



Ein- und mehrkernige Titan- und Titanocenkomplexe als potentielle Bausteine zum Aufbau makromolekularer Strukturen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Thomas Jung

geboren am 6. Juli 1981 in Oldenburg

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* am *Institut für Reine und Angewandte Chemie* an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* in der Zeit vom Juni 2007 bis Januar 2011 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller

Tag der Disputation: 8. April 2011

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* für die anspruchsvolle und interessante Themenstellung, die außerordentlich gute Betreuung, die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen und die Begutachtung der Arbeit.

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

Den Herren *Detlev Haase* und *Dipl.-Chem. Wolfgang Saak* danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen möchte ich mich bei Herrn *Dipl.-Ing. Francesco Fabretti* sowie bei Frau *Marlies Rundshagen* und Herrn *Dieter Neemeyer* für die Anfertigung der NMR-Spektren bedanken.

Herrn *Burkhard Stigge* danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau *Dipl.-Chem. Nadine Jacobs* sei für die cyclovoltammetrischen Messungen gedankt sowie Herrn *Prof. Dr. Gunther Wittstock* für die daraus entstandene Kooperation.

Bei Herrn *Prof. Dr. T. Klüner* und *Dipl. Chem. Matthias Mehring* möchte ich mich für die Möglichkeit des Durchführens von quantenmechanischen Berechnungen und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Frau *Marion Friedemann*, diversen Auszubildenden und F-Praktikanten gilt mein Dank für die Herstellung wichtiger Ausgangsverbindungen.

Allen momentanen und ehemaligen Mitgliedern des *Arbeitskreises Beckhaus* gebührt mein herzlichster Dank für die vielen Anregungen, ständige Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei meinen Eltern, Herrn *Ewald Bröckmann*, Herrn *Hans Jürgen Weichbrodt* und Frau *Maren Wulf* und ihrer Familie möchte ich mich für die stete Unterstützung bedanken.

Herrn *Dipl. Chem. Christian Logemann* sei für das Korrekturlesen gedankt.

Abkürzungen und Symbole

A	Ampere, Carboxylat
Å	Ångström
Ad	Adamantyl
aq	wässrige Lösung
Äquiv.	Äquivalent
BA	Benzoat
ber.	berechnet
BiPy	Bipyridin
br	breit
C	Celsius
CA	Cyanurat
Cl	Chemische Ionisation
cm	Centimeter
Cp, Cp*	Cyclopentadienyl, 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Centroid
d	Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Energieterm, Potential
e ⁻	Elektron
ESI	Elektrospray Ionisation
eV	Elektronenvolt
Fv	Pentafulven
g	Gramm
gef.	gefunden
h	hour (Stunde), Plancksches Wirkungsquantum
H ₂ TA	Terephthalsäure
H ₆ HAT	4a,4b,8a,8b,12a,12b-Hexahydro-1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen
HAT	1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen
HAT(CN) ₆	2,3,6,7,10,11-Hexacyano-1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen
HATN	1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylen
HBA	Benzoessäure
HCA	Cyanursäure
HINA	Isonicotinsäure
HPBA	4-(Pyridin-4-yl)benzoessäure
HPBC	4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-carbonsäure
Hz	Hertz
I	Strom
<i>i</i>	Iso
INA	Isonicotinat
IR	Infrarot
K	Kelvin, katalytisches Zentrum
K _c	Komproportionierungskonstante
L	Ligand
l	Liter
m	NMR: Multiplett; IR: Mittel; MS: Masse; Milli; Meter
M	Molekül, Molar, Metall, Mega

Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NHE	Normal Hydrogen Electrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
PBA	4-(Pyridin-4-yl)benzoat
PBC	4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-carboxylat
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	parts per million
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl
Py	Pyridyl
R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	NMR: Singulett; IR: Stark; Sekunde
SCE	Saturated Calomel Electrode
T	Temperatur
t	Triplett, tertiär
TA	Terephthalat
<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultra-Violett
V	Volt
Vis	Visible Light (sichtbares Licht)
w	weak (schwach)
xs	Excess (engl.: Überschuss)
Z	Formeleinheit der Zelle, Ladung
Zers.	Zersetzung
ν	Wellenzahl
Δ	Delta
δ	chemische Verschiebung
η	hapto
ν	Frequenz
τ_j	Radikalanionenstabilität

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein- und mehrkernige Titankomplexe als potentielle Bausteine zum Aufbau makromolekularer Strukturen erhalten. Zudem konnten neuartige trischelatisierende Titan(II)komplexe erhalten und bekannte trischelatisierende Titan(II)komplexe elektrochemisch untersucht werden.

Die elektrochemische Untersuchung von Titanocen(II)komplexen mit unterschiedlichen Hexaazatriphenylen-artigen Brückenliganden zeigte ein unterschiedliches elektrochemisches Verhalten, welches stark von den verwendeten Brückenliganden abhängt.

Bei einem trischelatisierendem Komplex gelang die formale Substitution eines Cyclopentadienylliganden durch Chloridliganden pro Titanoceneinheit. Dieser Komplex konnte als Salz-Addukt kristallographisch untersucht werden.

Die erhaltenen Titankomplexe mit Stickstoff-haltigen Carboxylatliganden zeigten eine große Vielfalt in Hinblick auf ihr Substitutionsmuster an den Cyclopentadienylliganden und Anzahl, Art und Koordinationsmodus der Carboxylatliganden. Diese Verbindungen können dabei in chelatisierend gebundene Titanocen(III)mono(carboxylat)-, einzähnig gebundene Titanocen(IV)bis(carboxylat)-, zweikernig verbrückende Ditan(III)tetrakis(carboxylat)- und chelatisierend gebundene Titan(IV)tris(carboxylat)komplexe eingeteilt werden.

Ein erhaltener Titantris(carboxylat)komplex zeigte eine temperaturabhängige Koordinationsdynamik. Dabei konnte mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie die kristallographisch bestätigte, verzerrte pentagonal-bipyramidale Koordination am Titanzentrum bei tiefen Temperaturen auch in Lösung bestätigt werden. Bei hohen Temperaturen wurde eine Änderung in eine tetraedische Koordination unter Verlust des 18-Valenzelektronenkomplexes diskutiert.

Zudem wurde eine photochemische Reaktion von Titanocenbis(carboxylat)komplexen beobachtet. Diese führt unter Reduktion eines Titan(IV)komplexes zu zweikernigen Titan(III)verbindungen unter Abspaltung eines Cyclopentadienylradikals. Der Reaktionsweg dieses Prozesses konnte durch quantenchemische Methoden (DFT) und mittels NMR-spektroskopischer Methoden bestätigt werden.

Summary

Within the scope of this thesis new mono- and multinuclear titanium complexes as potential building blocks for the assembly of macromolecular structures have been developed. Furthermore, new trischelating titanium(II) complexes were synthesized and known trischelating titanium(II) complexes were investigated electrochemically.

The electrochemical investigation of titanocene(II) complexes with different hexaazatriphenylene-type ligands revealed different electrochemical behaviour that strongly depends on the used bridging ligand.

The formal substitution of a cyclopentadienyl ligand by a chloride ligand per titanocene moiety for a trischelating complex can be realized. A salt adduct of this complex was examined crystallographically.

The obtained titanium complexes with nitrogen containing carboxylate ligands showed a huge variety due to the substitution at the cyclopentadienyl ligands and number, type and coordination mode of the carboxylate ligands. These compounds are classified into chelating titanocene(III) mono(carboxylate)-, monodentate titanocene(IV) bis(carboxylate)-, bidentate bridging dititanium(III) tetrakis(carboxylate)-, and chelating titanium(IV) tris(carboxylate) complexes.

An obtained titanium tris(carboxylate) complex showed temperature depending coordination dynamics. A crystallographic verified distorted pentagonal bipyramidal coordination at the titanium center was confirmed in solution by temperature depending NMR-spectroscopy. At high temperatures a tetrahedral coordination mode by loss of an 18 valence electron configuration was discussed.

Furthermore, a photochemical reaction of titanocene bis(carboxylate) complexes was observed. Loss of a cyclopentadienyl radical in these reaction lead reductively from titanocene(IV)- to dinuclear titanium(III) compounds. The reaction path was confirmed by quantum chemical methods (DFT) and by NMR-spectroscopic investigation.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen.....	6
2.1 Titan- und Titanocenverbindungen.....	7
2.1.1 Titanverbindungen mit <i>N</i> -heterocyclischen Liganden	13
2.1.2 Titanverbindungen mit Pentafulvenliganden	20
2.2 Dreikernige Komplexe mit Hexaazatriphenylen-Derivaten	22
2.3 Titan- und Titanocenverbindungen mit Carboxylat-liganden	25
2.4 Elektrochemie von Titanocenverbindungen	30
2.4.1 Cyclische Voltammetrie.....	30
2.4.2 Robin-Day-Klassifizierung	33
2.4.3 Untersuchung von Komproportionierungsgleichgewichten	37
2.4.4 Redoxpotentiale von Titanocenverbindungen und <i>N</i> -heteroaromatischen Liganden	39
3. Ergebnisse und Diskussion.....	45
3.1 Umsetzungen trischelatisierender Liganden mit Titan(II)verbindungen ..	45
3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cp}_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (9)	46
3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (59)	52
3.1.3 Umsetzung von $\text{HATN}(\text{OMe})_6$ (57) mit $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (2)	56
3.1.4 Reduktive Umsetzung von CpTiCl_3 (62) mit $\text{HAT}(\text{CN})_6$ (42)	57
3.1.5 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{Cyanurat}$ (65)	61
3.1.6 Synthese und Charakterisierung von $(^t\text{BuCp}_2\text{Ti})_3\text{Cyanurat}$ (66)	64
3.2 Umsetzungen von Titanocen(II)verbindungen (1, 2) mit Isonicotinsäure (HINA) (10)	66
3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})$ (67)	66

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})$ (69)	68
3.3 Umsetzungen von Titan- und Titanocen(IV)-verbindungen mit aromatischen Carbonsäuren	71
3.3.1 Synthese von $\text{Na}[4'-(\text{Pyridin-4-yl})\text{biphenyl-4-carboxylat}]$ (NaPBC , 53)	71
3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (72) und der analogen Verbindung $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{INA})_2$ (73)	72
3.3.3 Synthese und Charakterisierung von $(\text{MeCp})\text{CpTi}(\text{INA})_2$ (77)	82
3.3.4 Synthese und Charakterisierung von $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (79)	84
3.3.5 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBA})_2$ (80)	85
3.3.6 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBC})_2$ (81)	87
3.3.7 Synthese und Charakterisierung von $\text{CpTi}(\text{INA})_3$ (82)	89
3.3.8 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})_3$ (83)	99
3.3.9 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{PBA})_3$ (85)	101
3.4 Umsetzungen von Bis(pentafulven)titanokomplexen mit aromatischen Carbonsäuren.....	105
3.4.1 Synthese und Charakterisierung von $(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{BA})_2$ (86)	105
3.4.2 Synthese und Charakterisierung von $(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (87)	109
3.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[(p\text{-Tol}_2\text{CH})\text{Cp}]_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (88)	113
3.4.4 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Ph}_2\text{CH})\text{Cp}]_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (89)	114
3.4.5 Umsetzung von $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ (12) mit Terephthalsäure (11)	116
3.5 Synthese von zweikernigen Titanverbindungen des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$.....	120
3.5.1 Synthesemöglichkeiten, Charakterisierung von $[\text{CpTi}(\text{INA})_2]_2$ und deren Untersuchung (74)	121
3.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{MeCp})\text{Ti}(\text{INA})_2]_2$ (92)	129
3.5.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{INA})_2]_2$ (93)	131
3.5.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{CpTi}(\text{PBA})_2]_2$ (95)	135
3.5.5 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{AdCp})\text{Ti}(\text{INA})_2]_2$ (96)	138
3.6 Umsetzungen des Stickstoffkomplexes $(\text{Cp}^*\text{AdFv})_2\text{N}_2$ (15) mit aromatischen Carbonsäuren	140
3.6.1 Synthese und Charakterisierung von $(\text{AdCp})\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})$ (97)	141
3.6.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{AdCp})\text{Cp}^*\text{Ti}]_2(\text{TA})$ (98)	144

3.7 Vergleichende Strukturdiskussion	147
3.8 Cyclovoltammetrische Untersuchungen	151
3.8.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung von $(\text{Cp}_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (9)	151
3.8.2 Cyclovoltammetrische Untersuchung von $(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{H}_6\text{HAT}$ (8)	153
3.9 Quantenchemische Berechnungen.....	156
3.9.1 Berechnung zum Reduktionsverhalten von HATN (43), H_6HAT (99) und $\text{HAT}(\text{CN})_6$ (42).....	156
3.9.2 Berechnungen zur photochemischen Umlagerung von Titanocenbis(carboxylat)komplexen.....	158
4.Zusammenfassung und Ausblick	167
5.Experimenteller Teil.....	177
5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	177
5.2 Analytik.....	177
5.3 Präparativer Teil	181
5.3.1 Ausgangsverbindungen	181
5.3.2 Einzelbeschreibung der Versuche	184
6.Kristallographischer Anhang	208
7.Legende nummerierter Verbindungen.....	216
8.Literaturverzeichnis.....	227

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Niedervalente Titanocenverbindungen sind in der Lage unter oxidativer Addition π -koordinierte, ungesättigte Liganden (Abbildung 1-1, **A**) unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Metallacyclus zu verknüpfen (Abbildung 1-1, **B**).^[1]

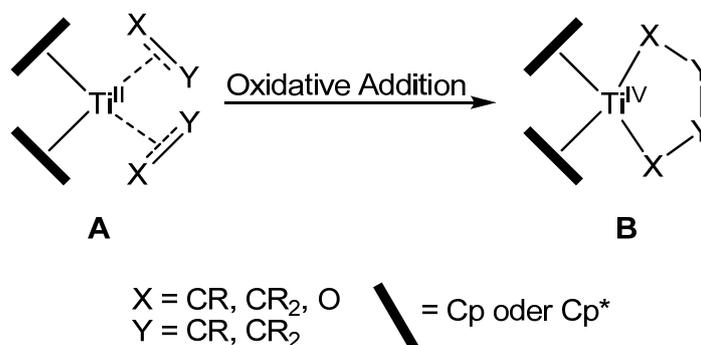


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Verknüpfung von π -gebundenen, ungesättigten Liganden durch oxidative Addition an einem niedervalenten *bent*-Titanocen.

Das niedervalente Titanocenfragment dient dabei als Templat und die Bildung von Titanacyclopentanen^[2-4], -pentenen^[5-6], -pentadienen^[7], -kumulenen^[8] -oxacyclopentanen^[9] und -dioxacyclopentanen^[10] konnte beschrieben werden. Als Quelle für niedervalente Titanocenfragmente, welche als solche aufgrund ihres Elektronenmangels nicht stabil sind und *in situ* erzeugt werden müssen, haben sich die *Rosenthal'schen* Acetylenkomplexe $Cp_2Ti[\eta^2-C_2(SiMe_3)_2]$ (**1**) und $Cp^*_2Ti[\eta^2-C_2(SiMe_3)_2]$ (**2**) (Abbildung 1-2) als exzellente und effiziente Vorläuferverbindungen erwiesen.^[11-13] Das Bis(trimethylsilyl)acetylen fungiert dabei als Abgangsgruppe und ist inert gegen Folgereaktionen und kann leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

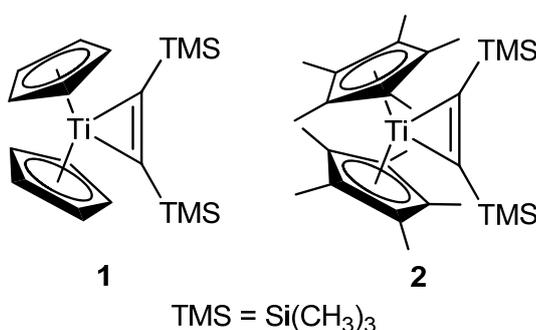


Abbildung 1-2: Allgemein verwendete Titanocenquellen.

Im Arbeitskreis *Beckhaus* wurden Reaktionen dieser niedervalenten Titanocenverbindungen mit aromatischen *N*-heterocyclischen Verbindungen untersucht. Neben zu erwartenden Reaktionsmodi, wie Verbrückung, Chelatisierung und terminale Koordination konnten auch C–H-Aktivierungen und C–C-Kupplungsreaktionen beobachtet werden.^[14-20] Hervorzuheben seien dabei die zwei in Abbildung 1-3 dargestellten Reaktionen.

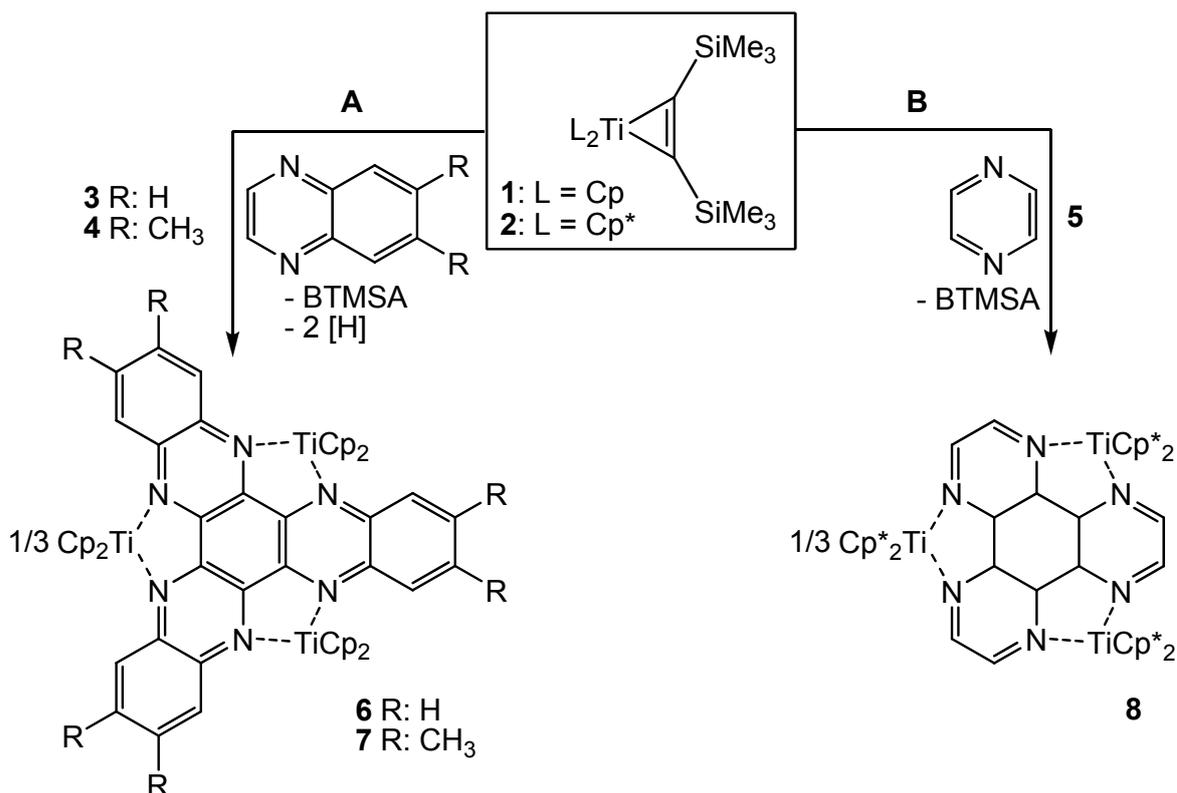


Abbildung 1-3: Reaktionen von aromatischen *N*-Heterocyclen mit Titanocenderivaten. (A) Bildung von Hexaazatriphenylenderivatkomplexen (6, 7) aus Chinoxalinderivaten durch mehrfache dehydrierende C–C-Kupplung. (B) Radikalinduzierte C–C-Kupplungsreaktion von Pyrazin zu einem Hexaazatriphenylenderivat mit zentralem Cyclohexanring.

Bei der Umsetzung von niedervalentem Titanocen mit Chinoxalinen (Reaktion A, Abbildung 1-3) konnte eine Dehydroaromatisierung unter dreifacher C–C-Kupplung beobachtet werden.^[17] Piglosiewicz konnte neben selektiven Ein-Elektronen-Oxidationen von 7 mit Ferrociniumsalzen ebenfalls elektrochemische Untersuchungen durchführen. Diese Untersuchungen zeigen, dass bei Verbindung 7 insgesamt 9 Redoxstufen elektrochemisch realisierbar sind.^[20] Davon konnten

fünf Komplexe unterschiedlicher Oxidationsstufen präparativ hergestellt werden. Die bei Reaktion **B** (Abbildung 1-3) durch die Umsetzung von **2** mit Pyrazin (**5**) gebildete Verbindung **8** wurde mittels einer dreifachen C–C-Kupplung unter Aufhebung der Aromatizität und Ausbildung eines zentralen Cyclohexanringes gebildet.^[15] Da bei **8** kein aromatischer Brückenligand vorliegt, sollte als einleitende Aufgabenstellung das elektrochemische Verhalten von **8** untersucht werden. Zudem sollte der Synthesezugang zu der von *Piglosiewicz* erstmals synthetisierten Verbindung (CpTi)₃HAT(CN)₆ (**9**) optimiert werden. Diese sollte aufgrund ihrer besonderen Bindungssituation ebenfalls elektrochemisch untersucht werden, um die Verbindungen **7**, **8** und **9** vergleichen zu können.

Des Weiteren bestand die Aufgabe, trischelatisierende Verbindungen mit HAT(CN)₆ als Brückenliganden für eine Folgechemie abseits der Red-Ox-Chemie nutzbar zu machen. So sollte eine formale Substitution eines Cyclopentadienylrings pro Titanoceneinheit durch einen Halogenidliganden erfolgen, um Reaktionen an den Titanzentren unter Beibehaltung der Koordination an den Brückenliganden zu ermöglichen.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit sollte sich mit der Chemie von aromatischen *N*-haltigen Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren beschäftigen (Abbildung 1-4). Während Isonicotinsäure (HINA) (**10**) aufgrund literaturbekannter Reaktionen und der Oxophilie von Titanzentren eine Koordination an der Carboxylatgruppe eingehen sollte und somit mit dem Stickstoffatom eine freie Koordinationsstelle für Folgereaktionen bereitstellt, sollten Umsetzungen mit Terephthalsäure (H₂TA) (**11**) verbrückende Komplexe bilden.

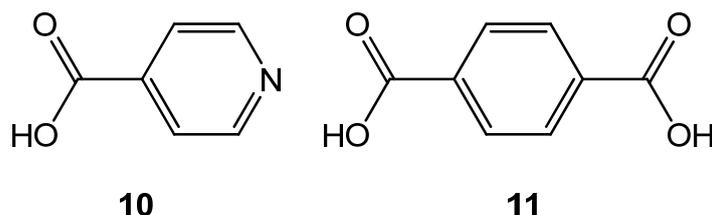


Abbildung 1-4: Eingesetzte Carbonsäuren: Isonicotinsäure (HINA) (**10**) und Terephthalsäure (H₂TA) (**11**).

Neben substituierten Titanocendichloriden und Titantrichloriden sollten zudem die in der Arbeitsgruppe *Beckhaus* synthetisierten Bis(pentafulven)titan Komplexe (Abbildung 1-5: **12**, **13**) und der Bis(pentafulven)titan Komplex **14**^[21] eingesetzt werden, die bereits in Bezug auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber anorganischen Brönstedtsäuren^[22], Lewissäuren^[22], Aminen^[23] und Hydrazinen^[23] untersucht wurden. Dadurch sollte das Substitutionsmuster an gebildeten Komplexen um sperrige Reste erweitert werden. Als letzte, ebenfalls im Arbeitskreis *Beckhaus* synthetisierte, Verbindung sollte der Distickstoffkomplex (**15**)^[24] in seinem Reaktionsverhalten gegenüber Mono- und Dicarbonsäuren untersucht werden.

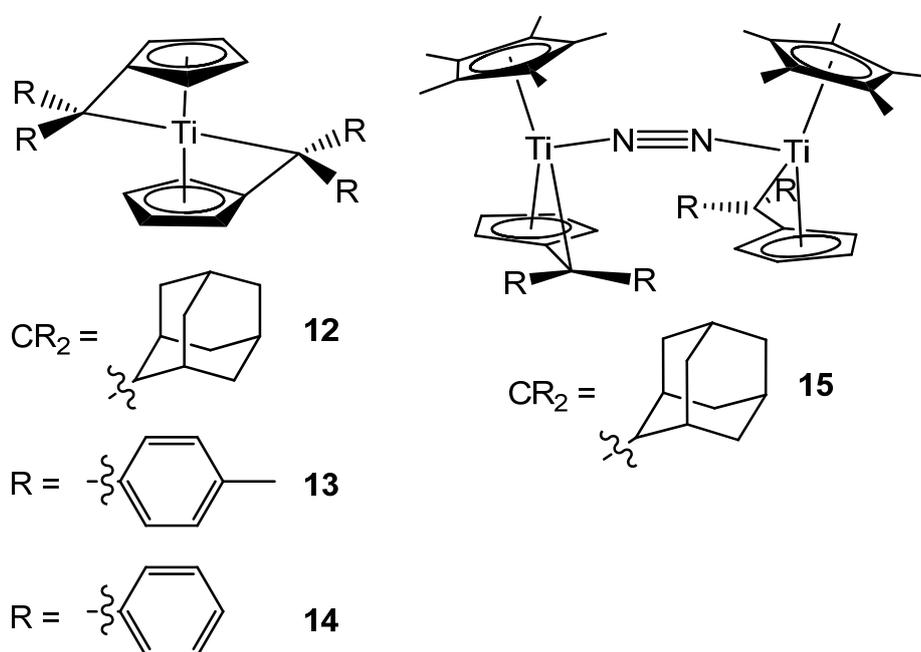


Abbildung 1-5: Bis(pentafulven)titan Komplexe **12**, **13** und **14**^[21] und der Distickstoffkomplex **15**

Die aus den Reaktionen mit **10** entstandenen Verbindungen der formalen Zusammensetzungen Cp_2TiA (Abbildung 1-6: **A**), Cp_2TiA_2 (**B**), und CpTiA_3 (**C**) mit $\text{A} = \text{Carboxylat}$ (hier Isonicotinat) sollten aufgrund von freien Koordinationsstellen an den Stickstoffatomen von **11** in der Lage sein, in Folgereaktionen mit anderen Übergangsmetallverbindungen mehrkernige heteronukleare Verbindungen^[25-26] (Abbildung 1-6, **A**), tetraheteronukleare Verbindungen^[27] oder polymere Ketten (**B**) oder komplexe metallorganische zwei- oder dreidimensionale

Koordinationspolymere^[28-31] (in Abbildung 1-6, **C** nur ein mögliches Beispiel gezeigt) zu generieren.

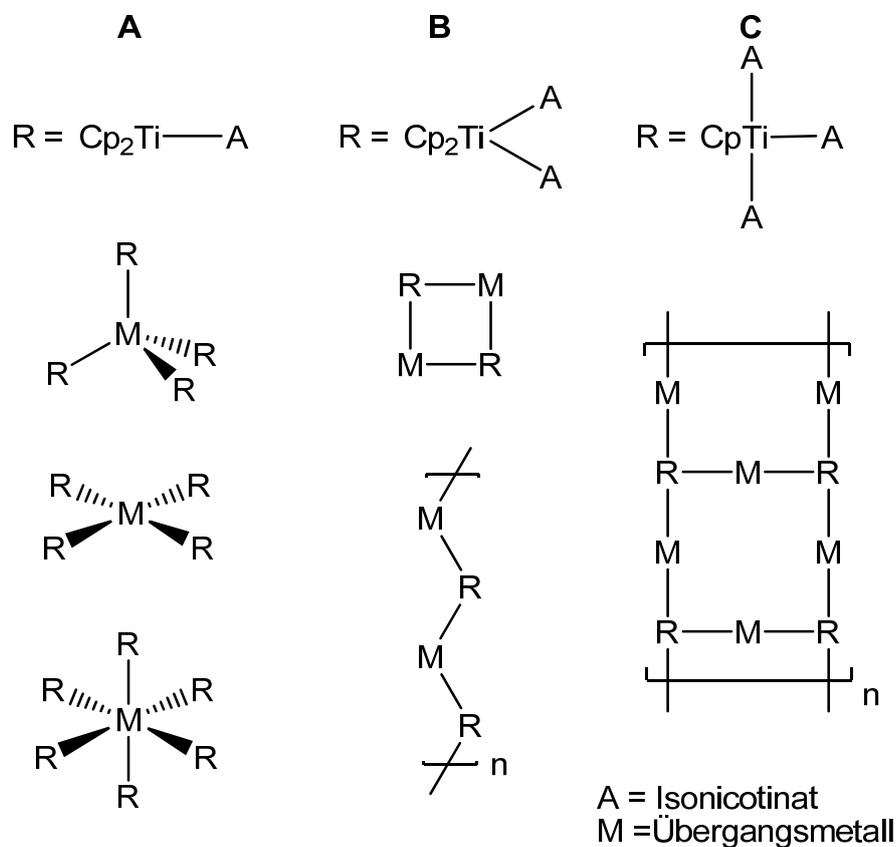


Abbildung 1-6: Mögliche Folgechemie der aus Reaktionen von Titan- und Titanocenverbindungen mit **10** entstandenen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzungen Cp_2TiA , CpTiA_2 und CpTiA_3 (A = Isonicotinat) mit Übergangsmetallen.

2. Grundlagen

Die Grundlage für die Metallocenchemie wurde im Jahre 1951 von *Pausen* und *Kealey* gelegt.^[32] Bei der Synthese sollte das Fulvalen (**16**) mittels Oxidation mit Eisen(III)chlorid ausgehend von Cyclopentadienylgrignardreagenz erhalten werden (Abbildung 2-1).

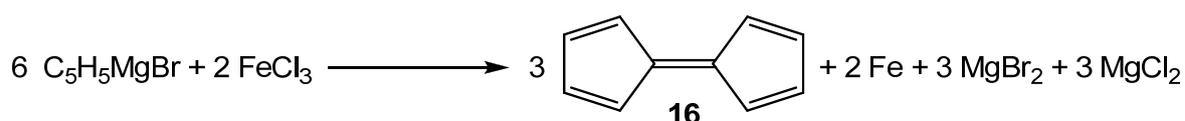


Abbildung 2-1: Versuchte Synthese des Fulvalens **16** von *Pausen* und *Kealy*.

Hierbei entstand jedoch nicht das Fulvalen, sondern eine bis dahin unbekannte Eisenverbindung, die *Pausen* und *Kealy* als Bis(cyclopentadienyl)eisen(II) (**17**) postulierten. Die bis dato unbekannte Bindungssituation zwischen den Cyclopentadienylringen und dem Eisen konnte 1952 durch *Woodward*, *Wilkinson*^[33-34] und *Fischer*^[35] strukturell aufgeklärt werden und ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

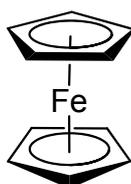


Abbildung 2-2: Ferrocen (**17**)

Die Entdeckung des Cyclopentadienylanions als Ligand eröffnete ein neues Feld in der Chemie, die sogenannte Metallocenchemie, die in den darauf folgenden Jahren weiter ausgebaut und auch auf frühe Übergangsmetalle ausgeweitet wurde. Zudem fanden sterisch anspruchsvollere Derivate des Cyclopentadienylanions über das 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylanion^[36]

bis hin zum 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentadienylanion^[37] in der Übergangsmetallchemie Verwendung. Darüber hinaus haben benzannelierte Cyclopentadienylliganden, wie z. B. Indenyl, Fluoren oder das Tetrabenzofluoren^[38-39] große Bedeutung in der metallorganischen Chemie erlangt.

2.1 Titan- und Titanocenverbindungen

Die Metallocenchemie weitete sich auch auf frühe Übergangsmetalle aus. So gelang *Wilkinson*^[40] 1953 die Synthese des ersten Titanocenkompleses Dibromobis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV) **18** (Abbildung 2-3).

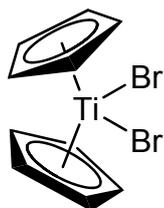


Abbildung 2-3: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titanidibromid (Cp_2TiBr_2) (**18**).

Im Gegensatz zu Metallocenen später, elektronenreicher Übergangsmetalle, die in einer axialsymmetrischen Sandwich-Struktur vorliegen, liegt die Titanoceneinheit gewinkelt vor. Aufgrund dieser gewinkelten Struktur werden diese als so genannte „*bent*-Metallocene“ bezeichnet. Bedingt durch einen Elektronenmangel benötigen diese weitere Liganden zur koordinativen Absättigung und zum Ausgleich des Elektronendefizits. Die Anzahl der Liganden kann dabei variieren, so dass *bent*-Metallocene die Zusammensetzung Cp_2ML_n ($n = 1-3$) besitzen.^[41] Bereits 1972 veröffentlichte *Prout*^[42] erste theoretische Untersuchungen von *bent*-Metallocenen und postulierte drei Grenzorbitale, die an der möglichen Bindung zu weiteren Liganden beteiligt sein können.

Die Abwinkelung des Cp_2M -Fragmentes wurde 1976 von *Lauher* und *Hoffmann*^[41] in Bezug auf Art und energetischer Lage der Grenzorbitale des Metallocenfragmentes hin weiter untersucht. Dies geschah mittels Extended-

Hückel-Rechnungen, die auch von Green^[43] mittels DFT-Methoden bestätigt werden konnten. Die Veränderung der Geometrie von einem axialsymmetrischen Metalloccen zum *bent*-Metalloccen (Abbildung 2-4) 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 , $1a_1$).^[44] Dabei bilden $2a_1$, b_2 und $1a_1$ die für die Bindungen relevanten Grenzorbitale, deren Bedeutung durch weitere theoretische und semiempirische Untersuchungen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse weiter untersucht wurde.^[45-51]

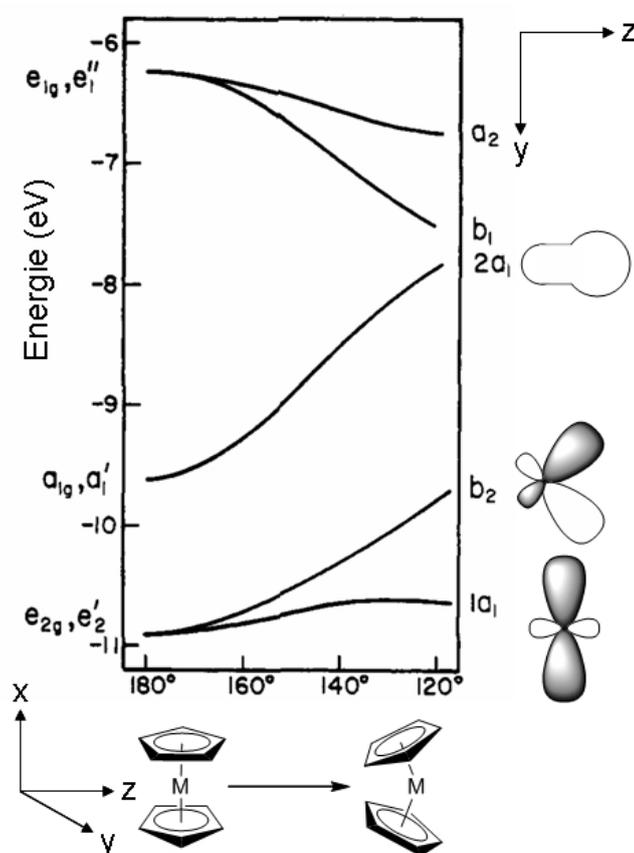


Abbildung 2-4: Korrelation der energetische Lage der Grenzorbitale in einem Metalloccenfragment $[Cp_2M]$ in Abhängigkeit des Winkels θ (Abbildung entnommen und bearbeitet aus Lit.^[41])

In Abbildung 2-4 ist zu erkennen, dass das Cp-Ti-Cp-Fragment die xz-Ebene aufspannt, dazu orthogonal befinden sich in der yz-Ebene die Grenzorbitale $2a_1$, b_2 und $1a_1$. Demnach ist eine Koordination von zusätzlichen Liganden nur in dieser Ebene möglich. Die Energieerhöhung bedingt durch die Abwinklung wird

dabei durch Koordination zusätzlicher Liganden und die damit verbundene Verringerung des Elektronendefizits kompensiert.

Es zeigte sich, dass diese drei Grenzorbitale aus unterschiedlichen Anteilen der Molekülgrenzorbitale der Cyclopentadienylringe und der s-, p- und d-Atomorbitale des Metallzentrums bestehen. Die jeweiligen Anteile hängen dabei von der Größe des Winkels θ (Ct-M-Ct) ab. Für das Titanocenfragment konnte ein Winkel von $\theta = 136^\circ$ mit den jeweiligen Anteilen der Orbitale, dargestellt in Abbildung 2-5, bestimmt werden.

