im Gegensatz dazu sind die N-N-Bindungslängen in **78** mit durchschnittlich 1.405(3) Å und in **79** mit 1.434(3) Å aufgrund eines Metall-Ligand-*Charge-Transfers* stark aufgeweitet. Die Ti-N_{Azo}-Bindungen in **78** ($\varnothing = 2.113(2)$ Å) und **79** ($\varnothing = 2.105(2)$ Å) sind in Bezug auf die Ti-N_{Pyridyl}-Bindungslängen kürzer. Diese Ti-N_{Pyridyl}-Bindungen sind in **78** durchschnittlich 2.247(2) Å und in **79** 2.256(2) Å lang und befinden sich eher im erwarteten Bereich für dative Ti-N-Bindungen (2.20-2.40 Å).^[286, 287] Ebenfalls sind in den tetranuklearen Komplexen **78** und **79** die N_{Azo}-Ti-N_{Azo}-Bindungswinkel mit durchschnittlichen 38.83(8)° (**78**) und 39.84(9)° (**79**) fast gleich. Ähnlich verhält es sich mit dem N_{Py}-Ti-N_{Py}-Bindungswinkel (**78**: $\varnothing = 84.07(8)^\circ$; **79**: $\varnothing = 82.58(8)^\circ$). Die Ct-Ti-Ct-Bindungswinkel sind in **79** aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsumgebungen unterscheidbar. So beträgt der Ct-Ti-Ct-Winkel an der Azobrücke in der vierkernigen Verbindung **78** durchschnittlich 140.45(2)° (Ti1 und Ti3). Für die pyridylkoordinierten Titanzentren Ti2 und Ti4 liegt der Ct-Ti-Ct-Bindungswinkel bei durchschnittlich 137.54(2)°. Im *t*-Butyl-tragenden Komplex **79** sind die Unterschiede der Bindungswinkel der pyridyl- und azobrückenkomplexierten Titanoceneinheiten marginal, hier beträgt der Ct-Ti-Ct-Winkel für alle vier Titanzentren durchschnittlich 135.44(3)°.

Die Abstände der benachbarten Titanzentren sind mit den durchschnittlich 8.377(7) Å in **78** bzw. der 8.075(8) Å (Ti1-Ti2) bis 8.339(8) Å (Ti1-Ti4) in **79** generell kürzer als die Metall-Metall-Abstände in den literaturbekannten späten Übergangsmetallkomplexen mit 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) (ca. 13 Å).^[176, 186-197, 209-211, 216, 218, 250-273] Dies ist eindeutig auf die, bei späten Übergangsmetallen kaum

bekannte, Koordination der Azobrücke im Liganden **61** zurückzuführen. Damit sind die nur an den Pyridylfragmenten des Liganden anhaftenden späten Übergangsmetallzentren effektiv weiter von einander entfernt, als die an den Pyridylringen und der Azobrücke koordinierten Titanzentren in den Komplexen **78** und **79**. Die Ti–Ti-Abstände der diagonal gegenüberstehenden Titanzentren deuten mit 13.035(8) Å (Ti1–Ti3) und 10.514(7) Å (Ti2–Ti4) in **78** bzw. 12.409(9) Å (Ti1–Ti3) und 10.796(8) Å (Ti2–Ti4) in **79** auf einen strukturell verzerrten Charakter beider molekularer Quadrate hin, da in einem idealen Quadrat bzw. Rechteck die Diagonalen gleichlang sind.

Ebenfalls kann an den gegenüberliegenden, azobrückenkoordinierten Titanocenfragmenten eine strukturelle Verzerrung der molekularen Quadrate erkannt werden, die bei der Seitenansicht von **78** und **79** in der Molekülstruktur deutlich wird (Abb. 3-12 und Abb. 3-13).

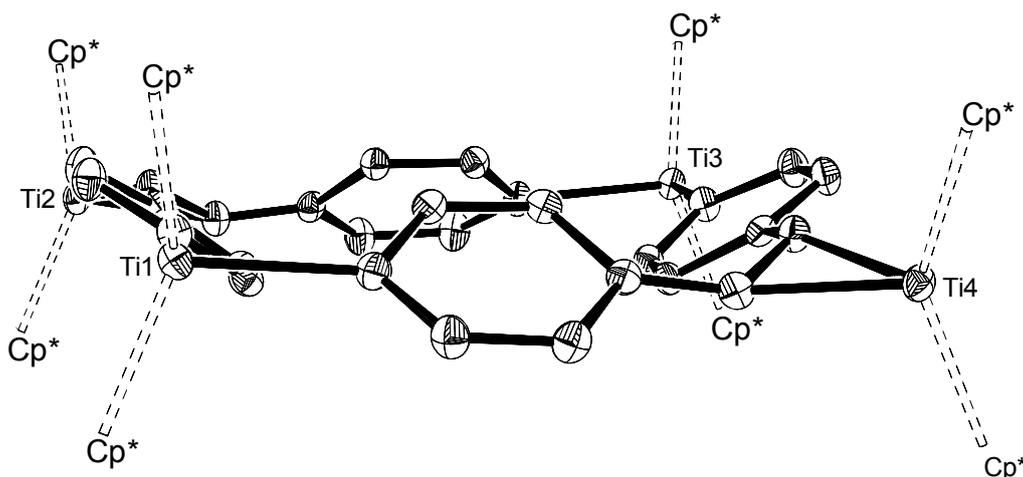


Abb. 3-12 ORTEP-Darstellung der Seitenansicht der Molekülstruktur von **78** (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle. Die Cp*-Liganden sind schematisch dargestellt).

In der Abbildung 3-12 ist die Stellung der Pyridylringe gut zu erkennen. Die sich gegenüberstehenden Pyridylringe der Azoliganden sind mit einer Ringseite aufeinander zu geneigt. Der Abstand zwischen den zueinander ausgerichteten Protonen beträgt durchschnittlich 3.92 Å. In gleicher Weise sind die Pyridylringe im molekularen Quadrat **79** ausgerichtet (Abb. 3-13). Eine hierzu ähnliche Situation bezüglich der räumlichen Ausrichtung der *N*-heterocyclischen Liganden kann im pyrazinverbrückten molekularen Quadrat **12** von *Kraft* beobachtet werden.^[17, 19]

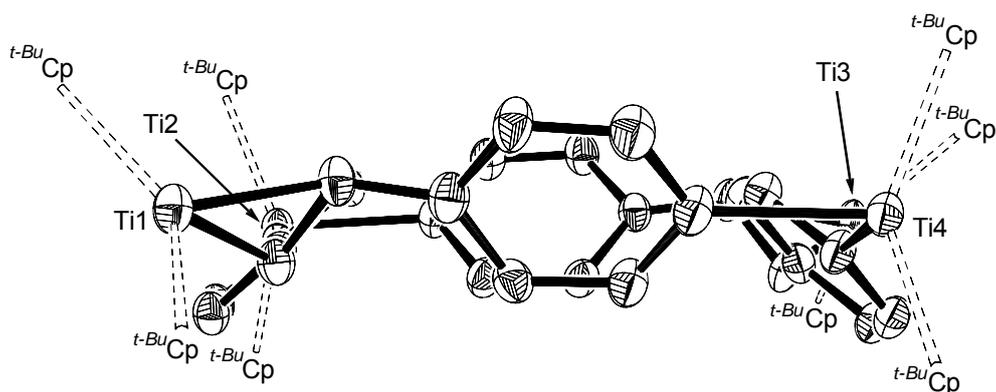


Abb. 3-13 ORTEP-Darstellung der Seitenansicht der Molekülstruktur von **79** (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Die *t-Bu*Cp-Liganden sind schematisch dargestellt).

Des Weiteren zeigen die Abbildungen 3-12 und 3-13, dass die vier Titanzentren sich annähernd in einer Ebene befinden. Über- und unterhalb dieser Ebene befinden sich die Stickstoffatome der Azobrücken bzw. der Pyridylringe. Darüber hinaus sind die diametral zueinander stehenden Titanoceneinheiten gegeneinander verdreht. Somit können die Winkel α und β beschrieben werden (Abb. 3-14).

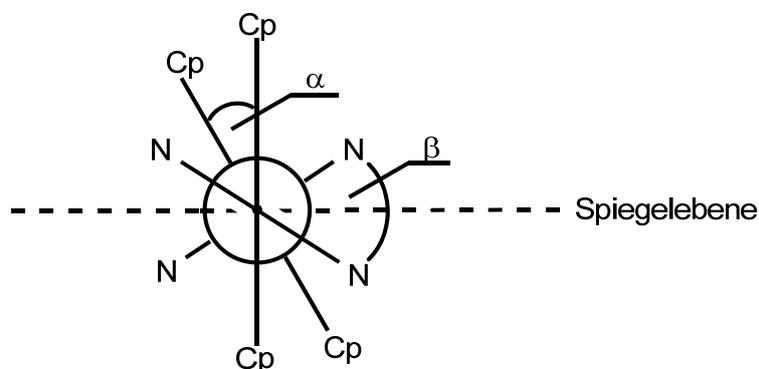


Abb. 3-14 Schematische Darstellung der Verdrehungswinkel α und β der gegenüber liegenden Titanocenfragmente in **78** und **79**.

Die Verdrehung der gegenüberliegenden Titanocenfragmente wird durch den Winkel α beschrieben. Der Winkel β beschreibt die Verdrehung der Stickstoffatome der diametralen Pyridylfragmente bzw. Azobrücken.

In Komplex **78** betragen die Winkel der azobrückenkoordinierten Titanoceneinheiten $\alpha = 29.98(1)^\circ$ und $\beta = 45.64(1)^\circ$. Die Winkel, die von den Pyridylfragmenten koordinierten Titanoceneinheiten eingeschlossen werden, sind dem gegenüber kleiner ($\alpha = 18.49(1)^\circ$; $\beta = 8.77(8)^\circ$). Im Gegensatz dazu sind die

Winkel α und β in der *t*-Butyl-substituierten Verbindung **79** insgesamt größer und damit auch die strukturelle Verzerrung des molekularen Quadrats. So betragen die Winkel der azobrückenkoordinierten Titanoceneinheiten $88.11(3)^\circ$ für α und $87.33(1)^\circ$ für β . Hinsichtlich der in **79** pyridylkoordinierten Titanocenfragmente sind die Winkel α und β kleiner ($\alpha = 25.72(2)^\circ$; $\beta = 19.03(8)^\circ$), aber dennoch entschieden größer als in **78**.

Ebenso interessant für die Diskussion von strukturellen Merkmalen der Verbindungen **78** und **79** ist der Faltungswinkel γ und der N–N–C-Bindungswinkel δ des komplexierten Liganden verglichen mit dem freien Azobis(pyridin)liganden **61** (Abb. 3-15).

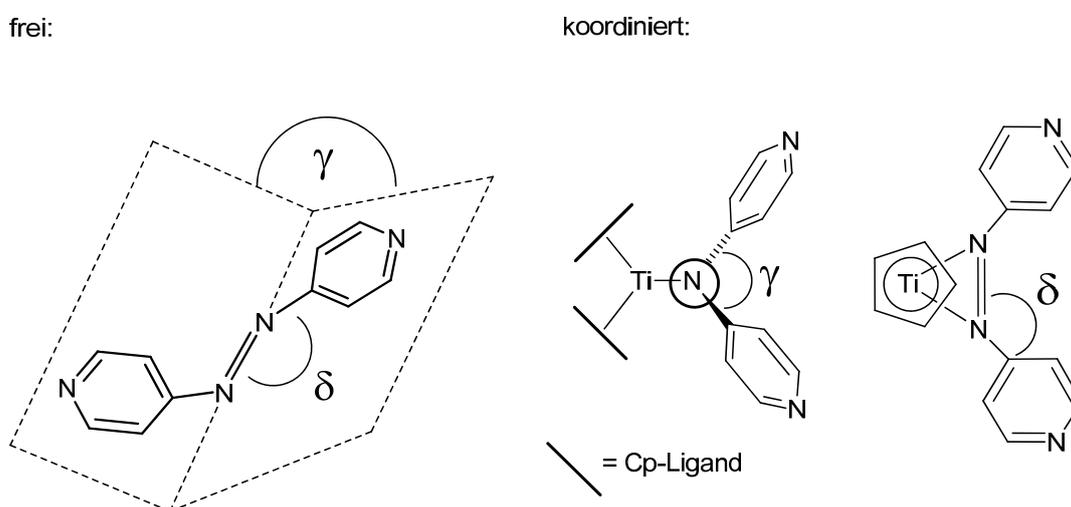


Abb. 3-15 Schematische Darstellung der Winkel γ und δ bei freiem und koordiniertem Azoliganden **61**.

Der Winkel γ im freien, nichtkoordinierten Liganden *trans*-4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) beträgt 0° , somit befinden sich beide Pyridylringe und die Azobrücke in einer Ebene. Der N–N–C-Bindungswinkel δ liegt im Liganden **61** bei $113.12(1)^\circ$ (s.o. Abb. 3-6). Die tetranuklearen Titanocenkomplexe **78** und **79** zeigen im Gegensatz dazu völlig verschiedene Bindungswinkel. Der Faltungswinkel γ liegt in **78** bei durchschnittlich $47.96(5)^\circ$ und in **79** bei $70.72(6)^\circ$. Verglichen mit dem freien, nichtkoordinierten Liganden **61** ($\gamma = 0^\circ$) sind sie signifikant ausgebildet. Ebenso ist der N–N–C-Bindungswinkel δ im Vergleich zum freien Liganden stark vergrößert. In **78** zeigt er $125.41(2)^\circ$, im *t*-Butyl-substituierten Komplex **79** $118.00(2)^\circ$.

Die beobachtete Aufweitung des N–N–C-Bindungswinkels δ des koordinierten Azoliganden **61** steht insgesamt im Einklang mit bekannten elektronenreichen

Übergangsmetallazobis(benzol)komplexen von einigen elektronenreichen späten Übergangsmetallen^[278-280] und Lanthanoiden^[281, 282]. Die in diesen Verbindungen gefundenen Wechselwirkungen werden von *Retbøll* auf starke π -Donor-Effekte der Metallzentren zurückgeführt.^[277]

3.1.2.4 Elektronische Struktur der molekularen Quadrate 78 und 79

Wie eingangs in den Kapiteln 2.2 und 2.3 erwähnt, sind für Titanverbindungen der Oxidationsstufe (II) diamagnetische als auch paramagnetische Zustände zu beobachten. So zeigen die freien Titanocene von *Lawless*^[64] **33** ($\text{Ti}(\eta^5\text{-CpMe}_4(\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2)$) und *Mach*^[65] **34** ($\text{Ti}(\eta^5\text{-CpMe}_4(\text{SiMe}_3)_2)$) einen paramagnetischen Charakter. Sind dagegen Liganden mit starken π -Säure-Eigenschaften am Metallzentrum koordiniert, so sind die d-Elektronen des Titans spingepaart und die Verbindung offenbart ein ausgeprägt diamagnetisches Verhalten, wie das gut untersuchte $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ (**28**) zeigt.^[288] In diesem Fall erfolgt zugleich eine starke elektronische Rückbindung vom Titanocenfragment in das LUMO des CO-Liganden (*Metall-Ligand-Charge-Transfer*). In diesem Zusammenhang sind energetisches Niveau, Symmetrie sowie das Vorzeichen der Wellenfunktion der beteiligten Orbitale wichtig (Kap. 2.2 und 2.3), wie z.B. beim bekannten 2,2'-Bipyridinkomplex **51** des Titans. Hier werden aufgrund der Verteilung der Elektronen im System die Population von Singulett- und Triplettgrundzuständen beobachtet.^[129, 130]

Für die Diskussion eines Elektronentransfers, im Sinne eines π -Rückbindungsmechanismus, vom Titanzentrum auf das *N*-heterocyclische Ligandsystem können die Redoxpotenziale der beteiligten Partner, d.h. des Titanocenfragments und des *N*-Heterocyclus, herangezogen werden.

Neben dem $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-2,2'-Bipyridin})$ -System (**51**) und der damit zusammenhängenden Elektronenübertragung auf den Liganden, sind weitere Beispiele bekannt. So konnten *Kraft* und *Piglosiewicz* in ihren Arbeiten auf Grundlage der in den Molekülstrukturen gefundenen Bindungslängen eindeutig nachweisen, dass in den von ihnen synthetisierten Titanocenkomplexen ein Elektronentransfer vom Titanzentrum auf den Liganden stattfindet.^[17, 19, 21-23]

Darüber hinaus wird nicht nur in niedervalenten Titanverbindungen diese Art von elektronischer Wechselwirkung beobachtet. Ebenso wird, beispielsweise im

Fe(0)(η^2 -2,2'-Bipyridin)komplex von *Radonovich* und *Klabunde*, eine extensive π -Rückbindung vom Eisenzentrum auf den Chelatliganden diskutiert und damit die Reduktion des Bipyridins zum formalen Radikalanion.^[289] In den Kupfer(I)(μ_2 -Tetrazin)komplexen von *Kaim* wird auch eine Elektronenübertragung vom Metallzentrum auf den *N*-heterocyclischen Liganden diskutiert.^[290, 291]

Einen grundlegenden Einblick in die mögliche Elektronenübertragung vom Titanocenfragment auf die Liganden geben die elektrochemischen Eigenschaften der Reaktionspartner. Diese sind durch cyclovoltammetrische Untersuchungen zugänglich. Die Redoxpotenziale (E°) lassen im Zuge dieser Untersuchungen nicht direkt bestimmen. Stattdessen können die Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) für einen Vergleich herangezogen werden. *Mugnier* ordnete dem [Cp*₂Ti]-Fragment ein Potenzial von -2.18 V zu (s. Kapitel 2.2).^[103] Im Kontext der Donor-Akzeptorwechselwirkungen zwischen Metallzentren und Liganden ist das permethylierte Titanocenfragment aufgrund seines stark negativen Halbstufenpotenzials von -2.18 V in der Lage Liganden mit einem positiveren Potenzial zu reduzieren.

Für das *t*-Butyl-substituierte Titanocenfragment ist aufgrund von fehlenden cyclovoltammetrischen Daten keine direkte Aussage möglich. Der [^{*t*}BuCp₂Ti]-Einheit kann aber hinsichtlich der bekannten stark reduzierenden Eigenschaften der [Cp₂Ti]- und [Cp*₂Ti]-Einheiten ebenfalls ein stark negatives Redoxpotenzial zugesprochen werden.

Das in den vierkernigen Komplexen **78** und **79** koordinierte 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) hat ein cyclovoltammetrisch bestimmtes Potenzial von -0.845 V.^[133] Ein Vergleich der Potenziale zeigt, dass die Annahme einer Reduktion des *N*-heterocyclischen Liganden **61** in dem Komplexen **78** und **79** durch die Titanoceneinheiten gerechtfertigt ist.

Da das Azobis(pyridin) **61** in **78** und **79** verbrückend zwischen Titanoceneinheiten koordiniert ist, ist eine schrittweise Reduktion der *N*-Heterocyclen bis zum Dianion wahrscheinlich. Die Elektronenübertragung von den Titanzentren in das π^* -Orbital (LUMO) der Azoliganden resultiert zu einem in einer Erniedrigung der Bindungsordnung der Azobrücke. Dies äußert sich in der Molekülstruktur in einer Bindungsaufweitung und damit einer Verlängerung der N-N-Bindung (s.o. Abb. 3-10 und 3-11). Zum anderen ermöglicht die zweifache Reduktion eine *trans-cis*-

Isomerisierung des Azoliganden (**61**), die nötig ist, um die tetranuklearen Komplexe **78** und **79** zu bilden. Diese Isomerisierung wird durch die, im Zuge der zweifachen Reduktion des Liganden **61** zu formulierende, zentrale N–N-Einfachbindung ermöglicht (Abb. 3-16).

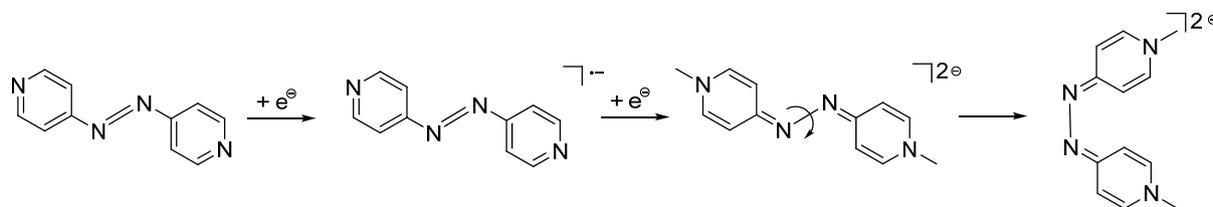


Abb. 3-16 Schrittweise Reduktion von 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) zum Dianion.

Durch den Elektronentransfer von den vier Titanzentren in die π^* -Orbitale (LUMO) der Azoliganden können verschiedene mesomere Grenzstrukturen der molekularen Quadrate **78** und **79** beschrieben werden. So unter anderem eine Grenzstruktur in der die Titanocenfragmente der molekularen Quadrate **78** und **79** in der Oxidationsstufe (II) formuliert werden (Abb. 3-17 A). Demgegenüber kann, bei einer Elektronenübertragung von jeweils einem Elektron der Titanzentren auf die Azoliganden, eine Grenzstruktur mit Titanocen(III)fragmenten aufgestellt werden (Abb. 3-17 B).

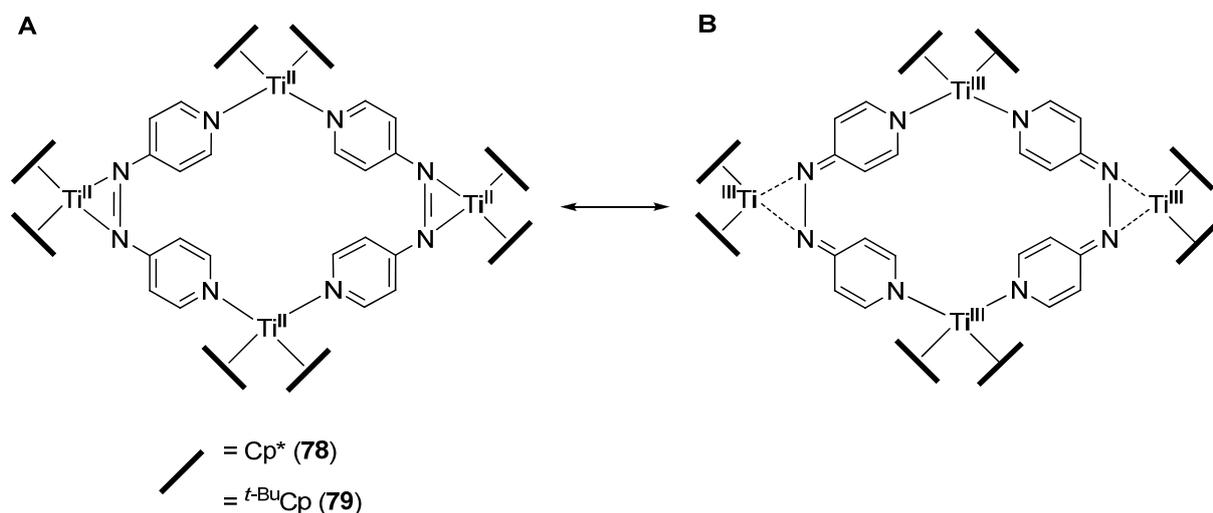


Abb. 3-17 Zwei mögliche mesomere Grenzstrukturen A und B der molekularen Quadrate **78** und **79**.

Die Grenzstruktur **A** wird durch d^2 -Titanocenfragmente und *cis*-Azobis(pyridin) beschrieben. Die Azoliganden zeichnen sich durch die N–N-Doppelbindung und die Aromatizität in den Pyridylringen aus. Im Gegensatz dazu kann die Grenzstruktur **B**

bei einem vollständigen Elektronentransfer von den Titanzentren auf die Azoliganden formuliert werden. In diesem Grenzfall liegen formal d^1 -Titanocenfragmente vor. Des Weiteren bewirkt die zweifache Reduktion des Liganden, dass sich ein chinoidartiges Bindungssystem im Azoliganden etablieren kann. Dieses chinoides Strukturmotiv zeichnet sich durch abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen und damit ebenfalls durch alternierende Bindungslängen aus. In dieser Betrachtung liegt darüber hinaus eine N–N-Einfachbindung im Ligandsystem vor (Abb. 3-17 **B**). Die reale elektronische Situation in den Molekülstrukturen von **78** und **79**, muss aufgrund der gefundenen Bindungslängen und -winkel zwischen den mesomeren Grenzformeln **A** und **B** der Abbildung 3-17 eingeordnet werden.

Die postulierte Etablierung eines chinoidartigen Bindungssystems in den Azoliganden der Komplexe **78** und **79** ist konsistent mit dem von *Huenig* und *Schenk* synthetisierten und *Kaim* weiteruntersuchten, zweifach reduzierten und durch Trimethylsilylresten (TMS) stabilisierten 4,4'-Bipyridinkongeners **63**.^[146, 292] Durch den Vergleich der aus den Molekülstrukturen von 4,4'-Bipyridin (**10**) und des zweifachreduzierten Derivats **63** erhaltenen Daten ist die mögliche Bildung eines chinoidartigen Bindungssystems belegt, insbesondere durch die signifikante Verkürzung der zentralen C–C-Bindung zwischen den beiden Sechsringen in **63** (1.381(2) Å). Demgegenüber steht die, in der asymmetrischen Einheit gefundene, längere C–C-Bindung des 4,4'-Bipyridins (**10**) mit durchschnittlich 1.487(2) Å (Abb. 3-18).

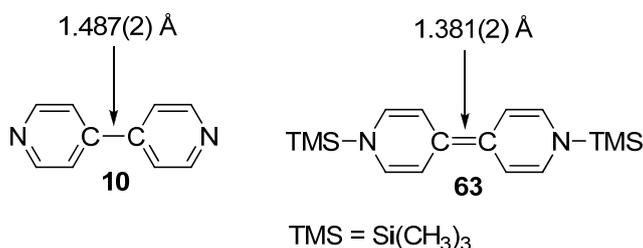


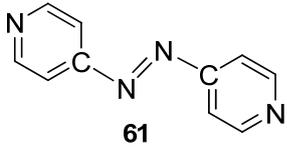
Abb. 3-18 Vergleich der zentralen C–C-Bindungslänge in **10** und **63**.

Hinsichtlich der molekularen Quadrate **78** und **79** werden alternierende Bindungslängen gefunden. So wird zum einen eine geweitete N–N-Bindung in den Azoliganden gefunden (in **78** 1.405(3) Å; in **79**: 1.434(3) Å). Die Azobrücke im freien Liganden **61** ist im Gegensatz dazu mit 1.251(2) Å signifikant kürzer. Ebenso charakteristisch ist die $N_{\text{Azo}}\text{--C}$ -Bindung bei der chinoiden Beschreibung des

Ergebnisse und Diskussion

Liganden (**61**) (s. Abb. 3-16 rechts bzw. Abb. 3-17 **B**). Sie ist mit 1.332(3) Å in **78** bzw. 1.346(3) Å in **79** im Vergleich zum freien Liganden **61** verkürzt (1.443(2) Å). Eine weitere Folge der Elektronenübertragung von den Titanzentren auf die Azoliganden in **78** und **79** ist die Aufweitung des an der Azobrücke befindlichen N–N–C-Winkels δ sowie der Ausbildung eines Faltungswinkels γ (s. Abb. 3-15). So wird im Azobis(pyridin) **61** ein Winkel δ von 113.12(2)° gefunden. In **78** beträgt δ durchschnittlich 125.41(2)°, im Komplex **79** ist δ mit 118.00(2)° etwas kleiner. Im nicht komplexierten Azoliganden **61** wird eine Faltung γ von 0° beobachtet. Der freie Ligand ist somit planar ausgerichtet. In den Verbindungen **78** und **79** ist der Azoligand dem gegenüber signifikant gefaltet. In **78** wird γ mit durchschnittlich 47.96(5)° sowie in **79** mit 70.72(6)° gefunden. Eine Übersicht der relevanten Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 3-2 gegeben.

Tab. 3-2 Übersicht der Bindungsabstände und -winkel in **61**, **78** und **79**.

Verbindung	Bindungslänge [Å]	N–N–C-Winkel δ [°]	Faltungswinkel γ [°]
 61	N–N 1.251(2) N _{Azo} –C 1.443(2)	113.12(2)	0
78	N–N 1.405(3) ^a N _{Azo} –C 1.332(3) ^a	125.41(2) ^a	47.96(5) ^a
79	N–N 1.434(3) ^a N _{Azo} –C 1.346(3) ^a	118.00(2) ^a	70.72(6) ^a

^a Der Durchschnitt ist angegeben.

Auch konnte *Jordan* bei der Umsetzung von niedervalenten Vanadocenen mit dem 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) ebenfalls eine Elektronenübertragung von den Metallzentren auf den Liganden beobachten. Der Azoligand, im von *Jordan* isolierten Vanadocenkomplex, kann somit, in Analogie zur der hier diskutierten elektronischen Situation, in einer der möglichen mesomeren Grenzformeln als chinoidartig beschrieben werden. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass die Azobrücke ebenfalls eine Aufweitung erfährt, aber von den niedervalenten Vanadocenfragmenten unangetastet bleibt.^[293]

3.1.2.5 Cyclovoltammetrische Untersuchung des molekularen Quadrats **78**

Das Redoxverhalten des molekularen Quadrats **78** wurde mittels der differentiellen Pulsvoltammetrie und Cyclovoltammetrie bestimmt. Eine 1 mM Lösung des im Leitelektrolyten gelösten tetranuklearen Komplexes **78** diente hierbei als Analyt. Der Leitelektrolyt bestand aus einer 0.1 mM $[N(n-C_4H_{11})_4][PF_6]$ /Acetonitril-Lösung. Die Referenz bei diesen Messungen erfolgte über eine *Haber-Luggin*-Dual-Elektrode.^[235] Innerhalb der differentiellen Pulsvoltammetrie wurden bei einer Scanamplitude von 0.05 V insgesamt drei Redoxstufen beobachtet (Abb. 3-19).

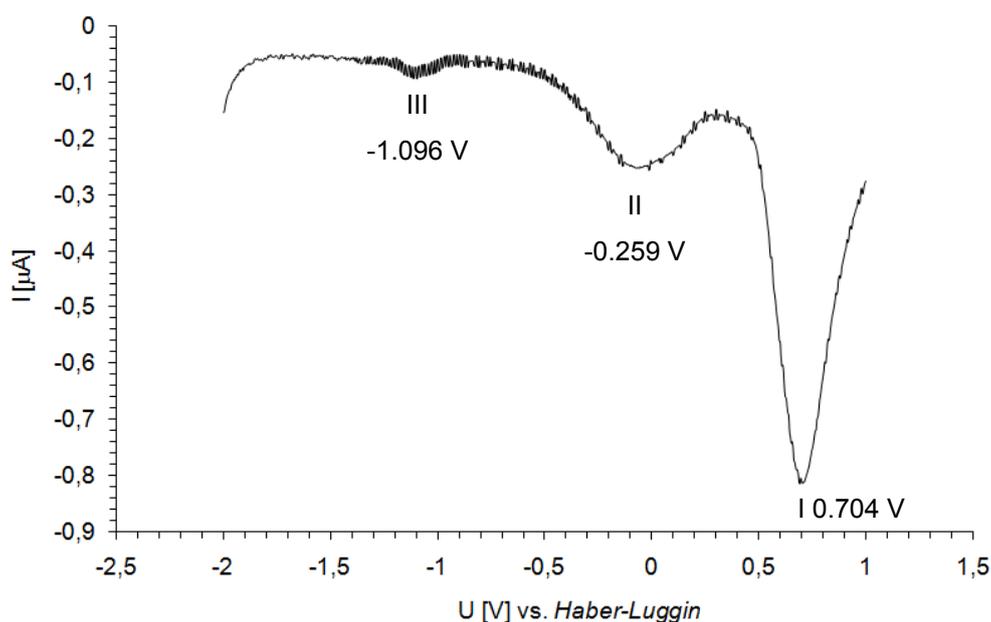


Abb. 3-19 Differentielles Pulsvoltammogramm von **78** bei einer Scanamplitude von 0.05 V. Aufnahme bei RT in einer 0.1 mM Lösung von **78** in $[N(n-C_4H_{11})_4][PF_6]$ /Acetonitril.

Im Verlauf der Cyclovoltammetrie ist die Scanrate in der Messezelle zwischen 0.01 und 1 V pro Sekunde variiert worden. Das bei einer Scanrate von 0.01 Volt pro Sekunde aufgenommene Cyclovoltammogramm von **78** ist in Abbildung 3-20 gezeigt. Die Redoxstufen I bis III zeigen Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) bei 0.68 V (I), -0.06V (II) und -1.35 V (III).

Ergebnisse und Diskussion

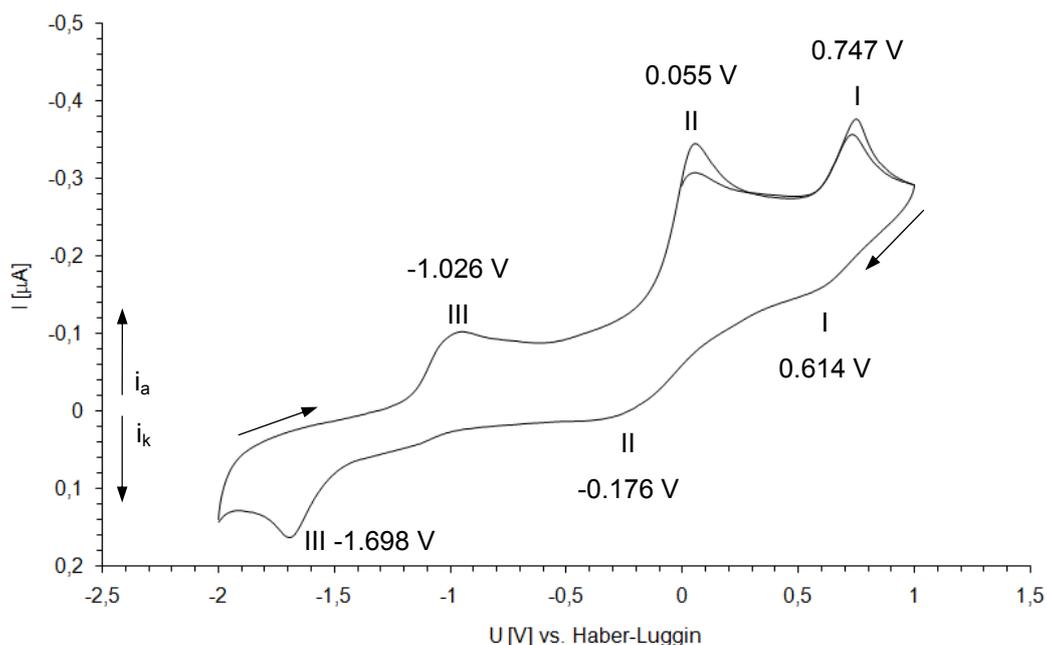


Abb. 3-20 Cyclovoltammogramm von **78** bei einer Scanrate von 0.01 V/s. Aufnahme bei RT in einer 0.1 mM Lösung von **78** in $[N(n\text{-C}_4\text{H}_{11})_4][\text{PF}_6]/\text{Acetonitril}$.

Die im Cyclovoltammogramm von **78** bei unterschiedlichen Scanraten gefundenen anodischen und kathodischen Peakpotenziale (E_{pa} , E_{pk}) sowie die durch $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$ berechneten Halbpotenziale bzw. durchschnittlichen Halbpotenziale ($\bar{E}_{1/2}$) sind in der nachfolgenden Tabelle 3-3 zusammengefasst.

Tab. 3-3 Im Cyclovoltammogramm von **78** bei unterschiedlichen Scanraten beobachtete Peakpotenziale (E_{pa} , E_{pk}), sowie $E_{1/2}$ und $\bar{E}_{1/2}$.

Scanrate [V/s]	I			II			III		
	E_{pa} [V]	E_{pk} [V]	$E_{1/2}$ [V]	E_{pa} [V]	E_{pk} [V]	$E_{1/2}$ [V]	E_{pa} [V]	E_{pk} [V]	$E_{1/2}$ [V]
0.01	0.853	0.558	0.706	0.066	-0.207	-0.071	-1.026	-1.101	-1.063
0.1	0.747	0.614	0.681	0.055	-0.176	-0.061	-1.009	-1.698	-1.354
0.5	0.718	0.614	0.666	-0.092	-0.303	-0.198	-0.993	-1.705	-1.349
1.0	0.882	0.660	0.771	0.062	-1.427	-0.682	-1.055	-2.309	-1.682
	$\bar{E}_{1/2} = 0.706$			$\bar{E}_{1/2} = -0.253$			$\bar{E}_{1/2} = -1.367$		

Insgesamt kann innerhalb der cyclovoltammetrischen Untersuchung festgehalten werden, dass für den tetranuklearen Komplex **78** vier Redoxstufen beobachtet werden können. Ausgehend vom Neutralkomplex kann die Verbindung **78** zweimal reduziert und einmal oxidiert werden (Abb. 3-21).

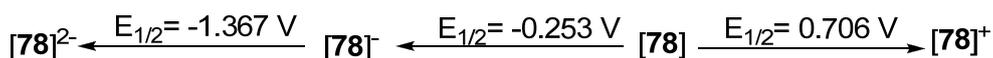


Abb. 3-21 Schematische Darstellung der Redoxstufen von **78**.

Zu den elektrochemischen Ergebnissen muss aber abschließend gesagt werden, dass ein Vergleich der erhaltenen Daten mit anderen elektrochemisch untersuchten multinuklearen Komplexen, die gegebenenfalls gegen andere Referenzelektroden (SCE, NHE, Ferrocenium/Ferrocen etc.) gemessen wurden, nicht möglich ist. Denn das Potenzial der *Haber-Luggin*-Elektrode ist relativ zu den anderen häufig zum Einsatz kommenden Referenzelektroden unbekannt und wurde auch nicht bestimmt.

3.1.2.6 Vergleich der molekularen Quadrate **78** und **79** mit der Literatur

Die Koordination der Azobrückeneinheit des Diazobis(pyridin)liganden **61** in den niedervalenten Titanocenkomplexen **78** und **79** ist eng verwandt mit der des Azobis(benzols) (**80**) (Abb. 3-22). Somit erscheint ein Vergleich der Verbindungen **78** und **79** mit literaturbekannten Azobis(benzol)titanokomplexen (**81-83**)^[274, 275, 294-296] sinnvoll.

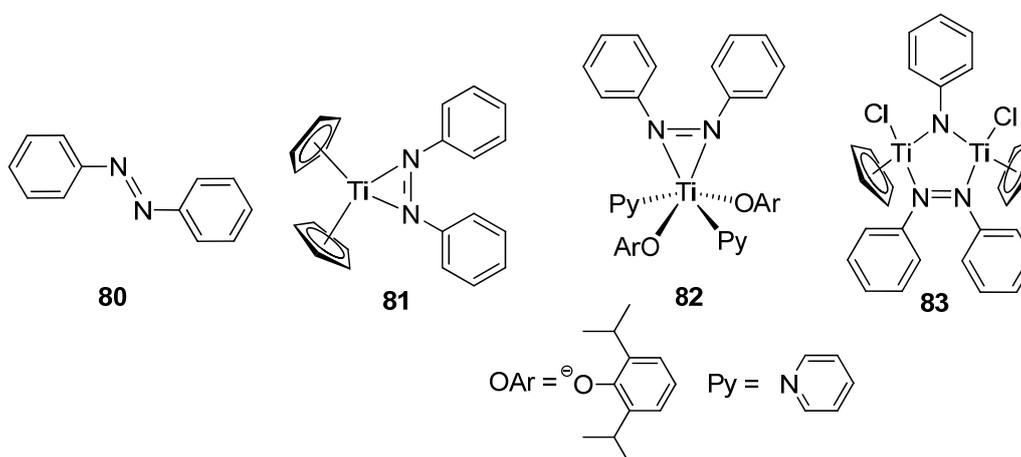


Abb. 3-22 Azobis(benzol) (**80**) und Azobis(benzol)titanokomplexe: **81**^[274, 295, 296], **82**^[275, 276] und **83**^[294].

Das *trans*-Azobis(benzol) (**80**) liegt im Kristall in zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle vor, die sich in ihren strukturellen Merkmalen unterscheiden. Die N–N-Bindungslängen betragen 1.173 Å bzw. 1.243 Å. Der Faltungswinkel γ beträgt in **80**, wie bereits im oben erwähnten Azobis(pyridin) (**61**) 0°. Der N–N–C-Bindungswinkel δ zeigt aufgrund der beiden unabhängigen Moleküle 113.58° bzw.

111.14°.^[297] Alle gezeigten Strukturmerkmale liegen somit im Bereich des Azobis(pyridins) (**61**) (s.o.).

Die Literaturbekannten Verbindungen **81** bis **83** zeigen wie die vierkernigen Verbindungen **78** und **79** den gleichen Trend bezüglich der Ti-N_{Azo}-Bindungen, der Aufweitung der N-N-Bindungslänge und der Bindungswinkel γ und δ .

So ist im Azobis(benzol)titanocenkomplex **81** die N-N-Bindungslänge mit 1.340(7) Å relativ zum Azobis(benzol) (**80**) aufgeweitet. Diese Bindungsaufweitung ist etwas geringer ausgeprägt als in **78** und **79**. Die Ti-N_{Azo}-Bindungen in **81** sind durchschnittlich 1.968(9) Å lang. Die Winkel γ und δ liegen mit $\gamma = 69.74(5)^\circ$ und $\delta = 123.03(3)^\circ$ in einem ähnlichen Bereich wie für **78** und **79**.^[274, 295] Der Verbindung **82** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle, die sich in ihren strukturellen Merkmalen unterscheiden. Die N-N-Bindungslänge in beiden Molekülen ist hier ebenfalls aufgeweitet (1.416(8) Å und 1.423(1) Å). Die Ti-N_{Azo}-Bindungen betragen durchschnittlich 1.956(3) Å. Der Faltungswinkel γ zeigt 81.37(2)° bzw. 86.44(2)° und der N-N-C-Winkel δ 117.10(7)° bzw. 115.96(2)°.^[275, 276] Die Azobrücke im dinuklearen Komplex **83** erfährt ebenfalls eine Aufweitung mit 1.423(2) Å, die Ti-N_{Azo}-Bindungslängen sind aufgrund des strukturellen Aufbaus der Verbindung unterschiedlich (1.950(3) Å und 2.363(3) Å). Der Winkel γ beträgt 80.55°, N-N-C-Winkel δ 116.06(1)°.^[294] Insgesamt liegen die Bindungslängen bzw. -winkel im Bereich der neuen vierkernigen Verbindungen **78** und **79**.

Wie die Daten zeigen, ist bei den Titan(II)komplexen **81** bis **83** innerhalb der Azobis(benzol)koordination ebenfalls, wie bei den molekularen Quadraten **78** und **79**, ein Metall-Ligand-*Charge-Transfer* zu beobachten, der zur Aufweitung der N-N-Bindung bzw. des N-N-C-Winkels δ und des Faltungswinkels γ führt. Eine vergleichende Übersicht der strukturellen Charakteristika der Verbindungen zeigt die Tabelle 3-4.

Tab. 3-4 Übersicht der Bindungsabstände und -winkel von **61**, **78**, **79**, **80**, **81**, **82**, **83**.

Verbindung	α [°]	β [°]	δ [°]	γ [°]	N-N [Å]	Ti-N [Å]	N-Ti-N [°]	Ct-Ti-Ct [°]
<i>trans</i> -4,4'-Azobis(pyridin) (61)			113.14(1)	0	1.251(2)			
Molekulares Quadrat 78	Azo: 29.98(1) Py: 18.49	Azo: 45.64(1) Py: 8.77(8)	125.41(2)	47.96(5)	1.405(3)	Azo: 2.113(2) Py: 2.247(2)	Azo: 38.83(8) Py: 84.07(8)	Azo: 140.45(2) Py: 137.54(2)
Molekulares Quadrat 79	Azo: 88.1(3) Py: 25.72(2)	Azo: 87.2 Py: 19.03(8)	118.00(2)	70.72(6)	1.434(3)	Azo: 2.105(2) Py: 2.256(2)	Azo: 39.84(8) Py: 82.58(8)	Azo: 135.84(3) / Py: 135.05(3)
<i>trans</i> -Azobis(benzol) (80) ^[297]			113.58 111.14	0	1.173 1.243			
Titanocenkomplex 81 ^[274, 295, 296]			123.03(3)	69.74(5)	1.340(7)	Azo: 1.968(9)	Azo: 39.81(2)	133.01(1)
Aryloxykomplex 82 ^[275, 276]			115.96(2) 117.10(7)	81.37(1) 86.44(2)	1.416(8) 1.423(1)	Azo: 1.956(7)	Azo: 42.56(3)	136.40(2) ^a 138.39(2) ^a
Titanocenkomplex 83 ^[294]			115.96(7) 117.10(7)	80.55	1.423(2)	Azo: 1.950(3) 2.363(3)	Azo: 36.98(2)	109.94(7) ^b

^a Für Verbindung **82** gilt hier der Winkel Aryloxy-Ti-Aryloxy; ^b für **83** der Winkel Cp-Ti-Ct.

3.1.2.7 Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**2**) mit *trans*-3,3'-Azobis(pyridin) (**59**)

Reaktionen von 3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) mit Metallzentren der späten Übergangsmetallen sind, wie das bereits oben diskutierte 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**), seit langem bekannt. Da sich das Azobis(pyridin) **59** nur durch die Substitutionsposition an den Pyridylringen vom Azobis(pyridin) **61** unterscheidet, entstehen mit Metallkomplexfragmenten der späten Übergangsmetalle Koordinationsverbindungen mit ähnlichen Strukturmotiven wie beim Einsatz von 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**).^[250, 252, 256-259, 264, 298]

Die Reaktion des Decamethyltitanocenacetylenkomplexes (**2**) mit der halben molaren Menge an *trans*-3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) in Benzol oder THF bei 60°C führte innerhalb von 12 Stunden zur Bildung einer schwarzen Lösung mit hoher Extinktion. Alle Versuche das Produkt dieser Reaktion in Form von Einkristallen zu erhalten scheiterte bis jetzt und mündete stets in der Isolierung eines schwarzen, amorphen Feststoffes. Dieser konnte in maximalen Ausbeuten von bis zu 84% erhalten werden. Das erhaltene Produkt zersetzt sich bei 170°C.

Die aus dieser Reaktion isolierte Verbindung zeigt in deuteriertem Benzol eine ausreichende Löslichkeit für ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3-23).

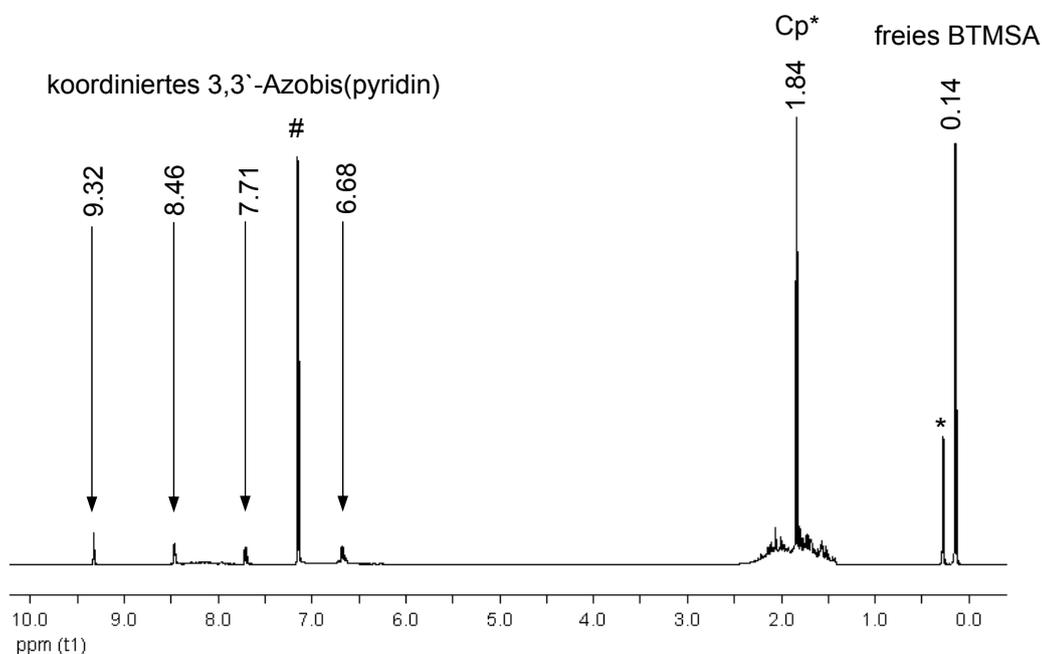


Abb. 3-23 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) des Reaktionsproduktes von **2** mit **59** in C_6D_6 bei 300K; # Benzol, * Verunreinigung.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in der Abbildung 3-23 zeigt im Hochfeld ein markantes Singulett (1.84 ppm) welches aus einem breiten Multiplett (1.65-2.2 ppm) herausragt. Aus den bekannten NMR-spektroskopischen Daten des molekularen Quadrats **78** (s.o.) können die Signale des Singuletts und des Multipletts dem permethylierten Cyclopentadienylliganden (Cp^*) zugeordnet werden. Die im Tieffeld befindlichen Signale bei 9.32, 8.46, 7.71 und 6.68 ppm sind eindeutig dem koordinierten 3,3'-Azobis(pyridin)liganden (**59**) zu zuordnen, da sich die chemischen Verschiebungen von denen des freien Liganden unterscheiden. Freies *trans*-3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) zeigt in deuteriertem Benzol die chemischen Verschiebungen 9.21, 8.72, 8.16 und 7.45 ppm (s. Kap. 5).^[283] Die gefundenen Verschiebungen unterscheiden sich ebenfalls vom *cis*-Isomer des Azobis(pyridins) **59** (8.40, 8.20, 8.10, und 7.20 ppm). So muss eindeutig von einer Koordination des Azoliganden **59** an die Titanoceneinheiten ausgegangen werden.^[283]

Hinsichtlich der Koordinationsmöglichkeiten für das Titanocenfragment sind generell, wie beim oben bereits diskutierten 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**), die gleichzeitige Komplexierung der Azobrücke und der Pyridyleinheiten des Ligandensystems denkbar. Dadurch würde ein zu **78** und **79** analoges molekulares Quadrat **84** entstehen (Abb. 3-24).

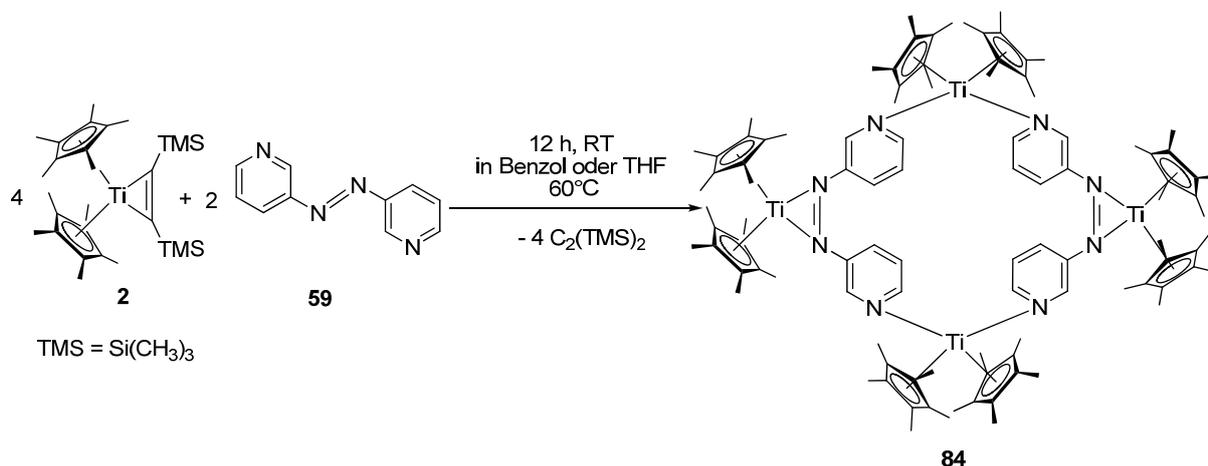


Abb. 3-24 Vorschlag für die Reaktion von **2** mit **59** zum molekularen Quadrat **84**.

Ebenso ist eine ausschließliche Koordination des Titanocenfragments an der Azobrücke oder an den Pyridylringen denkbar. Die Bildung eines molekularen Quadrates aus der Reaktion von **2** mit **59** scheint in Anbetracht der erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten wahrscheinlicher zu sein, als die ausschließliche

Komplexierung der Azobrücke oder der Pyridyleinheiten. Die Integration der ^1H -NMR-Signale unterstützt dies.

Für eine ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung ist die Löslichkeit der Verbindung **84** zu gering. Somit ist eine Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums mit guter Auflösung der Signale nicht möglich. Massenspektrometrisch zeigt das Reaktionsprodukt **84** aufgrund seiner hohen Masse von 1640.88 g/mol kein Molekülion. Die gefundenen Fragmentierungen sind aber mit denen des molekularen Quadrats **78** vergleichbar.

Aufgrund der fehlenden Strukturdaten können keine Bindungslängen bzw. -winkel in der Verbindung **84** diskutiert werden. In Analogie zu den tetranuklearen Komplexen **78** und **79** ist aber von einer Reduktion des 3,3'-Azobis(pyridin)liganden (**59**) durch die Titanoceneinheiten und damit von einem Elektronentransfer in die π^* -Orbitale (LUMOs) der Azoliganden auszugehen. Dies wird auch durch den Vergleich der Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) gestützt, da der Azobis(pyridin)ligand **59** mit $-1.115\text{ V}^{[133]}$ ein positiveres Potenzial aufweist als das $[\text{Cp}^*\text{Ti}]$ -Fragment mit $-2.1\text{ V}^{[103]}$. Auf dieser Grundlage und den bekannten Daten aus den Verbindungen **78** und **79** sollten im Komplex **84** ebenfalls die N-N-Bindungen der Azoliganden aufgeweitet bzw. die $\text{N}_{\text{AzO}}\text{-C}$ -Bindungsabstände verkürzt sein. Im Hinblick auf die Winkel sollten sich ebenfalls die N-N-C-Winkel δ aufgeweitet bzw. der Faltungswinkel γ ausgebildet haben.

3.1.2.8 Reaktion von $^t\text{BuCp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**3**) mit 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl (**85**)

In Analogie zu den von *Kraft* hergestellten tetranuklearen, molekularen Quadraten, mit beispielsweise Pyrazin (**7**), Tetrazin (**9**) und 4,4'-Bipyridin (**10**), sollte ebenfalls ein vierkerniger Komplex mit dem Terphenylen **85** möglich sein.

Das 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl (**85**) kann über moderne Kreuzkupplungssynthesemethoden präparativ hergestellt werden.^[212] Zur Bildung eines molekularen Quadrats wurden äquimolare Lösungen von $^t\text{BuCp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{TMS})_2)$ (**3**) und **85** in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden bei Raumtemperatur zeigte das Reaktionsgemisch eine hellbraune Farbe, die vom gelösten Acetylenkomplex **3** stammt. Der Terphenylenligand **85** verbleibt als schwerlöslicher Feststoff am Boden des Reaktionsgefäßes zurück. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur für 42 Stunden auf 60°C erhöht, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches ins Schwarze änderte. Nach Ablauf von 42 Stunden ist der

Ligand vollständig umgesetzt. Die Bildung des postulierten molekularen Quadrats **86** zeigt die Abbildung 3-25.

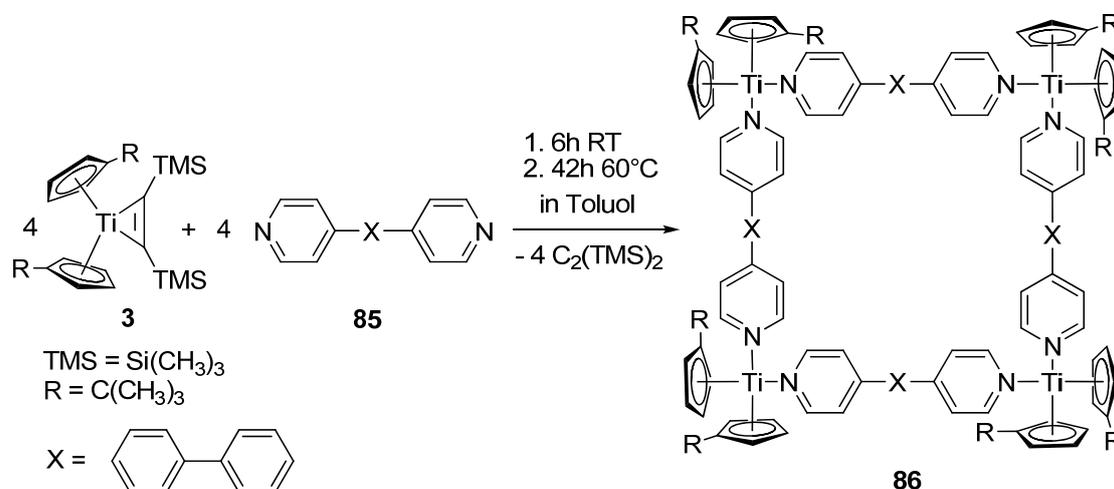


Abb. 3-25 Reaktion von **3** mit **85**.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur fiel das Reaktionsprodukt aus und es entstand eine Suspension, die eine hohe Extinktion aufwies. Das Reaktionsprodukt konnte schließlich durch Filtration des Reaktionsgemisches in einer Ausbeute von rund 43% als schwarzer, amorpher Feststoff isoliert werden. Die isolierte Verbindung erwies sich als sehr luftempfindlich. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten nicht gewonnen werden. Ein Schmelzpunkt für den vierkernigen Titanocenkomplex konnte bis 300°C nicht beobachtet werden. Die Löslichkeit in Benzol reichte für die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus. Das aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **86** zeigt die Abbildung 3-26.

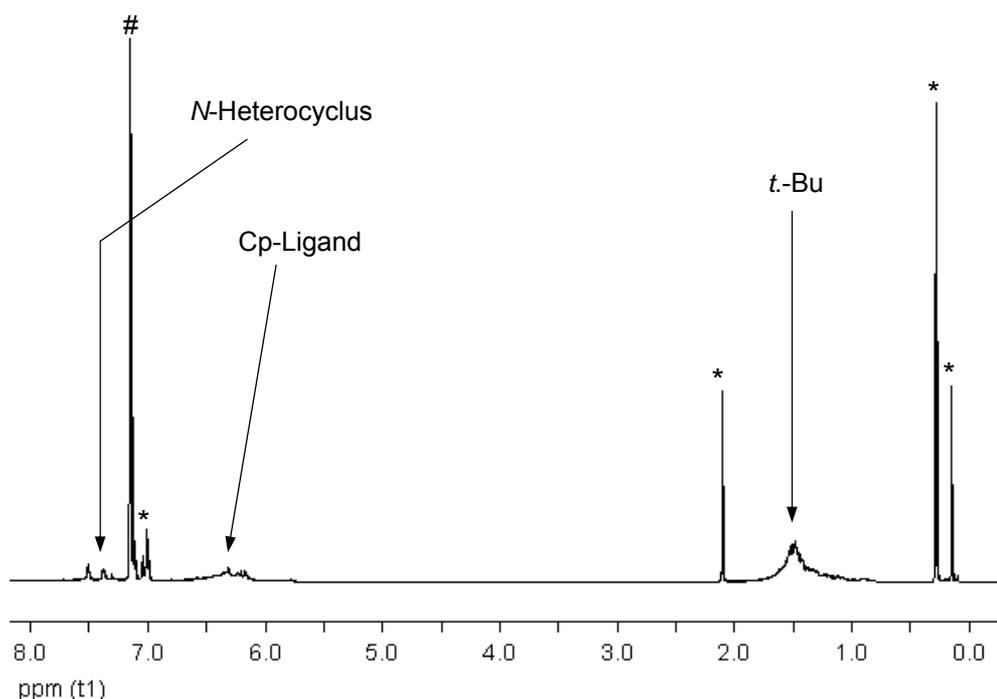


Abb. 3-26 ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **86** bei 300K in C_6D_6 ; # Benzol, * Verunreinigungen.

Der Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums von **86** (Abb. 3-26) mit gleichartigen molekularen Quadraten von *Kraft*^[17] lässt den Schluss einer gleichen Konstitution zu. Aufgrund des symmetrischen Baus von **86** wird nur ein Signal für die *t*-Butyl-Gruppe am Cyclopentadienylliganden erwartet. Dieses ist im Vergleich zum eingesetzten Acetylenkomplex **3** tieffeldverschoben und bildet zugleich ein breites Signal (1.40 - 1.60 ppm). Das beobachtete Verhalten stimmt mit dem Verhalten der von *Kraft* synthetisierten molekularen Quadraten, in denen die Cyclopentadienylreste ebenfalls *t*-Butyl-substituiert sind, überein.^[17] Des Weiteren bilden die Protonen des Cyclopentadienylringes ein breites, gering aufgelöstes Multiplett (6.10 - 6.40 ppm). In Bezug auf den als Edukt eingesetzten Acetylenkomplex **3** sind die Ringprotonen der Cp-Liganden leicht hochfeldverschoben. Die Protonensignale des koordinierten *N*-Heterocyclus sind ebenfalls im Vergleich zum freien Liganden **85** hochfeldverschoben.

Für ein ^{13}C -NMR-Spektrum besitzt die isolierte Verbindung **86** in deuteriertem Benzol oder Toluol keine ausreichende Löslichkeit. Bei massenspektrometrischen Untersuchungen konnte kein Molekülion der Verbindung **86** aufgrund der hohen Molekülmasse von 2293.13 g/mol detektiert werden.

Ein Vergleich mit dem von *Osuka* et al. synthetisierten octanuklearen Zinkkomplex und in CDCl_3 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums, zeigt ebenfalls eine

Hochfeldverschiebung des Terphenylliganden **85**.^[299] Andere Beispiele in denen der Ligand **78** zur Bildung von multinuklearen Strukturen eingesetzt wurde, sind nicht NMR-spektroskopisch untersucht worden. So bildet der Ligand **85** mit Metallzentren der späten Übergangsmetalle unter anderem planquadratartige multinukleare Strukturen an denen ein Wirt-Gast-Austausch beobachtet wird.^[201, 212, 299]

3.1.3 Reduktion von *N*-Heterocyclen mit niedervalenten Titanocen

3.1.3.1 Reduktion von *trans*-4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) mit Cp₂Ti(η²-BTMSA) (**1**)

Die Reaktionsweise von **1** mit *trans*-4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) unterscheidet sich von den oben bereits beschriebenen Titanocenquellen **2** und **3** (s. Abb. 3-7/ 3-9). Versuche ein molekulares Quadrat auf Basis von einfachen Titanocenfragmenten mit Hilfe des Azobis(pyridins) **61** aufzubauen endeten stets in der Bildung eines schwarzen, flockigen und schwerlöslichen Niederschlags.

In einer typischen Reaktion wurde die Titankomponente **1** mit der doppelten molaren Menge Azobis(pyridin) **61** in Benzol zur Reaktion gebracht. Anfangs entstand eine schwarze Lösung mit hoher Extinktion. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 60°C fiel ein schwarzbrauner, flockiger und zugleich schwerlöslicher Niederschlag aus. Dies konnte auch bei Raumtemperatur und durch Einsatz anderer Lösungsmittel nicht vermieden werden. Nach Filtration des Feststoffes lag eine leicht grünliche Lösung vor. Aus dieser kristallisierte nach Eindiffundieren von *n*-Hexan im Verlaufe von mehreren Tagen das Reaktionsprodukt **88** in Form von farblosen Kristallen mit leicht bläulichem Schimmer in einer Ausbeute von 21 % aus. Als Reaktionsverlauf wird die in Abbildung 3-27 dargestellte Reaktionssequenz vorgeschlagen.

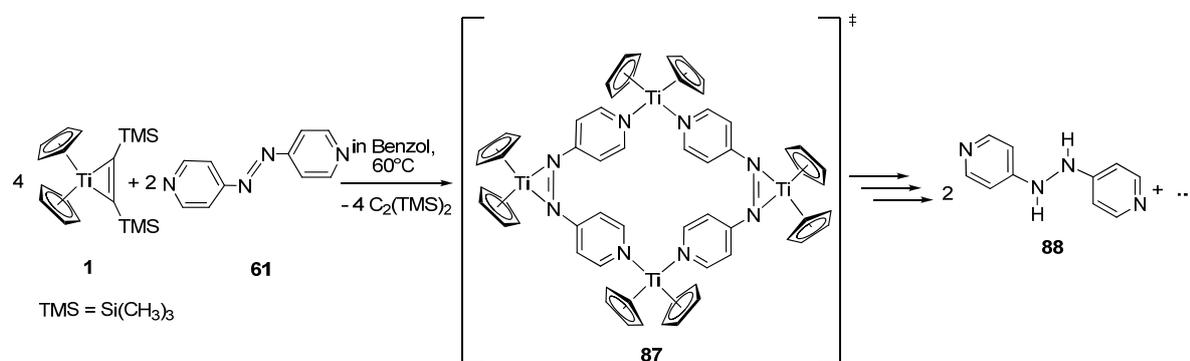


Abb. 3-27 Vorgeschlagene Reaktionssequenz der Reaktion von **1** mit **61**.

Der bei dieser Reaktion auftretende schwarzbraune, schwerlösliche Feststoff könnte dem übergangsweise gebildeten molekularen Quadrat **87** zu geschrieben werden. Aus diesem Intermediat **87** wird unter Abbau der molekularen Struktur das entsprechende Hydrazinderivat **88** als Folgeprodukt freigesetzt.

Das Hydrazin **88** ist die reduzierte Form des Azobis(pyridins) **61**. Ein für die Reduktion der Azobrücke benötigter Wasserstofftransfer kann vom Titanocenfragment ausgehend angenommen werden. Die Natur der nach der Reduktion entstandenen Titanspezies bleibt darüber hinaus unklar. Es ist aber wahrscheinlich, dass eine Titanspezies der Oxidationsstufe (III) entsteht. Eine massenspektrometrische Untersuchung des bei der Reaktion ausgefallenen Feststoffes ergab keine signifikanten Fragmentierungen, die einer spezifischen Titanverbindung zugeordnet werden konnte.

Das 1,2-Bis(4-pyridyl)hydrazin (**88**) kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Jedem Hydrazinderivat **88** kann hierbei einem Benzollösungsmittelmolekül zugeordnet werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-28 gezeigt.