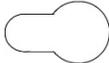
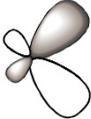
Gestalt:	Bezeichnung:	Cp-Liganden Anteil [%]:	Metall Anteil [%]:
	$2a_1$	21	$33 z^2, 27x^2-y^2, 11 s, 8 z$
	b_2	34	$64 yz, 2 y$
	$1a_1$	18	$51 x^2-y^2, 30 z^2, 1s$

Abbildung 2-5: Prozentuale Anteile der Orbitale am Titanocenfragment bei $\theta = 136^\circ$.^[41]

Während ternäre Titanocen(IV)verbindungen aufgrund des kleinen Atomradius des Titans mit $r = 74 \text{ pm}$ ^[52-54] kaum bekannt sind, gelang es *Thewalt* ein ternäres d^0 -Zirkonocen $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \times 2 [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (**19**) zu synthetisieren (Abbildung 2-6).^[55]

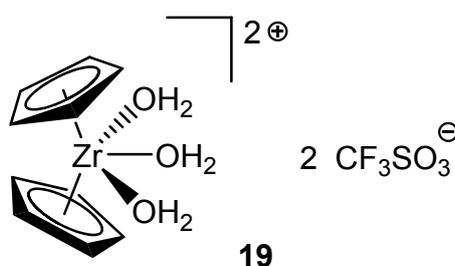


Abbildung 2-6: Beispiel eines ternären Zirkonocens **19** nach *Thewalt*.^[55]

Das Titanocen(II)fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ mit Titan in der Oxidationsstufe II ist ohne weitere Liganden instabil, da es sich hierbei um eine 14-Valenzelektronen-Verbindung handelt. Versuche, z.B. durch Reduktion von beispielsweise Cp_2TiCl_2 , das freie Titanocen zu erhalten, führen zu einem zweikernigen, doppelt Hydrid-verbrückten $\mu-(\eta^5:\eta^5)$ Fulvalendiyl-bis(μ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan)-Komplex **22** (Abbildung 2-7). Der Elektronenmangel wird hierbei, da stabilisierende Liganden fehlen, durch die Ausbildung zweier Hydridobrücken und der schwachen Wechselwirkung zwischen den Ti(III)-Zentren kompensiert. Bei den Ti-H-Ti-Bindungen handelt es sich um 3-Zentren-2-Elektronenbindungen, sodass jeweils einem Titanzentrum 16-Valenzelektronen zugesprochen werden können.

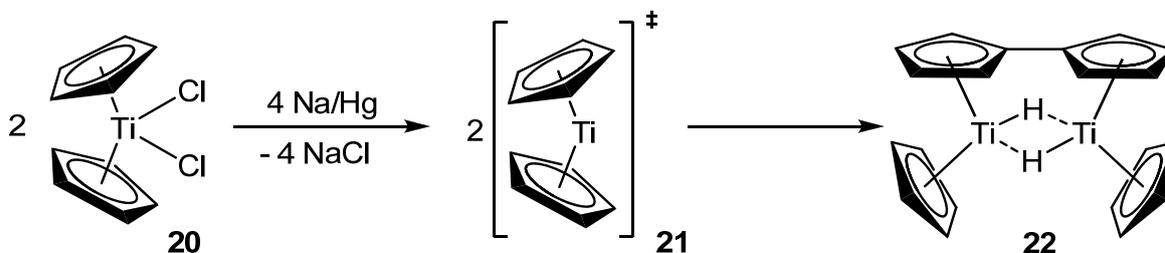


Abbildung 2-7: Dimerisierung des aus der Reduktion von Cp_2TiCl_2 (**20**) hergestellten Titanocen(II)fragments (**21**) zum $\mu-(\eta^5:\eta^5)$ Fulvalendiyl-bis(μ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan) (**22**).

Die Synthese freier Titanocene der Oxidationsstufe II konnte bisher nur unter Verwendung hoch substituierter Cp-Liganden gelingen. So wurden in den Jahren 1998 von *Lawless*^[56] bzw. 1999 von *Mach*^[57] die neutralen Titanocenkomplexe **23** bzw. **24** mit idealer Sandwichstruktur hergestellt (Abbildung 2-8). Analog dazu gelang *Nixon*^[58] kurze Zeit später die Synthese eines linear gebauten Hexaphosphatitanocens mit *tert.*-Butylresten **25** zur Stabilisierung.

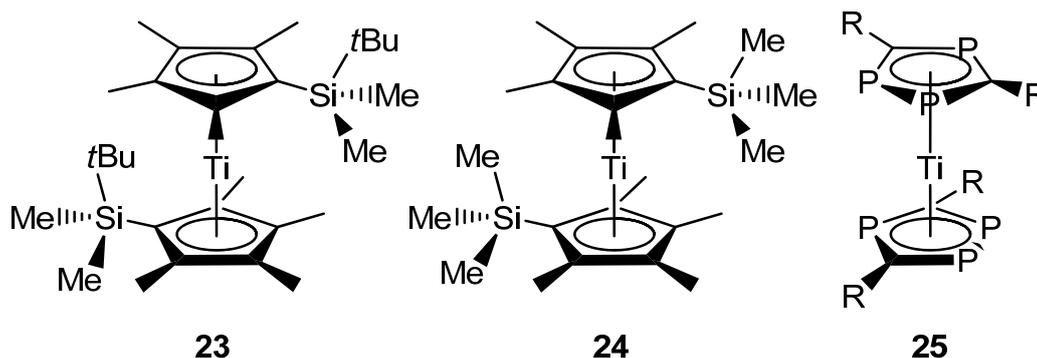


Abbildung 2-8: Freie, axialsymmetrische Titanocene von *Lawless* (**23**), *Mach* (**24**) und Hexaphosphatitanocen von *Nixon* (**25**)

Um das Titanocen(II)fragment für Reaktionen nutzbar zu machen, gibt es mehrere Möglichkeiten, die in Abbildung 2-9 dargestellt sind. Eine der ersten Möglichkeiten zur Herstellung von Titanocen bietet die Reduktion der Verbindung Cp_2TiCl_2 (Route a), führt jedoch zu Lewis-sauren Salzen als Nebenprodukten, die in Konkurrenz zum Cp_2Ti -Fragment stehen können und zusätzlich abgetrennt werden müssen. Daher hat sich der Einsatz von so genannten „Zuschauerliganden“ bewährt. Als solche können Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) oder Kohlenmonoxid fungieren. Auch die Verwendung von Trimethylphosphan zur Stabilisierung des Titanocenfragmentes ist möglich. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von BTMSA herausgestellt, zumal eine gut lagerfähige Titanocenquelle (Rosenthal'sches Reagenz) gebildet wird. In Folgereaktionen läßt sich das BTMSA leicht abtrennen und ist selbst inert gegenüber Folgereaktionen Neben der Abspaltung neutraler Liganden (Routen b-d)^[59] kann das niedervalente Titanocen durch Thermolyse unter reduktiver Abspaltung des entsprechenden Alkans (Route e) erhalten werden.

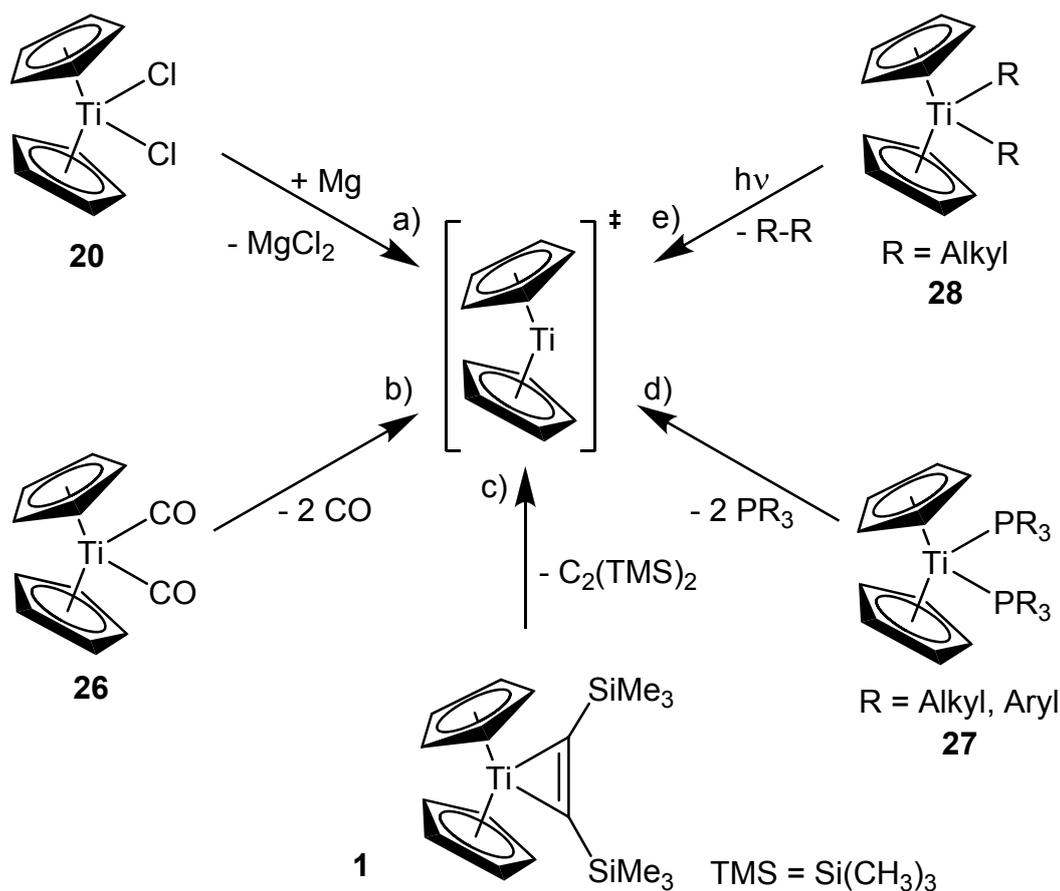


Abbildung 2-9: Mögliche Syntheserouten zur Herstellung des intermediären Titanocen(II)fragmentes $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ **21**.

Im Arbeitskreis *Beckhaus* hat sich die Verwendung der *Rosenthal'schen* Acetylenkomplexe^[11-12] als Titanocenquelle etabliert. Diese besitzen eine hervorragende Löslichkeit in gängigen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln und bieten mit Bis(trimethylsilyl)acetylen eine auch bei milden Bedingungen hervorragende Abgangsgruppe, die leicht im Vakuum entfernt werden kann. Die d^2 -Elektronenkonfiguration des niedervalenten Titanocens trägt dazu bei, dass für **1** zwei mesomere Grenzstrukturen formuliert werden können. Acetylderivate können bei ihrer Koordination an Übergangsmetalle sowohl als σ -Donor als auch π -Akzeptor fungieren. Daher kann zum einen ein σ -Donor-Bindungsmotiv (Abbildung 2-10, **A**) formuliert werden. Zum anderen kann unter Berücksichtigung der π -Akzeptorfähigkeit unter formaler Oxidation des Titananzentrums ein Titanacyclopropen ausgebildet werden (Abbildung 2-10, **B**). Im Falle der Verbindungen **1** und **2** zeigen analytische Daten^[11], dass der mesomere Grenzfall **B** vorherrschend ist.

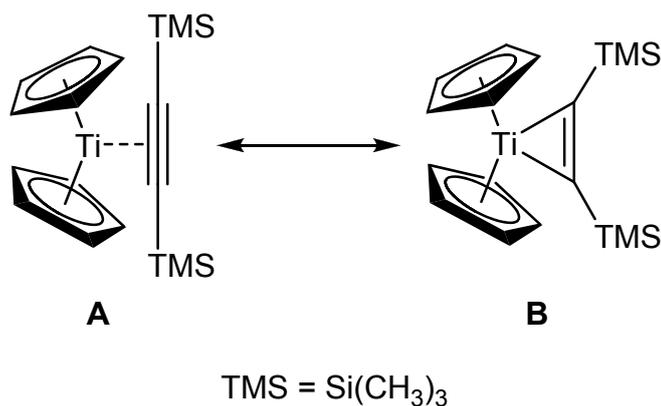


Abbildung 2-10: Mesomere Grenzfälle (A, B) des Titanocen(II)acetylenkomplexes 1.

2.1.1 Titanverbindungen mit N-heterocyclischen Liganden

N-heterocyclische Liganden haben sich aufgrund ihres basischen Stickstoffatoms als klassische Liganden in der Koordinationschemie von Übergangsmetallverbindungen etabliert.^[60-61] Durch klassische organische Synthesemöglichkeiten stehen sie mit beliebiger Anzahl und Position der Stickstoffatome in einer vielfältigen Anzahl zur Verfügung. Sie können dabei als terminale, verbrückende oder chelatisierende Liganden fungieren, was von mono- bis multinuklearen Verbindungen bis hin zum Aufbau von komplexen supramolekularen Strukturen führt.^[62-74] Zudem sind diese in der Lage π -Rückbindungen zu gewährleisten und Elektronenaustauschprozesse zwischen Metallen zu ermöglichen. Ein Beispiel hierfür ist das zweikernige *Creutz-Taube*-Ion (**29**) (Abbildung 2-11), an dem hinreichende Untersuchungen von elektronischen und magnetischen Austauschphänomenen^[75-79] möglich waren und zudem die elektronische Struktur mittels DFT- und MP2-Methoden weiter untersucht und die spektroskopischen Ergebnisse untermauert werden konnten.^[80-82]

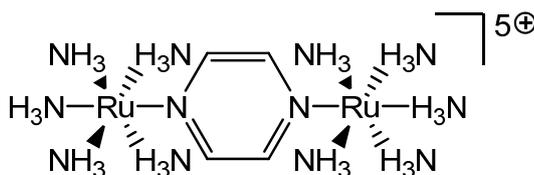


Abbildung 2-11: *Creutz-Taube*-Ion (**29**)

Die Komplexchemie des Titans mit *N*-heterocyclischen Liganden hat ihren Ursprung in den Arbeiten von *Herzog* und *Taube*. Sie beschrieben 1958 die reduktive Umsetzung von TiCl_4 mit dem chelatisierenden Liganden 2,2'-Bipyridin.^[83-84] Dies führte je nach Einsatz unterschiedlicher Äquivalente des Reduktionsmittels zum Komplex **30** $[\text{Ti}(\text{2,2}'\text{-Bipyridin})_3]^{n-}$ mit $n = 0-1$. Den Titanzentren können formal die ungewöhnlichen Oxidationsstufen 0 und -1 zugewiesen werden. Die Struktur von **30** ist in Abbildung 2-12 gezeigt. Diese Komplexe zeichnen sich jedoch durch eine schlechte Löslichkeit und starke Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus, was dazu führte, dass diese Komplexe wenig untersucht worden sind.

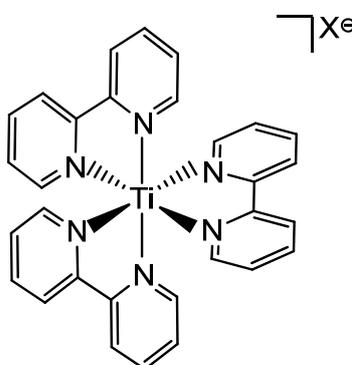


Abbildung 2-12: $[\text{Ti}(\text{2,2}'\text{-Bipyridin})_3]^{n-}$ mit $X = 0-1$ aus Lit.^[85]

Gegenstand intensiver Untersuchungen war der Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{2,2}'\text{-Bipyridin})$ **31**, der erstmals von *Calderazzo*^[86] und *Fischer*^[87] unabhängig voneinander synthetisiert worden war. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit $\text{Li}_2[\text{2,2}'\text{-BiPy}]$ bzw. durch Reaktion von freiem 2,2'-Bipyridin mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ (Abbildung 2-13). Entgegen der Erwartungen handelte es sich bei dem Komplex **31** mit Titan in der formalen Oxidationsstufe +II jedoch nicht um einen diamagnetischen Komplex. Magnetische Messungen mit gemessenen magnetischen Momenten (μ_b) von 0.6 (T = 296 K) und 0.8 (T = 298 K) haben ergeben, dass es sich nicht um einen d^2 -konfigurierten Titankomplex mit π -Rückbindung zum Liganden handelt, sondern dass ein d-Elektron des Titans auf den Liganden übertragen werden muss. Weiterführende Elektronenspinresonanzuntersuchungen (ESR) bestätigten, dass das am

Titanocenfragment koordinierte 2,2'-Bipyridin einen radikal-anionischen Charakter besitzt.^[88]

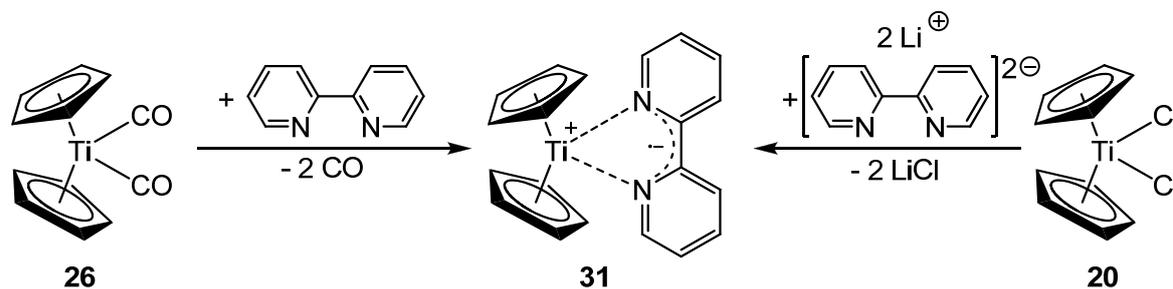


Abbildung 2-13: Synthesen von Cp₂Ti(η²-2,2'-Bipyridin) (**31**).

Bezüglich der Spinmultiplizität kann das System nun zwei mögliche Grundzustände aufweisen: Einen Singulettgrundzustand, wenn das auf den Liganden übertragende Elektron einen entgegen gesetzten Spin zum am Titan verbleibenden Elektron aufweist. Oder einen Triplettgrundzustand, wenn beide Elektronen parallelen Spin besitzen. Temperaturabhängige ESR-Experimente zeigten, dass im Fall von **31** die Multiplizität temperaturabhängig ist^[88] und dass bei niedrigen Temperaturen (kleiner 77 K) der Singulettzustand vorliegt.^[89] Berechnungen von *McPherson et al.* haben gezeigt, dass das π*-Orbital des 2,2'-Bipyridins bei symmetrischer Lage (Abbildung 2-14, **A**) des Liganden zu 90 % isoliert bleibt, dieses jedoch dem besetzten Orbital am Titan energetisch sehr ähnlich ist, so dass beide Orbitale einfach besetzt werden und der Triplettgrundzustand vorliegt. Kommt es zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Titanzentrum folgt eine Spinpaarung der Elektronen, was mit einer Abwinkelung des Liganden aus der Titan-Stickstoff-Ebene einhergeht (Abbildung 2-14, **B**). Erst diese Abwinkelung ermöglicht die notwendige Überlappung des d-Orbitals mit dem π-System des Liganden. Röntgenographische Untersuchungen von *Mach et al.* bestätigten, dass der Komplex **31** in einem Singulettgrundzustand vorliegt.^[89]

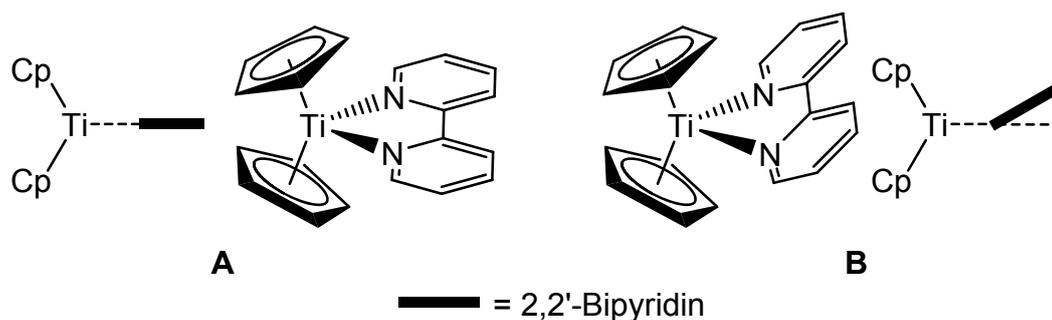


Abbildung 2-14: Triplet- (A) und Singulettgeometrie (B) im Komplex **31**.

Diese Abwinkelung und damit die Ausbildung des Singulettzustandes wird dabei durch Verwendung sterisch wenig anspruchsvoller Cp-Liganden realisiert.^[89]

N-heterocyclische Liganden sind in der Lage durch die π -Rückbindung des Metalls Elektronen aufzunehmen und zu delokalisieren. Ob eine Elektronenübertragung in Frage kommt, kann durch die Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) des Titanocenfragmentes und des Liganden verifiziert werden. Ist das Potential der Liganden positiver als das Potential des Titanocenfragmentes, kann ein so genannter Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) in Betracht gezogen werden. Da das niedervalente d^2 -Titanocenfragment stark reduzierend wirkt und somit zu einer sehr guten π -Rückbindung in der Lage ist, kann es zu einer radikalinduzierten C-C-Knüpfungsreaktion kommen. Dies wurde von *Stucky et al.* bei der Umsetzung von Titanocendicarbonyl mit Phthalazin (Abbildung 2-15) unter Bildung eines zweikernigen Komplexes **32** beobachtet.^[90] Die Position der neu geknüpften Bindung hängt dabei von dem Ort der höchsten Elektronendichte ab, welcher meist die α -Position zum Stickstoffatom ist.^[91]

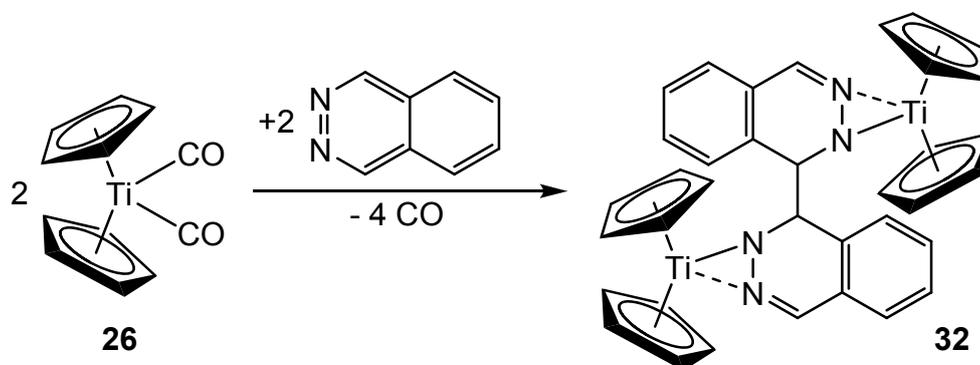


Abbildung 2-15: Radikalische Kopplung zweier Phthalazin-Einheiten durch Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ (**26**).

Kraft aus dem Arbeitskreis *Beckhaus* konnte zeigen, dass das Reaktionsverhalten bei Umsetzungen von Bisazinen mit niedervalentem d^2 -Titanocen vom Substitutionsmuster des Titanocenfragmentes abhängt.^[15] So reagierte das unsubstituierte $[Cp_2Ti]$ -Fragment mit Pyrazin zu einem vierkernigen Komplex **33**, bei dem die Ecken jeweils vom Titanocenfragment gebildet werden (Abbildung 2-16). Die Umsetzung von permethyliertem Titanocen $[Cp^*_2Ti]$ führte zu Komplex **8** unter dreifacher C–C-Kopplung und unter Ausbildung eines bis dahin unbekanntes 4a,4b,8a,8b,12a,12b-Hexahydro-,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylen (H_6 -HAT) Brückenliganden (Abbildung 2-16).

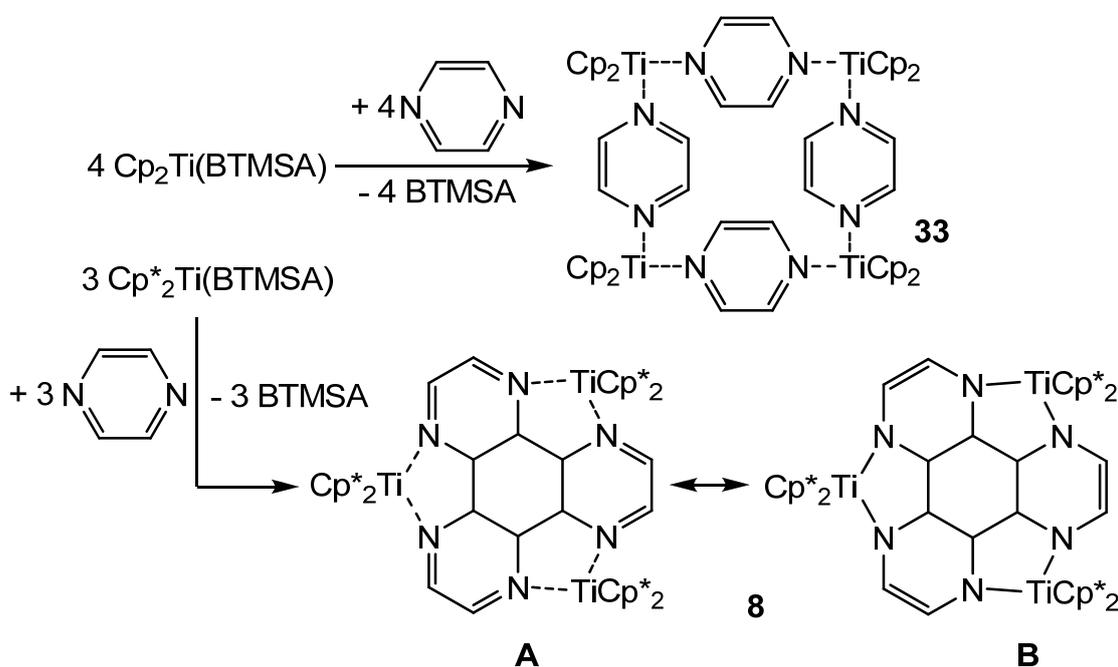


Abbildung 2-16: Ausbildung des molekularen Quadrates **33** bei der Umsetzung von **1** mit Pyrazin; Ausbildung eines trinuklearen Komplexes **8** bei der Umsetzung von **2** mit Pyrazin mit seinen mesomeren Grenzstrukturen: **A** = dative Bindungsverhältnisse, **B** = amidische Bindungsverhältnisse.

Der Brückenligand in **8** kann formal als trimeres Pyrazin angesehen werden. Dabei liegt der innere gebildete Ring in einer Sesselkonformation wie beim freien Cyclohexan vor. Für die Bildung dieses Komplexes **8** wird dabei ein konzertierter Mechanismus, über einen dreikernigen, Pyrazin-verbrückten Komplex als Zwischenstufe, der in einer $[2+2+2]$ -Cycloaddition weiterreagiert, angenommen.^[14]

Die Betrachtung des Komplexes **8** lässt zwei mögliche Grenzstrukturen zu. Zum einen die Schreibweise mit rein dativen Bindungen unter Beibehaltung der Oxidationsstufe II an den Titanzentren (Abbildung 2-16, **A**), zum anderen die einer amidischen Bindung unter Oxidation der Titanocenfragmente zu Titan in der Oxidationsstufe IV (Abbildung 2-16, **B**). Eine qualitative Aussage über die elektronische Struktur von **8** konnte unter Einbezug der Festkörperstruktur nicht getroffen werden. Erst durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die enamidische Form **B** in **8** dominiert.^[92]

Entgegen der formalen Trimerisierung bei der Umsetzung von niedervalentem Titanocen mit Pyrazin konnte *Piglosiewicz* bei der Umsetzung von **1** mit Chinoxalinen eine Dehydroaromatisierung (Abbildung 2-17) beobachten.^[17] Die Bildung des aromatischen Systems unter Wasserstoffabspaltung kommt hierbei durch einen anderen Mechanismus zustande. Zunächst erfolgt eine C–H-Aktivierung an α -Position des Chinoxalins unter Bildung eines Hydridokomplexes. Nach Addition eines weiteren Chinoxalins erfolgt die Wasserstoffabspaltung mit anschließender Vinyl-Dien-Umlagerung. Analog folgt dann die C–H-Aktivierung durch ein zweites/drittes Titanocenfragment bis hin zur Bildung des aromatischen Brückenliganden.

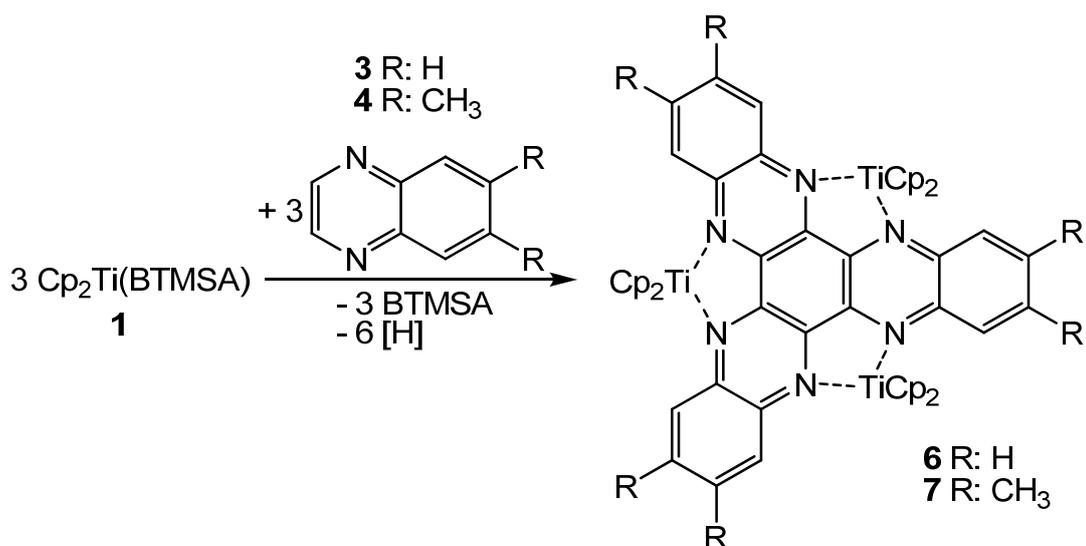


Abbildung 2-17: Synthese trischelatisierender Verbindungen **6** und **7** unter Ausbildung der Liganden HATN bzw. HATN(Me)₆.

Dreikernige Titanocenkomplexe mit Titan in der Oxidationsstufe +III lassen sich exemplarisch mit der aromatischen, heterocyclischen Cyanursäure oder Thiocyanursäure realisieren. Erste Arbeiten gehen auf *Stucky*^[93-94] zurück, in dessen Arbeitsgruppe die in Abbildung 2-18 dargestellten Komplexe dargestellt werden konnten.

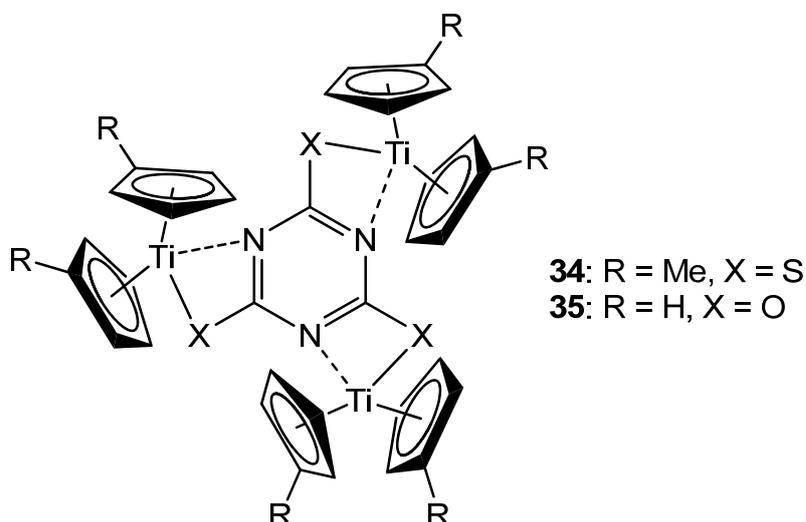


Abbildung 2-18: Erste dreikernige Titanocen(III)komplexe mit Thiocyanurat (**34**) und Cyanurat (**35**) als Brückenliganden.

Ein Problem bei der Synthese dieser Komplexe stellte allerdings, neben der starken Luft- und Wasserempfindlichkeit, die Unlöslichkeit dieser und das schlechte Kristallisationsverhalten der Komplexe dar, so dass es nicht möglich war, diese strukturell zu charakterisieren. Ein anderer Zugang zu dreikernigen, substituierten Titanocenkomplexen mit Cyanursäure als Brückenliganden gelang *Bölter*^[95] in der Arbeitsgruppe *Beckhaus*. Durch die Wahl sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden konnte die Löslichkeit der Komplexe (Abbildung 2-19) erhöht werden, und somit eine strukturelle Charakterisierung ermöglichen.

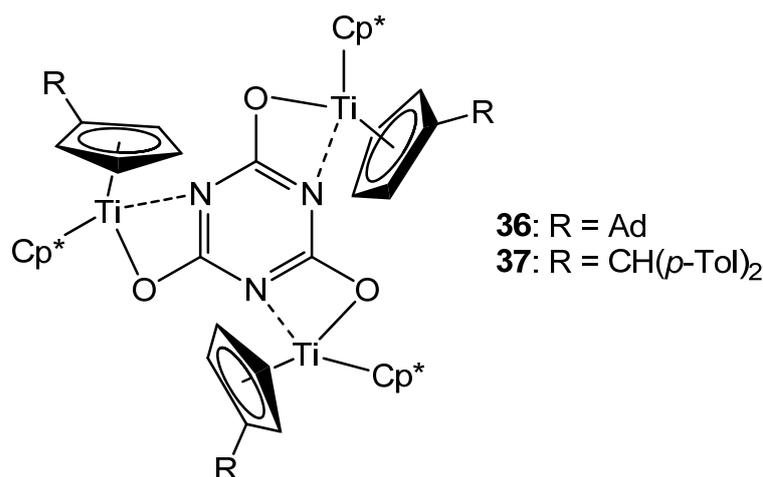


Abbildung 2-19: Von *Bölter* synthetisierte, sterisch anspruchsvoll substituierte Komplexe **36** und **37** mit Cyanurat als Brückenligand.

2.1.2 Titanverbindungen mit Pentafulvenliganden

Als interessante Ligandenklasse haben sich im Arbeitskreis *Beckhaus* symmetrisch substituierte Pentafulvene erwiesen. Die exemplarisch gewählten Adamantyliden- (**38**) und Di-*p*-tolyl-substituierten (**39**) Pentafulvene sind in Abbildung 2-20 dargestellt.

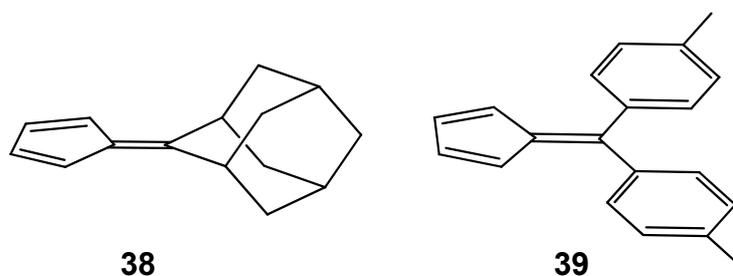


Abbildung 2-20: 6-Adamantyliden- (**38**) und 6,6-Di-*p*-Tolyl-pentafulven (**39**).

Setzt man das Titan(III)chlorid-THF-Addukt reduktiv mit Magnesium in Gegenwart zweier Äquivalente Pentafulven in THF bei Raumtemperatur um (Reaktionschema gezeigt in Abbildung 2-21), so können nach Abtrennung des entstandenen Magnesiumchlorids die Bis(pentafulven)titan Komplexe **40** und **41** erhalten werden.

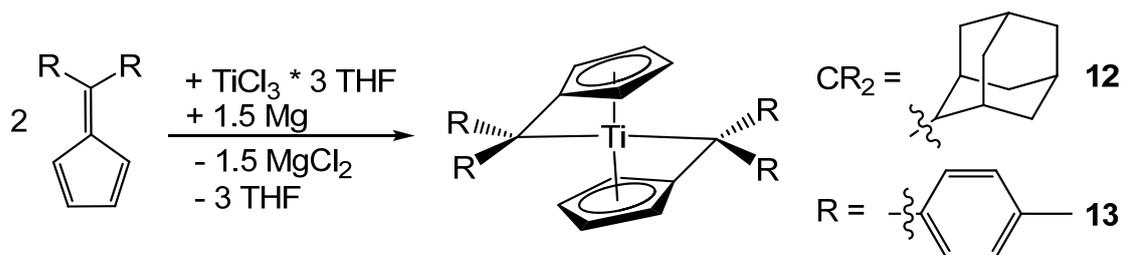


Abbildung 2-21: Reaktionsschema zur Herstellung der Bis(pentafulven)titankomplexe **12** und **13**.

Die Bis(pentafulven)titankomplexe **12** und **13** zeichnen sich dadurch aus, dass diese gute Eigenschaften als Katalysatoren in Hydroaminierungsreaktionen^[96, 23] zeigen und eine interessante Folgechemie mit Brønstedsäuren^[22], Lewisäuren^[22] und Aminen^[96, 23] erlauben.

Im Zuge der Synthese von Cp*Ti-Komplexen mit der formalen Oxidationsstufe +I setzte *Scherer* Cp*TiCl₃ reduktiv mit Natrium in Gegenwart von Pentafulvenen um. Dabei gelang ihm die Synthese von zweikernigen, Distickstoff-verbrückten Titankomplexen, deren Synthese in Abbildung 2-22 dargestellt ist.^[24]

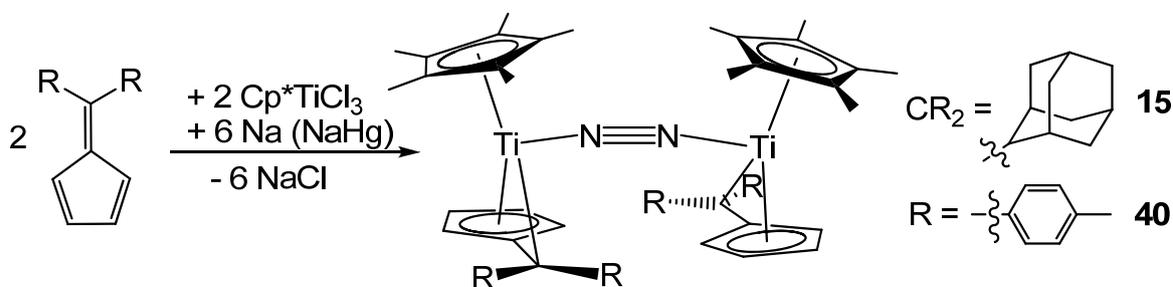


Abbildung 2-22: Synthese von N₂-Komplexen **15** und **40**.

Bei den Komplexen **15** und **40** liegt der Stickstoff *end-on*-verbrückend vor und die Fulvenliganden befinden sich auf der gleichen Seite der Moleküle bezüglich der Ti-N₂-Ti-Achse. Interessanterweise sind diese Verbindungen diamagnetisch, was durch eine antiferromagnetische Kopplung der Elektronen über den Brückenliganden N₂ ermöglicht wird.

2.2 Dreikernige Komplexe mit Hexaazatriphenylen-Derivaten

Der *N*-Heterocyclus 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen (HAT) **41** (Abbildung 2-23) zeichnet sich durch das Vorliegen dreier Chelatpositionen aus, wodurch eine Komplexierung dreier Metallzentren mit jeweils zwei Stickstoffdonoren möglich ist. Dieser C_3 -symmetrische, planare Ligand verfügt über ein ausgedehntes π -Elektronensystem, welches einen Elektronenaustausch zwischen den komplexierten Metallen potentiell ermöglicht. Ein Problem stellt jedoch die Synthese des HAT-Liganden dar. Diese verläuft mehrstufig^[97-99] und teilweise über das explosive Zwischenprodukt 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol.^[100]

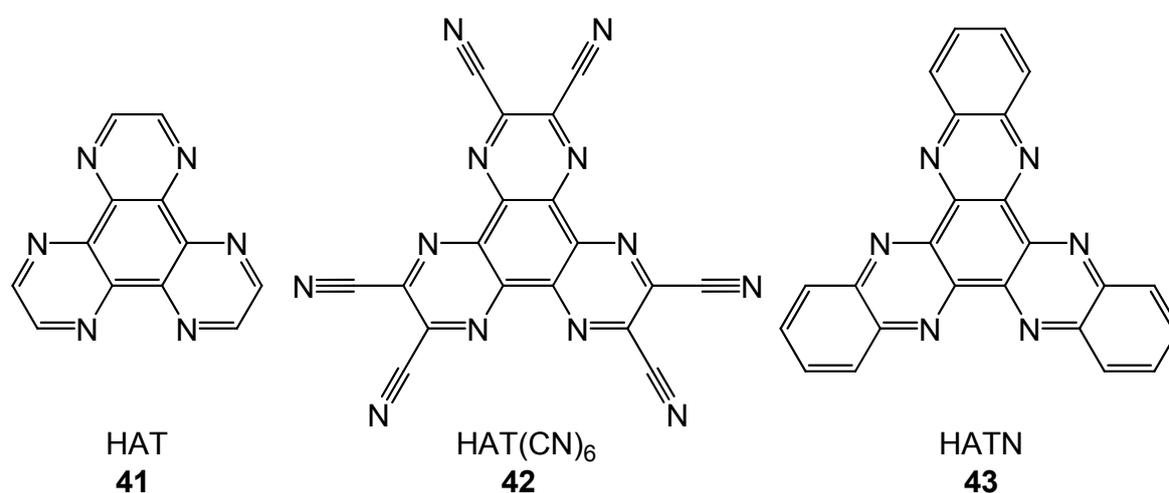


Abbildung 2-23: Die aromatischen, *N*-heterocyclischen Brückenliganden Hexaazatriphenylen (**41**), Hexaazatriphenylenhexacarbonitril (**42**) und Hexaazatrinaphthylen (**43**).

Aus diesem Grund finden häufig die Derivate 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitril^[101] (HAT(CN)₆) **42** und 1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylen^[102] (HATN) **43** Verwendung (Abbildung 2-23), die zum einen beim HAT(CN)₆ elektronenziehende Nitrilgruppen beziehungsweise beim HATN ein ausgedehnteres π -System aufweisen. Beide lassen sich durch die Umsetzung von Hexaoxocyclohexan mit 2,3-Diaminomaleonitril beziehungsweise 1,2-Phenylen-diamin leicht darstellen. Die Synthese von **42** ist in Abbildung 2-24 gezeigt.

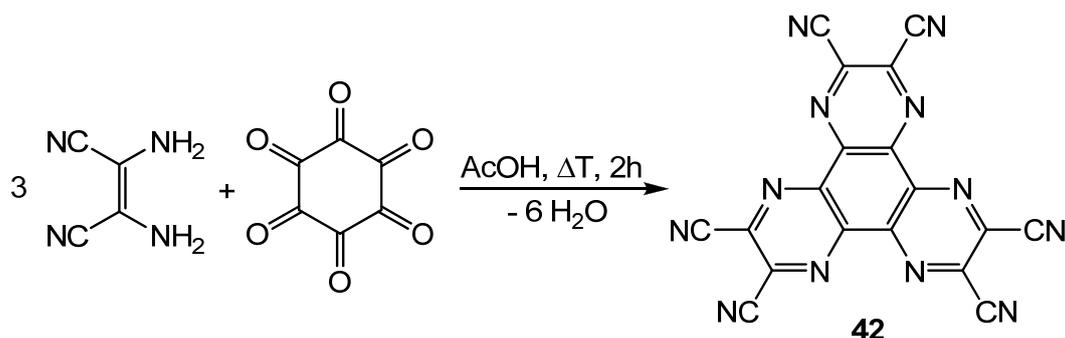


Abbildung 2-24: Synthese von HAT(CN)₆ (**42**).

Bedingt durch die guten geometrischen, elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften dieser Ligandenklasse und ihrer Übergangsmetallkomplexe rückten diese in den Fokus für die Erzeugung supramolekularer Strukturen^[103-107], für den Aufbau polymerer Netzwerke^[108-113] und zur Synthese diskotischer Flüssigkristalle.^[114-120] Zudem ist aus materialwissenschaftlicher Sicht bedingt durch gute Elektronenakzeptor- beziehungsweise Elektronentransporteigenschaften die Anwendung als Materialien für LEDs (light-emitting diodes) denkbar.^[121-123]

Wie bereits erwähnt besitzen HAT-Derivate drei mögliche chelatisierende Koordinationsstellen. Zudem besitzen sie elektronenarme π -Systeme mit niedrig liegendem LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“) und lassen sich somit leicht reduzieren.^[111] Der Elektronenmangel sorgt für ein schlechtes Komplexierungsvermögen beziehungsweise eine herabgesetzte Basizität der *N*-Atome und macht eine Mehrfachkoordination von Metallen mit schlechter π -Rückbindung nur bedingt möglich. Die Komplexierung eines solchen Metalls verstärkt den Effekt, so dass die Basizität der vier verbleibenden *N*-Atome nicht mehr ausreicht, um ein Metall zu komplexieren. Durch die Einführung elektronenziehender Gruppen beim HAT(CN)₆ kann der Elektronenmangel noch verschärft werden. Lediglich Metalle mit hoher Fähigkeit einer π -Rückbindung können diesen Effekt kompensieren. *Kitagawa et al.* gelang es mit HAT(CN)₆ dreikernige Kupfer-Komplexe (Abbildung 2-25) zu erhalten. Dies gelang durch die Reduzierung des Liganden zum Radikalanion, welche das Komplexierungsvermögen stark verbesserte und eine Mehrfachkoordination möglich machte.

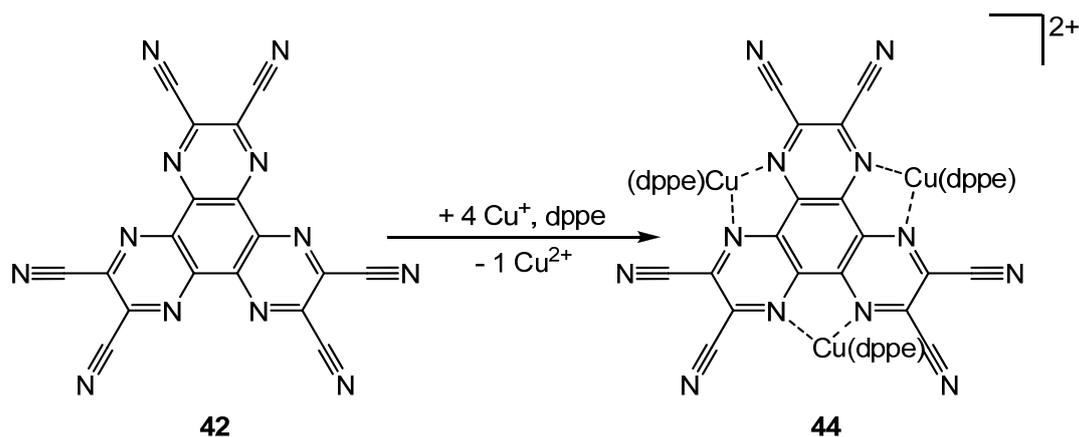


Abbildung 2-25: Synthese eines dreikernigen Cu-Komplexes (**44**) mit Brückenligand HAT(CN)₆. Dieser liegt hierbei radikal-anionisch vor, was die Bindung an drei Cu-Zentren ermöglicht.

Mit Ausnahme der von *Piglosiewicz* synthetisierten Komplexe **6** und **7** sind ausschließlich HAT-Derivat-Komplexe mit späten Übergangsmetallen bekannt. Neben homonuklearen Komplexen mit Cr(0)^[97], Cu(I)^[65], Ru(II)^[124-125], Rh(III)^[125] und Fe(II)^[126] ist auch ein dreikerniger heteronuklearer Komplex^[127-128] $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2\{\text{Os}(\text{bpy})_2\}(\mu\text{-HAT})]^{6+}$ bekannt. Der Fe(II)-Komplex stellt dabei den einzigen Vertreter mit paramagnetischen Metallzentren dar. Bei diesem Komplex konnte eine schwache antiferromagnetische Kopplung nachgewiesen werden und das Phänomen der Spinfrustration (Abbildung 2-26) wurde diskutiert.^[126]

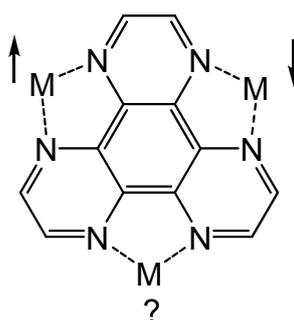


Abbildung 2-26: Dreikernige HAT-Komplexe mit paramagnetischen Metallzentren als geometrisch frustrierte, magnetische Systeme.

2.3 Titan- und Titanocenverbindungen mit Carboxylatliganden

Carboxylate können aufgrund ihrer beiden Sauerstoffatome verschiedene Bindungsmodi eingehen (Abbildung 2-27). Grundlegend kann dabei zwischen einem einzähnigen (**A**) und zweizähnigen (**B**) Bindungsmodus unterschieden werden. Die zweizähnigen Bindungsmodi unterteilen sich dabei in den chelatisierenden (**B1**) oder verbrückenden (**B2**) Modus.

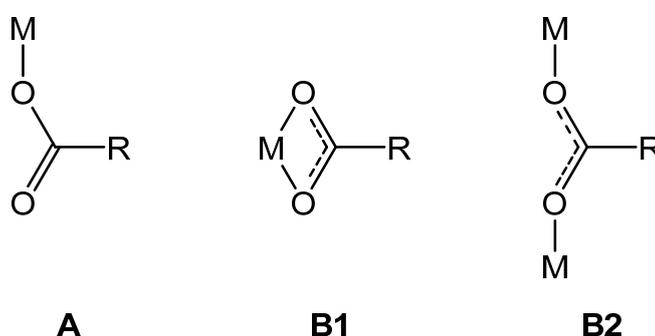


Abbildung 2-27: Unterschiedliche Bindungsmodi von Carboxylatliganden an Übergangsmetallen, **A** = einzähnig, **B1** = zweizähnig (chelatisierend), **B2** = zweizähnig (verbrückend).

Ausführliche Arbeiten aus den 60er Jahren zu Carboxylaten in der Koordinationssphäre von Cyclopentadienyl-haltigen Titanverbindungen gehen auf *Coutts*^[129] zurück. Dabei setzte er zunächst Mono- und Dicarbonsäuren mit dem d^1 -System Cp_2TiCl ^[130] um, wobei die Carboxylate zweizähnig an das d^1 -Titanzentrum koordinieren (siehe Abbildung 2-27, **B1**). Diese Bindungssituation am Titan begründete er dabei mit IR-Spektren und dem geringen Abstand ($\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$) der symmetrischen (ν_1) und asymmetrischen (ν_2) C–O-Streckschwingung, welcher auch in späteren Arbeiten als Methode zur schnellen Identifizierung der Bindungssituation heran gezogen wurde.^[131-133] In einer weiterführenden Arbeit über Monocyclopentadienyltitan(III)-Verbindungen^[131] stellte *Coutts* zwei mögliche Syntheserouten zur Herstellung von Ti(III)-Verbindungen vor (Abbildung 2-28), die auch auf Titanocen(IV)-Verbindungen übertragen werden konnten.^[134-139]

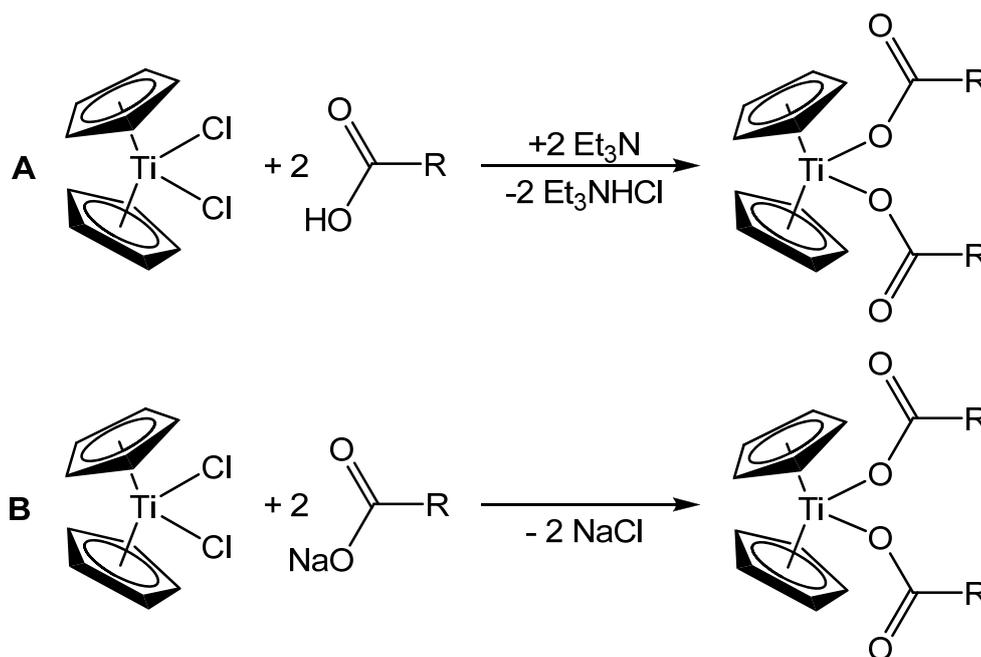


Abbildung 2-28: Syntheserouten zur Darstellung von Titanocenbis(carboxylat)komplexen

Bei Synthese **A** wird Titanocendichlorid mit der freien Säure unter Zugabe einer Base, z.B. Triethylamin, zum gewünschten Titanocenbis(carboxylat) umgesetzt. Nachteilig dabei ist die Abtrennung des anfallenden Ammoniumsalzes. Eine bessere Syntheseroute stellt die Umsetzung eines (Alkali-)Metallsalzes der Carbonsäure dar, bei der lediglich das (Alkali-)Metallchlorid (Route **B**) abgetrennt werden muss. Bei der Synthese werden verschiedene funktionelle Gruppen an der Carbonsäure, wie z.B. Halogene, Nitrogruppen, Amine, Nitrile oder Ether toleriert.^[137]

Beispiele für Titan(IV)verbindungen des Typs Cp^*TiA_3 mit aliphatischen und aromatischen Monocarbonsäuren wurden von *Royo* und *Serrano*^[140] synthetisiert und kurze Zeit später strukturell charakterisiert.^[133] Die Molekülstruktur des Benzoesäurederivats **45** ist Abbildung 2-29 gezeigt. Dabei wurde die Verbindung ausgehend von Cp^*TiMe_3 und der freien Säure unter Methanabspaltung hergestellt. Ein Beispiel einer Titanocen(IV)verbindung des Typs Cp_2TiA_2 ist das $\text{Cp}_2\text{Ti(OOCPh)}_2$ (**48**) (Molekülstruktur gezeigt in Abbildung 2-29), welches 1983 von *Hoffmann et al.*^[141] synthetisiert und strukturell charakterisiert werden konnte.

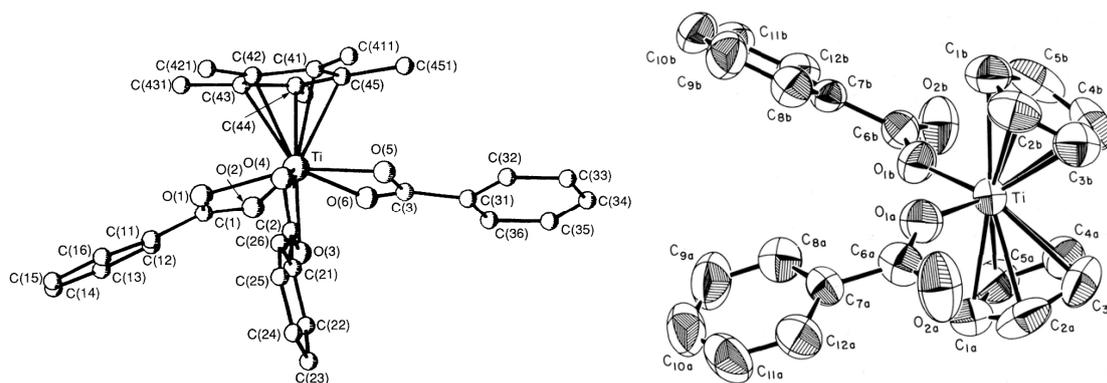
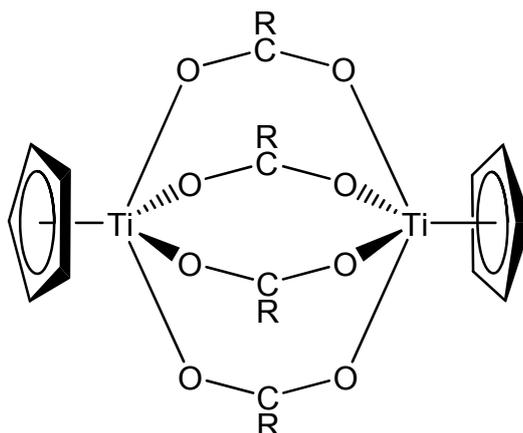


Abbildung 2-29: Molekülstrukturen von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OOCPh})_3$ **45** (links, Abbildung entnommen aus Lit.^[133]) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCPh})_2$ **46** (rechts, Abbildung entnommen aus Lit.^[141]).

In Komplex **45** ist das Titan dabei verzerrt pentagonal-bipyramidal umgeben und bildet damit einen 18-Valenzelektronenkomplex aus.^[133] Eine Benzoatgruppe steht dabei nahezu senkrecht zu den anderen beiden. Zudem befindet sich ein Sauerstoffatom dieser Gruppe *trans*-ständig zum Cyclopentadienylliganden. Bei Verbindung **46** sind die Carbonsäuren jeweils nur von einem Sauerstoffatom eines Carboxylates koordiniert und die Carbonylfunktion bleibt erhalten, was bei diesem Verbindungstyp erstmals 1973 bei der Umsetzung mit einer Nitrocarbonsäure beobachtet werden konnte.^[142] Diese Bindungssituation ist auch im Infrarot-Spektrum durch den Abstand der symmetrischen und der asymmetrischen C–O-Streckschwingung von $\Delta\nu \sim 292 \text{ cm}^{-1}$ nachzuweisen.

Bei der Synthese von den Verbindungen des Typs Cp^*TiA_3 mit (R= Me, Ph, *p*-MeOC₆H₄) machten die Autoren eine interessante Beobachtung.^[133] Setzten sie Verbindung **45** mehrere Stunden dem Licht aus, kam es zu einer reduktiven Abspaltung einer Carboxylateinheit unter Dimerisierung zur dinuklearen Titan(III)verbindung $[\text{CpTi}(\text{OOCPh})_2]_2$ (**47b**) (Abbildung 2-30).



47 R = Me (**a**), Ph (**b**), *p*-MeOC₆H₄ (**c**).

Abbildung 2-30: Zweikernige Titan(III)komplexe des Typs [CpTi(OOCR)₂]₂.

In dieser Verbindung, deren Strukturtyp bereits in den 1970er Jahren beschrieben wurde^[131, 143] sind die Titanzentren über vier Carboxylateinheiten verknüpft. Die Titanzentren haben einen Abstand von 3.66 Å, so dass eine Wechselwirkung zwischen diesen ausgeschlossen werden kann. ESR-spektroskopische Untersuchungen an dem Komplex **47b** [CpTi(OOCPh)₂]₂ zeigen einen schwachen Paramagnetismus.^[144] Bedingt durch diese verbrückende Geometrie findet sich im Infrarot-Spektrum ein Abstand der symmetrischen und asymmetrischen C–O-Streckschwingungen von $\Delta\nu \approx 180 \text{ cm}^{-1}$.

Als interessant hat sich auch die Verwendung von aromatischen Di- bzw. Tetracarbonsäuren erwiesen. Während aus Titanocen(II)vorstufenverbindungen chelatisierend koordinierende Titanocen(III)verbindungen entstehen, sind Titanocen(IV)verbindungen mit Di- und Tetracarbonsäuren in der Lage sowohl mit zwei Säurefunktionen eines Säuremoleküls zu reagieren oder aber verbrückend zwischen zwei verschiedenen Säuremolekülen zu koordinieren (Abbildung 2-31). Exemplarisch seien hierbei der dinukleare Komplexe **48** (Cp' = Cp (**a**), Cp* (**b**)) von *Steinborn et al.*^[145] mit Terephthalatbrücke und die tetranuklearen Komplexe **49-51** von *Thewalt*^[146-148] gezeigt.

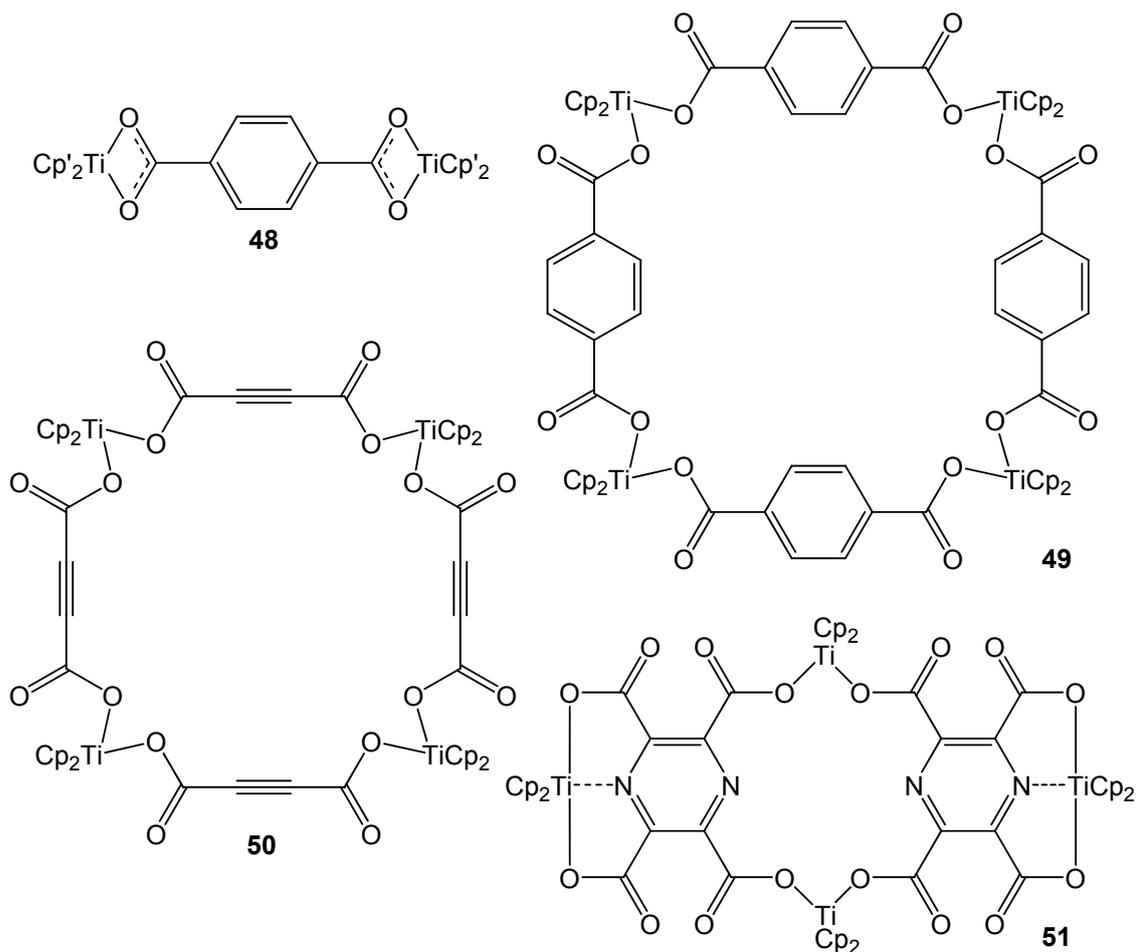


Abbildung 2-31: Mehrkernige Titanocarboxylatkomplexe mit Di- (**48**, **49**, **50**) und Tetracarboxylatliganden (**51**).

Die Komplexe **48a-b** und seine analogen Verbindungen mit Phthalat- und Isophthalatbrücke wurden hierbei ausgehend von den Titanocen(II)komplexen $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ mit $\text{Cp}' = \text{Cp}$ (**1**), Cp^* (**2**) und den freien Säuren synthetisiert. Bei der Reaktion kam es zu einer Oxidation der Titanzentren unter Ausbildung einer chelatisierenden Bindung zur jeweiligen Dicarbonsäure. Dieser chelatisierende Bindungsmodus scheint typisch für Titan(III)komplexe. Wurde nun Cp_2TiCl_2 als Titanocen(IV)ausgangsverbindung umgesetzt, wurden die Komplexe **49** und **50** erhalten, bei denen jeweils ein Titanzentrum mit jeweils zwei Carboxylatmolekülen verknüpft ist und somit den Aufbau tetranuklearer Ringverbindungen ermöglichte. In **51** liegen zwei koordinationschemisch unterschiedliche Titanzentren vor. Zum einen zwei verbrückend koordinierte Titanoceneinheiten, und zum anderen zwei terminal gebundene Titanoceneinheiten, die zusätzlich durch eine dative Bindung

des Stickstoffatoms des Pyrazylrestes gebunden sind, so dass diese eine 18-Elektronenkonfiguration aufweisen.

Es zeigt sich, dass Titanocen(II)verbindungen unter Oxidation Titanocen(III)carboxylatverbindungen bilden, bei denen die Carboxylate chelatisierend koordiniert sind. Der Einsatz von Titanocen(IV)ausgangsverbindungen führt zu Komplexen mit jeweils einfach koordinierten Carbonsäuren, so dass die Koordination von zwei Carboxylatmolekülen pro Titanzentrum möglich ist.

2.4 Elektrochemie von Titanocenverbindungen

2.4.1 Cyclische Voltammetrie

Die elektrochemische Untersuchungsmethode der Cyclischen Voltammetrie (CV) ist zu einer der wichtigsten Analysemethoden zur Beobachtung von Elektronentransferprozessen geworden. Dabei ist diese in der Lage einfache Redoxvorgänge in anorganischen und organischen Verbindungen bis hin zur Charakterisierung von Multielektronentransferprozessen zu erfassen.^[149]

Bei dieser Methode wird eine so genannte Dreiecksspannung angelegt, welche die Messung in zwei Halbcyclen aufteilt. Im ersten Halbcyclen wird die Spannung linear gesteigert, im zweiten linear gesenkt. Durch eine Steigerung der Spannung wird eine oxidierte Spezies erzeugt, was einen Stromfluss (Oxidationspeak, E_{pa}) zur Folge hat. Wird ab der Umkehrspannung (E_{λ}) die Spannung wieder linear gesenkt, so tritt bei reversibel reduzierbaren Spezies ein Reduktionspeak (E_{pc}) auf. Der Reduktionspeak ist im Gegensatz zum Oxidationspeak zu kleineren Spannungswerten verschoben, was dadurch eine Messkurve verursacht. Das Verhältnis der beiden Peaks ist bei vollständig reversiblen Redoxprozessen gleich, da die oxidierte Spezies wieder komplett reduziert wird (Abbildung 2-32). Bei irreversiblen Redoxprozessen tritt der Reduktionspeak nicht auf, was durch eine Neben- oder Folgereaktion (Dimerisierung, Zersetzung) erklärt werden kann. Die Änderung der Spannung kann dabei mit unterschiedlichen Scanraten durchgeführt

werden, um auch kurzlebige Spezies sichtbar zu machen oder Neben- und Folgereaktionen weitestgehend zu verhindern.

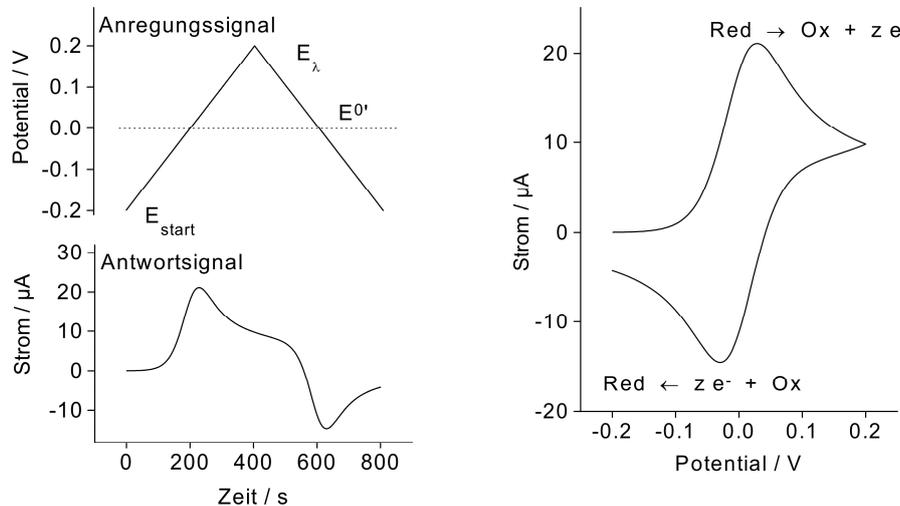


Abbildung 2-32: Anregungssignal, Antwortfunktion und typische Auftragung in der cyclischen Voltammetrie; E_{λ} : Umkehrpotential. (Abbildung entnommen aus Lit.^[150])

Die anodischen und kathodischen Peak- oder Spitzenpotentiale (E_{pa} , E_{pc}), jeweils mit den Werten i_{pa} und i_{pc} für die Stromstärke, stellen das Maximum der Oxidations- bzw. Reduktionspeaks dar (Abbildung 2-33). Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$, welches als Vergleichswert für das meist nicht exakt bestimmbar Standardredoxpotential E_0 herangezogen wird, kann dabei aus dem Mittelwert der Peakpotentiale gebildet werden. Das Halbstufenpotential kann dabei nur relativ zu einer Referenzelektrode bestimmt werden, deren Standardpotential gleich null gesetzt wird. Gebräuchliche Referenzelektroden besitzen wiederum ein anderes Standardpotential als die Normalwasserstoffelektrode (NHE), welche definitionsgemäß immer gleich null gesetzt wird, so dass je nach Referenzelektrode die Potentialverschiebung in Tabelle 2-1 für einen konstruktiven Vergleich beachtet werden muss.

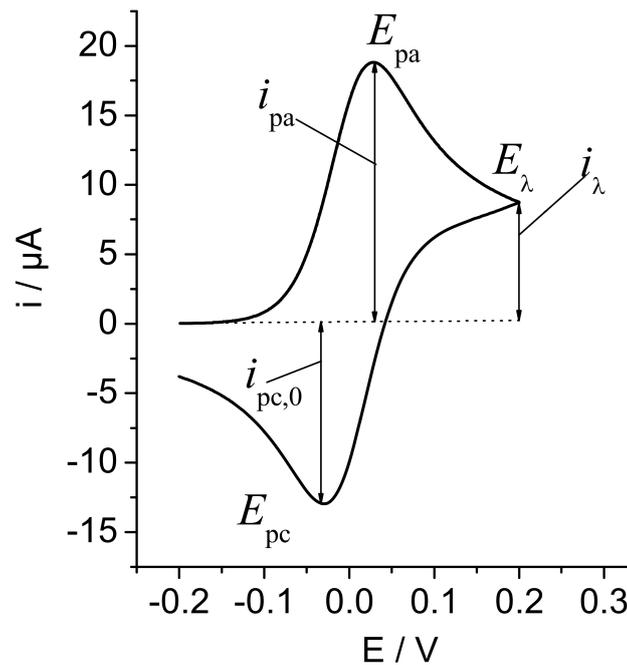


Abbildung 2-33: Graphische Definition der kathodischen und anodischen Spitzenpotentiale (E_{pc} , E_{pa}) und Spitzenströme (i_{pc} , i_{pa}); i_{λ} : Umkehrstrom; Abbildung entnommen und bearbeitet aus^[150].

Tabelle 2-1: Referenzelektroden und deren Standardpotentiale gegen NHE.

Referenzelektrode	E° gegen NHE [V]
gesättigte Kalomel Elektrode	0.241
Ag/AgCl, KCl _(aq) (gesättigt)	0.196
Ag/AgCl, NaCl _(aq) (gesättigt)	0.194
Ag/AgNO ₃ (0.1M) in MeCN	0.601
Ag/AgClO ₄ (0.01M) in MeCN	0.537
Cp ₂ Fe/Cp ₂ Fe ⁺	0.641
Hg-Pool	0.757

Da es keine einheitliche Konvention zur Auftragung gibt, findet man in der Literatur auch häufig den umgekehrten Fall, bei dem zunächst reduziert und dann oxidiert wird.

2.4.2 Robin-Day-Klassifizierung

In gemischtvalenten Verbindungen liegen Metallzentren einer Atomsorte in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor. Eines der bekanntesten Beispiele ist das „Berliner Blau“ $[\text{Fe(III)}_3[\text{Fe(II)}_2(\text{CN})_6]_3]$.^[151] In diesem sind die Fe(II)/Fe(III)-Zentren über Cyanidliganden verbrückend koordiniert. Dadurch wird ein Elektronentransport über die Cyanidliganden ermöglicht, wodurch auch die intensive blaue Farbe resultiert. Größtenteils untersucht wurden d^5 - d^6 Systeme^[79], insbesondere, wie bei Komplex **29**, Ru(II)-Ru(III)-Verbindungen.^[152] Die grundlegende Frage bei der Untersuchung dieser Verbindungen ist die der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren und die damit verbundene Oxidationsstufe an den einzelnen Metallzentren. Diese Wechselwirkung wird dabei im Wesentlichen durch die elektronische Struktur und die Länge des Brückenliganden beeinflusst.^[78] Kommt es dabei zu einer Wechselwirkung zwischen metallzentrierten Orbitalen und denen des Brückenliganden, können zwei Mechanismen einen Beitrag zur Kopplung leisten. Zum einen der Elektronentransfer über das LUMO des Brückenliganden (Abbildung 2-34, oben) und zum anderen ein Lochtransfer über das HOMO des Brückenliganden (Abbildung 2-34, unten).

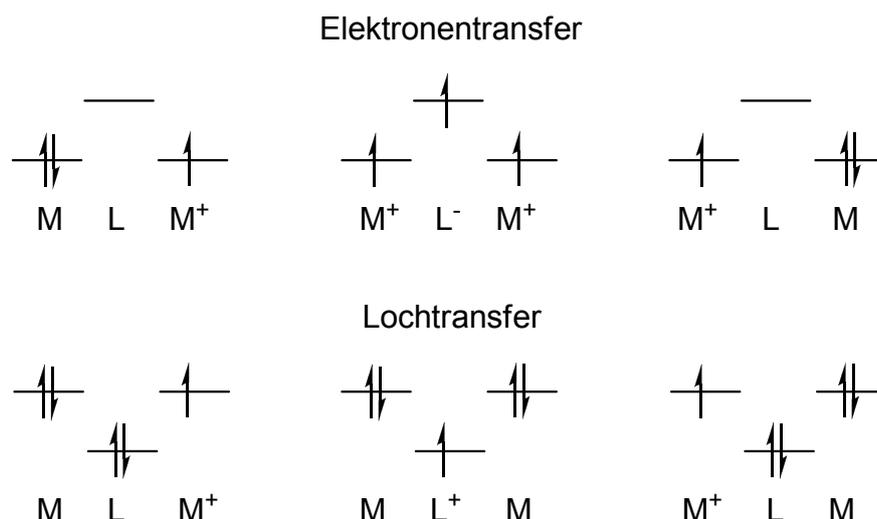


Abbildung 2-34: Schematische Darstellung der Ladungstransfers in gemischtvalenten, dinuklearen Komplexen durch Elektronen- und Lochtransfer.