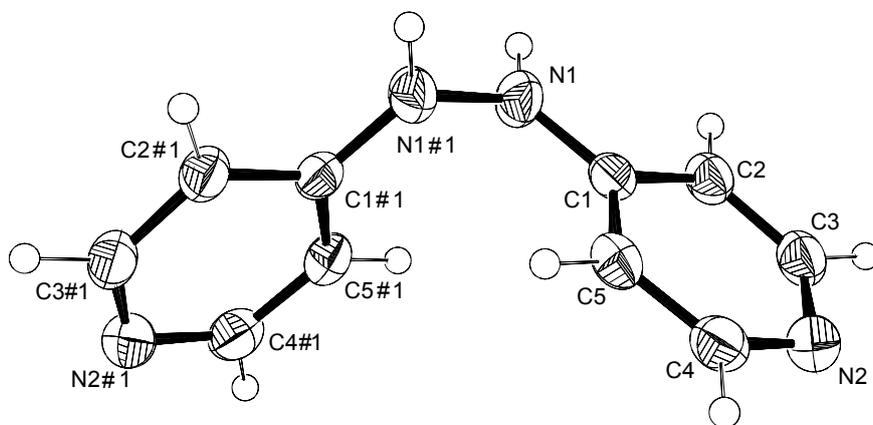


Abb. 3-28 ORTEP-Darstellung von **88** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–N1#1 1.3934(14), C1–N1 1.3591(14), C1–C2 1.4077(15), C2–C3 1.3703(16), C3–N2 1.3460(16), C4–N2 1.3437(16), C4–C5 1.3716(16), C5–C1 1.3965(15), C1–N1–N1#1 120.39, Faltungswinkel γ : 84.37(3); Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x+1, -y+1, +z$.

Das 1,2-Bis(4-pyridyl)hydrazin (**88**) zeigt gegenüber dem Azobis(pyridin) **61** eine Verlängerung der N–N-Bindung um 0.141 Å. Die in der Molekülstruktur gefundene Bindungslänge von 1.393(1) Å ist aber kürzer als die entsprechenden N–N-Bindungslängen in den molekularen Quadraten **78** und **79** (s.o. Abb. 3-10 und 3-11). Die im Hydrazin **88** gefundene N–N-Bindungslänge steht darüber hinaus im

Einklang mit der des 1,2-Diphenylhydrazins (**89**) (1.394(5) Å).^[300] Im Zuge der Reduktion der Azobrücke zum Hydrazin erfolgt nicht nur eine Verlängerung der N–N-Bindung, sondern auch eine Verkürzung der benachbarten N–C-Bindung. So wird im Hydrazin **88** für die N–C-Bindung eine Länge von 1.359(1) Å gefunden. Im freien Azobis(pyridin) (**61**) ist die N–C-Bindung mit 1.443(2) Å eindeutig länger.

Im Hydrazin **88** kann, wie oben bereits für das 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) bzw. das Azobis(benzol) (**80**), ein Faltungswinkel γ definiert werden, der die Torsion entlang der N–N-Bindungsachse einschließlich der an den Azostickstoffatomen angeknüpften Ringsysteme beschreibt. Ebenso ist der N–N–C-Bindungswinkel δ für eine strukturelle Diskussion interessant (Abb. 3-29).

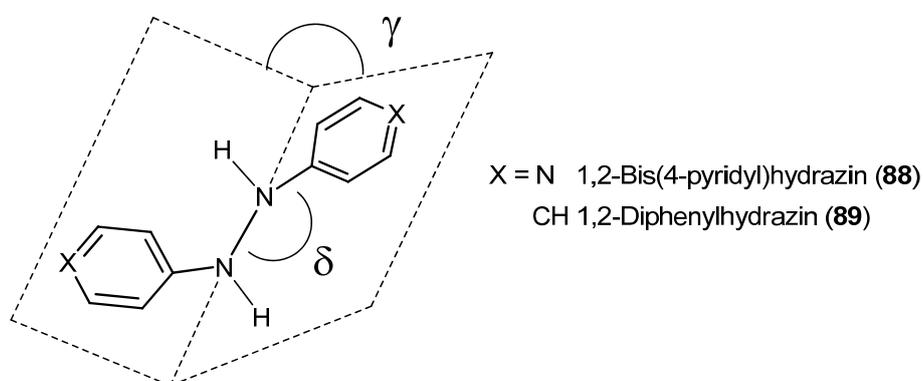


Abb. 3-29 N–N–C-Bindungswinkel δ und Faltungswinkel γ in den Hydrazinderivaten **88** und **89**.

Wie oben bereits erwähnt zeigt der Azobis(pyridin)ligand **61** in freier, unkomplexierter Form einen Faltungswinkel γ von 0° auf. Das aus der Reaktion von **1** mit **61** isolierte Hydrazinderivat **88** zeigt dagegen einen Faltungswinkel γ von $84.37(3)^\circ$ und ist damit um etwa 9° größer als im vergleichbaren Phenylsubstituierten Hydrazin (**89**) ($75.59(7)^\circ$). Des Weiteren ist der N–N–C-Winkel δ im isolierten Hydrazinderivat **88** mit 120.39° um etwa 7° größer als im Azobis(pyridin) **61** ($113.12(1)^\circ$). Werden nur die N–N–C-Winkel (δ) der Hydrazine **88** und **89** verglichen, so ist der Winkel in der pyridylsubstituierten Verbindung **88** mit 123.29° größer als im phenylsubstituierten Hydrazin **89** ($118.11(3)^\circ$).

Verglichen mit den molekularen Quadraten **78** und **79** ist der Faltungswinkel γ im Hydrazin **88** größer (**78**: $47.96(5)^\circ$; **79**: $70.72(6)^\circ$). Die gefundenen N–N–C-Winkel δ von **78** ($124.41(2)^\circ$) und **79** ($118.00(2)^\circ$) befinden sich aber im Gegensatz dazu im Bereich von **88** (123.29°) und aus **89** (118.13°).

Insgesamt kann die signifikante Ausbildung des Faltungswinkels γ bzw. die Vergrößerung des Winkels δ im pyridylsubstituierten Hydrazin auf die Reduktion des Azobrücke (-N=N-) zur Hydrazineinheit (-NH-NH-) zurückgeführt werden. Durch die Umhybridisierung der Azobrücken-Stickstoffatome während des Reduktionsvorgangs von sp^2 in der Azoverbindung **61** zu sp^3 im Hydrazin **88** wird eine freie Drehbarkeit entlang der zentralen N-N-Bindung gestattet und damit ebenfalls die Ausbildung des Winkels γ . Eine Übersicht der Bindungsabstände- und -winkel zeigt Tabelle 3-5.

Tab. 3-5 Übersicht der ausgesuchter Bindungsabstände und -winkel von **61**, **88**, **89**.

Verbindung	γ [°]	δ [°]	N-N [Å]	N-C [Å]
<i>trans</i> - 4,4'-Azobis(pyridin) (61)	0	113.14(1)	1.251(2)	1.443(2)
1,2-Bis(4-pyridyl)hydrazin (88)	84.37(2)	120.39(9)	1.393(1)	1.359(1)
1,2-Diphenylhydrazins (89) ^[300]	75.59(7)	118.11(3)	1.394(5)	1.387(4)

Die Reduktion von Azoverbindungen zum entsprechenden Hydrazin ist durchaus literaturbekannt. So konnten *Floriani et al.* durch Umsetzung des Azobis(benzol)titanocenkomplexes **81** mit wässriger Ethanolösung bereits das 1,2-Diphenylhydrazin (**89**) in 80% Ausbeute isolieren. Diese Reaktionsführung gelang ebenso mit einem analogen Azobis(benzol)vandocenkomplex.^[296] Die Natur der Metallspezies blieb bei diesen Reaktionen ebenfalls unklar.

3.1.3.2 Reaktion von $[(^t\text{-BuCp}_2\text{Ti})_4(\mu_2\text{-4,4'}\text{-Bipyridin})_4]$ (**90**) mit molekularem Wasserstoff (5.0)

Aus der Hydrogenolyse des tetranuklearen Komplexes $[(^t\text{-BuCp}_2\text{Ti})_4(\mu_2\text{-4,4'}\text{-Bipyridin})_4]$ (**90**) mit molekularem Wasserstoff (Reinheit 5.0) konnte der Ligand 4,4'-Bipyridin (**10**) in reduzierter Form isoliert werden.

Der für die Umsetzung mit molekularem Wasserstoff eingesetzte tetranukleare Komplex **90** ist literaturbekannt. Er lässt sich durch die äquimolare Reaktion von **3** mit **10** in *n*-Hexan in Form von kupferfarbenen Nadeln isolieren.^[17] In einer typischen Umsetzung mit Wasserstoff (5.0) wurde zuerst der Komplex **90** in THF gelöst. Anschließend wurde durch mehrmaliges leichtes evakuieren des Reaktionsgefäßes und anschließenden Belüften mit Wasserstoffgas die Stickstoffschutzatmosphäre im

Reaktionsgefäß ersetzt. Schließlich wurde bei einem leichten Wasserstoffüberdruck das Reaktionsschlenkgefäß verschlossen. Das Reaktionsgemisch rührte für 72 Stunden bei Raumtemperatur. Innerhalb dieser Zeit änderten sich Farbe und Extinktion der Reaktionslösung von anfangs blau bis schließlich rotbraun. Nach etwa 72 Stunden wurde die Reaktion beendet und die Reaktionslösung stark eingeeengt. Das Produkt **91** der Umsetzung kristallisierte in Form von bräunlichen Kristallen nach mehreren Tagen, durch eindiffundieren von *n*-Hexan in das Reaktionsgemisch, aus. Die so erhaltene Verbindung **91** konnte in Ausbeuten von bis zu 20 % isoliert werden und schmilzt bei etwa 108°C. Das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Produkts **91** zeigt nur die chemischen Verschiebungen des bekannten 4,4'-Bipyridins (**10**).

In Analogie zu Hydrogenolysereaktionen von Bis(fulven)titanokomplexen kann von der Bildung einer (^{*t*}-BuCp₂Ti(III)H)₂-Spezies ausgegangen werden.^[284] Die Reaktion des tetranuklearen molekularen Quadrats **90** mit molekularem Wasserstoff ist in Abbildung 3-30 gezeigt.

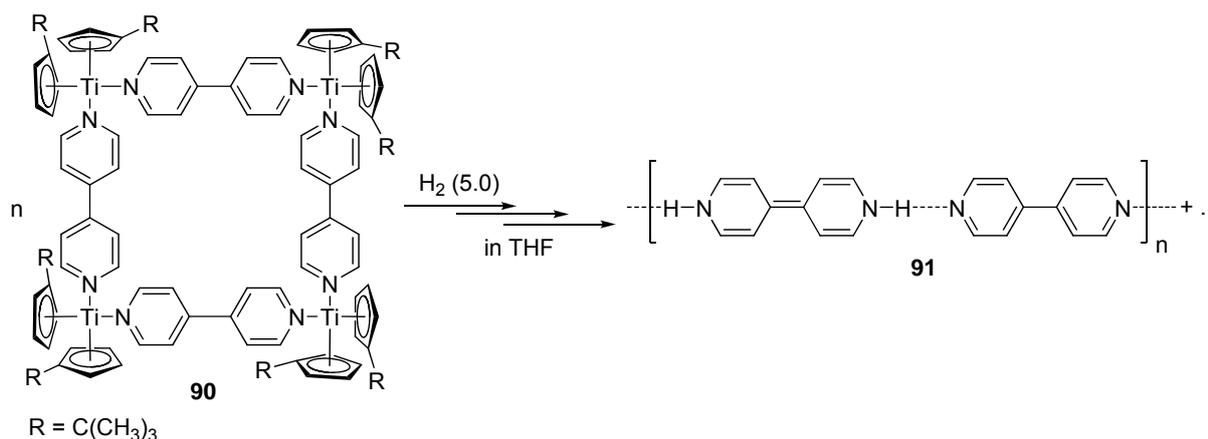


Abb. 3-30 Hydrogenolyse von [(^{*t*}-BuCp₂Ti)₄(μ₂-4,4'-Bipyridin)₄] (**90**).

Im Gegensatz zur in Abbildung 3-30 gezeigten Reaktion konnte die Hydrogenolyse eines mit Pyrazin verbrückenden molekularen Quadrats auch nach 72 Stunden Reaktionszeit nicht beobachtet werden.

Die aus der Reaktion von **90** mit molekularem Wasserstoff isolierten Kristalle zeigten, dass es sich beim Reaktionsprodukt **91** um ein Polymer von 4,4'-Bipyridinmolekülen (**10**) handelt, die über Wasserstoffatome verbrückend koordiniert sind. Das Polymer **91** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. Die Molekülstruktur von **91** ist in Abbildung 3-31 gezeigt.

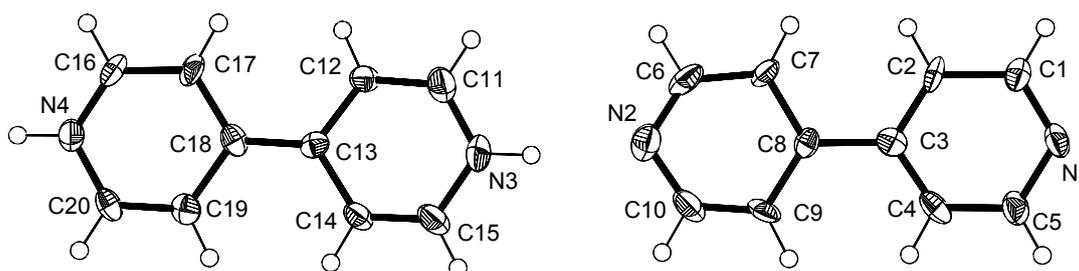


Abb. 3-31 ORTEP Darstellung von **91** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C1 1.3683(1), C1-C2 1.3528(1), C2-C3 1.4374(1) C3-C4 1.3911(1), C4-C5 1.3742(1), C5-N1 1.3996(1), C6-N2 1.2882(1), C6-C7 1.4461(1), C7-C8 1.3995(2), C8-C9 1.3646(1), C9-C10 1.4228(2), N2-C10 1.3093(1), C3-C8 1.5002(2), N3-C11 1.3676(1), C11-C12 1.3436(2), C12-C13 1.4576(2), C13-C14 1.4759(1), C14-C15 1.3633(2), N3-C15 1.4150(1), N4-C16 1.3390(1), C16-C17 1.3400(2), C17-C18 1.4450(1), C19-C20 1.3653(2), N4-C20 1.4052(1), C13-C18 1.3979(1), N3-H3N 0.7848(1), N4-H4N 1.0942(2), N2-H3N 2.044(3), Verdrillungswinkel $\epsilon = 0.418$, $\epsilon = 1.298$.

Die aus der Molekülstruktur von **91** erhaltenen Bindungslängen für die zentralen C-C-Bindungen zwischen den Pyridylringen lassen die Unterteilung des Polymers **91** in zwei Grundbausteine (Fragment **A** und **B**) zu (Abb. 3-32). Fragment **A** zeigt neben den protonierten Stickstoffatomen außerdem relativ stark wechselnde Bindungslängen in beiden Sechsringen. Am signifikantesten ist aber die kurze C-C-Bindung mit 1.398 Å zwischen den beiden Ringsystemen. Die Untereinheit **B** zeigt im Gegensatz dazu die Charakteristika des Fragments **A** nicht, vielmehr ist die lange C-C-Bindung mit 1.500 Å zwischen den beiden Sechsringen auffällig.

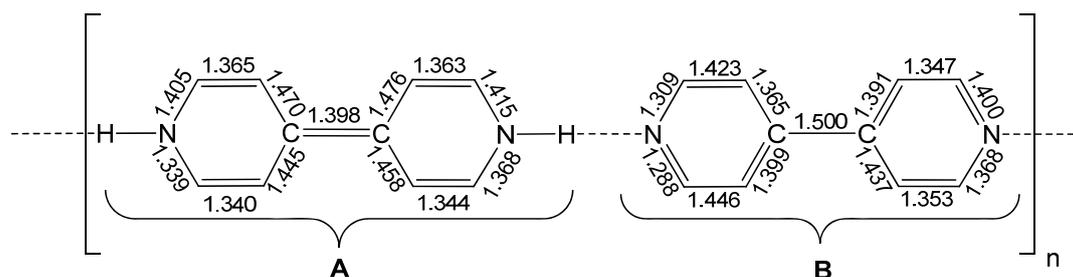


Abb. 3-32 Unterteilung des 4,4'-Bipyridin-Polymers **91** in die Untereinheiten **A** und **B** mit Bindungslängen in Å.

Die aus der Molekülstruktur **91** für Fragment **A** erhaltenen Bindungslängen stehen des Weiteren ebenso im Einklang mit den schon bekannten Bindungslängen des zweifach reduzierten und durch Trimethylsilylsubstituenten (TMS) stabilisierten Bipyridins **63**.^[146, 292] So sind die in den Pyridylringen von **63** gefundenen Bindungsabstände, wie die in der Untereinheit **A** von **91** (Abb. 3-32), alternierend. Außerdem wird, wie in der Untereinheit **A** der Verbindung **91**, in **63** eine explizit kurze

zentrale C–C-Bindung mit durchschnittlich 1.381(2) Å zwischen den Pyridylringen gefunden (**91 A**: 1.398 Å).

Der Vergleich von Fragment **B** der Verbindung **91** mit freiem 4,4'-Bipyridin (**10**) zeigt ebenfalls eine Übereinstimmung der Bindungslängen. Insbesondere die in **10** gefundene C–C-Bindungslänge zwischen den Ringen mit durchschnittlich 1.487(2) Å steht im Einklang mit der in der Untereinheit **B** von **91** gefundenen Länge (**91 B**: 1.500 Å). Auffallend beim Vergleich des Polymers **91** mit freien 4,4'-Bipyridin (**10**) ist aber der Verlust eines signifikanten Verdrillungswinkels ε für beide Untereinheiten, der im freiem 4,4'-Bipyridin im Gegensatz dazu ausgeprägt ist (Abb. 3.33).

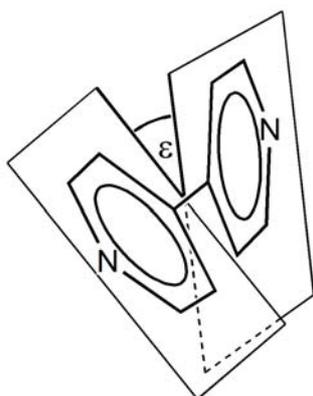
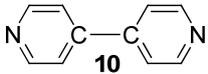
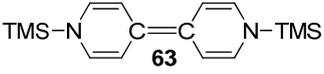
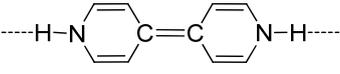
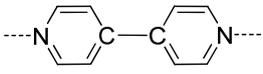


Abb. 3-33 Verdrillungswinkel ε zwischen den Pyridylringen im freien 4,4'-Bipyridin (**10**).

Freies 4,4'-Bipyridin (**10**) zeigt aufgrund von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der Molekülstruktur zwei unterschiedliche Werte für die Verdrillung ε ($18.10(5)^\circ$ und $34.89(5)^\circ$). In Bezug auf die Verbindung **91** kann weder für die Untereinheit **A** noch für **B** die Ausbildung eines signifikanten Verdrillungswinkels ε gefunden werden (Fragment **A** 0.42° und Fragment **B** 1.30°). Die Verdrillung ε verschwindet ebenfalls im zweifachreduzierten Bipyridin **63** ($\varepsilon = 0^\circ$). Aus diesem Umstand kann geschlossen werden, dass die bei der Hydrogenolyse von **90** übertragenden Elektronen über beide Fragmente **A** und **B** der polymeren Struktur verteilt sind. Die Delokalisation der Elektronen verbietet speziell im Hinblick auf Fragment **B** eine Verdrillung, obwohl die zentrale C–C-Bindung mit 1.500 Å auf einen starken Charakter des freien 4,4'-Bipyridins (**10**) hinweist. Die Tabelle 3-6 stellt zusammenfassend die relevanten Bindungslängen bzw. Verdrillungswinkel gegenüber.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3-6 Übersicht der zentralen C–C-Bindungsabstände und des Winkel ε von **10**, **63** und **91**.

Verbindung	Bindungslänge [Å]	Winkel ε [°]
 <p style="text-align: center;">10</p>	C–C 1.487(2) ^a	18.10(5) 34.89(5)
 <p style="text-align: center;">63</p> <p>TMS = Si(CH₃)₃</p>	C–C 1.381(2) ^a	0
Polymer 91		
Fragment A		
	C–C 1.398(2)	0.42
Fragment B		
	C–C 1.500(2)	1.30

^a Die Verbindungen **10** und **63** liegen mit jeweils zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit vor, die sich aber hinsichtlich der betrachteten C–C-Bindung nicht wesentlich unterscheiden, so dass hier der Durchschnitt angegeben ist.

Bei der Bildung von **91** wird folgender Mechanismus nur postuliert. Aufgrund der reduzierenden Eigenschaften von niedervalenten d²-Titanocenfragmenten kann im molekularen Quadrat **90** eine Elektronenübertragung vom Titanzentrum auf den Brückenliganden als gesichert angenommen werden. *Kraft* konnte dies anhand der Strukturdaten der Verbindung **90** nachweisen.^[19] Durch diese Elektronenübertragung in **90** wird die Formulierung von mehreren möglichen mesomeren Grenzstrukturen gestattet. So beispielsweise die Formulierung einer Grenzstruktur, in der zwei der vier 4,4'-Bipyridinbrückenliganden über ein chinoidartiges Bindungssystem beschrieben werden können und alle Titanzentren die Oxidationsstufe (III) vorliegen (Abb. 3.34 rechts).

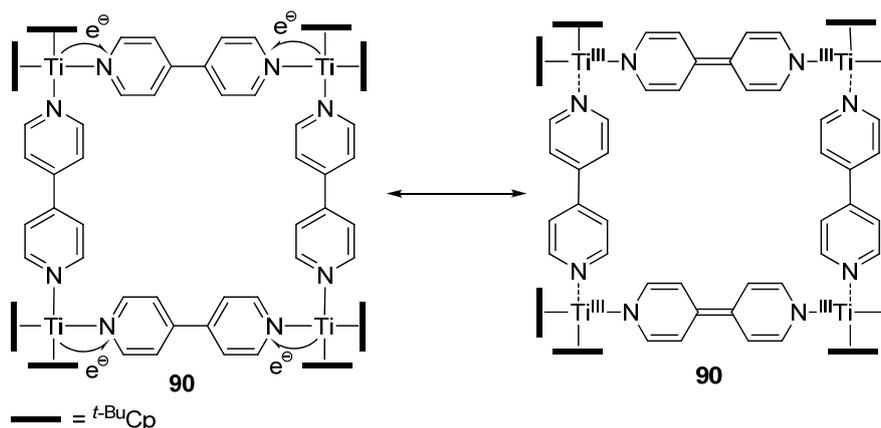


Abb. 3-34 Zwei mögliche mesomere Grenzstrukturen des molekularen Quadrats **90**.

Die Freisetzung des an den Stickstoffatomen protonierten, chinoidartigen Bipyridins (**91**, Fragment **A**) kann durch die Hydrogenolyse der rechten in Abbildung 3-34 gezeigten mesomeren Grenzstruktur von **90** formuliert werden. Die homolytische Spaltung des Wasserstoffs durch die formale Titan(III)spezies **90** ist wahrscheinlich, da auch bei anderen Titan(III)spezies homolytische Bindungsspaltungen beobachtet worden sind.^[301] Durch diesen Reaktionsschritt wird die reduzierte Spezies von **91** (Fragment **A**) bereitgestellt. Die Freisetzung erfolgt unter zurückbleiben der Wasserstoff koordinierten Seitenstücke von **90**. Aus diesen wird anschließend unter Abspaltung von formalen $[(t\text{-BuCp})_2\text{Ti(III)H}]$ das 4,4'-Bipyridin für das Fragment **B** bereitgestellt. Schließlich bilden die Untereinheiten **A** und **B** die Verbindung **91**.

Aus den von *Diekmann* durchgeführten Reaktionen von Bis(fulven)titancomplexen mit Wasserstoff ist bekannt, dass die Hydrogenolyse dieser Bis(fulven)komplexe bei der Oxidationsstufe (III) enden.^[284] Daher ist Bildung von $[(t\text{-BuCp})_2\text{Ti(III)H}]$ bzw. dem Dimer $(t\text{-BuCp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-H}))_2$ innerhalb dieser Reaktion ebenfalls wahrscheinlich. Der vorgeschlagene Mechanismus dieser Hydrogenolyse ist anhand eines Komplexes von **90** in Abbildung. 3-35 gezeigt.

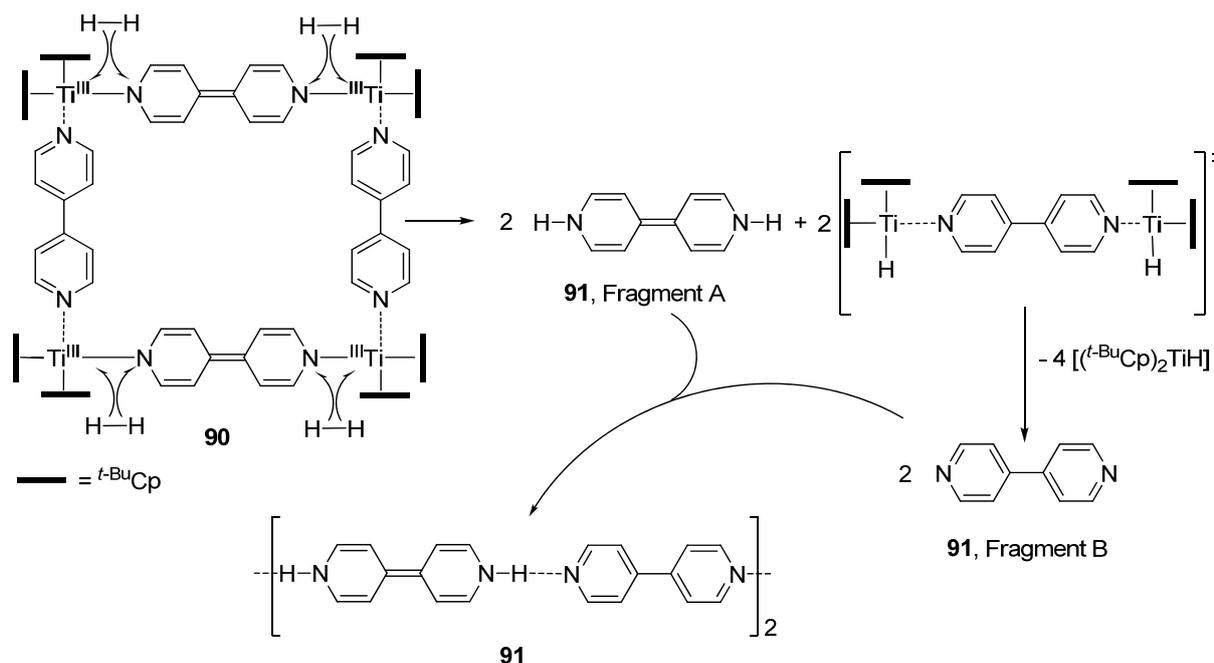


Abb. 3-35 Postulierter Mechanismus zur Bildung von **91** aus der Reaktion von $[(t-Bu)Cp_2Ti]_4(\mu_2-4,4'$ -Bipyridin) $_4$ (**90**) mit molekularem Wasserstoff (H_2).

Erfolgt die Hydrogenolyse des tetranuklearen Komplexes **90** unzählige Male hintereinander, so kann sich ein unendliches Polymer von **91** bilden.

3.1.4 Koordinationspolymere mit d^1 -Titanoceneneinheiten

Neben den oben bereits vorgestellten d^2 -Titanocenquellen **1-3** und den sich daraus ergebenden Strukturen und Charakteristika wurde ebenfalls die d^1 -Titanocenverbindung **18** als Edukt zum Aufbau von molekularen Strukturen genutzt. Das salzartige Titanocen **18** wurde bereits von *Jordan*^[35] bzw. *Erker*^[36] unabhängig voneinander synthetisiert. *Jordan* bediente sich eines Ferroceniumsalses $[Fc][BPh_4]$ bzw. eines Trialkylammoniumtetraphenylborats $[HN(CH_3)_3][BPh_4]$ zur Oxidation seiner Titankomponente Bis(benzyliden)titanocen ($Cp_2Ti(IV)(Bn)_2$). Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde allerdings von ihm nicht weiter untersucht.^[35] *Erker* dagegen oxidierte mit dem Ammoniumsalz des Dimethylanilins das Bis(propinyl)titanocen ($Cp_2Ti(IV)(C_2CH_3)_2$) und konnte das erhaltene Reaktionsprodukt kristallographisch untersuchen.^[36]

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Synthesemethode orientiert sich an die 1996 von *Rosenthal* beschriebenen Umsetzung des Acetylenkomplexes $Cp_2Ti(\eta^2-C_2(TMS)_2)$ **1** mit Trialkylammoniumsalzen, wie beispielsweise $[HN(CH_3)_3][BPh_4]$.^[37] Die Bildung von **18** erfolgte aus einer äquimolaren Umsetzung in THF bei $60^\circ C$ (Abb. 3-36).^[37]

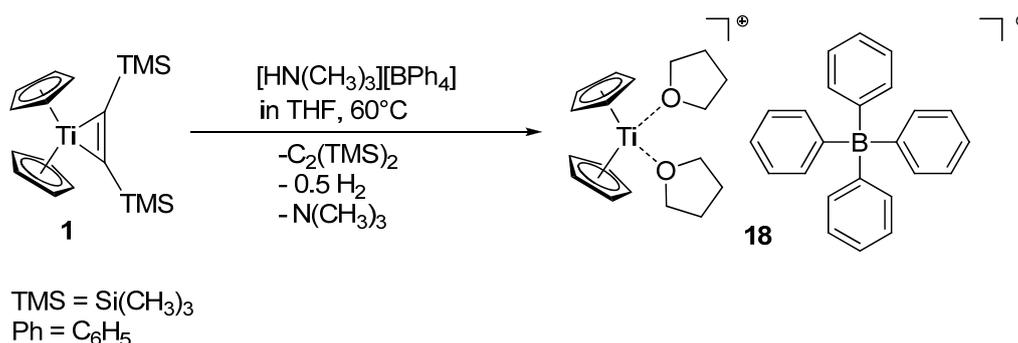


Abb. 3-36 Synthese der d¹-Titanocenquelle **18** aus **1**.

Das elektrochemische Potenzial des eingesetzten *Lewis*-sauren Ammoniumborats dient hierbei unter Wasserstoffentwicklung als Einelektronenoxidationsmittel. Das im Verlauf der Reaktion gebildete Titanocen **18** konnte in Form von himmelblauen Kristallen in Ausbeuten von bis zu 79% isoliert werden. Das Reaktionsprodukt schmilzt zwischen 185-186°C.

Die in Abbildung 3-36 gezeigte Reaktion ist der von *Jordan* bzw. *Erker* angewandten Synthesemethodik sehr ähnlich. Sie besitzt jedoch den Vorteil, dass der Acetylenkomplex **1** einfacher in der Handhabung als die oben erwähnten Bis(alkyl)titanocenedukte ist.

Kristalle guter Qualität konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in die Mutterlauge der Reaktion erhalten werden. Die Verbindung **18** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P4₂/n* mit 10 Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **18** ist in Abbildung 3-37 gezeigt.

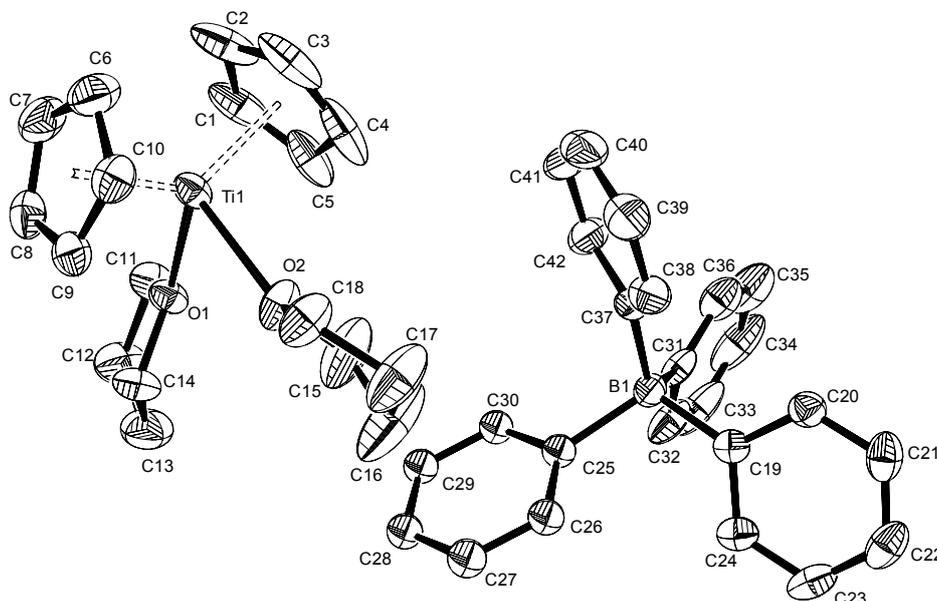


Abb. 3-37 ORTEP Darstellung von **18** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–O1 2.2007(16), Ti–O2 2.2258(17), Ti–Ct1 2.0570(4), Ti–Ct2 2.0652(4), Ct1–Ti–Ct2 131.22(2), O1–Ti–O2 77.12(6); Ct1 = Schwerpunkt C1 - C5, Ct2 = Schwerpunkt C6 – C10.

Das Titanzentrum in **18** ist verzerrt tetraedrisch von den Cyclopentadienyl- und THF-Liganden koordiniert (Ct1–Ti–Ct2 131.22(2)° und O1–Ti–O2 77.12(6)°). Ebenfalls zeigt die Molekülstruktur aufgrund des gefundenen Titan-Bor-Abstandes (Ti–B 8.193(3) Å) deutlich, dass keine Wechselwirkungen zwischen beiden Atomen vorliegen. Ebenso wird eine Ti-Phenyl-Wechselwirkung aufgrund der gefundenen Abstände ausgeschlossen (Ti–Ph von 6.383(5) Å bis 10.624(6) Å). Diese ist im Gegensatz dazu bei ähnlichen Metallocenverbindungen durchaus bekannt.^[302]

Strukturell zu **18** sehr ähnliche Titanocene wurden bereits publiziert. So unter anderem $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^[303, 304], $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})(\text{Acetonitril})][\text{BPh}_4]$ ^[35], sowie $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Pyridin})_2][\text{BPh}_4]$ ^[37].

Bei Reaktion des Titanocen **18** mit verschiedenen N-Heterocyclen hängt die Aktivität des Titanocenrumpfkompleses $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ entschieden von der Dissoziationsfähigkeit der koordinierten THF-Liganden ab. Des Weiteren ist die Lewis-Basizität der neu hinzutretenden Liganden von Bedeutung. Ist die Lewis-Basizität des neuen Liganden gegenüber THF groß, wie es beispielsweise bei Pyridin (**4**) der Fall ist, dann findet ohne weiteres eine Koordination unter Austausch der THF-Moleküle am Titanzentrum statt.^[37] Ist die Basizität vergleichbar mit dem des THF, dann ist eine teilweise Substitution der koordinierten THF-Moleküle zu erwarten. Bei einer geringeren Lewis-Basizität als die des koordinierten THF, dann ist keine Reaktion zu erwarten.

3.1.4.1 Reaktion des Titanocens (**18**) mit 4,4'-Bipyridin

Die d¹-Titanocenquelle **18** wurde mit einer äquimolaren Menge an 4,4'-Bipyridin (**10**) in THF zur Reaktion gebracht. Nach zwei Tagen schied sich das Reaktionsprodukt **92** bei 60°C in Form von schwarzvioletten Kristallen aus der Reaktionslösung an der Wandung des Reaktionsgefäßes ab (Abb. 3-38).

Ergebnisse und Diskussion

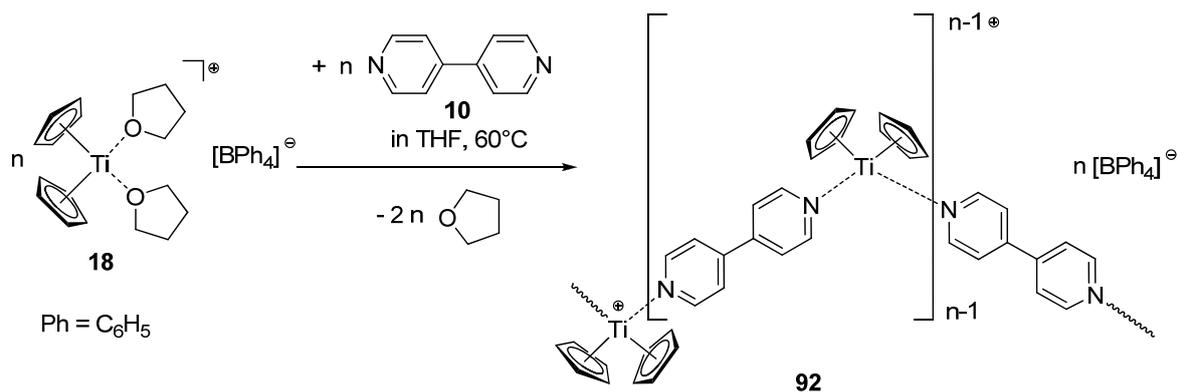


Abb. 3-38 Reaktion von **10** mit **18**.

Das in schwarzvioletten Kristallen isolierte Produkt **92** wurde in Ausbeuten von bis zu 35% erhalten und zersetzte sich bei 281°C. Das Koordinationspolymer **92** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei THF-Lösungsmittelmolekülen pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit des der Verbindung **92** ist in Abbildung 3-39 gezeigt.

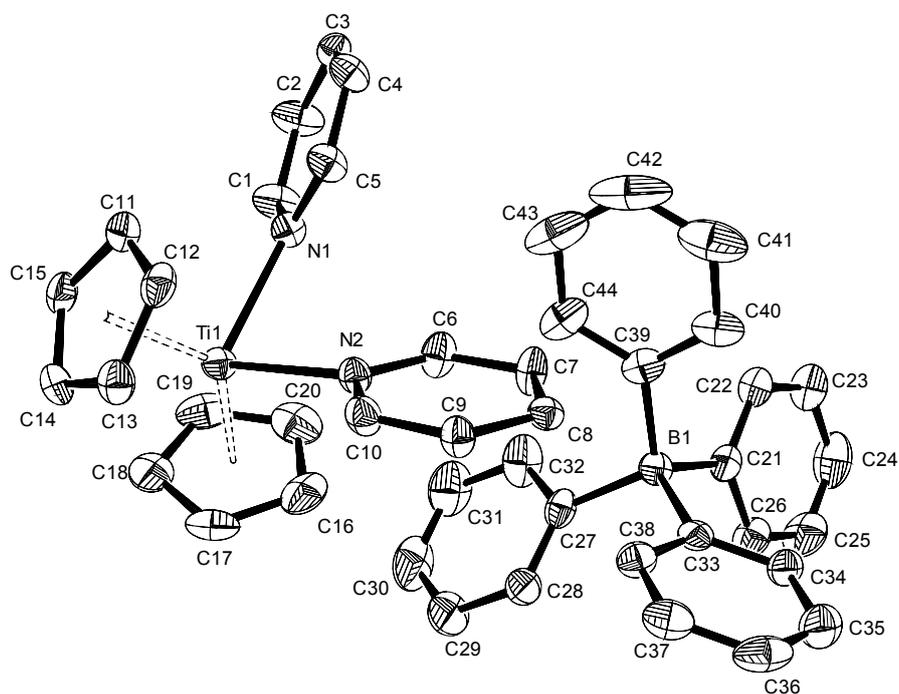


Abb. 3-39 ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **92** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–N1 2.2911(28), Ti–N2 2.2690(26), Ti–Ct1 2.0645(12), Ti–Ct2 2.0795(11), N1–C1 1.3574(47), C1–C2 1.3818(47), C2–C3 1.4001(49), C3–C3#1 1.4929(46), C3–C4 1.3872(47), C4–C5 1.3881(47), C5–N1 1.3648(47), N2–C6 1.3486(46), C6–C7 1.3945(39), C7–C8 1.3994(48), C8–C8#2 1.4994(39), C8–C9 1.3899(52), C9–C10 1.3950(39), C10–N2 1.3472(47), Ct1–Ti–Ct2 134.04(3), N1–Ti–N2 83.19(9), Ct1 = Schwerpunkt C11–C15, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20; Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x+1, -y, -z+2$, #2: $-x+1, -y+1, -z+1$.

Aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Verbindung **92** ist der polymere Aufbau in der Molekülstruktur der in Abbildung 3-39 gezeigten asymmetrischen Einheit nur schwer zu erkennen. Das Titanzentrum in **92** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die gefundenen Winkel Ct–Ti–Ct mit $134.04(3)^\circ$ und N1–Ti–N2 mit $83.19(9)^\circ$ befinden sich im erwarteten Bereich für Titanocen(III)fragmente.^[247, 286] Die Ti–N-Bindungen der in Abbildung 2-39 gezeigten Molekülstruktur von **92** liegen mit $2.291(3) \text{ \AA}$ für Ti–N1 und $2.269(3) \text{ \AA}$ für Ti–N2 im erwarteten Bereich für dative Ti–N-Bindungen^[286, 287]. Sie sind insgesamt länger als die im vergleichbaren molekularen Quadrat $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_4(\mu_2\text{-}4,4'\text{-Bipyridin})_4]$ (**93**) von *Kraft* (Ti–N $2.198(2) \text{ \AA}$ und $2.213(2) \text{ \AA}$).^[17, 19]

Im Kristall bildet das Koordinationspolymer **92** unendliche Zick-Zack-Ketten aus. In die Faltung dieser Polymerkette ist jeweils das Boratanion $[\text{BPh}_4]^-$ eingebettet. Die Ti–Ti-Abstände betragen durchschnittlich $11.721(2) \text{ \AA}$ (Abb. 3-40).

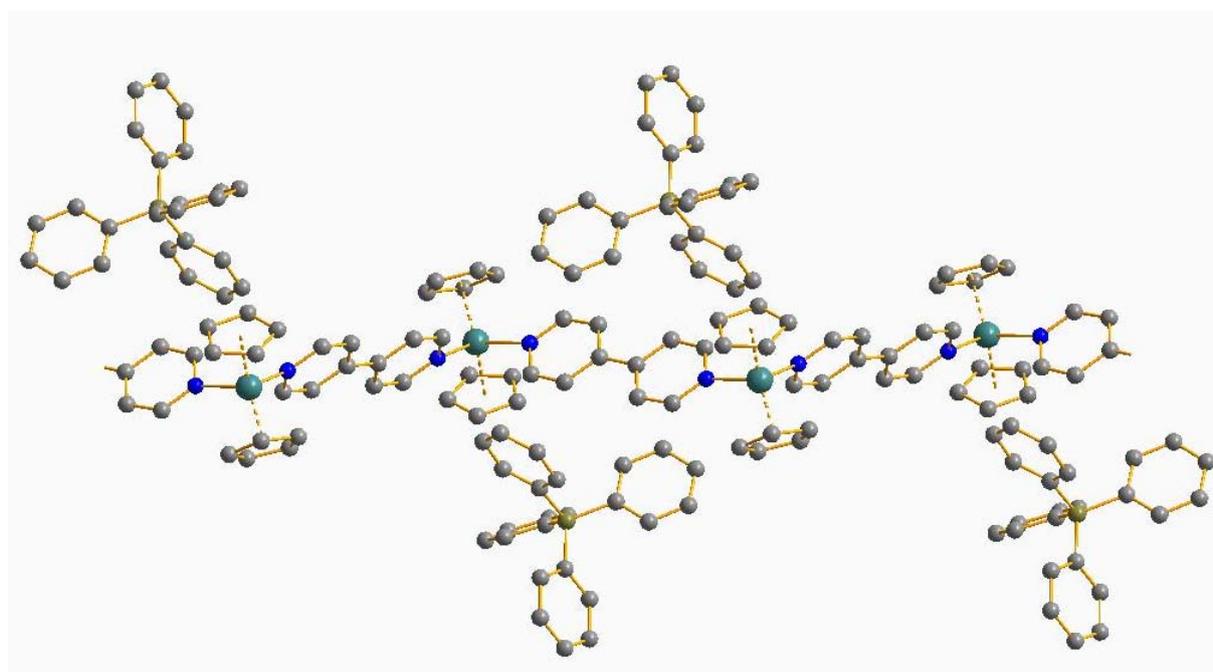


Abb. 3-40 DIAMOND-Darstellung des polymeren Aufbaus der multinuklearen Titanocenverbindung **92**

Im freien^[17, 19] bzw. rein dativ^[305] an späten Übergangsmetallen koordinierten 4,4'-Bipyridin (**10**) besteht eine Verdrillung entlang der zentralen C–C-Bindung zwischen den Pyridylringen (s.o. Abb. 3-33). So wird beispielsweise in den tetranuklearen Nickelkomplex von *Hahn et al.*^[305] bzw. den vierkernigen Palladiumkomplexen von *Fujita et al.*^[161] eine Verdrillung der 4,4'-Bipyridinliganden beobachtet. Diese Verdrillung wird speziell bei niedervalenten d^2 -Titanverbindungen

aufgrund des bekannten des π -Donoreffekts (Metall-Ligand-*Charge-Transfer*) zwischen den Titanzentren und dem *N*-Heterocyclus **10** aufgehoben. Im Zuge dieser Wechselwirkungen wird im Brückenliganden (**10**) die zentrale C–C-Bindung signifikant verkürzt.^[17, 19] Interessanterweise zeigen die, im Koordinationspolymer **92** zwischen den Titanocenfragmenten, dativ koordinierten 4,4'-Bipyridinliganden (**10**) keine für den freien Liganden typische bzw. für die dative Koordination erwartete Verdrillung. Dies wird durch die Abbildung 3-41 verdeutlicht. Sie zeigt die Seitenansicht von zwei verknüpften asymmetrischen Einheiten von **92**. Die Pyridyleinheiten an der C3–C3#1-Bindung zeigen keine Verdrillung ($\varepsilon = 0$).

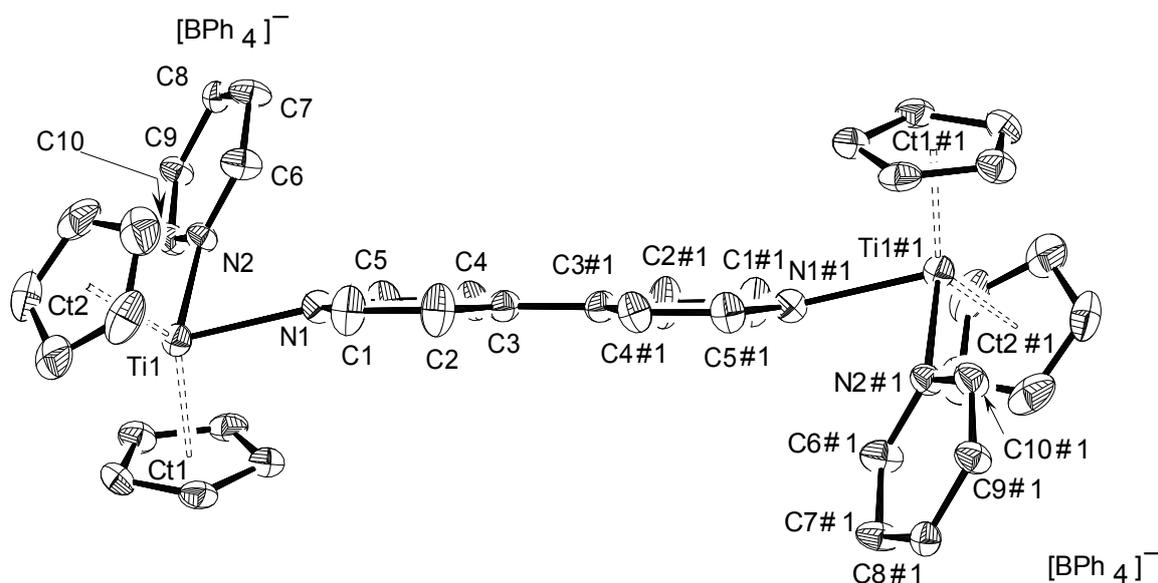


Abb. 3-41 ORTEP-Darstellung von zwei asymmetrischen Einheiten des Polymers **92** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle); Die $[BPh_4]^-$ -Ionen sind schematisch dargestellt. Ct1 = Schwerpunkt C11–C15, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20, Ct1#1 = Schwerpunkt C11#1–C15#1, Ct2#1 = Schwerpunkt C16#1–C20#1. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x+1, -y+1, -z+1$.

Die die C–C-Bindungen (C3–C3#1 und C8–C8#2) zwischen den Pyridylringen in **92** betragen durchschnittlich 1.496(4) Å und zeigen damit keine Verkürzung der Bindungslänge gegenüber dem freien Bipyridin **10** (1.487 Å). Diese gefundenen Werte stehen ebenfalls in guter Relation mit der in Verbindung **91**, Fragment B gefundenen Bindungslänge von 1.500 Å.

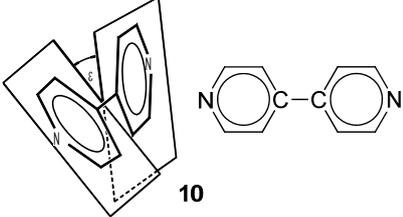
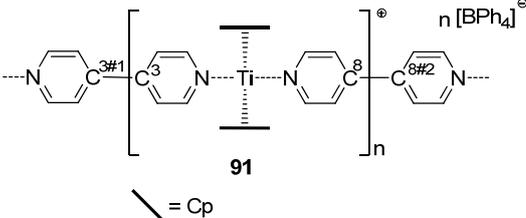
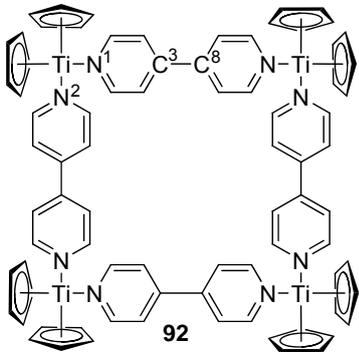
Der Vergleich der Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) von Titan(III/II) mit $-0.8 V^{[103]}$ und des Bipyridins (**10**) mit $-1.955 V^{[137]}$ bzw. $-1.821 V^{[134]}$ zeigt, dass eine ausgeprägte

Ergebnisse und Diskussion

Reduktion im Rahmen einen MLCT-Effekts für den Brückenliganden nicht zu erwarten ist.

Die Tabelle 3-7 stellt die relevanten Bindungslängen und -winkel von freiem 4,4'-Bipyridin (**10**), dem Titanocen(III)koordinationspolymer **92** und dem, im Vergleich dazu, molekularen Quadrat **93** von Kraft^[17, 19] gegenüber.

Tab. 3-7 Relevante C-C- und Ti-N Bindungslängen und -winkel (ε) im 4,4'-Bipyridin (**10**)^[17, 19], **92** und **93**^[17, 19]

Verbindung	Bindungslänge [Å]	Winkel ε [°]
 <p>10</p>	C-C 1.487(2) ^a	34.83(3) ^a 18.10(5)
 <p>91</p> <p>— = Cp</p>	C3-C3#1 1.493(5) C8-C8#2 1.499(4) Ti-N1 2.292(3) Ti-N2 2.268(4)	0
 <p>92</p>	C3-C8 1.424(3) Ti-N1 2.213(2) Ti-N2 2.198(2)	0

^a Die Verbindung **10** liegt mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit vor, die sich aber hinsichtlich der betrachteten C-C-Bindung nicht wesentlich unterscheiden, so dass hier der Durchschnitt angegeben ist.

Der verbrückende 4,4'-Bipyridinligand (**10**) ist ein, hinsichtlich des Aufbaus von molekularen Strukturen, seit langem etablierter Synthesebaustein. So sind mit späten Übergangsmetallen Polymere, Quadrate, Dreiecke, etc. mit 4,4'-Bipyridin (**10**) bekannt. Da ein Vergleich des Polymers **92** mit der überaus großen Zahl von literaturbekannten 4,4'-Bipyridinkomplexen den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würden, wird deshalb hierauf verzichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Im CI-Massenspektrum der Verbindung **92** ist neben dem protonierten Brückenliganden 4,4'-Bipyridin (**10**) ($m/z = 157$), dem Titanocenkation $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ ($m/z = 178$) und einem Fragment des Borats $[\text{BPh}_2]^+$ ($m/z = 165$) das Kation $[\text{Cp}_2\text{Ti}-(4,4'\text{-Bipyridin})]^+$ ($m/z = 334$) als Basispeak zu erkennen (Abb. 3-42).

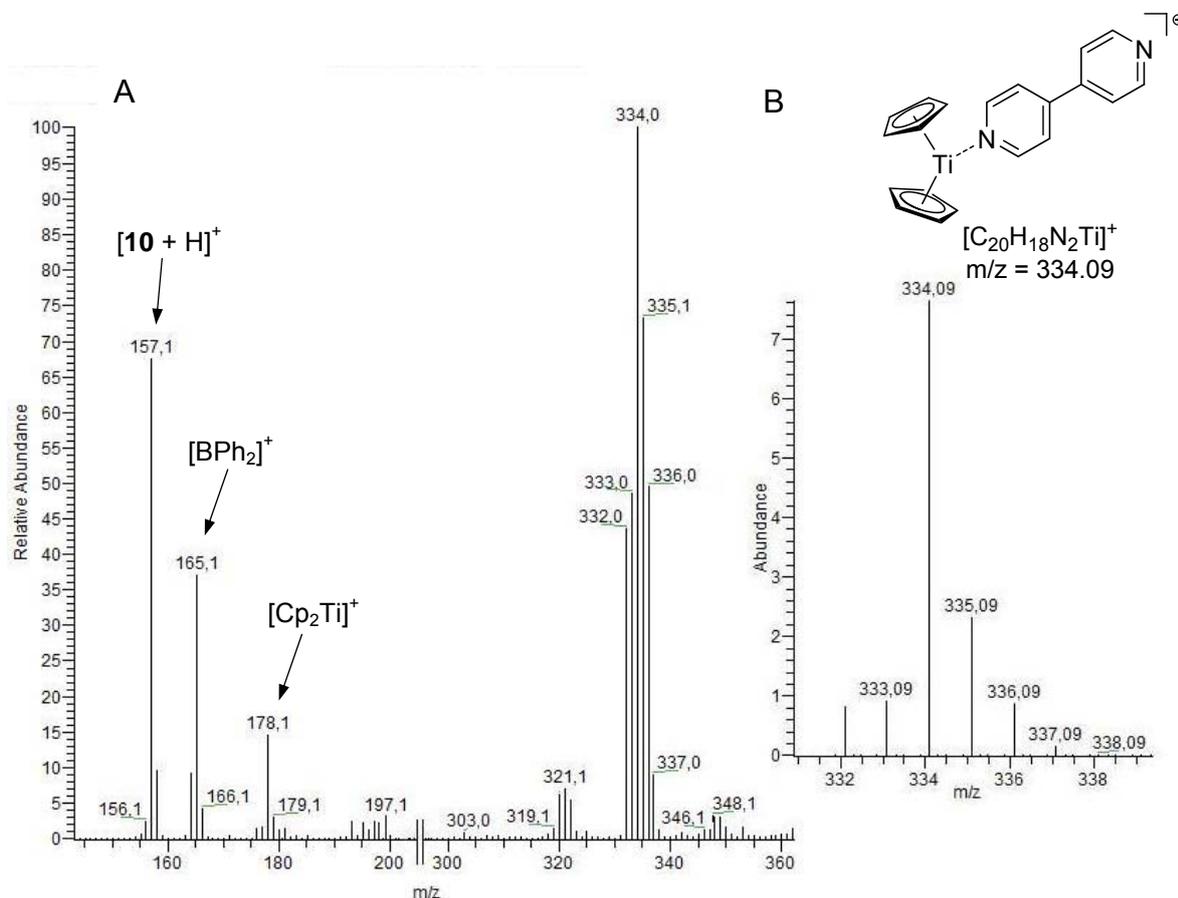


Abb. 3-42 A: Gefundenes CI-Massenspektrum von **92**; B: Berechnetes CI-Massenspektrum der monomeren Einheit $[\text{Cp}_2\text{Ti}-(4,4'\text{-Bipyridin})]^+$.

Größere Fragmente, die den polymeren Charakter der Verbindung **92** unterstreichen, können ebenfalls im CI-Massenspektrum beobachtet werden. Die gefundenen Signale sind jedoch in ihrer Intensität sehr schwach.

Auffällig beim Vergleich des Koordinationspolymers **92** mit dem von *Kraft* publizierten molekularen Quadrats **93** ist, dass durch den Verlust eines d-Elektrons am Titan und hinzufügen von Tetraphenylborat $[\text{BPh}_4]^-$ als Anion sich der Aufbau der Titanverbindung dramatisch ändert. Aufgrund dessen könnte von einer Art Redoxschaltfähigkeit zwischen Koordinationspolymer **92** und molekularem Quadrat **93** ausgegangen werden, die schematisch in Abbildung 3-43 gezeigt ist.

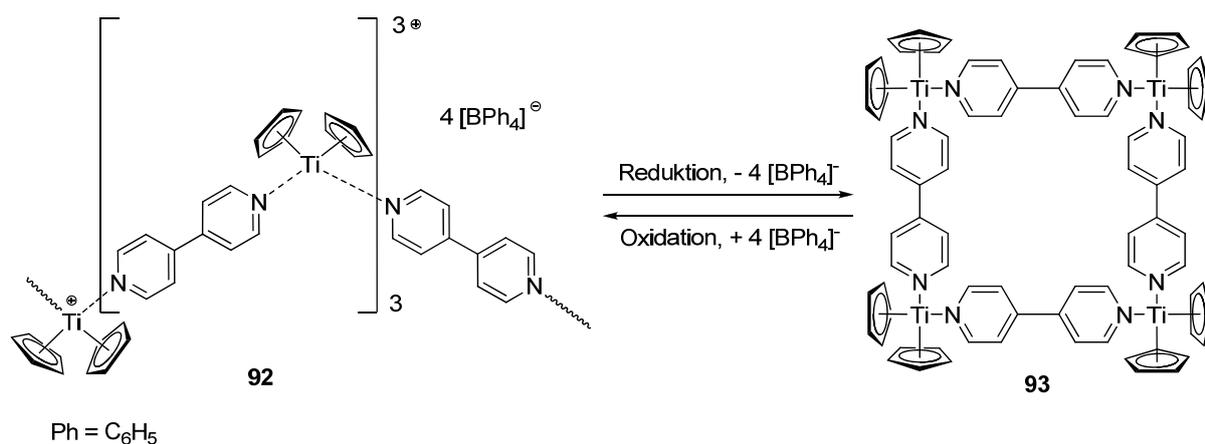


Abb. 3-43 Schematische Darstellung der Redoxschaltfähigkeit zwischen **92** und **93**.

Zur Untersuchung dieser Redoxaktivität wurde eine THF-Lösung der Koordinationsverbindung **92** mit einer äquimolaren THF-Lösung des Reduktionsmittels Lithiumnaphthalid ($\text{Li}[\text{C}_8\text{H}_{10}]$) umgesetzt. Als Nebenprodukte der möglichen Reduktion entstehen Lithiumtetraphenylborat ($\text{Li}[\text{BPh}_4]$) und Naphthalin (C_8H_{10}). Während des Reaktionsverlaufs änderte sich die schwarz-blauviolette Farbe des in THF gelösten Polymers **92** nach Zugabe der grünen Lithiumnaphthalid-THF-Lösung innerhalb weniger Minuten zu einem Blau mit starker Extinktion. Aus dem Reaktionsgemisch fiel nach weiterer Reaktionszeit ein amorphes, rotes bis kupferrotes Pulver aus. Informationen über den strukturellen Aufbau des Reduktionsproduktes konnten, aufgrund der geringen Löslichkeit in allen für die Aufnahme von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zur Verfügung stehenden Lösungsmitteln, nicht gewonnen werden. Das erhaltene rote Reaktionsprodukt schmilzt nicht unter 300°C . Aus der zurückgehaltenen blauen Reaktionslösung kristallisierte nach Eindiffundieren von *n*-Hexan Naphthalin in Form von farblosen Kristallen aus. Nach längerer Diffusionszeit von *n*-Hexan in die Reaktionslösung fiel ebenfalls das Reaktionsprodukt als roter, amorpher Feststoff aus.

Die Reduktion wurde ebenfalls im Lösungsmittel Tetralin (Tetrahydronaphthalin) durchgeführt. Das vermutete Reaktionsprodukt **93** bildete bei *Kraft* aus der Reaktion von **1** mit **10** qualitativ gute Einkristalle.^[19] Tetralin vermag aber aufgrund seiner unpolaren Eigenschaften das Koordinationspolymer **92** nicht ausreichend zu lösen, um die Reduktion in homogener Phase ablaufen zu lassen. Bei Zugabe der THF-Lithiumnaphthalidlösung färbte sich die Oberfläche des in Tetralin ungelösten Polymers **92** rötlich. Hinsichtlich des heterogenen Charakters der Reaktion wurde sie

daraufhin abgebrochen. Die postulierte Reduktion von **92** mit Lithiumnaphthalid zeigt Abbildung 3-44.

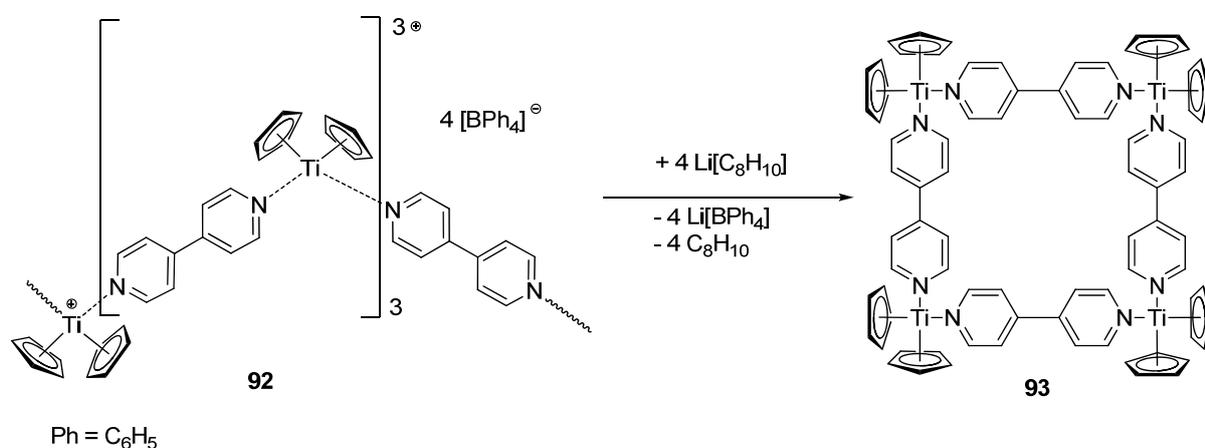


Abb. 3-44 Vorschlag für die Reduktion des Polymers **92** mit Lithiumnaphthalid [Li][C₈H₁₀] zum molekularen Quadrat **93**.

Das erhaltene CI-Massenspektrum aus dem Reaktionsprodukt zeigt außer dem protonierten Liganden 4,4'-Bipyridin (**10**) ($m/z = 157$) keine dem molekularen Quadrat **93** definitiv zuzuordnenden Fragmente.

3.1.4.2 Reaktion des Titanocens (**18**) mit den 4,4'-Bipyridinen **56** und **57**

Dem Koordinationspolymer **92** analoge Verbindungen wurden bei der Reaktion der Titanocenspezies **18** mit den 4,4'-Bipyridinen Bis(4-pyridyl)acetylen (**56**) und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (**57**) beobachtet.

Das Acetylderivat **56** ist bereits in vielen multinuklearen Komplexen der späten Übergangsmetalle als Brückenligand eingesetzt worden. Dies mit besonderem Hinblick auf die Bildung von *Creutz-Taube*-Ion-ähnlichen Verbindungen und den damit im Zusammenhang stehenden elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren.^[160, 306-326] Der Ethylenligand **57** diente ebenfalls zum Aufbau von molekularen Architekturen.^[327-359]

Die mit den bidentalen *N*-Heterocyclen **56** und **57** synthetisierten mehrkernigen Komplexe zeigen unterschiedliche Strukturmerkmale bzw. Struktur motive, wie z.B. das bereits oben beim Azobis(pyridin) **61** erwähnte Fischgrätenmuster.

Hinsichtlich der Reaktion von **56** und **57** mit Titanocenen konnte *Kraft* bislang nur eine verbrückende Koordination von 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (**57**) beim [Cp*₂Ti]-Fragment beobachten. *Mitschker* isolierte zusätzlich bei dieser Reaktion ein

Ergebnisse und Diskussion

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Reaktionsproduktes **94** sind neben dem protonierten Acetylenliganden $[\mathbf{56} + \text{H}]^+$ ($m/z = 181$) ebenfalls die Signale der reduzierten Ligandspezies $[\mathbf{56} + \text{H}_2 + \text{H}]^+$ ($m/z = 183$) und $[\mathbf{56} + \text{H}_4 + \text{H}]^+$ ($m/z = 185$) zu beobachten (Abb. 3-46).

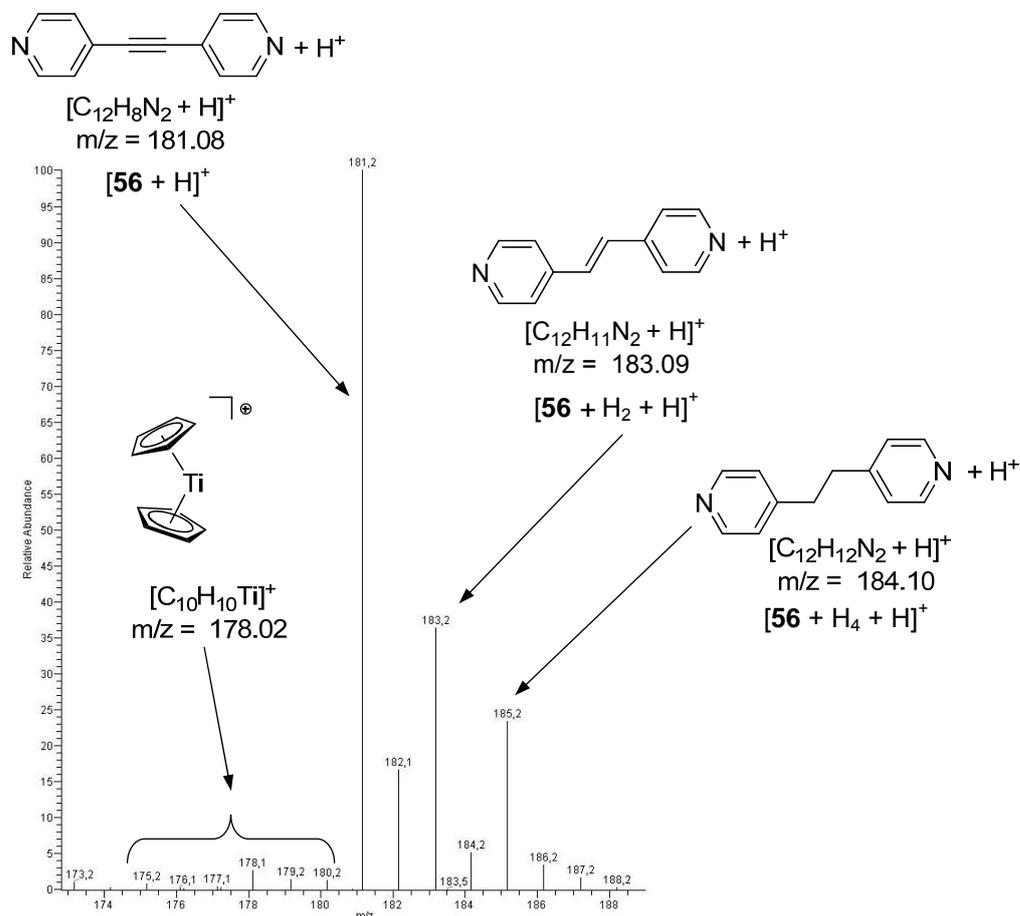


Abb. 3-46 Im CI-Massenspektrum von **94** gefundene reduzierte Spezies des Brückenliganden **56**.