Je nach Ausprägung der elektronischen Wechselwirkung werden zwischen den Metallzentren gemischtvalente Verbindungen in drei Klassen nach *Robin* und *Day* unterteilt.^[153]

Klasse I: schwache elektronische Kopplung

Klasse II: moderate elektronische Kopplung

Klasse III: starke elektronische Kopplung

Nach der *Marcus*-Theorie besitzen zwei gleichartige Metallzentren einen zweifach entarteten Grundzustand, welcher im Minimumsbereich näherungsweise durch parabelförmige Potentialhyperflächen wiedergegeben werden kann.^[154]

Systeme der **Klasse I** besitzen dabei zwei separierte Potentialkurven (Abbildung 2-35), die im Wesentlichen die Eigenschaften der von ihnen abgeleiteten Monomere besitzen. Bei der Betrachtung eines elektronenlokalisierten Systems $[M-L-M]^{5+}$ entsprechen die Minima der Parabeln den Gleichgewichtszuständen der Spezies M(II)-M(III) bzw. M(III)-M(II), wobei sowohl innere (z.B. Metall-Ligand-Bindungsabstand) als auch äußere (z.B. Orientierung von Lösungsmittelmolekülen um die Metallzentren) Kernfreiheitsgrade berücksichtigt werden. In dem Bereich der Gleichgewichtsstruktur der einen Spezies befindet sich die andere Spezies in einem angeregten Zustand. Der Energieunterschied wird dabei als Reorganisationsenergie λ bezeichnet. Der Energieunterschied an dem Kreuzungspunkt der Parabeln beträgt $\lambda/4$, was der Aktivierungsbarriere für einen thermischen Elektronentransfer entspricht. In Klasse I Verbindungen findet jedoch kein Elektronentransfer statt, da die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons zu gering ist.

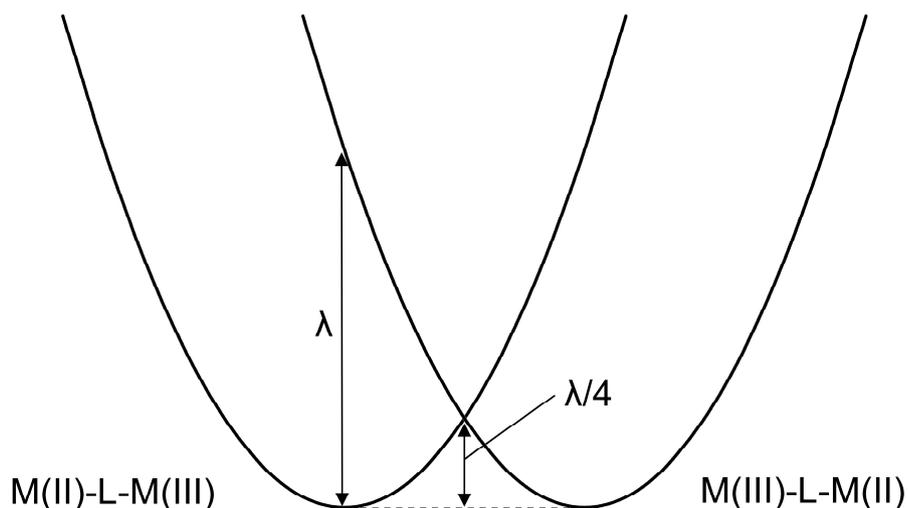


Abbildung 2-35: Energetischer Potenzialkurvenverlauf für gemischtvalente Verbindungen der *Robin-Day*-Klasse I.

Verbindungen der **Klasse II** zeigen eine größere elektronische Interaktion als Verbindungen der Klasse I. So zeigen diese im Gegensatz zu den Monomeren neue optische und elektronische Eigenschaften. Bei diesen Verbindungen kommt es durch eine optisch angeregte elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren zum so genannten „inter-valence-charge-transfer“ (IVCT oder IT), der im NIR-Spektrum beobachtet werden kann. Dennoch ist auch bei Verbindungen der Klasse II die elektronische Kopplung zwischen den Metallzentren gering, so dass diese auch als „ladungslokalisiert“ bezeichnet werden. Im Kreuzungsbereich der Parabeln findet eine Aufspaltung der Potentialkurven statt (Abbildung 2-36), die durch den Kopplungsparameter H (beschrieben in Kapitel 2.4.3) charakterisiert ist. Die Aktivierungsbarriere ist hierbei unwesentlich kleiner als $\lambda/4$.^[153]

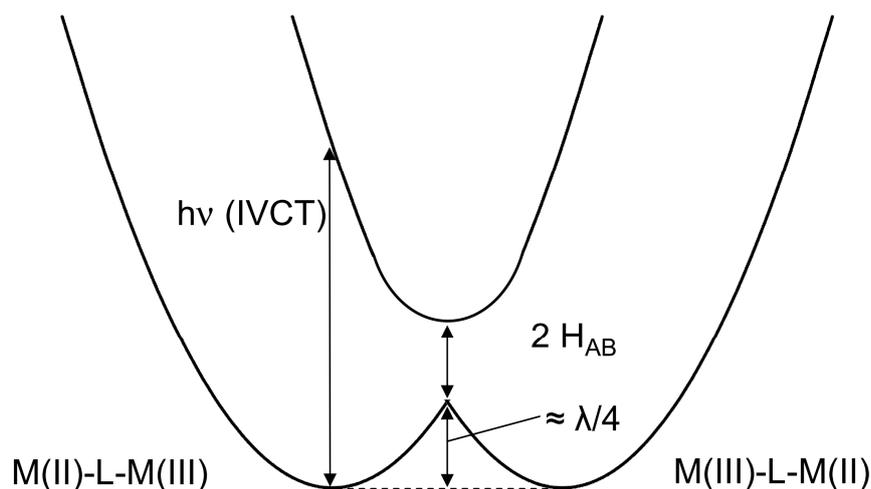


Abbildung 2-36: Energetischer Potenzialkurvenverlauf für gemischtvalente Verbindungen der Robin-Day-Klasse II.

Systeme der **Klasse III** zeichnen sich durch eine vollständige Elektronendelokalisation aus (Abbildung 2-37). Dabei kann das System mit nur einer Potentialfläche beschrieben werden, die nur ein Minimum und daher keine Energiebarriere besitzt. Hierbei wird den jeweiligen Metallzentren die Oxidationszahl $(x+y)/2$ zugeschrieben.

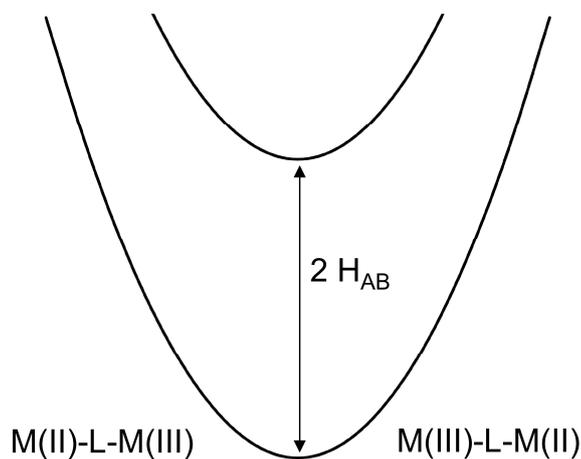
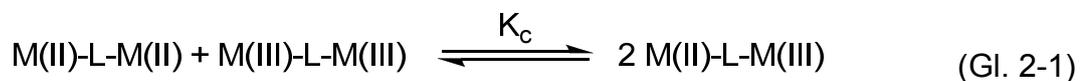


Abbildung 2-37: Energetischer Potenzialkurvenverlauf für gemischtvalente Verbindungen der Robin-Day-Klasse III.

2.4.3 Untersuchung von Komproportionierungsgleichgewichten

Zwei beispielhafte symmetrische, homovalente, zweikernige Spezies M(II)-L-M(II) und M(III)-L-M(III) neigen zur Komproportionierung zu den gemischtvalenten Spezies M(II)-L-M(III). Die Stabilität dieser gemischtvalenten Spezies resultiert aus der Neigung der homovalenten Spezies zur Komproportionierung. Bei mäßig gekoppelten Metallzentren kann für die Komproportionierungsreaktion ein Gleichgewicht mit der zugehörigen Komproportionierungskonstanten K_c formuliert werden (Gl. 2-1).



Bei Oxidation einer elektronisch wechselwirkenden Spezies M(II)-L-M(II), wird formal ein Metallzentrum oxidiert. Bedingt durch die elektronische Wechselwirkung wird jedoch bei dieser Oxidation auch Elektronendichte vom nicht oxidierten Metallzentrum abgezogen. Dadurch ist für eine weitere Oxidation ein höheres Oxidationspotential erforderlich. Mittels cyclovoltammetrischer Untersuchungen können beide Oxidationspeaks beobachtet werden. Die Separation beider Redoxpotentiale gibt Auskunft über die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren: Je größer der Abstand, desto stärker die Wechselwirkung. Diese Separation der Redoxpotentiale $\Delta E_{1/2}$ geht in die Berechnung von Komproportionierungskonstanten ein (Gl. 2-2).

$$\ln K_c = -zF\Delta E_{1/2} / RT \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Die Größe der Komproportionierungskonstanten ergibt den Grad der elektronischen Wechselwirkung und erlaubt die Klassifizierung nach *Robin* und *Day*. Für die Klassifizierung wurden hierbei die in Tabelle 2-2 gezeigten Bereiche von K_c festgelegt.^[153]

Tabelle 2-2: Charakteristika der drei Robin-Day-Klassen.

Klasse	K_c	$2 H_{AB}$
I	≈ 4	≈ 0
II	$\approx 4 \cdot 10^3$	$0 < 2 H_{AB} < v_{\max}$
III	$> 10^3$	$\approx v_{\max}$

Die elektronische Kopplungskonstante H_{AB} ist ein weiterer wichtiger Parameter bei der Einteilung in Robin-Day-Klassen. Diese kann durch spektroskopische Daten und den intramolekularen Metall-Metall-Abstand bestimmt werden. Gemischtvalente Verbindungen zeigen häufig Absorptionsbanden im nahen Infrarotbereich. So zeigen speziell Klasse II Spezies *Inter-Valence-Charge-Transfer* (IVCT) Übergänge, welche aus einem optisch angeregten Elektronentransfer zwischen den Metallzentren resultieren. Klasse III Systeme hingegen zeigen *Charge-Transfer* (CT) Übergänge. Hush konnte für gemischtvalente Systeme eine Korrelation zwischen beobachteten IVCT-Banden und der elektronischen Wechselwirkung H_{AB} herleiten.^[155-162] So kann H_{AB} bei einer gaussförmigen IVCT-Bande über die Halbwertsbreite $v_{1/2}$ berechnet werden (Gl. 2-3).^[78-79]

$$H_{AB} = \frac{2.05 \times 10^{-2} \sqrt{\epsilon v_{\max} v_{1/2}}}{r} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Bei einer von der typischen Gaussform abweichenden IVCT-Bande muss diese integriert werden (Gl. 2-4), um die elektronische Wechselwirkung berechnen zu können.

$$H_{AB}^2 = \frac{(4.02 \times 10^{-4} v_{\max} \int \epsilon v dv)}{r^2} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Verbindungen der Klasse I werden aufgrund mangelnder elektronischer Wechselwirkung $H_{AB} = 0$ zugeordnet (Tab. 2-2). Für weniger stark koppelnde

Systeme der Klasse II gilt $0 < 2 H_{AB} < v_{\max}$. Bei den stark wechselwirkenden Systemen der Klasse III hingegen kann das Maximum der *Charge-Transfer*-Bande in etwa mit $2 H_{AB}$ gleichgesetzt werden ($v_{\max} \approx 2 H_{AB}$).

2.4.4 Redoxpotentiale von Titanocenverbindungen und N-heteroaromatischen Liganden

Titanocenverbindungen waren häufig Gegenstand elektrochemischer Untersuchungen, die von *Strelets* zusammenfassend diskutiert wurden.^[163] Die häufig als Ausgangsverbindungen genutzten Verbindungen Titanocendichlorid (**20**) und Decamethyltitanocendichlorid (**52**) wurden von *Mugnier et al.*^[164] cyclovoltammetrisch untersucht. Die Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 2-38 dargestellt.

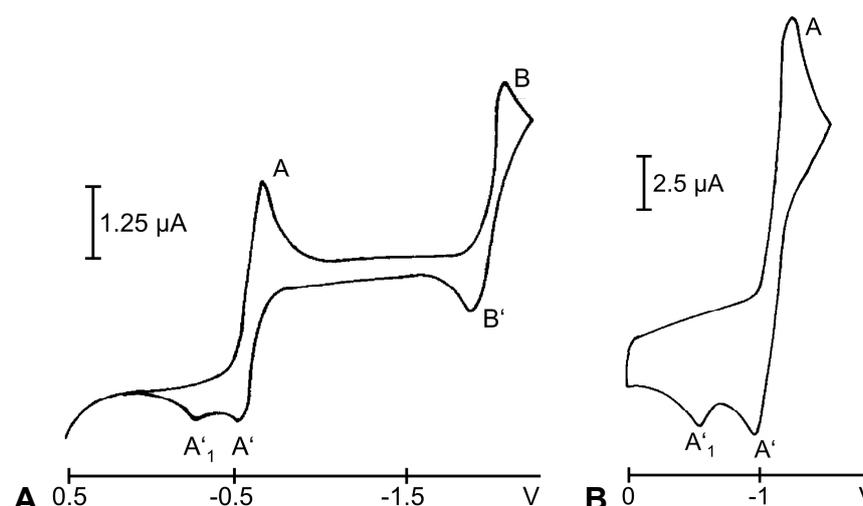


Abbildung 2-38: Cyclovoltammogramme von Cp_2TiCl_2 (**20**, links: in THF in Anwesenheit von DMPP, Scanrate: 10mV/s, Startpotential 0.5 V) und $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (**52**, rechts: in THF, Scanrate: 500mV/s, Startpotential 0 V) gegen SCE gemessen. Entnommen aus Lit^[164] und bearbeitet.

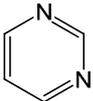
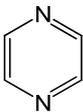
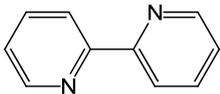
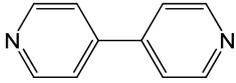
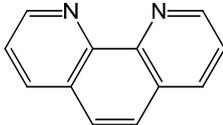
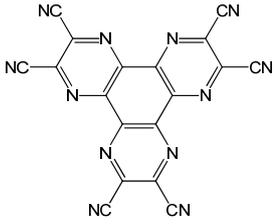
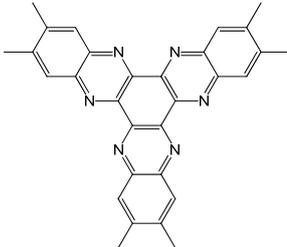
Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in THF gegen eine gesättigte Kalomelreferenzelektrode gemessen. Abbildung 2-38 links zeigt das Cyclovoltammogramm von **20** in Anwesenheit von Dimethylphenylphosphan (DMPP). Dieses wurde aus Gründen der Stabilisierung der reduzierten Spezies, welche ein Chlorid-Ion abspaltet, hinzugefügt. Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei reversible Redoxvorgänge bei -0.8 V (A/A') und -2.1 V (B/B'). Diese sind den

Redoxpaaren $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)/Cp}_2\text{Ti(III)}$ beziehungsweise $\text{Cp}_2\text{Ti(III)/Cp}_2\text{Ti(II)}$ zuzuordnen. Bei **52** konnte unter den Messbedingungen nur der Redoxvorgang A/A' bei -1.0 V gefunden werden. Für das Redoxpaar $\text{Cp}^*_2\text{Ti(III)/Cp}^*_2\text{Ti(II)}$ wurde von *Mugnier* für **52** ein Potential von -2.18 V zugeordnet. Die bei beiden Cyclovoltammogrammen auftretenden Oxidationspeaks A'_1 wurden von *Mugnier* einer kurzlebig auftretenden $\text{Cp}'_2\text{TiCl(DMPP)}$ -Spezies ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) zugeordnet, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Scangeschwindigkeiten auftauchen.

Ein generelles Problem bei der Bestimmung beziehungsweise Verifizierung von Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ (erläutert in Kap. 2.4.1) ist wie in dem Fall von **20** und **52** die Gegenwart von koordinierenden Liganden. So geht die Reduktion von **20** und **52** mit der Abspaltung eines Chloridliganden und der Anlagerung eines THF- beziehungsweise DMPP-Liganden einher. Jedoch sollen die Werte für die Redoxpaare $\text{Cp}'_2\text{Ti(IV)/Cp}'_2\text{Ti(III)}$ und $\text{Cp}'_2\text{Ti(III)/Cp}'_2\text{Ti(II)}$ von **20** und **52** als Vergleich für die Diskussion der eigenen Ergebnisse herangezogen werden.

Aromatische *N*-heterocyclische Verbindungen sind aufgrund ihrer niedrig liegenden LUMOs gute π -Akzeptorliganden. Sie sind in der Lage bei der Komplexierung an ein Übergangsmetall ein Elektron aufzunehmen und zu delocalisieren. Die Stabilität des entstehenden Radikalanions wurde von *Wiberg*^[165] untersucht beziehungsweise klassifiziert. Dazu führte er als Maß für die Stabilität die Zeit τ_j ein. Diese kann aus den Daten der cyclovoltametrischen Untersuchung erhalten werden. Durch die negative Änderung des Potentials wird das Radikalanion gebildet, was durch den Strom i_K messbar ist. Nach Erreichen der Umkehrspannung wird das Potential wieder erhöht und das Radikalanion wird wieder oxidiert, was durch den Stromfluss i_A sichtbar ist. In Abhängigkeit der Scanrate unterscheiden sich die Verhältnisse zwischen i_K und i_A , da das Radikalanion Folgereaktionen wie zum Beispiel Zersetzung, Dimerisierung oder Reaktionen mit dem Lösungsmittel eingehen kann. Bei langsamen Scanraten ist das Radikalanion lange vorhanden, um solche Reaktionen einzugehen, sodass dann bei der Oxidation nicht mehr so viel Substanz zur Verfügung steht und der Stromfluss i_A im Verhältnis zu i_K geringer ist. Um nun τ_j zu bestimmen wird ein Verhältnis von i_A/i_K von 0.5 eingestellt, und τ_j wird durch die Zeit zwischen Halbstufenpotential und Umkehrpotential erhalten. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und τ_j ausgewählter *N*-Heterocyclen sind in Tabelle 2-3 aufgeführt.

Tabelle 2-3: Halbstufenpotenziale ($E_{1/2}$) und Radikalanionenstabilitäten (τ_j) verschiedener *N*-Heterocyclen.

Name	Formel	$-E_{1/2}$ [V] ^a	τ_j [s] ^[165]
Pyridin		2.805 ^[166] 2.716 ^[165]	<0.01
Pyrimidin		2.395 ^[166] 2.338 ^[165] 2.55 ^[91]	0.06
Pyrazin		2.215 ^[166] 2.085 ^[165] 2.07 ^[91]	>25
2,2'-Bipyridin		2.233 ^[166] 2.118 ^[165] 2.10 ^[167-168]	10
4,4'-Bipyridin		1.955 ^[166] 1.821 ^[165]	>20
1,10-Phenantrolin		2.165 ^[166]	--
HAT(CN) ₆		0.54 (1.) ^[106] 0.99 (2.) ^[106] 1.61 (3.) ^[106]	--
HATN(Me) ₆		1.95 (1.) ^[169] 2.49(2.) ^[169]	--

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

Bei der Koordination eines Titanocen(II)fragmentes an einen aromatischen N-Heterocyclus kann aufgrund des negativen Halbstufenpotentials des Titanocen(II)fragmentes von $E_{1/2} \approx -2.1$ V von einer Ein-Elektronen-Reduktion des Liganden ausgegangen werden, sofern das Halbstufenpotential des Liganden einen Wert von > -2.1 V aufweist. Dieser MLCT-Vorgang zeigt sich zudem durch eine verkürzte Bindungslänge, die, je nach Fähigkeit des Liganden eine π -Rückbindung zu gewährleisten, variiert. Bei Liganden mit $E_{1/2} < -2.1$ V, z.B. Pyridin, ist eine Reduktion des Liganden nur bedingt anzunehmen.

Bei Titanocen(III)fragmenten ist aufgrund des geringen negativen Potentials von $E_{1/2} \approx -0.8$ nur von einer geringen Reduktion der Liganden auszugehen. Im Falle einer Koordination von Pyridin an ein d^1 -Titanocen ist, manifestiert durch die lange Ti-N-Bindungslänge, nur von einer rein dativen Bindung auszugehen.^[170] Dieses unterschiedliche Verhalten zeigt sich auch bei der Reaktion von d^2 - beziehungsweise d^1 -Titanocenen mit Carbonsäuren. So bilden Titanocen(II)-systeme unter Oxidation Titan(III)carboxylatkomplexe aus, während d^1 -Titanocene nicht weiter zu Titan(IV)carboxylatkomplexen reagieren können.^[171, 145]

Piglosiewicz aus dem Arbeitskreis *Beckhaus* beschäftigte sich mit dem Redoxverhalten der trinuklearen Titanocen(II)verbindung **7**, die durch Umsetzungen von **1** mit 6,7-Dimethylchinoxalin (**4**) unter trimerisierender Dehydroaromatisierung einen aromatischen Brückenliganden des Typs Hexaazatrinaphthylen bilden.^[17] Diese Komplexe beinhalten formal drei Titanocen(II)fragmente, die jeweils zwei d-Elektronen besitzen. So befinden sich potentiell sechs d-Elektronen im System. Mittels Ferrocinium-Salzen, welche als Oxidationsmitteln fungieren, gelangen *Piglosiewicz* selektive Ein-Elektronen-Oxidationen des Komplexes **7** (Abbildung 2-39) bis zu einer tetrakationischen Verbindung.

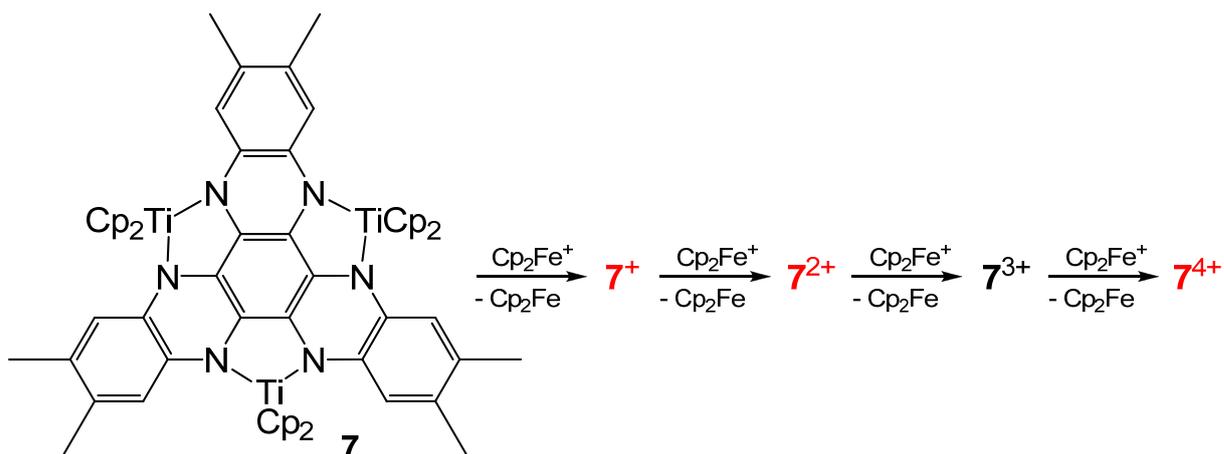


Abbildung 2-39: Selektive Ein-Elektronen-Oxidationen von **7** mittels Ferrociniumsalzen, gemischtvalente Spezies in rot.

Eine weitere chemische Oxidation war nicht möglich, so dass cyclovoltammetrische Untersuchungen weiteren Aufschluss über das Redoxverhalten geben sollten. Es zeigte sich, dass elektrochemisch auch eine sechsfache Oxidation, Abbildung 2-40, und zudem eine zweifache Reduktion von **7** möglich war.^[20]

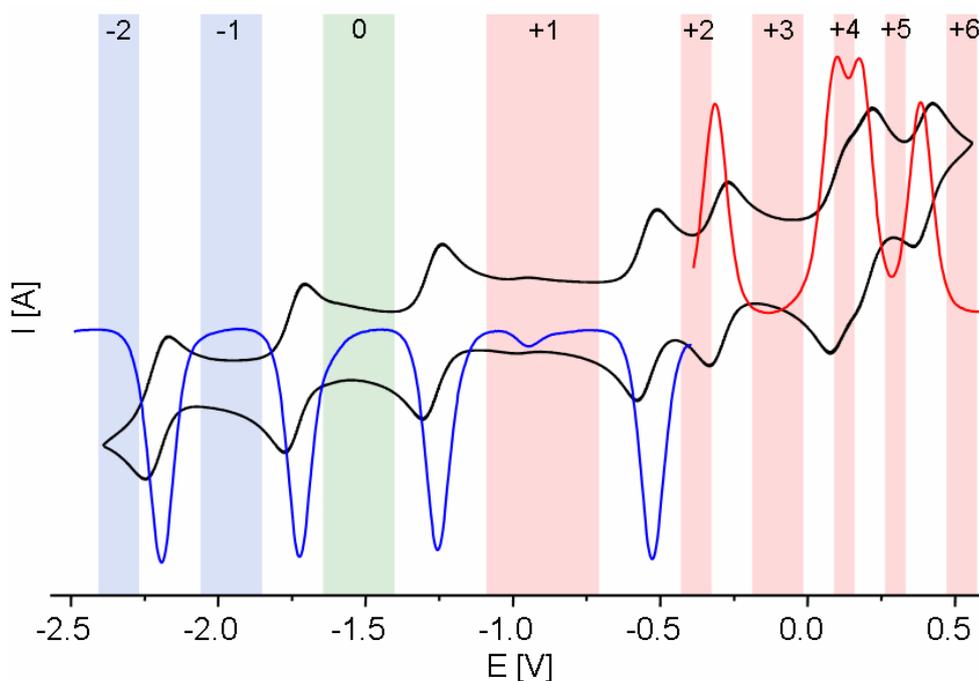


Abbildung 2-40: CV (schwarz) und DPV (rot; blau) von **7** (0.1 mM) an einer Pt-Scheibenelektrode in 0.1 M Lösung von $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}](\text{PF}_6)]/\text{Acetonitril}$; gemessen gegen Ferrocen.

Die sechs positiven Oxidationsstufen sind dabei auf die Oxidationen der drei Titanocen(II)fragmente zurückzuführen. Bei den zwei Reduktionsstufen handelt es sich um ligandzentrierte Reduktionen, was durch die Betrachtung des Cyclovoltammogramms des freien Liganden^[20] und die leichte Verschiebung zu leicht negativeren Potentialen für die Reduktionen im Komplex **7** deutlich wird. Somit handelt es sich bei den chemisch oxidierten Komplexen **7**¹⁺, **7**²⁺ und **7**⁴⁺ um gemischtvalente Verbindungen, bei denen die Metallzentren formal in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen. Die Halbstufenpotentiale und die Komproportionierungskonstanten K_c , erläutert in Kap. 2.4.3, sind in Tabelle 2-4 aufgeführt.

Tabelle 2-4: Komproportionierungskonstanten K_c von gemischtvalenten Zuständen von **1** bei 293 K; a: Separation zwischen zwei Halbstufenpotentialen: Bereich in dem die Spezies existiert; b: berechnet mit Gleichung 2-2.

Verbindung	$\Delta E_{1/2}$ (V) ^a	K_c ^b
1 ⁻	0.469	1.16×10^8
1 ⁺	0.731	3.74×10^{12}
1 ²⁺	0.243	1.52×10^4
1 ⁴⁺	0.072	17.31
1 ⁵⁺	0.212	4.50×10^3

Bedingt durch die Beschränkung der Klassifizierung nach *Robin* und *Day* auf zweikernige Systeme seien die Werte für K_c zwar erwähnt, werden jedoch nicht weiter im Vergleich zu zweikernigen Systemen diskutiert. Die in Kapitel 3-9 folgende Diskussion wird sich daher nur auf dreikernige Komplexe untereinander beziehen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Umsetzungen trischelatisierender Liganden mit Titan(II)verbindungen

Aufbauend auf den Arbeiten zu trischelatisierenden Liganden im Arbeitskreis *Beckhaus* werden in diesem Kapitel die elektrochemischen Untersuchungen der bekannten Komplexe **9**, **10** und der Synthese neuartiger dreikerniger Verbindungen gezeigt. Untersucht wurden dabei Umsetzungen von **1**, **2** und ${}^{\text{tBu}}\text{Cp}_2\text{Ti}[\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (**56**) mit den Liganden $\text{HAT}(\text{CN})_6$, $\text{HATN}(\text{OMe})_6$ und Cyanursäure (HCA), dargestellt in Abbildung 3-1. Zudem sollte versucht werden, einen Cyclopentadienylliganden durch einen Chloridliganden zu substituieren, um trischelatisierende Komplexe für weitere Folgereaktionen zugänglich zu machen.

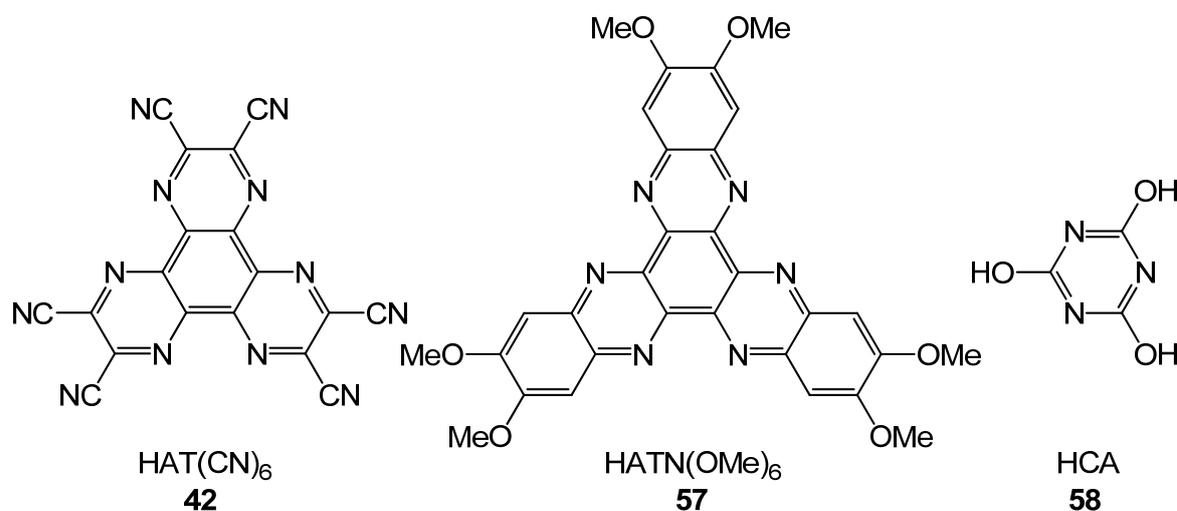


Abbildung 3-1: Trischelatisierende Liganden $\text{HAT}(\text{CN})_6$ (**42**), $\text{HATN}(\text{OMe})_6$ (**57**) und Cyanursäure (HCA, **58**).

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cp}_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (**9**)

Aufbauend auf der erstmaligen Synthese von **9** (Abbildung 3-2) durch die Arbeiten von *Piglosiewicz*^[19] im Arbeitskreis Beckhaus sollte die Synthese des Komplexes modifiziert werden, um eine weiterführende Analytik von **9** zu gewährleisten. Grund war die außergewöhnlich Bindungssituation in **9**, die bereits bei dem Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(2,2'\text{-Bipyridin})]$ (**31**) in ähnlicher Weise zu beobachten war und durch eine Singulettgeometrie zu beschreiben ist.

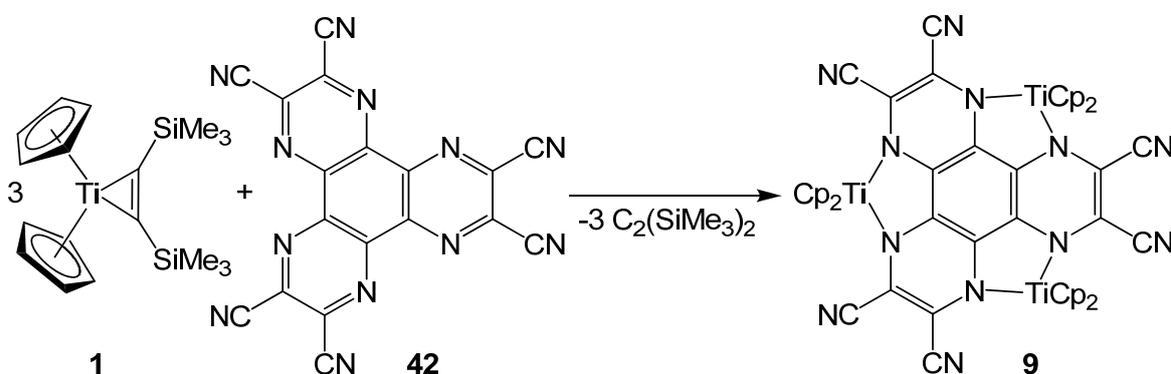


Abbildung 3-2: Synthese von **9** durch Umsetzung von **1** mit **42**.

Der erste Schritt der Modifikation der Synthese von **9** befasste sich mit einer modifizierten Synthese des Liganden. Zum einen wird $\text{HAT}(\text{CN})_6$ durch synthetisiertes Hexaketocyclohexan^[172, 101] und durch eine modifizierte Synthese von *Czarnik*^[99] in Ausbeute und Reinheit stark erhöht (Abbildung 3-3). Anders als das durch die von *Czarnik*^[101] acht Jahre zuvor beschriebene Synthese ist das als gelber Feststoff erhaltene $\text{HAT}(\text{CN})_6$ in THF und Acetonitril löslich.

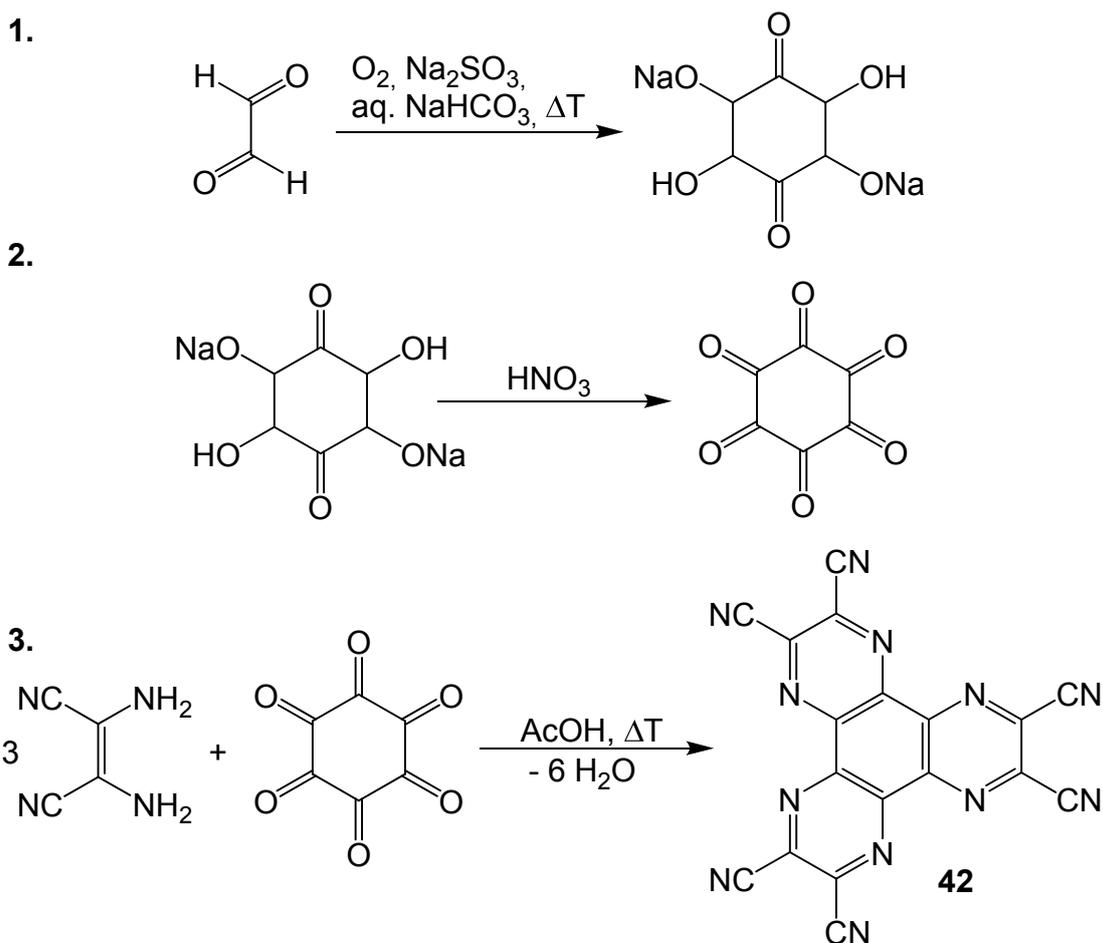


Abbildung 3-3: Synthese von HAT(CN)₆ (**42**) aus Glyoxal in drei Stufen.