Das kationische Fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Bis}(4\text{-pyridyl})\text{acetylen})]^+$ der Verbindung **94** wird erwartungsgemäß bei $m/z = 358$ detektiert. (Abb. 3-47).

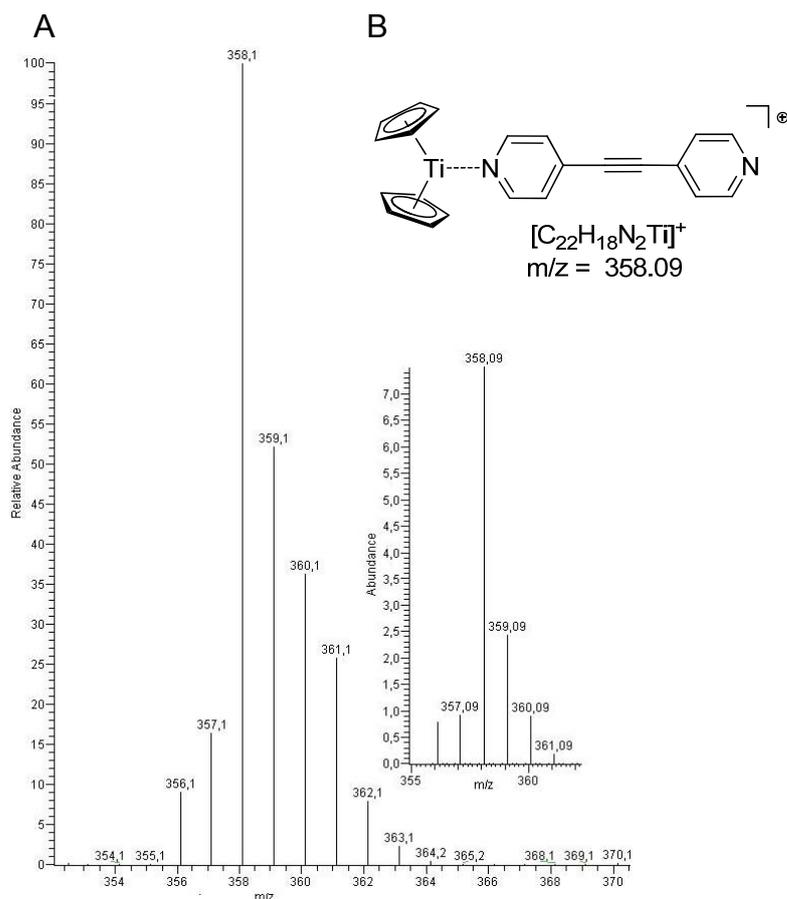


Abb. 3-47 A: Gefundenes CI-Massenspektrum von **94**, B: Berechnetes CI-Massenspektrum der monomeren Einheit $[\text{Cp}_2\text{Ti}-(\text{Bis}(4\text{-pyridyl})\text{acetylen})]^+$.

Für das 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (**57**) verbrückte Koordinationspolymer **95** wird im CI-Massenspektrum ebenfalls das kationische Fragment $([\text{Cp}_2\text{Ti}-(1,2\text{-Bis}(4\text{-pyridyl})\text{ethylen})]^+ (m/z = 360))$, bestehend aus dem Titanocen und dem *N*-Heterocyclus **57**, gefunden (Abb. 3-48). Signifikante Signale, die wie beim Acetylenliganden **56** den hydrierten Spezies des Liganden zugeordnet werden können, wurden innerhalb der CI-massenspektrometrischen Untersuchung nicht beobachtet.

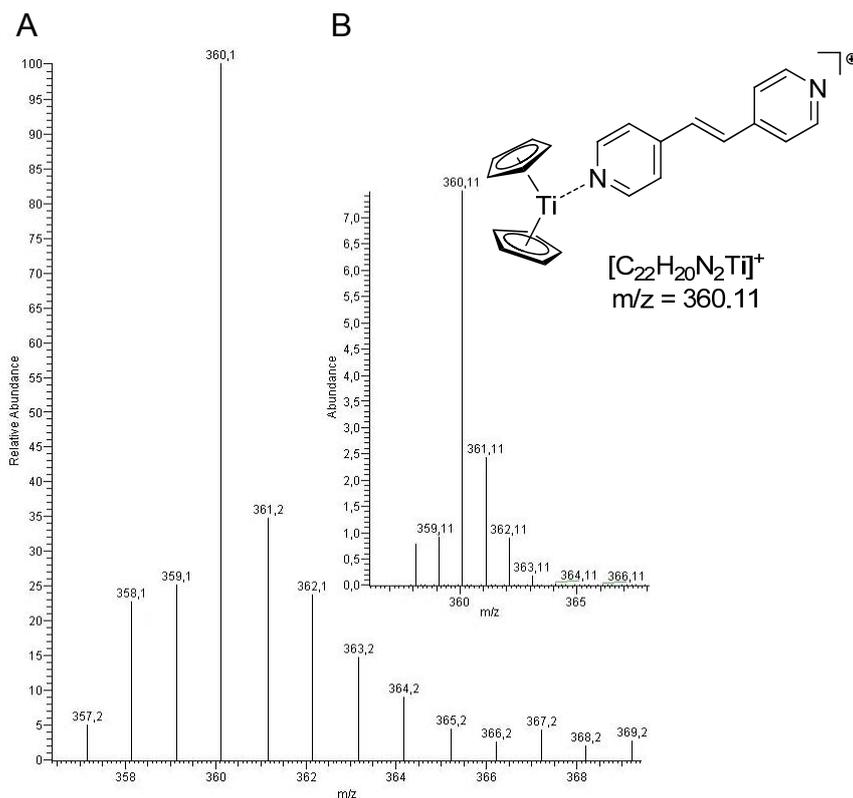


Abb. 3-48 A: Gefundenes CI-Massenspektrum von **95**, B: Berechnetes CI-Massenspektrum der monomeren Einheit [C₂₂H₂₀N₂Ti]⁺.

Aufgrund der fehlenden Strukturdaten von **94** und **95** ist eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln nicht möglich. Die aus dem Koordinationspolymer **92** gewonnenen Erkenntnisse können aber als Grundlage für eine qualitative Einschätzung der Bindungsverhältnisse dienen.

In der Verbindung **92** ist aufgrund der durchschnittlichen Ti–N-Bindungslänge mit 2.280(4) Å von einer rein dativen Bindungssituation auszugehen (geringe π -Rückbindung). Dies wird durch den Vergleich der Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) vom Titanocenfragment [Cp₂Ti(III/II)] und *N*-Heterocyclus gestützt (s. Kap.3.1.4.1).

Hinsichtlich der Koordinationspolymere **94** und **95** kann hier ebenfalls von dativen Ti–N-Wechselwirkungen ausgegangen werden. Beim Vergleich der Halbstufenpotenziale der Liganden **56** ($E_{1/2} = -1.77 \text{ V}^{[140]}$) und **57** ($E_{1/2} = -1.735 \text{ V}^{[137]}$) mit dem des Titanocens ($E_{1/2} = -0.8 \text{ V}^{[103]}$) kann aufgrund des, in Bezug auf die *N*-Heterocyclen positivere Potenzial des Titanocens, ebenfalls von einer geringen π -Rückbindung ausgegangen werden.

3.1.4.3 Reaktion des Titanocens (**18**) mit Pyrazin (**7**)

Im Zuge der Synthese der Koordinationspolymere **92**, **94** und **95** wurde ebenfalls Pyrazin (**7**) mit dem Titanocen **18** umgesetzt. Der *N*-Heterocyclus Pyrazin (**7**) erfuhr schon in der niedervalenten Titanocen(II)chemie eine breite Anwendung. So wird beim Einsatz von Pyrazin (**7**) die Bildung von molekularen Quadraten und Rechtecken mit d^2 -Titanocenen als Eckenheiten beobachtet.^[19, 20] Aber ebenso führt die Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Einheiten mit Pyrazin (**7**) über eine dreifach radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktion zur Bildung eines Hexaazatriphenylen(HAT)-Ligandsystems (s. Kap. 1, Abb. 1-4).^[20]

Bei der Reaktion von **18** mit **7** wurden zunächst äquimolare Mengen in THF zur Reaktion gebracht. Das Gemisch zeigte im Reaktionsverlauf eine leichte Violettfärbung. Durch Eindiffundieren von *n*-Hexan konnte jedoch nur das Edukt **18** zurückgewonnen werden.

Der Wechsel vom koordinierenden Lösungsmittel THF^[89, 361] zu einem schwächer koordinierenden Lösungsmittel wie 1,2-Difluorbenzol^[362] erbrachte ebenfalls nur die Rückgewinnung des Titanocens **18**. Des Weiteren wurde ebenfalls nicht die von *Hessen et al.* beschriebene Bildung eines 1,2-Difluorbenzoltitanocenkomplexes, wie er beim $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^+$ -Fragment bekannt ist, beobachtet.^[363]

Erst der Einsatz der sechsfachen Stoffmenge von Pyrazin (**7**) in THF bei 60°C konnte aus der rotviolettten Reaktionslösung nach eindiffundieren von *n*-Hexan das Reaktionsprodukt **96** in einer Ausbeute von 60% isoliert werden (Abb. 3-49). Die Verbindung **96** zersetzt sich bei 170°C.

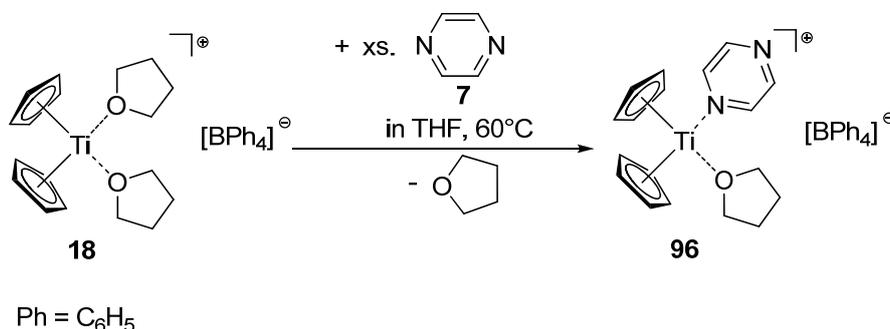


Abb. 3-49 Reaktion von **18** mit **7**.

Das Reaktionsprodukt von **18** mit Pyrazin (**7**) (Abb. 3-49) offenbarte jedoch nicht den erwarteten verbrückenden Koordinationsmodus, sondern eine terminale Koordination. In der Molekülstruktur kann darüber hinaus nur eine 30%ige

Substitution eines THF-Liganden am Titanzentrum durch Pyrazin (**7**) beobachtet werden. Aufgrund dieser unvollständigen Reaktion besteht eine große Ähnlichkeit hinsichtlich der Molekülstruktur zwischen dem Komplex **96** dem Titanocen **18**. So sind die Zellparameter des Komplexes **96** strukturell isotyp (tetragonal; $P4_2/n$) mit dem des Edukts **18** (s. Abb. 3-37). Die Molekülstruktur von **96** ist in Abbildung 3-50 gezeigt.

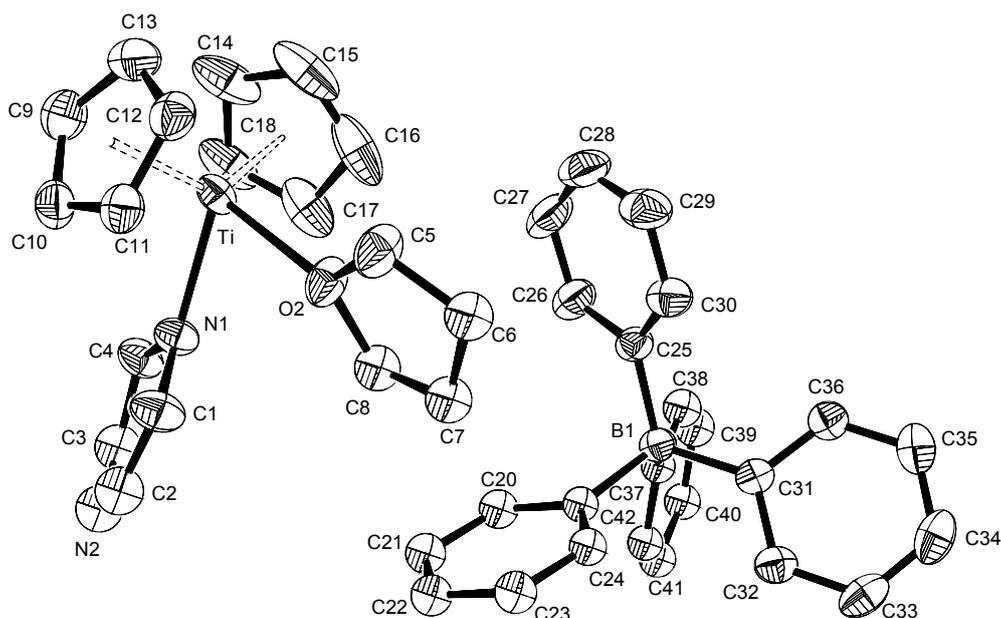


Abb. 3-50 ORTEP-Darstellung von **96** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–O(1)/N(1) 2.2003(17) Ti(1)–O(2) 2.2197(18), Ti–Ct 2.0442(3), Ti–Ct2 2.0547(3), O(1)N(1)–Ti(1)–O(2) 77.54(7), Ct1–Ti–Ct2 131.23(4) Ct1 = Schwerpunkt C9–C13, Ct2 = Schwerpunkt C14–C18; Symmetrieeoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x+1, -y, -z+2$, #2: $-x+1, -y+1, -z+1$.

Die gefundene terminale Koordination des Pyrazins (**7**) wird ebenfalls beim kationischen Vanadocen von *Jordan* beobachtet.^[293] Die Koordination des *N*-Heterocyclus an das kationische Metallocenfragment kann als rein dativ eingestuft werden, was auch durch einen Vergleich der Halbstufenpotenziale gestützt wird ([Cp₂Ti] = -0.8 V; Pyrazin (**7**) = -2.07 bis -2.215 V^[132, 134, 137]). Die nur geringe Neigung von Pyrazin (**7**) an das Titanzentrum terminal zu koordinieren kann durch seine geringe *Lewis*-Basizität erklärt werden. Bei einer erfolgten Komplexierung am Titan kann für das zweite Heteroatom im Liganden eine noch weiter herabgesetzte Basizität angenommen werden, so dass schließlich die erwartete verbrückende Koordination nicht erfolgt. Dies wird ebenfalls von den Beobachtungen von *Kabis et al.* gestützt, die ebenfalls aufgrund der geringen *Lewis*-Basizität des

Pyrazins (**7**) nur eine terminale Koordination an Triosmiumcarbonylclustern registrierten.^[364]

3.1.4.4 Umsetzung des Titanocens (**18**) mit Chinoxalin (**60**)

Eine erfolgreiche Reaktion von **18** mit Chinoxalin (**60**) konnte nicht beobachtet werden. Dieser Reaktionsverlauf gilt ebenfalls bei Umsetzungen in denen der *N*-Heterocyclus **60** im 6-fachen molaren Überschuss zum Einsatz kam. Das Reaktionsgemisch von **18** mit **60** zeigte in THF oder 1,2-Difluorbenzol eine grüne Farbe aus dem, nach eindiffundieren von *n*-Hexan, das Edukt **18** in Form von hellblauen Kristallen auskristallisiert (Abb. 3-51).

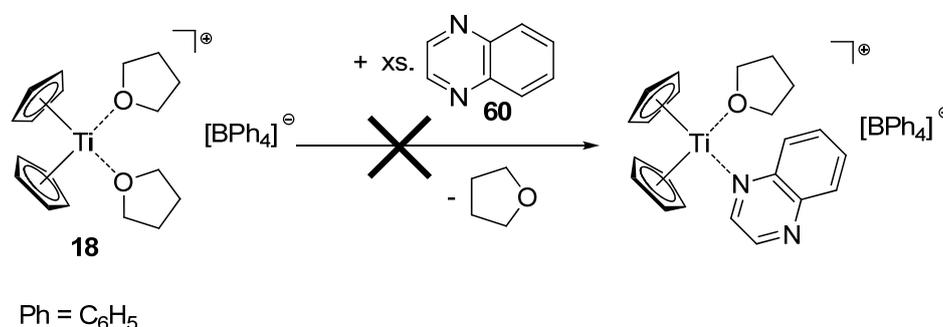


Abb. 3-51 Umsetzung von **18** mit Chinoxalin (**60**).

Aus dem Reaktionsgemisch konnte das Edukt **18** in Ausbeuten von bis zu 30% zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz dazu sind für d²-Titanocenfragmente eine Reihe von Titanocen-Chinoxalinverbindungen bekannt, in denen ebenfalls C,C-Knüpfungsreaktionen zu größeren Aggregaten führen.^[21]

3.2 Reaktionen mit terminal koordinierenden *N*-Heterocyclen

Rosenthal konnte bei der Umsetzung des Titanocens **18** mit Pyridin (**4**) beobachten, dass die am Titan(III)zentrum koordinierten THF-Moleküle vollständig ersetzt werden. Er begründete dies mit der höheren *Lewis*-Basizität des Pyridins (**4**) gegenüber THF.^[37]

3.2.1 Umsetzung des Titanocens (**18**) mit Acridin (**58**)

Die Umsetzung von **18** mit einer äquimolaren bis sechsfachen molaren Menge an Acridin (**58**) führte zur Bildung eines grünen Reaktionsgemisches. Aus diesem kristallisierte aber nach Eindiffundieren von *n*-Hexan das als Edukt eingesetzte

Titanocen **18** wieder aus. Um die mögliche Konkurrenz zwischen THF und dem Pyridinderivat **58** um die Koordinationsstellen am Titanzentrum zu minimieren, wurde die Reaktion ebenfalls in 1,2-Difluorbenzol durchgeführt. Dies zeigte zwar den gleichen Reaktionsverlauf wie in THF (grüne Reaktionslösung), es kristallisierte aber wieder das Titanocen **18** in Form von blauen Kristallen aus (Abb. 3.52).

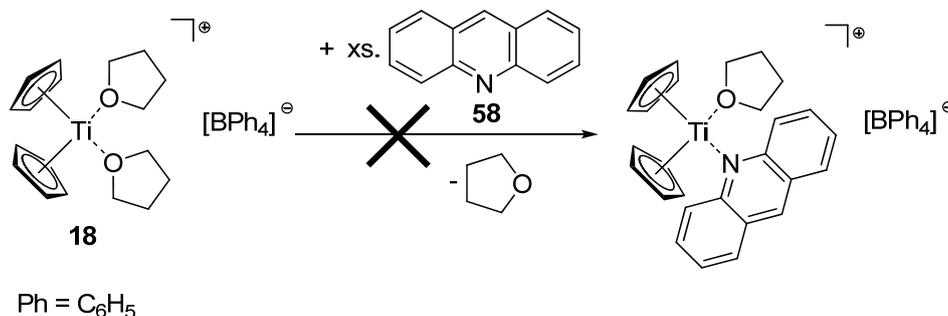


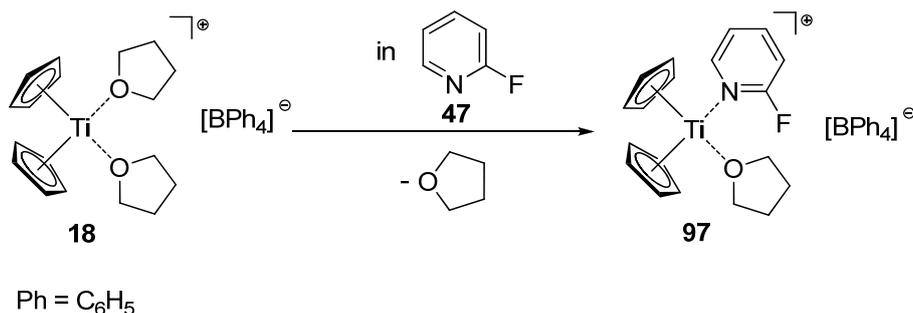
Abb. 3-52 Umsetzung von **18** mit Acridin (**58**).

Die offensichtliche Reaktionsträgheit des Acridins (**58**) gegenüber dem Titanocen kann durch die im Vergleich zum THF geringere *Lewis*-Basizität des *N*-Heterocyclus erklärt werden. Des Weiteren kann der relativ große Raumananspruch des Ligandsystems, der den möglichen Zutritt zum Titanzentrum versperrt, als Begründung herangezogen werden.

Im Gegensatz dazu konnte *Piglosiewicz* bei der Reaktion von niedervalenten d²-Titanocenen mit Acridin (**58**) eine radikalinduzierte C,C-Knüpfungsreaktion von zwei Liganden beobachten. Der Ort der neugebildeten C–C-Bindung befindet sich in *para*-Stellung zum Heteroatom des Ligandsystems, da sich im Zuge des π -Rückbindungsmechanismus vom Titanocenfragment auf den *N*-Heterocyclus hier die Ladung konzentriert.^[21]

3.2.2 Reaktion des Titanocens (**18**) mit 2-Fluorpyridin (**47**)

In einer weiteren Reaktion erfolgte die direkte Umsetzung des Titanocens **18** in 2-Fluorpyridin (**47**) als Lösungsmittel. Trotz des Überschusses an 2-Fluorpyridin (**47**) wurde nur die Substitution eines THF-Moleküls am Titan(III)zentrum beobachtet (Abb. 3-53). Während des Reaktionsverlaufs ist zu erkennen, dass das Titanocen **18** sich im Fluorpyridin **47** unter Bildung eines grünen Reaktionsgemisches löst. Durch Überschichten des Gemisches mit *n*-Hexan kristallisiert das 2-Fluorpyridin-substituierte Titanocen **97** innerhalb von zwei Tagen in Form von grünen Nadeln aus.


 Abb. 3-53 Reaktion von **18** mit 2-Fluorpyridin (**47**) zu **97**.

Während der Kristallbildung und des Kristallwachstums färbt sich die Mutterlauge von anfangs grün nach tiefblau. Das Reaktionsprodukt **97** wurde in einer Ausbeute von 50% isoliert und zersetzt sich bei 96°C. Die Molekülstruktur von **97** ist in Abbildung 3-54 gezeigt.

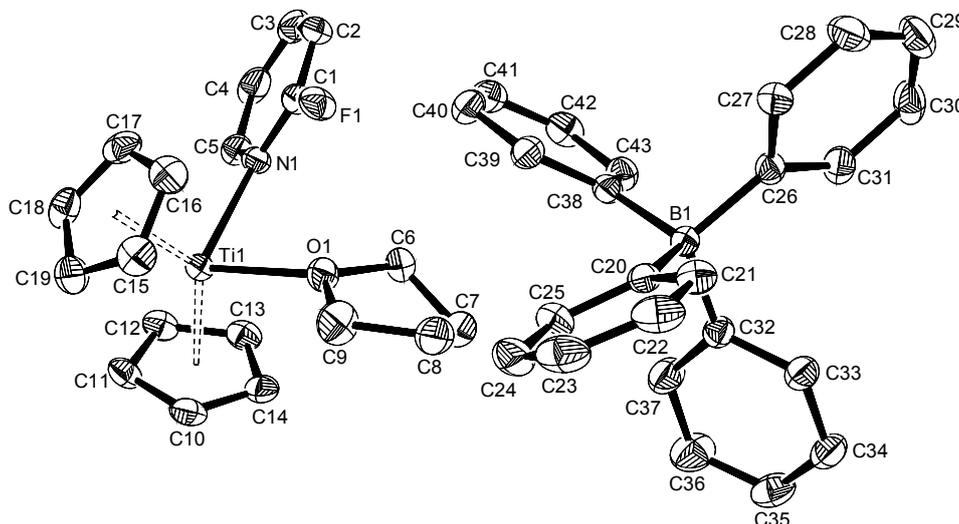


Abb. 3-54 ORTEP-Darstellung von **97** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.3458(10), Ti1–O1 2.1894(11), Ti1–Ct1 2.0682(20), Ti–Ct2 2.0558(20), N1–C1 1.3291(18), C1–F1 1.285(2), C1–C2 1.395(3), C2–C3 1.363(3), C3–C4 1.360(3), C4–C5 1.3763(19), C4–C5 1.419(3), N1–C5 1.3538(18), Ct1–Ti–Ct2 133.34(1), N1–Ti–O1 84.21(4), Ct1 = Schwerpunkt C10–C14, Ct2 = Schwerpunkt C15–C19.

Die Verbindung **97** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Titanzentrum in **97** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Ct1–Ti–Ct2 133.34(1)° und N–Ti–O 84.21(4)°). Beide Winkel sind denen des Bis(pyridin)titanocen(III)komplexes (**20**; s. Kapitel 1) von *Rosenthal* sehr ähnlich (Ct1–Ti–Ct2 133.04° und N1–Ti–N2 85.79(10)°). Des Weiteren ist die gefundene Ti–N-Bindung mit 2.346(1) Å etwas länger als die Ti–N-Bindungen in **20** (2.285(3) Å und 2.258(3) Å).^[37] Die relativ lange Ti–N-Bindung lässt ebenfalls darauf schließen,

Ergebnisse und Diskussion

dass nur eine geringe π -Rückbindung vom Titanzentrum auf den Pyridinliganden erfolgt und sie daher als rein dativ eingestuft werden muss.^[286, 287]

Eine mögliche Ti-F-Wechselwirkung zwischen dem im Pyridinliganden *ortho*-ständigen Fluoratom und dem Titanzentrum kann aufgrund des aus der Molekülstruktur entnommenen Ti-F-Abstandes von 3.334(1) Å ausgeschlossen werden, da der Abstand beider Atome größer ist als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (Ti: 1.45 Å und F 1.47 Å)^[76, 89, 90]. *Choukroun* beobachtete eine Ti-F-Wechselwirkung bei etwa 2.40 Å.^[76] Eine Wechselwirkung über diese räumliche Distanz konnte auch *Rosenthal* bestätigt werden.^[365] Dieser Wert ist auch konsistent mit dem von *Hessen* beobachteten Ti-F-Abständen von maximal 2.50 Å in seinen Fluorarentitankomplexen.^[363]

Innerhalb der CI-massenspektrometrischen Untersuchungen tritt das Fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{-2-Fluorpyridin})]^+$ der Verbindung **97** bei $m/z = 275$ als Basispeak auf. Auch kann die Abspaltung des Fluoratoms aus dem Kation von **97** im CI-Massenspektrum eindeutig beobachtet (Abb. 3-55).

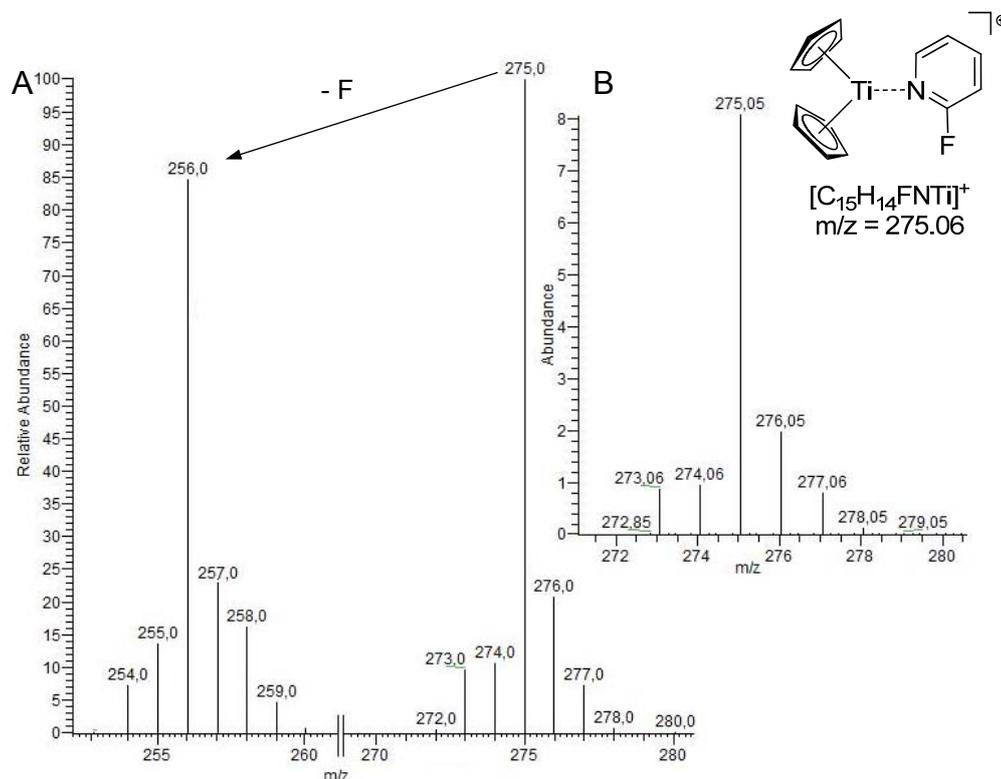


Abb. 3-55 A: Gefundenes CI-Massenspektrum des Fragments $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{-2-Fluorpyridin})]^+$ der Verbindung **97**, B: Berechnetes Spektrum des Fragments $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{-2-Fluorpyridin})]^+$.

3.3 Reaktionen mit chelatisierenden *N*-Heterocyclen

3.3.1 Mononukleare Chelatkomplexe mit d^2 -Titanocenen

Reaktionen von Titanocenen mit chelatisierenden *N*-Heterocyclen, wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin (**52**)^[127, 128] oder 1,10-Phenanthrolin (**55**)^[366], sind seit langem bekannt. Innerhalb der Titanocen(II)chemie wird, wie oben bereits beschrieben, ein Metall-Ligand-*Charge-Transfer* (MLCT) diskutiert. Bei Übertragung eines Elektrons vom Metallzentrum auf den Liganden, wird der *N*-Heterocyclus formal zu einem Radikalanion reduziert.

Im Hinblick auf 2,2'-Bipyridin (**52**) wird im $Cp_2Ti(\eta^2\text{-}2,2'\text{-Bipyridin})$ -Komplex (**51**) die Population von temperaturabhängigen Singulett- und Triplettzuständen beobachtet, die sich durch eine Abwinklung des Ligandensystems aus der N–Ti–N-Ebene durch den Winkel ϕ unterscheiden (Abb. 3-56). Die Singulettgeometrie ist durch kristallographische Untersuchungen von Mach bestätigt worden.^[130] Die Bildung von unterschiedlichen Geometrien wurde ebenfalls durch theoretische Berechnungen von *Stucky* und *McPherson* bestätigt (s. Kapitel 2-3).^[129]

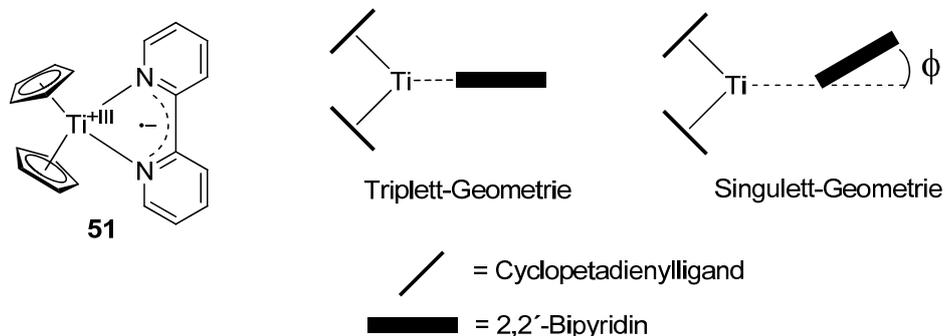


Abb. 3-56 $Cp_2Ti(\eta^2\text{-}2,2'\text{-Bipyridin})$ -Komplex (**51**) und schematische Darstellung der Triplett- und Singulettgeometrien.

3.3.2 Reaktionen der d²-Titanocene **1** und **2** mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**54**)

Auf dieser Grundlage wurde das 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**54**) mit einer äquimolaren Menge der niedervalenten Titanocenquelle **1** in THF bei 60°C umgesetzt. Nach der Umkristallisation in *n*-Hexan wird der mononukleare Komplex **99** in Ausbeuten von bis zu 42% isoliert (Abb. 3-57).

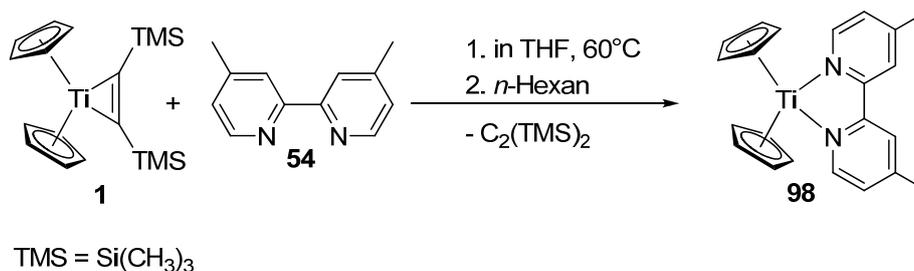


Abb. 3-57 Reaktion von **1** mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**54**).

Das Reaktionsprodukt **98** kristallisiert in Form von grünschwarzen Plättchen und zersetzt sich zwischen 243-245°C. *Bishop et al.* isolierten das Reaktionsprodukt **98** bereits 1998 und untersuchten die mononukleare Verbindung ¹H-NMR-spektroskopisch.^[367] Die von ihnen im NMR-Spektrum gefundenen chemischen Verschiebungen für Komplex **98** konnten aber weder bestätigt noch reproduziert werden., dies steht im Einklang mit den schon bekannten 2,2'-Bipyridin-Komplexen des Titanocens, von dem ebenfalls keine NMR-spektroskopische Aktivität berichtet wird.^[130]

Die isolierte einkernige Verbindung **98** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* und enthält vier Komplexe in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in der Abbildung 3-58 gezeigt.

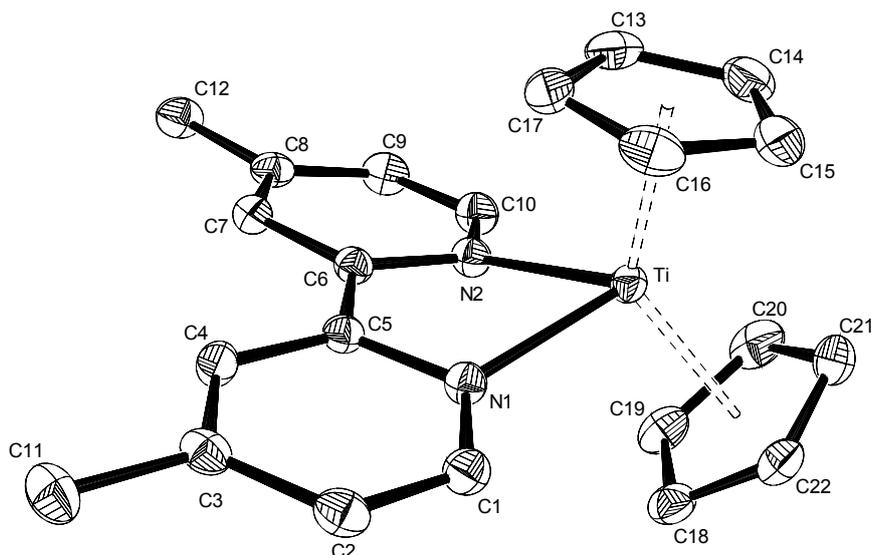


Abb. 3-58 ORTEP-Darstellung von **98** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–N1 2.1340(15), Ti–N2 2.1303(15), Ti–Ct1 2.0811(70), Ti–Ct2 2.0307(70), N1–C1 1.352(2), C1–C2 1.365(3), C2–C3 1.424(3), C3–C4 1.363(3), C3–C11 1.507(3), C4–C5 1.419(3), C5–C6 1.422(3), C6–C7 1.428(2), C7–C8 1.361(3), C8–C9 1.418(3), C8–C12 1.505(2), C9–C10 1.368(3), Ct1–Ti–Ct2 133.91(3), N1–Ti–N2 75.20(6), Ct1 = Schwerpunkt C13–C17, Ct2 = Schwerpunkt C18–C22.

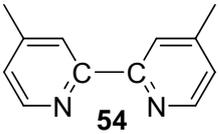
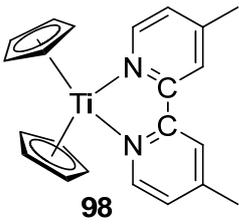
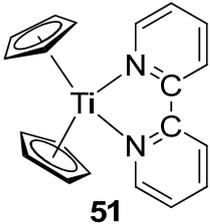
Die in der Molekülstruktur von **98** gefundenen Ct–Ti–Ct- bzw. N–Ti–N-Winkel zeigen, dass das Titanzentrum verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, aber insgesamt im erwarteten Bereich für d^2 -Titanocenkomplexe mit aromatischen *N*-Heterocyclen liegen.^[247, 286, 368]

Die im Komplex **98** gefundenen Ti–N-Bindungen mit 2.134(2) Å für Ti–N1 und 2.130(2) Å für Ti–N2 befinden sich in der gleichen Größenordnung wie im Komplex **51** (2.146(7) Å bzw. 2.217(5) Å). Gleiches gilt für die Titan-Centroid-Abstände. In **98** werden 2.081(7) Å für Ti–Ct1 und 2.031(7) Å für Ti–Ct2 gefunden. Im von *Mach* strukturell untersuchten Komplex **51** betragen die Bindungsabstände 2.074(2) Å für Ti–Ct1 und 2.091(2) Å für Ti–Ct2. Die Abwinkelung des Ligandensystems aus der N–Ti–N-Ebene erfolgt in **98** erfolgt unter einem Winkel ϕ von 22.37(8)°. Er ist damit geringfügig kleiner als der in **51** gemessene Winkel ($\phi = 23.20(4)^\circ$).^[130] Des Weiteren ist im Komplex **98** die zentrale C5–C6-Bindung zwischen den Pyridylfragmenten mit 1.422(3) Å im Vergleich zum freien Liganden **54** (1.488(2) Å)^[369] etwas verkürzt. Diese Bindungsverkürzung in **98** steht im Einklang mit den 1.422(9) Å im von *Mach* untersuchten Komplex **51** und der gefundenen C–C-Bindung im freien 2,2'-Bipyridin (**52**) (1.488(1) Å).^[130, 370]

Die charakteristischen Daten der Titanocenkomplexe **51** und **98** mit den freien 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Liganden **54** sind in der Tabelle 3-8 zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3-8 Übersicht relevanter Bindungsabstände und -winkel von **54**, **98** und **51**.

Verbindung	Bindungslänge [Å]	Winkel ϕ [°]	Ct1-Ti-Ct2 [°]	N-Ti-N [°]
 <p style="text-align: center;">54</p>	C-C 1.488(2) ^[369]	0		
 <p style="text-align: center;">98</p>	C-C 1.422(3) Ti-N 2.132(2) ^a	22.37(8)	133.91(3)	75.20(6)
 <p style="text-align: center;">51</p>	C-C 1.422(9) Ti-N 2.143(1) ^a	23.20(4)	135.6(4)	74.8(2)

^a Es ist die durchschnittliche Bindungslänge angegeben.

Der einkernige Komplex **98** konnte ebenfalls massenspektrometrisch als nichtprotoniertes Molekülion von **98** ($m/z = 362$) nachgewiesen werden. Daneben ist die protonierte Spezies des Liganden **54** ($m/z = 185$) nachgewiesen worden (Abb. 3-59).

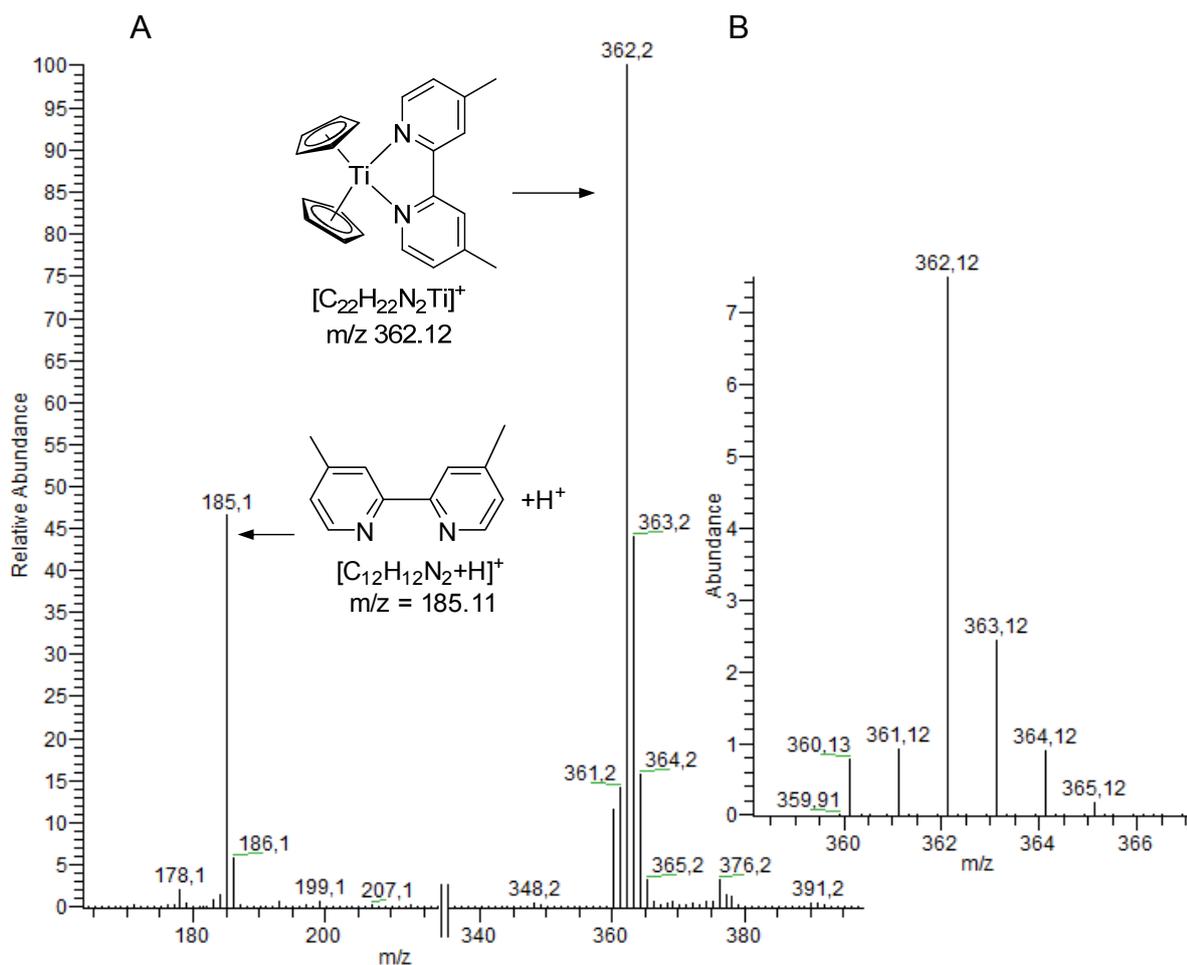


Abb. 3-59 A: Gefundenes CI-Massenspektrum des Komplexes **98**, B: Berechnetes CI-Massenspektrum von **98**.

Die zur Abbildung 3-57 analoge äquimolare Umsetzung von $Cp^*_2Ti(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**2**) mit **54** bei 60°C in Toluol führte, in Gegenwart von Chloridspuren, zur Bildung des Bipyridintitan(III)komplexes **99** (Abb. 3-60).

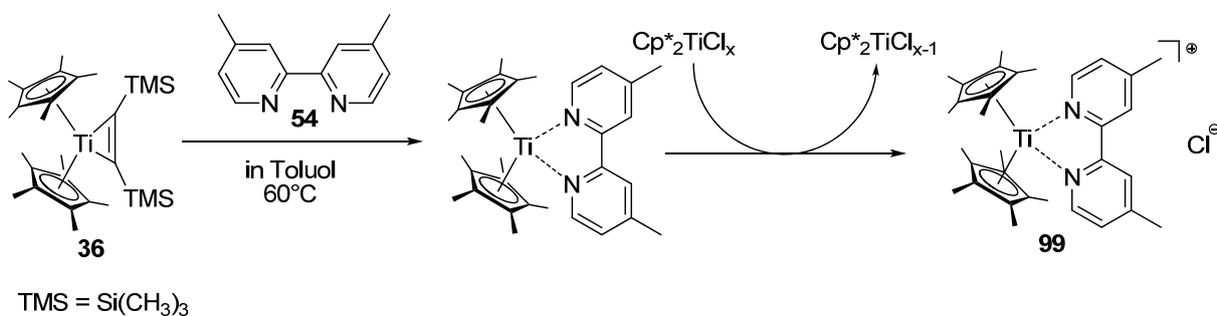


Abb. 3-60 Bildung von $[Cp^*_2Ti(\eta^2\text{-4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin})]Cl$ (**99**).

Das Reaktionsprodukt **99** kristallisiert in Form von rötlichen Nadeln und wurde in einer Ausbeute von 25% isoliert. Die thermische Zersetzung des Komplexes **99**

erfolgt bei 125°C. Die Titanocen(III)verbindung kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe *Fdd2* mit insgesamt acht mononuklearen Einheiten pro Einheitszelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-61 gezeigt.

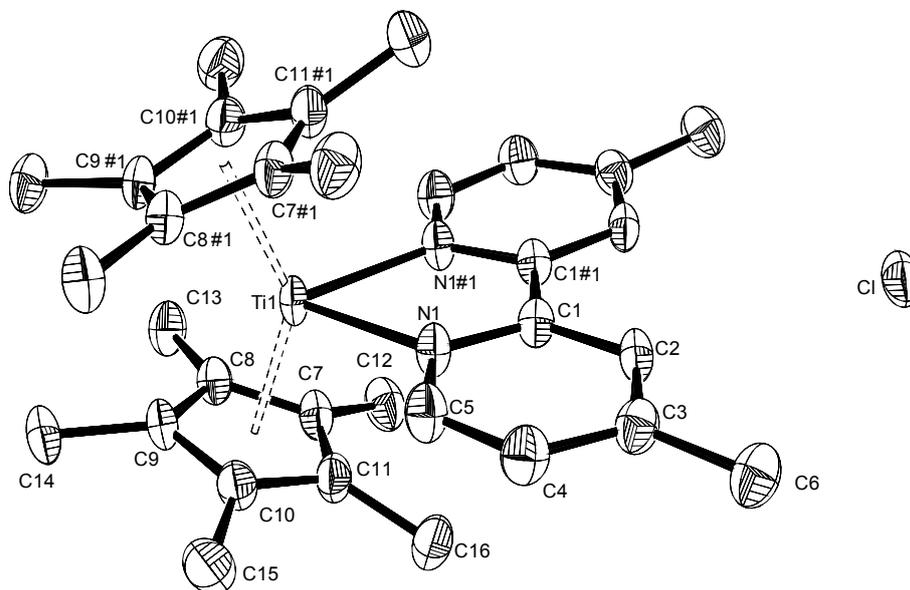


Abb. 3-61 ORTEP-Darstellung von **99** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–N1 2.204(2), Ti–N#1 2.204(2), N1–C1 1.353(3), C1–C2 1.390(3), C2–C3 1.385(4), C3–C4 1.392(4), C3–C6 1.496(3), C4–C5 1.374(4), N1–C5 1.324(3), Ti–Cl 7.4577(8), Ti–Cl#1 2.115(2), Cl#1–Ti–Cl#1 141.49(3), N1–Ti–N#1 73.09(2), Cl#1 = Schwerpunkt C7–C10, Cl#1# = Schwerpunkt C7#–C10#. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x+1, -y+1, z$.

Das Titanzentrum in **99** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Cl–Ti–Cl 141.49(3) Å und N–Ti–N 73.09(2) Å). Die Ti–N-Bindungen sind aufgrund ihrer Länge als rein dativ einzustufen.^[286, 287] Die gefundenen Bindungslängen und -winkel befinden sich insgesamt im erwarteten Bereich für Titan(III)verbindungen.^[247, 286] Des Weiteren ist ein Kontakt zwischen dem Titanzentrum und dem Chlorid aufgrund des in der Molekülstruktur gefundenen Abstandes von 7.458(8) Å nicht zu erwarten.

Der Versuch einer Reproduktion der Verbindung **99**, ausgehend von Decamethyltitanocenmonochlorid (Cp*₂TiCl) (**36**) und dem Bipyridin **54**, erbrachte nur die Bildung des permethylierten Titanocendichlorids (Cp*₂TiCl₂) (**44**) als Folge einer Komproportionierung aus **36**. Die Bildung des permethylierten 2,2'-Bipyridintitanocenkomplexes **100** als Zweitprodukt konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden, ist aber aufgrund des bei der Komproportionierung entstehenden [Cp*₂Ti]-Fragments sehr wahrscheinlich (Abb. 3-62).

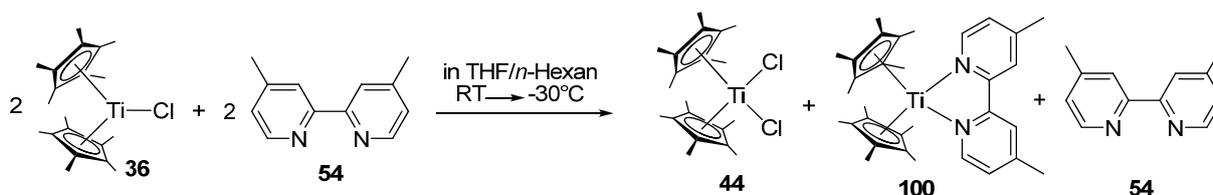


Abb. 3-62 Komproportionierung von Cp^*_2TiCl (**36**) in Umsetzung mit **54**.

Das Titan(IV)reaktionsprodukt **44** kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch in Form von rotbraunen Nadeln aus. Aus der Bestimmung der Kristallparameter, sowie der NMR-spektroskopischen Daten, ist die Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (**44**) eindeutig (s. Kap. 5).

3.3.3 Dinukleare Chelatkomplexe der d^2 -Titanocene **1** und **2** mit TAZP **101**

Neben dem einfach chelatisierenden Liganden **54** wurde ebenfalls das 1,6,7,12-Tetraazaperylen (TAZP) (**101**) mit niedervalenten Titanocenquellen umgesetzt. Es bietet Metallzentren zwei Chelatpositionen. Das vorher diskutierte Bipyridinderivat **54** bzw. das 1,10-Phenantrolin (**55**) können dabei als Fragmente des Tetraazaperylens **101** aufgefasst werden (Abb. 3-63).

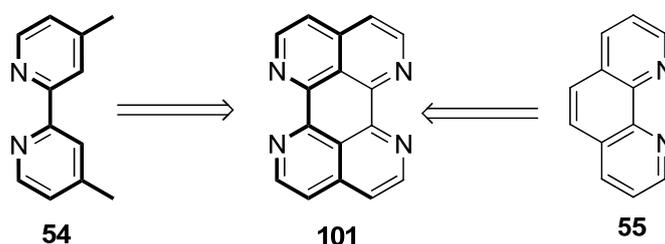


Abb. 3-63 Zerlegung des TAZP **101** in seine möglichen Fragmente **54** und **55**.

Die beiden chelatisierenden *N*-heterocyclischen Verbindungen **54** und **55** sind cyclovoltammetrisch untersucht worden und sind gute π -Akzeptoren.^[137-139] Reaktionen des TAZP (**101**) bzw. seiner Derivate mit Übergangsmetallzentren sind in der Literatur wenig beschrieben.^[371-378] Beim Einsatz von *N*-heterocyclischen Liganden, die wie das TAZP **101** über ein ausgedehntes aromatisches System verfügen, werden π - π -Stapelwechselwirkungen über die Ligandensysteme zwischen den Metallkomplexen diskutiert. Diese Art von Liganden, die über eine große π -Oberfläche verfügen, werden auch „*large-surface*“-Liganden genannt.^[379]

In einer typischen Reaktion wurde der zweifach chelatisierende Ligand **101** mit der doppelten molaren Menge der Acetylenkomplexe **1** und **2** in THF bei 60°C

umgesetzt. Die einzelnen Reaktionen führten zur Bildung der dinuklearen Komplexe **102** und **103**, die massenspektrometrisch nachgewiesen wurden (Abb. 3-64).

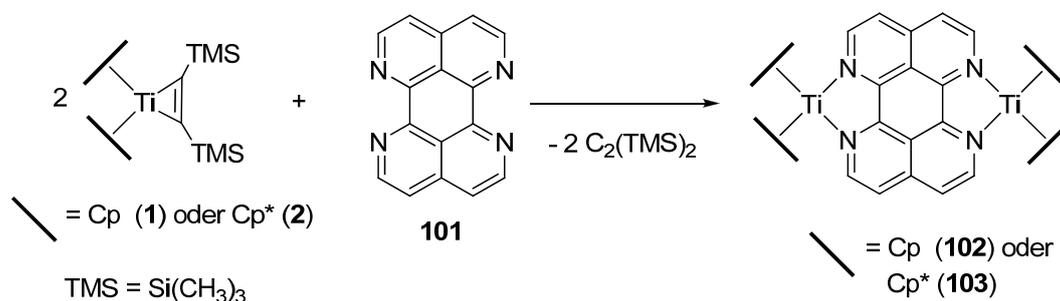


Abb. 3-64 Reaktion von **1** oder **2** mit **101** zu **102** oder **103**.

Die erhaltenen Produkte **102** und **103** zeigen unterhalb von 250°C keinen Schmelzpunkt und es konnten, wie beim zuvor diskutierten Bipyridinkomplex **98** (s.o.), keine NMR-spektroskopischen Experimente durchgeführt werden.

Bei der Reaktion von **1** mit **101** in THF bildete sich anfangs eine goldgelbe Reaktionssuspension in der der TAZP-Ligand als Feststoff vorlag. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C änderte sich die Farbe innerhalb von 12 Stunden zu tiefschwarz und es entstand eine Reaktionslösung. Nach 24 Stunden schied sich das Produkt **102** in Form von grünschwärzen, feinkristallinen Nadeln an der Wandung des Reaktionsgefäßes ab. Die erhaltenen Nadeln waren aber qualitativ nicht für eine röntgenographische Untersuchung geeignet. Das Eindiffundieren von aliphatischen Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan oder Cyclohexan, in die Reaktionslösung führte zur Bildung eines schwarzen, amorphen Feststoffes. Dieser wurde in Ausbeuten von bis zu 40% isoliert.

Im CI-Massenspektrum wird die Titanocenverbindung **102** aufgrund der Bis(chelat)positionen der Titanatome intensitätsstark als nichtprotoniertes Molekülion nachgewiesen (Abb. 3-65).

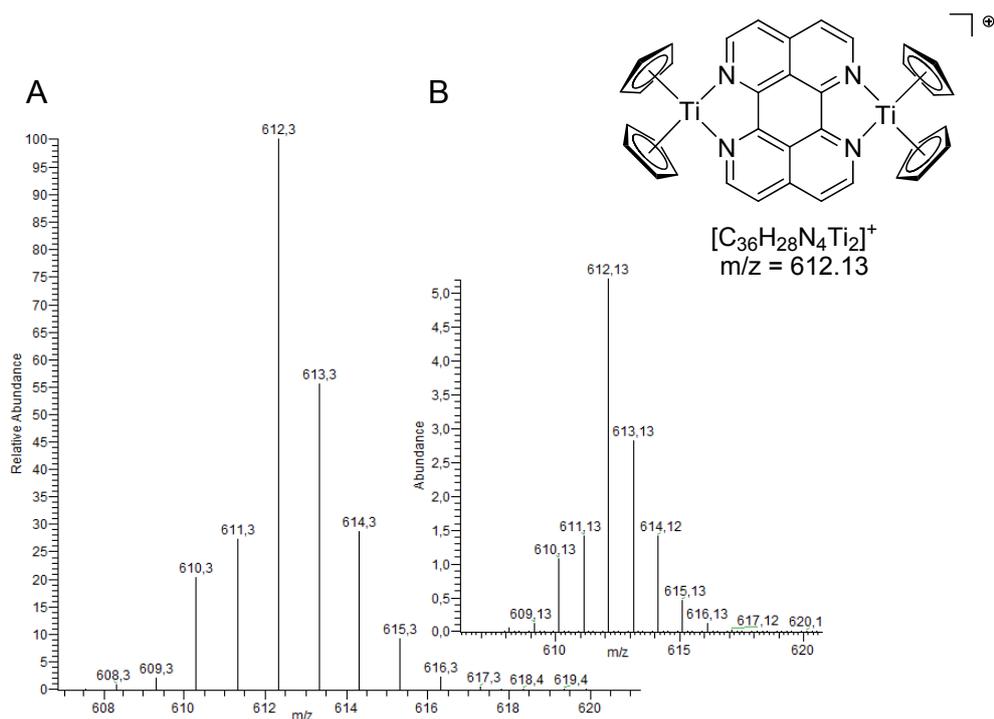


Abb. 3-65 A: Gefundenes CI-Massenspektrum von **102**, B: berechnetes CI-Massenspektrum des Komplexes **102**.

Darüber hinaus ist die Abspaltung einer Titanoceneinheit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ ($m/z = 178$) vom Molekülion ($m/z = 612$) zu beobachten. Das detektierte Signal bei $m/z = 437$ kann aufgrund der gefundenen Isotopenverteilung eindeutig der Summenformel $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Ti} + 3 \text{H}]^+$ ($m/z = 437$) zugeordnet werden. Es ist somit zwei Masseinheiten schwerer als das erwartete Fragment $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Ti} + \text{H}]^+$ ($m/z = 434$) (Abb. 3-66).

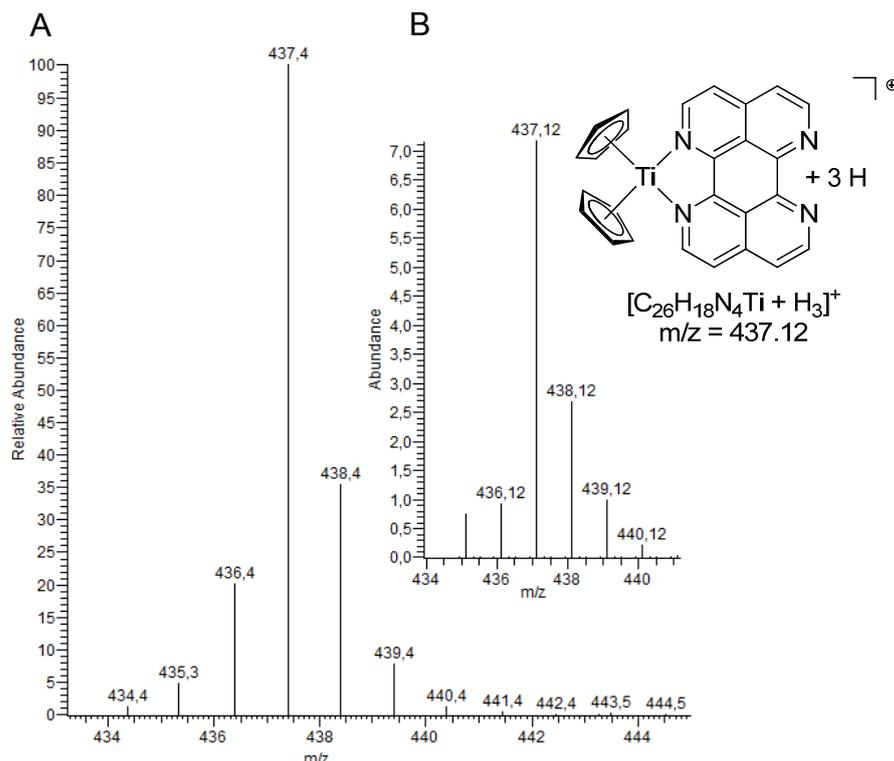


Abb. 3-66 A: Gefundenes CI-Massenspektrum des Fragments $[C_{26}H_{18}N_4Ti + H_3]^+$ des Komplexes **102**, B: Berechnetes Spektrum des Fragments.

Bei Reaktion der permethylierten Titanocenquelle **2** mit **101** bildete anfangs ebenfalls eine Suspension in der der TAZP-Ligand als Feststoff vorlag. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C bildete sich eine tiefschwarze Reaktionslösung. Das Reaktionsprodukt **103** konnte schließlich durch das Eindiffundieren von *n*-Hexan bzw. Toluol in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffes in einer Ausbeute von 35% isoliert werden.

Der gebildete zweikernige Titanocenkomplex **103** wird im CI-Massenspektrum als protoniertes Molekülion $[103 + H]^+$ ($m/z = 892$) detektiert (Abb. 3-67). Eine weitere Fragmentierung, wie im Komplex **103** unter Abspaltung einer Titanoceneinheit, wird nicht beobachtet.

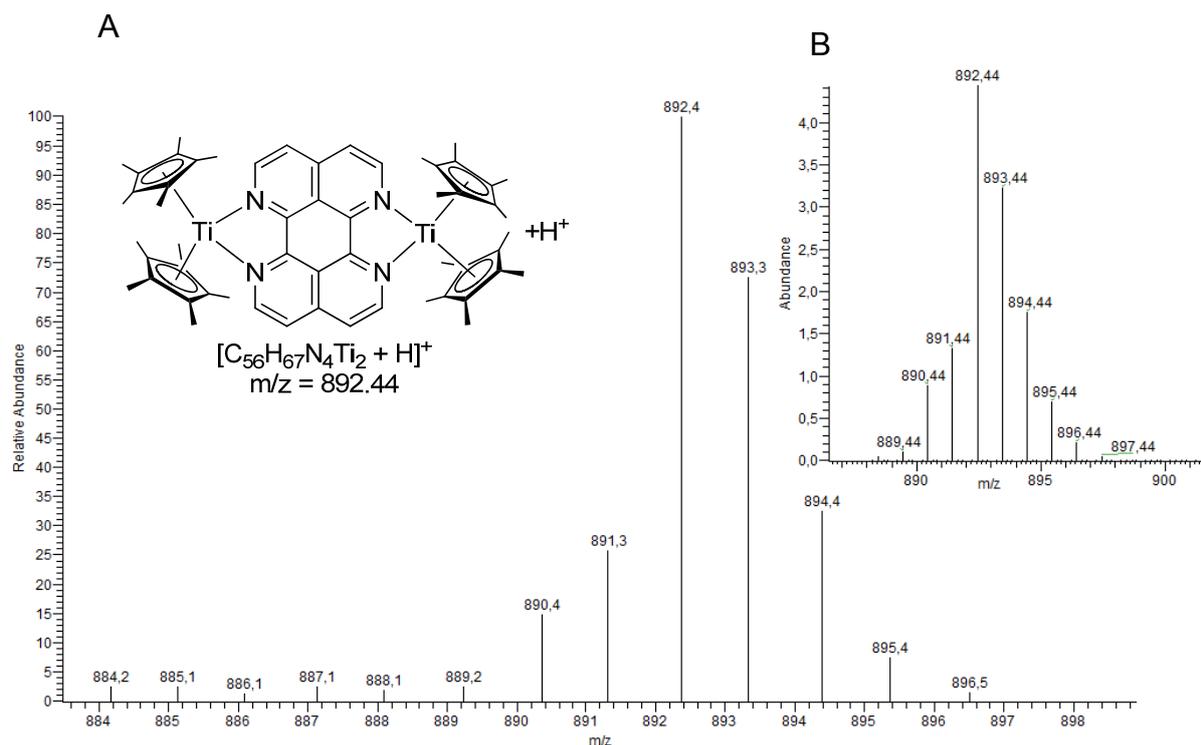


Abb. 3-67 A. Gefundenes CI-Massenspektrum des protonierten Komplexes **103**, B: Berechnetes Spektrum des protonierten Moleküliions von **103**.

3.3.4 ESR-spektroskopische Untersuchungen ausgesuchter Chelatkomplexe

3.3.4.1 ESR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes **98**

Wie im Kapitel 2.3 bereits beschrieben, wurde der Titanocenchelatekomplex des 2,2'-Bipyridins von *Mach*^[130], *McPherson* und *Stucky*^[129] eingehend ESR-spektroskopisch untersucht bzw. dessen Verhalten auf Grundlage von quantenchemischen Berechnungen diskutiert.

Die gefundene ESR-Aktivität begründet sich auf einen ausgeprägten π -Rückbindungsmechanismus vom Titanocenfragment in das LUMO des *N*-Heterocyclus. In dieser Betrachtungsweise kann der Bipyridinligand als radikal-anionisch und das Titanocenfragment in der Oxidationsstufe drei eingestuft werden. Insgesamt sind elektronisch gesehen somit zwei mesomere Grenzstrukturen formulierbar (Abb. 3-68 **A** und **B**).

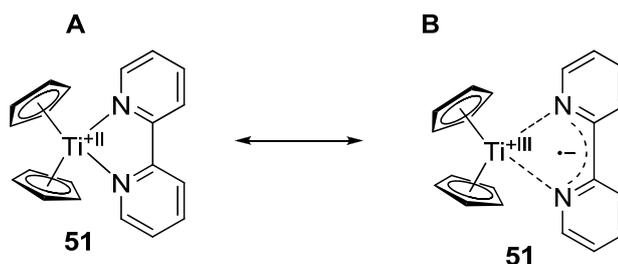


Abb. 3-68 Beschreibung des Titanocenkomplexes **51** in zwei mesomeren Grenzformeln.

Wird die Grenzstruktur **B** in der Abbildung 3-68 betrachtet, so ist ein entgegengesetzter oder paralleler Spin der Elektronen am Titanzentrum und auf dem Liganden möglich. Bei einem entgegengesetzten Spin der Elektronen entsteht bezüglich der Multiplizität der Elektronen ein Singulettzustand. Sind die Elektronen im Gegensatz dazu im Spin parallel ausgerichtet, so liegt ein Triplettzustand vor. Diese Zustände äußern sich ebenso in der Ausbildung unterschiedlicher Molekülgeometrien im Titanocenbipyridinkomplex **51**. In der Singulettgeometrie erfolgt ein Abknicken des Ligandsystems aus der N-Ti-N-Ebene. In der Triplettgeometrie dagegen verbleibt der Ligand in dieser Ebene. In dieser Hinsicht wurde für den Bipyridinkomplex **51** von *Mach* in der Molekülstruktur die Singulettgeometrie nachgewiesen.^[130] Des Weiteren wurde durch temperaturabhängige ESR-Messungen die Population von paramagnetischen Zuständen beobachtet (s. Kap. 2.3.1).^[129] Wird diese Verhaltensweise des literaturbekannten Komplexes **51** auf den neu synthetisierten Komplex **98** übertragen, so ist ebenfalls eine ESR-Aktivität zu erwarten.

Wie oben bereits bei der Diskussion der Molekülstruktur von **98** beschrieben, liegt der mononukleare Komplex **98** im Kristall ebenfalls in der Singulettgeometrie vor (s.o. Abb. 3-58). Aufgrund dessen kann das Molekül **98** ebenfalls durch zwei mögliche Resonanzstrukturen beschrieben werden (Abb. 3-69 **A** und **B**).