Löst man HAT(CN)₆ in THF und gibt unter Rühren eine Lösung von drei Äquivalenten [Cp₂Ti{η²-C₂(SiMe₃)₂}] (**1**) in THF bei Raumtemperatur hinzu, bildet sich sofort eine schwarze Suspension. Diese wird für 24 Stunden gerührt und danach zur Trockne eingengt, um freigesprochenes BTMSA (Bis(trimethylsilyl)acetylen) abzutrennen. Anschließend wird der Rückstand mit Hexan und wenig kaltem THF gewaschen und man kann das Produkt **9** als amorphes Pulver isolieren. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch einen Diffusionsansatz erhalten werden. Dabei wurde eine Lösung von **42** in THF mit einer Lösung von **1** in *n*-Hexan überschichtet. Die Molekülstruktur von **9** ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

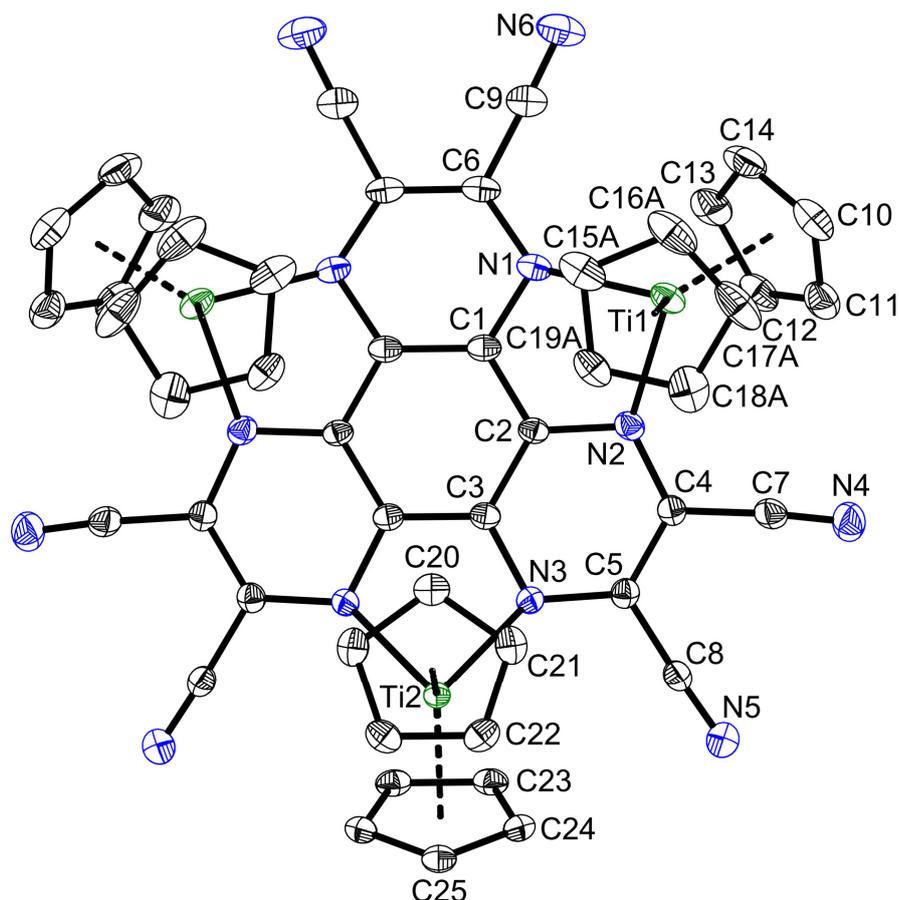


Abbildung 3-4: Molekülstruktur von **9** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-N(1) 2.140(2), Ti(1)-N(2) 2.130(2), Ti(2)-N(3) 2.120(2), Ti(1)-Ct(1) 2.055, Ti(1)-Ct(2) 2.063, Ti(2)-Ct(3) 2.085, Ti(2)-Ct(4) 2.056, N(1)-C(1) 1.375(3), N(1)-C(6) 1.378(3), N(2)-C(2) 1.381(3), N(2)-C(4) 1.381(3), N(3)-C(3) 1.383(3), N(3)-C(5) 1.383(3), N(4)-C(7) 1.140(3), N(5)-C(8) 1.149(3), N(6)-C(9) 1.143(3), C(1)-C(2) 1.397(3), C(1)-C(1)#1 1.424(4), C(2)-C(3) 1.422(3), C(3)-C(3)#1 1.399(4), C(4)-C(5) 1.380(3), C(4)-C(7) 1.439(3), C(5)-C(8) 1.429(3), C(6)-C(6)#1 1.385(5), C(6)-C(9) 1.435(4), N(2)-Ti(1)-N(1) 77.69(8), N(3)-Ti(2)-N(3)# 77.88(10), Ct(1) = Schwerpunkt C(10)-C(14), Ct(2) = Schwerpunkt C(15A)-C(19A), Ct(3) = Schwerpunkt C(20)-C(21#1), Ct(4) = Schwerpunkt C(23)-C(23#1).

Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgte bereits von *Piglosiewicz*^[19] und da trotz des besseren Datensatzes keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln zu verzeichnen ist, soll eine weitere Diskussion hier ausbleiben.

Als gute Methode zur Charakterisierung des neutralen Komplexes **9** hat sich die *electron spray ionisation* (ESI)^[173] erwiesen. Obwohl mittels ESI nur Ionen detektiert werden können, ist **9** durch das geringe erste Reduktionspotential von

$E_{1/2} = -0.854$ V (Cyclovoltammetrie diskutiert in Kapitel 3.9.1) unter ESI-Bedingungen im negativen Modus sichtbar. Dieses Verhalten ist insofern überraschend, zumal eine leicht oxidierbare niedervalente Titanverbindung vermessen wird. Das ESI-Massenspektrum ist in Abbildung 3-5 gezeigt. Das Signal bei $m/z = 908$ rührt dabei von einem nicht identifizierten Nebenprodukt her, dessen Fragmentierung ($-\text{Cp}_2\text{Ti}$) das Signal bei $m/z = 730.2$ verursacht.

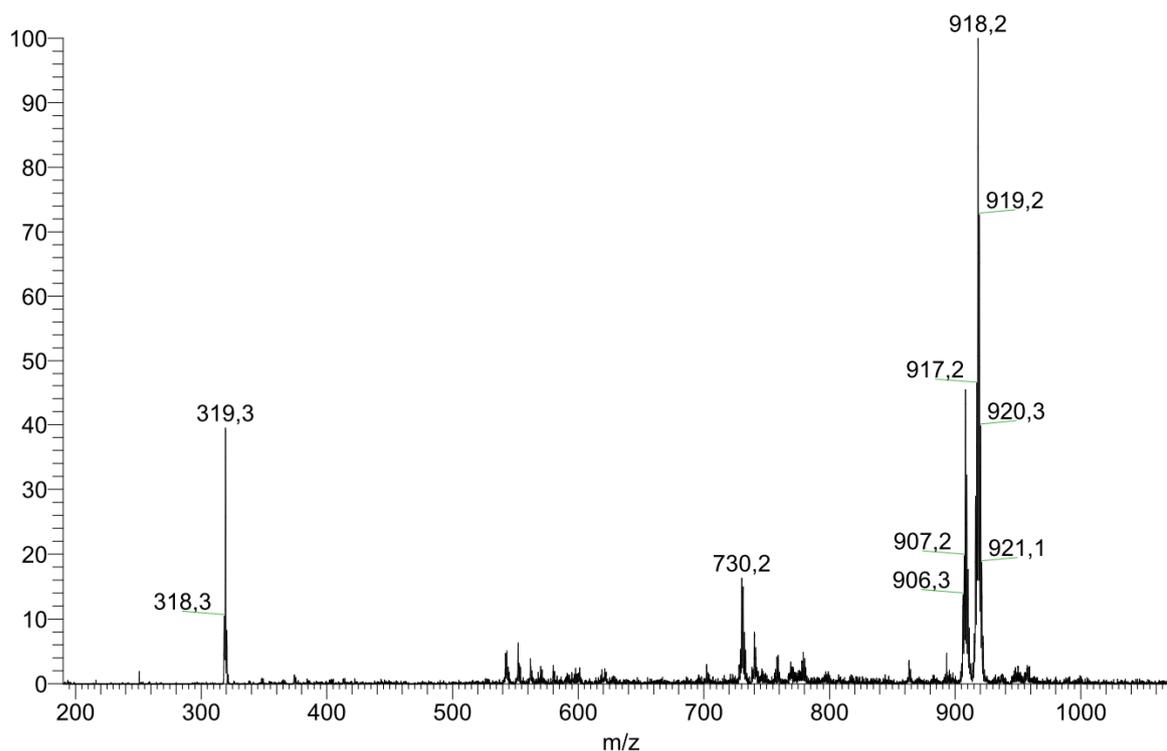


Abbildung 3-5: ESI-MS-Spektrum von **9** (negativer Modus).

Durch MS-Experimente (MS/MS) mittels „collision induced dissociation“ (CID)^[174, 173] lassen sich Ionen mit bestimmtem Masse-zu-Ladung-Verhältnis „einfangen“ und mit Hilfe einer angelegten Spannung weiter fragmentieren. Mit Hilfe dieser Methode konnte auch $\mathbf{M}^- = 918.2$ separiert und selektiv fragmentiert werden. Dabei spaltet sich eine Titanoceneinheit (Cp_2Ti) neutral ab und das verbleibende Fragment bleibt im negativen Modus sichtbar, Abbildung 3-6.

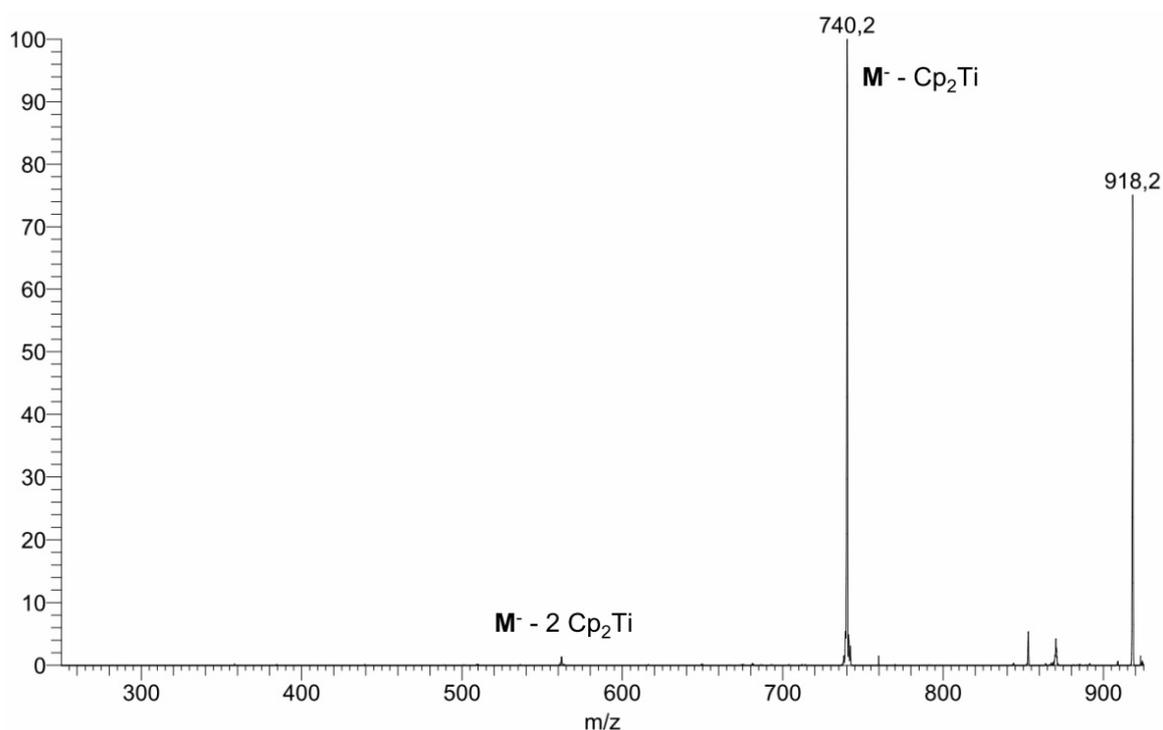


Abbildung 3-6: MS/MS „eingefangener“ Ionen bei $m/z = 918.2$ (M^-).

Das Auftauchen des Signals bei $m/z = 561.9$, zeigt, dass unter diesen Bedingungen auch die Abspaltung eines zweiten Titanocenfragmentes stattfindet. Die daraufhin durchgeführten MS/MS-Experimente höherer Ordnungen, ausgehend vom jeweiligen Basispeak, ergaben, dass sich alle Titanoceneinheiten und zudem auch Nitrilgruppen von dem Liganden abspalten lassen (Tabelle 3-1). Die grau unterlegten Signale der MS^n -Spektren sind die im MS^n -Modus „eingefangenen“ Signale.

Tabelle 3-1: Auftauchende Fragmente von **9** bei MSⁿ mit n = 2-5; die jeweils im MSⁿ⁻¹-Experiment eingefangenen Ionen sind grau unterlegt.

Fragment	m/z			
	MS ²	MS ³	MS ⁴	MS ⁵
[(Cp ₂ Ti) ₃ HAT(CN) ₆] ⁻	918.2			
[(Cp ₂ Ti) ₂ HAT(CN) ₆] ⁻	740.1	740.1		
[(Cp ₂ Ti)HAT(CN) ₆] ⁻	561.9	561.9	561.9	
[HAT(CN) ₆] ⁻		384.6	384.6	384.6
[HAT(CN) ₅] ⁻				358.1
[HAT(CN) ₄] ⁻				332.2
[HAT(CN) ₃] ⁻				306.1
[HAT(CN) ₂] ⁻				279.9

Interessanterweise lässt sich feststellen, dass sich sowohl bei den ESI-MS- als auch bei den MSⁿ-Spektren keine Signale finden lassen, die auf mehrfach geladene Spezies von **9** und seinen Fragmentierungsprodukten hinweisen. So ist anzunehmen, dass die Ionisierung von **9** durch die angelegte Spannung im ESI-Massenspektrometer erfolgt und diese nur in der Lage ist, den Komplex einfach zu reduzieren. Bei den Fragmentierungen, also den Abspaltungen der Titanoceneinheiten, wird niedervalentes d²-Titanocen abgespalten, welches aufgrund seiner hohen Reaktivität weiter reagiert und dadurch Störsignale durch ionisierte Folgeprodukte im ESI-MS verursacht.

Eine Möglichkeit, eine Aussage zu dem Grad der Titanocen-induzierten Reduktion des Liganden in dieser Verbindung zu bekommen, bietet die Untersuchung mittels IR-Spektroskopie. Das IR-Spektrum der Verbindung **9** zeigt bei 2200 cm⁻¹ die Bande der C–N-Valenzschwingungen. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Liganden **42** (2241 cm⁻¹) legt hierbei das Vorliegen einer [HAT(CN)₆]¹⁻-Spezies nahe.^[175, 106] Um durch die Reduktion des Liganden auf die elektronische Wechselwirkung zwischen den Titanzentren schließen zu können wurde ein NIR-Spektrum aufgenommen. Im Vergleich zur Verbindung **7** lässt sich jedoch keine IT-Bande beobachten. Dies könnte dafür

sprechen, dass es sich bei **9** um eine Verbindung der Klasse III nach *Robin* und *Day* handeln könnte, bei der die negative Ladung des Liganden vollständig delokalisiert vorliegt. Eine cyclovoltammetrische Untersuchung von **9** folgt im Kapitel 3.8.1.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (**59**)

Analog zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Synthese von **9** wurde **2** mit dem Liganden $\text{HAT}(\text{CN})_6$ umgesetzt, um den Komplex $[(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6]$ (**59**) zu erhalten (Abbildung 3-7).

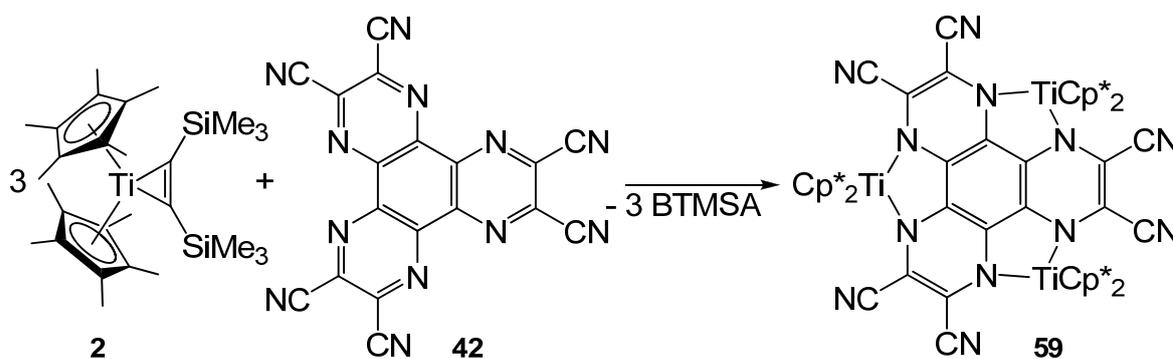


Abbildung 3-7: Reaktionsschema zur Herstellung des Komplexes $(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (**59**)

Das durch die Synthese erhaltene Produkt war mikrokristallin und wies eine geringe Löslichkeit auf, so dass kein NMR-Spektrum erhalten werden konnte. Die Löslichkeit war jedoch ausreichend, dass eine Analytik mittels ESI-MS erfolgen konnte. Im negativen ESI-MS-Spektrum (Abbildung 3-8) ist bei $m/z = 1338.4$ der Basispeak zu erkennen, der dem erwarteten \mathbf{M}^- zuzuordnen ist.

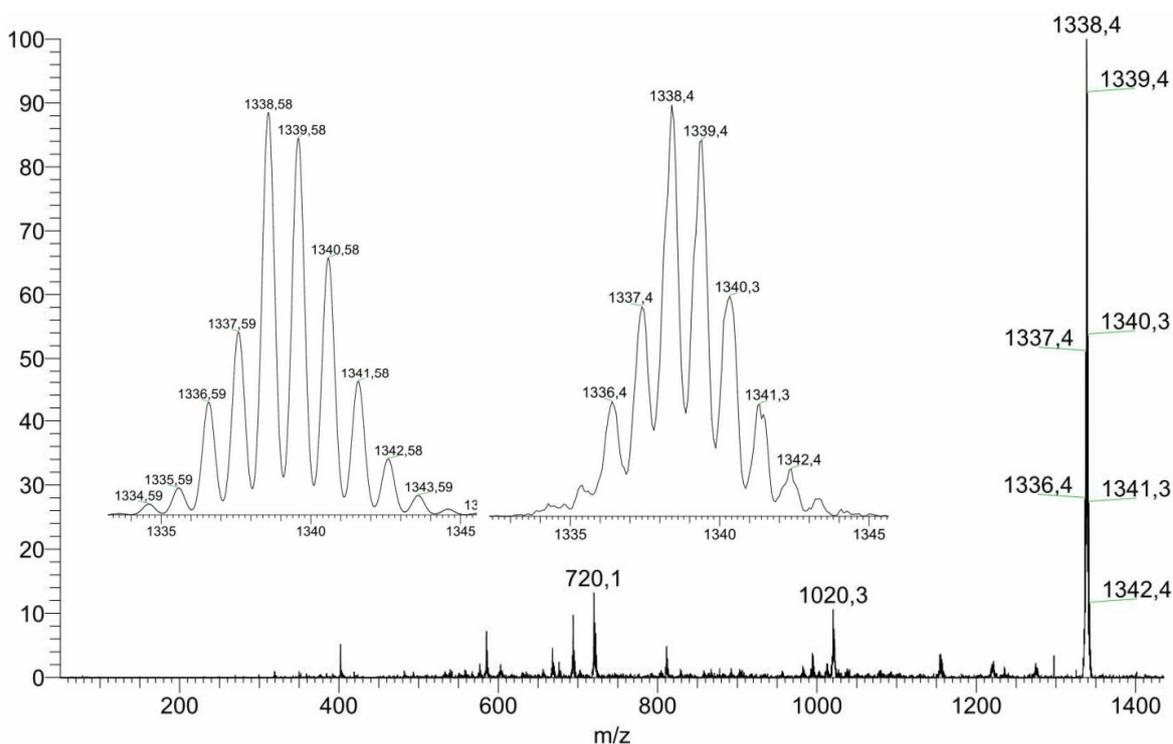


Abbildung 3-8: ESI-MS-Spektrum (negativer Modus) von **59**; im Inset: Isotopenmuster berechnet (links) und gemessen (rechts) von $m/z = 1338.4$.

Neben dem Signal von \mathbf{M}^- lässt sich im ESI-MS das Signal bei $m/z = 1020.3$ dem Fragmentierungsprodukt $[\mathbf{M}-(\text{Cp}^*_2\text{Ti})]^-$ zuordnen. Das gemessene Isotopenmuster dieses Signals entspricht dem berechneten Isotopenmuster und zudem lässt sich das Signal im MS^2 -Spektrum von \mathbf{M}^- wieder finden, so dass dieses Signal eindeutig dem Fragmentierungsprodukt $[\mathbf{M}-(\text{Cp}^*_2\text{Ti})]^-$ zugeordnet werden kann. MS/MS-Experimente höherer Ordnung waren jedoch nicht möglich, da ein „Einfangen“ dieser Ionen nicht gelang. Dies kann zum einen darin begründet liegen, dass das einzufangende Fragment eine geringe Stabilität aufweist und bereits beim Versuch der Isolierung zerfällt. Das legt die Vermutung nahe, dass die Koordination der Titanzentren bei dem erwarteten dreikernigen Komplex zum einen in der Chelatposition wesentlich geringer sein könnte, oder aber eine andere Form der Koordination der Titanocen(II)fragmente an den Liganden $\text{HAT}(\text{CN})_6$ vorliegen könnte. Bereits *Kitagawa et al.*^[106] stellten einen Cu(I)-Komplex mit $\text{HAT}(\text{CN})_6$ als Brückenliganden vor, bei dem das Cu(I) verbrückend an die Cyanidgruppen von **42** koordiniert ist.

Tabelle 3-2: Übersicht über C–N-Valenzschwingungsbanden von freiem HAT(CN)₆ und HAT(CN)₆-Komplexen; dppFc = 1,1'-bis(diphenylphosphin)ferrocen, dppFc* = 1,1'-bis(diphenylphosphin)octamethylferrocen.

Verbindung	C–N-Valenzschwingungsbande [cm ⁻¹]
HAT(CN) ₆ (42)	2241
(Cp ₂ Ti) ₃ HAT(CN) ₆ (9)	2200
(Cp* ₂ Ti) ₃ HAT(CN) ₆ (59)	2129
59 (nach O ₂ -Exp.)	2198
[(dppFc)Cu] ₃ HAT(CN) ₆	2210 ^[106]
{[(dppFc*)Cu]HAT(CN) ₆ } ₂	2194 ^[106]
(Cp ₂ Co) ₂ HAT(CN) ₆	2195 ^[175]

Die Betrachtung des IR-Spektrums zeigt die C–N-Valenzschwingung bei 2129 cm⁻¹. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zu **9** kann durch zwei Möglichkeiten begründet sein. Zum einen durch einen anderen Koordinationsmodus. Bei einem Wechsel der Koordination von Cu-Fragmenten von der Chelatposition zu einer Koordination über die Nitrilgruppen konnte *Kitagawa*^[106] zeigen, dass sich die Lage der C–N-Valenzschwingung von 2210 cm⁻¹ (BiPy-Koordination) zu 2194 cm⁻¹ (Nitril-Koordination) verschiebt. Eine Übersicht über die C–N-Valenzschwingungen erfolgt in Tabelle 3-2. Diese Änderung in dem Koordinationsmodus erreichte *Kitagawa* durch den Wechsel des terminalen Liganden am Cu-Atom. Wurde ein Cu-Fragment mit einem 1,1'-Bis(phosphino)ferrocenliganden eingesetzt, kam es zu einer Koordination an die Chelatpositionen von **42**. Wird dieser Ligand jedoch sterisch anspruchsvoller gewählt, indem das 1,1'-Bis(diphenylphosphino)octamethylferrocen als Ligand am Cu-Atom eingesetzt wird, so wechselt die Koordination des Cu-Fragmentes in eine verbrückende Koordination an Nitrilgruppen zweier Moleküle von **42** (Abbildung 3-9). Einen ähnlichen sterischen Effekt könnte demnach auch das Decamethyltitanocenfragment bei einer möglichen chelatisierenden Koordination an **42** aufweisen.

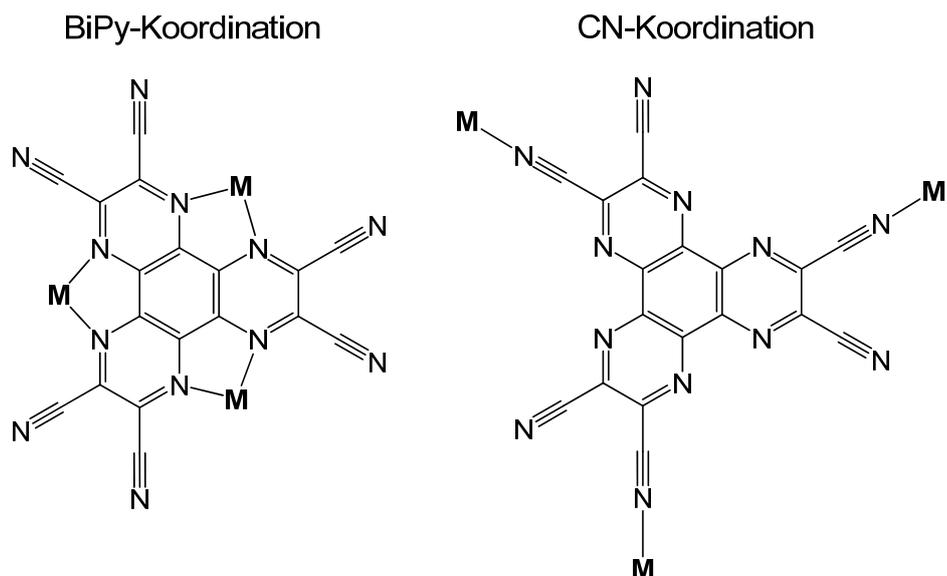


Abbildung 3-9: Allgemeine Koordinationsmodi von Übergangsmetallen (M) an $\text{HAT}(\text{CN})_6$; links: chelatisierende Koordination, rechts: Nitril-Koordination.

Eine andere Erklärung der zu kleineren Wellenzahlen verschobenen C–N-Valenzschwingungsbande könnte im chelatisierenden Bindungsmodus in der Reduktion des Liganden begründet liegen. Kann der Brückenligand **42** in **44** noch als Radikalanion gesehen werden, würde eine C–N-Valenzschwingung bei 2129 cm^{-1} für eine Mehrfachreduktion des Liganden **42** im Komplex **59** sprechen. Von *Dunbar*^[175] wurde für eine dianionische Spezies von **42** (siehe Tabelle 3-2) eine C–N-Bande bei 2195 cm^{-1} bis hin zu 2132 cm^{-1} für eine nicht stöchiometrisch aufzuklärende Verbindung gefunden. Demnach könnten die drei Decamethyltitanocenfragmente jeweils ein Elektron auf den Liganden übertragen, was zudem mit dem cyclovoltammetrischen Verhalten (drei Reduktionsstufen) des freien Liganden **42** korrelieren würde.

Wurde ein IR-Spektrum einer zuvor der Luft ausgesetzten Probe von **59** aufgenommen, so verschiebt sich die C–N-Valenzschwingungsbande zu 2198 cm^{-1} . Da dies nicht der Lage der C–N-Valenzschwingungsbande des freien Liganden entspricht, ist davon auszugehen, dass die Titanocenfragmente nach Luftexposition weiterhin an **42** koordinieren. Dies spräche für eine chelatisierende Koordination, zumal die anderen Banden im IR-Spektrum keine Verschiebung aufweisen. Daher ist hierbei analog zu der Verbindung **7** von einer Oxidation unter Beibehaltung des Komplexes **59** auszugehen. Da es sich hierbei nur um

Vermutungen handelt, ist zur endgültigen Klärung über die Bindungssituation eine Kristallstrukturanalyse von **59** notwendig.

3.1.3 Umsetzung von HATN(OMe)₆ (**57**) mit Cp*₂Ti[η²-C₂(SiMe₃)₂]

(2)

Bei der Untersuchung von Komplexen mit HATN-haltigen Brückenliganden, gelang *Piglosiewicz* durch eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen an den 3,4,9,10,15,16-Positionen von **43** eine Erhöhung der Löslichkeit des durch Umsetzung von **1** mit HATN(Me)₆ (**60**) resultierenden Komplexes **7**. Um die Löslichkeit weiter zu verbessern beziehungsweise das trischelatisierende Ligandensystem weiter auszudehnen, wurde in dieser Arbeit der Ligand HATN(OMe)₆ (**57**) synthetisiert^[117] und sein Komplexierungsverhalten gegenüber niedervalenten Titanocen(II)fragmenten untersucht. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3-10 dargestellt.

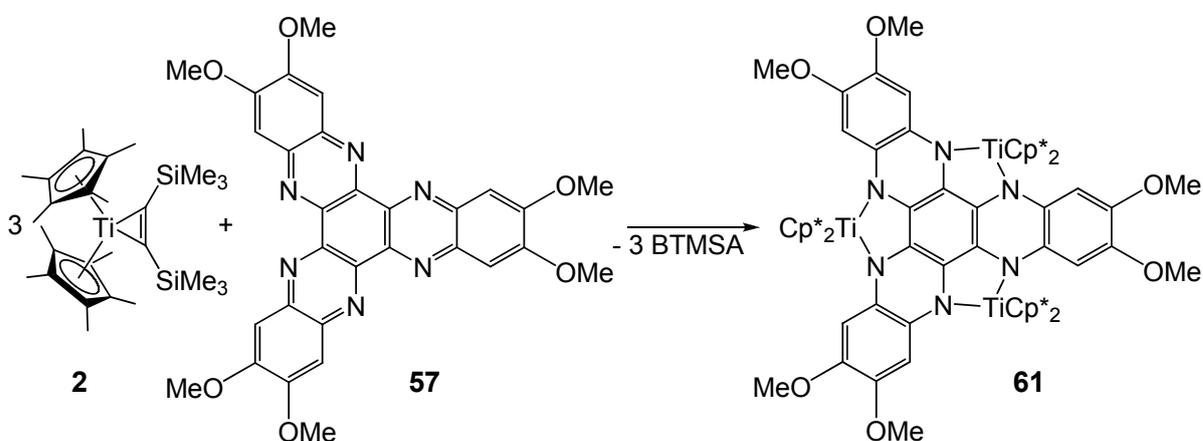


Abbildung 3-10: Reaktionsschema zur Bildung von Komplex **61**.

Die Umsetzung von **2** mit **57** mittels eines Reaktionsdiffusionsansatzes führte zu rot-bräunlichen Kristallen, die in Form und Größe für die Einkristallstrukturanalyse geeignet schienen. Bei der genaueren Untersuchung zur Feststellung der Gitterkonstanten, stellte sich heraus, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um eine zweidimensionale plastische Phase handelte. Eine röntgenographische

Untersuchung war daher nicht möglich. In der Literatur werden höher substituierten HATN-Derivaten flüssigkristalline Eigenschaften zugeschrieben.^[117] Dies scheint sich demnach auch auf gebildete Titanocenkomplexe zu übertragen. Wegen der geringen Löslichkeit, der durch höhere Substitution am HATN-Gerüst auftretenden flüssigkristallinen Eigenschaften und der damit verbundenen fehlenden analytischen Möglichkeiten, wurden andere beziehungsweise höher substituierte HATN-Derivate als potentielle Brückenliganden für trischelatisierende Titanocenkomplexe nicht weiter untersucht, da auch die Untersuchung mittels massenspektroskopischer Methoden keinen Hinweis auf die Bildung von **61** gab.

3.1.4 Reduktive Umsetzung von CpTiCl_3 (**62**) mit $\text{HAT}(\text{CN})_6$ (**42**)

Um trischelatisierende Komplexe für eine weitere Folgechemie zur Ausbildung molekularer Geometrien zugänglich zu machen, wurde versucht statt einer Titanoceneinheit ein Fragment der Art $[\text{CpTiCl}]$ mit den Stickstoffatomen der Chelatpositionen zu komplexieren. Dazu wurden drei Äquivalente CpTiCl_3 (**62**) reaktiv mit Magnesium in Anwesenheit von **42** umgesetzt (Abbildung 3-11).

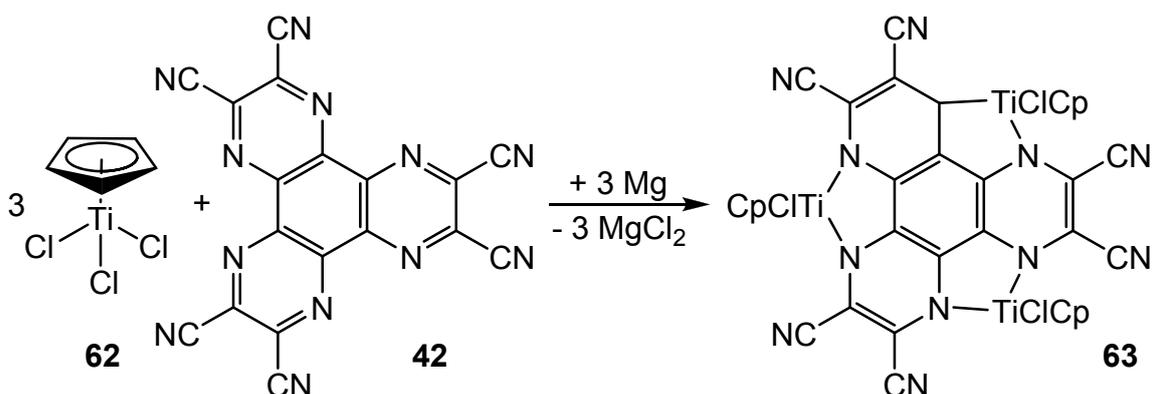


Abbildung 3-11: Reaktionsschema zur Bildung von Komplex **63**.

In THF bildete sich eine dunkelgrüne Lösung und nach drei Tagen Rühren war kein Magnesium mehr zu erkennen und eine Suspension entstanden. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt und das Filtrat mit *n*-Pentan überschichtet. Aus diesem Diffusionsansatz konnten für die

Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Dabei handelte es sich um das formale $\text{MgCl}(\text{CN})$ -Salz-THF-Addukt (**64**) der Zielverbindung $(\text{CpTiCl})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (**63**). Die Molekülstruktur von **64** ist in Abbildung 3-12 gezeigt.

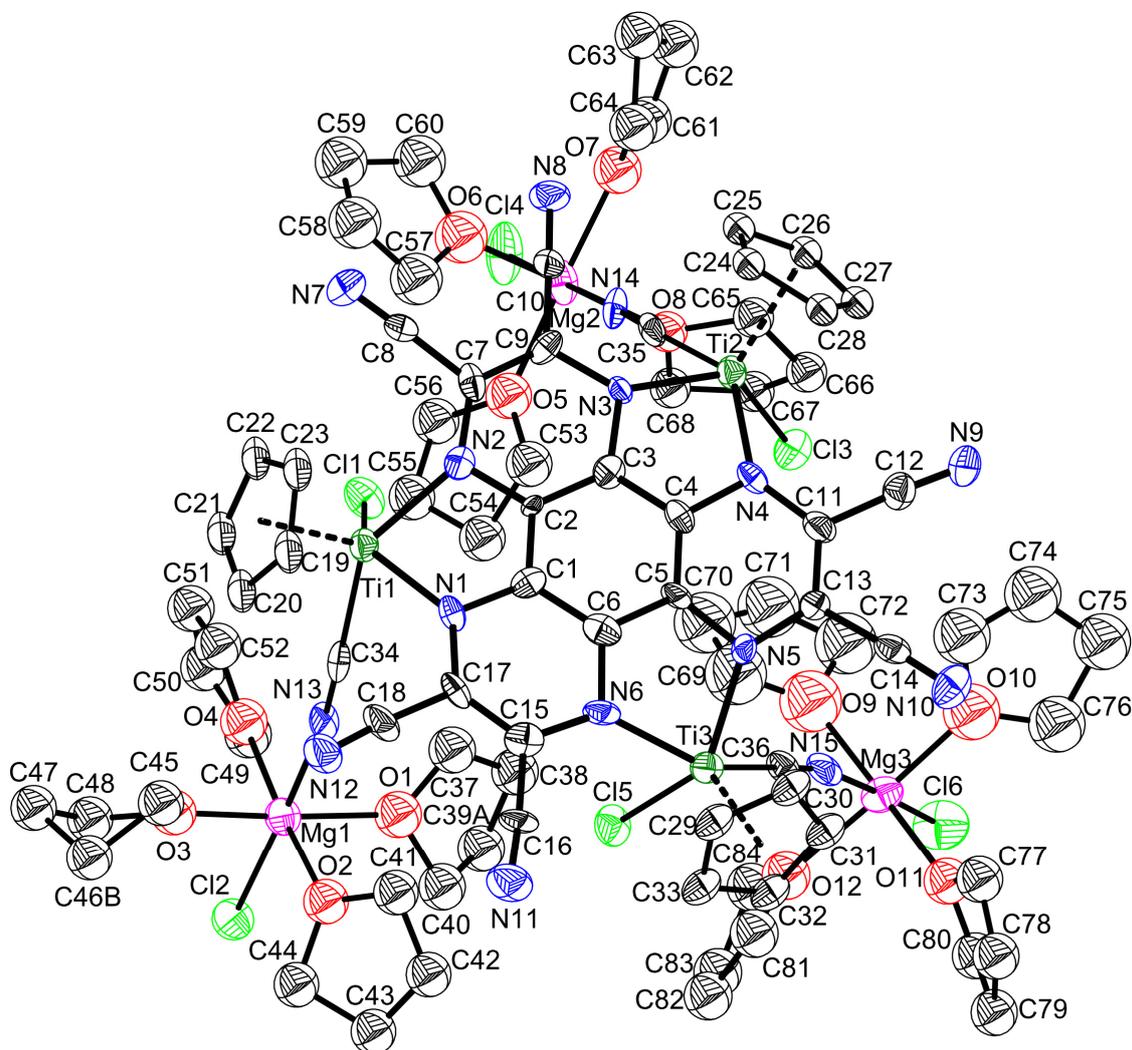


Abbildung 3-12: Molekülstruktur von **64** im Kristall (40% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-N(2) 2.09(1), Ti(1)-N(1) 2.095(12), Ti(2)-N(3) 2.057(10), Ti(2)-N(4) 2.120(12), Ti(3)-N(5) 2.063(10), Ti(3)-N(6) 2.088(12), Ti(1)-Ct(1) 2.045, Ti(2)-Ct(2) 2.058, Ti(3)-Ct(3) 2.033, Ti(1)-Cl(1) 2.390(5), Ti(2)-Cl(3) 2.375(4), Ti(3)-Cl(5) 2.392(4), Ti(1)-C(34) 2.244(15), Ti(2)-C(35) 2.248(18), Ti(3)-C(36) 2.200(17), Mg(1)-N(13) 2.144(11), Mg(2)-N(14) 2.113(13), Mg(3)-N(15) 2.133(16), N(1)-C(17) 1.389(17), N(1)-C(1) 1.404(16), N(2)-C(7) 1.387(17), N(2)-C(2) 1.392(14), N(3)-C(9) 1.422(15), N(3)-C(3) 1.432(16), N(4)-C(11) 1.398(16), N(4)-C(4) 1.401(16), N(5)-C(13) 1.389(15), N(5)-C(5) 1.428(15), N(6)-C(15) 1.426(18), N(6)-C(6) 1.437(17), N(13)-C(34) 1.143(14), N(14)-C(35) 1.165(17), N(15)-C(36) 1.198(16), N(2)-Ti(1)-N(1) 77.9(4), N(3)-Ti(2)-N(4) 78.1(4), N(5)-Ti(3)-N(6) 79.4(4), C(34)-Ti(1)-Cl(1) 80.9(4), C(35)-Ti(2)-Cl(3) 82.7(3), C(36)-Ti(3)-Cl(5) 80.8(4), Ct(1) = Schwerpunkt C(19)-C(23), Ct(2) = Schwerpunkt C(24)-C(28), Ct(3) = Schwerpunkt C(29)-C(33).