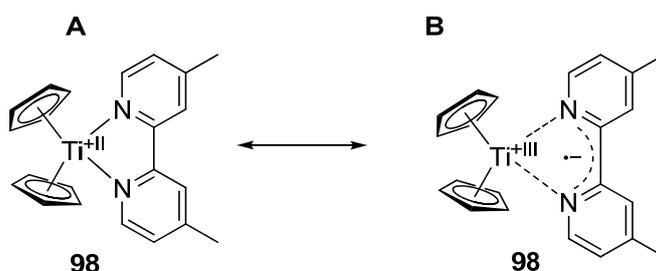


Abb. 3-69 Beschreibung des Komplexes **98** in zwei mesomeren Grenzformeln **A** und **B**.

Die mögliche Beschreibung von **98** über das Titanocen(III)fragment und einen radikal-anionischen Liganden wird ebenso durch den Vergleich der Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) der Titanoceneinheit und des Liganden **54**^[103, 138, 139] gestützt.

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen wurden freundlicher Weise von Herrn Prof. *Strauch* an der Universität Potsdam durchgeführt. Dazu wurde in einer unter Schutzgas abgeschmolzenen Glaskapillare eine annähernd 1-wt%-THF-Lösung des Analyten bei 295 K vermessen.

Das ESR-Spektrum des einkernigen Komplexes **98** zeigt ein scharfes, intensitätsstarkes Signal und zugleich ein breites, intensitätsschwaches Signal (Abb. 3-70).

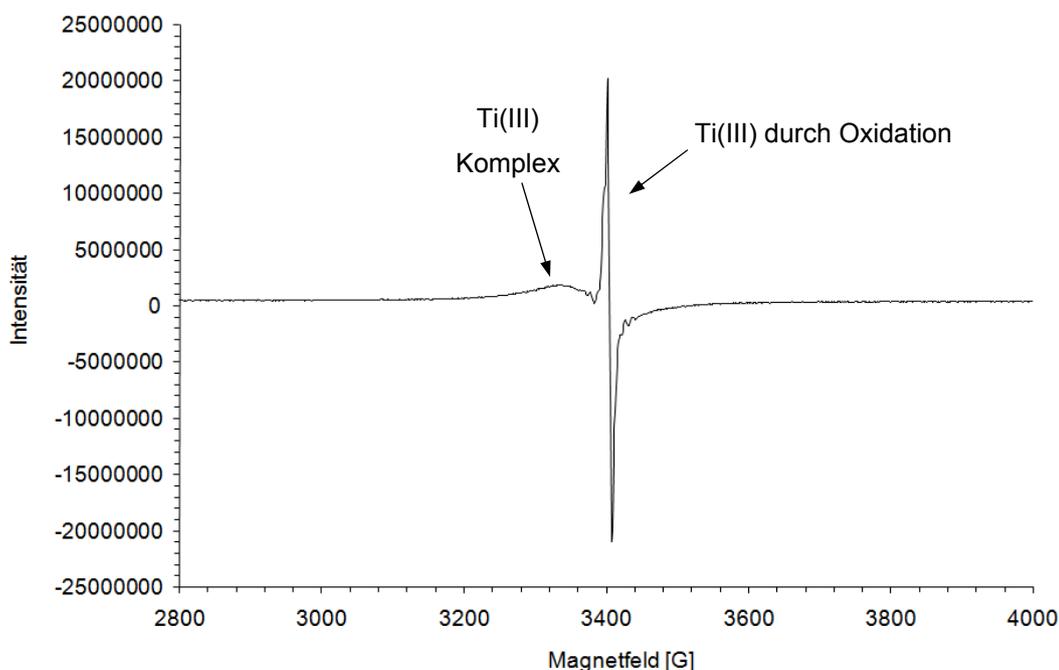


Abb. 3-70 X-Band ESR-Spektrum von **98** bei 295 K in THF ($\nu = 9.4085$ GHz).

Das intensitätsstarke Signal wurde von *Stucky* und *McPherson* im Zuge der Untersuchung des 2,2'-Bipyridinkomplexes **51** ebenfalls beobachtet. Nach ihrer Argumentation ist es einer Titan(III)spezies zuzuordnen, die durch Oxidation mit Luftsauerstoffspuren entstanden ist. Das breitere Satellitensignal bei höherem Feld wurde dem eigentlichen Komplex zugeschrieben, welcher die Möglichkeit besitzt durch thermische Anregung in einen paramagnetischen Zustand zu gelangen. Unter Vernachlässigung des präsenten intensitätsstarken Signals wurde dementsprechend für das breite Satellitensignal eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit

nachgewiesen. Bei einer Temperatursenkung erfolgt eine Abnahme der Intensität des breiten Satellitensignals. Dieses Verhalten wurde dadurch erklärt, dass das System einen diamagnetischen Grundzustand besitzt und nur thermisch in den paramagnetischen angeregten Zustand gebracht werden kann. Dieser Vorgang wird aber durch eine Temperaturabnahme erschwert.^[129]

Werden diese Erkenntnisse auf den hier untersuchten Komplex **98** übertragen, so ist das kleine Satellitensignal ebenfalls dem Komplex zuzuschreiben und das intensitätsstarke Signal einer durch Spuren von Luftsauerstoff oxidierten Titan(III)spezies. Da keine temperaturabhängigen ESR-Messungen vom Komplex **98** durchgeführt wurden, kann keine Aussage hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des Satellitensignals in der Abbildung 3-70 getroffen werden.

Aus der X-Band Feinstruktur der ESR-Messung des Bipyridinkomplexes **51** in gefrorenem Toluol leiteten *Stucky et al.* ab, dass eine Tripletanordnung für die Elektronen ($S = 1$) im paramagnetischen Zustand vorliegt. Diese Feinstruktur des Spektrums erfolgt aus einer Nullfeldaufspaltung der Spin-Spin-Wechselwirkung der beteiligten Elektronen im Komplex (Abb. 3-71).

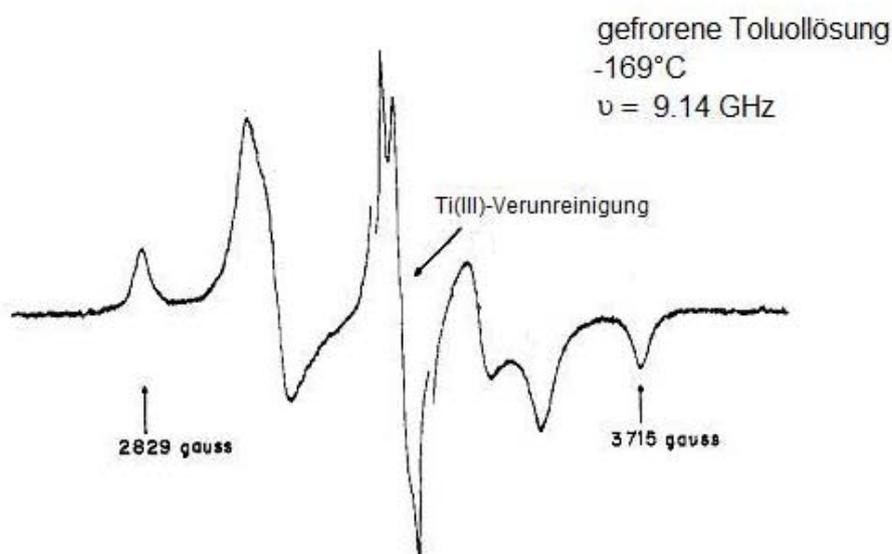


Abb. 3-71 Feinaufgespaltenes X-Band-ESR-Spektrum von **51**, aus Lit.^[129] entnommen und bearbeitet.

Dieser Tripletzustand ist ebenfalls anhand der Methodik von *Wasserman, Snyder* und *Yager*^[380] berechnet worden. Sie gestattet die Berechnung und Beurteilung von zufällig angeordneten Tripletzuständen in Molekülen.

Die Verbindung **98** wurde ebenfalls im festen Zustand vermessen (gefrorenes THF), um ein feinaufgespaltenes X-Band-ESR-Spektrum der Verbindung zu erhalten (Abb. 3-72). Beim Vergleich des aus der Literatur bekannten Spektrums für Verbindung **51** (Abb. 3-71) mit dem für Komplex **98** erhaltenen feinaufgespaltenen Spektrum (Abb. 3-72) fällt die große Ähnlichkeit auf. Die von *Stucky et al.* gezeigten Grenzen des Hyperfeinspektrums von **51** mit 2829 und 3715 Gauss (s. Abb. 3-71) liegen in einem ähnlichen Größenbereich für den Komplex **98** (2939 und 3829 Gauss). Da die Autoren dem Bipyridinkomplex **51** im feinaufgespaltenen X-Band-ESR-Spektrum einen Triplettzustand zuwiesen, kann dies ebenfalls für den Komplex **98** getan werden.

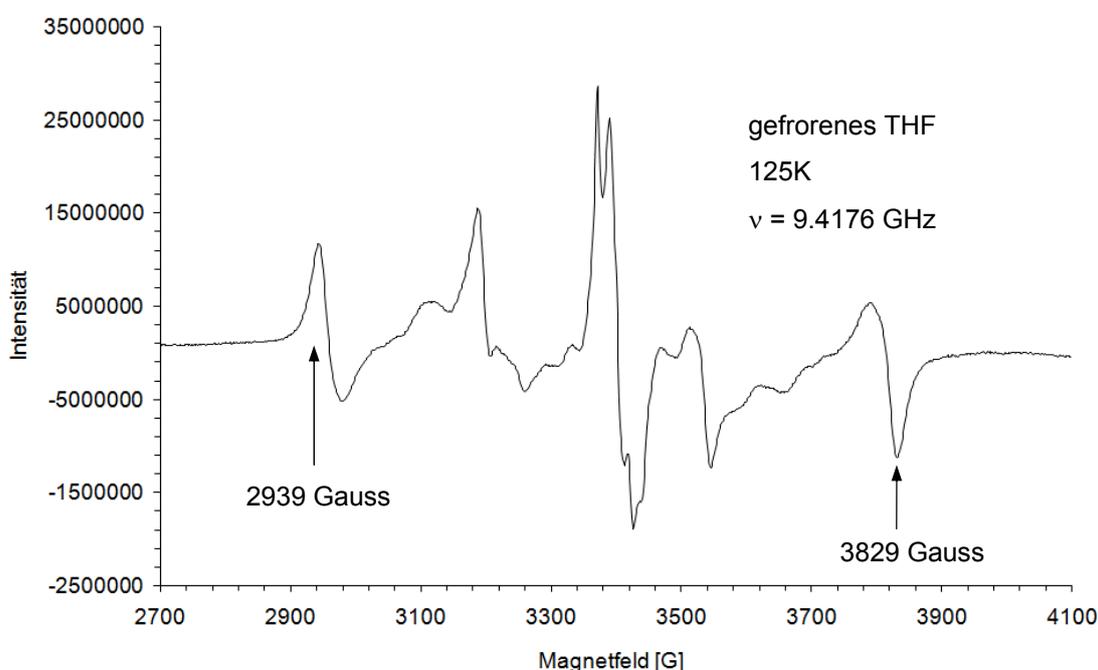


Abb. 3-72 feinaufgespaltenes X-Band-ESR-Spektrum von **98**.

Da keine temperaturabhängigen ESR-Messungen durchgeführt worden sind, kann nicht die Frage beantwortet werden, ob die Verbindung **98** ebenfalls in einem diamagnetischen Grundzustand vorliegt und durch thermische Anregung in einen paramagnetischen Zustand wechseln kann.

3.3.4.2 ESR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes **102**

Über die Elektronenaufnahmefähigkeiten des 1,6,7,12-Diazaperylens (TAZP) **101** ist bis jetzt wenig bekannt. Die Arbeitsgruppe *Holdt* hat im Rahmen einer Konferenz 2008 einen Posterbeitrag in Bezug auf das TAZP **101** geleistet und das

Ligandsystem als guten π^* -Akzeptor beschrieben.^[381] Das im Vergleich zum TAZP **101** mit nur einer Chelatposition ausgestatte 1,12-Diazaperylen zeigt die cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufenpotenziale bei $E_{1/2} = -0.83$ V, -0.86 V und -1.83 V, wobei die letzte Redoxstufe irreversibel ist.^[378] Wird dem TAZP-Liganden ein ähnliches Potenzial wie dem 1,12-Diazaperylen zugesprochen, so kann auf dieser Grundlage die Reduktion des TAZP-Liganden zum Radikalanion als gesichert betrachtet werden. Im Hinblick auf die zwei Koordinationsmöglichkeiten im TAZP-Liganden **101** stellt sich jedoch die Frage, ob das Potenzial von zwei d^2 -Titanocenfragmenten ausreichend ist, um den Liganden zweifach zu reduzieren. Zur Beurteilung dieses Redoxzustandes stehen leider keine Potenziale des Liganden zur Verfügung.

In Anbetracht einer maximal möglichen zweifachen Reduktion des Ligandsystems durch zwei Titanocenfragmente können insgesamt drei mesomere Grenzstrukturen zur Beschreibung des dinuklearen Komplexes **102** formuliert werden (Abb. 3-73 **A**, **B** und **C**).

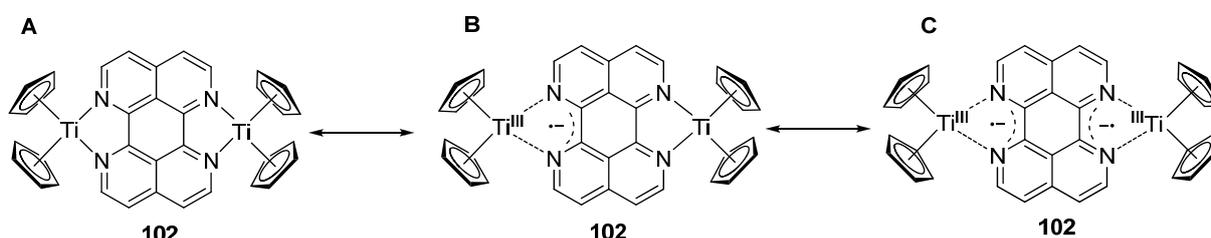


Abb. 3-73 Beschreibung des Komplexes **102** drei mesomeren Grenzformeln **A** bis **C**.

Die in Abbildung 3-73 gezeigte Grenzstruktur **A** zeigt die Koordination von d^2 -Titanoceneinheiten an den Liganden ohne π -Rückbindungseffekt. Bei einer Übertragung nur eines Elektrons kann der TAZP-Ligand **101** als radikanionisch betrachtet werden (Abb. 3-73 **B**). Bei einer zweifachen Reduktion des TAZP-Ligandsystems durch beide Titanoceneinheiten kann der Ligand als Diradikal beschrieben werden (Abb. 3-73 **C**). Im Hinblick auf die elektronische Besetzung von Molekülorbitalen im Komplex **102** sind theoretisch viele Zustände möglich. Diese können aber aufgrund fehlender Daten nicht diskutiert werden. Dennoch sind in Analogie zu den bekannten 2,2'-Bipyridinkomplexen **51** und **98** ebenfalls unterschiedliche Molekülgeometrien, unabhängig von der möglichen Besetzung der Molekülorbitale mit Elektronen, denkbar. In ähnlicher Weise zu den von *Stucky* und *McPherson* hinsichtlich des 2,2'-Bipyridinkomplexes **51** vorgeschlagenen Singulett-

und Triplettgeometrien, kann dies ebenfalls für den Titanocen-TAZP-Komplex **102** formuliert werden. Bei einer vergleichbaren Singulettgeometrie können die Titanocenfragmente ober- oder unterhalb der Ligandenebene des TAZP-Liganden **101** positioniert sein (Abb. 3-74 **A** und **B**). Damit wäre auch ein Abknickwinkel ϕ messbar, der ebenfalls, wie in Abbildung 3-56 (s.o.), die Abwinklung des Titanocenfragments aus der N–Ti–N-Ebene beschreibt. Bei der Triplettgeometrie (Abb. 3-74 **C**) befinden sich die Titanoceneinheiten und der TAZP-Ligand **101** in einer Ebene.

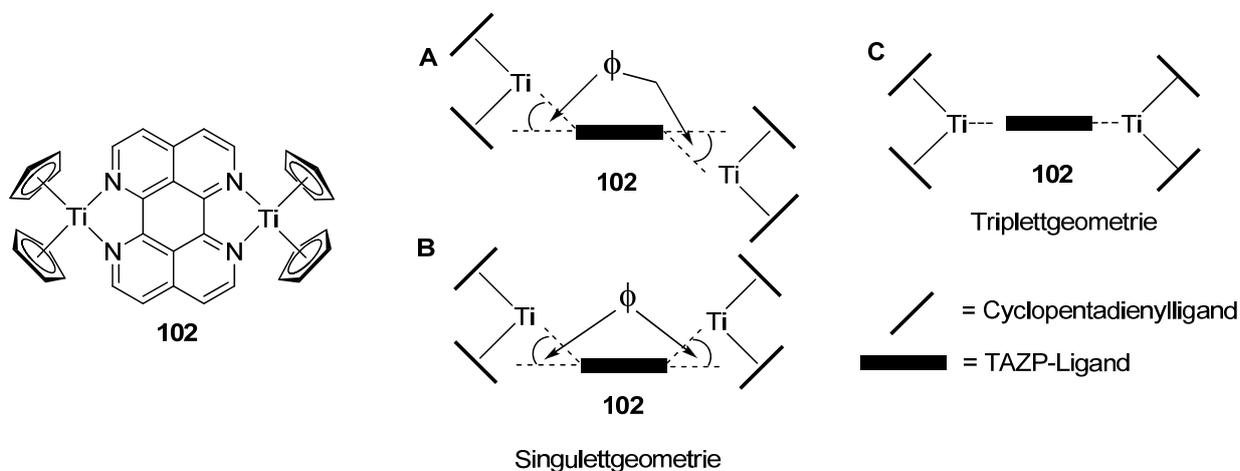


Abb. 3-74 TAZP-Komplex **102** und mögliche schematische Darstellung der Singulett- und Triplettgeometrien.

Im Hinblick auf diese Singulett-/Triplettsproblematik wurde der Komplex **102** ebenfalls ESR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde eine etwa 1-wt%-THF-Lösung des Analyten bei 295 K vermessen (Abb. 3-75). Das Spektrum zeigt das bekannte omnipräsente Signal einer aus der Oxidation durch Spuren von Feuchtigkeit bzw. Luftsauerstoff entstandenen Titan(III)verbindung. Dieses Signal ist von zwei weiteren, kleineren und breiteren Satellitensignalen (Abb. 3-75) umgeben. Die kleinen Satellitensignale werden dem Komplex **102** zugeordnet.

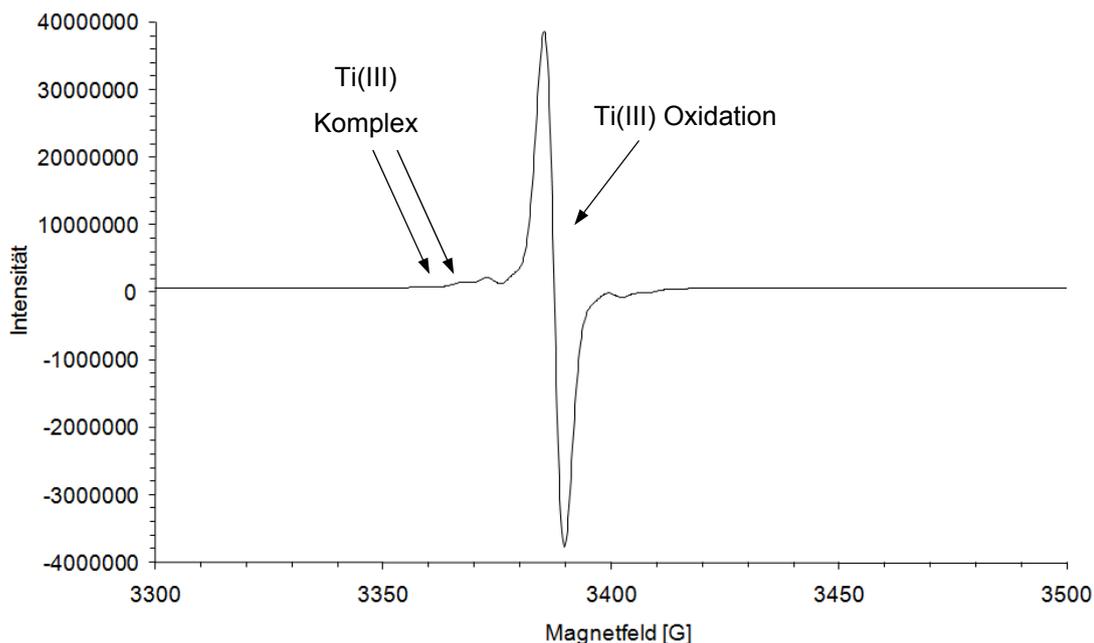


Abb. 3-75 X-Band- ESR-Spektrum von **102** bei 295 K in THF ($\nu = 9.4047$ GHz).

Die Temperaturabhängigkeit der elektronisch erreichbaren Zustände konnte bislang nicht untersucht werden.

Daneben zeigt die ESR-Messung in einer festen Matrix aus gefrorenem THF bei einer Temperatur von 125 K die Feinaufspaltung des dinuklearen Komplexes **102** (Abb. 3-76).

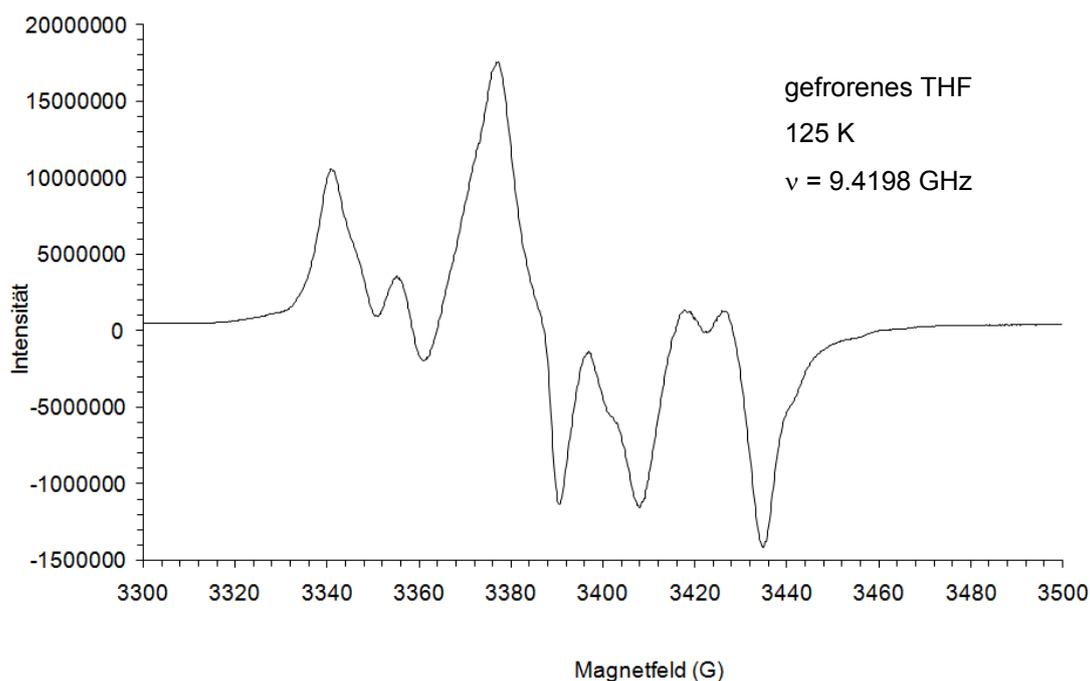


Abb. 3-76 Hyperfein aufgespaltenes X-Band-ESR-Spektrum von **102**.

Aufgrund der recht hohen Reduktionskraft des d^2 -Titanocenfragments mit $E_{1/2} = 2.1 \text{ V}^{[103]}$ kann von mindestens einer Einfachreduktion des TAZP-Liganden im Komplex **102** ausgegangen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit des im Nullfeld feinaufgespaltenen X-Band-ESR-Spektrums von **102** mit **98** bzw. **51** kann hier ebenfalls von einer Triplettspesies ausgegangen werden.

Aufgrund der fehlenden Molekülstruktur von **102** kann keine Aussage darüber getroffen werden, in welcher Molekülgeometrie der Komplex vorliegt.

3.3.5 Mononukleare Chelatkomplexe mit d^1 -Titanocenen

Neben den bereits oben beschriebenen Reaktionen der Titanocenquellen **1** und **2** mit chelatisierenden *N*-Heterocyclen wurde ebenfalls die d^1 -Titanocenquelle **18** mit Chelatliganden umgesetzt. Die *N*-Heterocyclen 2,2'-Bipyridin (**52**), 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**54**), 1,10-Phenantrolin (**55**) und das Titanocen **18** reagierten in jeweils äquimolaren Mengen bei 60°C in THF miteinander. Erwartungsgemäß bildeten sich mit den *N*-Heterocyclen **52**, **54** und **55** die entsprechenden mononuklearen Chelatkomplexe **104** bis **106** (Abb. 3-77). Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der mononuklearen Verbindungen konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

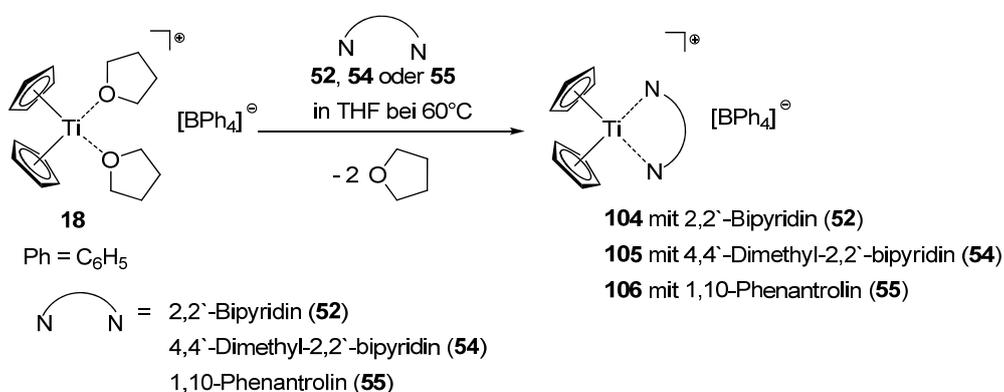


Abb. 3-77 Reaktion des Titanocens **18** mit den Chelatliganden **52**, **54** und **55**.

Die einkernige, bipyridinhaltige Verbindung **104** kristallisiert in Form von blauvioletten Nadeln in einer Ausbeute von 53% direkt aus der Mutterlösung. Der Komplex **104** zersetzt sich bei 255°C und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit und insgesamt acht Komplexen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **104** ist in Abbildung 3-78 gezeigt.

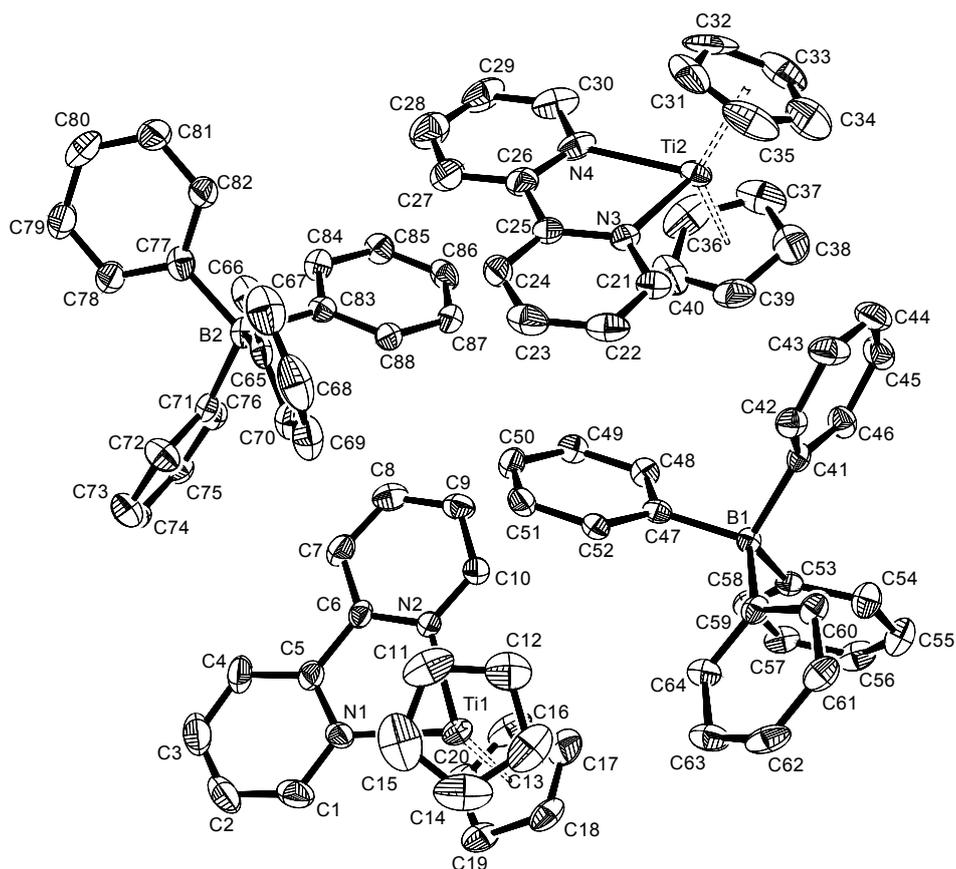


Abb. 3-78 ORTEP-Darstellung von **104** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–N1 2.213(3), Ti–N2 2.223(3), Ti2–N3 2.219(3), Ti2–N4 2.249(3), C5–C6 1.479(4), C25–C26 1.469(5), Ti1–Ct1 2.0496(6), Ti1–Ct2 2.0476(6), Ti2–Ct3 2.0565(6), Ti2–Ct4 2.0538(6), Ct1–Ti1–Ct2 136.24(3), Ct3–Ti2–Ct4 133.65(3), N1–Ti1–N2 73.12(6), N3–Ti2–N4 72.28(1), Ct1 = Schwerpunkt C11–C15, Ct2 = Schwerpunkt C16–C20, Ct3 = C31–C35, Ct4 = Schwerpunkt C36–C40.

Die Verbindung **105** mit dem Dimethylderivat des 2,2'-Bipyridins als Chelatligand konnte ebenfalls in Form von blauen Kristallen nach 2 Tagen bei 60°C aus der THF-Mutterlauge in einer Ausbeute von 73% isoliert werden. Der einkernige Komplex **105** zersetzt sich bei 290°C und kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur zeigt die Abbildung 3-79.

Ergebnisse und Diskussion

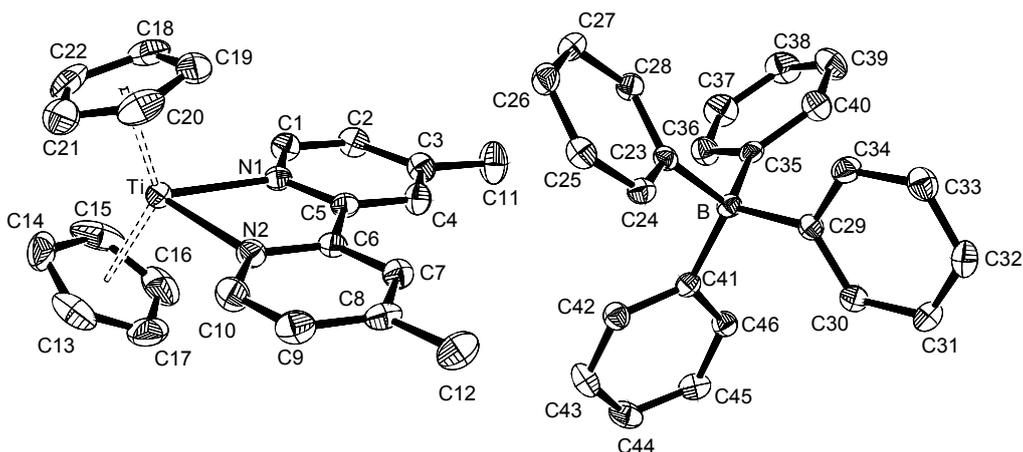


Abb. 3-79 ORTEP-Darstellung von **105** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–N1 2.2072(13), Ti–N2 2.2180(15), C5–C6 1.486(2), Ti1–Ct1 2.0615(2), Ti1–Ct2 2.0662(1), Ct1–Ti–Ct2 136.48(3), N1–Ti–N2 72.86(5), Ct1 = Schwerpunkt C13–C17, Ct2 = Schwerpunkt C18–C22.

Der 1,10-Phenantrolinkomplex **106** kristallisiert ebenfalls direkt aus dem Reaktionsansatz bei 60°C innerhalb von fünf Tagen in Form von blauen Nadeln. Er konnte in einer Ausbeute von 24% isoliert werden. Die Verbindung **106** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit insgesamt vier Molekülen pro Elementarzelle, die Molekülstruktur ist in der Abbildung 3-80 gezeigt.

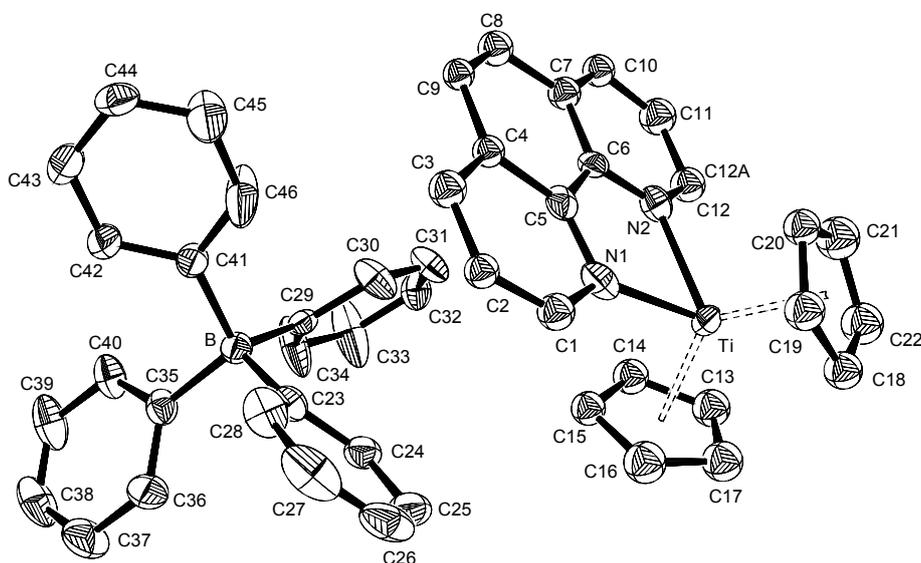
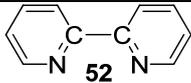
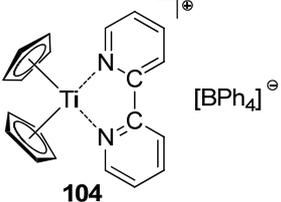
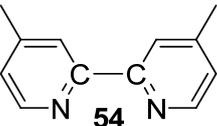
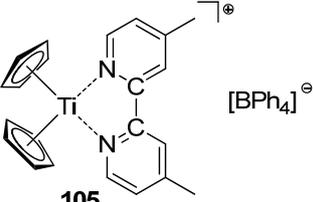
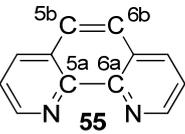
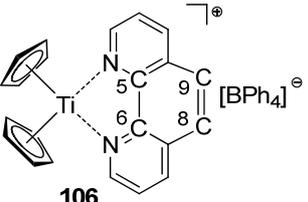


Abb. 3-80 ORTEP-Darstellung von **106** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–N1 2.219(3), Ti–N2 2.209(2), C5–C6 1.414(4), C8–C9 1.393(9), Ti–Ct1 2.0026(5), Ti–Ct2 2.1187(5), Ct1–Ti–Ct2 134.01(3), N1–Ti–N2 73.91(8), Ct1 = Schwerpunkt C13–C17, Ct2 = Schwerpunkt C18–C22.

In den drei Komplexen **104**, **105** und **106** ist das Titanzentrum aufgrund der jeweils gefundenen Ct–Ti–Ct- bzw. N–Ti–N-Winkel verzerrt tetraedrisch koordiniert. Darüber hinaus bewegen sich die Ti–N-Bindungslängen insgesamt im Rahmen von dativen Wechselwirkungen (2.20-2.44 Å).^[286, 287, 368] Der Vergleich der Halbpotenziale ($E_{1/2}$) der *N*-Heterocyclen (**52**: -2.10 V^[138, 139]; **54**: -2.15 V^[138, 139], **55**: -2.165 V^[137]) mit dem Halbpotenzial des Titanocen(III)fragments (-0.8 V^[103]) zeigt, dass eine π -Rückbindung von den Titanzentren auf die Chelatliganden nur sehr gering ausgeprägt ist. Dies wird zum einen durch die gefundenen Ti–N-Bindungslängen bestätigt, die eindeutig einer dativen Koordinationsbindung zuzuordnen sind. Zum anderen ist die zentrale C–C-Bindung zwischen den Pyridylringen in den freien Bipyridinen **52** und **54** im Vergleich zu den in **104** und **105** gefundenen C–C-Bindungslängen geringfügig verkürzt (s. Tab. 3-9). Bei einer starken π -Rückbindung vom Metall auf das Ligandsystem ist hier jedoch eine signifikante Bindungsverkürzung zu erwarten (vgl. Tab. 3-8 mit Tab. 3-9). Außerdem sind in den hier betrachteten d^1 -Systemen keine bzw. nur geringe Abknickwinkel ϕ zu beobachten, die in d^2 -Titanocenchelatkomplexen signifikant ausgebildet werden (s. Verbindung **98**). Aufgrund dessen wird in den hier diskutierten Titan(III)chelatkomplexen keine Singulettgeometrie im Sinne von Abbildung 3-56 erwartet. Eine vergleichende Übersicht von ausgesuchten Bindungslängen und -winkeln der Komplexe **104** bis **106** ist im Zusammenhang mit den Daten der freien Liganden **52**, **54** und **55** in der Tabelle 3-9 gegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3-9 Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel von **52**, **54**, **55**, **104**, **105** und **106**.

Verbindung	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel		
		Ct-Ti-Ct	N-Ti-N	ϕ
	C-C 1.488(3) ^[382]			
	C5-C6 1.479(4) ^a C25-C26 1.469(5) ^a	136.24(3) 133.65(3)	73.12(6) 72.28(1)	3.61(8)
	C-C 1.488(2) ^[369]			
	C5-C6 1.486(2)	136.48(3)	72.86(5)	4.01
	C5a-C6a 1.460(2) ^{a[383]} C5b-C6b 1.332(2) ^a			
	C5-C6 1.414(4) C8-C9 1.393(9)	134.01(3)	73.91(8)	2.06(6)

^a Es liegen zwei unabhängige Moleküle vor.

Aufgrund der Chelatfunktion der *N*-heterocyclischen Liganden in den Komplexen **104** bis **106** sind ausgeprägte Molekülionensignale des Kations im CI-Massenspektrum zu beobachten. So werden bei den Bipyridinkomplexen **104** und **105** neben den Signalen der kationischen Titanocenligandspezies (**104**: $m/z = 334$; **105**: $m/z = 362$) des Weiteren die protonierten Liganden [**52** + H]⁺ ($m/z = 157$) bzw. [**54** + H]⁺ ($m/z = 185$) sowie ein Fragment des Borats [BPh₂]⁺ ($m/z = 165$) und das Titanocenfragment [Cp₂Ti]⁺ ($m/z = 178$) gefunden (Abb. 3-81 und 3-82).

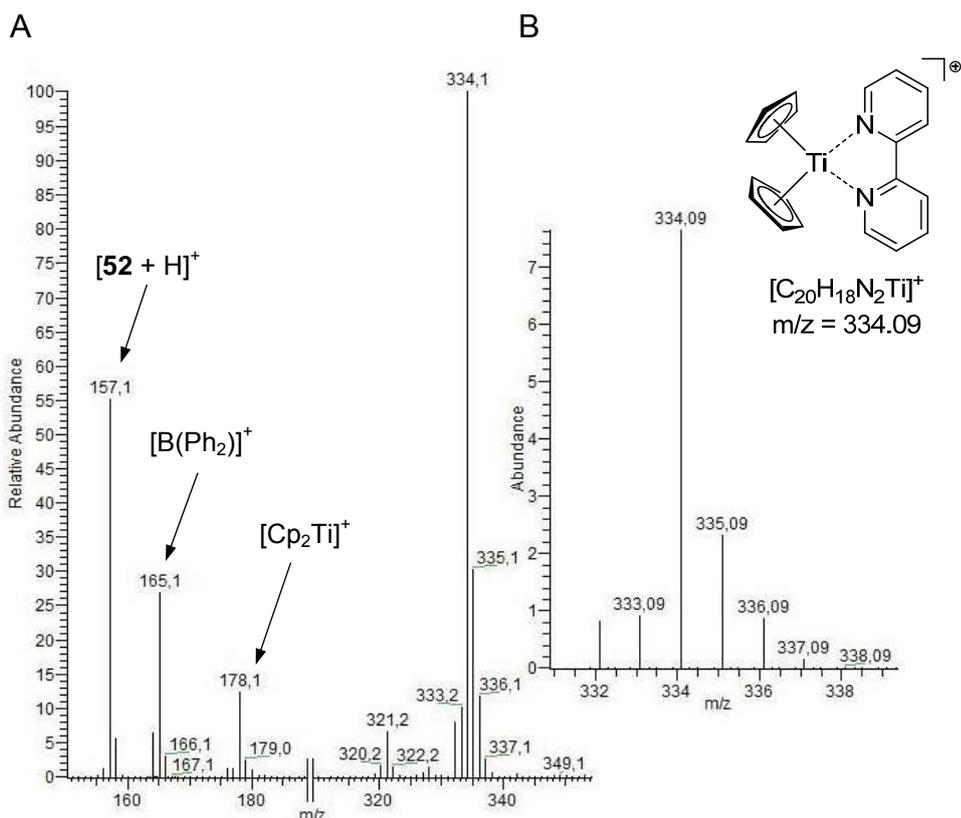


Abb. 3-81 A: Gefundenes CI-Massenspektrum des Komplexes **104**, B: Berechnetes Spektrum von **104**.

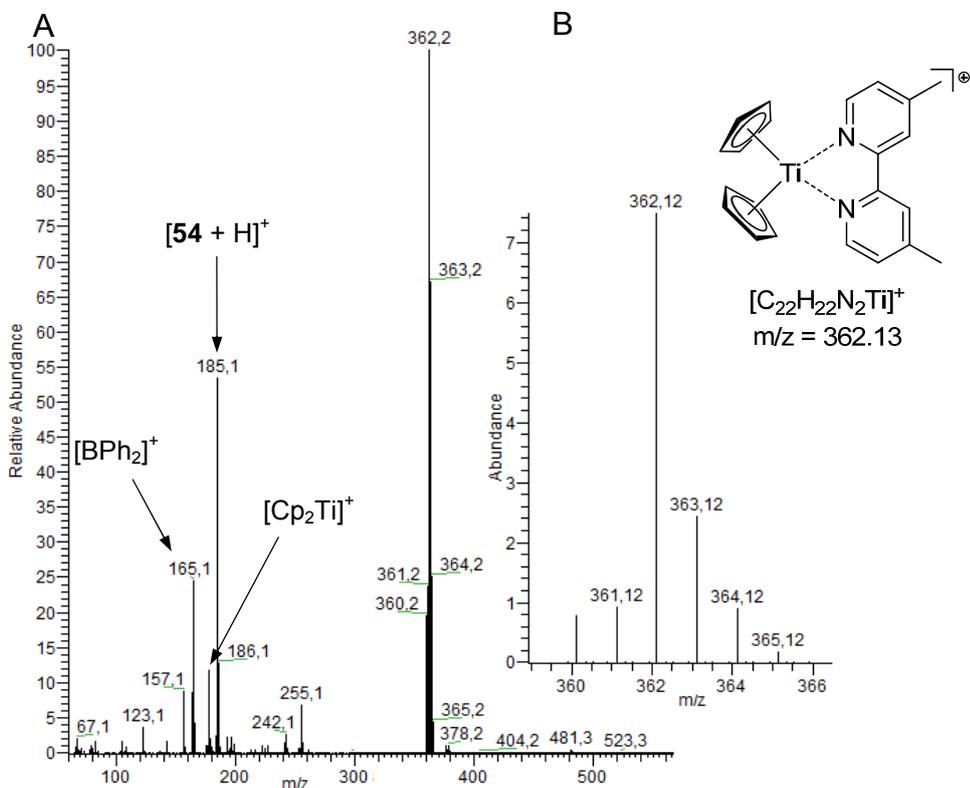


Abb. 3-82 A: Gefundenes CI-Massenspektrum des Komplexes **105**, B: berechnetes Spektrum von **105**.

Ergebnisse und Diskussion

Der Phenantrolinkomplex **106** zeigt, wie die oben bereits beschrieben, neben der kationischen Titanocenligandspezies ($m/z = 358$) ebenfalls protoniertes 1,10-Phenantrolin [**55** + H]⁺ ($m/z = 181$) sowie das Boratfragment [BPh₂]⁺ ($m/z = 165$) und das Titanocen [Cp₂Ti]⁺ ($m/z = 178$) (Abb. 3-83). Des Weiteren werden bei der Vermessung des Phenantrolinkomplexes **106** im Ionenstrom neben der Kationenspezies bei $m/z = 358$ zusätzlich Signale, die ein bzw. zwei höhere Masseinheiten aufweisen ($m/z = 359$ bzw. 360) detektiert. Diese verursachen für die kationische Titanocenligandspezies ($m/z = 358$) eine zum berechneten Spektrum abweichende Intensität der Signale in der Isotopenverteilung. Die mit höheren Masseinheiten gefundenen Spezies könnten daher auf einer teilweisen bzw. vollständigen Hydrierung der Doppelbindung im mittleren Sechsering des Phenantrolins (**55**) zurückzuführen sein.

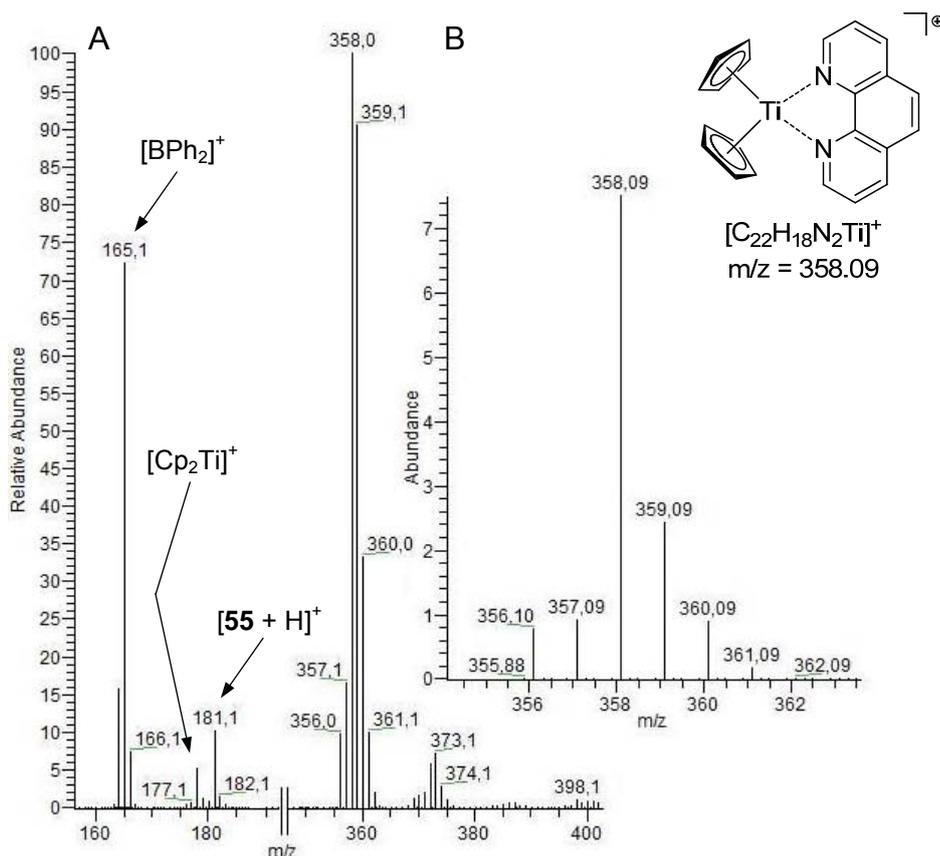


Abb. 3-83 A. Gefundenes CI-Massenspektrum des Komplexes **106**, B: Berechnetes Spektrum von **106**.

3.4 Reaktionen von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{TMS})_2)$ (**1**) mit Einelektronenoxidationsmitteln

Die Reaktionen des d^1 -Titanocens **18** mit verbrückenden, aromatischen *N*-Heterocyclen haben zeigt, dass im Gegensatz zu d^2 -Titanocenen andere molekulare Strukturen entstehen. Dies zeigt vor allem die Reaktion von 4,4'-Bipyridin (**10**) mit **18** bzw. mit **1** an. Die erste Reaktion führt zur Bildung des Koordinationspolymers **92**, währenddessen in der zweiten Reaktion das molekulare Quadrat **93** entsteht (s.o. Kap. 3.1.4.1).

Das Titanocen **18** kann, wie es *Jordan* und *Erker* zeigten, aus Bis(alkyl)titanocenkomplexen durch Oxidation mit dem Ferroceniumsalz $[\text{Fc}][\text{BPh}_4]$ oder Ammoniumsalzen synthetisiert werden (s.o. Kap. 3.1.4).^[35, 36] Statt des Einsatzes von Bis(alkyl)titanocenen kann auch der Acetylenkomplex **1** mit einem Trialkylammoniumboratsalz $[\text{HNR}_3][\text{BPh}_4]$ zur Reaktion gebracht werden, wie es *Rosenthal* 1996 zeigte.^[37] Das Proton des Ammoniumkations $[\text{HNR}_3]^+$ dient hierbei als Einelektronenoxidationsmittel und oxidiert das Titanocen von Titan(II) zum Titan(III). Eine hierzu fast gleiche Reaktionsführung verfolgten *Choukroun et al.* mit dem Einsatz eines Wasserboranadduktes (s. Kap. 2.1, Abb. 2-20).^[76]

Auf der Grundlage von *Jordan*, *Erker*, *Rosenthal* und *Choukroun* erfolgte die Reaktion der d^2 -Titanocenquelle **1** mit verschiedenen fluoridtragenden Ammoniumsalzen bzw. Einelektronenoxidationsmitteln in THF. Ziel dieser Umsetzungen war es Titanverbindungen der Oxidationsstufe drei gemäß der in Abbildung 3-84 schematisch gezeigten Reaktionssequenz zu erhalten. Diese neuen d^1 -Titanocene (**107**) sollten sich schließlich durch ihre verschiedenen Anionen voneinander unterscheiden.

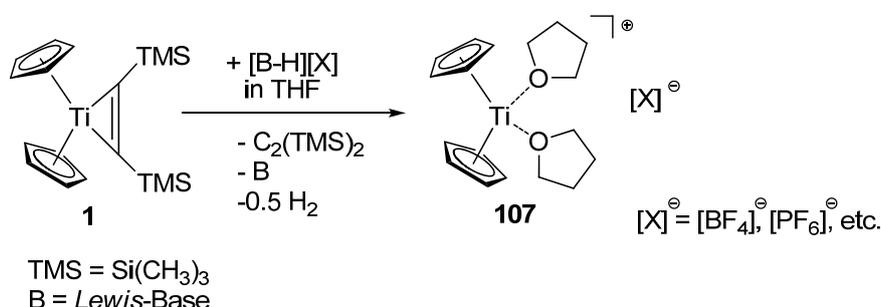


Abb. 3-84 Schematische Darstellung der Oxidation von **1**.

3.4.1 Reaktion des Acetylenkomplexes **1** mit $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (**108**)

In einer ersten Reaktion wurde das Ammoniumsalz **108** mit einer äquimolaren Menge des Acetylenkomplexes **1** in THF bei 60°C zur Reaktion gebracht (Abb. 3-85). Zu Beginn der Reaktion stiegen aus dem Reaktionsgemisch kleine Gasbläschen auf und das Reaktionsgemisch färbte sich grün. Nach 12 Stunden schied sich aus der Reaktionslösung das Reaktionsprodukt **109** in Form von grünen Kristallen ab. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 25% isoliert. Die Verbindung **109** zeigt unterhalb von 240°C keine Zersetzung.

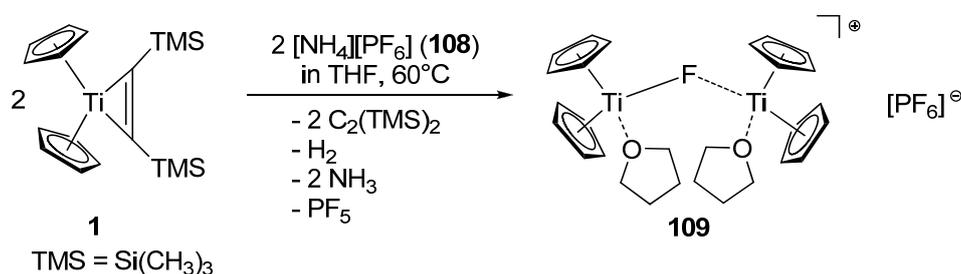


Abb. 3-85 Reaktion von **1** mit **108**.

Der dinukleare Komplex **109** ist paramagnetisch und wurde daher nicht NMR-spektroskopisch vermessen. Er kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2/c$ mit insgesamt vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **109** ist in Abbildung 3-86 gezeigt.

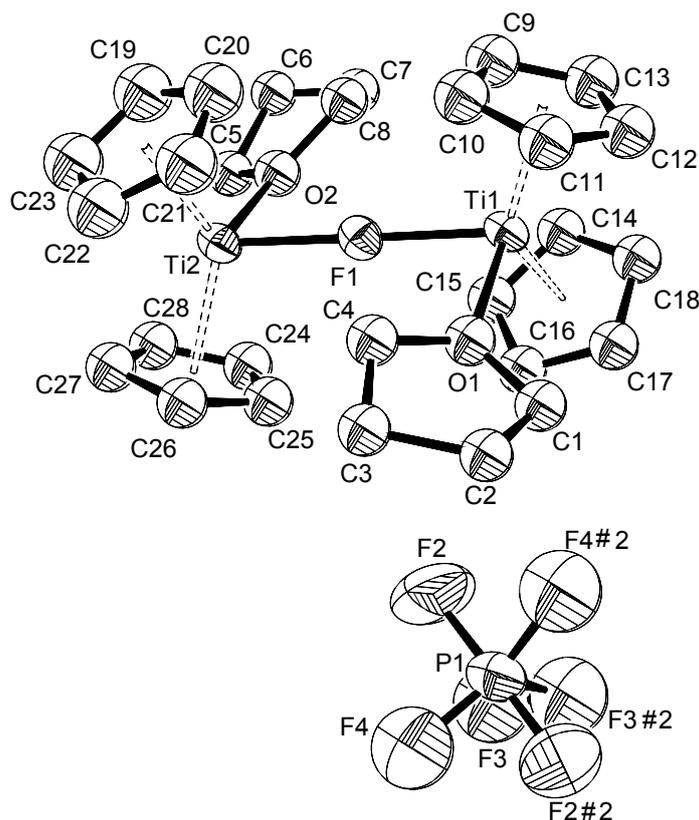


Abb. 3-86 ORTEP-Darstellung von **109** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 2.166(17), Ti1–F1 2.081(7), Ti2–F1 2.048(7), Ti2–O2 2.048(7), P–F2 1.551(9) P–F3 1.64(2), P–F4 1.55(3), P–F5 1.57(2), P–F6 1.58(2), P–F7 1.60(3), Ti1–Ct1 2.0822(18), Ti1–Ct2 2.0541(16), Ti2–Ct3 2.0527(5), Ti2–Ct4 2.0434(19), Ct1–Ti1–Ct2 132.49(8), Ct3–Ti2–Ct4 132.95(9), F1–Ti1–O1 81.9(5), F1–Ti2–O2 79.6(4), Ti1–F1–Ti2 179.5(4), Ct1 = Schwerpunkt C9–C13, Ct2 = Schwerpunkt C14–C18, Ct3 = C19–C23, Ct4 = Schwerpunkt C24–C28.

Die beiden Titanzentren der Verbindung **109** sind verzerrt tetraedrisch umgeben (Ti1: F1–Ti1–O1 81.9(5)°, Ct1–Ti1–Ct2 132.49(8)° bzw. Ti2: F1–Ti2–O2 79.6(4)°, Ct3–Ti2–Ct4 132.95(9)°). Die Ti–Ct- bzw. Ti–F- und Ti–O-Bindungslängen befinden sich im erwarteten Bereich für Titan(III)systeme.^[247, 286] So sind beispielsweise die in **109** gefundenen Ti–O-Bindungen mit 2.166(2) Å und 2.048(7) Å etwas kürzer als die im Edukttitanocen **18** gefundenen Ti–O-Bindungen (2.201(2) Å bzw. 2.226(2) Å). Interessanterweise ist der Bindungswinkel am verbrückenden Fluorid F1 linear (Ti1–F1–Ti2: 179.5(4)°). Als Quelle des verbrückenden Fluoridliganden F1 dient vermutlich ein [PF₆][–]-Ion. Das bei dieser Fluoridabstraktion entstehende PF₅ verbleibt gelöst in THF. Der Abstand zwischen den Titanzentren Ti1 und Ti2 beträgt 4.128(3) Å. Des Weiteren kann eine geringe O–F1-Wechselwirkung aus der Molekülstruktur entnommen werden, da die gefundenen O–F-Abstände (O1–F1 2.78(2) bzw. O2–F1 2.74(1) Å) kleiner sind als die Summe der *van-der-Waals*-

Ergebnisse und Diskussion

Radien von Fluor (1.50 - 1.60 Å^[89, 90]) und Sauerstoff (1.50 Å^[89, 90]). Die gefundenen Ti-F-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.065(7) Å deutlich länger als die in der Molekülstruktur gefundenen P-F-Bindungen ($\sigma = 1.582(2)$ Å).

Im CI-Massenspektrum zeigt die fluoridverbrückte, dinukleare Verbindung **109** verschiedene titanocenfluoridhaltige Fragmente. Diese sind anhand der berechneten Massenspektren und ihrer Isotopenverteilungsmuster zugeordnet worden (Abb. 3-87).

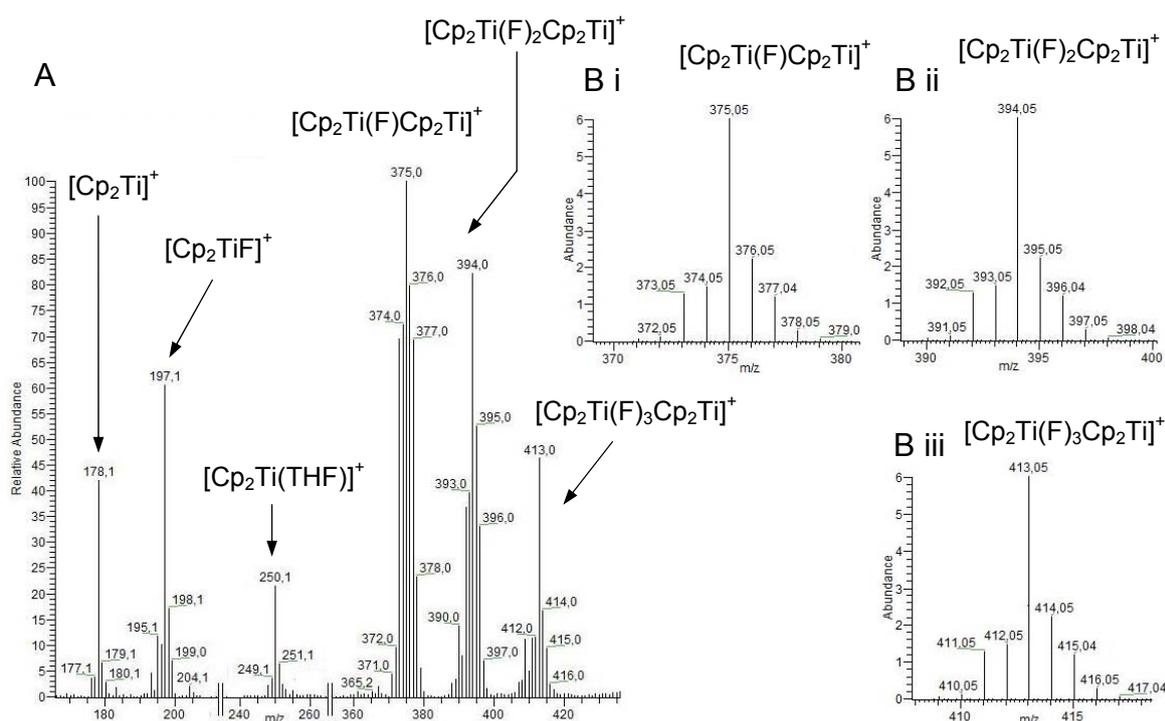


Abb. 3-87 A: Gefundenes CI-Massenspektrum des Komplexes **109**, B: Berechnete Fragmente i-iii.

3.4.2 Reaktion des Acetylenkomplexes **1** mit $[\text{HNEt}_3][\text{BF}_4]$ (**110**)

In einer zweiten Reaktion wurde das, aus der Reaktion von Tetrafluoroborsäure und Triethylamin, isolierte Triethylammoniumsalz $[\text{HNEt}_3][\text{BF}_4]$ **110** (Synthese s. Kap. 5) mit dem Acetylenkomplex **1** in THF bei 60°C umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 48 Stunden. Zu Beginn der Reaktion stiegen aus der Suspension kleine Gasbläschen auf und es bildete sich mit Fortschreiten der Reaktion eine grüne Lösung. Innerhalb der 48 stündigen Reaktionszeit kristallisierte das Produkt **111** in Form von grünen Nadeln aus und konnte in einer Ausbeute von 87% isoliert werden (Abb. 3-88).

Ergebnisse und Diskussion

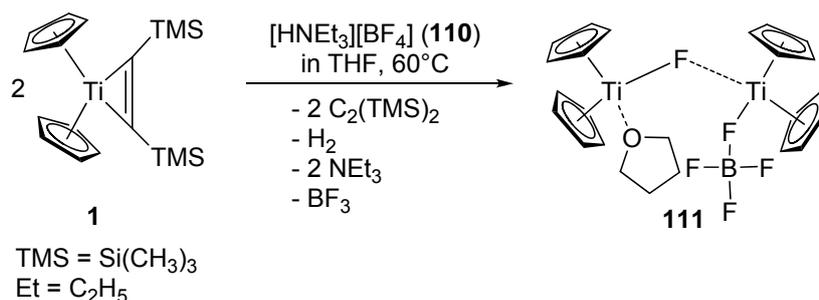


Abb. 3-88 Reaktion von **1** mit **110**.

Die fluoridverbrückte Verbindung **111** schmilzt bei 270°C unter Zersetzung und ist paramagnetisch. Der dinukleare Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei dinuklearen Komplexen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **111** ist in Abbildung 3-89 gezeigt.

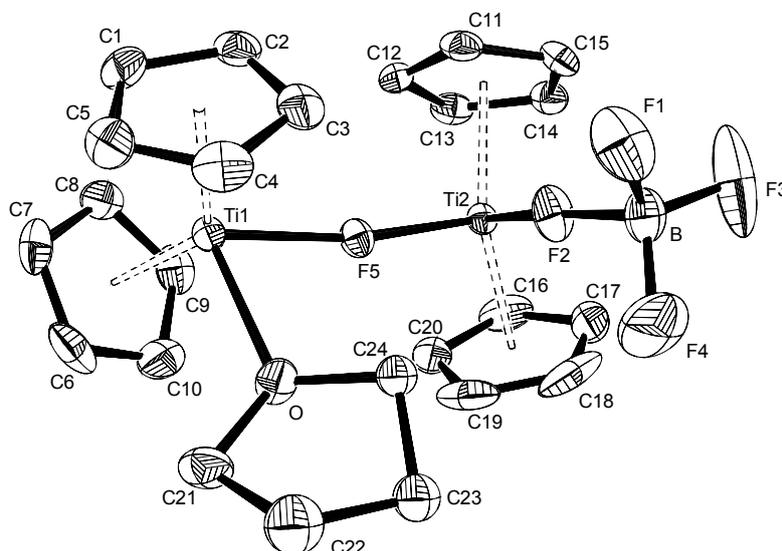


Abb. 3-89 ORTEP-Darstellung von **111** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O 2.0512(12), Ti1–F5 2.0512(12), Ti2–F5 2.0543(12), Ti2–F2 2.1536(14), B–F2 1.438(3), B–F1 1.365(3), B–F3 1.350(3), B–F4 1.378(4), Ti1–Ct1 2.0741(5), Ti1–Ct2 2.0756(5), Ti2–Ct3 2.0549(5), Ti2–Ct4 2.0703(5), Ct1–Ti1–Ct2 133.40(2), O–Ti1–F5 79.96(6), T1–F5–Ti2 167.88(8), F5–Ti2–F2 76.56(2), Ct3–Ti2–Ct4 134.37(2), Ct1 = Schwerpunkt C1–C5, Ct2 = Schwerpunkt C6–C10, Ct3 = Schwerpunkt C11–C15, Ct4 = Schwerpunkt C16–C20.

Als Quelle für das verbrückende Fluorid F5 in der Verbindung **111** dient wahrscheinlich [BF₄]⁻, welches nach Fluoridabstraktion als BF₃ in Lösung bleibt. Die Titanzentren Ti1 und Ti2 nehmen aufgrund der gefundenen Bindungswinkel eine verzerrt tetraedrische Koordination ein (Ti1: Ct1–Ti1–Ct2 133.40(2)° und O–Ti1–F5 79.96(6)°; Ti2: Ct3–Ti2–Ct4 134.37(2)° und F5–Ti2–F2 76.56(2)°). Für beide Titanzentren betragen die beobachteten Ti–Ct-Abstände durchschnittlich 2.069(2) Å.

Insgesamt befinden sich die Ct–Ti–Ct-Winkel mit durchschnittlich $133.89(2)^\circ$ im erwarteten Bereich für Titan(III)zentren.^[247, 286] Ebenfalls zeigt der durchschnittliche Ti–O-Bindungsabstand mit $2.051(1) \text{ \AA}$ eine im Vergleich zum Titanocen **18** kürzere Bindungslänge ($\varnothing = 2.214(2) \text{ \AA}$). Das zwischen die Titanzentren Ti1 und Ti2 verbrückend koordinierte Fluorid F5 offenbart einen Ti–F–Ti-Bindungswinkel von $167.88(8)^\circ$ und ist damit etwas kleiner als in der Verbindung **109** ($179.5(4)^\circ$). Dadurch ist der Ti–Ti-Abstand mit $4.083(8) \text{ \AA}$ etwas geringer als in der bereits oben diskutierten Verbindung **109** ($4.128(3) \text{ \AA}$). Des Weiteren sind die Ti1–F5- und Ti2–F5-Bindungen mit durchschnittlich $2.053(1) \text{ \AA}$ kürzer als die im Komplex **109** gefundenen Ti1–F2- und Ti2–F2-Bindungen ($2.081(7) \text{ \AA}$ bzw. $2.048(7) \text{ \AA}$) (s. Abb. 3-86). Auch sind die in der Verbindung **111** gefundenen B–F-Bindungslängen im Durchschnitt mit $1.383(3) \text{ \AA}$ insgesamt kürzer als die gefundenen Ti–F-Bindungen ($\varnothing = 2.065 \text{ \AA}$).