Verbindung **64** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Jedes Titanatom ist verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, wobei die Spitze durch den Cyclopentadienylliganden gebildet wird. Dabei befinden sich die Titanatome analog der Verbindung **9** [(Cp₂Ti)₃HAT(CN)₆] oberhalb der Ebene, die durch den Liganden **42** aufgespannt wird. Diese Abwinkelung variiert dabei von ca. 22.0°-29.2° in **64** und ist somit geringer als die in Verbindung **9** beobachtete Abwinkelung von 30.2°. Die bei Verbindung **9** axial stehenden Cyclopentadienylliganden sind bei **64** durch Chlorid- und Cyanidliganden ersetzt. Die jeweils durch die beiden Liganden mit dem Titan aufgespannte Ebene steht nahezu orthogonal zur Ebene des Brückenliganden. Über die Cyanidliganden verbrückend ist jeweils ein oktaedrisch umgebenes Magnesiumatom koordiniert. Trans-ständig zum Cyanidliganden befindet sich jeweils ein Chloridligand und die restlichen Koordinationsstellen am Magnesium sind zur Absättigung mit THF-Molekülen koordiniert. Die Titanatome koordinieren an die Stickstoffatome des Brückenliganden **42** mit Bindungslängen im Bereich von 2.06(1) Å (Ti2-N4) bis 2.12(1) Å (Ti2-N3) und sind damit im Vergleich zu **9** leicht verkürzt. Die Titan-Centroid-Abstände befinden sich mit durchschnittlich 2.045 Å im Bereich der in **9** äquatorial gebundenen Cyclopentadienylliganden. Die Chloridliganden sind durchschnittlich mit einem Abstand von 2.386 Å an die Titanatome gebunden. Die Kohlenstoffatome der Cyanidliganden weisen einen mittleren Abstand zum Titan von 2.230 Å auf.

Die Verbindung **64** ist formal als MgCl(CN)-THF-Addukt des trischelatisierenden Komplexes (ClCpTi)₃HAT(CN)₆ (**63**) anzusehen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3-13 Komplex **64** mit den an die Titanatome koordinierenden Cyanidliganden gezeigt.

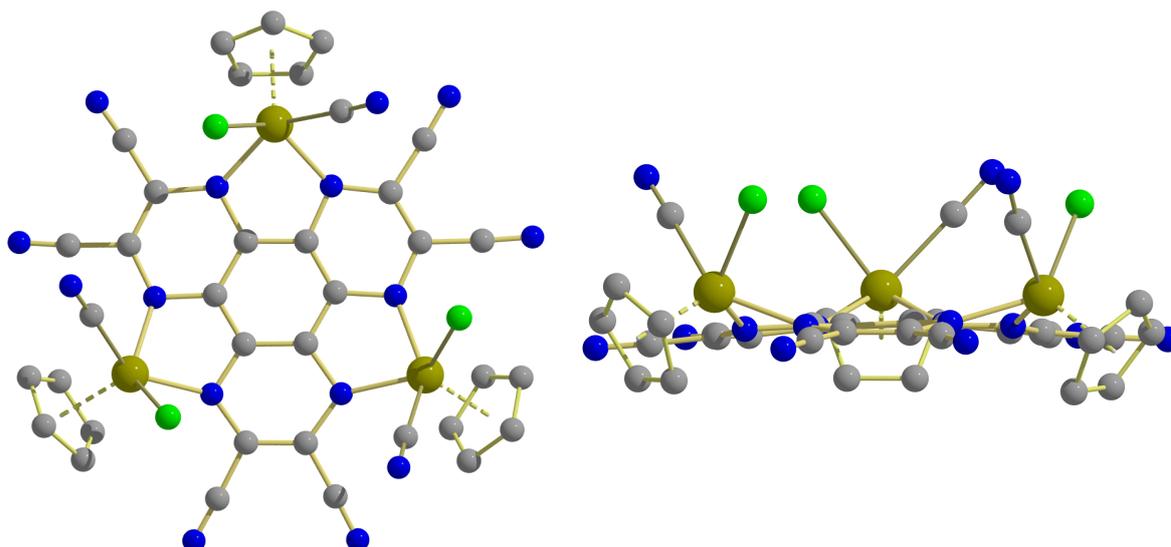


Abbildung 3-13: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) auf **64**; zur Verdeutlichung wurde nur die direkte Koordinationsumgebung der Titanatome gezeigt; Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Titan dunkelgrün, Chlor hellgrün.

Aufgrund des Vorliegens von Cyanidliganden muss es während der Reaktion zu einer C–C-Bindungsspaltung oder zu einem Austausch von Nitrilgruppen durch Chloride an **42** gekommen sein. Um auszuschließen, dass bereits das Magnesium und eine damit verbundene Reduktion des Liganden zu einer Abspaltung von CN^- führt, wurde dieses untersucht. Wird **42** mit drei Äquivalenten Magnesium umgesetzt, so kommt es zu einer Reduktion des Liganden unter Ausbildung einer intensiven grünen Lösung. Im IR-Spektrum ist eine C–N-Valenzschwingungsbande bei 2214 cm^{-1} zu erkennen, was für eine einfache Reduktion des Liganden **42** spricht. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die reduktive Umsetzung von **62** mit **42** ein komplexes Reaktionsverhalten aufweist. Offenbar ist das System $\text{CpTiCl}_2/\text{Mg}$ in der Lage einen CN^-/Cl^- -Austausch zu initiieren, was einen Hinweis auf das erhaltene Reaktionsprodukt gibt.

Das IR-Spektrum des abfiltrierten Feststoffes zeigt eine C–N-Schwingungsbande bei 2210 cm^{-1} , was in dem Bereich für die C–N-Schwingungen des Liganden in **9** (2200 cm^{-1}) liegt. Es findet sich jedoch keine C–N-Schwingungsbande in dem Bereich für freies oder koordiniertes CN^- , so dass anzunehmen ist, dass es sich bei dem abfiltrierten Feststoff um die salzfreie Verbindung **63** oder um eine durch CN^-/Cl^- -Austausch an **42** entstandene Verbindung handelt.

Im CI-MS-Spektrum des abfiltrierten Feststoffes lassen jedoch keine Signale bei einem hohen Masse-zu-Ladung-Verhältnis finden, die der Verbindung **63** oder Fragmenten von **63** zugeordnet werden können. Auch die Aufnahme eines NMR-Spektrums konnte aufgrund der Unlöslichkeit von **63** nicht erfolgen. Eine genaue Aussage über das Vorliegen der salzfreien Verbindung **63** (Abbildung 3-11) muss daher durch eine salzfreie Kristallisation dieser Verbindung erfolgen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang.

3.1.5 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{Cyanurat}$ (**65**)

Den ersten trinuklearen Komplex mit Titanoceneinheiten stellte der von der Arbeitsgruppe *Stucky* beschriebene Komplex $[\text{((MeCp)}_2\text{Ti)}_3\text{Cyanurat}]$ (**35**) dar.^[93] Da dieser Komplex typ auch durch Variation der Cyclopentadienylliganden (Verwendung von Cyclopentadienyl statt Monomethylcyclopentadienyl) und der Verwendung von Thiocyanursäure als Brückenligand nur als unlösliches Pulver zu erhalten war, konnten keine strukturellen Aussagen über **35** getroffen werden. Daher beschäftigte sich auch der Arbeitskreis *Beckhaus* mit trinuklearen Systemen mit Cyanursäure als Brückenligand. Ziel war der Versuch die Löslichkeit durch anspruchsvolle sterische Reste zu erhöhen. Im Zuge der Arbeiten von *Bölter*^[95] konnten zwei trinukleare Komplexe $[\text{((AdCp)Cp}^*\text{Ti)}_3\text{Cyanurat}]$ (**36**) und $[\text{((}p\text{Tol)}_2\text{CHCp)Cp}^*\text{Ti)}_3\text{Cyanurat}]$ (**37**) erhalten werden.

Bei den Komplexen **36** und **37** handelt es sich um paramagnetische Verbindungen, bei denen die Titanzentren jeweils chelatisierend am Brückenliganden koordiniert sind. Diese Komplexe weisen eine erhöhte Löslichkeit im Vergleich zu **35** auf. Eine Synthese von **36** bzw. **37** ist jedoch als aufwendig anzusehen, da diese über die von *Scherer* beschriebenen Stickstoffkomplexe^[24] führt. Ziel war es nun, den sterischen Anspruch der Cyclopentadienylliganden zu verringern, dadurch die Synthese zu vereinfachen und durch Erhalten geeigneter Einkristalle die erhaltenen Komplexe strukturell zu untersuchen und mit den Komplexen **36** und **37** zu vergleichen.

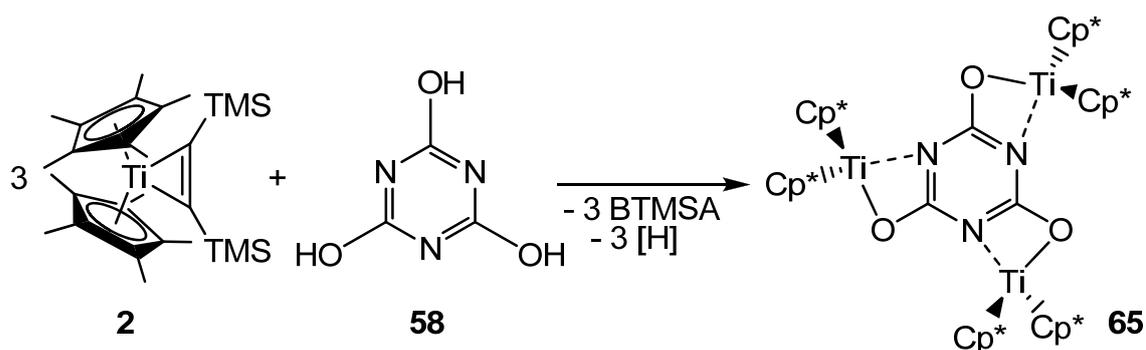


Abbildung 3-14: Reaktionsschema zur Bildung von Komplex **65**.

In THF wurden **2** und Cyanursäure (**58**) zur Reaktion gebracht (Reaktionsschema siehe Abbildung 3-14) und die Reaktionslösung zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Rühren eingestellt und die Reaktionslösung für zwei Wochen zur Kristallisation bei Raumtemperatur ohne Rühren aufbewahrt. In der Zeit bildeten sich Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Abbildung 3-15 zeigt die Struktur des erhaltenen dreikernigen Komplexes **65**.

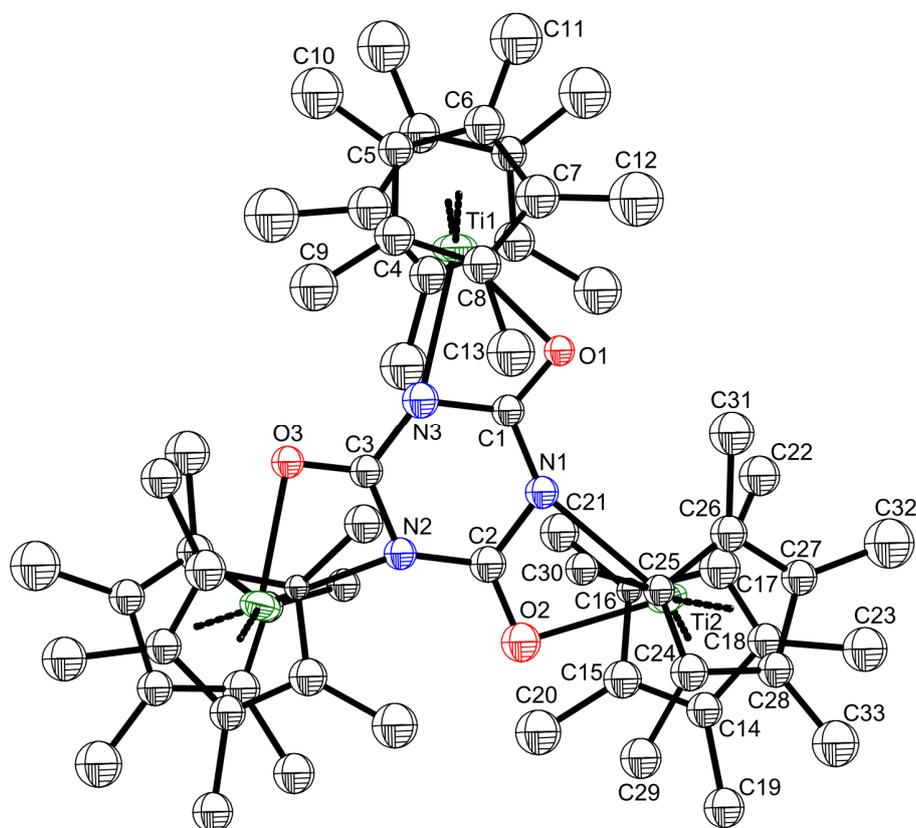


Abbildung 3-15: Molekülstruktur von **65** im Kristall (30% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 2.25(2), Ti(2)-O(2) 2.36(2), Ti(2)#1-O(3) 2.26(2), Ti(1)-N(3) 2.447(19), Ti(2)-N(2)#1 2.32(2), Ti(2)#1-N(2) 2.316(19).

Aufgrund des schlechten Datensatzes wird hier auf eine Diskussion über die Molekülstruktur verzichtet.

Die Analyse der Verbindung kann aufgrund des vorliegenden Paramagnetismus nicht mittels NMR erfolgen. Die Betrachtung des CI-MS-Spektrums der stark luft- und wasserempfindlichen Verbindung zeigt kein Molekülsignal. Es fällt jedoch auf, dass diese Verbindung bereits im CI-MS einer starken Fragmentierung unterliegt. So lassen sich die beiden mit Abstand am stärksten detektierten Signale einem abgespaltenen $[\text{Cp}^*]$ ($m/z = 135.1$) und $[\text{Cp}^*+2\text{H}]$ ($m/z = 137.1$) zuordnen. Das Signal welches das höchste Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufweist und einem Fragment von **65** zugeordnet werden kann, liegt bei $m/z = 763.8$ und entspricht $[\text{M}-(\text{Cp}^*_2\text{Ti})+\text{H}]$. Intensiver ist jedoch das durch Abspaltung von zwei Titanoceneinheiten und doppelte Protonierung des überbleibenden Fragmentes $[\text{M}-2(\text{Cp}^*_2\text{Ti})+2\text{H}]$ bei $m/z = 445.9$ zu erkennen. Bei beiden Fragmenten ist anzunehmen, dass sich die Titanoceneinheiten als Kationen $[\text{Cp}^*\text{Ti(III)}]^+$ abspalten und der Cyanuratrest unter CI-Bedingungen protoniert wird. Eine zur Detektion notwendige Ionisierung des neutralen Cyanuratrestes erfolgt dann durch Oxidation eines weiterhin an das Cyanurat komplexierten Titanocenfragments, welche unter diesen Bedingungen bei Titanocen(III)verbindungen häufig eintritt. Diese Vermutung wird durch das Auftreten des Signals für das Titanocenfragment $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ bei $m/z = 318.0$ weiter gestützt.

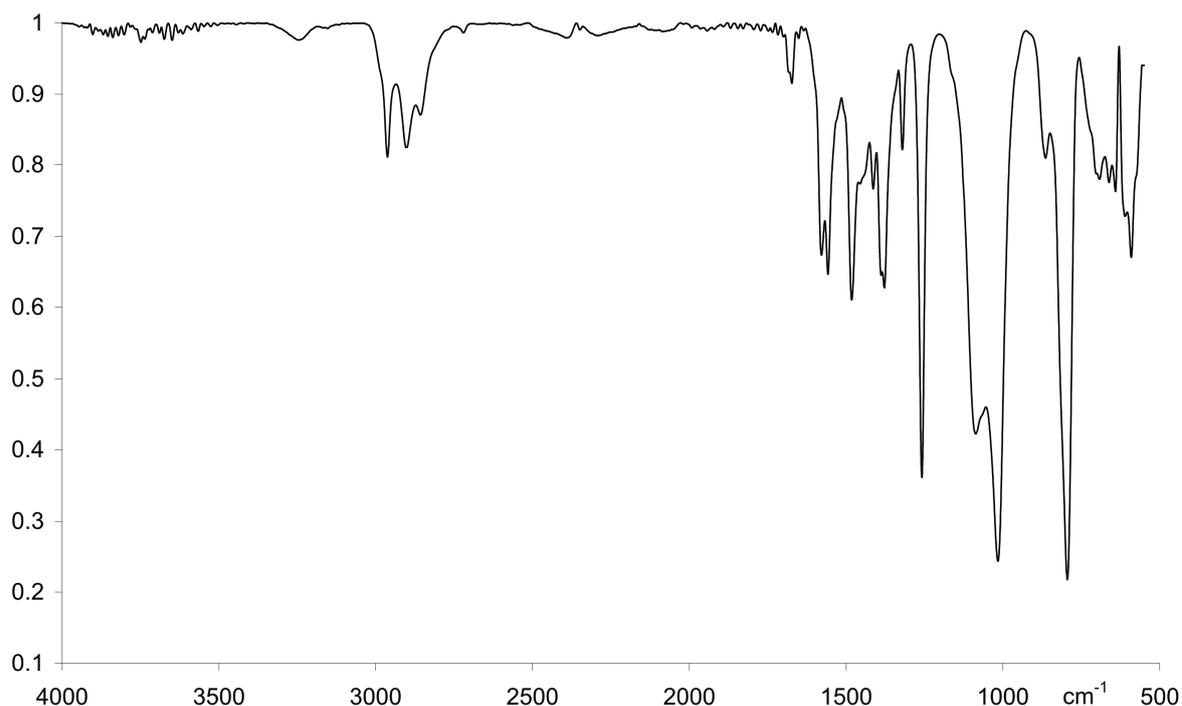


Abbildung 3-16: IR-Spektrum von Komplex **65**.

Die Betrachtung des IR-Spektrums von **65** (Abbildung 3-16) bestätigt das Vorliegen des trinuklearen Komplexes. Sind im IR-Spektrum der freien Cyanursäure **58** die starken Banden der O–H-Schwingungen bei $\approx 2926\text{ cm}^{-1}$ und die durch Keto-Enol-Tautomerie vorhandene C–O-Schwingungen bei $\approx 1720\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, sind diese im IR-Spektrum von **65** nicht vorhanden.

3.1.6 Synthese und Charakterisierung von $(t\text{BuCp}_2\text{Ti})_3\text{Cyanurat}$ (**66**)

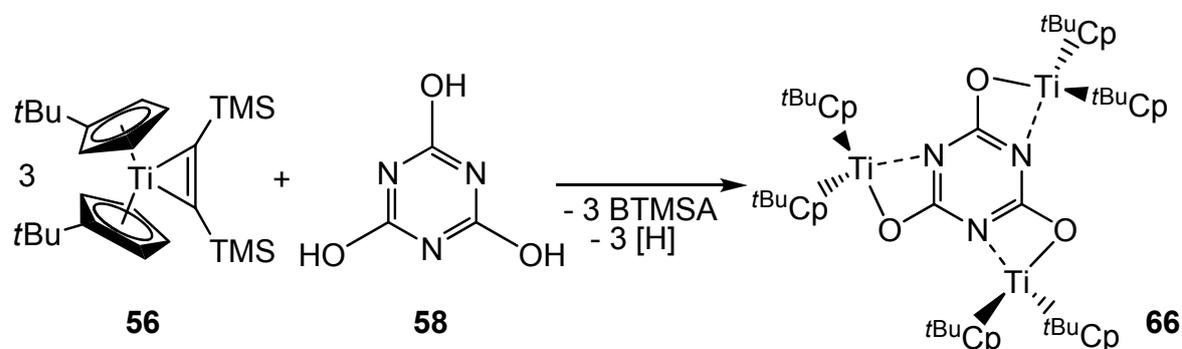


Abbildung 3-17: Reaktionsschema zur Bildung von Komplex **66**.

Die Umsetzung von **56** mit **58** erfolgte analog der Synthese von **65** (Abbildung 3-17). Jedoch fiel (^tBuCp₂Ti)₃Cyanurat (**66**) nicht kristallin, sondern amorph als dunkelblauer Feststoff an und konnte von der Lösung abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Da auch **66** Paramagnetismus aufweist, wurde es zur Identifikation der Bildung von **66** massenspektrometrisch untersucht. Das CI-MS-Spektrum ist in Abbildung 3-18 dargestellt.

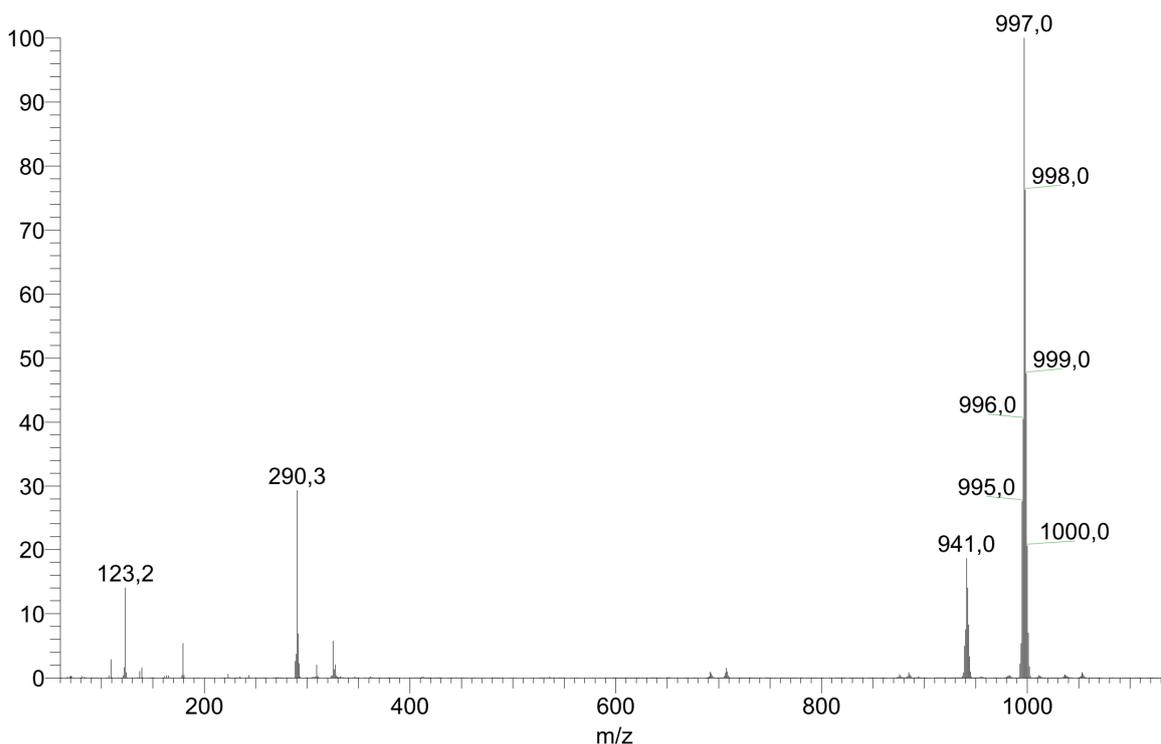


Abbildung 3-18: CI-MS-Spektrum von **66**.

Anders als bei Verbindung **65**, die unter diesen Bedingungen einer starken Fragmentierung unterlag, kann im CI-MS-Spektrum ein protoniertes Mutterionensignal bei $m/z = 997.0$ als Basissignal gefunden werden. Zudem lässt sich die Abspaltung eines *tert.*-Butylrestes ($C_4H_9^+$) unter Abstraktion eines weiteren Protons bei $m/z = 941.0$ erkennen. Das Signal bei $m/z = 290.3$ entspricht einem abgespaltenen Titanocenrest (${}^t\text{BuCp}_2\text{Ti}^+$).

Ebenso wie bei Verbindung **65** lassen sich im IR-Spektrum keine Banden von OH- oder CO-Schwingungen der freien Säure finden, was auch hier zusammen mit den obigen massenspektrometrischen Ergebnissen das Vorliegen des trinuklearen Komplexes **66** bestätigt.

3.2 Umsetzungen von Titanocen(II)verbindungen (1, 2) mit Isonicotinsäure (HINA) (10)

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})$ (67)

Die Reaktion der Titanocen(II)vorstufenverbindung **1** mit einer aromatischen Carbonsäure – im Speziellen Isonicotinsäure – sollte unter Oxidation und Wasserstoffentwicklung zu der in Abbildung 3-19 gezeigten Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})$ (**67**) mit INA = Isonicotinat (**68**) führen.

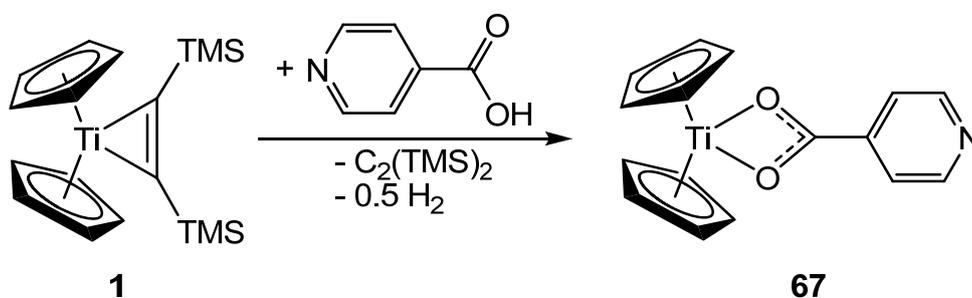


Abbildung 3-19: Reaktionsschema zur Bildung von **67** aus der Umsetzung von **1** mit **10**.

Versetzt man **1** mit Isonicotinsäure entsteht bei Zugabe von THF als Lösungsmittel unter Rühren sofort eine dunkelviolette Lösung. Diese wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Trocknen erhält man einen schwarz-violetten paramagnetischen Feststoff. Dieser ist extrem luft- und hydrolyseempfindlich und löslich in THF und Benzol. Das CI-Massenspektrum und das gemessene und berechnete Isotopenmuster bei $m/z = 300$ sind in Abbildung 3-20 gezeigt.

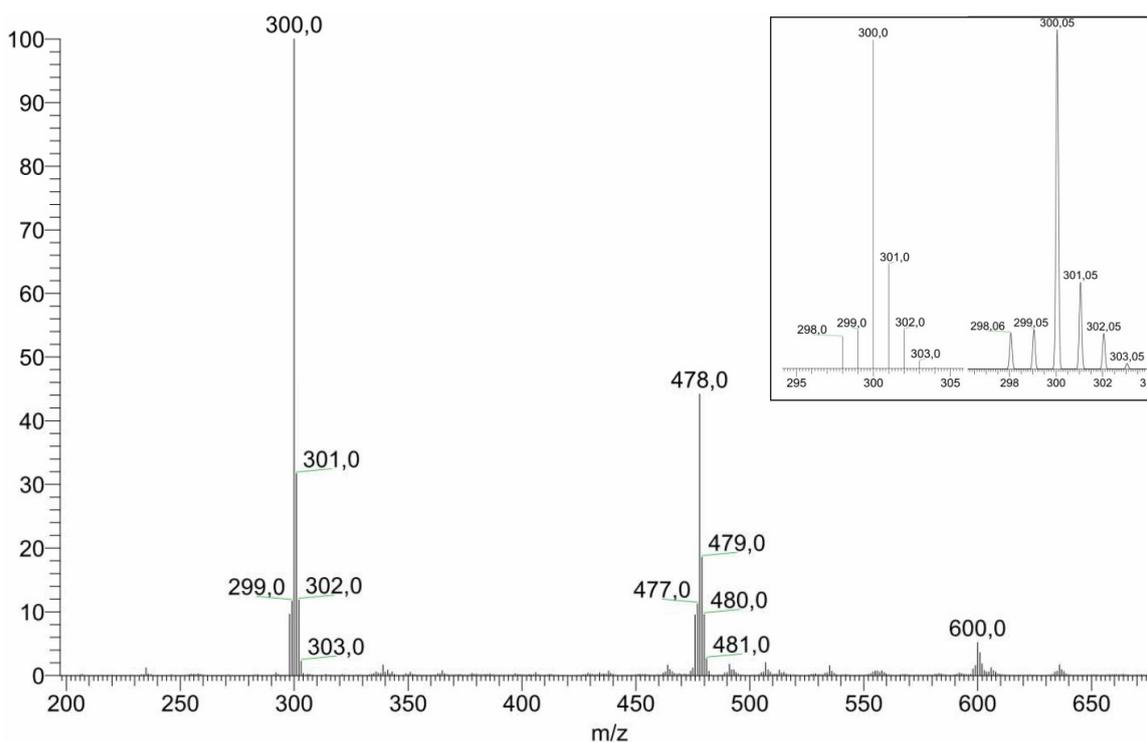


Abbildung 3-20: CI-Massenspektrum von **67**; Inset: Isotopenmuster bei $m/z = 300$ (links: gemessen, rechts: berechnet)

Der Basispeak ist hierbei der M^+ -Peak bei $m/z = 300,0$. Zudem finden sich im Massenspektrum zwei weitere Signale bei $m/z = 478,0$ und $m/z = 600,0$. Dabei ist das Signal bei $m/z = 600,0$ einer dimeren Verbindung (M_2) von **67** und das Signal bei $m/z = 478,0$ einem Fragmentierungsprodukt von M_2 nach Abspaltung einer Isonicotinsäure zuzuordnen. Das Dimer müsste, wie in Abbildung 3-21 gezeigt, die beiden Titanzentren über zwei Carboxylateinheiten verknüpfen. Dieses Strukturmotiv konnte bei analogen Scandium- und Lanthanoidverbindungen realisiert werden.^[176-178]

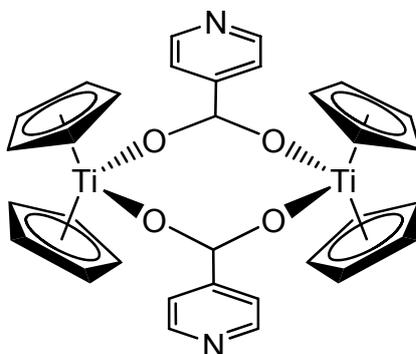


Abbildung 3-21: Mögliche Struktur des Dimers **67**₂.

Eine Betrachtung des IR-Spektrums, dargestellt in Abbildung 3-22, klärt über das potentielle Vorliegen eines Dimers auf.

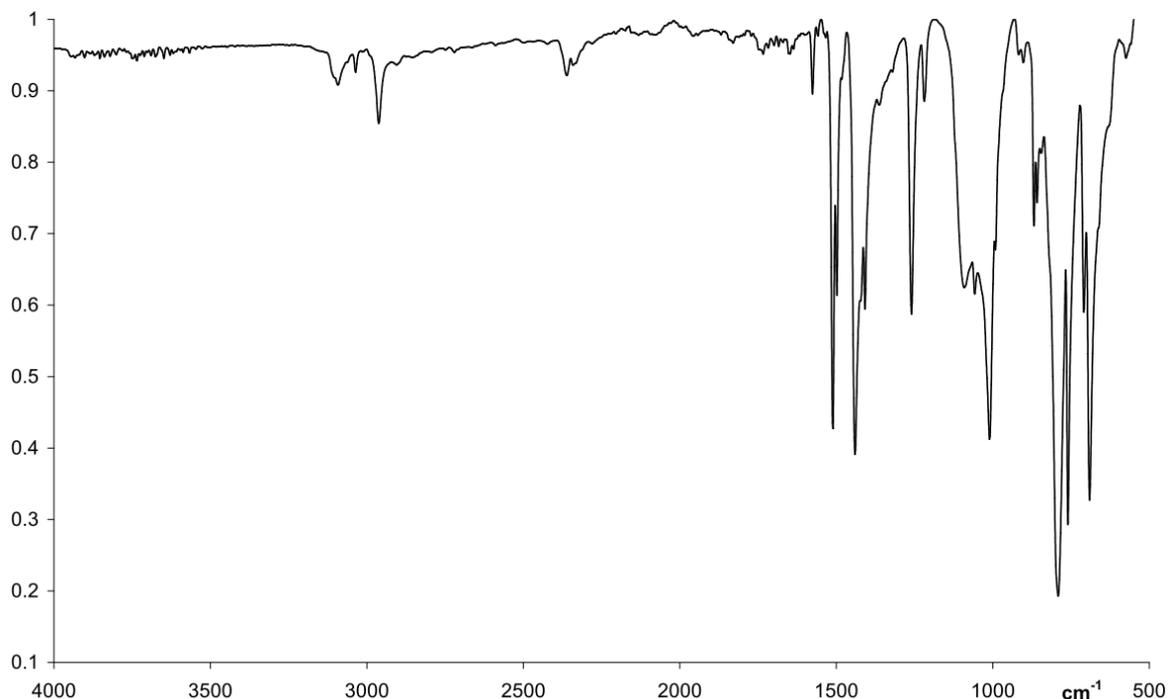


Abbildung 3-22: IR-Spektrum von Verbindung **67**.

Die asymmetrische Streckschwingung liegt bei 1510 cm^{-1} und die symmetrische bei 1438 cm^{-1} . Daraus resultiert $\Delta\nu = 72\text{ cm}^{-1}$, was im typischen Bereich für einen chelatisierenden Bindungsmodus liegt. Das Dimer bildet sich demnach im Massenspektrometer und diese Beobachtung deckt sich mit bereits untersuchten Verbindungen der Klasse Cp_2TiA .^[129]

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})$ (**69**)

Analog der unter 3.3.1 beschriebenen Synthese wurde **2** mit Isonicotinsäure umgesetzt (Abbildung 3-23). Die Lösung färbt sich nach Lösungsmittelzugabe umgehend dunkelgrün und nach zwei Stunden Rühren und anschließendem Trocknen erhält man einen grünen paramagnetischen Feststoff, der hydrolyse- und luftempfindlich ist.

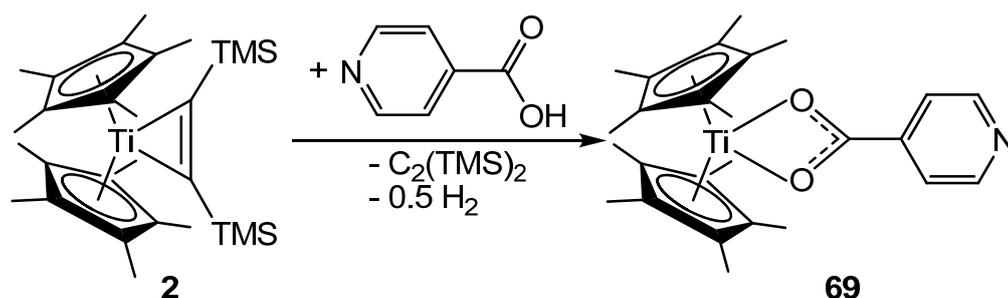


Abbildung 3-23: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex $Cp^*_2Ti(INA)$ (**69**).

Das CI-Massenspektrum zeigt das $[M+H]^+$ Signal bei 441.4 m/z. Wie auch bei anderen neutralen Titanocen(III)verbindungen konnte nach Oxidation unter ESI-MS-Bedingungen ein Signal bei $m/z = 440.2$ detektiert werden (Abbildung 3-24), welches $[69]^+$ zugeordnet werden kann. Eine Fragmentierung dieses Signals mittels MS/MS zeigt als Fragmentierung die Abspaltung des Isonicotinats, also das verbleibende Titanocenfragment bei $m/z = 318.2$.