Im CI-Massenspektrum fragmentiert die dinukleare Verbindung **111** in ähnlicher Weise wie Verbindung **109** (vgl. Abb. 3-90 mit 3-87). Die Signale sind mit Hilfe der berechneten Isotopenverteilung für die Signale $m/z = 375, 394$ und 413 (s. Abb. 3-90) zugeordnet worden.

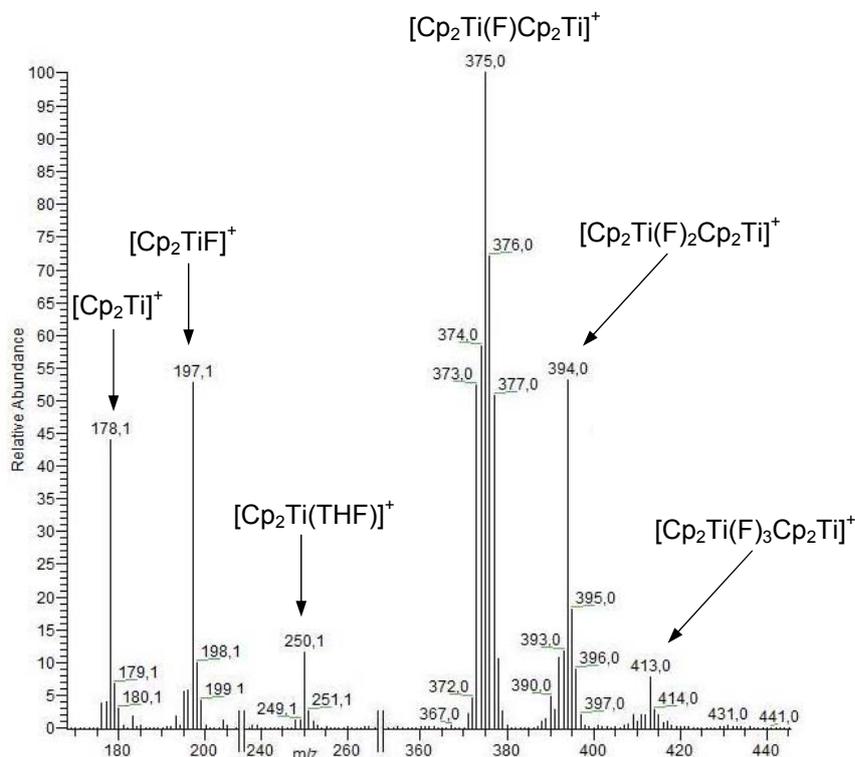


Abb. 3-90 Gefundenes CI-Massenspektrum des Komplexes **111**.

3.4.3 Reaktion des Acetylenkomplexes **1** mit $\text{K}[\text{BF}_4]$ (**112**)

Die Reaktion des Titanocens **18** mit einer äquimolaren Menge an Kaliumtetrafluoroborat $\text{K}[\text{BF}_4]$ (**112**) führte ebenfalls in THF bei 60°C innerhalb von drei Tagen zur Bildung von grünen Nadeln. Diese konnten in einer Ausbeute von 14% isoliert werden (Abb. 3-91).

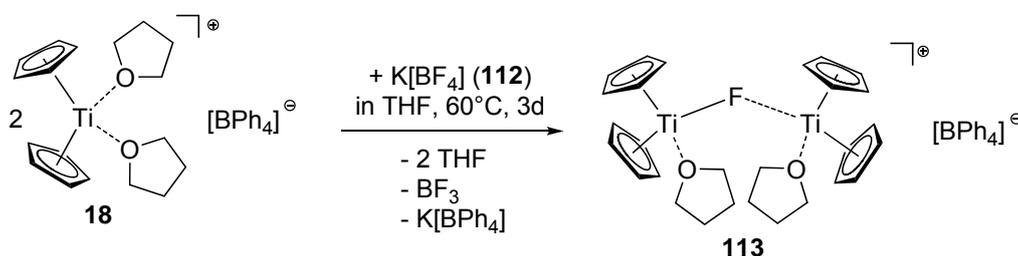


Abb. 3-91 Reaktion von **18** mit $\text{K}[\text{BF}_4]$ (**112**).

Die dinukleare Verbindung **113** zersetzt sich bei 140°C . Das paramagnetische Reaktionsprodukt **113** kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-92 gezeigt.

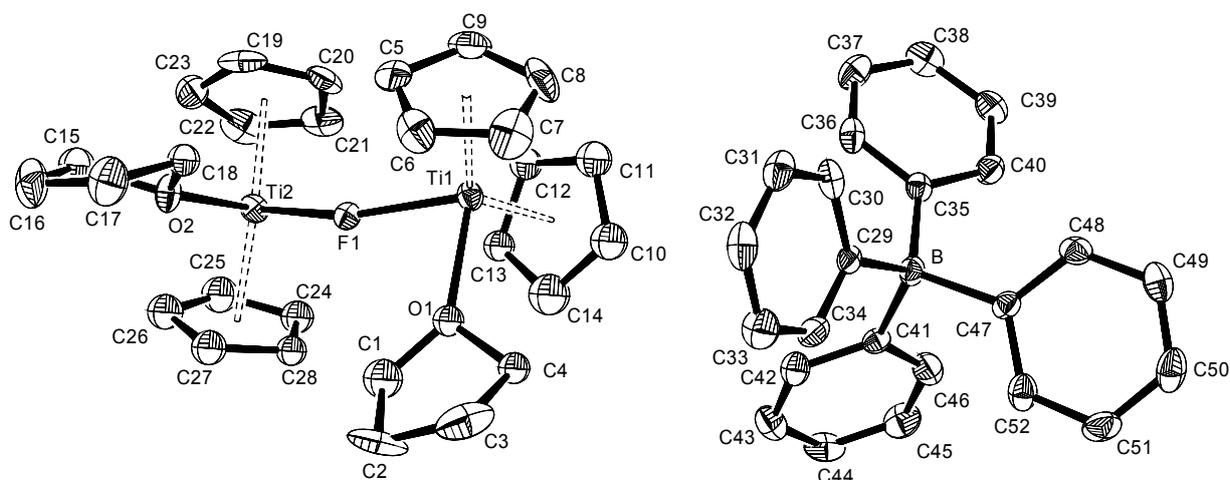


Abb. 3-92 ORTEP-Darstellung von **113** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–O1 2.230(5), Ti1–F1 2.0802(14), Ti2–F1 2.0766(12), Ti2–O2 2.1847(12), Ti1–Ct1 2.0741(5), Ti1–Ct2 2.0756(5), Ti2–Ct3 2.0549(5), Ti2–Ct4 2.0703(5), O1–Ti1–F1 81.25(13), T1–F1–Ti2 155.30(7), F1–Ti2–O2 82.55(5), Ct1–Ti1–Ct2 129.72(2), Ct3–Ti2–Ct4 133.38(3), Ct1 = Schwerpunkt C5–C9, Ct2 = Schwerpunkt C10–C14, Ct3 = Schwerpunkt C19–C23, Ct4 = Schwerpunkt C24–C28.

Das Kation der dinuklearen Titanocenverbindung **113** zeigt das gleiche Strukturmotiv wie beim Komplex **109** (s. Abb. 3-86).

Wie bereits bei den bereits oben diskutierten Titan(III)-verbindungen sind die Titanzentren Ti1 und Ti2 in **113** verzerrt tetraedrisch koordiniert (Ti1: Ct1–Ti1–Ct2 129.72(2)° und O1–Ti1–F1 81.25(13)° bzw. Ti2: Ct3–Ti2–Ct4 133.38(3)° und F1–Ti2–O2 82.55(5)°). Die Ti–Ct-Abstände bzw. Ti–F- und Ti–O-Abstände liegen im Bereich der vorher diskutierten Titan(III)-verbindungen **18**, **109**, **111** (s.o.) und der literaturbekannten d¹-Titanocensysteme.^[247, 286] Der Bindungswinkel über den verbrückenden Fluoridliganden F1 mit 155.30(7)° ist noch geringer als in den Molekülstrukturen von **109** (179.5(4)°) und **111** (166.88(8)°). Als Fluoridquelle für das Brückenatom F5 dient das [BF₄][–] aus K[BF₄] (**112**). Das bei dieser Fluoridabstraktion entstehende BF₃ bleibt in THF gelöst zurück. Der Ti–Ti-Abstand in **113** beträgt 4.061(6) Å und ist damit noch etwas kürzer als in **109** (4.128(3) Å) und **111** (4.083(8) Å).

Im CI-Massenspektrum zeigt die Verbindung **113** das schon zuvor bei den Massenspektren der fluoridverbrückten Verbindungen **109** und **111** bekannte Signal m/z = 375. Darüber hinaus wird zusätzlich noch das Signal bei m/z = 570 beobachtet, welches im Gegensatz zu den bereits oben gezeigten Spektren von **109**

und **111** (Abb. 3-87 und 3-90) nicht beobachtet wird. Aufgrund des Vergleichs der gefundenen und berechneten Isotopenverteilung wird dem Fragment bei $m/z = 570$ die Summenformel $[\text{C}_{30}\text{H}_{28}(\text{F})_2\text{Ti}_3]^+$ zugeordnet (Abb. 3-93).

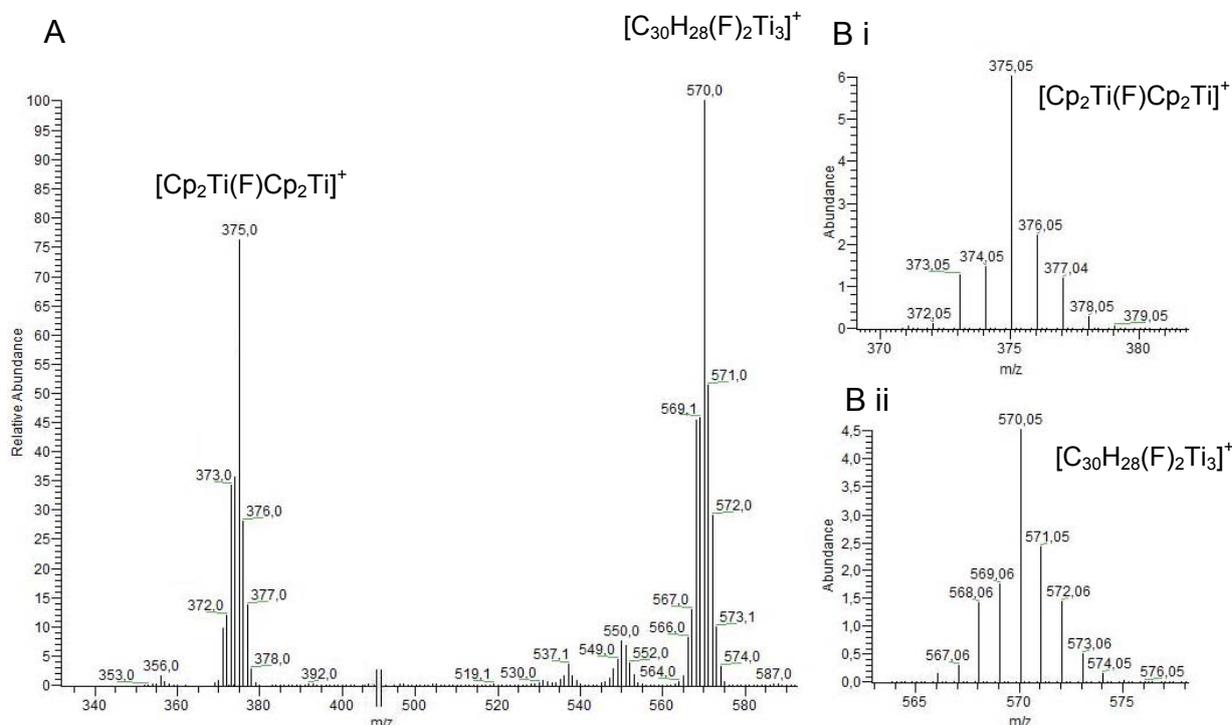


Abb. 3-93 A: Gefundenes CI-Massenspektrum der Verbindung **113**, B: Berechnete Fragmente i und ii.

3.4.4 Reaktion des Acetylenkomplexes **1** mit $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ (**114**)

In einer weiteren Oxidationsreaktion erfolgte die Umsetzung des Acetylenkomplexes **1** mit einer äquimolaren Menge des Ferroceniumsalses $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ (**114**) in THF bei 60°C . Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führte zur Isolierung eines grünen, amorphen Pulvers. Das erhaltene Reaktionsprodukt zersetzt sich bei 140°C und ist paramagnetisch. Aufgrund der zu den fluoridverbrückten Verbindungen **109**, **111** und **113** sehr ähnlichen Fragmentierung im CI-Massenspektrum kann hier ebenfalls von einer fluoridverbrückten Titanocenverbindung ausgegangen werden. Die im Massenspektrum gefundenen Signale sind mit Hilfe von berechneten Isotopenverteilungsmustern für die gefundenen Fragmente zugeordnet worden (Abb. 3-94).

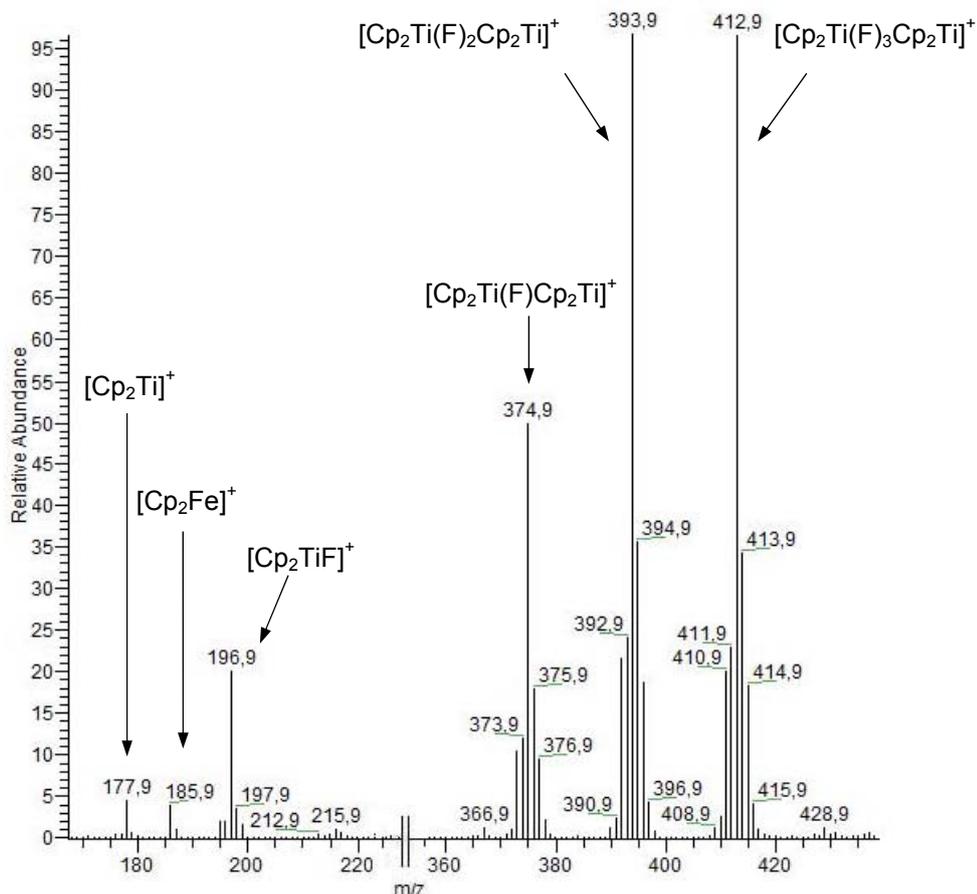


Abb. 3-94 Gefundenes CI-Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus der Oxidation von **1** mit **114**.

Aufgrund der gefundenen Fragmentierung im CI-Massenspektrum, die der Verbindung **111** sehr ähnlich ist, wird dem erhaltenen Reaktionsprodukt die gleiche Struktur zugeschrieben (s. Abb. 3-89). Damit kann die Oxidation des Acetylenkomplexes **1** mit dem Ferroceniumsalsz $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ (**114**) gemäß der in Abbildung 3-95 gezeigten Reaktion formuliert werden.

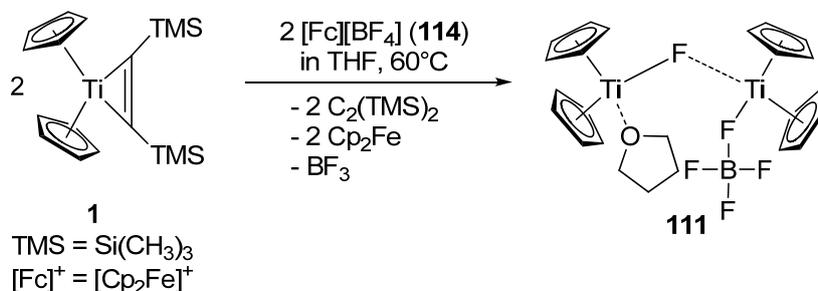


Abb. 3-95 Oxidation von **1** mit $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ (**114**).

3.4.5 Reaktion des Acetylenkomplexes **1** mit $[\text{HNEt}_3]_2[\text{TiF}_6]$ (**115**)

Des Weiteren wurde der Acetylenkomplex **1** in einer äquimolaren Reaktion mit $[\text{HNEt}_3]_2[\text{TiF}_6]$ **115** (Synthese s. Kap. 5) bei 60°C in THF umgesetzt. Es bildete sich nach kurzer Zeit ein gelbes Reaktionsgemisch, aus dem nach 5 Tagen gelbe, luft- und feuchtigkeitsstabile Kristalle in einer Ausbeute von 70% erhalten wurden. Diese Kristalle zersetzten sich zwischen 259°C und 261°C. Die röntgenographische Analyse sowie die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Experimente zeigen eindeutig auf die Bildung von Titanocendifluorid **116** (Abb. 3-96).

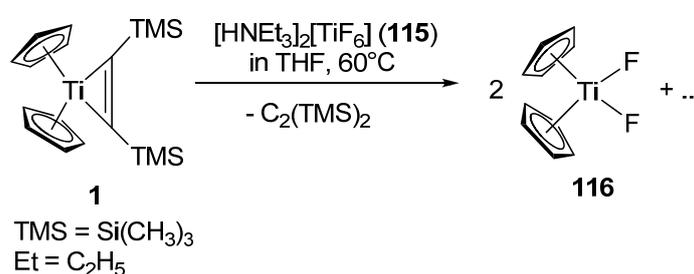


Abb. 3-96 Bildung von Cp_2TiF_2 **116** aus der Reaktion von **1** mit $[\text{HNEt}_3]_2[\text{TiF}_6]$ **115**.

Der genaue Bildungsmechanismus aus der Reaktion von **1** mit der Titan(IV)verbindung **115** zum Titanocen(IV)difluorid (Cp_2TiF_2) (**116**) ist unbekannt. Aus der in Abbildung 3-96 gezeigten Reaktion konnten darüber hinaus keine weiteren Produkte isoliert werden, die einen Aufschluss über den Verlauf der Reaktion geben könnten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass sich nur $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{IV})\text{F}_2$ gebildet hat ($^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta = \text{s}$, 3.51 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 67.81$ ppm). Eine mögliche zweifache Oxidation des Acetylenkomplexes **1** durch das Ammoniumsalz **115** zur Titan(IV)verbindung ist eher unwahrscheinlich, da erstens dies weder von *Rosenthal*^[37], *Jordan*^[35] und *Erker*^[36] noch von *Choukroun*^[76], die sich solchen Reaktionen bedienen, beobachtet bzw. berichtet wurde. Zweitens ist in oben bereits beschriebenen, ähnlichen Reaktionen, von **1** mit den Oxidationsmitteln **108**, **110**, **112** und **114** die Bildung von Titan(IV)verbindungen ebenfalls nicht beobachtet (s. Abb. 3-85, 3-88, 3-91 und 3-95).

Das Difluorid **116** kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe *Fmm2* mit vier Molekülen pro Elementarzelle und zeigt eine starke Fehlordnung bei den Cyclopentadienylingen. Die Molekülstruktur **116** ist in Abbildung 3-97 gezeigt.

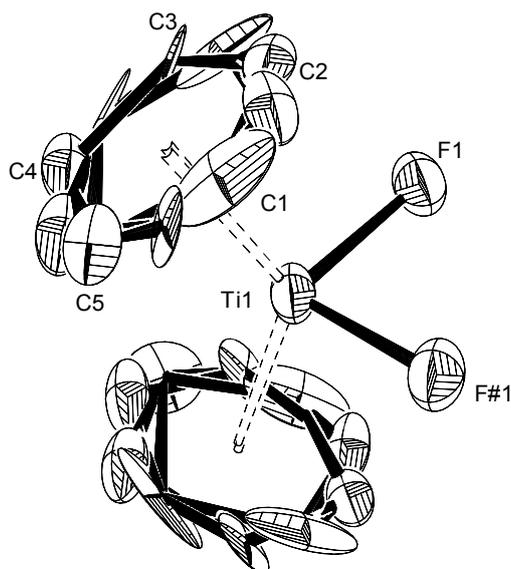


Abb. 3-97 ORTEP-Darstellung von **116** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti–F 1.871(3), Ti–Ct 2.0814(7), Ct–Ti–Ct 130.92(4), F–Ti–F#1 95.80(2), Ct = Schwerpunkt C1–C5, Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1: $-x, -y, z$.

Das Titanzentrum in **116** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Ct–Ti–Ct 130.92(4) bzw. F–Ti–F 95.8(2)°). Die Ti–F- und Ti–Ct-Abstände mit 1.871(3) Å bzw. 2.0814(7) Å liegen im Bereich für Titan(IV)-verbindungen.^[247, 286] Ein Vergleich von **116** mit dem permethylierten Titanocendifluorid ($\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$) zeigt die erwartete Ähnlichkeit hinsichtlich der Bindungsabstände. (Ti–F: 2.094(1) Å; Ti–Ct: 2.045(3) Å). Aufgrund des sterisch anspruchsvollen methylierten Cyclopentadienylliganden ist der Ct–Ti–Ct-Winkel mit 135.80(6)° in $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ größer als in **116** (130.92(4)°). Der gefundene F–Ti–F-Winkel ist dementsprechend mit 71.15(5)° kleiner (**116**: 95.80(2)°).^[384]

Ein bei dieser Umsetzung völlig gegensätzlicher Verlauf erfolgt bei der Reaktion des Hexafluorotitanats **115** mit der dreifachen molaren Menge des Acetylenkomplexes **1** in THF bei 60°C. Beim Einsatz dieser molaren Verhältnisse bildet sich zuerst eine grüne Reaktionslösung, aus der kleine Gasbläschen aufsteigen. Nach fortgeschrittener Reaktionszeit liegt ein blaues Reaktionsgemisch vor. Aus diesem scheidet sich der vierkernige Komplex **117** nach Überschichten mit Cyclohexan in Form von blauen Kristallen an der Gefäßwandung ab. Das Reaktionsprodukt wurde in Ausbeuten von bis zu 53% isoliert (Abb. 3-98).

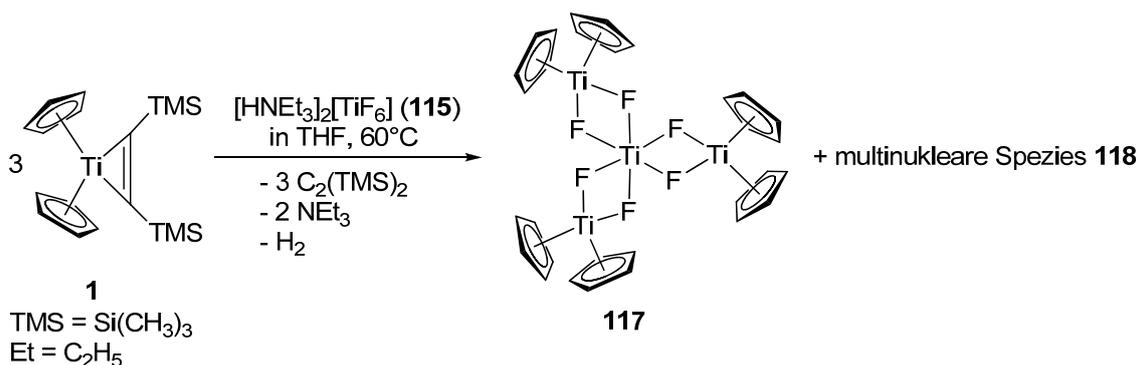


Abb. 3-98 Reaktion von **1** mit **115**.

Des Weiteren bildet sich die multinukleare, clusterartige Titanocenfluoridspezies **118** als Nebenprodukt. Sie wurde in Form von rotbraunen Kristallen isoliert. Die Verbindung **118** entsteht aber, unabhängig von der gewählten Größe des Reaktionsansatzes, nur in marginalen Ausbeuten (< 0.01 g).

Die vierkernige Titanverbindung **117** wird ebenfalls beim Umkristallisieren der dinuklearen Titanocene **109** und **111** in THF bei Siedehitze (67°C) und anschließendem Überschichten der erhaltenen grünen Lösung mit Cyclohexan isoliert. Das Nebenprodukt **118** wird während des Umkristallisierens allerdings nicht beobachtet.

Roesky beschrieb erstmals die Bildung des tetranuklearen Komplexes **117**, dessen Synthese vom Titanocendicarbonyl Cp₂Ti(CO)₂ (**28**) und Titanocendifluorid Cp₂TiF₂ (**116**) ausgeht.^[385] Über den genauen Syntheseverlauf trifft er keine Aussagen, aber es wird neben der Verbindung **117** noch die Bildung der Titan(III)spezies (Cp₂Ti(μ₂-F))₂ (**119**) in Form von grünen Kristallen beobachtet. Ebenso entsteht bei dieser Reaktion ein unlöslicher brauner Rückstand, der von Roesky nicht weiter charakterisiert wurde (Abb. 3-99).

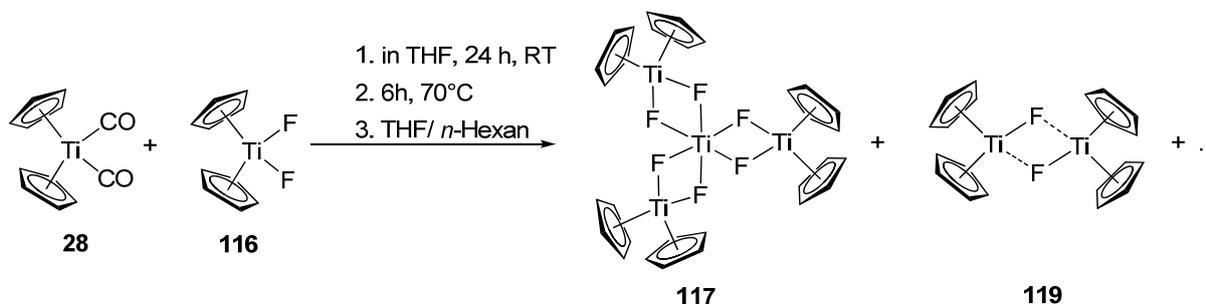


Abb. 3-99 Schematische Darstellung der Syntheseroute von Roesky et al.^[385]

Die Bildung eines braunen, schwerlöslichen Feststoffes sowie von $(\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-F}))_2$ (**119**), wie es *Roesky* beobachtete, konnte bei der Umsetzung von **1** mit **115** in nicht beobachtet werden. Die Arbeitsgruppe um *Roesky* war ebenso in der Lage zwei analog zu **117** aufgebaute, heteronukleare Verbindungen zu synthetisieren, die als zentrales Metallatom Aluminium^[385] oder Gallium^[386] tragen. Des Weiteren konnte er den Komplex **117** mit TMS-monosubstituierten Cyclopentadienylingen isolieren.^[386]

Die isolierte vierkernige Verbindung **117** zersetzt sich bei 230°C (Lit.^[385]: >310°C) und kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit einem Cyclohexanlösungsmittelmolekül pro asymmetrische Einheit. Insgesamt befindet sich die Verbindung **117** sechsmal in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-100 gezeigt.

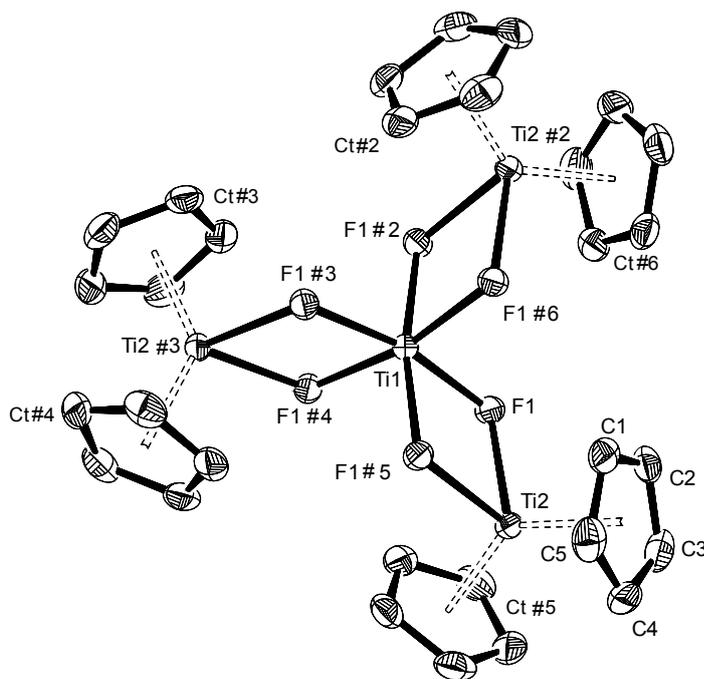


Abb. 3-100 ORTEP-Darstellung von **117** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–F 1.9893(10), Ti2–F 2.1058(11), Ti1–Ct 2.0566(1), F#1–Ti1–F#2 168.33(6), F#1–Ti1–F#3 95.56(4), F#2–Ti1–F#3 93.61(6), F#1–Ti1–F 95.56, F#2–Ti–F 76.34(6), F#3–Ti–F 95.56(4), F#1–Ti1–F#4 93.61(6), F#2–Ti1–F#4 95.56(4), F#1–Ti1–F#2 168.33(6), F#1–Ti1–F#3 95.56(4), F#2–Ti1–F#3 93.61(6), F#1–Ti1–F 95.56(4), F#2–Ti1–F 76.34(6), F#3–Ti1–F 95.56(4), F#1–Ti1–F#4 93.61(6), F#2–Ti1–F#4 95.56(4), F#3–Ti1–F#4 76.34(6), F–Ti1–F#4 168.33(6), F#1–Ti1–F#5 76.34(6), F#2–Ti1–F#5 95.56(4), F#3–Ti1–F#5 168.33(6), F–Ti1–F#5 93.61(6), F#4–Ti1–F#5 95.56(4), F–Ti2–F#2 71.44(6), Ti1–F–Ti2 106.11(5), Ct–Ti2–Ct#2 134.98(2), Ct = Schwerpunkt C1–C5, Ct#2 = Schwerpunkt C1#2–C5#2, Metall-Metall-Abstand Ti1–Ti2 3.2736(5), Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome #1 $-y+1, x-y-1, z$; #2 $-x+2, -x+y+1, -z+1/2$; #3 $-x+y+2, -x+1, z$; #4 $y+1, x-1, -z+1/2$; #5 $x-y, -y, -z+1/2$.

Die strukturellen Charakteristika der tetranuklearen Verbindung **117** entspricht hinsichtlich des gefundenen Ti–Ct-Abstandes mit 2.056(1) Å und des Ct–Ti–Ct-Bindungswinkels mit 134.98(2)° dem erwarteten Bereich.^[247, 286] Das zentrale Titanatom Ti1 in Verbindung **117** ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wie die aus der Molekülstruktur erhaltenen Bindungswinkel zeigen (Abb. 3-100; Ti1). Die Ti1–F-Bindungslängen sind mit 1.989(1) Å insgesamt kürzer als die Ti2–F-Bindungen mit 2.106(1) Å. Darüber hinaus sind die in den fluoridverbrückten Titanocenkomplexen durchschnittlich gefundenen Ti–F-Bindungen (**109**: 2.065(7) Å, **111**: 2.053(1) Å und **113**: (2.078(1) Å) länger als die Ti1–F-Bindungslänge in **117**. Im Gegensatz dazu ist die Ti2–F-Bindung in **117** mit 2.106(1) Å etwas länger als die Ti–F-Bindungen in **109**, **111** und **113**. Interessanterweise ist der Ti1–Ti2 Abstand in **117** mit 3.274(5) Å deutlich kürzer als der in den oben bereits gezeigten dinuklearen Verbindungen **109** (4.128(3) Å), **111** (4.083(8) Å) und **113** (4.061(6) Å). Dennoch kann eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung ausgeschlossen werden, da die Summe der *van-der-Waals*-Radien beider Titanatome geringer ist als der gefundene Metall-Metall-Abstand.^[89-91] Ebenso ist aus der Molekülstruktur erkennbar, das die [Cp₂TiF₂]-Einheiten das zentrale Titanatom in **117** propellerartig umgeben (Abb. 3-102).

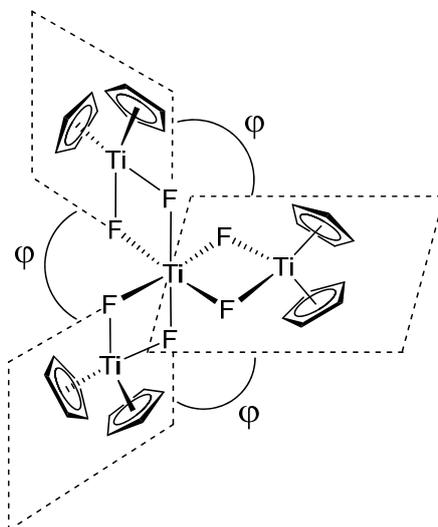


Abb. 3-102 Schematische Darstellung der propellerartigen Umgebung des zentralen Titanatoms mit [Cp₂TiF₂]-Einheiten in **117**.

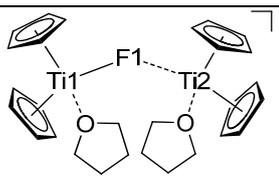
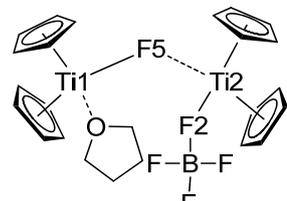
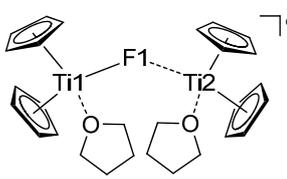
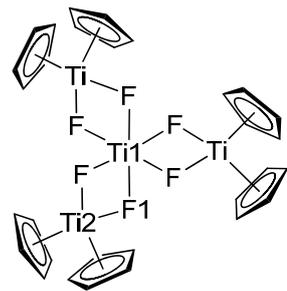
Die Ebenen werden jeweils von zwei Titanatomen und zwei Fluoridliganden aufgespannt. Die so konstruierten Flächen schließen einen Winkel φ ein und betragen 86.5°.

Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich mit literaturbekannten, fluoridverbrücken und dinuklearen Fulvalentitankomplexen zeigt, dass die in **117** durchschnittlich gefundenen Ti-F-Bindungen (2.048(1) Å) und Ti-Ti-Abstände (3.274(5) Å) sich in der gleichen Größenordnung bewegen.^[387] Ein sehr kurzer Ti-Ti-Abstand mit 2.989 Å wird im hydridverbrückten Fulvalentitankomplex von *Roesky* gefunden.^[388] Im Vergleich zu **117** bzw. den einfach fluoridverbrückten Titanocenverbindungen **109**, **111** und **113** sind die gefundenen Ti-Ti-Abstände in chloridverbrückten Fulvalentitankomplexen mit 3.638 Å bis 3.967 Å ähnlich.^[389-395]

Insgesamt unterscheidet sich der tetranukleare Komplex **117** hauptsächlich in den kürzeren Ti-F-Bindungen am zentralen Titanatom und den vergleichsweise geringeren Ti-Ti-Abstand von den dinuklearen Komplexen **109**, **111** und **113** (Tab. 3-10).

Tab. 3-10 Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel von **109**, **111**, **113** und **117**.

Verbindung	Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]
 <p style="text-align: center;">109</p>	Ti1-F1 2.081(7) Ti2-F1 2.048(7) Ti1-Ti2 4.128(3)	Ti1-F1-Ti2 179.5(4)
 <p style="text-align: center;">111</p>	Ti1-F5 2.0512(12) Ti2-F5 2.0543(12) Ti2-F2 2.1536(14) Ti1-Ti2 4.083(8)	Ti1-F5-Ti2 167.88(8) F5-Ti2-F2 76.56(2)
 <p style="text-align: center;">113</p>	Ti1-F1 2.0802(14) Ti2-F1 2.0766(12) Ti1-Ti2 4.061(6)	Ti1-F1-Ti2 155.30(7)
 <p style="text-align: center;">117</p>	Ti1-F1 1.9893 (10) Ti2-F1 2.1058(11) Ti1-Ti2 3.2736(5)	Ti1-F-Ti2 106.11(5) F#1-Ti1-F#2 168.33(6) F#1-Ti1-F 95.56(4) F#2-Ti-F 76.34(6) F-Ti1-F#5 93.61(6) F-Ti2-F#2 71.44(6)

Ergebnisse und Diskussion

Im CI-Massenspektrum wird für den vierkernigen Komplex **117** nur ein Molekülionenpeak $[\mathbf{117} + \text{H}]^+$ ($m/z = 697$) im hochauflösenden Modus gefunden. Die gefundenen Fragmente sind denen der oben bereits diskutierten, einfach fluoridverbrückten Komplexen **109**, **111** und **113** sehr ähnlich (Abb. 3-103).

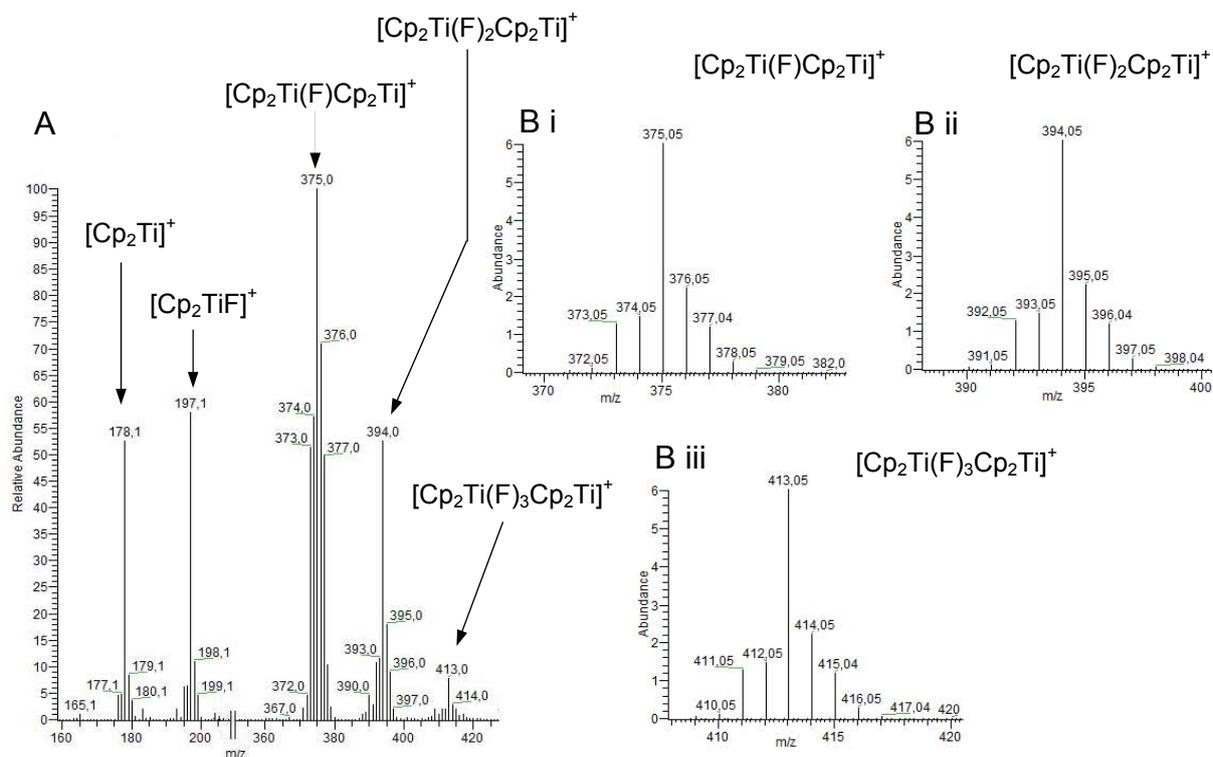


Abb. 3-103 A: Gefundenes CI-Massenspektrum von **117**, B: Berechnete Fragmente i-iii.

Insgesamt können für die Herstellung der vierkernigen Verbindung **117** vier Syntheserouten aufgezeigt werden. Die von Roesky bereits literaturbekannte Synthese^[385](i), sowie die Oxidation von **1** mit $[\text{HNEt}_3]_2[\text{TiF}_6]$ **115** (ii) und schließlich die Umkristallisation der dinuklearen Komplexe **109** und **111** in THF in der Siedehitze (iii und iv), die ihrerseits aus der Oxidation von **1** mit **108** bzw. **110** entstanden sind (Abb. 3-104).

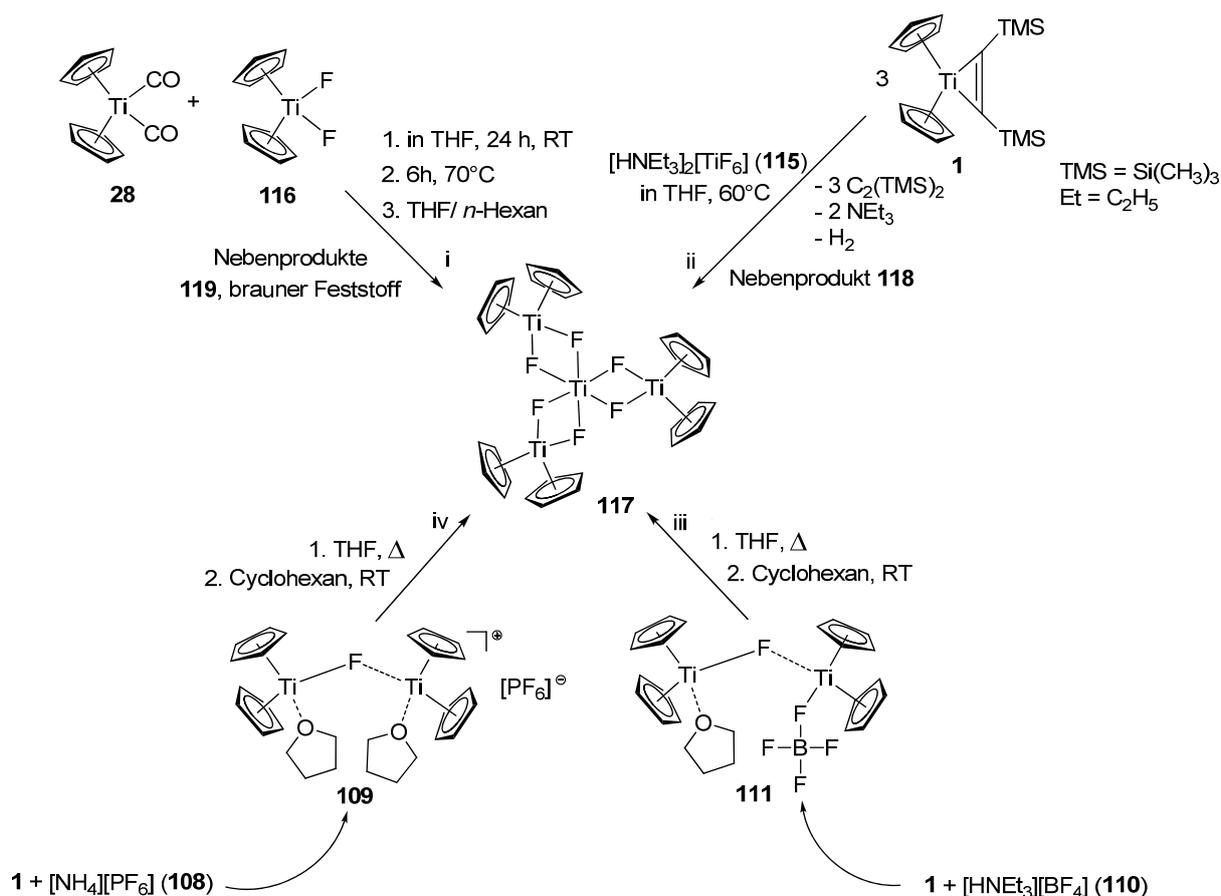


Abb. 3-104 Syntheseübersicht zur Herstellung von Komplex **117**.

Da durch Wärmezuführung aus den dinuklearen, fluoridverbrückten Verbindungen **109** und **111** der vierkernige Komplex **117** gebildet werden kann, können **109** und **111** als Zwischenprodukte betrachtet werden. Im Gegensatz dazu wurde die Bildung von **117** als Folge des Umkristallisierens von **113** in THF nicht beobachtet.

Der Vorteil, der neuen in Abbildung 3-104 gezeigten Synthesewege ii bis iv ist, dass bei ii nur das Nebenprodukt **118** entsteht und das in nur sehr geringen Mengen. Eine Nebenproduktbildung tritt bei den Synthesewegen iii und iv nicht auf, so dass vom ausschließlichen Aufbau von **117** ausgegangen werden kann.

Das isolierte Nebenprodukt **118** wurde ebenfalls röntgenographisch untersucht, allerdings waren die isolierten Kristalle von geringer Qualität, so dass der erhaltene Datensatz unzureichend für eine Diskussion der Bindungslängen und -winkeln ist. Die Molekülstruktur der multinuklearen Titanocenverbindung **118** ist in Abbildung 3-101 gezeigt.

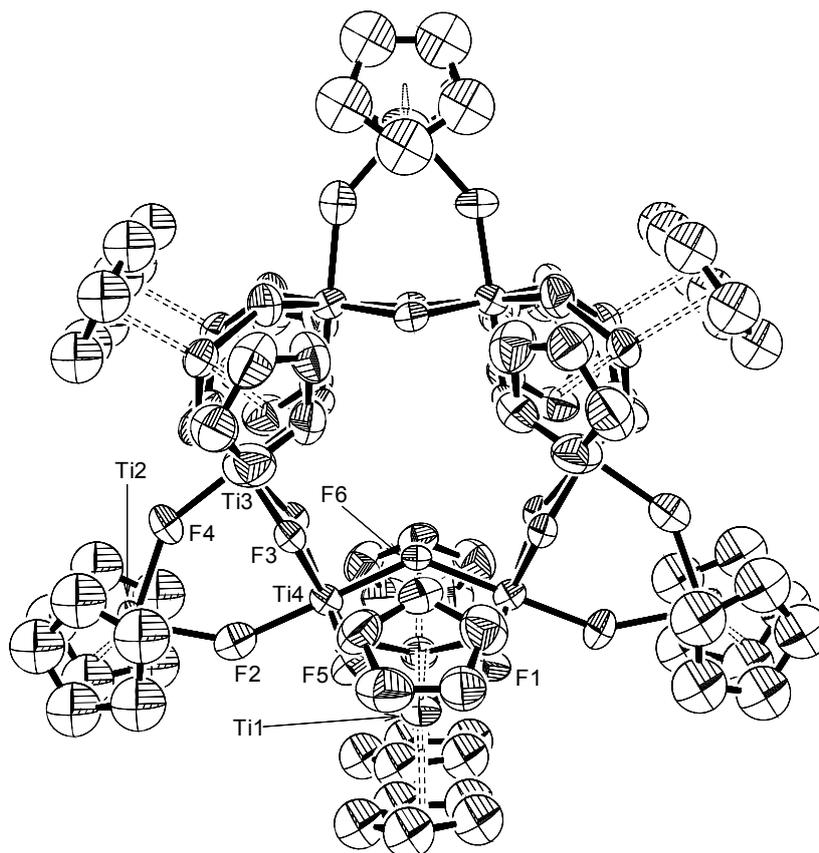


Abb. 3-101 ORTEP-Darstellung von **118** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle). Aufgrund des unzureichenden Datensatzes werden keine Bindungslängen und -winkel angegeben.

3.4.6 Diskussion der elektronischen Struktur von $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_3(\text{TiF}_6)]$ (**117**)

Die Oxidationsstufen der Titanzentren in den dinuklearen, fluoridverbrückten Verbindungen **109**, **111** und **113** können eindeutig Oxidationszahl (III) zu geordnet werden. Im Gegensatz dazu bestehen mehrere Optionen für den Komplex **117** verschiedene elektronische Zustände aufgrund von diversen Verteilungsmöglichkeiten der d-Elektronen im vierkernigen System zu formulieren.

Insgesamt befinden sich im Molekül **117** vier d-Elektronen. In der einfachsten formalen elektronischen Betrachtung besteht **117** ausschließlich aus vier d^1 -Titanzentren, so dass alle Titanatome in der Oxidationsstufe (III) beschrieben werden können. Der damit auftretende Paramagnetismus wurde in der Arbeit von *Roesky* anhand von ESR-Messungen bestätigt.^[385, 396] Isolierte Kristalle von **117** wurden ebenfalls ESR-spektroskopisch untersucht und deuten ebenso auf paramagnetische Eigenschaften hin (Abb. 3-105).

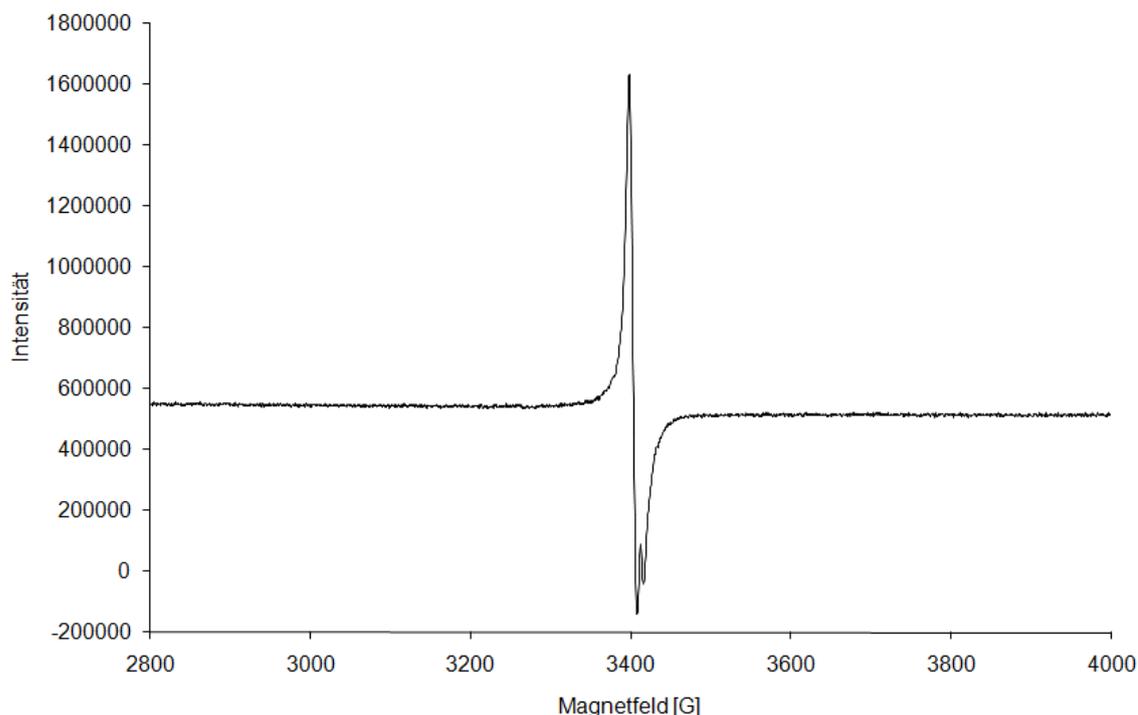


Abb. 3-105 X-Band-ESR-Spektrum von **117** bei 295 K in THF ($\nu = 9.4085$ GHz).

Neben dieser Betrachtungsweise von **117** in der alle Titanzentren homovalent (d^1 -Elektronenkonfiguration) sind (Abb. 3-106 **A**), gibt es noch drei weitere mögliche elektronische Beschreibungen. In ihnen tritt die Gemischtvalenz der Titanatome durch Umverteilung der vier d-Elektronen im System auf. In einer ersten Betrachtungsweise wird von der bevorzugten Bildung einer $Ti(IV)F_4$ - bzw. $[Ti(IV)F_6]^{2-}$ -Einheit ausgegangen (Abb. 3-106 **B**). Die restlichen Titanocenfragmente befinden sich dann zweimal in der Oxidationsstufe (III) und einmal in der Oxidationsstufe (II).

Eine weitere Möglichkeit der gemischtvalenten Beschreibung von **117** ist, dass neben einem zentralen $Ti(III)F_3$ -Fragment die umgebenden Titanoceneinheiten die formalen Oxidationsstufen (II), (III) und (IV) einnehmen (Abb. 3-106 **C**).

In der vierten Formulierung befindet sich im Zentrum von **117** formal ein $Ti(II)F_2$ -Fragment. Die restlichen Titanocenfragmente tragen dann zweimal die Oxidationszahl (III) und einmal (IV) (Abb. 3-106 **D**).

Ergebnisse und Diskussion

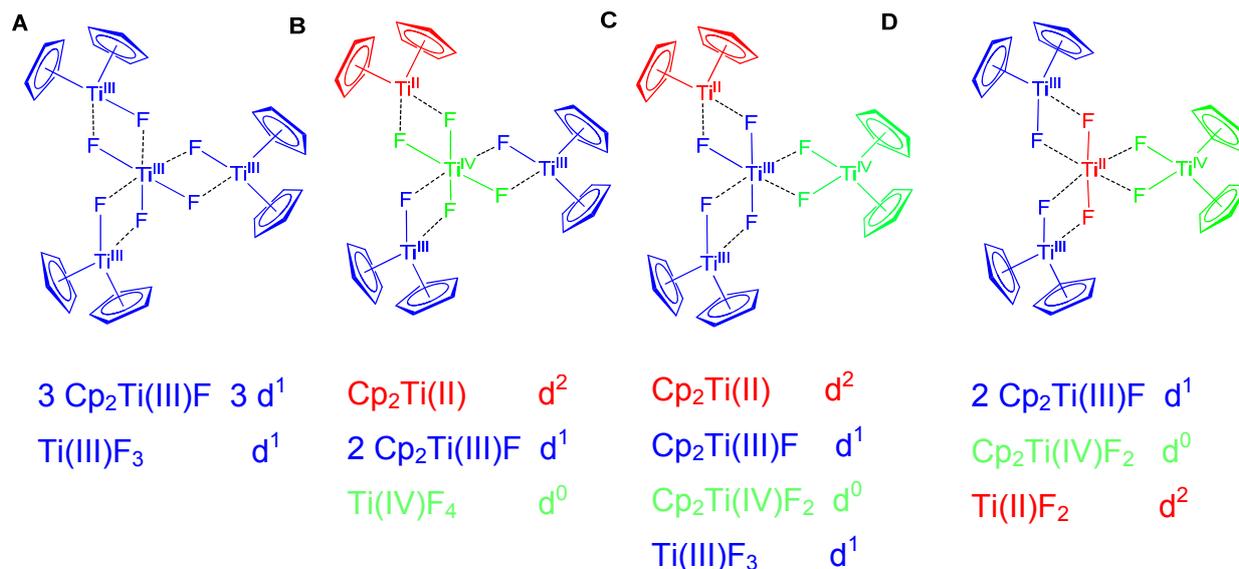


Abb. 3-106 Schematische Darstellung der gemischtvalenten Beschreibung von **117 A** bis **D**.

Die Gemischtvalenz der Verbindung **117** wurde durch spektroskopische Untersuchungen im UVIS/NIR-Bereich bestätigt. Für diese spektroskopische Untersuchung wurde eine 0.0126 mM THF-Lösung des Analyten hergestellt. Das erhaltene NIR-Spektrum zeigt bei einer Wellenlänge von 1116 nm eine *Intervalence-Charge-Transfer* (IVCT)-Bande. Die Absorptionsbanden zwischen 1633 und 2433 nm entstammen den Molekülschwingungen des THF-Lösungsmittels. (Abb. 3-107).

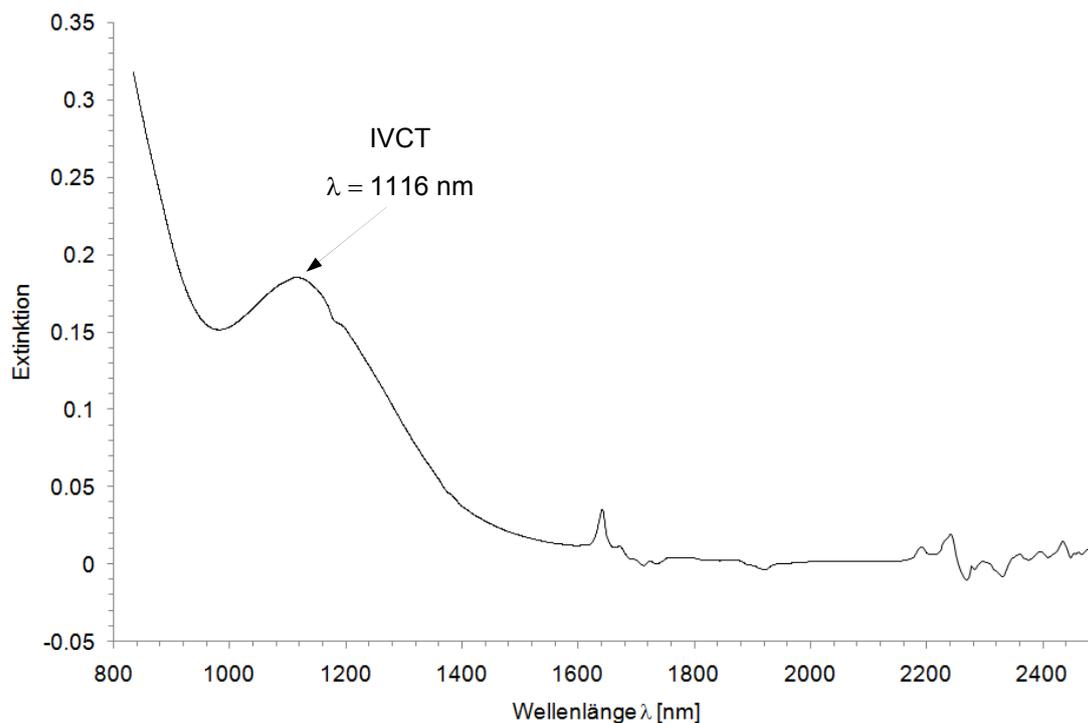


Abb. 3-107 NIR-Spektrum von **117**; in THF, 0.0126 mM, bei RT.

Da das System **117** vierkernig ist, kann über die in Kapitel 2.5 gezeigten Gleichungen 2-10^[33, 224] bzw. 2-11^[224] die elektronische Kopplungskonstante H_{AB} nicht berechnet werden. Sie gelten ausschließlich für zwei- bzw. dreikernige Systeme. Dennoch kann festgehalten werden, dass aufgrund der beobachteten IVCT-Bande im NIR-Spektrum eine relative Einordnung in die *Robin-Day*-Klassen II oder II/III möglich ist, da IVCT-Übergänge für beide Klassen charakteristisch sind.

3.4.7 Cyclovoltammetrische Untersuchung von $[(Cp_2Ti)_3(TiF_6)]$ (**117**)

Eine weitere Möglichkeit der Einordnung in die *Robin-Day*-Klassifizierung kann über die cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) erfolgen. Anhand der Differenz der Halbstufenpotenziale ($\Delta E_{1/2}$) ist es möglich den Potenzialbereich zu bestimmen, in dem die jeweilige gemischtvalente Spezies stabil ist. Die Komproportionierungskonstante K_C wird mittels der Gleichung 2-9 (s. Kap. 2.5) ($\ln K_C = -zF\Delta E_{1/2}/RT$) bestimmt.^[30, 126]

Mit der differentiellen Pulsvoltammetrie wurden bei Raumtemperatur die Redoxstufen von **117** bei einer Scanamplitude von 0.05 V bestimmt (Abb. 3-108). Dazu wurde unter Ausschluss von Luft und Sauerstoff eine 1 mM Lösung des im Leitelektrolyten gelösten tetranuklearen Komplexes hergestellt. Als Leitelektrolyt diente wiederum eine 0.1 M $[N(n-C_4H_{11})_4][PF_6]/$ Acetonitril-Lösung. Als Referenzelektrode kam eine *Haber-Luggin*-Dual-Elektrode zum Einsatz.^[235] Da das Potenzial der *Haber-Luggin*-Elektrode relativ zu anderen Referenzelektroden, wie SCE, NHE oder Ferrocenium/Ferrocen, aufgrund fehlender Bezugsmessungen unbekannt ist, können daher nur eingeschränkte Vergleiche mit anderen multinuklearen, gemischtvalenten Titanocenverbindungen gemacht werden.

Bei der Vorbereitung der Analytlösung von **117** wird eine sofortige Grünfärbung beobachtet, wenn die 0.1 M $[N(n-C_4H_{11})_4][PF_6]/$ Acetonitril-Leitelektrolytlösung zum Feststoff gegeben wird. Die Farbänderung bei Leitelektrolytzugabe könnte zum einen auf einen solvatochromen Effekt zurückzuführen sein. Zum anderen ist Acetonitril ebenfalls als stark koordinierendes Lösungsmittel bekannt^[89, 361], so dass auch eine Spaltung des vierkernigen Komplexes **117** in Betracht gezogen werden muss. Aufgrund dessen könnten die erhaltenen elektrochemischen Daten nicht dem Komplex **117**, sondern möglichen Titanocen-Fluorid-Acetonitril-Spezies zugeschrieben werden. Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten bei Scanraten von 0.01, 0.5 und 1 Volt pro Sekunde.

Ergebnisse und Diskussion

Innerhalb der differentiellen Pulsvoltammetrie können bei einer Scanamplitude von 0.05 V insgesamt drei Redoxstufen beobachtet werden (Abb. 3-108).

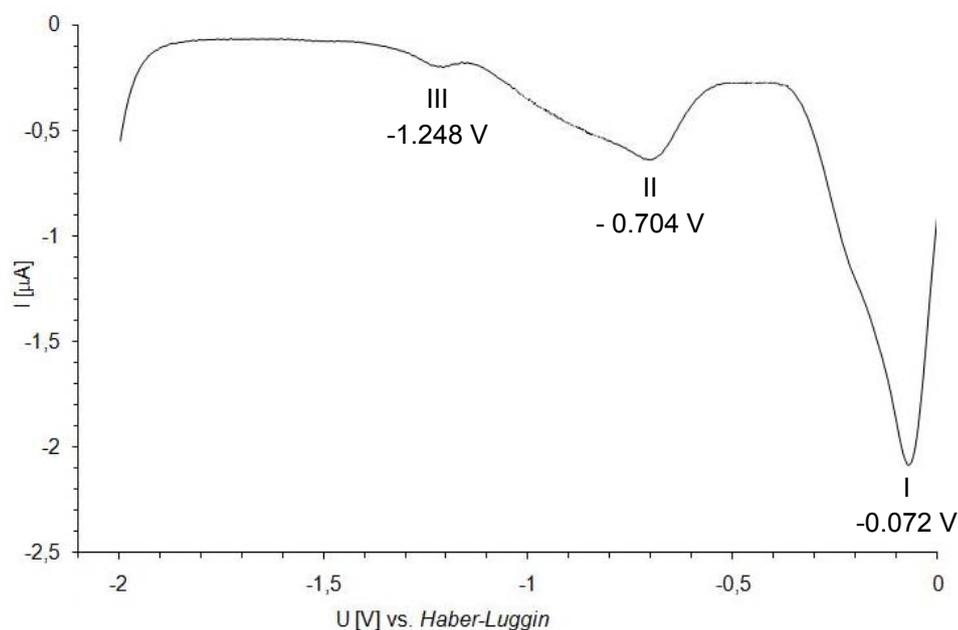


Abb. 3-108 Differentielles Pulsvoltammogramm von **117** bei einer Scanamplitude von 0.05 V. Aufnahme bei RT in einer 0.1 mM $[N(n\text{-C}_4\text{H}_{11})_4][\text{PF}_6]$ /Acetonitril-Lösung von **117**.

Im Cyclovoltammogramm werden die drei Redoxstufen ebenfalls wiedergefunden. Das bei einer Scanrate von 1.0 Volt pro Sekunde aufgenommene Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 3-109 gezeigt.

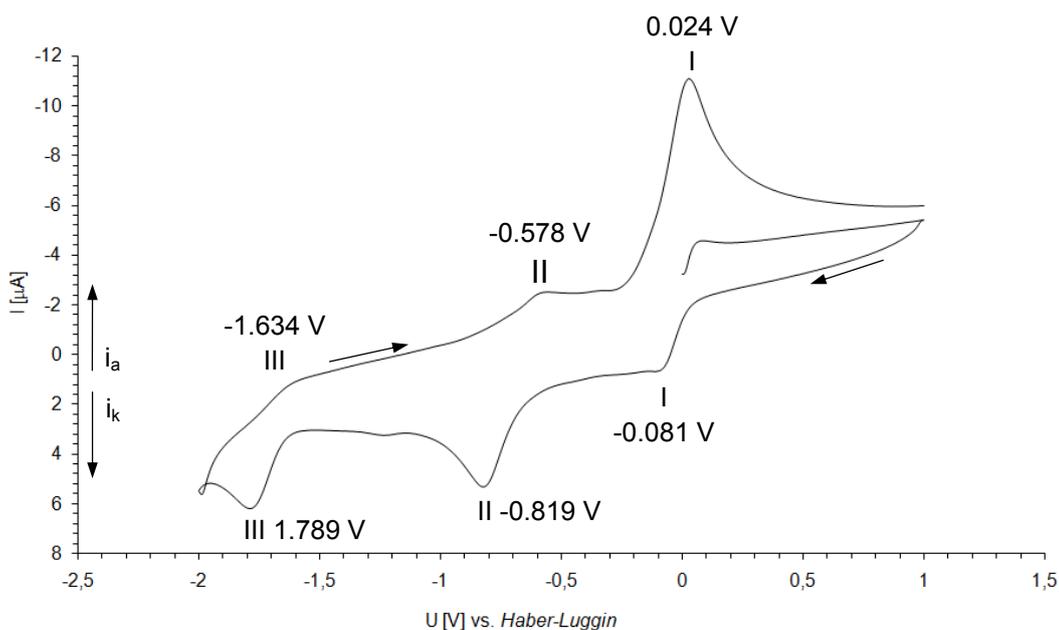


Abb. 3-109 Cyclovoltammogramm der Verbindung **117**; Scanrate 1.0 V/s, Aufnahme bei RT in einer 0.1 mM $[N(n\text{-C}_4\text{H}_{11})_4][\text{PF}_6]$ /Acetonitril-Lösung.

Ergebnisse und Diskussion

Die cyclovoltammetrische Messung von **117** erfolgte insgesamt bei Scanraten von 0.1, 0.5 und 1.0 V pro Sekunde. Die gefundenen anodischen und kathodischen Peakpotenziale (E_{pa} , E_{pk}), sowie die durch $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$ berechneten Halbstufenpotenziale bzw. durchschnittlichen Halbstufenpotenziale ($\bar{E}_{1/2}$) sind in der nachfolgenden Tabelle 3-11 zusammengefasst.

Tab. 3-11 Im Cyclovoltammogramm von **117** bei unterschiedlichen Scanraten beobachtete Peakpotenziale (E_{pa} , E_{pk}), sowie daraus berechnete $E_{1/2}$ und $\bar{E}_{1/2}$.

Scanrate [V/s]	I			II			III		
	E_{pa} [V]	E_{pk} [V]	$E_{1/2}$ [V]	E_{pa} [V]	E_{pk} [V]	$E_{1/2}$ [V]	E_{pa} [V]	E_{pk} [V]	$E_{1/2}$ [V]
0.01	0.011	-0.096	-0.043	-0.616	-0.799	-0.708	-1.629	-1.763	-1.696
0.5	-0.003	-0.122	-0.063	-0.642	-0.732	-0.687	-1.495	-1.709	-1.602
1.0	0.024	-0.081	-0.029	-0.578	-0.819	-0.699	-1.643	-1.789	-1.716
		$\bar{E}_{1/2} = -0.045$			$\bar{E}_{1/2} = -0.698$			$\bar{E}_{1/2} = -1.671$	

Bleibt die oben bereits erwähnte Möglichkeit der Spaltung von **117** durch das Lösungsmittel Acetonitril unbeachtet, dann können ausgehend vom neutralen Komplex **117** und den gefundenen durchschnittlichen Halbstufenpotenzialen ($\bar{E}_{1/2}$) drei Reduktionsvorgänge formuliert werden (Abb. 3-110).

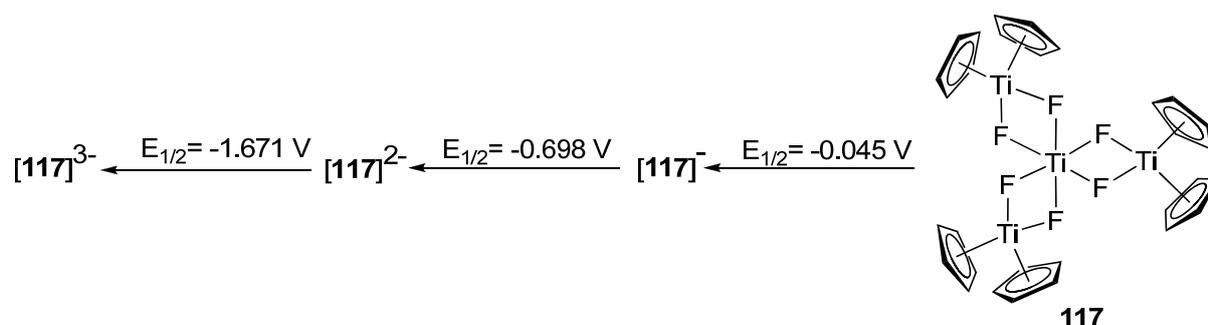


Abb. 3-110 Schematische Darstellung der Redoxstufen von **117**.

Da durch die cyclovoltammetrischen Untersuchungen nur Reduktions- aber keine Oxidationsvorgänge beobachtet worden sind, kann hinsichtlich der Gemischtvalenz der Neutralverbindung **117** aus den erhaltenen elektrochemischen Daten keine Aussage getroffen werden.

Anhand der Gleichung 2-9 ($\ln K_C = zF\Delta E_{1/2}/RT$) ist es möglich für die Redoxspezies $[117]^{-}$ und $[117]^{2-}$ die Komproportionierungskonstante K_C zu berechnen (Tab. 3-12).

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3-12 Komproportionierungskonstante K_C für die gemischtvalenten Zustände der Verbindung **117**.

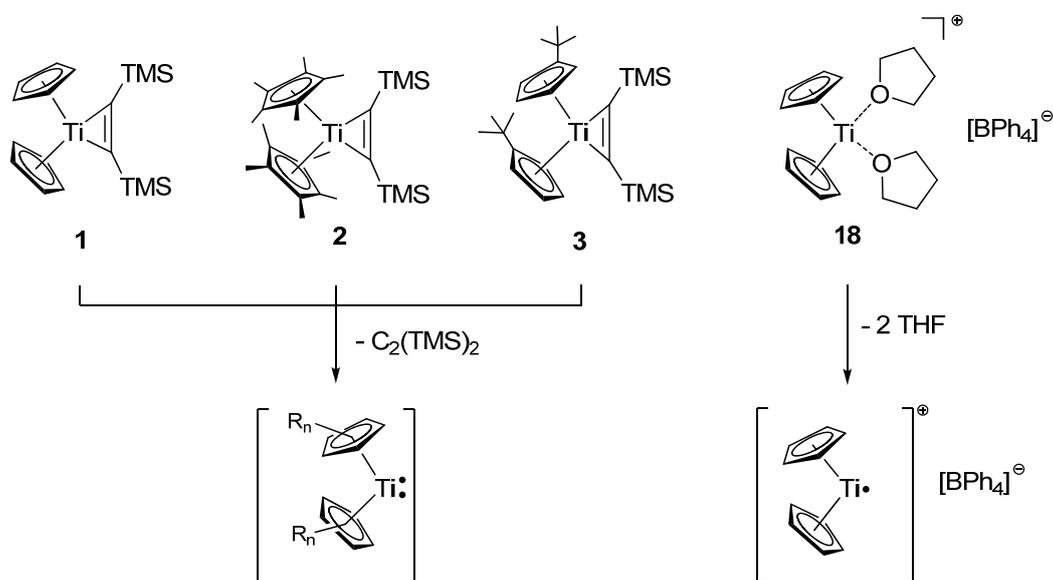
Verbindung	$\Delta E_{1/2}^a$	K_C^b
117	-	-
[117]⁻	-0.653	1.09×10^{11}
[117]²⁻	-0.973	2.80×10^{16}
[117]³⁻	-	-

^a Abstand zwischen zwei benachbarten Redoxwellen. Größe des Bereichs in dem die jeweilige Verbindung stabil ist. ^b Berechnet nach Gl. 2-9, $\ln K_C = -zF\Delta E_{1/2}/RT$.

Aus den erhaltenen spektroskopischen und elektrochemischen Daten kann insgesamt geschlossen werden, dass erstens der neutrale Komplex **117** aufgrund seiner IVCT-Bande im nahen Infrarotbereich gemischtvalent ist und daher entweder der *Robin-Day*-Klasse II oder II/III zugeordnet werden kann (s. Kapitel 2.5). Eine nähere Klassifizierung hinsichtlich der elektronischen Kopplungskonstante H_{AB} ist nicht möglich, da sich die von *Hush et al.*^[236-238, 240-244] entwickelten Gleichungen auf maximal trinukleare Systeme^[245, 246] beziehen. Zweitens sollten die reduzierten Spezies **[117]⁻** und **[117]²⁻** aufgrund der berechneten Konstante K_C ebenfalls als gemischtvalent betrachtet werden. Die Größe von K_C mit 1.09×10^{11} für **[117]⁻** und 2.80×10^{16} für **[117]²⁻** gestattet die Zuordnung beider Spezies in die *Robin-Day*-Klasse III. Damit sollten sie stabil gegenüber Disproportionierung sein und darüber hinaus theoretisch zu synthetisieren und zu isolieren.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die schon bekannten Reaktionsarten von *N*-Heterocyclen in der Koordinationssphäre von niedervalenten d^2 - und d^1 -Titanocenen weiterzuführen. Bei der Untersuchung dieser Reaktionen kamen unterschiedliche Titanocenvorläuferverbindungen (**1**, **2**, **3** und **18**) zum Einsatz, die unter Abspaltung des Acetylenliganden $C_2(TMS)_2$ bzw. der THF-Liganden die Titanocenfragmente der Oxidationsstufe zwei bzw. drei *in situ* freisetzen (Abb. 4-1).



TMS = Si(CH₃)₃
 Ph = C₆H₅
 R_n = H (n = 1 - 5) aus **1**
 = CH₃ (n = 1 - 5) aus **2**
 = *t*-Bu (n = 1); H (n = 2 - 5) aus **3**

Abb. 4-1 Eingesetzte niedervalente Titanocenvorläuferverbindungen und deren *in situ* gebildete Titanocenfragmente.

Als Liganden wurden verschiedene aromatische *N*-Heterocyclen eingesetzt, die in erster Linie verbrückend oder chelatisierend an Metallzentren koordinieren (Abb. 4-2).

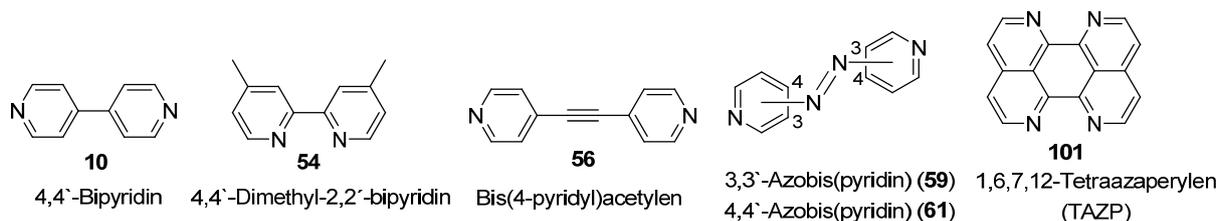


Abb. 4-2 Auswahl der eingesetzten *N*-heterocyclischen Liganden.

Die aus diesen Umsetzungen, meist multinuklear, erhaltenen titanorganischen Reaktionsprodukte konnten anhand von Einkristallröntgenstrukturanalyse, NMR- und IR-Spektroskopie, sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert und diskutiert werden.

Bei der Reaktion von 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) mit den Titanocenquellen **2** und **3** wird eine elektronisch induzierte *trans-cis*-Isomerisierung der Azoliganden beobachtet. Diese Isomerisierung führt zur Bildung der vierkernigen molekularen Quadrate **78** und **79**, die sich im Speziellen durch zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen für die Titanocenfragmente auszeichnen (Abb. 4-3). Diese Koordinationsseiten der Azoliganden im Komplex sind NMR-spektroskopisch unterscheidbar.

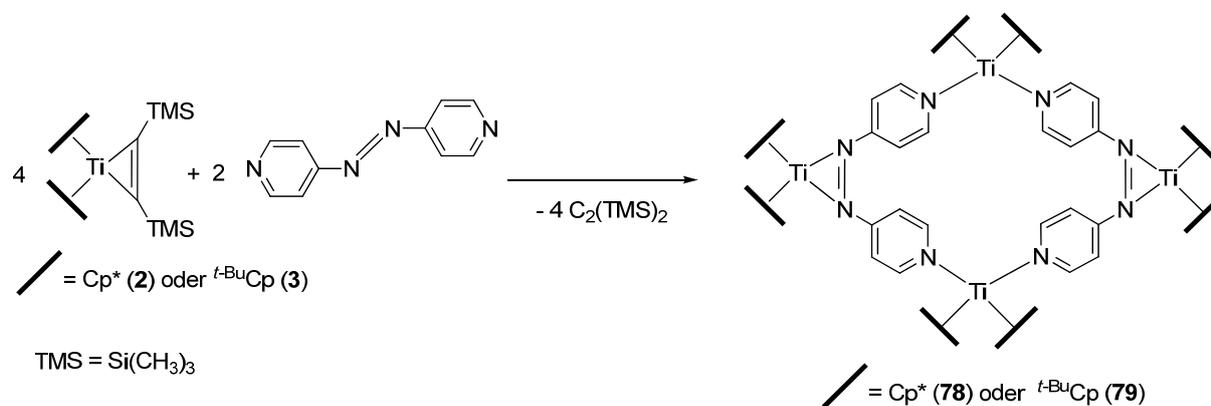


Abb. 4-3 Beispiele für die Bildung von molekularen Quadraten (**78** und **79**).

Die aus der Molekülstruktur erhaltenen Daten der Komplexe **78** und **79** belegen, dass eine intensive π -Rückbindung von den Titanocenfragmenten auf die Azoliganden erfolgt, die sich in einer starken Aufweitung der N-N-Bindungslängen äußert.

Zukünftig könnte die Isomerisierung, die bei der Bildung dieser molekularen Quadrate beobachtet wird, eine Möglichkeit eröffnen durch eine Umkehr der Isomerisierung die Größe des Polygons elektronisch zu steuern bzw. zu schalten. Des Weiteren könnte der Einsatz von unsymmetrisch substituierten Azoverbindungen aufgrund der bekannten Isomerisierung die Möglichkeit eröffnen molekulare Rechtecke zu synthetisieren. Dies könnte auf der einen Seite die Herstellung von Rechtecken in nur einem Reaktionsschritt erlauben, statt, wie häufig in der Literatur beschrieben, über zwei aufeinander folgende Synthesestufen. Auf der anderen Seite bieten die Azoliganden ebenfalls unterschiedliche Koordinationsumgebungen für die

Titanoceneinheiten an, was diese molekularen Strukturen grundlegend von anderen bekannten molekularen Rechtecken unterscheiden würde (Abb. 4-4).

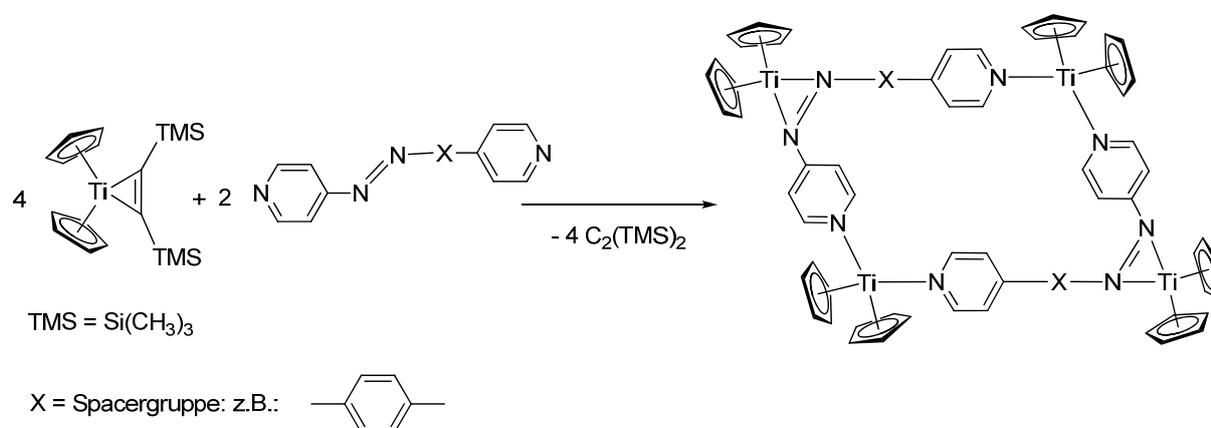


Abb. 4-4 Schematische Darstellung der Synthese von molekularen Rechtecken durch Isomerisierung von unsymmetrisch substituierten Azoverbindungen durch Titanoceneinheiten.

Aufgrund der Vielfalt an aromatischen heterocyclischen Liganden ist zu erwarten, dass das synthetische Konzept der Selbstorganisation im Bereich der titanorganischen Chemie weiter ausgebaut werden kann, um beispielsweise den Aufbau von dreidimensionalen Strukturen zu ermöglichen.

Daneben wurde in dieser Arbeit ebenfalls die Reduktion von aromatischen *N*-Heterocyclen durch Titanocenfragmente beobachtet. So wird unter anderem das Azobis(pyridin) **61** bei der Umsetzung mit der Titanocenquelle **1** zum 1,2-Bis(4-pyridyl)hydrazin (**88**) reduziert (Abb. 4-5).

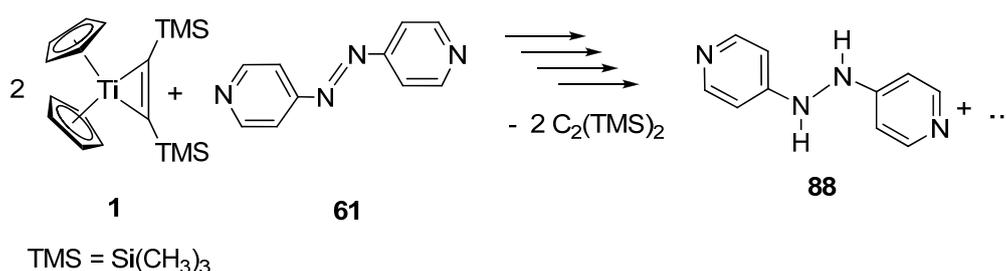


Abb. 4-5 Reduktion von 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) durch **1** zum Hydrazin **88**.

Bei der Reaktion des literaturbekannten molekularen Quadrats (**90**) mit Wasserstoff wird als ein weiteres Reduktionsprodukt das über Protonen verbrückend koordinierte Polymer des 4,4'-Bipyridins (**10**) isoliert (Abb. 4-6).

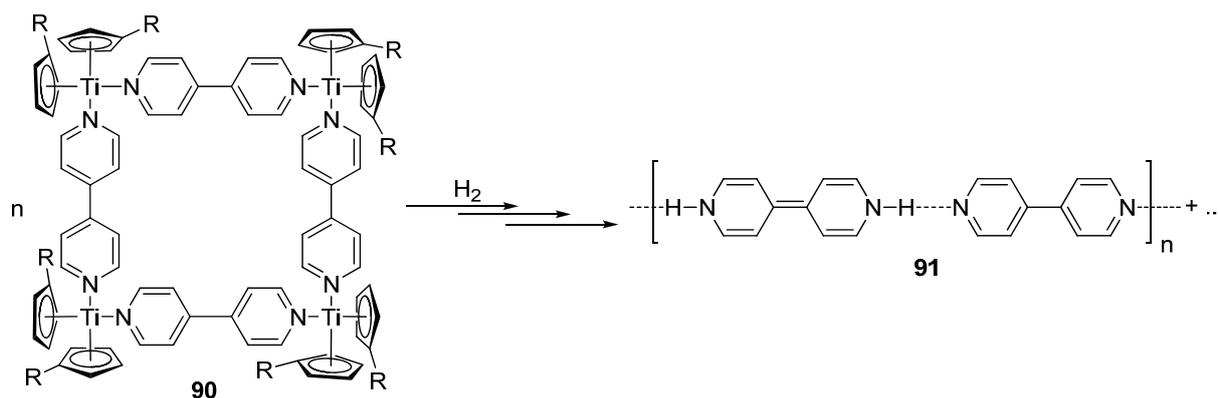


Abb. 4-6 Bildung des 4,4'-Bipyridinpolymers (**91**) durch Reaktion des molekularen Quadrats (**90**) mit Wasserstoff.

Die Molekülstruktur von **91** zeigt, dass die polymere Verbindung aus zwei unterschiedlichen 4,4'-Bipyridinen besteht, die sich im Wesentlichen in ihrer zentralen C-C-Bindungslänge zwischen den Pyridylringen unterscheiden. So ist sie zum einen gegenüber dem freien 4,4'-Bipyridin (**10**) stark verkürzt und zum anderen für das zweite Bipyridinmolekül stark aufgeweitet. Die Bipyridineinheit mit der signifikanten C-C-Bindungsverkürzung kann daher als chinoidartig beschrieben werden. Des Weiteren offenbaren die Bipyridinmoleküle in Verbindung **91** keine signifikante Verdrillung zwischen den Pyridylringen, die im Gegensatz dazu im freien Bipyridin beobachtet wird.

Durch die Umsetzung des Titanocen(III)komplexes **18** mit 4,4'-Bipyridin (**10**), Bis(4-pyridyl)acetylen (**56**) und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (**57**) erfolgte die Synthese der Koordinationspolymere **92**, **94** und **95**, in denen die Titanocenfragmente verbrückend über die entsprechenden *N*-Heterocyclen komplexiert sind. Die untersuchte Koordinationsverbindung **92** offenbart anhand der in der Molekülstruktur gefundenen Bindungslängen und -winkel, dass keine signifikante π -Rückbindung vom d^1 -Titanocen auf den heterocyclischen Liganden **10** erfolgt. (Abb. 4-7).

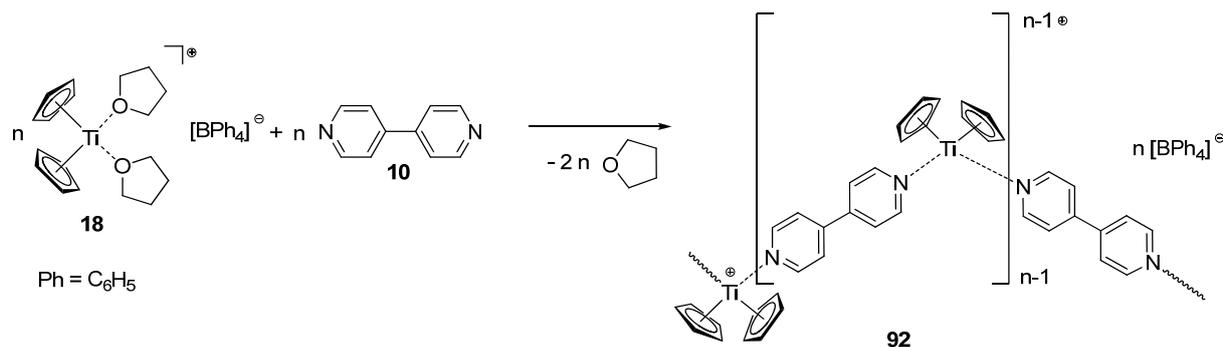


Abb. 4-7 Bildung des Koordinationspolymers **92**.

Des Weiteren wurden verschiedene ein- und zweikernige Titanocenchelatekomplexe mit d^2 - und d^1 -Titanoceneneinheiten synthetisiert. Speziell die Chelatkomplexe der Oxidationsstufe zwei zeigen charakteristische ESR-spektroskopische Eigenschaften. Der neu synthetisierte 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridintitanocenkomplex **98** offenbart in der Molekülstruktur die aus der Literatur bekannte abgewinkelte Singulettgeometrie. Ebenfalls sind die zweikernigen TAZP-Komplexe **102** und **103** massenspektrometrisch nachgewiesen worden (Abb. 4-8).

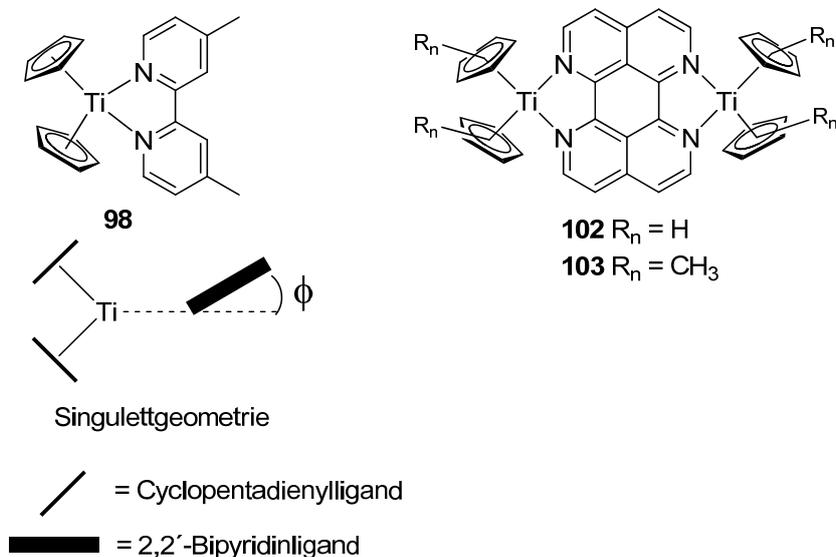


Abb. 4-8 Ein- und zweikernige d^2 -Titanocenchelatekomplexe **98**, **102** und **103**.

Im feinaufgespaltenen X-Band-ESR-Spektrum ist für die Komplexe **98** und **102** jeweils ein Triplettzustand zu erkennen. Einblicke in die Molekülstruktur der zweikernigen Verbindungen **102** und **103** konnten bis jetzt nicht gewonnen werden. So wäre es aber interessant herauszufinden, ob die dinuklearen Komplexe in einer dem Bipyridinkomplex **98** ähnlichen Singulett- oder Triplettgeometrie vorliegen. Ebenso könnten weiterführende temperaturabhängige ESR-Experimente zeigen, bis

zu welcher Temperatur in den betrachteten d^2 -Komplexen bevorzugt Singulett- bzw. Triplettzustände populiert werden.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit eine Reihe von neuen fluoridverbrückten Titanocenverbindungen vorgestellt und diskutiert. Die Synthese erfolgte in erster Linie aus der Reaktion des Acetylenkomplexes **1** mit einem Einelektronenoxidationsmittel. Im Zuge dieser Synthesen konnte ebenfalls der literaturbekannte, vierkernige Titanocenkomplex **117** isoliert werden (Abb. 4-9).

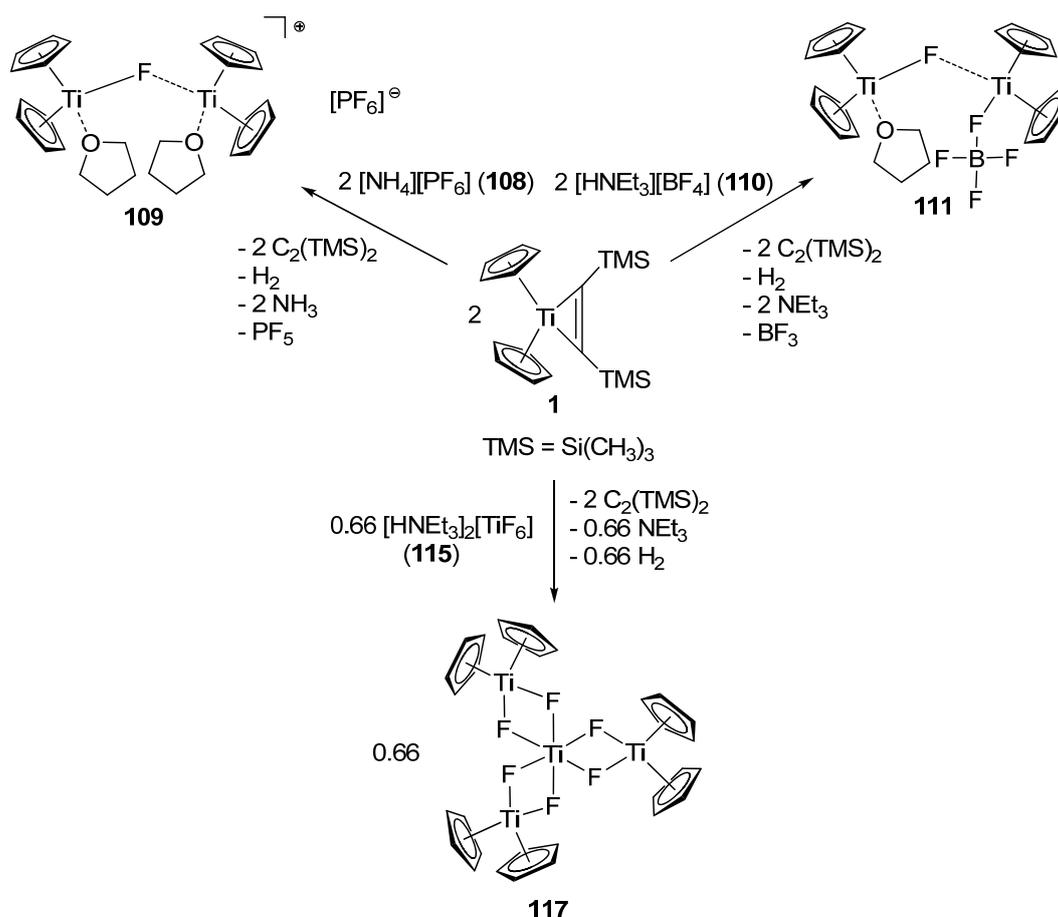


Abb. 4-9 Synthese von ausgesuchten mehrkernigen, fluoridverbrückten Titanocenkomplexen.

Die beschriebenen und diskutierten einfach fluoridverbrückten Titanverbindungen könnten in zukünftigen Synthesen als Bausteine für den Aufbau von weiteren multinuklearen Titanocenverbindungen mit *N*-Heterocyclen dienen.

Der vierkernige, fluoridverbrückte Komplex **117** wurde darüber hinaus NIR-spektroskopisch und cyclovoltammetrisch untersucht. Anhand der im NIR-Spektrum beobachteten IVCT-Bande ist der betrachtete Komplex **117** als gemischtvalent einzustufen. Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung des Komplexes **117** wurden allerdings nur reduzierte Spezies von **117** beobachtet, die aber aufgrund

ihrer hohen Komproportionierungskonstante K_C ebenfalls als gemischtvalent betrachtet werden müssen. Hinsichtlich der im NIR-Spektrum beobachteten IVCT-Bande kann der neutrale Komplex **117** in die *Robin-Day*-Klassen II oder II/III eingeordnet werden. Da aber die elektronische Kopplungskonstante sowie die Komproportionierungskonstante für die Neutralverbindung **117** unbekannt sind, kann bis jetzt keine genauere Einteilung erfolgen. In cyclovoltammetrischen Experimenten erfolgte eine bis zu dreifache Reduktion des Komplexes **117**, wobei die einfach und zweifach reduzierten Spezies $[\mathbf{117}]^-$ und $[\mathbf{117}]^{2-}$ anhand der berechneten Komproportionierungskonstante ($[\mathbf{117}]^-$: $K_C = 1.09 \times 10^{11}$ und $[\mathbf{117}]^{2-}$: $K_C = 2.80 \times 10^{16}$) der *Robin-Day*-Klasse III zugeordnet wurden (Abb. 4-10).

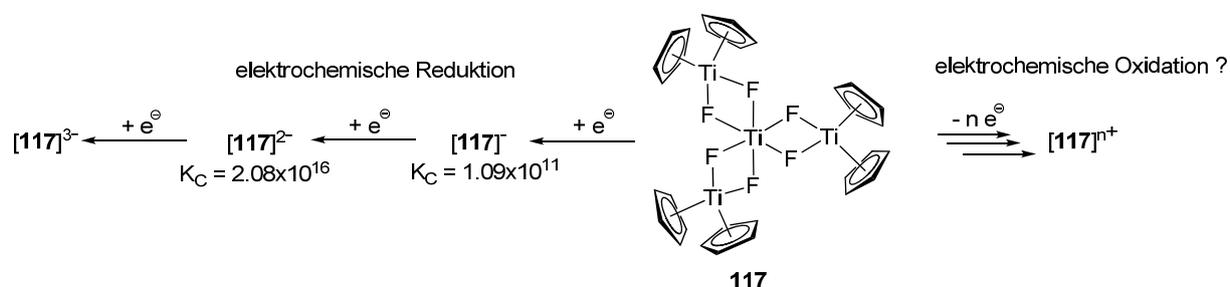


Abb. 4-10 Schematische Darstellung der elektrochemischen Reduktion und Oxidation des Komplexes **117**.

Um die Einordnung des Komplexes **117** gemäß der *Robin-Day*-Klassifizierung zu präzisieren, sind weitere elektrochemische sowie spektroskopische Untersuchungen notwendig. Darüber hinaus müsste der Frage nachgegangen werden, warum der Komplex **117** bei der elektrochemischen Untersuchung nur reduziert, aber nicht oxidiert werden konnte. Die hohen K_C -Werte von $[\mathbf{117}]^-$ und $[\mathbf{117}]^{2-}$ deuten auf einen theoretisch möglichen präparativen Zugang dieser beiden Redoxspezies hin.

Des Weiteren würden heteronukleare Systeme, die mit der Verbindung **117** in enger Verwandtschaft stehen, aber andere d-Elemente als Titan als Zentralatom tragen, interessante elektronische und magnetische Eigenschaften zeigen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von niedervalenten titanorganischen Verbindungen und aromatischen *N*-Heterocyclen haben mit den vorgestellten Ergebnissen die große Vielfalt an Reaktionsarten erweitert. Es wurden sowohl Titanverbindungen mit neuartigen Eigenschaften zugänglich gemacht, als auch bisher noch nicht beobachtete Reaktionen von *N*-heterocyclischen Liganden

Zusammenfassung und Ausblick

gefunden. Dieser Einblick in das, im Verhältnis zu den späten Übergangsmetallen, geringer erforschte Gebiet der Reaktionen von aromatischen *N*-Heterocyclen mit niedervalenten Titanverbindungen eröffnet daher neue Perspektiven und Möglichkeiten in der Koordinations- und Synthesechemie des Titans.

5. Experimenteller Teil

Spezielle Arbeitstechniken

Alle Reaktionen und Messungen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff mit Hilfe von Schlenk- und *Glovebox*-Techniken unter einer Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre ausgeführt. Flüssigkeiten und Lösungen wurden mittels Einwegspritzen, Edelstahl- oder Teflonkanülen durch Septen zugegeben bzw. abgezogen. Nichthalogenierte Lösungsmittel wurden über Natrium oder Natrium/Kaliumlegierung mit Benzophenon getrocknet. Halogenierte Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid getrocknet.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Experimente wurden auf einem *Bruker 500 Avance Spektrometer* mit den Messfrequenzen 500.1 MHz (^1H -NMR) und 125.8 MHz (^{13}C -NMR) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) im ^1H - bzw. ^{13}C -Spektrum werden in ppm angegeben und sind relativ zum Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels angegeben. Zur Bestimmung der Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel diente Tetramethylsilan (TMS) ($\delta = 0$) als interner Standard. In den Verbindungen erfolgte die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale mit Hilfe von ^1H - und H,H-COSY-NMR-Experimenten. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte über ^{13}C und C,H-COSY-NMR-Experimenten.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden mit einem Schliff ausgestattetem NMR-Rohr vermessen. Zur Auswertung der Spektren diente das Programm MestRec 4.8.1.1, MestreLab Research, Santiago de Compostela.

Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Die ESR-Spektren wurden auf einem *CW-EPR Spektrometer ELEXSYS E500* der Firma *Bruker* im X-Band gemessen. Die Verbindungen wurden als Lösungen in THF mit einer maximalen Konzentration von 1 wt% unter Schutzgas in einem Glasröhrchen mit vier Millimeter Durchmesser bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Die Auswertung erfolgte über das Programm *Xepr 2.4b33* der Firma *Bruker*.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Experimente wurden auf einem *Finnigan-MAT 95* durchgeführt. Die Zufuhr der Proben erfolgte als Feststoff in Metalltiegel, die in einer *Glovebox* vorbereitet wurden. Die Ionisation erfolgte ausschließlich durch chemische Ionisation (CI). *iso*-Butan diente hierbei als Ionisationsgas. Es werden nur charakteristische Signale mit ihren Isotopenverteilungen als dimensionsloses Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) aufgeführt. Die Auswertung der Massenspektren erfolgte mit der Software *Excalibur 1.2*, Finnigan Corporation.

IR/NIR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem *Vektor 22* Spektrometer der Firma Bruker mit einem Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden in einer *Glovebox* vorbereitet und anschließend außerhalb der *Glovebox* zum KBr-Pressling verarbeitet.

Die NIR-Spektren wurden auf einem *Matrix-F* Spektrometer ebenfalls von Firma Bruker mit einem Wellenzahlenbereich ($\tilde{\nu}$) 12000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Vorbereitung der Proben erfolgte ebenfalls in einer *Glovebox*. Die Konzentration der Proben betrug 0.0126 M . Als Lösungsmittel diente ausschließlich Tetrahydrofuran (THF). Zur Messung dienten Küvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 0.1 mm . Die Auswertung der IR- bzw. NIR-Spektren erfolgte mit der Bruker-eigenen Software *Opus*.

Schmelzpunktbestimmung

Alle Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Gerätes *Mel-Temp* der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge, durchgeführt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgte die Schmelzpunktbestimmung in abgeschmolzenen Glaskapillaren.

Cyclovoltammetrie

Die Aufnahme der cyclischen Voltammogramme erfolgte mit einem computergesteuerten Potentiostaten des Typs *620b* der Firma *CH Instruments*. Zur Steuerung des Potentiostaten und der Datenerfassung wurde die Software *CHI 3.23* verwendet. Für die Messungen wurde eine Dreielektrodenanordnung gewählt. Als Arbeitselektrode wurde eine selbst hergestellte Platin-Makro-Elektrode mit einem

Durchmesser von 3 mm verwendet. Vor jeder Messung wurde diese in einer wässrigen Al_2O_3 -Lösung poliert. Die Gegenelektrode bildete ein Platinblech mit einer Oberfläche von 2 cm^2 . Eine selbst gefertigte *Haber-Luggin-Dual-Referenzelektrode*^[235] vervollständigte den Elektrodensatz. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in über Phosphorpentoxid getrocknetem und bidestilliertem Acetonitril durchgeführt. Dabei wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) (0.1 M) als Leitsalz verwendet und die Verbindungen als 0.1 mM Lösungen vermessen.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit einem polyfluorierten Öl auf einem Markröhrchen fixiert und die Messung bei 153(2) K durchgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS* bzw. *Bruker AXS X8 Apex II Diffraktometer* mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) als Röntgenquelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97) und es wurde gegen F^2 verfeinert.^[397] Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang (s. Kap. 6).

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden an einem *EURO EA 3000* der Firma *EURO VECTOR S.P.A.* vermessen.

Differentialthermoanalyse (DTA)

Die thermogravimetrischen Analysen und Differentialthermoanalysen wurden simultan auf einem *DTA 851^e* der Firma *Mettler-Toledo GmbH* gemessen. Für die Auswertung der Messungen wurde das Programm *Mettler Toledo Stare Software 8.1* verwendet.

Präparativer Teil

Synthese der Ammoniumsalze

Synthese von $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Es werden 0.036 mol des Trialkylammoniumchlorids und 0.0185 mol Natriumtetraphenylborat jeweils in Wasser gelöst und in einen 500 ml Kolben zusammengegeben, dabei fällt jeweils ein weißer Feststoff aus. Die Lösung wird nach Zugabe von 5 ml konzentrierter Salzsäure 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist. Anschließend wird der Feststoff wieder in 15 ml THF gelöst und mit 100 ml *n*-Hexan gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und der Filterkuchen dreimal mit 15 ml *n*-Hexan gewaschen. Zum Schluss wird der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	[HN(CH ₃) ₃][BPh ₄]: 57%	Schmelzpunkt: 141°C
	[HN(C ₂ H ₅) ₃][BPh ₄]: 68%	Schmelzpunkt: 164°C

Synthese von $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ (110)

Zu 5 g (6.85 ml; 0.0494 mol) Triethylamin werden (0.0494 mol) einer 54 wt%, etherischen Tetrafluoroborsäurelösung (HBF₄) langsam zugetropft. Das Ammoniumsalz, welches sofort bei Säurezugabe ausfällt, wird abgesaugt. Der stark hygroskopische Feststoff wird in der Wärme in THF umkristallisiert. Das Ammoniumsalz kristallisiert bei Raumtemperatur in langen farblosen Nadeln aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert und anschließend die Kristalle dreimal mit jeweils 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Zum Schluss wird das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 85%

Schmelzpunkt: 111-113°C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, CDCl₃, 300 K [ppm]: δ = 6.89 (s, 1H, N-H), 3.10 (q, 2H, CH₂, ²J_{H,H} = 5.1 Hz, ³J_{H,H} = 2.0 Hz), 1.23 (t, 3H, CH₃, ³J_{H,H} = 7.3 Hz).

¹³C-NMR, 125 MHz, CDCl₃, 300 K [ppm]: δ = 47.36 (CH₂), 8.77 (CH₃).

¹⁹F-NMR, 282 MHz, CDCl₃, 300 K [ppm]: δ = -67.81.

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 103 (10), 102 (100) [N(C₆H₁₅) + H]⁺, 87 (1), 86 (13) [C₅H₁₂N]⁺.

Synthese von $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{TiF}_6]$ (115)

Zu in 30 ml *n*-Hexan gelösten 1.28 g (9.2 mmol; 2.54 ml) Triethylamin werden in einem PET-Gefäß unter Eisbadkühlung langsam 2.5 g (9.2 mmol; 1.5 ml) einer wässrigen 60 wt% Hexafluorotitansäurelösung (H_2TiF_6) zugetropft. Das Reaktionsprodukt fällt sofort als farbloser Feststoff aus und wird abgesaugt und zweimal mit jeweils 10 ml kaltem THF gewaschen. Zum Schluss wird das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78%

Schmelzpunkt: 101-104°C

NMR: ^1H -NMR, 500 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: δ = 4.65 (s, 2H, N-H), 3.10 (q, 6H, CH_2 , $^2J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz), 1.18 (t, 18H, CH_3 , $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz).
 ^{13}C -NMR, 125 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: δ = 95.34 (CH_2), 71.65 (CH_3).
 ^{19}F -NMR, 282 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: Signale konnten nicht zugeordnet werden.

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 103 (10), 102 (100) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}]^+$.

Synthese der Liganden

Synthese der Azobis(pyridine) **59** und **61**^[267, 283]

Die verwendeten Azobis(pyridine) 3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) und 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) können mittels oxidativer Kopplung gemäß nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellt werden.

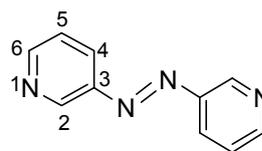
5 g (0.053 mol) des Aminopyridins 4-Aminopyridin oder 3-Aminopyridin werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und auf unter 5°C mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden 300 ml einer wässrigen 15% Natriumhypochloridlösung (NaOCl) langsam zugetropft, wobei eine sofortige Rotfärbung auftritt. Danach rührt das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur und wird anschließend mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird schließlich durch eine Säulenchromatographie gereinigt.

3,3'-Azobis(pyridin) (59)

Ausbeute: orangerotes Pulver 71%

Schmelzpunkt: 140°C

R_f = 0.41; Eluent: Ethylacetat/Ethanol; 12:1



NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 9.21 (1H, ⁴J_{H,H} = 2.03 Hz), 8.72 (1H, ³J_{H,H} = 4.02 Hz), 8.16 (1H, ³J_{H,H} = 8.20 Hz), 7.45 (1H, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, ³J_{H,H} = 8.1 Hz).

¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 152.09 (C6, C6'), 148.28 (C3, C3'), 147.89 (C2, C2'), 126.14 (C4, C4'), 123.81 (C5, C5').

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2901, 1597, 1488, 1437, 1376, 1241, 1209, 1086, 1017, 948, 846, 754, 675, 655, 616, 448, 421 cm⁻¹.

MS (Cl, iso-Butan): m/z (%): 187 (13) [C₁₀H₁₀N₄ + H]⁺, 188 (2), 185 (48) [C₁₀N₈N₄ + H]⁺, 186 (6), 95 (100) [C₅H₆N + H]⁺, 96 (6).

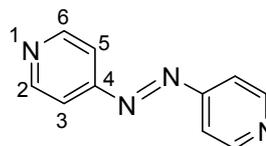
MS (Cl, hochauf- [C₁₀H₈N₄ + H]⁺ ber.: 185.0827; gef.: 185.0828. lösend)

4,4'-Azobis(pyridin) (61)

Ausbeute: orangefarbenes Pulver 77%

Schmelzpunkt: 105-106°C

R_f = 0.48; Eluent: Ethylacetat/Ethanol; 12:1



NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 8.62 (dd, 4H, ³J_{H,H} = 4.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, C2-, C6-, C2'-, C6'-H), 7.31 (dd, 4H, ³J_{H,H} = 4.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, C3-, C5-, C3'-, C5'-H).

¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 156.63 (C4, C4'), 151.74 (C2, C2', C6, C6'), 116.29 (C3, C3', C5, C5').

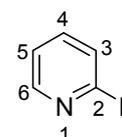
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2901, 1597, 1488, 1437, 1376, 1241, 1209, 1086, 1017, 948, 846, 754, 675, 655, 616, 448, 421 cm⁻¹.

MS (Cl, iso-Butan: m/z (%): 369 (42) [C₂₀H₁₆N₈ + H]⁺, 370 (19), 371 (5), 185 (100) [C₁₀H₁₀N₄ + H]⁺, 186 (18), 95 (18) [C₅H₆N + H]⁺, 94 (1).

MS (Cl, hochauf- [C₁₀H₈N₄ + H]⁺ ber.: 185.0827; gef.: 185.0828. lösend)

Synthese von 2-Fluorpyridin (47)

Das fluorsubstituierte Pyridin wird mittels einer *Schiemann*-Reaktion in einer Eintopfsynthese hergestellt. Dazu werden 2 g (21.3 mmol) 2-Aminopyridin in einem Überschuss von Tetrafluoroborsäure (HBF₄) gelöst und mit einem Eisbad auf 5°C gekühlt. Anschließend werden 1.47 g (21.3 mmol) Natriumnitrit (NaNO₂) langsam unter stetigem Rühren zugegeben, so dass die



Experimenteller Teil

Reaktionstemperatur 0°C nicht übersteigt. Das *in situ* gebildete Diazoniumsalz zerfällt sofort unter Gasbildung und Wärmefreisetzung. Das Reaktionsgemisch wird eine 1 Stunden unter Eisbadkühlung gerührt und danach für eine weitere Stunde auf 40°C erhitzt, wobei sich das restliche Diazoniumsalz komplett zersetzt. Die überschüssige Säure wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Reinprodukt direkt aus dem Rohprodukt über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Das 2-Fluorpyridin wird als hellgelbe Flüssigkeit erhalten und siedet zwischen 124-126°C.

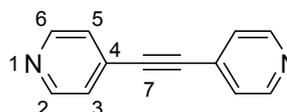
Ausbeute: 60%

Siedepunkt: 124-126°C

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.10$ (m, 1H, C6-H), 7.67 (m, 1H, C5-H), 7.06 (d, 1H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, C4-H), 6.80 (m, 1H, C3-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = 163.36$ ($J_{\text{C,F}} = 238.5$ Hz, C-F), 147.45 ($J_{\text{C,F}} = 14.4$ Hz, C-F), 140.85 ($J_{\text{C,F}} = 7.9$ Hz, C-F), 120.99 ($J_{\text{C,F}} = 4.0$ Hz, C-F,); 109.35 ($J_{\text{C,F}} = 36.9$ Hz, C-F,).
 $^{19}\text{F-NMR}$, 282 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = -67.81$ (s, 1F).

Bis(4-pyridyl)acetylen (56)

Bis(4-pyridyl)acetylen wurde nach einer Synthesevorschrift von *Hursthouse et al.* hergestellt.^[398]

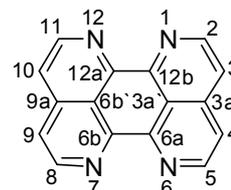


Schmelzpunkt: 164°C

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.59$ (d, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, C2-, C6-, C2'-, C6'-H), 7.35 (d, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, C3-, C5-, C3'-, C5'-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = 150.00$ (C2, C5, C2', C5'), 130.07 (C4, C4'), 125.61 (C3, C5, C3', C5'), 90.73 (C7, C7').

1,6,7,12-Tetraazaperylen (TAZP) (101)

1,6,7,12-Tetraazaperylen (TAZP) wurde freundlicher Weise von Herrn Professor *H.-J. Holdt* zur Verfügung gestellt.

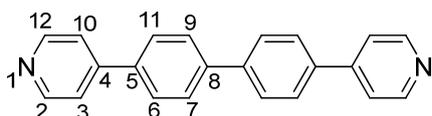


Schmelzpunkt: >300°C

Experimenteller Teil

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = 9.08$ (s, 4H, C2-, C5-, C8-, C11-H), 7.81 (s, 4H, C3-, C4-, C9-, C10-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = 150.49$ (C2, C5, C8, C11), 148.48 (C3a, C9a), 139.49 (C6a, C6b, C12a, C12b), 121.07 (C3a', C6b'), 120.98 (C3, C4, C9, C10).

4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl (85)^[212, 299]



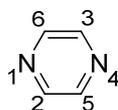
NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.70$ (dd, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, C2-, C2'-, C12-, C12'-H), 7.78- 7.76 (m, 8H, C6-, C7-, C9-, C11-, C6'-, C7'-, C9'-, C11'-H), 7.57 (dd, 4H, C3-, C10-, C3'-, C10'-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, CDCl_3 , 300 K [ppm]: $\delta = -$.

Pyrazin (7), 4,4'-Bipyridin (10), 2,2'-Bipyridin (52), 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (54), 1,10-Phenantrolin (55), 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen (57), Acridin (58) und Chinoxalin (60), $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (108), $\text{K}[\text{BF}_4]$ (112)

Die oben genannten aromatischen *N*-Heterocyclen wurden über den Chemikaliengroßhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

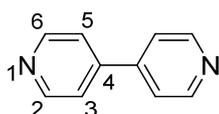
Im nachfolgenden sind die ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der kommerziell erworbenen aromatischen *N*-Heterocyclen angegeben. Des Weiteren sind die Salze $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (108) und $\text{K}[\text{BF}_4]$ (112) ebenfalls kommerziell erworben worden.

Pyrazin (7)



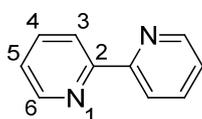
NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.52$ (s, 4H, C2-, C3-, C5-, C6-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 145.03$ (C2, C3, C5, C6).

4,4'-Bipyridin (10)



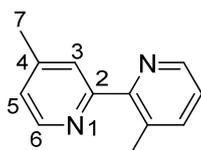
NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.67$ (dd, 4H, $^4J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, C2-, C6-, C2'-, C6'-H), 7.46 (dd, 4H, $^4J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, C3-, C5-, C3'-, C5'-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 151.06$ (C2, C6, C2', C6'), 145.90 (C4, C4'), 121.8 (C3, C5, C3', C5').

2,2'-Bipyridin (52)



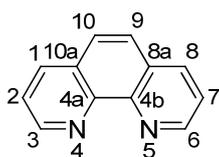
NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.56$ (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, C6-, C6'-H), 8.33 (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, C3-, C3'-H), 7.69 (m, 2H, C4-, C4'-H), 7.18 (m, 2H, C5-, C5'-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 156.51$ (C2, C2'), 149.56 (C6, C6'), 137.30 (C4, C4'), 124.10 (C5, C5'), 121.46 (C3, C3').

4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (54)



NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.68$ (d, 1H, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, C6-, C6'-H), 8.51 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, C3-, C3'-H), 6.61 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, C5-, C5'-H), 1.10 (s, 6H, C7-, C7'-H, CH_3).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 156.76$ (C2, C2'), 149.19 (C6, C6'), 147.54 (C4, C4'), 124.58 (C3, C3'), 122.29 (C5, C5'), 20.79 (C7, C7').

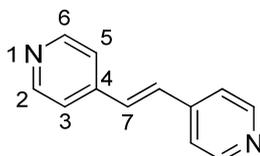
1,10-Phenantrolin (55)



NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 9.15 (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.30$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.64$ Hz, C3-, C6-H,), 8.18 (dd, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.00$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.68$ Hz C1-, C8-H,) 7.72 (s, 2H, C9-,C10-H), 7.57 (m, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.11$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 4.35$ Hz, C2-,C7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 150.16 (C3, C6), 146.07 (C4a, C4b), 135.85 (C1,C8), 128.47 (C8a, C10a), 126.37 (C9, C10), 122.92 (C2,C7).

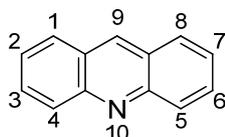
1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (57)



NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 8.54 (dd, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, C2-, C6-, C2'-, C6'-H), 7.29 (dd, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, C3-, C5-, C3'-, C5'-H), 7.11 (s, 2H, C7-, C7'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 150.79 (C2, C6, C2', C6), 143.73 (C4, C4'), 130.86 (C7, C7'), 121.53 (C3, C5, C3', C5').

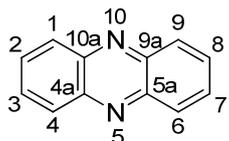
Acridin (58)



NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 8.66 (s, 1H, C9-H), 8.16 (d, 2H, $^4J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, C4-, C5-H), 7.90 (d, 2H, $^4J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, C1-, C8-H,), 7.69 (m, 2H, C3-,C6-H,), 7.44 (m, 2H, C2-, C7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 149.51 (C4a, C10a), 136.45 (C9), 130.71 (C3, C6), 129.85 (C4, C5), 128.63 (C8, C1), 127.00 (C8a, C9a), 126.09 (C2, C7).

Chinoxalin (60)



NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.09$ (m, 4H, C1-, C4-, C6-, C9-H), 7.71 (m, 4H, C2-, C3-, C7-, C8-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 143.45$ (C4a, C5a, C9a, C10a), 130.25 (C1, C4, C6, C9), 129.60 (C2, C3, C7, C8).

Synthese der Ferroceniumsalsze

Ferroceniumtetraphenylborat $[\text{Fc}][\text{BPh}_4]$ ^[25]

Es werden 2.99 g (16.1 mmol) Ferrocen in 60 ml konzentrierter (96%ig) H_2SO_4 unter Rühren gelöst. Nach 20 Minuten wird die dunkelblaue Lösung mit 600 ml Wasser im Eisbad verdünnt und filtriert. Anschließend werden 6.45 g (18.8 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, gelöst in 300 ml Wasser, zu dem Gemisch gegeben. Hierbei fällt ein hellblauer Feststoff aus, der abfiltriert und mit kleinen Portionen kaltem Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser pH-neutral ist. Danach wird dreimal mit je 30 ml kaltem Ethanol und einmal mit etwas gekühltem Diethylether gewaschen und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Auf Grund thermischer Instabilität sollte der trockene Feststoff unter Schutzgas bei -25°C gelagert werden.

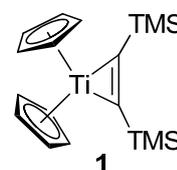
Ferroceniumtetrafluoroborat $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$ (114)

Das Ferroceniumsals kann gemäß der Synthesevorschrift von *Schumann*^[399] hergestellt werden. Der isolierte blauschwarze Feststoff sollte unter Schutzgas bei -25°C aufgrund seiner thermischen Instabilität gelagert werden.

Synthese der Metallorganischen Ausgangsverbindungen

Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (1)^[13]

Es werden 5 g (0.02 mol) Titanocendichlorid (23), 0.53 g (0.022 mol) Magnesiumspäne und 3.75 g (4.5 ml; 0,022 mol) Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) vorgelegt und mit 150 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch rührte 12 Stunden bei



Raumtemperatur und färbte sich in dieser Zeit schwarz. Anschließend wird das

Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockene entfernt und das Rohprodukt in 150 ml *n*-Hexan suspendiert. Das ausgefallene MgCl₂ wird dann über eine Umkehrfritte P3 abfiltriert und der Rückstand mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Die erhaltene schwarze Lösung wird dann auf etwa 70 ml eingengt und über Nacht bei -80°C gelagert. Die ausgefallenen goldgelben Kristalle des Reinproduktes werden anschließend mit Hilfe eines Kältebads (*iso*-Propanol/ flüssiger Stickstoff) bei -80°C von der Mutterlauge getrennt. Der isolierte Acetylenkomplex wird anschließend im Vakuum getrocknet. Der in der Mutterlauge befindliche Acetylenkomplex kann zur weiteren Synthese der d¹-Titanocens (**18**) verwendet werden.

Ausbeute: 86%

Schmelzpunkt: 81-82°C

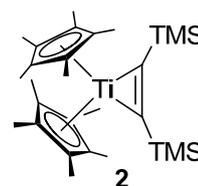
NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 6.4 (s, 10H, Cp-H), -0.3 (s, 18 H, Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 244.77 (Acetylen-C), 117.81, (Cp-C), 0.57 (Si(CH₃)₃).

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 352 (2), 351 (10), 350 (45), 349 (75), 348 (100) [C₁₈H₂₈Si₂Ti + H]⁺, 347 (25), 346 (18), 180 (1), 179 (3), 178 (11) [C₁₀H₁₀Ti]⁺, 177 (1), 176 (1), 173(3), 172 (6), 171 (33) [C₂(Si(CH₃)₃)₂ + H]⁺.

Synthese von Cp*₂Ti(η²-BTMSA) (**2**)^[13]

Der Komplex Cp*₂Ti(η²-BTMSA) (**2**) wird analog der Synthesevorschrift für **1** durch Reduktion von Cp*₂TiCl₂ (**44**) mit Magnesium in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) hergestellt.



Ausbeute: 78%

Schmelzpunkt: 168-170°C

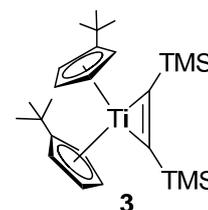
NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 1.72 (s, 30H, Cp*-H), -0.005 (s, 18H, Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 248.94 (Acetylen-C), 121.93 (Cp*, Ring-C), 12.38 (Cp*, CH₃), 4.24 (Si(CH₃)₃).

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 321 (2), 320 (12), 319 (35), 318 (100) [C₃₀H₃₀Ti]⁺, 317 (21), 316 (16), 173 (3), 172 (6), 171 (33) [C₂(Si(CH₃)₃)₂ + H]⁺.

Synthese von ${}^t\text{BuCp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**3**)^[17]

Der Komplex ${}^t\text{BuCp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**3**) wird analog der Vorschrift für **1** durch Reduktion von ${}^t\text{BuCp}_2\text{TiCl}_2$ mit Magnesium in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) synthetisiert. Bei Beginn einer Grünfärbung wird die Reduktion mit Magnesium sofort abgebrochen und das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockene entfernt und gemäß der Synthesevorschrift von **1** weiter aufgearbeitet.



Ausbeute: 86%

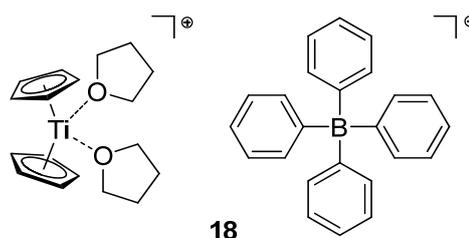
Schmelzpunkt: 68°C

NMR: ${}^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 6.74 (m, 4H, Cp-H, ${}^3J_{\text{H,H}} = 2.52$ Hz), 6.49 (m, 4H, ${}^3J_{\text{H,H}} = 2.63$ Hz, Cp-H), 0.661 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.14 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).
 ${}^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 244.94 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 144.26 (Ring-C), 117.39 (Ring-C), 113.51 (Ring-C), 32.73 (${}^t\text{-Bu}$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 31.07 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 293 (1), 292 (5), 291 (17), 290 (83) [$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Ti}$] $^+$, 289 (8), 288 (6), 173 (6), 172 (13), 171 (73) [$\text{C}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2 + \text{H}$] $^+$, 157 (3), 156 (3), 155 (26) [$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Ti}$] $^+$, 154 (3), 124 (3), 123 (39) [$\text{C}_9\text{H}_{14} + \text{H}$] $^+$.

Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**)^[37]

2.0 g (5.74 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**),
 und 5.74 mmol des
 Trialkylammoniumtetraphenylborats
 ($[\text{HN}(\text{CH}_3)_3][\text{BPh}_4]$ oder $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{BPh}_4]$)
 werden vorgelegt und mit 80 ml THF versetzt.



Der Reaktionsansatz wird 12 Stunden bei 60°C gerührt wobei sich ein blauer kristalliner Feststoff abscheidet. Der Feststoff wird mit einer Umkehrfritte P3 abfiltriert und anschließend mit 20 ml kaltem THF und 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Die Mutterlauge und Waschlösungen können verworfen werden. Das so erhaltene blaue Reinprodukt wird zum Schluss im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 79%

Schmelzpunkt: 185-186°C

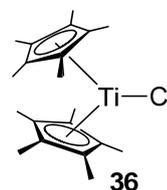
Experimenteller Teil

NMR:	Die Verbindung ist paramagnetisch.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3052, 2963, 2353, 2328, 1694, 1650, 1579, 1478, 1426, 1362, 1324, 1261, 1098, 1066, 1014, 805, 732, 704, 624 cm^{-1} .
MS (Cl, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 374 (4), 373 (9), 372 (20), 371 (9), 370 (12), 369 (3), 359 (6), 358 (9), 357 (15), 356 (39) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2]^+$, 355 (15), 354 (14), 353 (4), 257 (4), 256 (10), 255 (42), 254 (6), 253 (7), 252 (4), 251 (8), 250 (31), 249 (4), 248 (4), 243 (14), 242 (47), 241 (13), 240 (5), 239 (3), 238 (17), 237 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NTi}]^+$, 236 (29), 235 (2), 180 (2), 179 (5), 178 (24) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]^+$, 177 (3) 176 (3), 166 (12), 165 (95) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}]^+$, 164 (44), 74 (3), 73 (78) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}]^+$.

Synthese von Cp^*_2TiCl (**36**)

Die Synthese von Cp^*_2TiCl (**36**) kann nach einer Synthesevorschrift von *Teuben* durch Reaktion von $\text{TiCl}_3 \times 3 \text{ THF}$ mit der Grignard-Reagenz Cp^*MgCl in THF erfolgen.^[67]

Alternativ kann **36** auch mit einem halben Äquivalent Magnesiumspänen reduziert werden. Dazu werden 2 g (5. mmol)



$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (**44**) und 0.061 g (2.577 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml THF suspendiert und über Nacht gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich dabei von rotbraun zu blauviolett. Nachdem das Magnesium abreagiert ist, wird die blauviolette Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff in *n*-Hexan aufgenommen und suspendiert. Das ausgefallene Magnesiumchlorid wird über eine Umkehrfritte P3 und Celite abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Reinprodukt als blauvioletter Feststoff erhalten.

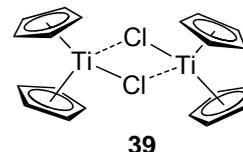
Ausbeute: 70%

Schmelzpunkt: 239°C, Zersetzung

NMR:	Die Verbindung ist paramagnetisch.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2962, 2905, 2857, 2722, 1594, 1487, 1442, 1377, 1260, 1090, 1021, 801, 623, 593, 440 cm^{-1} .
MS (Cl, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 321 (1), 320 (6), 319 (17), 318 (60) $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ti}]^+$, 317 (32), 316 (8), 315 (2), 339 (3), 338 (7), 337 (17), 336 (31), 335 (55) $[\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{TiO}]^+$, 334 (6), 333 (6), 357 (5), 356 (15), 355 (60), 354 (48), 353 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{TiCl}]^+$, 352 (17), 351 (13).

Synthese von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ (**39**)

Die Synthese von $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ (**39**) kann nach Green^[71] erfolgen. Dazu werden 2.5 g (10.082 mmol) Cp_2TiCl_2 (**23**) mit 0.33 g (5.041 mmol) Zinkstaub versetzt und in 50 ml THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch rührt über Nacht und



ändert seine Farbe von rot nach grün. Das ausgefallene Zinkchlorid wird über eine Umkehrfritte P3 abfiltriert. Die so erhaltene grüne Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und der grüne Feststoff mit heißem Benzol extrahiert. Die grüne benzolische Lösung wird stark eingeeengt und anschließend über Nacht im Kühlschrank gelagert. Das Reinprodukt fällt hierbei als grüner Feststoff aus. Die Mutterlauge wird mit einer Kanüle angezogen und der so isolierte grüne Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 60%

Schmelzpunkt: 280°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

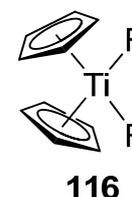
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3099, 3078, 3028, 2961, 2916, 2848, 1439, 1415, 1362, 1260, 1142, 1120, 1088, 1066, 1051, 1015, 798, 719, 592 \text{ cm}^{-1}$.

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 423 (1), 424 (6), 425 (6), 426 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{Cl}_2]^+$, 427 (50), 428 (80), 429 (27), 430 (7), 432 (2), 211 (7), 212 (7), 213 (50) $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TiCl})^+$, 214 (13), 215 (20), 216 (4), 217 (1), 176 (1), 177(1), 178 (17) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]^+$, 179 (4), 180 (1).

Synthese von Cp_2TiF_2 (**116**)

Titanocendifluorid (**116**) entsteht bei der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) mit einer äquimolaren Menge von $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{TiF}_6]$ (**115**).

Dazu werden 0.1 g (0.287 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) in 10 ml THF gelöst und zu einer Suspension aus 0.105 g (0.287 mmol) $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{TiF}_6]$ (**115**) und 10 ml THF gegeben. Der anfangs



orange-gelbe Reaktionsansatz färbt sich bei 60°C innerhalb von 5 Tage gelb und es kristallisiert das Reaktionsprodukt in Form von gelben Kristallen aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Reaktionslösung wird abdekantiert und die gelben Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen. Schließlich wird das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 70%

Schmelzpunkt: 259-261°C

Zum Vergleich wurde **116** nach einer Synthese von *Bhat*^[400] hergestellt. Dazu werden 0.8 g (3.213 mmol) Titanocendichlorid (Cp₂TiCl₂) (**39**) in 20 ml THF suspendiert. Anschließend werden 0.27 g (6.430 mmol) Natriumfluorid zugegeben und 10 ml Wasser zugetropft. Es erfolgt eine sofortige Farbänderung des Reaktionsgemisches von rot nach gelb. Das Gemisch wird anschließend noch 1.5 Stunden gerührt und dann stark bis auf 10 ml Volumen eingeeengt. Es fällt hierbei ein gelber Feststoff. Dieser wird abgesaugt, dreimal mit jeweils 5 ml warmen Wasser gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet.

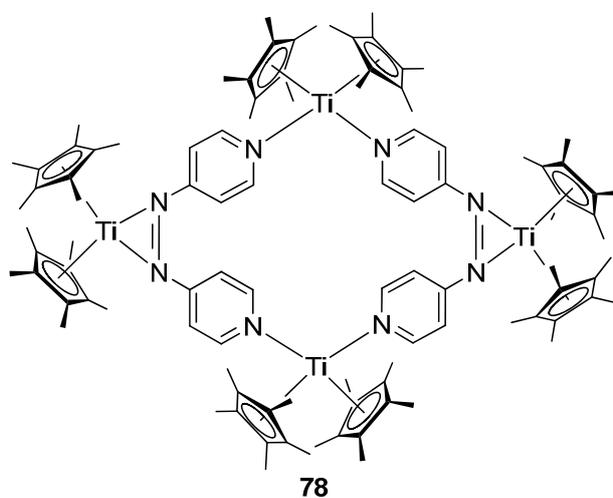
Ausbeute: 62%

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 3.51 (s, 10H, Cp-H)
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 67.81 (Cp).
 IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3110, 2292, 1908, 1792, 1441, 1360, 1273, 1130, 1073, 1015, 956, 874, 822, 609, 565, 415 cm⁻¹.
 MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 417 (1), 416 (4), 415 (17), 414 (33), 413 (100) [C₂₀H₂₀Ti₂F₃]⁺, 412 (21), 411 (19), 410 (2), 409 (2), 397 (1), 396 (2), 395 (4), 394 (12) [C₂₀H₂₀Ti₂F₂]⁺, 393 (3), 392 (3), 391 (0.29), 200 (0.19), 199 (2), 198 (5), 197 (27) [C₁₀H₁₀TiF]⁺, 196 (3), 195 (3), 180 (0.23), 179 (1), 178 (3) [C₁₀H₁₀Ti]⁺, 177 (0.31), 176 (0.29).