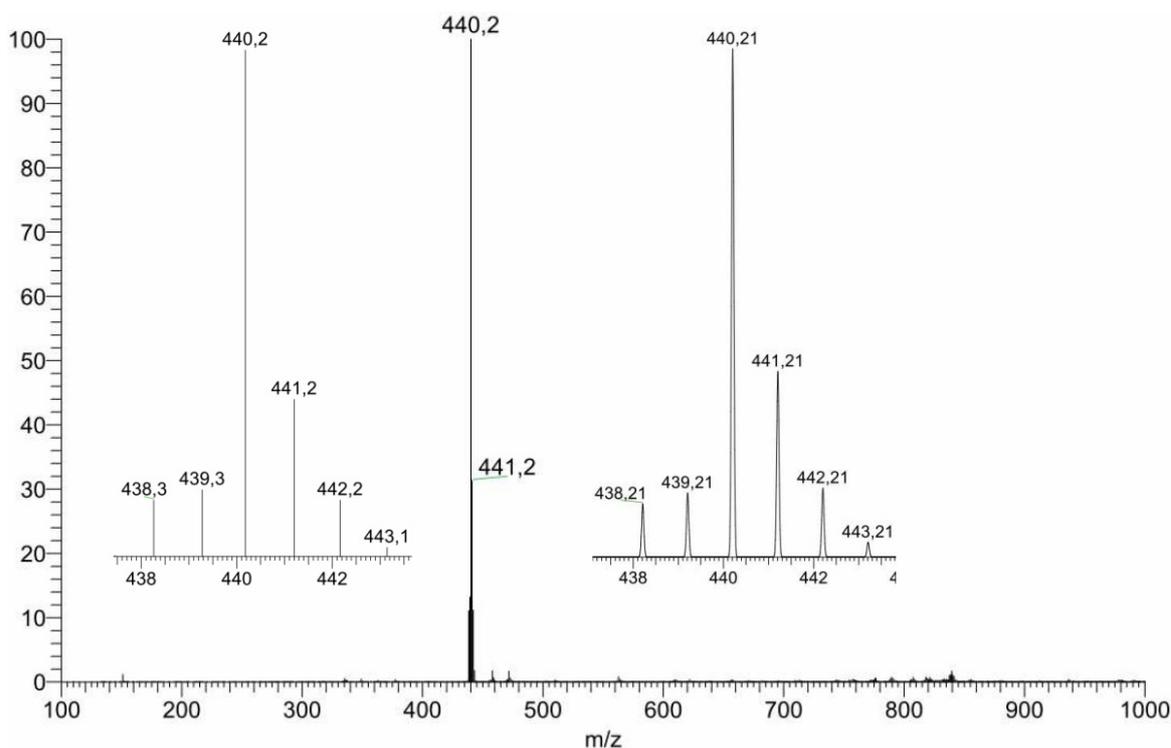


Abbildung 3-24: ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) mit gemessenem (links) und berechnetem (rechts) Isotopenmuster von **69**.

Eine Dimerbildung, wie unter 3.2.1 beschrieben, kann hier sowohl im CI- als auch im ESI-Modus nicht beobachtet werden. Dies ist durch die sperrigen Pentamethylcyclopentadienylliganden zu erklären. Diese haben im Gegensatz zum Cyclopentadienylliganden einen größeren sterischen Anspruch. So sind in der Literatur keine Komplexe des Decamethyltitanocenfragments mit zwei daran koordinierenden Carboxylaten beschrieben. Auch bei einem analogen Scandiumkomplex findet durch Verwendung von Decamethylcyclopentadienylliganden keine Dimerisierung statt.^[179]

Das IR-Spektrum zeigt die asymmetrische und die symmetrische C–O-Schwingungsbanden bei 1526 cm^{-1} bzw. 1439 cm^{-1} , was mit $\Delta\nu = 87\text{ cm}^{-1}$ analog zu **67** auf den chelatisierenden Bindungsmodus bei **69** schließen lässt.

3.3 Umsetzungen von Titan- und Titanocen(IV)-verbindungen mit aromatischen Carbonsäuren

Die verwendeten Natriumsalze der Carbonsäuren (Abbildung 3-25) leiten sich von der Isonicotinsäure ab und besitzen neben der Carboxylfunktion einen 4-Pyridylrest, der eine weitere Koordination der erhaltenen Komplexe an Übergangsmetalle ermöglichen sollte, wie z.B. von *Stang et al.*^[27] beschrieben, um molekulare Architekturen aufzubauen.

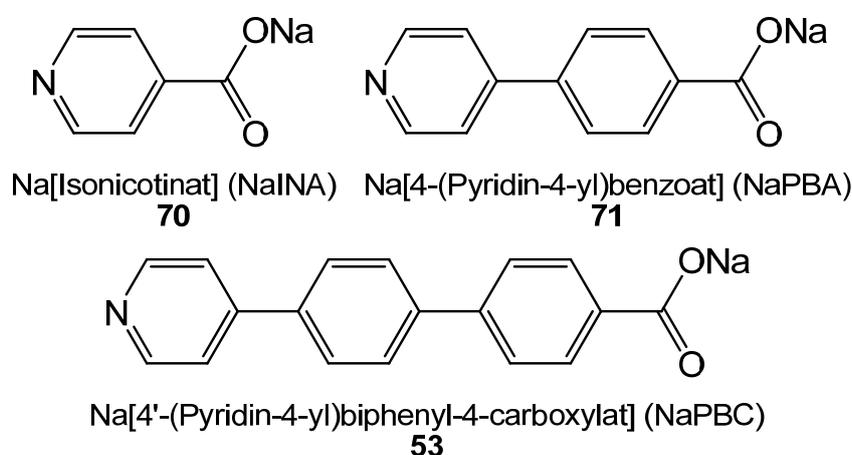


Abbildung 3-25: Verwendete Natriumcarboxylate **70**, **71** und **53** bei der Umsetzung mit Titan(IV)komplexen.

3.3.1 Synthese von Na[4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-carboxylat] (NaPBC, **53**)

Die Synthese des Natriumsalzes der 4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-carbonsäure (NaPBC, **53**) erfolgte über zwei Stufen (Reaktionsschema siehe Abbildung 3-26). Zunächst wurde eine Suzukikupplung nach einer literaturbekannten Vorschrift^[180] durchgeführt, die zu der Verbindung 4-(*p*-Bromphenyl)pyridin (**54**) führte. In einer zweiten Suzukikupplung wurde analog die bereits für die 4-(Pyridin-4-yl)benzoesäure (PBA, **55**) benutzte Synthesevorschrift verwendet.^[181] Anders als bei der Synthese von **55** konnte **53** bedingt durch seine Unlöslichkeit in

den benutzten Lösungsmitteln bereits bei der ersten Filtration in 78 %iger Ausbeute als Natriumsalz erhalten werden.

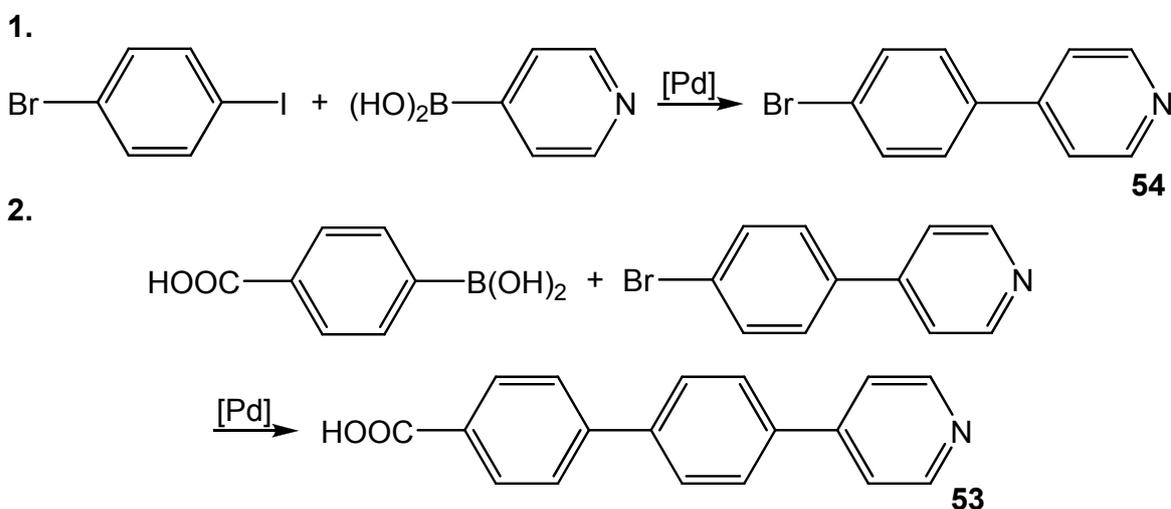


Abbildung 3-26: Darstellung von 4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-carbonsäure **53** über zwei Stufen.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**72**) und der analogen Verbindung $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{INA})_2$ (**73**)

Die Synthese von **72** wurde erstmal von der Arbeitsgruppe Kapoor^[182] beschrieben. Sie setzten Titanocendichlorid mit zwei Äquivalenten Isonicotinsäure und Triethylamin als Base in trockenem THF um (Abbildung 3-27). Die Reaktionslösung wurde 20 Stunden lang gerührt, zur Trockne eingengt und aus einer Mischung aus THF und *n*-Hexan umkristallisiert und sie erhielten **72** als braunen Feststoff.

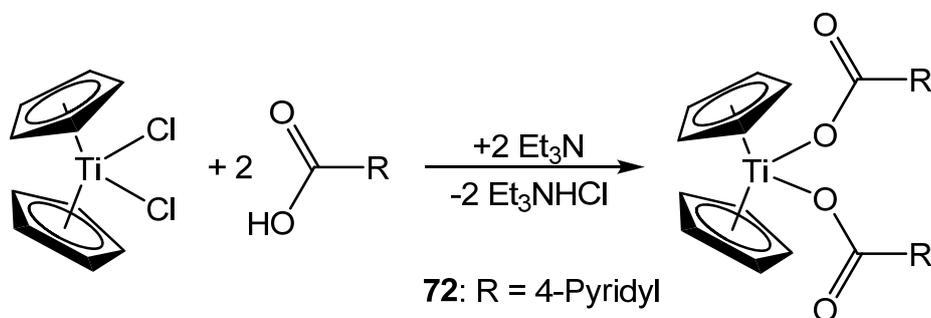


Abbildung 3-27: Reaktionsschema von Kapoor zur Synthese von Titanocenbis(carboxylat)komplexen.

Ein Problem bei der Synthese von **72** stellt jedoch eine bisher nicht beschriebene Folgereaktion dar. So zerfällt **72** unter Lichteinfluss mittels reduktiver Abspaltung eines Cyclopentadienylradikals und folgender Dimerisierung zu Komplex $[\text{CpTi}(\text{INA})_2]_2$ (**74**), welcher sich durch Erhalten von Kristallen von **74** aus einem dem Licht ausgesetzten Diffusionsansatz zur Kristallisation von **72** beweisen ließ (Synthese beschrieben in Kapitel 3.5.1). Diese Folgereaktion erklärt auch das Erhalten des braunen Feststoffes bei *Kapoor et al.*. Führt man die Synthese analog unter Lichtausschluss durch, kann **72** als orangefarbener Feststoff erhalten werden. Da diese Folgereaktion auch bei anderen Titanocen(IV)bis(carboxylat)-komplexen beobachtet werden konnte, wurden quantenchemische Rechnungen zur Folgereaktion durchgeführt, deren Ergebnisse separat in Kapitel 3.9.2 beschrieben sind.

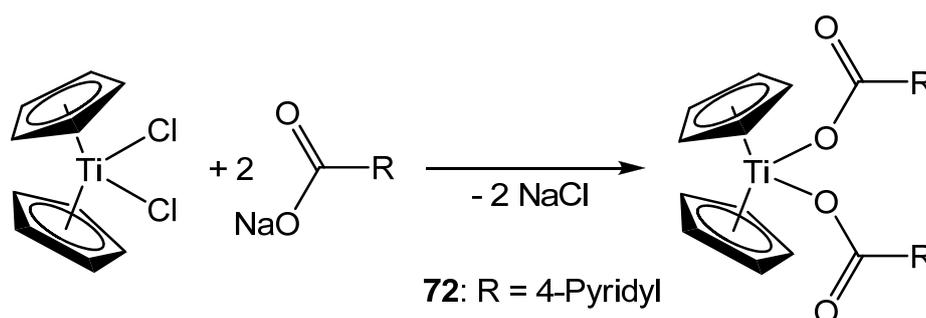


Abbildung 3-28: Verbesserte Syntheseroute zur Herstellung von Titanocenbiscarboxylaten.

Da auch die Abtrennung des entstehenden Triethylammoniumsalzes ein Problem darstellte, wurde die Synthese von **72** durch den Einsatz von Natriumisonicotinat weiter optimiert (Abbildung 3-28). Die Reaktion läuft in THF ab und unter Lichtausschluss wird 20 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingeeengt und mit Benzol versetzt und vom entstehenden Natriumchlorid abgetrennt. Aus einem Diffusionsansatz mit **72** in THF gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet konnten Kristalle erhalten werden, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-29 gezeigt.

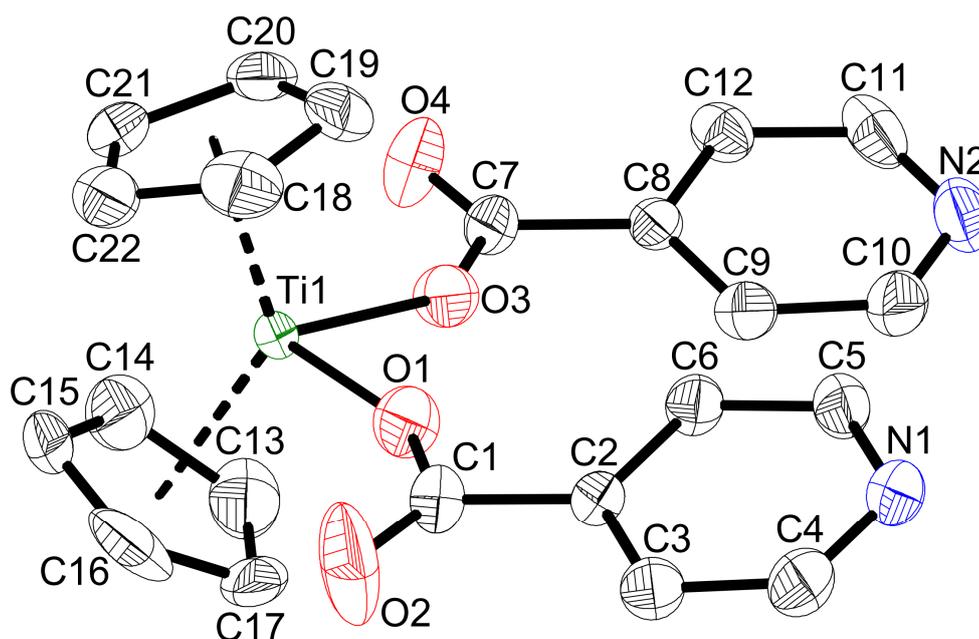


Abbildung 3-29: Molekülstruktur von **72** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 1.9348(11), Ti(1)-O(3) 1.9595(10), Ti(1)-Ct(1) 2.039, Ti(1)-Ct(2) 2.057, O(1)-C(1) 1.2829(18), O(2)-C(1) 1.2028(19), O(3)-C(7) 1.2935(18), O(4)-C(7) 1.2149(19), N(1)-C(4) 1.331(2), N(1)-C(5) 1.336(2), N(2)-C(11) 1.322(3), N(2)-C(10) 1.333(3), C(1)-C(2) 1.5024(17), C(2)-C(6) 1.3860(17), C(2)-C(3) 1.3872(17), C(3)-C(4) 1.385(2), C(5)-C(6) 1.3877(19), C(7)-C(8) 1.5031(17), C(8)-C(12) 1.3871(17), C(8)-C(9) 1.3885(18), C(9)-C(10) 1.390(2), C(11)-C(12) 1.389(2), O(1)-Ti(1)-O(3) 89.39(6), Ct(1)-Ti(1)-Ct(2) 131.94, C(1)-O(1)-Ti(1) 154.87(11), C(7)-O(3)-Ti(1) 144.55(11), Ct(1) = Schwerpunkt C(13)-C(17), Ct(2) = Schwerpunkt C(18)-C(22).

Komplex **72** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Titanzentrum ist dabei verzerrt tetraedrisch umgeben. Dabei koordinieren beide Carboxylatliganden jeweils mit einem Sauerstoffatom einzählig an das Titanzentrum. Die Ti–O-Bindungslängen liegen mit 1.94(1) Å (Ti1–O1) bzw. 1.960(1) Å (Ti1–O3) in dem für Titanocen(IV)bis(carboxylat)komplexe typischen Bereich.^[171] Die Carboxylate sind dabei so gebunden, dass die Sauerstoffatome der verbleibenden C–O-Doppelbindungen nach außen wegzeigen. Die C–O-Doppelbindungen liegen dabei mit 1.203(2) Å (O2–C1) und 1.215(2) Å (O4–C7) in einem für einzählig gebundene Carboxylate und im Vergleich zur freien Isonicotinsäure (Bindungslänge C=O: 1.215(2) Å) typischen Bereich.^[183]

Der zwischen den Cyclopentadienylliganden und dem Titan eingeschlossene Winkel beträgt 131.94° . In Anbetracht möglicher Folgereaktionen von **72** mit Übergangsmetallen zur Ausbildung molekularer Architekturen sind auch die Lage der Stickstoffatome der Pyridylreste und der von ihnen mit dem Titanzentrum aufgespannter Winkel von Interesse. Die Stickstoffatome haben in **72** einen Abstand von 6.52 \AA und sie spannen mit dem Titanzentrum einen Winkel von $\text{N-Ti-N}' = 57.38^\circ$ auf.

Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben die für Titanocen(IV)bis-(carboxylat)komplexe typischen Fragmentierungen.^[137] Das Infrarot-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden für die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylgruppen. Diese liegen bei 1637 cm^{-1} beziehungsweise 1346 , 1303 und 1296 cm^{-1} . Bei dieser Komplexklasse liegen drei aufgesplittete Banden für die symmetrischen Streckschwingungen vor. Als Bezugswert für die Bildung der Differenz wird die mittlere Bande der symmetrischen C–O-Valenz genommen. Dies wird im Folgenden, falls nicht anders erwähnt, auch für folgende Verbindungen zur Erhaltung der Vergleichbarkeit so gehandhabt. Dadurch ergibt sich ein Wert von $\Delta\nu = 334 \text{ cm}^{-1}$, der in dem typischen Bereich für Komplexe mit einem einzähnigen Bindungsmodus liegt.

NMR-Untersuchungen wurden bereits von *Kapoor et al.*^[182] durchgeführt, beschränkten sich jedoch auf die Verschiebung der Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen. Daher wurde eine ausführlichere NMR-Untersuchung durchgeführt, da die NMR-Methode unter anderem auch zur zeitlichen Untersuchung des lichtinduzierten Zerfalls von **72** genutzt wurde. Das $500 \text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Benzol von **72** ist in Abbildung 3-30 dargestellt. Es zeigt bei 5.97 ppm das Signal der Cyclopentadienylprotonen. Zudem sind bei 7.87 und bei 8.75 ppm die Signale der Protonen der Pyridylreste zu erkennen.

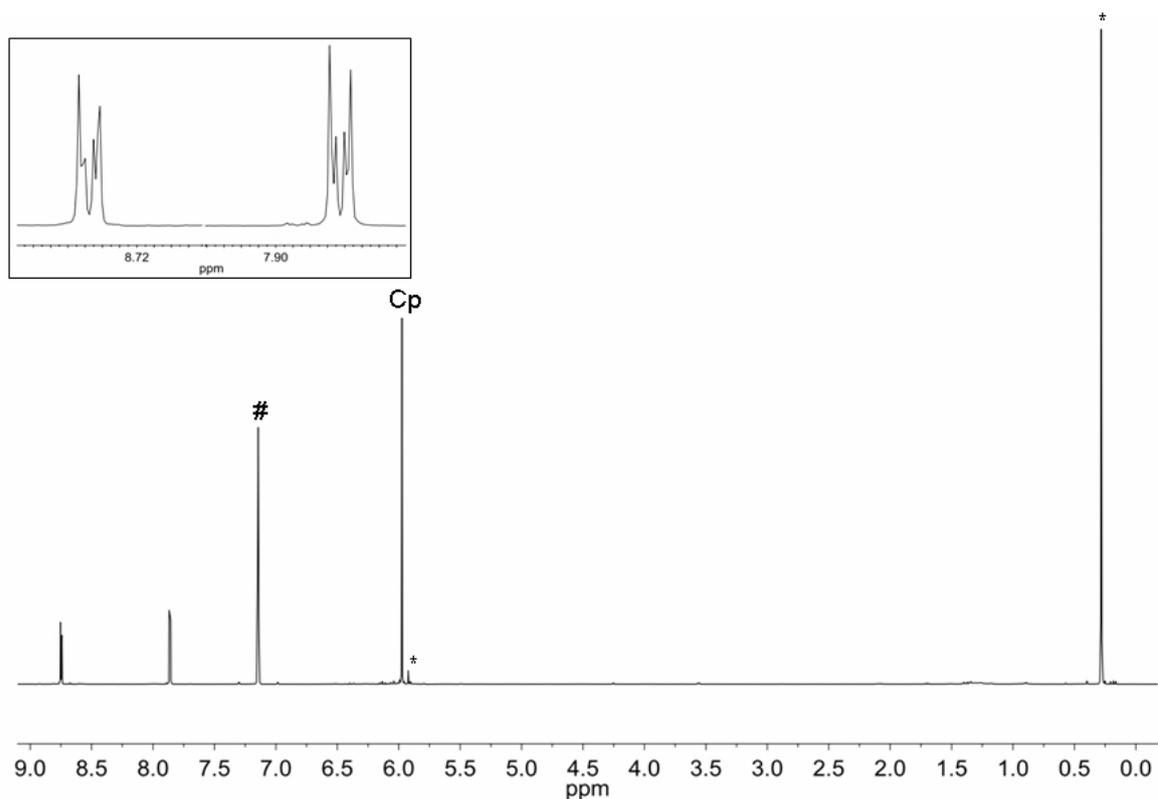


Abbildung 3-30: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **72** in C_6D_6 bei 300 K; # Benzol, * Verunreinigungen; Inset: Aufspaltung der Signale bei 7.87 und 8.75 ppm.

Im Rahmen der Synthese von **72** nach der in Abbildung 3-27 gezeigten Route wurde versucht, das entstandene Ammoniumsalz aerob über Zugabe von Wasser abzutrennen. Dies gelang, jedoch erwies sich die Verbindung **72** in Wasser als nicht stabil. Nach Aufarbeitung der organischen Phase konnte die kristalline Verbindung $[\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{Ti}]_2\text{O}$ (**75**) in für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristallen erhalten werden. Die Molekülstruktur dieser Verbindung **75** ist in Abbildung 3-31 gezeigt.

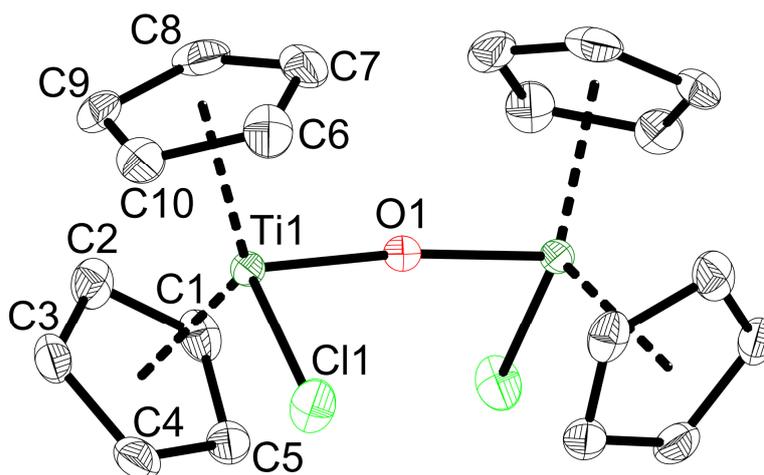


Abbildung 3-31: Molekülstruktur von **75** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 1.8397(3), Ti(1)-Cl(1) 2.4135(5), Ti(1)-Ct(1) 2.081, Ti(1)-Ct(2) 2.091, Ct(1)-Ti(1)-Ct(2) 129.6, O(1)-Ti(1)-Cl(1) 95.55(3), Ti(1)-O(1)-Ti(1)#1 173.79(10), Ct(1) = Schwerpunkt C(1)-C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(6)-C(10).

Da es sich bei **75** um eine bereits in der Literatur^[184] bekannte Verbindung handelt, wird hier auf eine Strukturdiskussion verzichtet.

Anders als der bereits von *Kapoor* beschriebene Titanocenbis(isonicotinat)komplex **72** ist die höhere homologe Verbindung Cp₂Hf(INA)₂ (**73**) nicht literaturbekannt. Aufgrund der bereits in Kapitel 2.1 beschriebenen Möglichkeit einer dreifachen Koordination von Liganden an Hafnocenfragmente, schien die Betrachtung des Koordinationsmodus von Carboxylaten bei der analogen Hafniumverbindung als interessant. Hafnocendichlorid wurde daher nach der optimierten Route, gezeigt in Abbildung 3-28, mit zwei Äquivalenten Natriumisonicotinat umgesetzt. Es wurde ein weißer Feststoff in amorpher Form erhalten. Die Analyse der Bindungssituation lässt sich anhand des in Abbildung 3-32 gezeigten 500 MHz ¹H-NMR-Spektrums in deuteriertem Benzol durchführen.

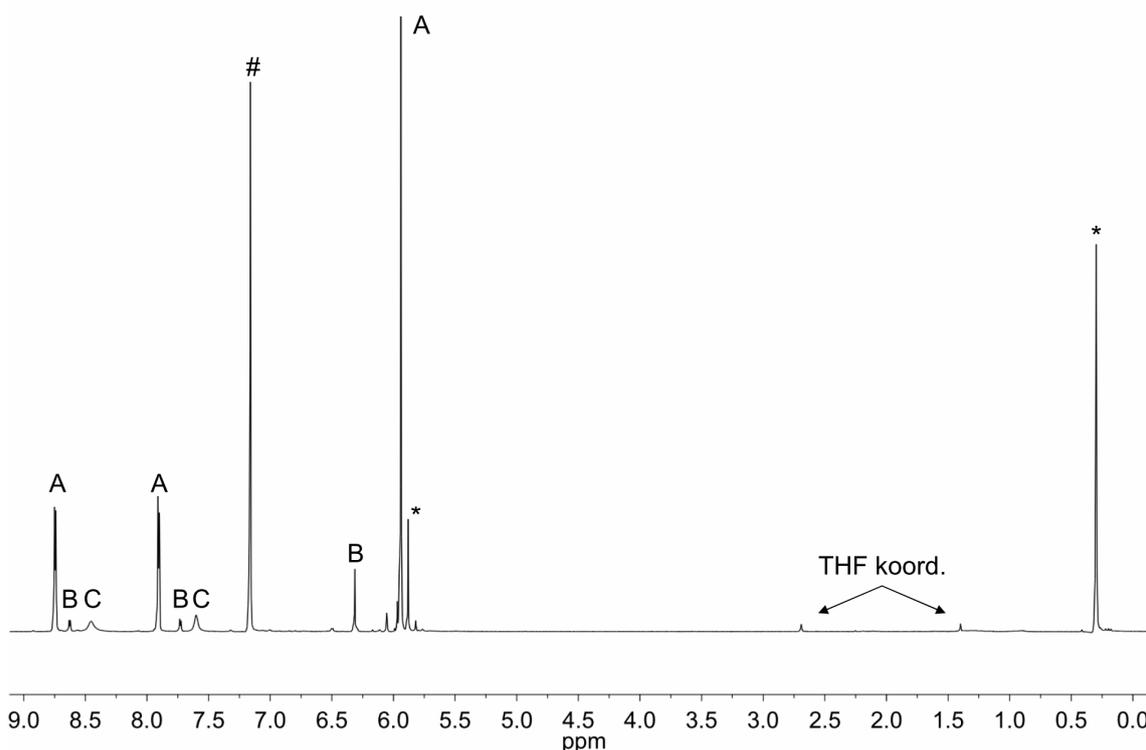


Abbildung 3-32: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **73** in C_6D_6 bei 300 K; # Benzol, * Verunreinigungen.

Im Protonenspektrum lassen sich drei Signalsätze für koordiniertes Isonicotinat erkennen. Anhand der Integrale dieser Signale lassen sich den Signalen **A** und **B** die dazugehörigen Signale der Cyclopentadienylprotonen zuordnen, wenn jeweils zwei Isonicotinate an das Hafnocenfragment koordinieren. Dem breiten Signalsatz C lässt sich kein Cyclopentadienylprotonensignal zuordnen. Zudem finden sich bei 2.69 und 1.40 ppm zwei Resonanzen, die aufgrund ihrer Hochfeldverschiebung koordiniertem THF (Protonenresonanzen von freiem THF in C_6D_6 : 3.58 und 1.73 ppm) zugesprochen werden können. Nach Integration der THF-Resonanzen lässt sich das koordinierte THF jedoch keinem der drei Signalsätze stöchiometrisch zuordnen. Es ist davon auszugehen, dass durch die Reaktionsführung in THF dieses an den Komplex **73** bindet, sich jedoch durch Trocknung im Hochvakuum und der Aufnahme in Benzol zum größten Teil aus der Koordinationssphäre des Hafniums entfernen lässt. Demnach ist das koordinierte THF durch zu geringe Trocknung während der Reaktionsführung zu erklären. Bei den gut aufgelösten Signalsätzen **A** und **B** könnte es sich um Signale von Koordinationsisomeren des Komplexes **73** handeln. Dabei müsste die von der

isotypen Titanverbindung bekannte zweifach einzählige Koordination ($[\eta^1, \eta^1]$ -Form) in Konkurrenz mit einer einfach einzähligen, einfach zweizähligen Koordination ($[\eta^1, \eta^2]$ -Form) der Isonicotinatliganden stehen (Abbildung 3-33), sofern sich eine Änderung in der Koordination nicht signifikant auf eine Verschiebung der Isonicotinatprotonenresonanzen des in beiden Fällen einzählige gebundenen Isonicotinats auswirkt.

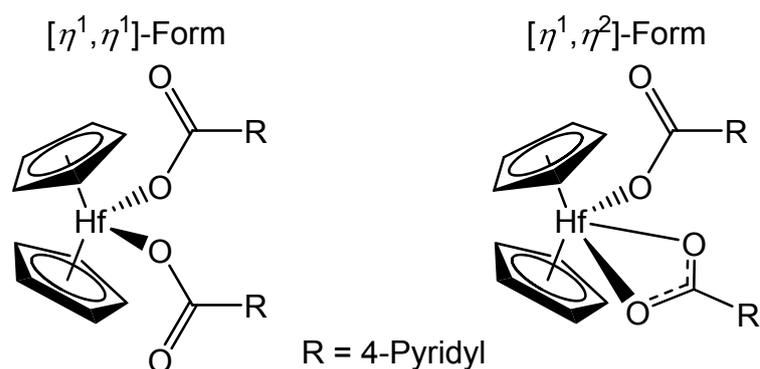
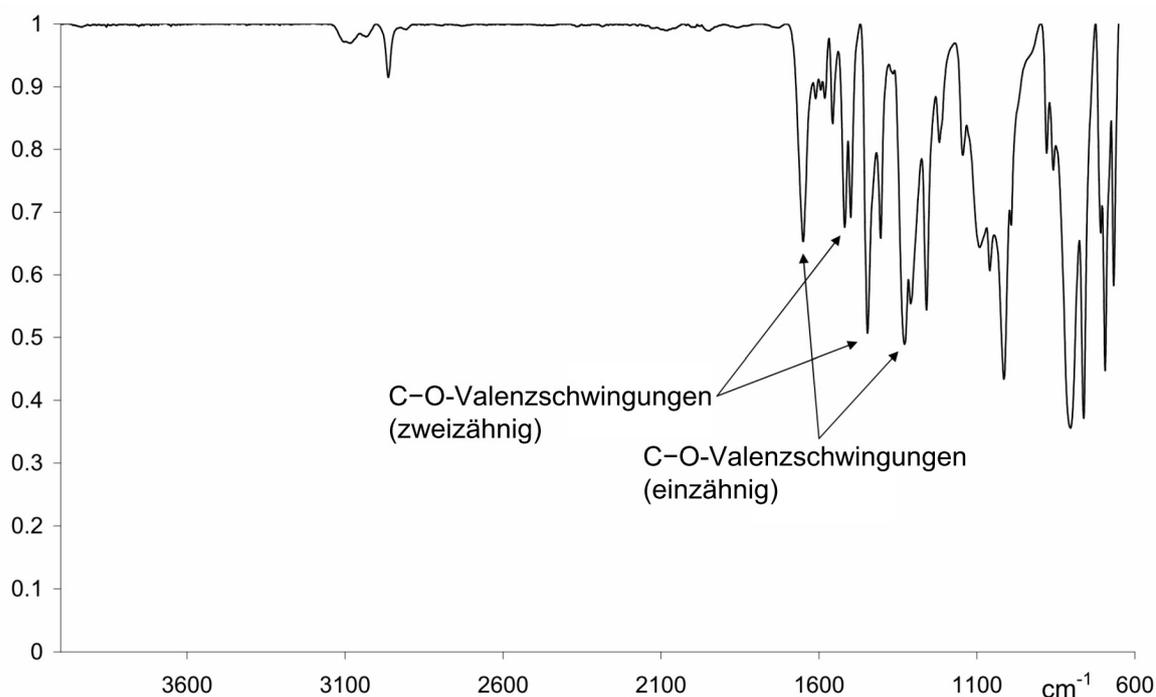


Abbildung 3-33: Zwei mögliche Koordinationsisomere von **73**; links: zweifach einzählige Koordination, rechts: einfach einzählige, einfach zweizählige Koordination.

Demnach könnten, bei der Annahme einer zu **72** analogen Verschiebung, dem einzählige gebundenen Isonicotinat die Resonanzen bei 8.75 und 7.91 ppm (A) und dem zweizählige gebundenen die Resonanzen bei 8.62 und 7.73 ppm (B) zugeordnet werden. Bei einer Fluktuation zwischen energetisch gleichwertigen Koordinationsmodi müsste sich ein Verhältnis zwischen einzählige und zweizählige gebundenen Carboxylatliganden von 2:1 einstellen. Da dies im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu erkennen ist, scheint **73** einer gehinderten Fluktuation zwischen der $[\eta^1, \eta^1]$ - und der $[\eta^1, \eta^2]$ -Form zu unterliegen, was das hier vorliegende Verhältnis der Isonicotinatprotonenresonanzen A zu B von etwa 10:1 erklärt.

Das IR-Spektrum, welches in Abbildung 3-34 dargestellt ist, bestätigt das Vorliegen zweier Koordinationsmodi am Hafnocenfragment.

Abbildung 3-34: IR-Spektrum von **73**.

In Tabelle 3-3 sind die Werte für die symmetrischen und asymmetrischen C–O-Valenzschwingungen von **73** mit den Wellenzahlen der symmetrischen und asymmetrischen C–O-Valenzschwingungen der Isonicotinat-haltigen Titankomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})$ (**67**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**72**) aufgeführt. Die Komplexe **67** und **72** seien hier als Beispiel für einen zweizählig und einen einzählig gebundenen Carboxylatkomplex der Gruppe 4 zum Vergleich mit aufgeführt.

Tabelle 3-3: Lage der symmetrischen und asymmetrischen C–O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] von **73**, **67** und **72** in cm^{-1} ; ^[a] aufgeführt ist die mittlere von drei vorliegenden Banden.

Komplexe	73	67	72
	1650		1635
C–O-Valenzschwingungen	1517	1510	
[cm^{-1}]	1446	1438	
	1326		1320 ^[a]

Aerobe Kristallisationsversuche aus der Reaktionslösung führten nicht zu Kristallen der Verbindung **73**, sondern es konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von der bereits bekannten Verbindung $[(\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{Hf})_2\text{O}]$ (**76**) erhalten werden, deren Molekülstruktur in Abbildung 3-35 gezeigt ist. Auf eine Strukturdiskussion wird hier verzichtet.

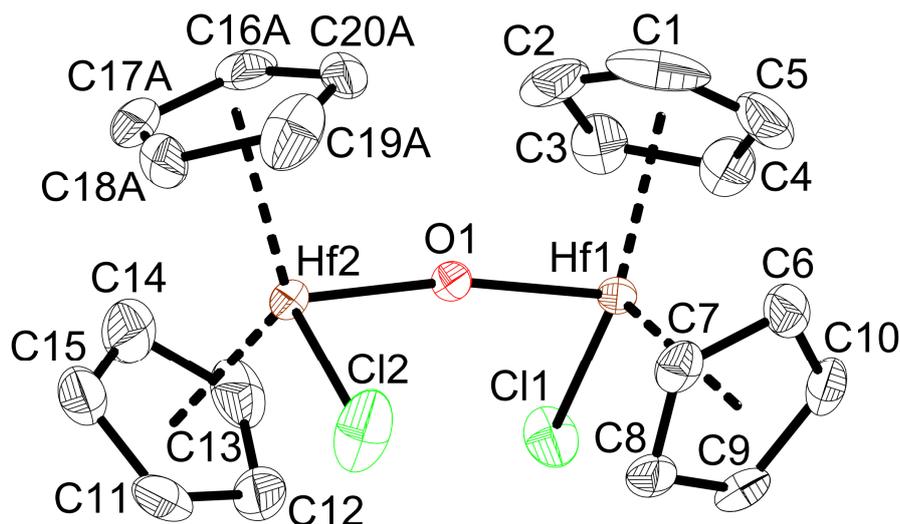


Abbildung 3-35: Molekülstruktur von **76** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Hf(1)-Ct(1) 2.210, Hf(1)-Ct(2) 2.205, Hf(2)-Ct(3) 2.209, Hf(2)-Ct(4) 2.219, Hf(1)-O(1) 1.949(2), Hf(2)-O(1) 1.931(2), Hf(1)-Cl(1) 2.4542(9), Hf(2)-Cl(2) 2.4384(11), Hf(1)-O(1)-Hf(2) 169.51(13), Ct(1) = Schwerpunkt C(1)-C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(6)-C(10), Ct(3) = Schwerpunkt C(11)-C(15), Ct(4) = Schwerpunkt C(16A)-C(20A).