Umsetzungen von Titanocenen mit aromatischen *N*-Heterocyclen

Synthese von Verbindung 78

0.1 g (0.205 mmol) Cp*₂Ti(η^2 -BTMSA) (**2**) werden in 3 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 0.019 g (0.102 mol) 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) in 3 ml Benzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch zeigt zuerst eine orangebraune Farbe, die innerhalb weniger Stunden immer dunkler wird. Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur



ist das Reaktionsgemisch schließlich schwarz und es haben sich schwarze Kristalle

gebildet, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Kristalle können ebenfalls aus Cyclohexan gewonnen werden.

Ausbeute: 41%

Schmelzpunkt: 160°C, Zersetzung (DTA)

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, Toluol- d_8 , 214 K [ppm]: δ = 8.57 (s, 4H, Pyridyl-H), 8.52 (s, 4H, Pyridyl-H), 6.08 (s, 4H, Pyridyl-H), 5.73 (s, 4H, Pyridyl-H), 1.86 (s, 60H, Cp*-H), 1.47 (s, 60H, Cp*-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2901, 2851, 2720, 1642, 1617, 1597, 1518, 1497, 1448, 1403, 1372, 1316, 1262, 1204, 1090, 1023, 997, 983, 800 cm^{-1} .

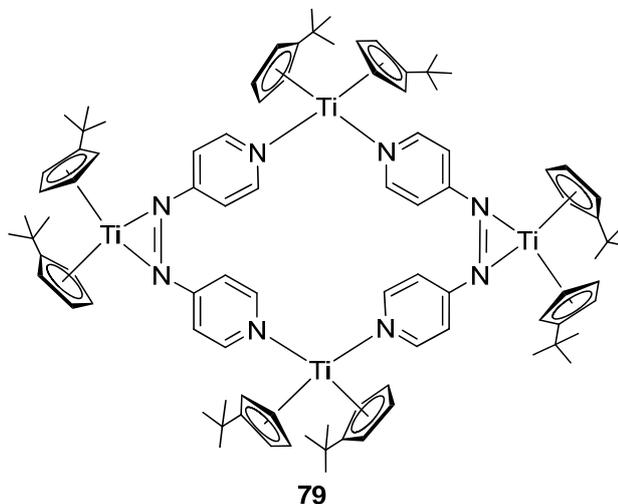
MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 188 (11), 187 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4 + \text{H}]^+$, 138 (5), 137 (46) $[\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}]^+$, 96 (1), 95 (24) $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 + \text{H}]^+$.

MS (CI, hochauf- $[\text{C}_{100}\text{H}_{136}\text{N}_8\text{Ti}_4 + \text{H}]^+$ ber.: 1641.8884: gef.: - .
lösend):

C, H, N-Analyse: $\text{C}_{100}\text{H}_{136}\text{N}_8\text{Ti}_4 \times \text{C}_6\text{H}_6$ % ber.: C73.13, H8.35, N6.83; gef.: C73.61, H9.13, N6.53.

Synthese von Verbindung 79

0.1 g (0.217 mmol) $t\text{-BuCp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**3**) werden in 2.5 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 0.019 g (0.109 mmol) 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) in 2 ml THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch zeigt zuerst eine orangebraune Farbe, die innerhalb weniger Stunden immer dunkler und schließlich



schwarz wird. Das Reaktionsprodukt wird mit 5 ml *n*-Hexan gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem THF/*n*-Hexan-Gemisch nach mehreren Tagen bei 60°C erhalten werden.

Ausbeute: 51%

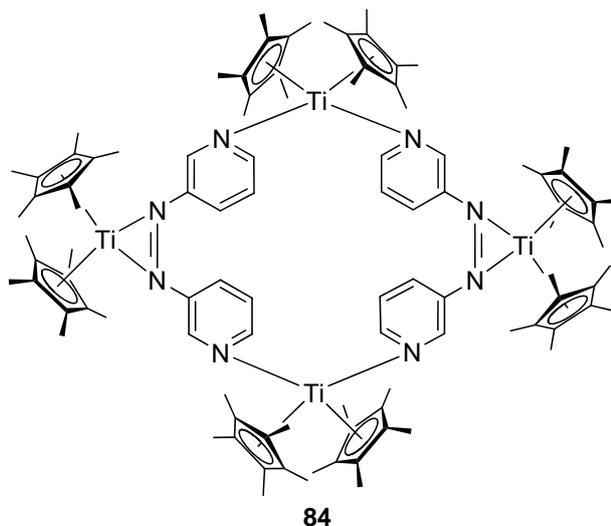
Schmelzpunkt: 170°C, Zersetzung (DTA)

Experimenteller Teil

NMR:	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 8.62$ (4H, Pyridyl-H), 7.31 (4H, Pyridyl-H), 6.24 (4H, Pyridyl-H), 6.03-6.19 (m 32H, Cp-H, nicht aufgelöst), 5.98 (Pyridyl-H), 3.41 (s, 36H, <i>t-Bu</i> -H), 1,26 (s, 36H, <i>t-Bu</i> -H). $^{13}\text{C-NMR}$: Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich.
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 2962, 2904, 2854, 2527, 2360, 1601, 1488, 1436, 1375, 1316, 1261, 1204, 1093, 1016, 843, 799, 758, 696, 614, 590 \text{ cm}^{-1}$.
MS (Cl, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 186 (4), 185 (14) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 123 (6), 122 (62) [C_9H_{12}] $^+$, 94 (100) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 + \text{H}$] $^+$.
MS (Cl, hochauf- lösend):	[$\text{C}_{92}\text{H}_{120}\text{N}_8\text{Ti}_4 + \text{H}$] $^+$ ber.: 1529.7630; gef.: - .
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{92}\text{H}_{120}\text{N}_8\text{Ti}_4 \times \text{C}_6\text{H}_{14}\%$ ber.: C72.98, H8.36, N6.94; gef.: C71.85, H8.36, N6.79.

Synthese von Verbindung 84

0.1 g (0.205 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**2**) werden in 10 ml THF gelöst und zu einer Lösung bestehend aus 0.038 g (0.205 mmol) 3,3'-Azobis(pyridin) (**59**) in 10 ml THF gegeben. Es tritt bei Zugabe der 3,3'-Azobis(pyridin)lösung eine sofortige Farbänderung ins Schwarze auf. Die Reaktion wird bei 60°C über Nacht vervollständigt. Anschließend wird das



Reaktionsprodukt mit *n*-Hexan gefällt und abfiltriert. Der erhaltene schwarze Feststoff wird nochmals mit *n*-Hexan gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 84%

Schmelzpunkt: 170°C, Zersetzung

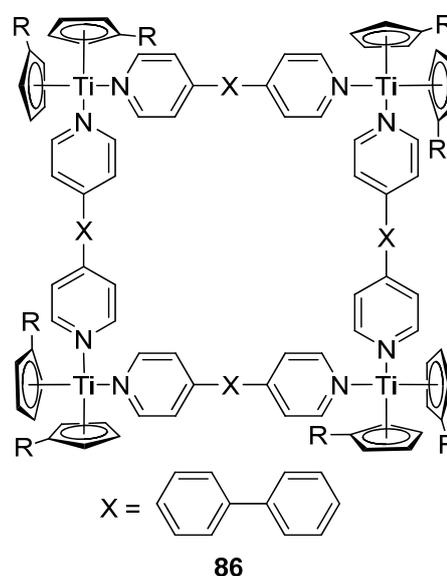
NMR:	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 9.32$ (s, 1H, Pyridyl-H), 8.46 (s, Pyridyl-H), 7.71 (s, 1H, Pyridyl-H), 6.67 (2, 1H, Pyridyl-H), 1.84 (s, 30H, Cp*-H), 1.65-2.2 (m, 30H, Cp*-H). $^{13}\text{C-NMR}$: Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich.
------	--

Experimenteller Teil

IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3187, 2961, 2905, 2854, 1629, 1567, 1469, 1435, 1376, 1260, 1248, 1186, 1095, 1017, 844, 794, 757, 704, 616, 545 cm^{-1} .
MS (Cl, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 364 (6), 363 (21), 362 (5), 361 (4), 355 (5), 354 (4), 353 (13), 352 (1), 351 (1), 231 (1), 230 (11), 229 (67), 228 (8), 227 (34), 226 (3), 225 (4), 186 (2), 185 (20) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4 + \text{H}]^+$, 138 (2), 137 (18) $[\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}]^+$, 96 (6), 95 (100) $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 + \text{H}]^+$.
MS (Cl, hochauflösend):	$[\text{C}_{112}\text{H}_{136}\text{N}_8\text{Ti}_4 + \text{H}]^+$ ber.: 1897.9130; gef.: –.

Synthese von Verbindung 86

0.5 g (0.162 mmol) 4,4'-Bis(4-pyridyl)biphenyl (**85**) werden mit 0.075 g (0.162 mmol) $t\text{-BuCp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**3**) in 20 ml Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch zeigt anfangs die Farbe des gelösten Acetylenkomplexes **3**. Anschließend wird für 42 Stunden die Reaktionstemperatur auf 60°C erhöht, wobei sich eine braune Suspension mit hoher Extinktion bildet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein Großteil des Reaktionsproduktes als braungrüner amorpher Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 41%

Schmelzpunkt: >300°C

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 7.51 (d, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, Pyridyl-H), 7.38 (d, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, Pyridyl-H), 7.11 (d, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Phenyl-H), 7.04 (d, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, Phenyl-H), 7.00 (d, 16H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, Phenyl-H), 6.40-6.10 (m, 32H, Cp-H), 2.104 (s, 72H, *t*-Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$: Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich.

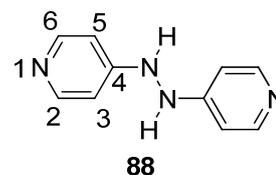
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2901, 2851, 2720, 1642, 1617, 1597, 1518, 1497, 1448, 1403, 1372, 1316, 1262, 1204, 1090, 1023, 997, 983, 800 cm^{-1} .

MS (Cl, *iso*-Butan): 310 (24), 309 (100) $[\text{C}_{22}\text{H}_{16} + \text{H}]^+$, 124 (8), 123 (70), 123 (6), 122 (62) $[\text{C}_9\text{H}_{12}]^+$

MS (Cl, hochauflösend): $[\text{C}_{184}\text{H}_{184}\text{N}_8\text{Ti}_4 + \text{H}]^+$ ber.: 2968.2640; gef.: –.

Synthese von 1,2-Bis(4-pyridyl)hydrazin (**88**)

0.1 g (0.287 mol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) werden in 5 ml Benzol gelöst und zu einer Lösung aus 0.026 g (0.143 mol) 4,4'-Azobis(pyridin) (**61**) in 3 ml Benzol gegeben. Nach dem Vereinigen beider Lösungen wird das Reaktionsgemisch für



24 Stunden auf 60°C erhitzt. Innerhalb dieser Zeit fällt ein schwerlöslicher, schwarzbrauner und flockiger Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wird anschließend abfiltriert. Das erhaltene Filtrat besitzt eine leicht grünliche Farbe. Das 1,2-Bis(4-pyridyl)hydrazin (**88**) kristallisiert schließlich durch eindiffundieren von *n*-Hexan in Form farblosen Nadeln aus. Der schwerlösliche Niederschlag bildet sich ebenfalls, wenn die Reaktionslösung über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert wird.

Ausbeute: 21%

Schmelzpunkt: 240°C, Zersetzung

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 9.21$ (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz), 8.72 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 8.16 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz), 7.46 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz), 4.00 (s, 2H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 152.69$ (C6), 148.28 (C2), 147.89 (C3), 126.15 (C4), 123.81 (C5).

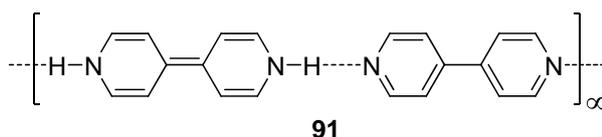
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3227, 3116, 3050, 2978, 2960, 1607, 1596, 1502, 1455, 1436, 1307, 1288, 1276, 1259, 1183, 1148, 1061, 1045, 993, 949, 865, 777, 733, 626, 583, 523, 513, 508 \text{ cm}^{-1}$.

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 188 (4), 187 (39) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4 + \text{H}$] $^+$, 96 (6), 95 (100) [$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 + \text{H}$] $^+$.

MS (Cl, hochauflösend): [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_8 + \text{H}$] $^+$ ber.: 187.0948; gef.: 187.1121.

Synthese von Verbindung **91**

0.1 g (0.056 mmol) des vierkernigen Komplexes **90**^[19] lösen sich in 20 ml THF unter Blaufärbung.



Anschließend wird durch mehrmaliges leichtes evakuieren und anschließendes spülen mit Wasserstoffgas die Stickstoffatmosphäre über der Lösung des Reaktionskolbens ersetzt. Anschließend wird die tiefblaue Lösung unter der Wasserstoffatmosphäre 72 Stunden gerührt. Während dieser Zeit ändert sich die

Farbe von blau nach rotbraun. Danach wird die Reaktionslösung stark eingeeengt und mit *n*-Hexan überschichtet. Durch das Eindiffundieren des *n*-Hexans in die THF-Lösung über mehrere Tage kristallisiert das Reaktionsprodukt (**91**) in Form von rotbraunen Nadeln aus und es bildet sich ein rosafarbener, amorpher Feststoff, der sich am Boden des Reaktionsgefäßes sammelt. Die gebildeten Kristalle werden durch Dekantieren der Mutterlauge getrennt und sind qualitativ für röntgenographische Untersuchungen geeignet.

Ausbeute: 20%

Schmelzpunkt: 108°C

NMR: Die chemischen Verschiebungen sind ausschließlich 4,4'-Bipyridin (**10**) zuzuordnen.

¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 8.67 (dd, 4H, ⁴J_{H,H} = 6 Hz, ³J_{H,H} = 1.4 Hz, C2-, C6-, C2'-, C6'-H), 7.46 (dd, 4H, ⁴J_{H,H} = 6 Hz, ³J_{H,H} = 1.4 Hz, C3-, C5-, C3'-, C5'-H).

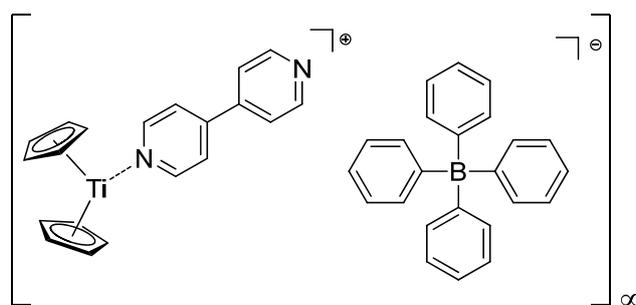
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 151.06 (C2, C6, C2', C6'), 145.90 (C4, C4'), 121.81 (C3, C5, C3', C5').

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3076, 3039, 3032, 2988, 1937, 1709, 1686, 1655, 1590, 1484, 1407, 1318, 1216, 1069, 1140, 991, 843, 674, 606 cm⁻¹.

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 157 (100) [C₁₀H₈N₂ + H]⁺, 158 (11).

Synthese von Verbindung 92

0.1 g (0.156 mmol) [Cp₂Ti(THF)₂][BPh₄] (**18**) werden in 15 ml THF unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 24.348 mg (0.156 mmol) 4,4'-Bipyridin (**10**) in 5 ml THF zugegeben. Bei Zugabe färbt sich das



92

Reaktionsgemisch schwarzviolett. Innerhalb von 2 d kristallisiert das Reaktionsprodukt **92** bei 60°C in Form von schwarzen Kristallen aus. Die Kristalle werden abdekantiert, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die bei dieser Reaktion direkt aus der Mutterlauge gebildeten Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 35%

Schmelzpunkt: 281°C, Zersetzung

Experimenteller Teil

NMR:	Die Verbindung ist paramagnetisch.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3050, 2995, 2981, 2869, 1604, 1579, 1477, 1440, 1425, 1408, 1219, 1064, 1015, 841, 809, 742, 730, 702, 629, 610 cm^{-1} .
MS (Cl, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 492 (3), 491 (9), 490 (24) $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Ti}]^+$, 489 (3), 488 (3), 413 (1), 412 (2) $[\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Ti}]^+$, 411 (6), 410 (12), 409 (1), 337 (1), 336 (3), 335 (8), 334 (28) $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Ti}]^+$, 333 (4), 332 (3), 322 (11), 321 (52) $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BN}_2]^+$, 320 (17), 166 (3), 165 (15) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}]^+$, 164 (4), 158 (11), 157 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H}]^+$.
MS (Cl, hochauf- lösend):	Kation: $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Ti}]^+$ ber.: 334.0949; gef.: 334.1030.
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Ti} \times \text{C}_6\text{H}_{14}$ % ber.: C81.19, H7.09, N3.79; gef.: C80.24, H7.22, N3.66.

Reduktion von Verbindung 92 mit Lithiumnaphthalid $[\text{Li}][\text{C}_{10}\text{H}_8]$

0.1 g (0.156 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**) werden in 15 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 24.348 mg (0.156 mmol) 4,4'-Bipyridin (**10**) in 5 ml THF zugegeben. Bei Zugabe färbt sich das Reaktionsgemisch schwarzviolett. Anschließend wird eine Lithiumnaphthalidlösung zugetropft. Diese Lösung wird aus 1.082 mg (0.156 mmol) Lithium und 19.981 mg (0.156 mmol) Naphthalin in 5 ml THF hergestellt. Das Lithiumnaphthalid in THF besitzt eine dunkelgrüne Farbe. Bei Zugabe des Reduktionsmittels in das Reaktionsgemisch ändert sich die Farbe innerhalb weniger Minuten von schwarzviolett zu blau. Unter diesen reduzierenden Bedingungen bildet sich ein amorpher, roter bis kupferroter, schwerlöslicher Feststoff. Dieser wird abfiltriert und mit jeweils 5 ml THF und 5 ml warmen *n*-Hexan gewaschen. Das so aufgearbeitete Pulver wird schließlich im Vakuum getrocknet.

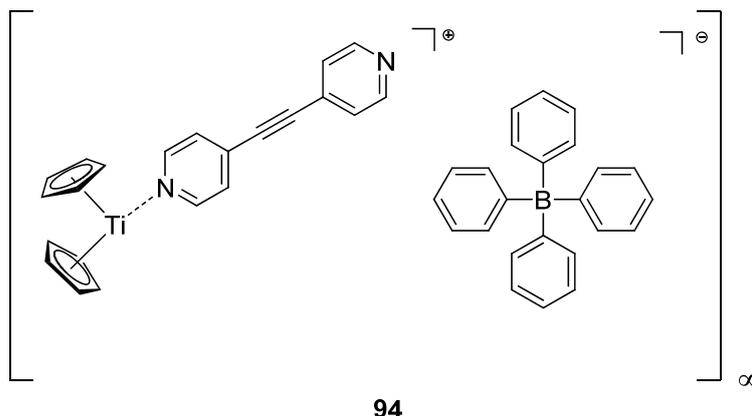
Ausbeute: 23%

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

NMR:	^1H -NMR und ^{13}C -NMR: Wegen zu geringer Löslichkeit ist keine Messung möglich.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2975, 2900, 2848, 1661, 1616, 1420, 1383, 1268, 1198, 1032, 968, 941, 800, 736, 617, 606, 444 cm^{-1} .
MS (Cl, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 372 (40), 307 (18), 180 (2), 179 (4), 178 (17) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]^+$, 177 (2), 176 (2), 158 (11), 157 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H}]^+$.

Synthese von Verbindung 94

0.1 g (0.156 mmol)
 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**)
 werden in 15 ml THF unter
 erwärmen gelöst. Zu dieser
 Lösung wird anschließend
 eine Lösung aus 28.094 mg
 (0.156 mmol) Bis(4-
 Pyridyl)acetylen (**56**) in 5 ml
 THF zugegeben. Bei Zugabe



färbt sich das Reaktionsgemisch sofort dunkelblau. Das Reaktionsprodukt kann
 durch Überschichtung mit Cyclohexan oder *n*-Hexan kristallisiert werden. Die
 Mutterlauge wird abdekantiert, die blauvioletten bis schwarzen Kristalle anschließend
 mit *n*-Hexan gewaschen und das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet. Die durch
 Abdekantieren gewonnenen Kristalle besitzen jedoch nicht die Qualität für eine
 Röntgenstrukturanalyse.

Die Reaktion darf jedoch nicht bei erhöhten Temperaturen durchgeführt
 werden, da sich sonst ein braunes, luftstabiles, aber schwerlösliches,
 Reaktionsprodukt bildet.

Ausbeute: 23%

Schmelzpunkt: 243°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

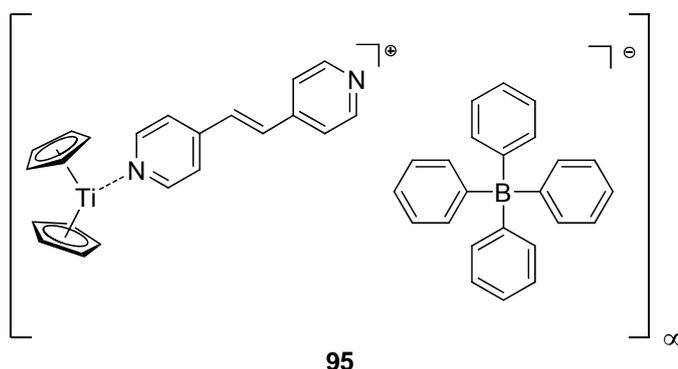
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052, 2996, 2981, 2897, 1606, 1578, 1503, 1477, 1425,
 1263, 1214, 1146, 1063, 1011, 808, 731, 703, 624, 604,
 545 cm^{-1} .

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 528 (1), 527 (2), 526 (5), 525 (4), 524 (7)
 $[\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{Ti}]^+$, 523 (2), 522 (1) 521 (0.17), 364 (1), 363 (3),
 362 (10), 361 (31), 360 (40), 359 (99), 358 (100) $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Ti}]^+$,
 357 (17), 356 (9), 182 (10), 181 (63) $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H})^+$, 166 (7),
 165 (56) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}]^+$, 164 (13).

MS (Cl, hochauf- Kation: $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Ti}]^+$ ber.: 358.0949; gef.: 358.0951.
 lösend):

Synthese von Verbindung 95

0.1 g (0.156 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**) werden in 15 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 28.408 mg (0.156 mmol) 1,2-Di-(4-pyridyl)ethylen (**57**) in 5 ml THF zugegeben. Bei Zugabe färbt sich



das Reaktionsgemisch sofort hellblau. Innerhalb von Minuten fällt das hellblaue und schwerlösliche Reaktionsprodukt **95** aus. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 62%

Schmelzpunkt: 272-275°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

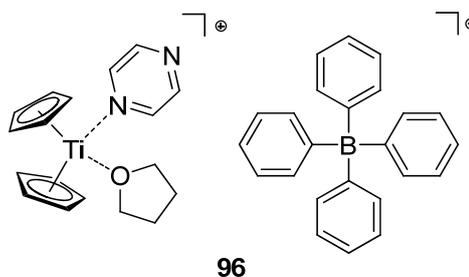
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3053, 2994, 2979, 2893, 1605, 1577, 1500, 1480, 1429, 1257, 1209, 1149, 1063, 1013, 800, 729, 708, 624, 603, 545 \text{ cm}^{-1}$.

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 810 (0.28), 809 (1), 808 (1), 807 (1), 806 (2) $[\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Ti}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}]^+$, 805 (1), 804 (1), 803 (0.48), 363 (1), 362 (1), 361 (1), 360 (3) $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Ti}]^+$, 359 (1), 358 (1), 186 (2), 185 (13) $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{H}]^+$, 184 (12), 183 (100) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 + \text{H}]^+$, 167 (0.37), 166, (3), 165 [25] $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{B}]^+$, 164 (7), 95 (2), 94 (18) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N} + \text{H}]^+$, 68 (0.45), 67 (9) $[\text{C}_5\text{H}_6 + \text{H}]^+$.

MS (CI, hochauf- Kation: $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Ti}]^+$ ber.: 360.1106; gef.:-. lösend):

Synthese von Verbindung 96

0.1 g (0.156 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**) werden in 15 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 74.916 mg (0.936 mmol) Pyrazin (**7**) in 5 ml THF zugegeben. Bei Zugabe färbt sich das Reaktionsgemisch sofort violett.



Die Reaktion wird über Nacht bei 60°C vervollständigt. Anschließend durch Übersichten mit *n*-Hexan das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Die violetten

Kristalle werden abdekantiert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Strukturanalyse zeigt allerdings, dass nur zu 30% die Substitution eines THF-Liganden gegen Pyrazin (**7**) erfolgt ist (s. Kap. 6).

Ausbeute: 60%

Schmelzpunkt: 180°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052, 2963, 2353, 2328, 1694, 1650, 1579, 1478, 1426, 1362, 1324, 1261, 1098, 1066, 1014, 805, 732, 704, 624 cm⁻¹.

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 274 (1), 273 (3), 272 (6), 271 (11), 270 (2), 269 (4), 268 (2), 246 (7), 245 (39), 244 (11), 243 (4), 242 (18), 241 (6), 240 (2), 180 (1), 179 (2), 178 (8) [C₁₀H₁₀Ti]⁺, 177 (1), 176 (1), 166 (16), 165 (100) [C₁₂H₁₀B]⁺, 164 (34), 82 (7), 81 (79) [C₄H₄N₂ + H]⁺, 74 (1), 73 (14) [C₄H₈O + H]⁺.

Reaktion von [Cp₂Ti(THF)₂][BPh₄] (**18**) mit Acridin (**58**) und Chinoxalin (**60**)

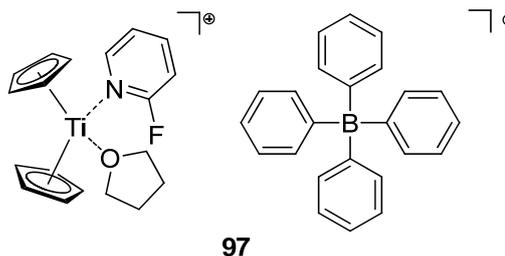
0.1 g (0.156 mmol) [Cp₂Ti(THF)₂][BPh₄] (**18**) werden in 15 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 167.628 mg (0.936 mmol) Acridin (**58**) oder 121.728 mg (0.936 mmol) Chinoxalin (**60**) in 5 ml THF oder 1,2-Difluorbenzol zugegeben. Bei Zugabe färbt sich das Reaktionsgemisch sofort ins grünliche. Die Reaktion wird über Nacht bei 60°C vervollständigt. Anschließend wird durch Überschichten mit *n*-Hexan das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Es scheiden sich aus dem grünen Reaktionsgemisch hellblaue Kristalle ab, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die analytischen Daten zeigen, dass es sich um das Edukt [Cp₂Ti(THF)₂][BPh₄] (**18**) handelt.

Ausbeute: 17% bzw. 30% (Edukt)

Schmelzpunkt: 185-186°C

Synthese von Verbindung 97

Zu 0.1 g (0.156 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**) werden in 2 ml (2.256 g; 0.0232 mol) 2-Fluorpyridin (**47**) gelöst. Das Reaktionsgemisch zeigt eine grüne Farbe. Anschließend wird die grüne Lösung mit *n*-Hexan überschichtet und es



scheiden sich nach 2 Tage grüne Kristalle ab und die Mutterlauge verfärbt sich währenddessen blauviolett. Die Kristalle werden durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die gebildeten Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 50%

Schmelzpunkt: 96°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

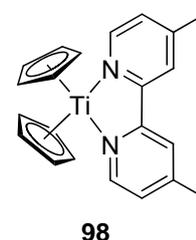
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3103, 3052, 2980, 2921, 2847, 1707, 1579, 1495, 1479, 1440, 1360, 1297, 1261, 1100, 1066, 1016, 794, 702, 625, 583 cm^{-1} .

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 378 (1), 377 (2), 376 (5), 375 (13) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}]^+$, 374 (5), 373 (6), 372 (5), 371 (2), 278 (1), 277 (7), 276 (19), 275 (84) $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NFTi}]^+$, 274 (9), 273 (8), 166 (5), 165 (41) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}]^+$, 164 (9), 99 (5), 98 (100) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF} + \text{H}]^+$, 81 (1), 80 (16) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}]^+$, 74 (0.46), 73 (11) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}]^+$.

MS (Cl, hochauf- Kation: $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FNOTi}]^+$ ber.: 347.1165 gef.: -. lösend):

Synthese von Verbindung 98

0.1 g (0.287 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) werden in 10 ml THF gelöst und zu einer Lösung aus 0.053 g (0.287 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**54**) in 10 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich bei Zugabe sofort schwarz. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden wird das Gemisch bis zur Trockene



im Vakuum eingengt und der erhaltene Feststoff anschließend mit 15 ml *n*-Hexan extrahiert. Beim Abkühlen der *n*-Hexan-Lösung bilden sich grünschwärze Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 42%

Schmelzpunkt: 197°C, Zersetzung

NMR: $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: Keine Messung möglich.

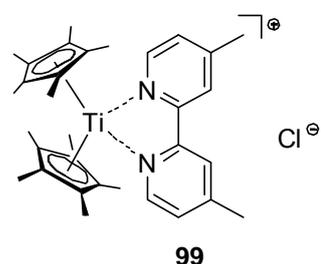
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054, 3034, 2998, 1614, 1578, 1478, 1423, 1300, 1262, 1241, 1183, 1122, 1064, 1031, 1018, 815, 748, 734, 703 cm^{-1} .

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 365 (3), 364 (16), 363 (44), 362 (100) $[\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ti}]^+$, 361 (14), 360 (11), 186 (10), 185 (79) $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{H}]^+$.

MS (Cl, hochauf- [C₂₂H₂₂N₂Ti + H]⁺ lösend): ber.: 363.1341; gef.: 363.1337.

Synthese von Verbindung 99

0.1 g (0.205 mmol) Cp*₂Ti(η^2 -BTMSA) (**2**) werden in 10 ml THF gelöst und zu einer Lösung aus 0.038 g (0.205 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**54**) in 10 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich bei Zugabe sofort schwarz. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden



bei 60°C bilden sich kleine Kristalle, die allerdings nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können bei einer Reaktionstemperatur von 60°C und innerhalb von 7d aus einer Reaktion in Toluol isoliert werden.

Aufgrund von Chloridspuren im Acetylenkomplexes **2** ist der einkernige und chloridhaltige Chelatkomplex (**99**) isoliert worden.

Ausbeute: 25%

Schmelzpunkt: 125°C, Zersetzung

NMR: $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: Keine Messung möglich.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3152, 3054, 2899, 2852, 2719, 2562, 2472, 2329, 2166, 2105, 2044, 1899, 1743, 1700, 1664, 1615, 1589, 1568, 1505, 1483, 1432, 1375, 1296, 1282, 1261, 1204, 1161, 1204, 1161, 1099, 1019, 965, 894, 838, 801, 748, 657, 625, 593, 562, 544, 523, 483, 428 cm^{-1} .

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 505 (4), 504 (15), 503 (42), 502 (100) $[\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Ti}]^+$, 501 (15), 500 (11), 319 (2), 318 (3), 317 (4), 316 (4) $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Ti}]^+$, 315 (1), 314 (0,41), 186 (4), 185 (33) $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{H}]^+$, 138 (2), 137 (15) $[\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}]^+$.

Umsetzung von Cp*₂TiCl mit 4,4`-Dimethyl-2,2`-bipyridin (54)

0.1 g (0.283 mmol) Cp*₂TiCl (**36**) werden in 10 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 52.079 mg (0.283 mmol) 4,4`-Dimethyl-2,2`-bipyridin (**54**) in 10 ml THF zugegeben. Über Nacht färbt sich das Reaktionsgemisch bei 60°C rotbraun und es fällt ein rosafarbener Feststoff aus. Dieser Feststoff wird abfiltriert und das rotbraune Filtrat über mehrere Tage bei -30°C gelagert. Innerhalb dieser Zeit bilden sich rote nadelförmige Kristalle. Das Reaktionsprodukt wird abdekantiert mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen Kristalle eignen sich für eine Röntgenstrukturanalyse. Die analytischen Daten zeigen, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um permethyliertes Titanocendichlorid (Cp*₂TiCl₂) (**44**) handelt.

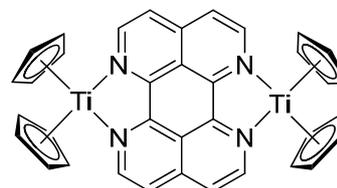
Ausbeute: 30%

Schmelzpunkt: 290°C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, CDCl₃, 300 K [ppm]: δ = 2.00 (s, 30H, Cp*-H).
¹³C-NMR 125 MHz CDCl₃, 300K [ppm]: δ = 128.57 (Cp*, Ring-C), 12.95 (Cp*, CH₃).

Synthese von Verbindung 102

0.037 g (0.105 mmol) Cp₂Ti(*η*²-BTMSA) (**1**) werden in 2 ml THF gelöst und zu einer Suspension aus 13.5 mg (0.053 mmol) 1,6,7,12-Tetrazaperylen (TAZP) (**101**) und 7 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich anschließend langsam



102

ins Schwarze und ein Rest an Ligand bleibt als gelber Rückstand am Kolbenboden zurück. Innerhalb von 24 Stunden löst sich der restliche Ligand bei 60°C auf und es bilden sich feine grüngraue Kristalle, die allerdings qualitativ nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit *n*-Hexan versetzt, um den Komplex vollständig zu fällen. Die erhaltenen Feststoffe werden schließlich im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 40%

Schmelzpunkt: >250°C

NMR: ¹H-NMR und ¹³C-NMR: Keine Messung möglich.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2900, 2850, 1585, 1535, 1468, 1450, 1386, 1373, 1289, 1263, 1225, 1112, 1079, 1000, 843, 798, 756, 642, 560 cm⁻¹.

Experimenteller Teil

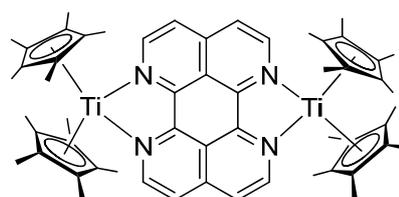
MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 616 (1), 615 (4), 614 (12), 613 (24), 612 (43) $[\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ti}_2]^+$, 611 (12), 610 (9), 609 (1), 439 (1), 438 (4), 437 (12) $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Ti} + \text{H}]^+$, 436 (3), 435 (1).

MS (Cl, hochlauf-
lösend): $[\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ti}_2 + \text{H}]^+$ ber.: 612.1273; gef.: 612.1271.

C, H, N-Analyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ti}_2 \times \text{C}_6\text{H}_{14}\%$ ber.: C72.21; H6.06, N8.02; gef.: C72.12, H8.70, N5.56.

Synthese von Verbindung 103

0.037 g (0.105 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**2**) werden in 2 ml THF gelöst und zu einer Suspension aus 13.5 mg (0.053 mmol) 1,6,7,12-Tetrazaperylen (TAZP) (**101**) und 7 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich anschließend langsam ins Schwarze und ein Rest an Ligand bleibt



103

als gelber Rückstand am Kolbenboden zurück. Innerhalb von 24 Stunden löst sich der restliche Ligand bei 60°C auf. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan oder Toluol kann das Reaktionsprodukt als schwarzer, amorpher Feststoff isoliert werden. Der erhaltene Feststoff wird schließlich im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 35%

Schmelzpunkt: >250°C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: Keine Messung möglich.

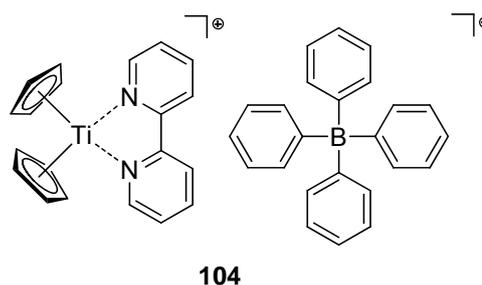
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2899, 2852, 1587, 1537, 1468, 1449, 1388, 1376, 1296, 1259, 1243, 1222, 1108, 1085, 1004, 843, 804, 757, 643 \text{ cm}^{-1}$.

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 895 (1), 894 (2), 893 (3), 892 (4) $[\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Ti}_2]^+$, 891 (1), 890 (1), 138 (11), 137 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}]^+$, 136 (30), 135 (88) $[\text{C}_{10}\text{H}_{14} + \text{H}]^+$.

MS (Cl, hochauf-
lösend): $[\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Ti}_2 + \text{H}]^+$ ber.: 893.4481; gef.: 893.4477.

Synthese von Verbindung 104

0.1 g (0.156 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**) werden in 15 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 24.348 mg (0.156 mmol) 2,2'-Bipyridin (**52**) in 5 ml THF zugegeben. Es ist



eine sofortige Blauviolettfröbung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Bei 60°C kristallisiert das Produkt in Form von blauvioletten Kristallen innerhalb von 2 Tage aus. Die Kristalle werden abdekantiert, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die bei dieser Reaktion direkt aus der Mutterlauge gebildeten Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 53%

Schmelzpunkt: 255°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3053, 3031, 2998, 2980, 2853, 1598, 1577, 1473, 1439, 1424, 1312, 1062, 1021, 811, 767, 749, 732, 706, 611 \text{ cm}^{-1}$.

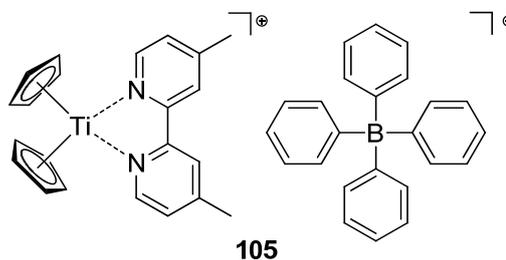
MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 337 (9), 336 (50), 335 (74), 334 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Ti}]^+$, 333 (48), 332 (43), 180 (2), 179 (4), 178 (17) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]^+$, 177 (2), 176 (2), 166 (7), 165 (62) $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$, 164 (15), 158 (13), 157 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H}]^+$.

MS (Cl, hochauf- Kation: $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Ti}]^+$ ber.: 334.0949; gef.: 334.1030.
lösend):

C, H, N-Analyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{BN}_2\text{Ti} \times \text{C}_2\text{H}_8\text{O} + 0.5 \text{ C}_6\text{H}_{14}$ % ber.: C79.69, H6.95, N3.64; gef.: C79.59, H6.97, N4.08.

Synthese von Verbindung 105

0.1 g (0.156 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**) werden in 15 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 28.722 mg (0.156 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**54**) in 5 ml THF



gegeben. Bei Zugabe tritt eine spontane Blaufärbung des Reaktionsgemisches auf. Innerhalb von 2 Tage kristallisiert der Komplex bei 60°C in Form von blauen Nadeln aus. Die Kristalle werden abdekantiert, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die bei dieser Reaktion direkt aus der Mutterlauge gebildeten Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 73%

Schmelzpunkt: 290°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

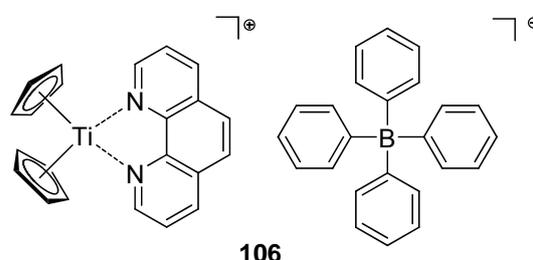
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3094, 3054, 2998, 2984, 1614, 1578, 1478, 1423, 1300, 1262, 1241, 1122, 1064, 1018, 815, 734, 703, 611, 468 cm⁻¹.

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 365 (0.49), 364 (2), 363 (4), 362 (8) [C₂₂H₂₂N₂Ti]⁺, 361 (1), 360 (1), 186 (12), 185 (100) [C₁₂H₁₂N₂ + H]⁺, 180 (2), 179 (4), 178 (24) [C₁₀H₁₀Ti]⁺, 177 (2), 176 (2), 166 (6), 165 (53) [C₁₂H₁₀B]⁺, 164 (12).

MS (Cl, hochauf- Kation: [C₂₂H₂₁N₂Ti]⁺ ber.: 362.1262; gef.: 362.1264.
lösend):

Synthese von Verbindung 106

0.1 g (0.156 mmol)
[Cp₂Ti(THF)₂][BPh₄] (**18**) werden in 15 ml THF unter erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird anschließend eine Lösung aus 28.093 mg (0.156 mmol) 1,10-Phenantrolin



(**55**) in 5 ml THF zugegeben. Bei Zugabe färbt sich das Reaktionsgemisch blau. Über Nacht kristallisiert der Komplex bei 60°C in Form von blauen Nadeln aus. Die Kristalle werden abdekantiert, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die bei dieser Reaktion direkt aus der Mutterlauge gebildeten Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 24%

Schmelzpunkt: 155°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3042, 1938, 1627, 1574, 1510, 1476, 1417, 1257, 1101, 1063, 1013, 916, 808, 731, 694, 604, 506, 464 cm⁻¹.

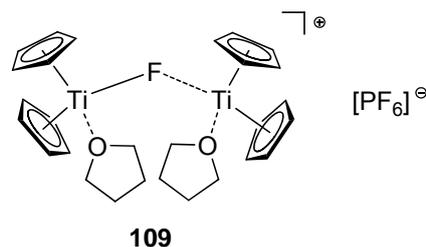
MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 363 (4), 362 (16), 361 (58), 360 (77), 359 (100) [C₂₀H₁₈N₂Ti]⁺, 358 (92), 357 (53), 356 (37), 182 (6), 181 (43) [C₁₂H₈N₂ + H]⁺, 166 (8), 165 (77) [B(C₆H₅)₂]⁺, 164 (17).

MS (Cl, hochauf- Kation: [C₂₂H₁₈N₂Ti]⁺ ber.: 358.0949; gef.: 358.1007.
lösend):

C, H, N-Analyse: C₄₆H₃₈BN₂Ti % ber.: C81.55; H5.65; N4.13; gef.: C81.88; H4.75; N3.77.

Synthese von Verbindung 109

0.5 g (1.435 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) und 0.23 g (1.435 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ (**108**) werden in 20 ml THF suspendiert. Nach kurzer Zeit verfärbt sich das Reaktionsgemisch grünlich und es sind kleine, aufsteigende Gasbläschen zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden bei 60°C



gelagert. Innerhalb dieser Zeitspanne färbt sich die Lösung grün und es scheiden sich grüne Kristalle ab. Das kristallisierte Reaktionsprodukt wird durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die sich aus dem Reaktionsansatz abgeschiedenen Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Wird die zurückbehaltene grüne Mutterlauge bis zur Trockene eingeeengt und anschließend in THF in der Siedehitze umkristallisiert, so bilden sich beim Überschichten der grünen Lösung mit Cyclohexan im Laufe mehrerer Tage große, blaue Kristalle des tetranuklearen Komplexes **117** (s.u.).

Analytische Daten des grünen Komplexes **109**:

Ausbeute: 25%

Schmelzpunkt: $>240^\circ\text{C}$, Zersetzung

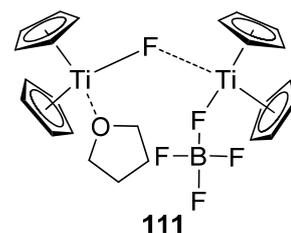
NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3384, 3107, 2921, 2846, 2725, 2657, 2429, 2281, 1818, 1728, 1616, 1445, 1012, 910, 805, 611, 489, 443, 408 \text{ cm}^{-1}$.

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 417 (1), 416 (2), 415 (6), 414 (10), 413 (26) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}_3]^+$, 412 (7), 411 (7), 410 (3), 409 (7), 397 (5), 396 (22), 395 (38), 394 (70) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}_2]^+$, 393 (28), 392 (26), 391 (6), 378 (19), 377 (62), 376 (75), 375 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}]^+$, 374 (66), 373 (63), 372 (8), 271.1 (1), 270 (2), 269 (12) $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FOti}]^+$, 268 (1), 267 (1), 253 (1), 252 (1), 251 (4), 250 (13) $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OTi}]^+$, 249 (2), 248 (1), 199 (6), 198 (13), 197 (55) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TiF}]^+$, 196 (8), 195 (9), 180 (4), 179 (9), 178 (57) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]^+$, 177 (6), 176 (5).

Synthese von Verbindung 111

Zu 0.3 g (0.861 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) und 0.163 g (0.861 mmol) $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ (**110**) werden 20 ml THF gegeben. Bei Lösungsmittelzugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch ins grünliche und es steigen kleine Gasbläschen auf. Nach 2 Tage bei 60°C ist das



Ammoniumsalz **110** komplett gelöst auf und es scheiden sich grüne Kristalle ab aus der grünen Reaktionslösung ab. Die Kristalle werden durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die aus der Mutterlauge abgeschiedenen Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Wird die zurückbehaltene grüne Mutterlauge bis zur Trockene eingeeengt und anschließend in THF in der Siedehitze umkristallisiert, so bilden sich beim Überschichten der grünen Lösung mit Cyclohexan im Laufe mehrerer Tage große, blaue Kristalle des tetranuklearen Komplexes **117** (s.u.).

Analytische Daten des grünen Komplexes **111**:

Ausbeute: 87%

Schmelzpunkt: 270°C , Zersetzung

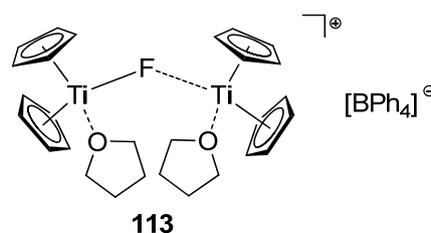
NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3944, 3482, 3116, 2977, 2890, 2725, 2725, 1442, 1162, 1116, 1014, 975, 934, 872, 801, 760, 606, 576, 550, 513 \text{ cm}^{-1}$.

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 416 (1), 415 (6), 414 (11), 413 (33) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}_3]^+$, 412 (8), 411 (7), 410 (1), 409 (2), 397 (4), 396 (16), 395 (32), 394 (100), $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}_2]^+$, 393 (21), 392 (19), 391 (2), 390 (2), 378 (3), 377 (14), 376 (27), 375 (33) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}]^+$, 374 (17), 373 (15), 372 (2), 371 (1), 74 (1), 73 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}]^+$.

Synthese von Verbindung 113

Zu 0.1 g (0.156 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (**18**) und 0.196 g (0.156 mmol) $\text{K}[\text{BF}_4]$ (**112**) werden 20 ml THF gegeben. Das in THF suspendierte Feststoffgemisch wird über mehrere Tage bei 60°C gelagert. Innerhalb dieser Zeitspanne scheiden sich



grüne Kristalle ab und es bleibt außerdem noch ein weißer Feststoff zurück. Die grünen Kristalle werden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert, anschließend

mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 14%

Schmelzpunkt: 140°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054, 3035, 3002, 2962, 2923, 1590, 1478, 1428, 1280, 1261, 1237, 1095, 1069, 1017, 883, 802, 742, 698, 636, 599 cm⁻¹.

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 397 (1), 396 (5), 395 (9), 394 (24) [C₂₀H₂₀Ti₂F₂]⁺, 393 (6), 392 (6), 391 (2), 379 (19), 378 (4), 377 (18), 376 (34), 375 (100) [C₂₀H₂₀TiF]⁺, 374 (22), 373 (19), 372 (2), 371 (1), 74 (0.48), 73 (11) [C₄H₈O + H]⁺.

Oxidation von Cp₂Ti(η^2 -BTMSA) (1) mit [Fc][BF₄] (114)

0.5 g (1.435 mmol) Cp₂Ti(η^2 -BTMSA) (1) und 0.39 g (1.435 mmol) [Fc][BF₄] (114) werden in 20 ml THF suspendiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei 60°C gelagert. Innerhalb dieser Zeit verfärbt sich das Feststoffgemisch gelbgrün. Das THF wird bis zur Trockene im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Hexan in der Wärme extrahiert. Das *n*-Hexan zeigt nach der Extraktion eine gelbe Farbe. Das aus der Extraktion erhaltene Reaktionsprodukt ist dunkelgrün. Aufgrund der gefundenen Fragmentierung im Cl-Massenspektrum wird dem Reaktionsprodukt die Struktur der Verbindung **111** zugeordnet.

Ausbeute: 0.78 g

Schmelzpunkt: 140°C, Zersetzung

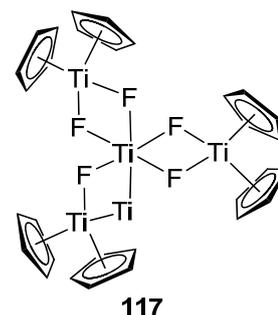
NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3947, 3479, 3116, 2981, 2889, 2726, 2724, 1442, 1165, 1116, 1012, 977, 931, 872, 799, 760, 606, 576, 550, 513 cm⁻¹.

MS (Cl, *iso*-Butan): *m/z* (%): 417 (1), 416(4), 415 (18), 414 (33), 413 (94) [C₂₀H₂₀F₃Ti₂]⁺, 412 (22), 411 (19), 410 (3), 409 (1), 397 (4), 396 (19), 395 (35), 394 (100) [C₂₀H₂₀F₂Ti₂ + H]⁺, 393 (24), 392 (22), 391 (3), 390 (1), 378 (2), 377 (9), 376 (18), 375 (50) [C₂₀H₂₀Ti₂F]⁺, 374 (12), 373 (10), 372 (1), 199 (4), 198 (10), 197 (55) [C₁₀H₁₀TiF]⁺, 196 (6), 195 (6), 180 (2), 179 (5), 178 (29) [C₁₀H₁₀Ti]⁺, 177 (3), 176 (3).

Synthese von Verbindung 117

0.2 g (0.574 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) und 0.07 g (0.191 mmol) $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{TiF}_6]$ (**115**) werden in 20 ml THF suspendiert und für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch grün und das Metallat bleibt größtenteils ungelöst am Boden des Reaktionsgefäßes zurück. Anschließend wird der Reaktionsansatz über Nacht bei



60°C gelagert. Während dieser Zeitspanne löst sich der Feststoff auf und es entsteht eine blaue Lösung. Diese wird nach abkühlen auf Raumtemperatur filtriert und dann mit Cyclohexan überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden bilden sich blaue Kristalle. Ebenfalls bildet sich nach längerer Zeit das Nebenprodukt **118** in Form von rotbraunen Nadeln. Diese konnten aber nur in marginalen Ausbeuten isoliert werden. Die blaue Mutterlauge wird abdekantiert, die Kristalle mit Cyclohexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die sich direkt aus dem Reaktionslösung gebildeten Kristalle sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Des Weiteren bildet sich der vierkernige Komplex **117** durch Umkristallisieren in THF in der Siedehitze aus den Verbindungen **109** und **111** (s.o.). Bei der Reaktion von äquimolaren Mengen von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**1**) und $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{TiF}_6]$ (**115**) in THF entsteht ein gelber Feststoff. Bei 60°C scheidet sich über mehrere Tage kristallines Titanocendifluorid (**116**) in Ausbeuten bis zu 70% ab (s.o.). Analytische Daten des blauen Komplexes $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_3\text{TiF}_6]$:

Ausbeute 53%

Schmelzpunkt: 230°C, Zersetzung

NMR: Die Verbindung ist paramagnetisch.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3575, 3121, 2975, 2885, 2433, 2287, 2088, 1843, 1733, 1654, 1446, 1359, 1257, 1179, 1022, 843, 552, 434 \text{ cm}^{-1}$.

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z (%): 416 (1), 415 (2), 414 (3), 413 (8) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}_3]^+$, 412 (2), 411 (2), 410 (1), 409 (2), 397 (2), 396 (10), 395 (18), 394 (52) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}_2]^+$, 393 (12), 392 (11), 378 (10), 377 (49), 376 (70), 375 (100) $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2\text{F}]^+$, 374 (56), 373 (51), 199 (5), 198 (12), 197 (65) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TiF}]^+$, 196 (7), 195 (7), 180 (5), 179 (11), 178 (71) $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]^+$, 177 (7), 176 (6).

MS (Cl, hochlauf-
lösend): $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Ti}_4 + \text{H}]^+$: ber.: 697.0248; gef.: 697.0246.

C, H, N-Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Ti}_4 + 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \text{C}_6\text{H}_{12}$ % ber.: C57.17, H6.32; gef.: C57.31, H6.26.

6. Kristallographischer Anhang

 Tab. 6-1 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **59**.

Summenformel	$C_{10}H_8N_4$	
Molmasse	184.20	
Kristallgröße	0.58 x 0.33 x 0.06 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$	
Gitterkonstanten	$a = 20.307(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 3.8303(3) \text{ \AA}$	$\beta = 93.790(13)^\circ$
	$c = 11.4771(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Z	4	
Zellvolumen	890.76(15) Å ³	
berechnete Dichte	1.374 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.089 mm ⁻¹	
F(000)	384	
gemessener Θ -Bereich	3.56 bis 26.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3908	
unabhängige Reflexe	827 [R(int) = 0.0384]	
beobachtete Reflexe	663 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9947, 0.9501	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	827 / 0 / 76	
Goodness-of-fit on F^2	1.007	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0829	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0845	
Restelektronendichte (max., min.)	0.174, -0.149 e.Å ⁻³	

 Tab. 6-2 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **61**.

Summenformel	$N_4C_{10}H_8 \cdot 2 H_2O$	
Molmasse	220.24 g/mol	
Kristallgröße	1.00 x 0.26 x 0.06 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 9.9257(19) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 4.7020(6) \text{ \AA}$	$\beta = 96.82(3)^\circ$
	$c = 11.978(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Z	2	
Zellvolumen	555.05(18) Å ³	
berechnete Dichte	1.318 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.096 mm ⁻¹	
F(000)	232	
gemessener Θ -Bereich	3.43 bis 26.23°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5594	
unabhängige Reflexe	1041 [R(int) = 0.0509]	
beobachtete Reflexe	705 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9943, 0.9019	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	1041 / 0 / 97	
Goodness-of-fit on F^2	0.857	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0675	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0714	
Restelektronendichte (max., min.)	0.156, -0.109 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-3 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **78**.

Summenformel	Ti ₄ (N ₂ C ₅ H ₄) ₄ (C ₁₀ H ₁₅) ₈ * 10(C ₆ H ₆)	
Molmasse	2422.85 g/mol	
Kristallgröße	0.50 x 0.32 x 0.26 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 13.8596(7) Å	α = 84.213(4)°
	b = 19.4391(6) Å	β = 85.555(5)°
	c = 26.2189(8) Å	γ = 84.295(5)°
Z	2	
Zellvolumen	6976.8(5) Å ³	
berechnete Dichte	1.153 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.274 mm ⁻¹	
F(000)	1120	
gemessener Θ -Bereich	3.17 bis 26.20°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2600	
unabhängige Reflexe	25792 [R(int) = 0.0679]	
beobachtete Reflexe	15754 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9322, 0.8752	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	25792 / 0 / 1389	
Goodness-of-fit on F ²	0.893	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1153	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0912, wR2 = 0.1278	
Restelektronendichte (max., min.)	0.472, -0.534 e.Å ⁻³	

Tab. 6-4 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **79**.

Summenformel	Ti ₄ (N ₂ C ₅ H ₄) ₄ (C ₉ H ₁₃) ₈ * 1/2(C ₆ H ₁₄)	
Molmasse	1572.65 g/mol	
Kristallgröße	0.55 x 0.09 x 0.08 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten	a = 14.9049(6) Å	α = 90°
	b = 35.132(2) Å	β = 99.638(5)°
	c = 17.5763(6) Å	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen	9073.8(7) Å ³	
berechnete Dichte	1.151 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.387 mm ⁻¹	
F(000)	1120	
gemessener Θ -Bereich	3.17 bis 26.20°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	77007	
unabhängige Reflexe	17098 [R(int) = 0.1054]	
beobachtete Reflexe	7259 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9697, 0.8155	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	17098 / 9 / 973	
Goodness-of-fit on F ²	0.636	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0634	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1058, wR2 = 0.0724	
Restelektronendichte (max., min.)	0.648, -0.408 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-5 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **88**.

Summenformel	N ₂ H ₂ (NC ₅ H ₄) ₂ (C ₆ H ₆)	
Molmasse	264.33g/ mol	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, <i>I</i> ₄ /a	
Gitterkonstanten	a = 12.8618(11) Å	α = 90°
	b = 12.8618(11) Å	β = 90°
	c = 17.9097(17) Å	γ = 90°
Z	8	
Zellvolumen	2962.7(5) Å ³	
berechnete Dichte	1.185 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.074 mm ⁻¹	
F(000)	1120	
gemessener Θ-Bereich	3.17 bis 26.20°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14083	
unabhängige Reflexe	1480 [R(int) = 0.0682]	
beobachtete Reflexe	834 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9891, 0.9854	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	1480 / 0 / 123	
Goodness-of-fit on F ²	0.857	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0423	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0634, wR2 = 0.0465	
Restelektronendichte (max., min.)	0.131, -0.110 e.Å ⁻³	

Tab. 6-6 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **91**.

Summenformel	(N ₂ C ₁₀ H ₈)(N ₂ C ₁₀ H ₁₀)	
Molmasse	314.38 g/mol	
Kristallgröße	0.24 x 0.21 x 0.02 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 18.139(2) Å	α = 90°
	b = 7.4010(10) Å	β = 99.165(13)°
	c = 6.0967(7) Å	γ = 90°
Z	2	
Zellvolumen	808.00(17) Å ³	
berechnete Dichte	1.292 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.079 mm ⁻¹	
F(000)	332	
gemessener Θ-Bereich	2.98 bis 26.16°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	7442	
unabhängige Reflexe	1599 [R(int) = 0.0977]	
beobachtete Reflexe	569 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9984, 0.9813	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	1599 / 1 / 223	
Goodness-of-fit on F ²	0.643	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0427	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1236, wR2 = 0.0536	
Restelektronendichte (max., min.)	0.098, -0.118 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-7 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **18**.

Summenformel	(Ti(OC ₄ H ₈) ₂ (C ₅ H ₅) ₂ ⁺ (B(C ₆ H ₅) ₄) ⁻	
Molmasse	641.50 g/mol	
Kristallgröße	0.35 x 0.20 x 0.16 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, <i>P4₂/n</i>	
Gitterkonstanten	a = 23.5524(11) Å	α = 90°
	b = 23.5524(11) Å	β = 90°
	c = 15.7991(8) Å	γ = 90°
Z	10	
Zellvolumen	8764.0(7) Å ³	
berechnete Dichte	1.215 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.279 mm ⁻¹	
F(000)	3410	
gemessener Θ-Bereich	2.16 bis 26.16°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	90571	
unabhängige Reflexe	8670 [R(int) = 0.1284]	
beobachtete Reflexe	3903 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9568, 0.9087	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	8670 / 0 / 521	
Goodness-of-fit on F ²	0.514	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0889	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0998, wR2 = 0.1120	
Restelektronendichte (max., min.)	0.411, -0.224 e.Å ⁻³	

Tab. 6-8 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **92**.

Summenformel	(Ti(N ₂ C ₁₀ H ₈)(C ₅ H ₅) ₂) _n ⁺ (B(C ₆ H ₅) ₄) _n ⁻ * OC ₄ H ₈	
Molmasse	725.58 g/mol	
Kristallgröße	0.26 x 0.12 x 0.03 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 11.5504(14) Å	α = 72.263(12)°
	b = 11.6400(9) Å	β = 77.439(14)°
	c = 15.8205(18) Å	γ = 86.420(12)°
Z	2	
Zellvolumen	1977.4(4) Å ³	
berechnete Dichte	1.219 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.255 mm ⁻¹	
F(000)	766	
gemessener Θ-Bereich	2.45 bis 26.25°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24850	
unabhängige Reflexe	7351 [R(int) = 0.1283]	
beobachtete Reflexe	2687 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9924, 0.9367	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7351 / 0 / 399	
Goodness-of-fit on F ²	0.639	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0764	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1472, wR2 = 0.0906	
Restelektronendichte (max., min.)	0.409, -0.405 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-9 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **96**.

Summenformel	(Ti(OC ₄ H ₈) ₂ (C ₅ H ₅) ₂ ⁺ (B(C ₆ H ₅) ₄) ⁻	
Molmasse	643.42 g/mol	
Kristallgröße	0.40 x 0.35 x 0.14 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, <i>P4₂/n</i>	
Gitterkonstanten	a = 23.4350(3) Å	α = 90°
	b = 23.4350(3) Å	β = 90°
	c = 15.7132(4) Å	γ = 90°
Z	10	
Zellvolumen	8629.7(3) Å ³	
berechnete Dichte	1.238 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.283 mm ⁻¹	
F(000)	3415	
gemessener Θ-Bereich	2.87 bis 27.91°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	141823	
unabhängige Reflexe	10299 [R(int) = 0.0711]	
beobachtete Reflexe	6603 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9625, 0.8942	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	10299 / 3 / 551	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1237	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1008, wR2 = 0.1522	
Restelektronendichte (max., min.)	0.430, -0.493 e.Å ⁻³	
Bemerkung	Komplex nur unvollständig umgesetzt. Ein THF ist zu 30% durch Pyrazin ersetzt. Summenformel Ti(N ₂ C ₄ H ₄)(OC ₄ H ₈)(C ₅ H ₅) ₂ ⁺	

Tab. 6-10 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **97**

Summenformel	Ti(NFC ₅ H ₄)(OC ₄ H ₈)(C ₅ H ₅) ₂ ⁺ B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	
Molmasse	666.49	
Kristallgröße	0.45 x 0.37 x 0.27 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2₁/c</i>	
Gitterkonstanten	a = 10.0041(3) Å	α = 90°
	b = 15.7224(5) Å	β = 97.6550(10)°
	c = 21.9268(6) Å	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen	3418.10(18) Å ³	
berechnete Dichte	1.295 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.497 mm ⁻¹	
F(000)	1404	
gemessener Θ-Bereich	2.05 bis 29.98°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	44973	
unabhängige Reflexe	9895 [R(int) = 0.0236]	
beobachtete Reflexe	7858 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9249 bis 0.8803	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9895 / 0 / 437	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0994	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1087	
Restelektronendichte (max., min.)	0.587, -0.395 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-11 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **98**.

Summenformel	Ti(N ₂ C ₁₂ H ₁₂)(C ₅ H ₅) ₂	
Molmasse	362.32	
Kristallgröße	0.19 x 0.18 x 0.09 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2₁/c</i>	
Gitterkonstanten	a = 12.1683(3) Å	α = 90°
	b = 11.2423(2) Å	β = 103.664(2)°
	c = 13.1210(3) Å	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen	1744.15(7) Å ³	
berechnete Dichte	1.380 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.497 mm ⁻¹	
F(000)	760	
gemessener Θ-Bereich	3.25 bis 27.99°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22053	
unabhängige Reflexe	4187 [R(int) = 0.0534]	
beobachtete Reflexe	3069 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9576, 0.9115	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	4187 / 0 / 228	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0786	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0656, wR2 = 0.0886	
Restelektronendichte (max., min.)	0.300, -0.299 e.Å ⁻³	

Tab. 6-12 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **99**.

Summenformel	Ti(N ₂ C ₁₂ H ₁₂)(C ₁₀ H ₁₅) ₂ ⁺ Cl ⁻ * (C ₇ H ₈)	
Molmasse	630.16	
Kristallgröße	0.20 x 0.13 x 0.07 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Fdd2</i>	
Gitterkonstanten	a = 13.5277(12) Å	α = 90°
	b = 17.262(2) Å	β = 90°
	c = 30.038(2) Å	γ = 90°
Z	8	
Zellvolumen	7014.3(12) Å ³	
berechnete Dichte	1.193 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.349 mm ⁻¹	
F(000)	2696	
gemessener Θ-Bereich	2.71 bis 26.57°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	44425	
unabhängige Reflexe	3616 [R(int) = 0.0696]	
beobachtete Reflexe	2971 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9760, 0.9335	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	3616 / 1 / 204	
Goodness-of-fit on F ²	1.177	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0895	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0562, wR2 = 0.0997	
Restelektronendichte (max., min.)	0.301, -0.259 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-13 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **104**.

Summenformel	Ti(N ₂ C ₁₀ H ₈)(C ₅ H ₅) ₂ ⁺ B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	
Molmasse	653.47 g/mol	
Kristallgröße	0.50 x 0.24 x 0.10 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten	a = 19.3142(15) Å	α = 90°
	b = 18.6447(8) Å	β = 96.206(8)°
	c = 19.3126(10) Å	γ = 90°
Z	8	
Zellvolumen	6913.9(7) Å ³	
berechnete Dichte	1.256 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.282 mm ⁻¹	
F(000)	2744	
gemessener Θ-Bereich	2.12 bis 26.15°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	60305	
unabhängige Reflexe	13668 [R(int) = 0.1065]	
beobachtete Reflexe	5623 [>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9724, 0.8719	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	13668 / 0 / 733	
Goodness-of-fit on F ²	0.700	
endgültige R-Werte [>2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0937	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1294, wR2 = 0.1075	
Restelektronendichte (max., min.)	0.574, -0.470 e.Å ⁻³	

Tab. 6-14 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **105**.

Summenformel	Ti(N ₂ C ₁₂ H ₁₂)(C ₅ H ₅) ₂ ⁺ B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	
Molmasse	681.53	
Kristallgröße	0.60 x 0.51 x 0.14 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 10.8340(8) Å	α = 105.586(8)°
	b = 11.0124(7) Å	β = 96.822(8)°
	c = 16.5521(11) Å	γ = 101.926(8)°
Z	2	
Zellvolumen	1829.0(2) Å ³	
berechnete Dichte	1.237 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.269 mm ⁻¹	
F(000)	718	
gemessener Θ-Bereich	2.14 bis 26.17°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23021	
unabhängige Reflexe	6803 [R(int) = 0.0521]	
beobachtete Reflexe	4728 [>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9633, 0.8552	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	6803 / 0 / 453	
Goodness-of-fit on F ²	0.866	
endgültige R-Werte [>2σ(I)]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0713	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0525, wR2 = 0.0745	
Restelektronendichte (max., min.)	0.267, -0.246 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-15 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **106**.

Summenformel	Ti(N ₂ C ₁₂ H ₈)(C ₅ H ₅) ₂ ⁺ B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	
Molmasse	677.49g/mol	
Kristallgröße	0.58 x 0.46 x 0.40 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>Cc</i>	
Gitterkonstanten	a = 9.3716(5) Å	α = 90°
	b = 17.6206(8) Å	β = 92.962(6)°
	c = 21.3850(10) Å	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen	3526.7(3) Å ³	
berechnete Dichte	1.276 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.279 mm ⁻¹	
F(000)	1420	
gemessener Θ-Bereich	2.31 bis 26.07°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16857	
unabhängige Reflexe	6925 [R(int) = 0.0498]	
beobachtete Reflexe	5737 [>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8966, 0.8550	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	6925 / 2 / 377	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
endgültige R-Werte [>2σ(I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1194	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1226	
Restelektronendichte (max., min.)	0.326, -0.471 e.Å ⁻³	

Tab. 6-16 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **109**.

Summenformel	Ti ₂ F(OC ₄ H ₈) ₂ (C ₅ H ₅) ₄ ⁺ (PF ₆) ⁻	
Molmasse	664.34	
Kristallgröße	0.73 x 0.35 x 0.05 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2/c</i>	
Gitterkonstanten	a = 21.821(4) Å	α = 90°
	b = 7.7999(6) Å	β = 103.560(15)°
	c = 17.3685(15) Å	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen	2873.8(6) Å ³	
berechnete Dichte	1.535 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.682 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
gemessener Θ-Bereich	2.41 bis 26.43°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	26472	
unabhängige Reflexe	5731 [R(int) = 0.3570]	
beobachtete Reflexe	2382 [>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9667, 0.6358	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	5731 / 0 / 203	
Goodness-of-fit on F ²	1.093	
endgültige R-Werte [>2σ(I)]	R1 = 0.1993, wR2 = 0.3748	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2698, wR2 = 0.4186	
Restelektronendichte (max., min.)	1.218, -0.854 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-17 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **111**.

Summenformel	Ti ₂ F(OC ₄ H ₈)(BF ₄)(C ₅ H ₅) ₄	
Molmasse	534.07	
Kristallgröße	0.50 x 0.28 x 0.13 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 8.5141(8) Å	α = 84.595(11)°
	b = 10.7144(11) Å	β = 80.203(11)°
	c = 13.9583(12) Å	γ = 67.620(11)°
Z	2	
Zellvolumen	1159.64(20) Å ³	
berechnete Dichte	1.530 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.743 mm ⁻¹	
F(000)	548	
gemessener Θ -Bereich	2.50 bis 26.14°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14382	
unabhängige Reflexe	4290 [R(int) = 0.0565]	
beobachtete Reflexe	2820 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9096, 0.7075	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	4290 / 0 / 295	
Goodness-of-fit on F ²	0.822	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0650	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0571, wR2 = 0.0693	
Restelektronendichte (max., min.)	0.559, -0.353 e.Å ⁻³	

Tab. 6-18 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **113**.

Summenformel	Ti ₂ F(OC ₄ H ₈) ₂ (C ₅ H ₅) ⁺ B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	
Molmasse	838.58	
Kristallgröße	0.40 x 0.28 x 0.20 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁	
Gitterkonstanten	a = 20.6959(10) Å	α = 90°
	b = 14.1709(5) Å	β = 90°
	c = 14.3520(4) Å	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen	4209.1(3) Å ³	
berechnete Dichte	1.323 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.425 mm ⁻¹	
F(000)	1768	
gemessener Θ -Bereich	2.25 bis 26.15°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36371	
unabhängige Reflexe	7868 [R(int) = 0.0750]	
beobachtete Reflexe	5226 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9198, 0.8483	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7868 / 1 / 480	
Goodness-of-fit on F ²	0.754	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0533	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0567	
Restelektronendichte (max., min.)	0.446, -0.347 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-19 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **116**.

Summenformel	TiF ₂ (C ₅ H ₅) ₂	
Molmasse	216.08	
Kristallgröße	0.60 x 0.11 x 0.02 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Fmm2</i>	
Gitterkonstanten	a = 14.368(4) Å	α = 90°
	b = 10.381(3) Å	β = 90°
	c = 5.9371(11) Å	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen	885.6(4) Å ³	
berechnete Dichte	1.621 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.941 mm ⁻¹	
F(000)	440	
gemessener Θ-Bereich	2.84 bis 26.20°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2617	
unabhängige Reflexe	469 [R(int) = 0.0777]	
beobachtete Reflexe	382 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9814, 0.6020	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	469 / 1 / 48	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0877	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.0986	
Restelektronendichte (max., min.)	0.543, -0.627 e.Å ⁻³	

Tab. 6-20 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **117**.

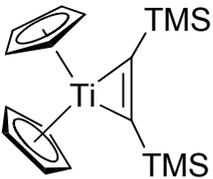
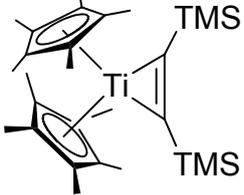
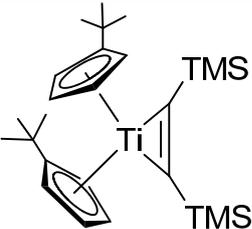
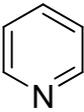
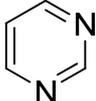
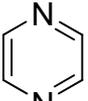
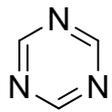
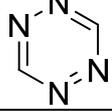
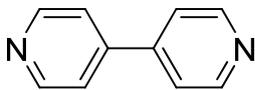
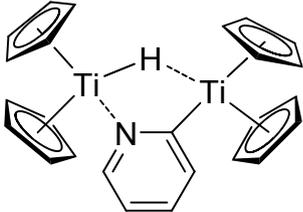
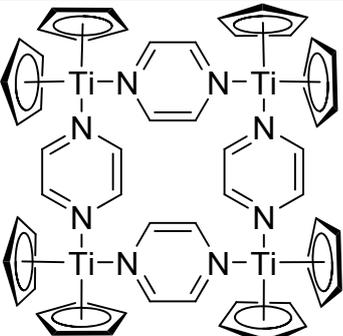
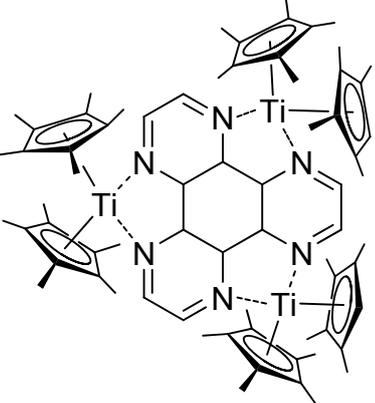
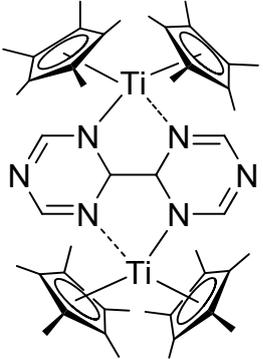
Summenformel	Ti ₄ F ₆ (C ₅ H ₅) ₆ * (C ₆ H ₁₂)	
Molmasse	780.30	
Kristallgröße	0.50 x 0.26 x 0.21 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, <i>R-3c</i>	
Gitterkonstanten	a = 16.5699(10) Å	α = 90°
	b = 16.5699(10) Å	β = 90°
	c = 21.0544(17) Å	γ = 120°
Z	6	
Zellvolumen	5006.3(6) Å ³	
berechnete Dichte	1.553 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.981 mm ⁻¹	
F(000)	2400	
gemessener Θ-Bereich	2.40 bis 26.25°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13907	
unabhängige Reflexe	1123 [R(int) = 0.0494]	
beobachtete Reflexe	825 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8204, 0.6396	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	1123 / 6 / 101	
Goodness-of-fit on F ²	0.905	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0665	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0696	
Restelektronendichte (max., min.)	0.297, -0.256 e.Å ⁻³	

Kristallographischer Anhang

Tab. 6-21 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **118**.

Summenformel	$C_{90}H_{90}F_{27}Ti_{15}$	
Molmasse	2403.12 g/mol	
Kristallgröße	0.41 x 0.12 x 0.08 mm ³	
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, $P6_3/m$	
Gitterkonstanten	a = 18.2055(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.2055(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 20.6156(7) Å	$\gamma = 120^\circ$
Z	2	
Zellvolumen	5917.4(2) Å ³	
berechnete Dichte	1.349 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.027 mm ⁻¹	
F(000)	2406	
gemessener Θ -Bereich	1.63 bis 28.09°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	74576	
unabhängige Reflexe	4927 [R(int) = 0.1425]	
beobachtete Reflexe	2695 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9270, 0.6764	
verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	4927 / 0 / 113	
Goodness-of-fit on F^2	2.783	
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.2718, wR2 = 0.6574	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.3444, wR2 = 0.6834	
Restelektronendichte (max., min.)	6.524, -1.880 e.Å ⁻³	

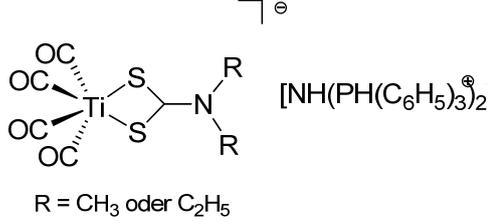
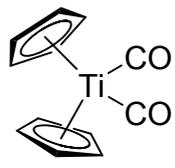
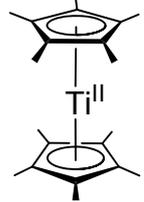
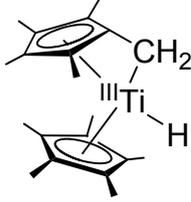
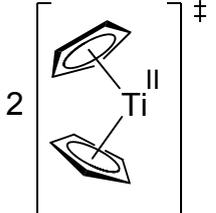
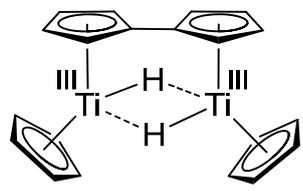
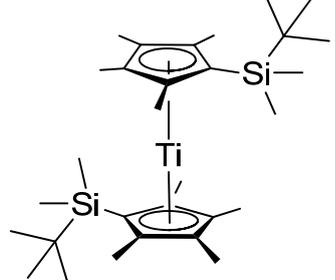
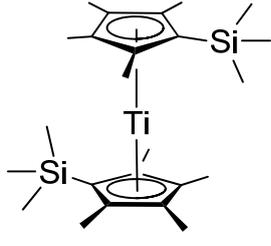
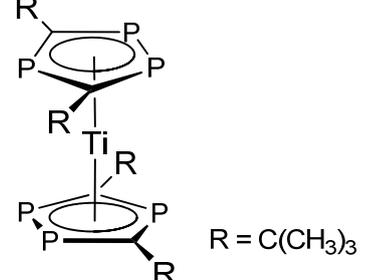
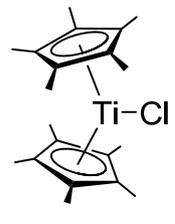
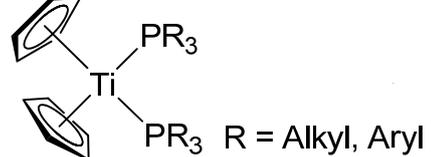
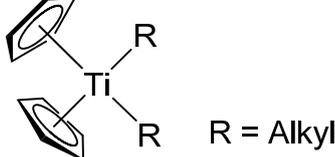
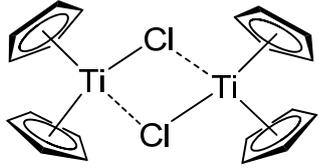
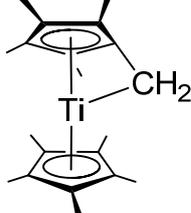
7. Legende nummerierter Verbindungen

Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	
13		14	

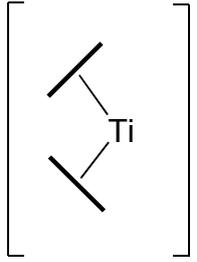
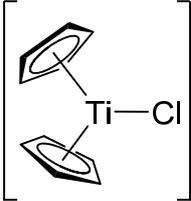
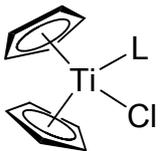
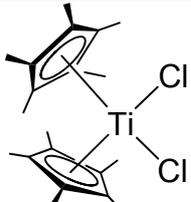
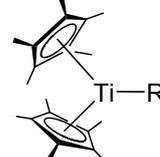
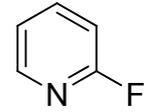
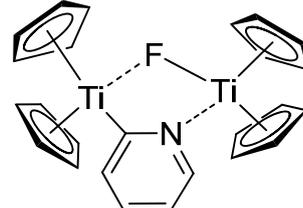
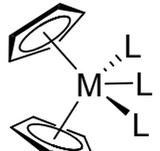
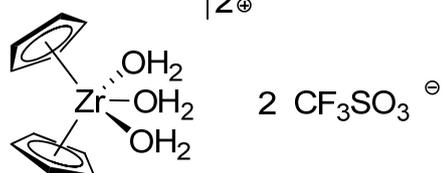
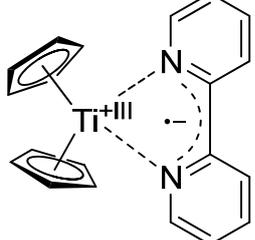
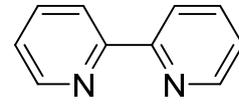
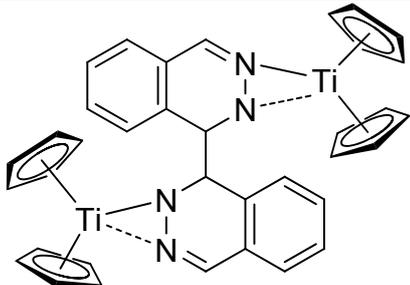
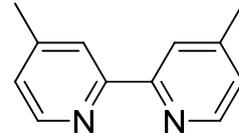
Legende nummerierter Verbindungen

15	<p>R = </p>	16	<p>5⁺</p>
17	<p>1⁺</p>	18	<p>1⁺</p>
19		20	<p>1⁺</p>
21		22	
23		24	<p>x⁺</p> <p>x Li⁺</p> <p>x = 0,1 oder 2</p>
25	<p>2⁻</p>	26	<p>1⁻</p> <p>R = H</p> <p>R = CH₃</p>

Legende nummerierter Verbindungen

27	 <p>R = CH₃ oder C₂H₅</p>	28	
29		30	
31		32	
33		34	
35	 <p>R = C(CH₃)₃</p>	36	
37	 <p>R = Alkyl, Aryl</p>	38	 <p>R = Alkyl</p>
39		40	

Legende nummerierter Verbindungen

41	 <p data-bbox="411 481 651 526">/ = Cp oder Cp*</p>	42	
43		44	
45	 <p data-bbox="288 965 762 999">R = Me, Et, <i>n</i>-Pr, Allyl, <i>neo</i>-Pentyl, Phenyl</p>	46	<p data-bbox="1038 824 1098 857">R-H</p> <p data-bbox="879 891 1353 925">R = Me, Et, <i>n</i>-Pr, Allyl, <i>neo</i>-Pentyl, Phenyl</p>
47		48	 <p data-bbox="1070 1227 1145 1261">2+</p>
49		50	 <p data-bbox="1150 1317 1337 1361">2 CF₃SO₃[⊖]</p>
51		52	
53		54	

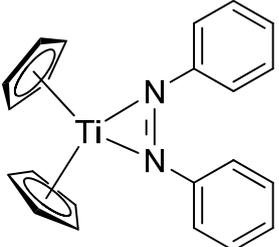
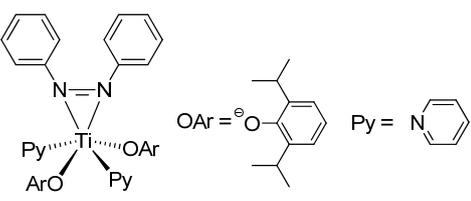
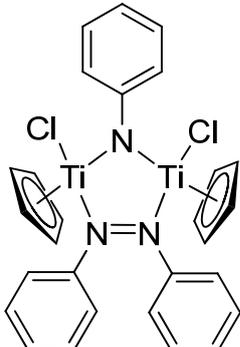
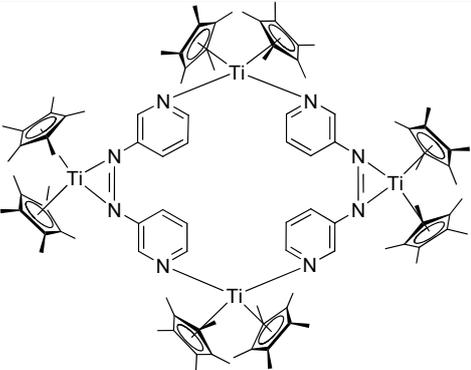
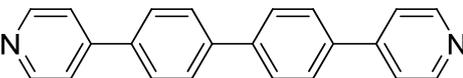
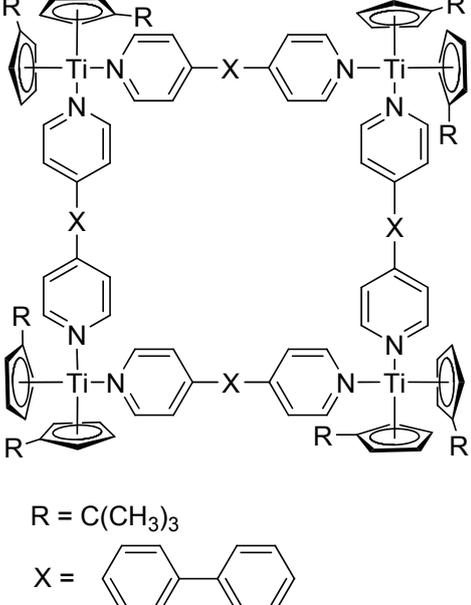
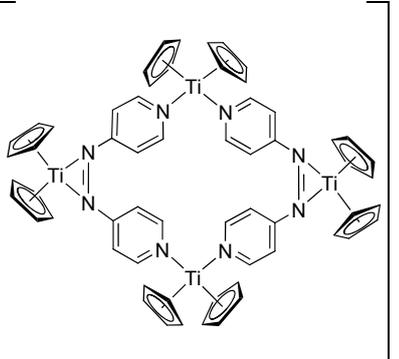
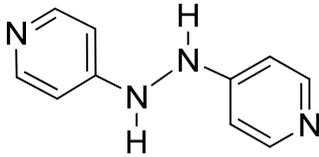
Legende nummerierter Verbindungen

55		56	
57		58	
59		60	
61		62	$\text{TMS-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{N-TMS}$
63	$\text{TMS-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} \text{N-TMS}$	64	$\text{TMS-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{-H}$
65		66	
67		68	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CO} \\ \quad / \\ \text{OC-} \text{Re} \text{---} \text{A \text{---} Re \text{---} CO} \\ \quad \backslash \\ \text{OC} \quad \text{CO} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CO} \\ \quad / \\ \text{OC-} \text{Re} \text{---} \text{A \text{---} Re \text{---} CO} \\ \quad \backslash \\ \text{OC} \quad \text{CO} \end{array}$
69	$\begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad / \\ \text{OC-} \text{Re} \text{---} \text{A \text{---} Re \text{---} CO} \\ \quad \backslash \\ \text{Br} \quad \text{CO} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad / \\ \text{OC-} \text{Re} \text{---} \text{A \text{---} Re \text{---} CO} \\ \quad \backslash \\ \text{Br} \quad \text{CO} \end{array}$	70	

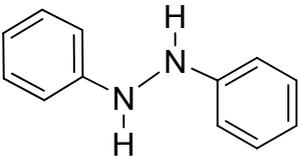
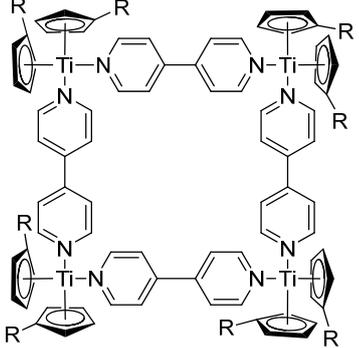
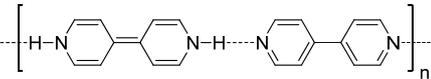
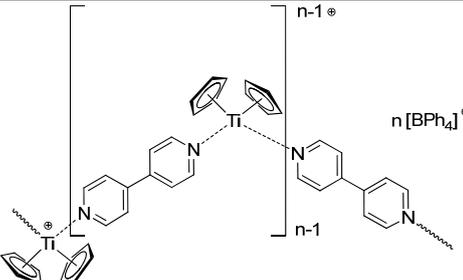
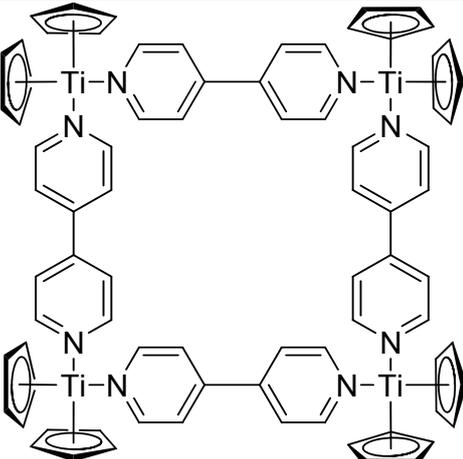
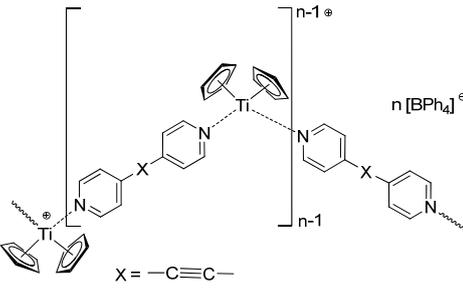
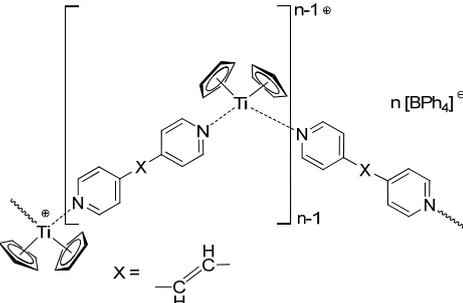
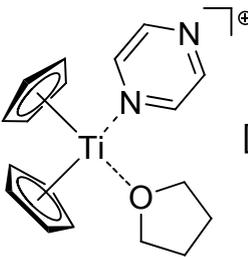
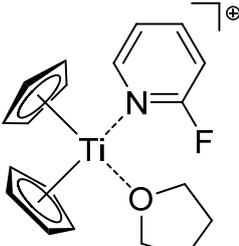
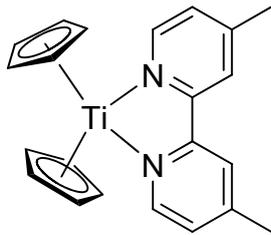
Legende nummerierter Verbindungen

<p>71</p>	<p>4^+ $8 \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ $\text{ML}_n =$</p>	<p>72</p> <p>4^+ $4 \text{CF}_3\text{SO}_3^-$</p>
<p>73</p>		<p>74</p>
<p>75</p>		<p>76</p> <p>2^+</p>
<p>77</p>	<p>5^+ $\text{H}_3\text{N}-\text{Ru}-\text{NH}_3$ $(\mu_2\text{-Ligand})$ $\text{Ru}-\text{NH}_3$ $\text{H}_3\text{N}-\text{NH}_3$</p>	<p>78</p>
<p>79</p>		<p>80</p>

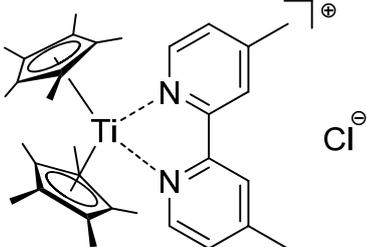
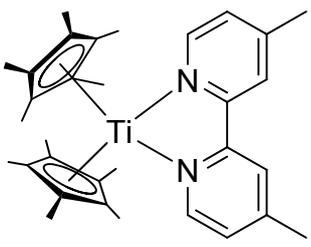
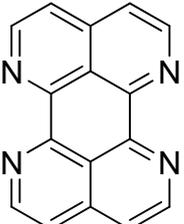
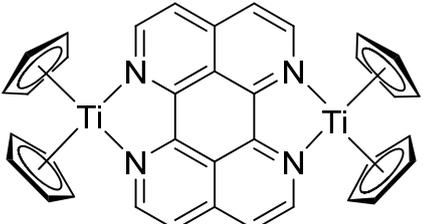
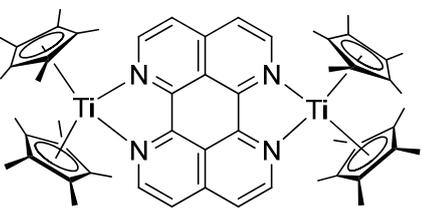
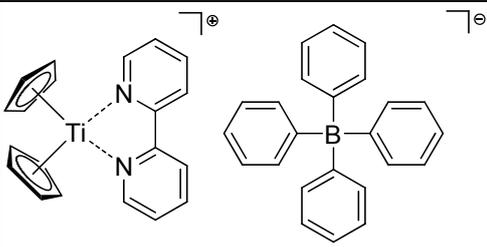
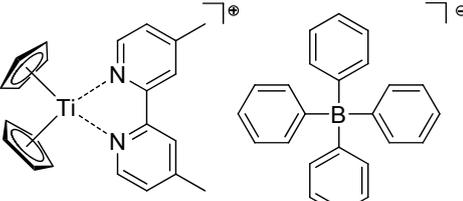
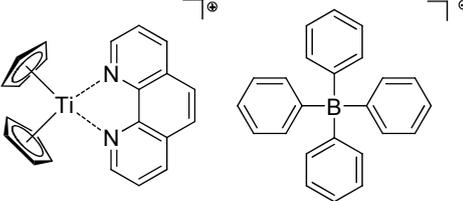
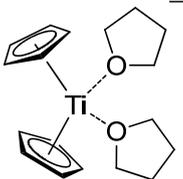
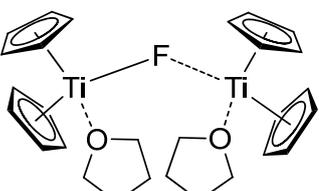
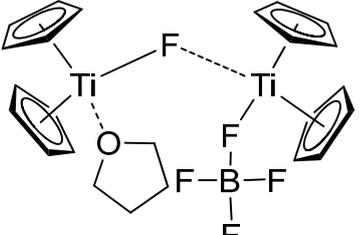
Legende nummerierter Verbindungen

81		82	
83		84	
85		86	 <p>R = C(CH₃)₃ X = </p>
87		88	

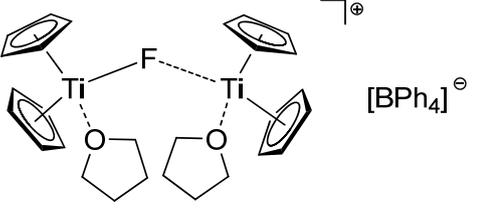
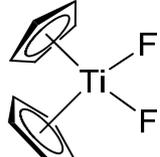
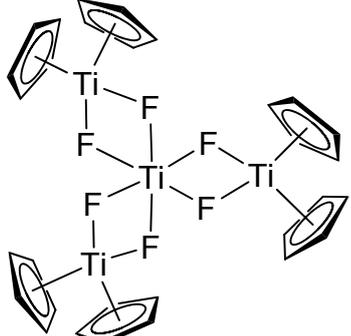
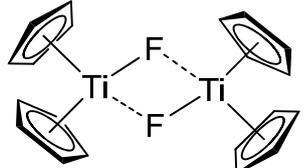
Legende nummerierter Verbindungen

<p>89</p>		<p>90</p>	 <p>R = C(CH₃)₃</p>
<p>91</p>		<p>92</p>	 <p>n[BPh₄][⊖]</p>
<p>93</p>		<p>94</p>	 <p>X = -C≡C-</p> <p>n[BPh₄][⊖]</p>
<p>95</p>	 <p>X = -CHO</p> <p>n[BPh₄][⊖]</p>	<p>96</p>	 <p>[BPh₄][⊖]</p>
<p>97</p>	 <p>[BPh₄][⊖]</p>	<p>98</p>	

Legende nummerierter Verbindungen

<p>99</p>		<p>100</p>	
<p>101</p>		<p>102</p>	
<p>103</p>		<p>104</p>	
<p>105</p>		<p>106</p>	
<p>107</p>	 <p>$[X]^-$ $[X]^- = [BF_4]^-, [PF_6]^-, \text{etc.}$</p>	<p>108</p>	<p>$[NH_4][PF_6]$</p>
<p>109</p>	 <p>$[PF_6]^-$</p>	<p>110</p>	<p>$[HNEt_3][BF_4]$</p>
<p>111</p>		<p>112</p>	<p>$K[BF_4]$</p>

Legende nummerierter Verbindungen

113		114	[Fc][BF ₄]
115	[HNEt ₃] ₂ [TiF ₆]	116	
117		118	multinukleare Spezies s. Abb. 3-101
119			

8 Literatur

- [1] I. Marek *Titanium and Zirkonium in Organic Synthesis*, Wiley VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] K. Mashima, H. Takaya *Organometallics*, **1985**, *4*, 1464-1466.
- [3] R. H. Grubbs, A. Miyashita *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1300-1302.
- [4] K. Mashima, N. Sakai, H. Takaya *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 2475-2483.
- [5] G. Erker, U. Korek, R. Petrenz, A. L. Rheingold *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *421*, 215-231.
- [6] M. D. Rausch, L. P. Kleman, W. H. Boon *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1985**, *15*, 923-943.
- [7] M. D. Rausch *Pure Appl. Chem.*, **1972**, *30*, 523-538.
- [8] U. Rosenthal *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3882-3887, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3972-3977.
- [9] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal *Synlett*, **1996**, 111-118.
- [10] J. Scholz, M. Dlikan, K. H. Thiele *J. Prakt. Chem.*, **1988**, *330*, 808-810.
- [11] L. L. Schafer, T. D. Tilley *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2683-2684.
- [12] L. L. Schafer, J. R. Nitschke, S. S. H. Mao, F.-Q. Liu, G. Harder, M. Haufe, T. D. Tilley *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 74-83.
- [13] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg *Organometallics*, **2003**, *22*, 884-900.
- [14] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4739-4749.
- [15] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 77-83.
- [16] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *476*, 197-206.
- [17] S. Kraft *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **2004**.
- [18] I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 938-945.
- [19] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 969-978.
- [20] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1583-1587, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1609-1614.
- [21] I. M. Piglosiewicz *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **2007**.
- [22] I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14190-14191.
- [23] I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, G. Wittstock, W. Saak, D. Haase *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7610-7620.
- [24] F. Studt, N. Lehnert, B. E. Wiesler, A. Scherer, R. Beckhaus, F. Tuczec *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 291-297.
- [25] A. Scherer *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität **2005**.
- [26] A. Scherer, K. Kollak, A. Luetzen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1003-1010.
- [27] A. Scherer, K. Kollak, A. Lützen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 989.

- [28] J. D. Zeinstra, J. H. Teuben, F. Jellinek *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 170, 39-50.
- [29] H. Taube *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, 23, 329-339, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 315-326.
- [30] C. Creutz *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, 30, 1-73.
- [31] T. Scheiring, W. Kaim, J. A. Olabe, A. R. Parise, J. Fiedler *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300-302, 125-130.
- [32] A. Bencini, I. Ciofini, C. A. Daul, A. Ferretti *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11418-11424.
- [33] M. D. Ward *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 121-134.
- [34] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2192-2199.
- [35] S. L. Borkowsky, N. C. Baenziger, R. F. Jordan *Organometallics*, **1993**, 12, 486-495.
- [36] W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Froehlich, F. Zippel *Organometallics*, **1997**, 16, 1440-1444.
- [37] A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 520, 241-244.
- [38] S. Renaud, Y. Mugnier, L. Roullier, E. Laviron *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 309, C11-C14.
- [39] D. Seyferth *Organometallics*, **2002**, 21, 2800-2820.
- [40] D. Seyferth *Organometallics*, **2002**, 21, 1520-1530.
- [41] T. J. Kealy, P. L. Pauson *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040.
- [42] H. Gilman, M. Lichtenwalter *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 957-959.
- [43] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3458-3459.
- [44] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125-2126.
- [45] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011-1012.
- [46] K. Mikami, Y. Matsumoto, T. Spiono *Sciences of Synthesis - Organometallics*, **2003**.
- [47] S. Herzog, R. Taube *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1960**, 306, 159-179.
- [48] G. Albrecht *Z. Chem.*, **1963**, 3, 182-187.
- [49] K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 303-304.
- [50] B. A. Kelsey, J. E. Ellis *Chem. Commun.*, **1986**, 331-332.
- [51] E. Jilek Robert, G. Tripepi, E. Urnezis, W. Brennessel William, G. Young Victor, Jr., E. Ellis John *Chem. Commun.*, **2007**, 2639-2641.
- [52] G. G. Tairova, O. N. Krasochka, V. I. Ponomaryov, E. F. Kvashina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, D. P. Kiryukhin, L. O. Atovmyan, Y. G. Borod'ko *Transition Met. Chem.*, **1982**, 7, 189-190.
- [53] J. A. Bandy, A. Berry, M. L. H. Green, R. N. Perutz, K. Prout, J. N. Verpeaux *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 729-731.
- [54] H. Boennemann, B. Korall *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1506-1508, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1490-1492.
- [55] F. G. N. Cloke, A. N. Dix, J. C. Green, R. N. Perutz, E. A. Seddon *Organometallics*, **1983**, 2, 1150-1159.
- [56] P. N. Hawker, E. P. Kuendig, P. L. Timms *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 730-731.

- [57] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. Young *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 866-867.
- [58] M. T. Anthony, M. L. H. Green, D. Young *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 1419-1422.
- [59] K. M. Chi, S. R. Frerichs, B. K. Stein, D. W. Blackburn, J. E. Ellis *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 163-171.
- [60] F. Calderazzo, I. Ferri, G. Pampaloni, U. Englert, M. L. H. Green *Organometallics*, **1997**, *16*, 3100-3101.
- [61] J. W. Lauher, R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1729-1742.
- [62] J. G. Murray *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 752-753.
- [63] J. E. Bercaw *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5087-5095.
- [64] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10264-10265.
- [65] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach *Organometallics*, **1999**, *18*, 3572-3578.
- [66] F. G. N. Cloke, J. R. Hanks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon *Chem. Commun.*, **1999**, 1731-1732.
- [67] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek *Organometallics*, **1987**, *6*, 1004-1010.
- [68] E. J. M. De Boer, L. C. T. Cate, A. G. J. Staring, J. H. Teuben *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *181*, 61-68.
- [69] A. Togni, R. L. Halterman *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*, **1998**.
- [70] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Goerls *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *476*, 197-206.
- [71] M. L. H. Green, C. R. Lucas *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1000-1003.
- [72] M. D. Walter, C. D. Sofield, R. A. Andersen *Organometallics*, **2008**, *27*, 2959-2970.
- [73] J. Pinkas, I. Cisarova, R. Gyepes, M. Horacek, J. Kubista, J. Cejka, S. Gomez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, K. Mach *Organometallics*, **2008**, *27*, 5532-5547.
- [74] V. Varga, P. Sindelar, I. Cisarova, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 222-226.
- [75] D. D. Ellis, A. L. Spek *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2000**, *C56*, 558-559.
- [76] R. Choukroun, C. Lorber, L. Vendier *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 317-321.
- [77] M. J. S. Dewar *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, C71-79.
- [78] J. Chatt, L. A. Duncanson *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939-2947.
- [79] J. C. Green, M. L. H. Green, C. K. Prout *Chem. Commun.*, **1972**, 421-422.
- [80] R. Hoffmann *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 846-878, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871-906.
- [81] J. L. Petersen, D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6433-6441.
- [82] H. H. Brintzinger, L. L. Lohr, K. L. T. Wong *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 5146-5155.
- [83] N. W. Alcock *J. Chem. Soc.*, **1967**, 2001-2009.
- [84] H. H. Brintzinger, L. S. Bartell *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 1105-1107.
- [85] M. L. H. Green *Pure Appl. Chem.*, **1972**, *30*, 373-388.
- [86] J. L. Petersen, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2248-2250.
- [87] J. L. Petersen, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6416-6422.
- [88] J. C. Green *Chem. Rev.*, **1998**, *27*, 263-272.

- [89] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [90] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441-451.
- [91] Hollemann, Wiberg *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [92] U. Thewalt, W. Lasser *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276, 341-347.
- [93] A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12159-12166.
- [94] R. K. Szilagy, G. Frenking *Organometallics*, **1997**, 16, 4807-4815.
- [95] W. Buschberger *Elektrochemische Analyseverfahren - Grundlagen, Instrumentation, Anwendungen*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg; Berlin, **1998**.
- [96] W. E. Geiger *Organometallics*, **2007**, 26, 5738-5765.
- [97] Y. Mugnier, C. Moise, E. Laviron *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 204, 61-66.
- [98] J. Heinze *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 823-840.
- [99] N. El Murr, A. Chaloyard *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 212, C39-C42.
- [100] N. El Murr, A. Chaloyard *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 231, 1-4.
- [101] N. El Murr, A. Chaloyard, J. Tirouflet *Chem. Commun.*, **1980**, 446-448.
- [102] Y. Mugnier, C. Moise, E. Laviron *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 210, 69-72.
- [103] Y. Mugnier, A. Fakhr, M. Fauconet, C. Moise, E. Laviron *Acta Chem. Scan., Ser. B*, **1983**, B37, 423-427.
- [104] V. V. Strelets *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 114, 1-60.
- [105] C. Leblanc, C. Moise, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charrier, F. Mathey *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 231, C43-C48.
- [106] S. Schmatloch, U. S. Schubert *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, 37, 180-187.
- [107] W. R. McWhinnie, J. D. Miller *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1969**, 12, 135-215.
- [108] P. J. Stang, B. Olenyuk *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502-518.
- [109] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483-3537.
- [110] W. Kaim *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 230, 127-139.
- [111] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 225, 91-121.
- [112] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 853-907.
- [113] J. Fan, J. A. Whiteford, B. Olenyuk, M. D. Levin, P. J. Stang, E. B. Fleischer *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2741-2752.
- [114] B. J. Holliday, C. A. Mirkin *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2022-2043, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2076-2097.
- [115] R. Robson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3735-3744.
- [116] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388-2430.
- [117] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 102-112.
- [118] B. Olenyuk, A. Fechtenkotter, P. J. Stang *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1707-1728.
- [119] S. R. Batten, R. Robson *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1461-1494, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558-1595.
- [120] M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi *Nature*, **1999**, 400, 52-55.
- [121] C. Creutz, H. Taube *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3988-3989.
- [122] C. Creutz, H. Taube *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1086-1094.
- [123] O. Kahn *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24, 834-850, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 837-853.

- [124] D. E. Richardson, H. Taube *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, *60*, 107-129.
- [125] D. E. Richardson, H. Taube *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 40-51.
- [126] M. B. Robin, P. Day *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247-422.
- [127] E. O. Fischer, R. Aumann *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *9*, P15-P17.
- [128] F. Calderazzo, J. J. Salzmänn, P. Mosimann *Inorg. Chim. Acta*, **1967**, *1*, 65-67.
- [129] A. M. McPherson, B. F. Fieselmann, D. L. Lichtenberger, G. L. McPherson, G. D. Stucky *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3425-3430.
- [130] R. Gyepes, P. T. Witte, M. Horacek, I. Cisarova, K. Mach *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *551*, 207-213.
- [131] D. R. Corbin, G. D. Stucky, W. S. Willis, E. G. Sherry *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4298-4299.
- [132] M. Maruyama, K. Murakami *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, *102*, 221-235.
- [133] A. J. Bellamy, I. S. MacKirdy, C. E. Niven *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 183-185.
- [134] K. B. Wiberg, T. P. Lewis *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 7154-7160.
- [135] S. Vatsadze, M. Al-Anber, W. R. Thiel, H. Lang, R. Holze *J. Solid State Electrochem.*, **2005**, *9*, 764-777.
- [136] M. Al-Anber, S. Vatsadze, R. Holze, H. Lang, W. R. Thiel *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 3632-3637.
- [137] B. J. Tabner, J. R. Yandle *J. Chem. Soc.*, **1968**, 381-388.
- [138] T. Saji, S. Aoyagui *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, *58*, 401-410.
- [139] T. Saji, S. Aoyagui *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, *60*, 1-10.
- [140] S. Choua, A. Jouaiti, M. Geoffroy *Phys. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 3557-3560.
- [141] D. L. Smith, P. J. Elving *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 2741-2747.
- [142] H. S. Chien, M. M. Labes *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*, 2509-2510.
- [143] G. Tapolsky, F. Robert, J. P. Launay *New. J. Chem.*, **1988**, *12*, 761-764.
- [144] W. J. Evans, D. K. Drummond *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3329-3335.
- [145] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1971**, *10*, 127, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 145.
- [146] W. Kaim *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 707-713.
- [147] N. C. Cook, J. E. Lyons *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 3396-3403.
- [148] D. J. Cram *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 1009-1020, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1041-1052.
- [149] C. J. Pedersen *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *17*, 1021-1027, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1053-1059.
- [150] J. M. Lehn *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 91-116.
- [151] T. J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 1501-1515.
- [152] T. J. Mooibroek, C. A. Black, P. Gamez, J. Reedijk *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 1082-1093.
- [153] M. Fujita, K. Ogura *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, *69*, 1471-1482.
- [154] M. Fujita *Chem. Rev.*, **1998**, *27*, 417-425.
- [155] R. V. Slone, K. D. Benkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*, 221-243.
- [156] M. Fujita *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 53-61.
- [157] F. Würthner, C. C. You, C. R. Saha-Möller *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 133-146.
- [158] M. Fujita, K. Ogura *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *148*, 249-264.
- [159] C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, G. van Koten *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 308-309.

- [160] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura *Chem. Commun.*, **1996**, 1535-1536.
- [161] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645-5647.
- [162] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 369-378.
- [163] M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha *Chem. Commun.*, **2001**, 509-518.
- [164] E. Zangrando, M. Casanova, E. Alessio *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4979-5013.
- [165] R. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glahe, B. Lippert *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1381-1390.
- [166] R. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *110*, 119-121, *Angew. Chem.* **1998**, *21*, 128-130.
- [167] R. D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert *Chem. Commun.*, **1999**, 675-676.
- [168] Paul Baxter, Jean-Marie Lehn, André DeCian, J. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 69-72.
- [169] Kazuhisa Kumazawa, Kumar Biradha, Takahiro Kusukawa, Takashi Okano, M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3909-3913, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4039-4043.
- [170] M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Kumazawa, M. Fujita *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5383-5388.
- [171] K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5404-5405.
- [172] H. Hartmann, S. Berger, R. Winter, J. Fiedler, W. Kaim *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4977-4980.
- [173] S. M. Woessner, J. B. Helms, Y. Shen, B. P. Sullivan *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5406-5407.
- [174] T. Rajendran, B. Manimaran, F.-Y. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C. M. Wang, K.-L. Lu *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2016-2017.
- [175] K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12982-12983.
- [176] S.-S. Sun, A. J. Lees *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8956-8967.
- [177] H. Yan, G. Süss-Fink, A. Neels, H. Stoeckli-Evans *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4345-4350.
- [178] H. Suzuki, Y. Yamamoto, N. Tajima, K. Tatsumi *Chem. Commun.*, **2000**, 1801-1802.
- [179] Y. Yokoyama *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1717-1739.
- [180] N. Tamai, H. Miyasaka *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1875-1890.
- [181] H. Meier *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1425-1446, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1437-1456.
- [182] M. Irie *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1685-1716.
- [183] M. Irie *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1683.
- [184] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1789-1816.
- [185] D. Sutton *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 995-1022.
- [186] T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, N. Tamai, T. Kawai, M. Irie, H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 7143-7150.
- [187] T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, N. Tamai, H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6306-6313.
- [188] S. Kume, M. Kurihara, H. Nishihara *Chem. Commun.*, **2001**, 1656-1657.
- [189] S.-S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1862-1869.

- [190] R. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Sampei, M. Sugimoto, H. Nishihara *Chem. Commun.*, **2005**, 1215-1217.
- [191] S. Kume, M. Kurihara, H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2194-2196.
- [192] S. Kume, M. Murata, T. Ozeki, H. Nishihara *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 490-491.
- [193] M. Kurihara, A. Hirooka, S. Kume, M. Sugimoto, H. Nishihara *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8800-8801.
- [194] A. Sakamoto, A. Hirooka, K. Namiki, M. Kurihara, M. Murata, M. Sugimoto, H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7547-7558.
- [195] R. Sakamoto, M. Murata, H. Nishihara *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4793-4795, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4911-4913.
- [196] W. Y. Wong, S. H. Cheung, S. M. Lee, S. Y. Leung *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *596*, 36-45.
- [197] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schroder *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *222*, 155-192.
- [198] A. N. Khlobystov, M. T. Brett, A. J. Blake, N. R. Champness, P. M. W. Gill, D. P. O'Neill, S. J. Teat, C. Wilson, M. Schroeder *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6753-6761.
- [199] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7287-7288.
- [200] K. Biradha, M. Fujita *Chem. Commun.*, **2001**, 15-16.
- [201] K. Biradha, M. Fujita *Chem. Commun.*, **2002**, 1866-1867.
- [202] M. Fujita, O. Sasaki, K.-y. Watanabe, K. Ogura, K. Yamaguchi *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 189-191.
- [203] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 1319-1321.
- [204] V. J. Catalano, A. O. Etogo *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 6041-6050.
- [205] V. J. Catalano, A. O. Etogo *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5608-5615.
- [206] M. Hong *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 10-14.
- [207] M. Kondo, M. Shimamura, S.-I. Noro, T. Yoshitomi, S. Minakoshi, S. Kitagawa *Chem. Lett.*, **1999**, 285-286.
- [208] C. A. Wheaton, R. J. Puddephatt *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4461-4463, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4545-4547.
- [209] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, A. L. Realf, S. J. Teat, M. Schroder *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3261-3268.
- [210] L.-N. Zhu, L. Yi, W. Dong, W.-Z. Wang, Z.-Q. Liu, Q.-M. Wang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan *J. Coord. Chem.*, **2006**, *59*, 457-465.
- [211] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, M. Schroder *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 573-575.
- [212] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3843-3845, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 4001-4003.
- [213] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2656-2659, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801-2804.
- [214] S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7226-7230, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7384-7388.
- [215] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334-2375, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430.
- [216] G. J. Halder, C. J. Kepert *Aus. J. Chem.*, **2005**, *58*, 311-314.
- [217] C. Janiak *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 2781-2804.

- [218] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion *Science*, **2002**, *298*, 1762-1765.
- [219] M. Albrecht *Activating Unreactive Substrates: The Role of Secondary Interactions*; WILEY-VCH, **2009** 411-425.
- [220] P. J. Stang, J. A. Whiteford *Res. Chem. Intermed.*, **1996**, *22*, 659-665.
- [221] P. Schinnerling, U. Thewalt *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *431*, 41-45.
- [222] J. Brown *Philos. Trans. R. Soc.*, **1724**, *33*, 17-24.
- [223] J. Woodward *Philos. Trans. R. Soc.*, **1724**, *33*, 15-17.
- [224] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2655-2686.
- [225] R. J. Crutchley, A. G. Sykes *Advances in Inorganic Chemistry*; Academic Press, **1994** 273-325.
- [226] R. J. Crutchley *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6452-6454, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6610-6612.
- [227] D. O. Cowan, C. LeVanda, J. Park, F. Kaufman *Acc. Chem. Res.*, **1973**, *6*, 1-7.
- [228] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, M. D. Rausch *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2964-2968.
- [229] R. A. Marcus *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1111-1121, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172.
- [230] R. A. Marcus *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, *65*, 559-610.
- [231] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer *Moderne Anorganischer Chemie*, de Gruyter, Berlin; New York, **1999**.
- [232] J.-P. Launay *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 386-397.
- [233] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 759-833.
- [234] B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 168-184.
- [235] N. Jacobs *Diplomarbeit*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **2009**.
- [236] G. C. Allen, N. S. Hush *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, *8*, 357-389.
- [237] N. S. Hush *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, *8*, 391-444.
- [238] N. S. Hush *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *64*, 135-157.
- [239] A. Neudeck, J. Dittrich *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *264*, 91-119.
- [240] R. J. Cave, M. D. Newton *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *249*, 15-19.
- [241] C. M. Elliott, D. L. Derr, S. Ferrere, M. D. Newton, Y. P. Liu *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5221-5228.
- [242] N. S. Hush *Electrochim. Acta*, **1968**, *13*, 1005-1023.
- [243] S. F. Nelsen, M. D. Newton *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 10023-10031.
- [244] J. R. Reimers, N. S. Hush *Chem. Phys.*, **1989**, *134*, 323-354.
- [245] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 5052-5057.
- [246] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 17079-17082.
- [247] D. Cozak, M. Melnik *Coord. Chem. Rev.*, **1986**, *74*, 53-99.
- [248] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal *Can. J. Chem.*, **1975**, *53*, 1622-1629.
- [249] J. L. Atwood, K. E. Stone, H. G. Alt, D. C. Hrncir, M. D. Rausch *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *96*, C4-C6.
- [250] B. Li, L. Zhu, S. Wang, J. Lang, Y. Zhang *J. Coord. Chem.*, **2003**, *56*, 933-941.
- [251] Y. Niu, Y. Song, T. Chen, Z. Xue, X. Xin *CrystEngComm*, **2001**, *36*, 1-3.

- [252] A. R. Kennedy, K. G. Brown, D. Graham, J. B. Kirkhouse, M. Kittner, C. Major, C. J. McHugh, P. Murdoch, W. E. Smith *New J. Chem.*, **2005**, 29, 826-832.
- [253] L.-N. Zhu, O.-Y. Yan, Z.-Q. Liu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, P. Cheng *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 1693-1697.
- [254] S.-i. Noro, M. Kondo, T. Ishii, S. Kitagawa, H. Matsuzaka *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1569-1574.
- [255] B. Li, X. Wang, Y. Zhang, S. Gao, Y. Zhang *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3519-3524.
- [256] B. Li, H. Liu, Y. Xu, J. Chen, H. Wang, Z. Xu *J. Mol. Struct.*, **2001**, 597, 21-30.
- [257] B.-L. Li, J.-P. Lang, J. Chen, Y. Zhang, L.-M. Zheng *Chin. J. Chem.*, **2003**, 21, 520-524.
- [258] Y. Niu, Y. Song, H. Hou, Y. Zhu *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 355, 151-156.
- [259] B. Li, B. Li, X. He, Y. Zhang *J. Mol. Struct.*, **2004**, 692, 115-120.
- [260] Y. Li, Z.-Y. Lin, W.-T. Wong *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2001, 3163-3173.
- [261] S. Nagashima, M. Nihei, T. Yamada, M. Murata, M. Kurihara, H. Nishihara *Macromol. Symp.*, **2003**, 204, 93-101.
- [262] M. Nihei, M. Kurihara, J. Mizutani, H. Nishihara *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2964-2973.
- [263] T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, K. Kubo, S. Furusho, K. Matsumura, N. Tamai, H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4986-4995.
- [264] P. Yin, Y. Peng, L.-M. Zheng, S. Gao, X.-Q. Xin *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 726-730.
- [265] Y. Li, Z.-Y. Lin, W.-T. Wong *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 3163-3173.
- [266] T. Yutaka, M. Kurihara, K. Kubo, H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3438-3439.
- [267] J. P. Launay, M. Turrel-Pagis, J. F. Lipskier, V. Marvaud, C. Joachim *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1033-1038.
- [268] C. A. Schalley, T. Muller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schafer, A. Lutzen *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3538-3551.
- [269] Y. Baudry, D. Pasini, M. Nishihara, N. Sakai, S. Matile *Chem. Commun.*, **2005**, 4798-4800.
- [270] M. Kurosawa, T. Nankawa, T. Matsuda, K. Kubo, M. Kurihara, H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5113-5123.
- [271] J.-K. Tang, L.-N. Zhu, X.-Z. Li, W. Dong, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, P. Cheng *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 2000-2003.
- [272] J.-Q. Wang, C.-X. Ren, G.-X. Jin *Organometallics*, **2006**, 25, 74-81.
- [273] M. Kondo, M. Shimamura, S.-i. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1288-1299.
- [274] G. Fochi, C. Floriani, J. C. Bart, G. Giunchi *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 1515-1521.
- [275] L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell *Organometallics*, **1990**, 9, 75-80.
- [276] L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4720-4722.
- [277] M. Retboell, K. A. Joergensen *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6403-6405.
- [278] S. D. Ittel, J. A. Ibers *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 57, 389-402.
- [279] R. S. Dickson, J. A. Ibers *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2988-2993.
- [280] F. W. B. Einstein, D. Sutton, K. G. Tyers *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 111-118.
- [281] J. Takats, X. W. Zhang, V. W. Day, T. A. Eberspacher *Organometallics*, **1993**, 12, 4286-4288.

- [282] W. J. Evans, D. K. Drummond, L. R. Chamberlain, R. J. Doedens, S. G. Bott, H. Zhang, J. L. Atwood *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4983-4994.
- [283] E. V. Brown, G. R. Granneman *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 621-627.
- [284] M. Diekmann *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **2006**.
- [285] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus *Organometallics*, **2006**, *25*, 339-348.
- [286] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, S1-S83.
- [287] W. A. Herrmann, M. Denk, R. W. Albach, J. Behm, E. Herdtweck *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 683-689.
- [288] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, *25*, 317-379.
- [289] L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Groshens, K. J. Klabunde *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2816-2819.
- [290] M. Gloeckle, K. Huebler, H.-J. Kuemmerer, G. Denninger, W. Kaim *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2263-2269.
- [291] M. Schwach, H.-D. Hausen, W. Kaim *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2242-2243.
- [292] S. Huenig, W. Schenk *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 727-742.
- [293] M. Jordan *Dissertation*, Universität Oldenburg **2009**.
- [294] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini *Chem. Commun.*, **1982**, 1015-1017.
- [295] J. C. J. Bart, I. W. Bassi, G. F. Cerruti, M. Calcaterra *Gazz. Chem. Ital.*, **1980**, *110*, 423-436.
- [296] G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *57*, C51-C54.
- [297] C. J. Brown *Acta Crystallographica*, **1966**, *21*, 146-152.
- [298] P. J. Beadle, M. Goldstein, D. M. L. Goodgame, R. Grzeskowiak *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 1490-1493.
- [299] Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka *Chem. Asian J.*, **2007**, *2*, 860-866.
- [300] D. C. Pestana, P. P. Power *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 528-535.
- [301] A. Gansaeuer, A. Barchuk, F. Keller, M. Schmitt, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mueck-Lichtenfeld, K. Daasbjerg, H. Svith *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 1359-1371.
- [302] T. J. Marks *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 57-65.
- [303] J. S. Merola, K. S. Campo, R. A. Gentile *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2950-2954.
- [304] J. S. Merola, K. S. Campo, R. A. Gentile, M. A. Modrick *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *165*, 87-90.
- [305] F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp *Organometallics*, **2008**, *27*, 6408-6410.
- [306] L. Carlucci, G. Ciani, P. Macchi, D. M. Proserpio *Chem. Commun.*, **1998**, 1837-1838.
- [307] G. H. Lee, L. Della Ciana, A. Haim *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2535-2541.
- [308] M. Horner, S. Huenig, H. Puetter *Electrochim. Acta*, **1982**, *27*, 205-214.
- [309] J. M. Calvert, D. L. Peebles, R. J. Nowak *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3111-3119.
- [310] A. B. P. Lever *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1271-1285.
- [311] A. Das, J. P. Maher, J. A. McCleverty, J. A. N. Badiola, M. D. Ward *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 681-686.
- [312] S. C. Rasmussen, S. E. Ronco, D. A. Mlsna, M. A. Billadeau, W. T. Pennington, J. W. Kolis, J. D. Petersen *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 821-829.
- [313] R. M. Harrison, T. Brotin, B. C. Noll, J. Michl *Organometallics*, **1997**, *16*, 3401-3412.

- [314] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio *Chem. Commun.*, **1999**, 449-450.
- [315] Y.-B. Dong, R. C. Layland, N. G. Pschirer, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.-C. Zur Loye *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1413-1415.
- [316] Y.-B. Dong, R. C. Layland, M. D. Smith, N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, H.-C. Zur Loye *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3056-3060.
- [317] M. Saito, A. Endo, K. Shimizu, G. P. Sato *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 3021-3028.
- [318] P. J. Steel, N. C. Webb *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2257-2260.
- [319] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato *CrystEngComm*, **2003**, *5*, 190-199.
- [320] T. Rajendran, B. Manimaran, R.-T. Liao, R.-J. Lin, P. Thanasekaran, G.-H. Lee, S.-M. Peng, Y.-H. Liu, I. J. Chang, S. Rajagopal, K.-L. Lu *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6388-6394.
- [321] B. J. Coe, J. L. Harries, M. Helliwell, B. S. Brunshwig, J. A. Harris, I. Asselberghs, S.-T. Hung, K. Clays, P. N. Horton, M. B. Hursthouse *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1215-1227.
- [322] G. Marin, M. Andruh, A. M. Madalan, A. J. Blake, C. Wilson, N. R. Champness, M. Schroeder *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 964-975.
- [323] L. Zhao, B. H. Northrop, P. J. Stang *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11886-11888.
- [324] S. Welsch, C. Lescop, M. Scheer, R. Reau *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8592-8594.
- [325] L.-C. Song, G.-X. Jin, H.-T. Wang, W.-X. Zhang, Q.-M. Hu *Organometallics*, **2005**, *24*, 6464-6471.
- [326] J. E. Sutton, H. Taube *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 3125-3134.
- [327] P. L. Gaus, J. M. Boncella, K. S. Rosengren, M. O. Funk *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2174-2178.
- [328] Z. Travnicek, M. Malon, Z. Sindelar *Transition Met. Chem.*, **1999**, *24*, 38-41.
- [329] J. M. Knaust, S. Lopez, S. W. Keller *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *324*, 81-89.
- [330] D. Visinescu, M. Andruh, A. Muller, M. Schmidtman, Y. Journaux *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 42-45.
- [331] W.-J. Lu, L.-P. Zhang, H.-B. Song, Q.-M. Wang, T. C. W. Mak *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 775-781.
- [332] G. Li, H. Hou, Y. Zhu, X. Meng, L. Mi, Y. Fan *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 929-932.
- [333] B. F. Abrahams, S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2654-2664.
- [334] G. Li, H. Hou, L. Li, X. Meng, Y. Fan, Y. Zhu *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4995-5004.
- [335] J. Tao, X. Yin, R. B. Huang, L. S. Zheng, S. W. Ng *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2003**, *E59*, m611-m613.
- [336] X. Li, R. Cao, D. Sun, W. Bi, Y. Wang, X. Li, M. Hong *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 775-780.
- [337] M. Al-Anber, T. Stein, S. Vatsadze, H. Lang *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 50-56.
- [338] Y.-J. Zhao, R.-W. Liu, X.-H. Li *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2005**, *E61*, m535-m537.
- [339] A. Morsali, J. Abedini *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 460-462.
- [340] F. Lian, R. Wang, L. Han, F. Jiang, M. Hong *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 2485-2489.

- [341] S. C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas, N. R. Chaudhuri *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 4497-4504.
- [342] J. Mo, H. Y. Qian, X. D. Du, W. Chen *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, E62, m726-m727.
- [343] Z. G. Li, J. W. Xu, H. Q. Jia, N. H. Hu *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2006**, C62, m205-m207.
- [344] U. Garcia-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, J. P. Garcia-Teran, G. Beobide, P. Roman *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 1839-1847.
- [345] H. R. Xing, X. H. Li *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, E62, m1506-m1507.
- [346] L. Q. Yang, X. H. Li *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, E62, m1510-m1511.
- [347] X.-H. Li, S.-Z. Yang, H.-P. Xiao *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 2392-2397.
- [348] Y. Feng, J. Peng, X. Che, Y. Gao *J. Coord. Chem.*, **2006**, 59, 1349-1359.
- [349] G. S. Matouzenko, M. Perrin, B. Le Guennic, C. Genre, G. Molnar, A. Bousseksou, S. A. Borshch *Dalton Trans.*, **2007**, 934-942.
- [350] G. Mahmoudi, A. Morsali, L.-G. Zhu *Polyhedron*, **2007**, 26, 2885-2893.
- [351] C.-C. Wang, S.-M. Tseng, S.-Y. Lin, F.-C. Liu, S.-C. Dai, G.-H. Lee, W.-J. Shih, H.-S. Sheu *Cryst. Growth Des.*, **2007**, 7, 1783-1790.
- [352] J.-Q. Liu, Y.-Y. Wang, L.-F. Ma, F. Zhong, X.-R. Zeng, W.-P. Wu, Q.-Z. Shi *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 979-982.
- [353] M. G. Amiri, G. Mahmoudi, A. Morsali, A. D. Hunter, M. Zeller *CrystEngComm*, **2007**, 9, 686-697.
- [354] J. Sha, J. Peng, A. Tian, H. Liu, J. Chen, P. Zhang, Z. Su *Cryst. Growth Des.*, **2007**, 7, 2535-2541.
- [355] J.-Q. Liu, Y.-Y. Wang, L.-F. Ma, W.-H. Zhang, X.-R. Zeng, F. Zhong, Q.-Z. Shi, S.-M. Peng *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 173-182.
- [356] P. Vaqueiro, M. L. Romero *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 9630-9631.
- [357] M. H. Mir, S. Kitagawa, J. J. Vittal *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7728-7733.
- [358] L.-F. Ma, L.-Y. Wang, Y.-Y. Wang, S. R. Batten, J.-G. Wang *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 915-924.
- [359] R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4096-4097.
- [360] J. Mitschker *Praktikumsbericht*, Universität Oldenburg **2009**.
- [361] V. Gutmann *Electrochim. Acta*, **1976**, 21, 661-670.
- [362] T. R. O'Toole, J. N. Younathan, B. P. Sullivan, T. J. Meyer *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3923-3926.
- [363] M. W. Bouwkamp, P. H. M. Budzelaar, J. Gercama, I. D. H. Morales, J. de Wolf, A. Meetsma, S. I. Troyanov, J. H. Teuben, B. Hessen *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14310-14319.
- [364] N. Begum, A. C. Ghosh, S. E. Kabir, M. A. Miah, G. M. G. Hossain *Polyhedron*, **2005**, 24, 3074-3081.
- [365] V. V. Burlakov, P. M. Pellny, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Shur, U. Rosenthal *Chem. Commun.*, **2000**, 241-242.
- [366] F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pampaloni, V. Passarelli *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4389-4396.
- [367] L. A. Bishop, M. A. Turner, L. B. Kool *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 553, 53-57.
- [368] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1-S19.

- [369] P. Pearson, C. M. Kepert, G. B. Deacon, L. Spiccia, A. C. Warden, B. W. Skelton, A. H. White *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 683-691.
- [370] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4945-4947.
- [371] S. Kammer, H. Müller, N. Grunwald, A. Bellin, A. Kelling, U. Schilde, W. Mickler, C. Dosche, H. Hans-Jürgen *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1547-1551.
- [372] G. Gellerman, A. Rudi, Y. Kashman *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 12959-12972.
- [373] O. Schmelz, A. Mews, T. Basche, A. Herrmann, K. Muellen *Langmuir*, **2001**, *17*, 2861-2865.
- [374] O. E. Polansky, M. Zander, I. Motoc *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil A: Physik, Physikalische Chemie, Kosmophysik*, **1983**, *38A*, 196-199.
- [375] A. Chouai, S. E. Wicke, C. Turro, J. Bacsa, K. R. Dunbar, D. Wang, R. P. Thummel *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5996-6003.
- [376] M. Kang, A. Chouai, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6148-6151, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 6294-6297.
- [377] I. Starke, S. Kammer, N. Grunwald, U. Schilde, H.-J. Holdt, E. Kleinpeter *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2008**, *22*, 665-671.
- [378] H.-W. Tseng, R. Zong, J. T. Muckerman, R. Thummel *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 11763-11773.
- [379] E. C. Glazer, Y. Tor *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4022-4026.
- [380] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager *J. Chem. Phys.*, **1965**, *41*, 1763-1772.
- [381] T. Brietzke, A. Kelling, W. Mickler, K. Rurack, H.-J. Holdt *14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie*, **2008**.
- [382] F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2370-2383.
- [383] S. Nishigaki, H. Yoshioka, K. Nakatsu *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1978**, *34*, 875-879.
- [384] H. Nuss, M. Jansen *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2006**, 206.
- [385] F. Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 441-442, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 447-448.
- [386] F.-Q. Liu, A. Künzel, A. Herzog, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke *Polyhedron*, **1997**, *16*, 61-65.
- [387] P. Yu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, P. Lubini, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer *Organometallics*, **1997**, *16*, 313-316.
- [388] A. Herzog, F. Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer *Organometallics*, **1994**, *13*, 1251-1256.
- [389] T. Cuenca, A. Padilla, P. Royo, M. Parra-Hake, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio *Organometallics*, **1995**, *14*, 848-854.
- [390] I. E. Nifant'ev, M. V. Borzov, A. V. Churakov, S. G. Mkoyan, L. O. Atovmyan *Organometallics*, **1992**, *11*, 3942-3947.
- [391] G. J. Olthof *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *128*, 367-373.
- [392] F. Lacroix, C. E. Plecnik, S. Liu, F.-C. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 687, 69-77.
- [393] R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly, G. Stucky *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1645-1655.
- [394] K. Mach, V. Varga, G. Schmid, J. Hiller, U. Thewalt *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1996**, *61*, 1285-1294.

- [395] M. Horacek, R. Gyepes, I. Cisarova, M. Polasek, V. Varga, K. Mach *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1996**, *61*, 1307-1320.
- [396] H. W. Roesky, M. Sotoodeh, M. Noltemeyer *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 864-866, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 869-870.
- [397] G. M., Sheldrick *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.
- [398] B. J. Coe, J. L. Harries, J. A. Harris, B. S. Brunshwig, S. J. Coles, M. E. Light, M. B. Hursthouse *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 2935-2942.
- [399] H. Schumann *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *304*, 341-351.
- [400] D. Nath, R. K. Sharma, A. N. Bhat *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, *20*, 109-111.

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:

Publikationen

Theilmann, O.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R. *Organometallics*, **2009**, *28*, 2799-2807.

Posterbeiträge

Theilmann, O, Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R. „Bisazines in the Coordination sphere of Low-Valent Titanium Complexes“, Tagung zum DFG SPP1137 2007, Münster.

Vorträge

Theilmann, O, Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R. „Bisazines in the Coordination sphere of Low-Valent Titanium Complexes“, *10th Northern-German Doctoral Student Colloquium of Inorganic Chemistry* 2007, Jacobs University Bremen.

Lebenslauf

Name	Oliver Michael Theilmann
Geburtsdatum und -ort	13.07.1979 in Verden an der Aller
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Hochschulausbildung

01.2006 bis 03.2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg;
10. 2005	Abschluss des Studiums als Diplomchemiker
01. 2005 – 10.2005	Diplomarbeit im Arbeitskreis von <i>Herrn Prof. Dr. P. Köll</i> ; Thema „Beiträge zur Synthese von seco – Cholestanderivaten“
10.2002 – 10.2005	Hauptstudium Chemie an Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
09.2002	Vordiplom
08.1996 – 06.1999	Neues Gymnasium Oldenburg; Abschluss Abitur

Praktische Tätigkeiten

03.2006 – 12.2008	Lehrtätigkeit im Fachbereich Seefahrt an der Fachhochschule Oldenburg/ Ostfriesland/ Wilhelmshaven am Standort Elsfleth
seit dem 01.2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
03.2003 – 04.2003	Wissenschaftliche Hilfskraft an LUFA Nord-West