Obwohl keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle von **76** zum Vergleich der Bindungssituationen zwischen Titanocenbis(carboxylat)- und Hafnocenbis(carboxylat)komplexen erhalten werden konnten, so lässt sich jedoch sagen, dass Titanocenbis(carboxylat)komplexe und homologe Hafnocenbis(carboxylat)komplexe in Anwesenheit von Chloridionen, Wasser und/oder Luft zu analogen μ -Oxoverbindungen reagieren.

3.3.3 Synthese und Charakterisierung von (MeCp)CpTi(INA)₂ (77)

Bedingt durch die bei der Synthese von **72** beobachtete Umwandlung von **72** in **74** stellte sich die Frage, ob diese bei unsymmetrisch substituierten Titanocenresten selektiv verläuft (Ergebnisse dazu siehe Kapitel 3.5.1). Daher wurde der Komplex (MeCp)CpTi(INA)₂ (**77**) analog der unter 3.4.1 beschriebenen Synthese aus (MeCp)CpTiCl₂ (**78**) und zwei Äquivalenten Natriumisonicotinat (**70**) hergestellt (Abbildung 3-36).

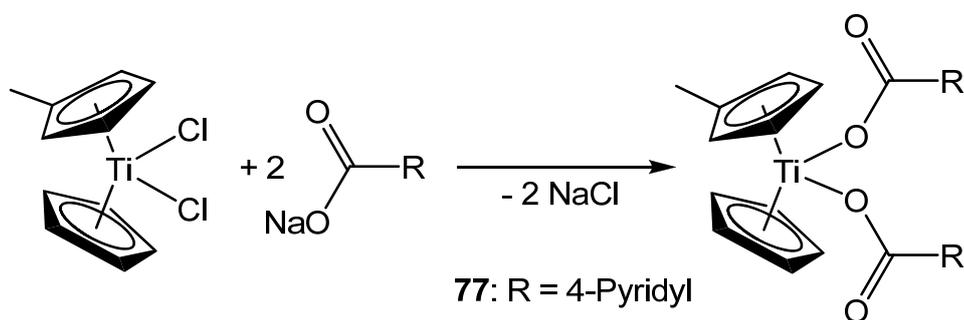


Abbildung 3-36: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**77**).

Man erhält orangefarbene Kristalle, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eignen. Die Molekülstruktur von **77** ist in Abbildung 3-37 gezeigt.

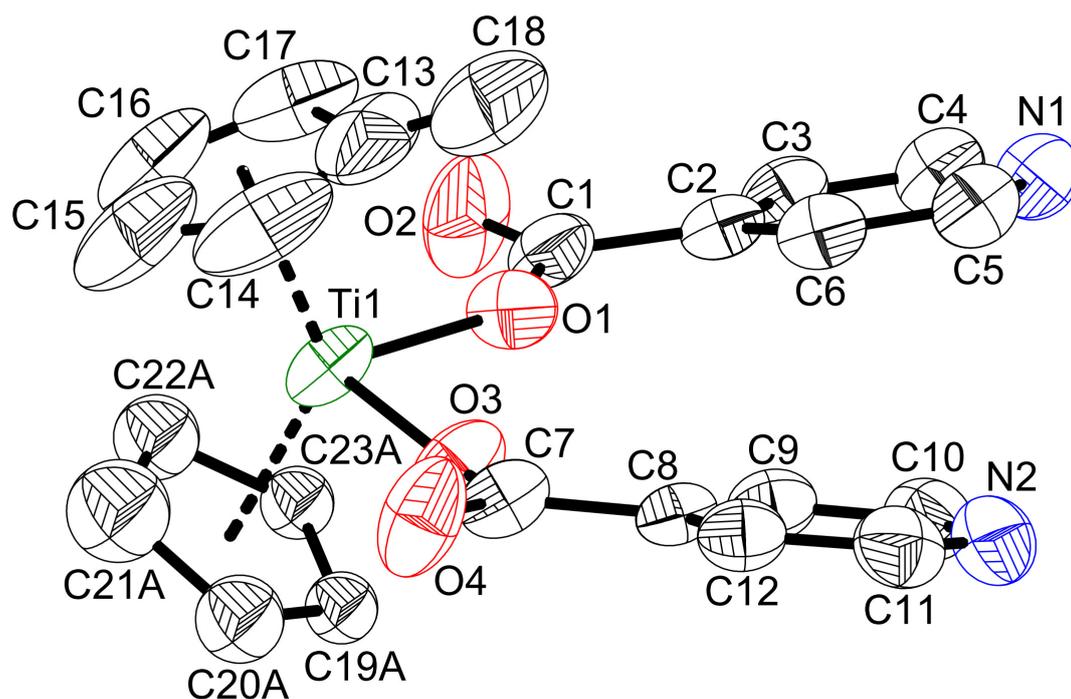


Abbildung 3-37: Molekülstruktur von **77** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(3) 1.929(2), Ti(1)-O(1) 1.973(2), Ti(1)-Ct(1) 2.047, Ti(1)-Ct(2) 2.007, O(1)-C(1) 1.280(4), O(2)-C(1) 1.213(4), O(3)-C(7) 1.297(3), O(4)-C(7) 1.205(4), N(1)-C(4) 1.332(4), N(1)-C(5) 1.333(4), N(2)-C(10) 1.326(4), N(2)-C(11) 1.338(5), C(1)-C(2) 1.522(4), C(2)-C(3) 1.383(4), C(2)-C(6) 1.386(4), C(3)-C(4) 1.379(5), C(5)-C(6) 1.380(5), C(7)-C(8) 1.517(4), C(8)-C(9) 1.380(4), C(8)-C(12) 1.380(4), C(9)-C(10) 1.383(5), C(11)-C(12) 1.380(5), O(3)-Ti(1)-O(1) 90.21(10), Ct(1)-Ti(1)-Ct(2) 132.18, O(3)-Ti(1)-C(13) 88.52(15), O(1)-Ti(1)-C(13) 86.3(2), Ct(1) = Schwerpunkt C(13)-C(17), Ct(2) = Schwerpunkt C(19)-C(23).

Komplex **77** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle von denen jeweils der Cyclopentadienylligand fehlgeordnet und zudem das Atom C18 nur zu 50% besetzt ist. Das Titanzentrum ist dabei verzerrt tetraedrisch umgeben. Wie bei Komplex **72** koordinieren auch bei **77** die beiden Carboxylatliganden einzählig an das Titanzentrum. Die Ti–O-Bindungslängen betragen 1.929(2) und 1.973(2) Å. Die C–O-Doppelbindungen liegen mit 1.213(4) und 1.207(4) Å im Bereich der Doppelbindung der freien Carbonsäure. Die Centroid-Titan-Abstände sind mit 2.007 (Cp) und 2.047 Å (MeCp) im erwarteten Bereich für d^0 -Titanocenbiscarboxylatverbindungen. Der von ihnen mit dem Titan eingeschlossene Winkel beträgt 132.2°. Da die Methylgruppe in Richtung der beiden Carboxylatliganden zeigt, nimmt diese keinen Einfluss auf die Veränderung des Winkels Ct-Ti-Ct im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **72**. Die

Stickstoffatome haben einen Abstand von 6.43 Å und sie spannen mit dem Titanzentrum einen Winkel von $N-Ti-N' = 56.36^\circ$ auf.

Im 500 MHz 1H -NMR-Spektrum zeigt Komplex **77** die Protonenresonanzen der Isonicotinatliganden bei 8.76 und 7.90 ppm. Das Signal der fünf Protonen des Cyclopentadienylringes liegt bei 6.01 ppm, während die Ringprotonen des Methylcyclopentadienylliganden Resonanzen bei 6.00 und 5.96 ppm zeigen. Die Verschiebung der Protonenresonanz der Methylgruppe befindet sich bei 1.72 ppm.

Massenspektroskopische Untersuchungen (CI-MS) zeigen kein Mutterionensignal, doch für Titanocen(IV)bis(carboxylat)komplexe typische Fragmentierungen. Dabei bildet das Fragment [**77**-INA] bei $m/z = 314.2$ das Basissignal.

Das IR-Spektrum zeigt die Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1634 cm^{-1} und drei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1350 , 1321 und 1298 cm^{-1} . Somit ergibt sich eine mittlere Differenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingung von $\approx 313\text{ cm}^{-1}$, was im Bereich für einzähnig koordinierende Carboxylatliganden liegt.

3.3.4 Synthese und Charakterisierung von $(MeCp)_2Ti(INA)_2$ (**79**)

Analog zu der unter 3.4.1 beschriebenen Synthese konnte $(MeCp)_2Ti(INA)_2$ (**79**) als orangefarbenes Pulver in einer Ausbeute von 70% erhalten werden (Abbildung 3-38).

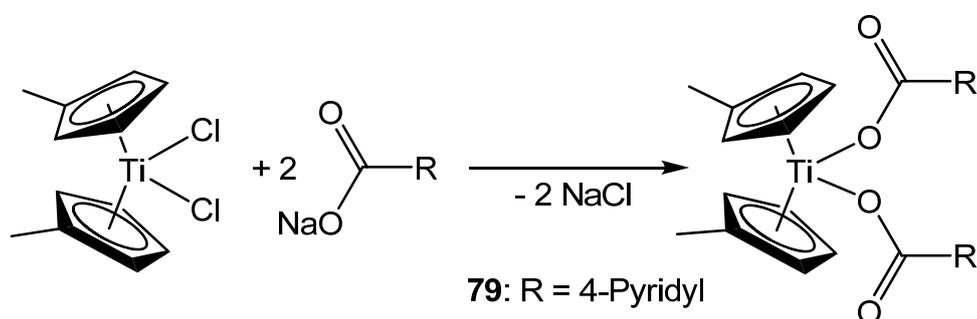


Abbildung 3-38: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**79**).

Das 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Protonenresonanzen der Isonicotinatliganden bei 8.77 und 7.92 ppm. Die Ringprotonen der Methylcyclopentadienylliganden zeigen Resonanzen bei 6.02 und 5.99 ppm. Die Verschiebung der Protonenresonanz der Methylgruppen befindet sich bei 1.73 ppm.

Analog zu Verbindung **77** findet sich im CI-MS-Spektrum kein Mutterionensignal, sondern als Basispeak das durch Abspaltung eines Isonicotinatliganden entstandene Fragment [**79**-INA] bei $m/z = 328.2$.

Das IR-Spektrum von **79** zeigt die Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1639 cm^{-1} und drei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1334 , 1321 und 1298 cm^{-1} . Somit ergibt sich eine mittlere (als Bezugswert für die Bildung der Differenz wird die mittlere Bande der symmetrischen C–O-Valenzschwingung benutzt) Differenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingung von $\approx 318\text{ cm}^{-1}$, was im Bereich für einzähnig koordinierende Carboxylatliganden liegt.

3.3.5 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBA})_2$ (**80**)

Um den potentiellen Baustein zur Bildung von molekularen Architekturen zu vergrößern, wurde zunächst das Natriumsalz der 4-(Pyridin-4-yl)benzoesäure (PBA) nach literaturbekannter Vorschrift aus 4-Brompyridin und 4-Boronbenzoesäure mittels *Suzuki*-Kupplung hergestellt.^[181] Zwei Äquivalente Natrium-4-(Pyridin-4-yl)benzoat werden mit Titanocendichlorid in THF über Nacht gerührt (Reaktionsschema gezeigt in Abbildung 3-39). Das THF wird abgezogen, der Rückstand mit Benzol versehen und filtriert. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels kann ein orangefarbener Feststoff erhalten werden.

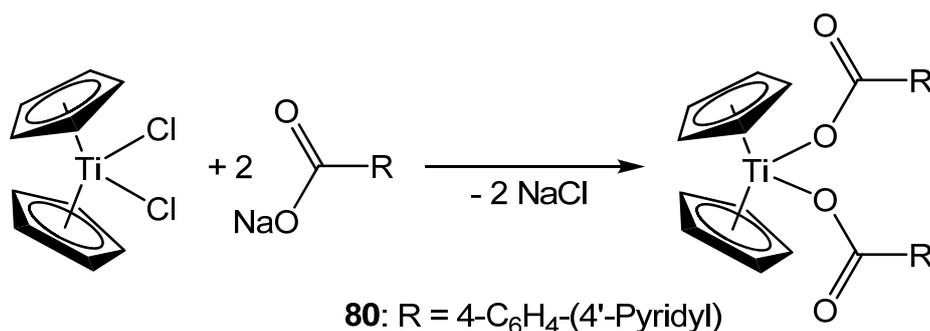


Abbildung 3-39: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**80**).

Die Bildung der Verbindung Cp₂Ti(PBA)₂ (**80**) konnte mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das 500 MHz ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Benzol ist in Abbildung 3-40 gezeigt.

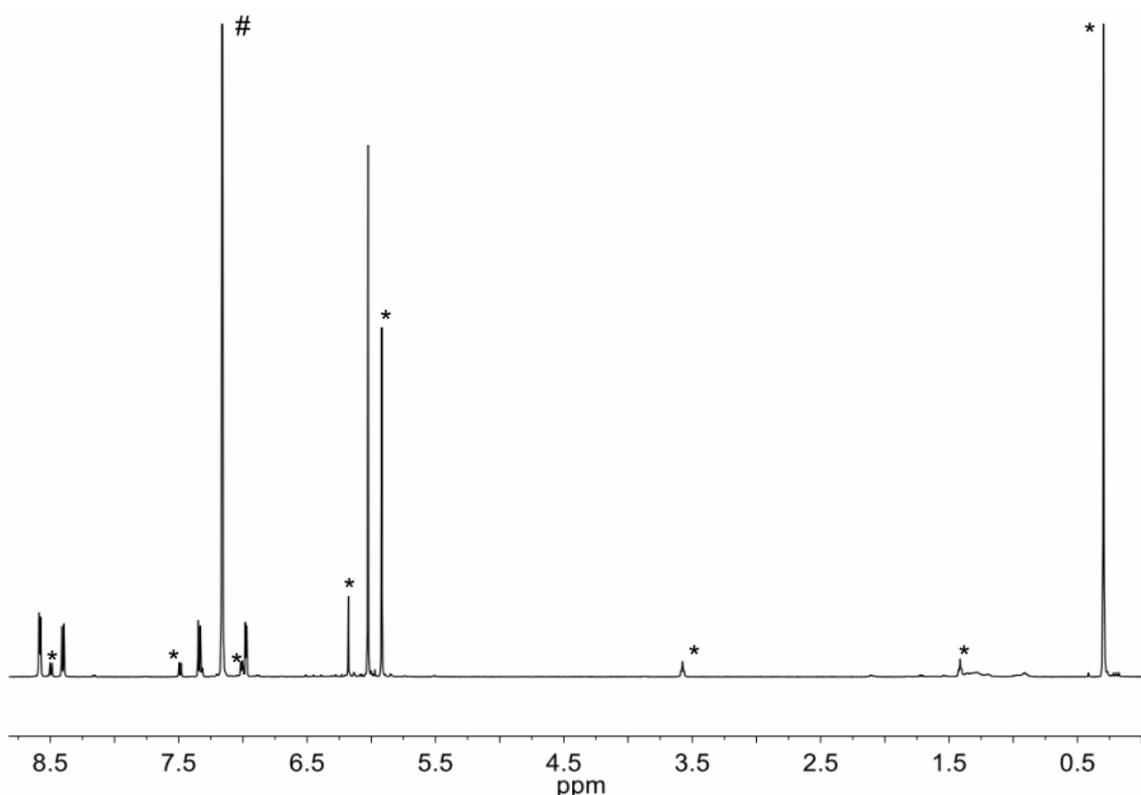


Abbildung 3-40: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von **80** in C₆D₆ bei 300 K; # Benzol, * Verunreinigungen.

Die Protonen des Pyridylringes zeigen Resonanzen bei 8.59 und 6.98 ppm. Die Protonen des Ringes an der Carboxylgruppe bei 8.40 und 7.34 ppm. Die zehn

Protonen der Cyclopentadienylringe zeigen ein scharfes Singulett bei 6.02 ppm. Zusätzlich sind in diesem Spektrum Resonanzen der intermediär entstehenden Monocarboxylat-Chlorid-Verbindung und der Ausgangsverbindung **20** bei 5.92 ppm zu erkennen. Die Ursache hierfür liegt in der im Vergleich zu NaINA geringeren Löslichkeit von NaPBA in THF. Die bei Umsetzungen mit NaINA übliche Reaktionszeit von 24 Stunden reicht bei Umsetzungen mit NaPBA nicht aus, so dass nach einem Abbruch der Reaktion nach 24 Stunden der Austausch von Chloridliganden gegen PBA nicht vollständig abgelaufen ist. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 96 Stunden sorgte für eine größere Entstehung von **80**, jedoch sind auch dann das Intermediat und die Ausgangsverbindung im NMR-Spektrum in geringer Intensität zu erkennen, so dass die reine Verbindung **80** auch durch die Erhöhung der Reaktionszeit nicht erhalten werden konnte.

Das IR-Spektrum von **80** zeigt die Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1633 cm^{-1} und drei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1291 , 1278 und 1260 cm^{-1} . Somit ergibt sich eine mittlere (als Bezugswert für die Bildung der Differenz wird die mittlere Bande der symmetrischen C–O-Valenz benutzt) Differenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingung von $\approx 365\text{ cm}^{-1}$, was im Bereich für einzähnig koordinierende Carboxylatliganden liegt.

3.3.6 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBC})_2$ (**81**)

Das neuartige Carboxylat Na[4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-carboxylat] (NaPBC) (**53**) wurde zunächst in einer zweistufigen Synthese hergestellt.^[180] Auch bei dieser Umsetzung wurde die unter Kapitel 3.4.1 beschriebene modifizierte Syntheseroute gewählt. Dazu wurde Cp_2TiCl_2 (**20**) mit zwei Äquivalenten von **53** umgesetzt (Abbildung 3-41).

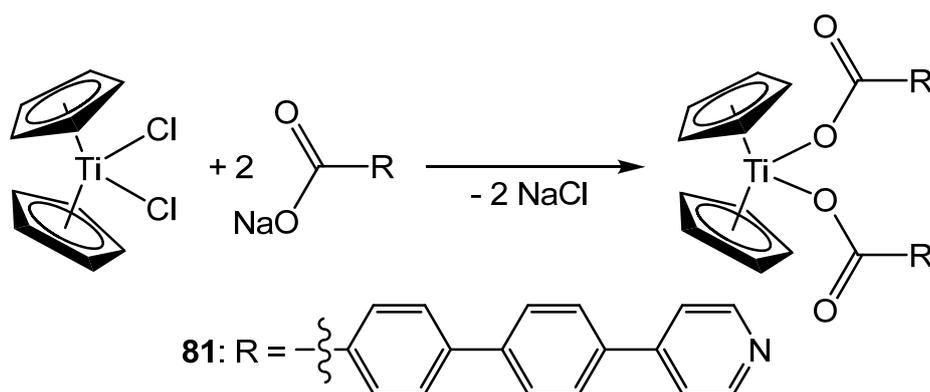


Abbildung 3-41: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex **(81)**.

Man erhält $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBC})_2$ (**81**) als orangefarbenes Pulver in 19 % Ausbeute. Trotz der sehr geringen Löslichkeit konnte in deuteriertem Benzol ein 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden, welches in Abbildung 3-42 gezeigt ist. Dieses zeigt zudem nicht umgesetztes **20**, welches durch zu geringe Reaktionszeit bedingt durch die sehr schlechte Löslichkeit von **81** zu erklären ist.

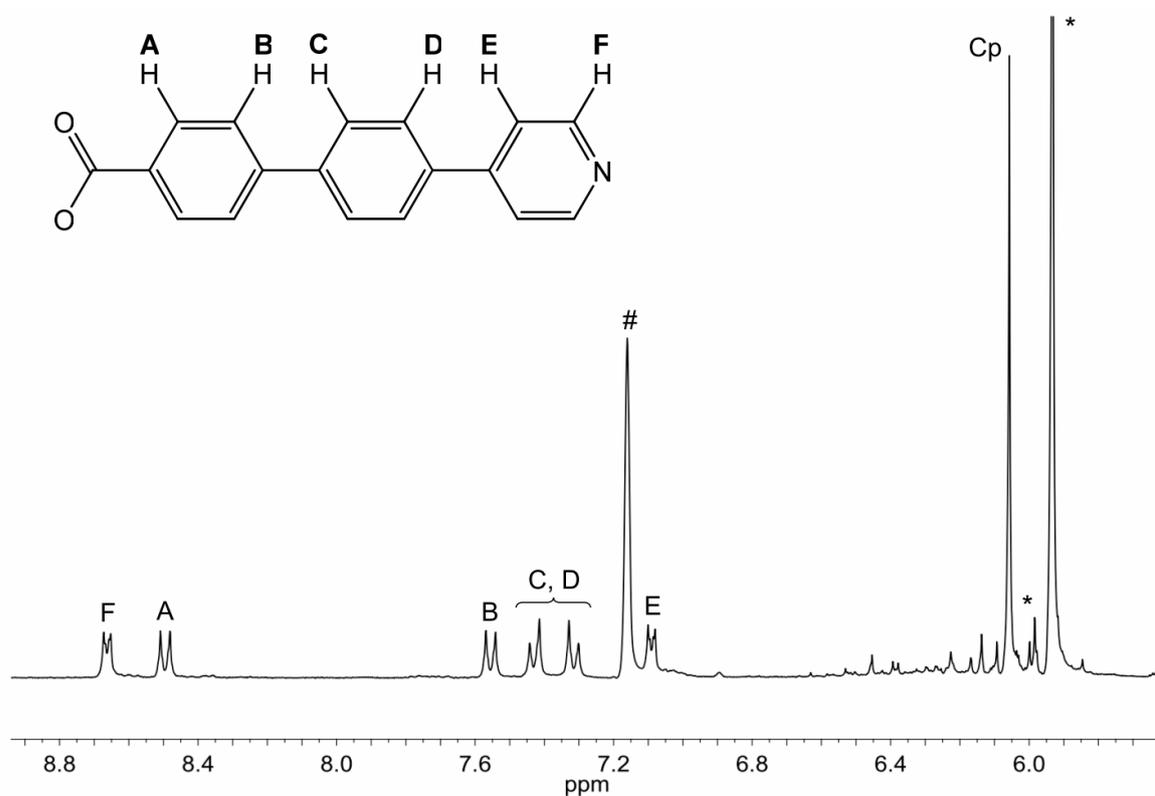


Abbildung 3-42: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **81** (mit **20** verunreinigt) in C_6D_6 bei 300 K; # Benzol, * Verunreinigungen.

Die Protonen des Pyridylringes zeigen Resonanzen bei 8.66 und 7.09 ppm. Die Protonen des mittleren Ringes bei 7.43 und 7.32 ppm und die Protonen des Ringes an der Carboxylgruppe bei 8.49 und 7.56 ppm. Die zehn Protonen der Cyclopentadienylringe zeigen ein scharfes Singulett bei 6.06 ppm, welches im Vergleich zu **20** leicht zu tieferem Feld verschoben ist.

Im CI-MS-Spektrum findet sich kein Mutterionensignal. Den Basispeak stellt das durch Abspaltung eines PBC-Liganden entstandene Fragment [**81**-PBC] bei $m/z = 452.0$ dar.

Das IR-Spektrum von **81** zeigt die Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1636 cm^{-1} und zwei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1280 und 1259 cm^{-1} . Somit ergibt sich eine mittlere (als Bezugswert für die Bildung der Differenz wird der Mittelwert der beiden symmetrischen C–O-Valenzschwingungen herangezogen) Differenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingung von $\approx 366\text{ cm}^{-1}$, was im Bereich für einzähnig koordinierende Carboxylatliganden liegt.

3.3.7 Synthese und Charakterisierung von CpTi(INA)₃ (82)

Um einen Baustein mit drei möglichen Koordinationsstellen zur weiteren Komplexierung von Übergangsmetallen zu erhalten, fiel das Augenmerk auf das Strukturmotiv CpTi(Carboxylat)₃. So gelang es der Arbeitsgruppe Royo^[140, 133] ausgehend von Cp*TiMe₃ und drei Äquivalenten Benzoesäure (Reaktionsschema in Abbildung 3-43, **A**) die erste Einkristallstrukturanalyse an einer Verbindung dieses Typs durchzuführen.

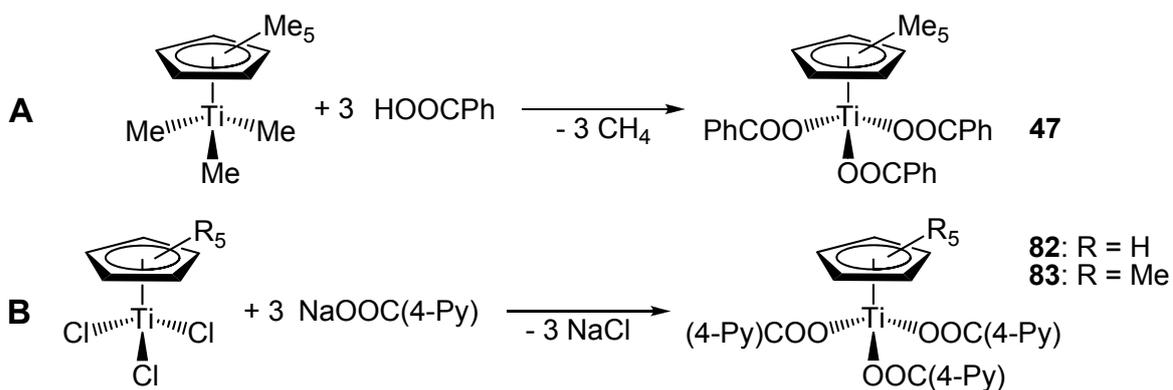


Abbildung 3-43: Reaktionsschemata zur Herstellung von Cyclopentadienyltitantris(carboxylat)komplexen; **A:** Von *Royo* beschriebene Synthese von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{BA})_3$ (**45**) unter Methanabspaltung, **B:** entwickelte Synthese unter NaCl -Abspaltung zur Herstellung von **82** und **83**.

Bei der Synthese eines Komplexes dieses Typs wurde die Reaktion ausgehend von CpTiCl_3 und drei Äquivalenten Natriumisonicotinat in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Das Reaktionsschema ist in **Abbildung 3-43 B** dargestellt. Nach 24 Stunden Rühren wurde zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels konnte $\text{CpTi}(\text{INA})_3$ (**82**) als hell gelber Feststoff in Ausbeuten von 56 % erhalten werden. Durch langsames Verdampfen einer Lösung von **82** in THF/Benzol 1:1 konnten geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur von **82** ist in **Abbildung 3-44** dargestellt.

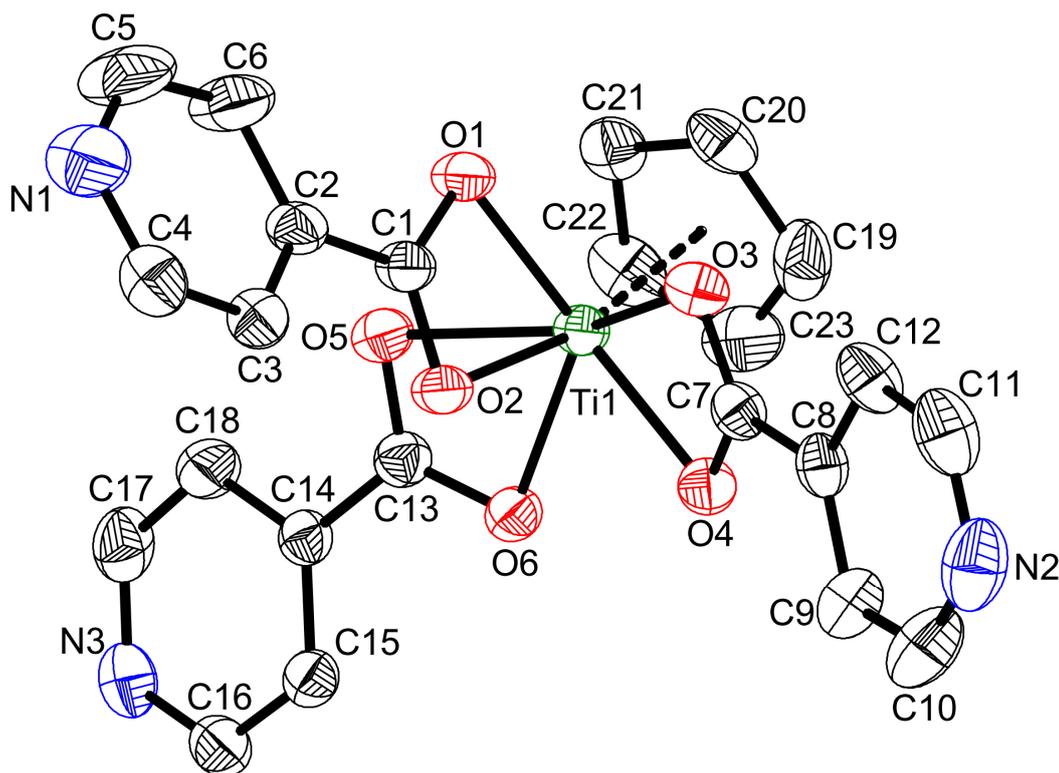


Abbildung 3-44: Molekülstruktur von **82** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 2.1069(15), Ti(1)-O(2) 2.1314(14), Ti(1)-O(3) 2.1932(16), Ti(1)-O(4) 2.1341(15), Ti(1)-O(5) 2.1942(16), Ti(1)-O(6) 2.1197(15), Ti(1)-Ct(1) 2.055, O(1)-C(1) 1.271(2), O(2)-C(1) 1.261(3), O(3)-C(7) 1.261(3), O(4)-C(7) 1.270(3), O(5)-C(13) 1.262(3), O(6)-C(13) 1.269(3), O(1)-Ti(1)-O(6) 128.72(6), O(1)-Ti(1)-O(2) 61.74(6), O(6)-Ti(1)-O(2) 83.23(6), O(1)-Ti(1)-O(4) 129.59(6), O(6)-Ti(1)-O(4) 75.09(6), O(2)-Ti(1)-O(4) 82.61(6), O(1)-Ti(1)-O(3) 76.74(6), O(6)-Ti(1)-O(3) 132.35(6), O(2)-Ti(1)-O(3) 76.24(6), O(4)-Ti(1)-O(3) 60.07(6), O(1)-Ti(1)-O(5) 75.64(6), O(6)-Ti(1)-O(5) 60.21(6), Ct(1) = Schwerpunkt C(19)-C(23).

Komplex **82** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit 18 Molekülen in der Elementarzelle. Jedem Molekül **82** können dabei 1/6 Moleküle Benzol zugeordnet werden. Wie bei den literaturbekannten Molekülstrukturen^[133, 185] dieses Typs ist das Titanzentrum verzerrt pentagonal bipyramidal von den drei Carboxylatliganden umgeben. Zwei Ausschnitte aus der Molekülstruktur sind in Abbildung 3-45 gezeigt. In der Seitenansicht kann man erkennen, dass sich das Titanzentrum leicht oberhalb der Fünfringebene befindet. Die Ti-O-Bindungslängen variieren dabei von 2.107(2) Å (Ti1-O1) bis 2.194(2) Å (Ti1-O5). Die Ti1-O2-Bindung, also die der dem Cyclopentadienylliganden transständigen Ti-O-Bindung, beträgt dabei 2.131(1) Å und liegt bei den

vorliegenden Ti–O-Bindungen im mittleren Bereich. Der Centroid des Cyclopentadienylliganden hat einen Abstand von 2.055 Å zum Titanzentrum.

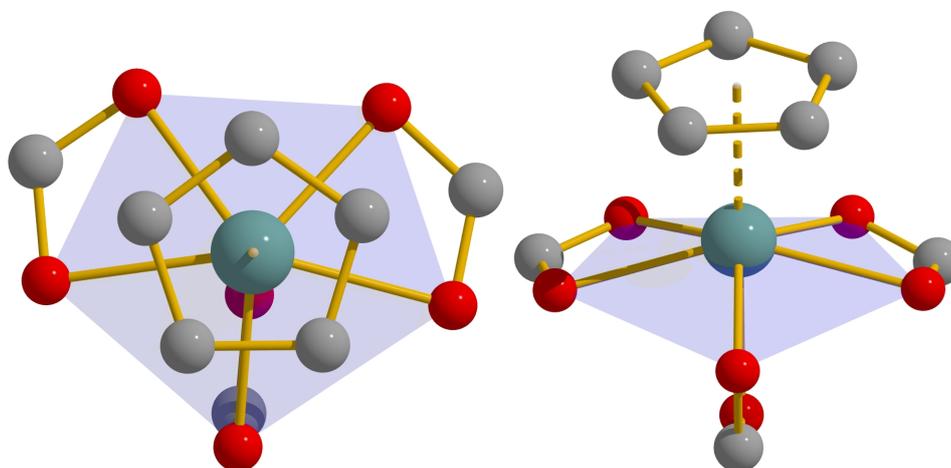


Abbildung 3-45: Ausschnitte aus der Molekülstruktur von **82**. Sicht entlang der Centroid-Titan-Achse. Die Pyridylreste wurden der Übersicht halber entfernt. Aufsicht auf die Fünfringebene links, Seitenansicht rechts.

Das Stickstoffatom des Isonicotinatliganden, welcher das axial koordinierende Sauerstoffatom beinhaltet, besitzt mit 6.743 Å einen im Vergleich zu den beiden äquatorial koordinierenden Carboxylatliganden mit 6.798 Å (Ti1-N2) beziehungsweise 6.792 Å (Ti1-N3) kürzeren Abstand zum Titanzentrum. Die Winkel die die beiden äquatorial gebundenen Isonicotinate über das Titanzentrum mit dem axial/äquatorial gebundenen Isonicotinat aufspannen sind mit 88.6° (Winkel N1-Ti1-N2) und 92.7° (Winkel N1-Ti1-N3) nahezu rechwinklig. Der Winkel der beiden äquatorial gebundenen Carboxylatliganden beträgt 128.7° (Winkel N2-Ti1-N3). Spannt man durch die drei Stickstoffatome der drei Carboxylatliganden eine Ebene auf, gezeigt in Abbildung 3-46, bilden die Stickstoffatome ein Dreieck mit Seitenlängen von 9.46, 9.79 und 12.25 Å. Dies stellt in Hinblick auf eine folgende Verknüpfung an diesen Atomen zum Aufbau makromolekularer Strukturen einen interessanten dreidimensionalen Baustein dar, zumal sich der übrige Teil des Moleküls **82** lediglich auf einer Seite dieser aufgespannten Ebene befindet.

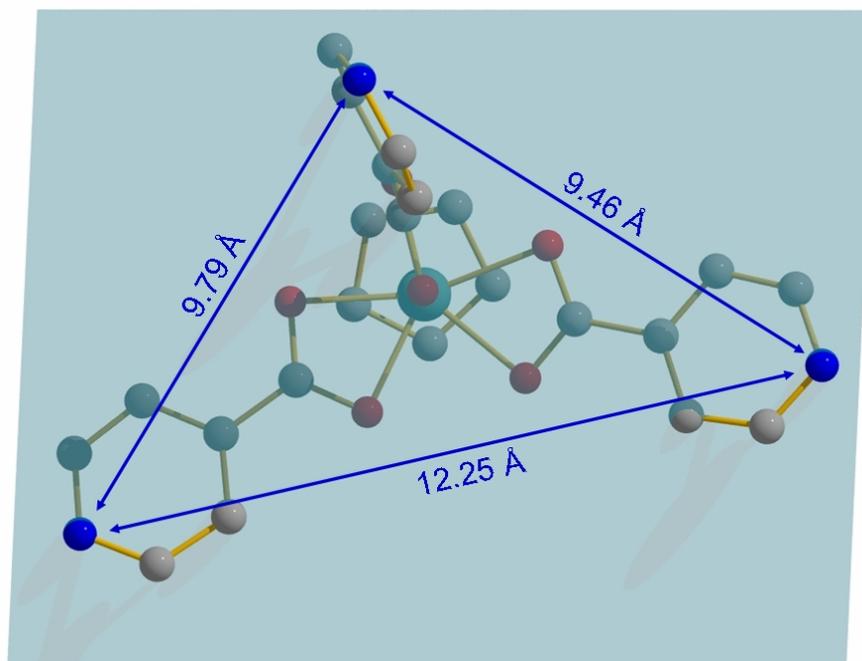


Abbildung 3-46: Gespannte Ebene durch die drei Stickstoffatome von **82** und deren Abstände zueinander.

Wie für Verbindungen mit der Koordinationszahl 7 typisch, zeigt **82** in Lösung ein dynamisches Verhalten. So zeigt das 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **82** (Abbildung 3-47) bei 305 K nur Signale für äquivalente Isonicotinatliganden.

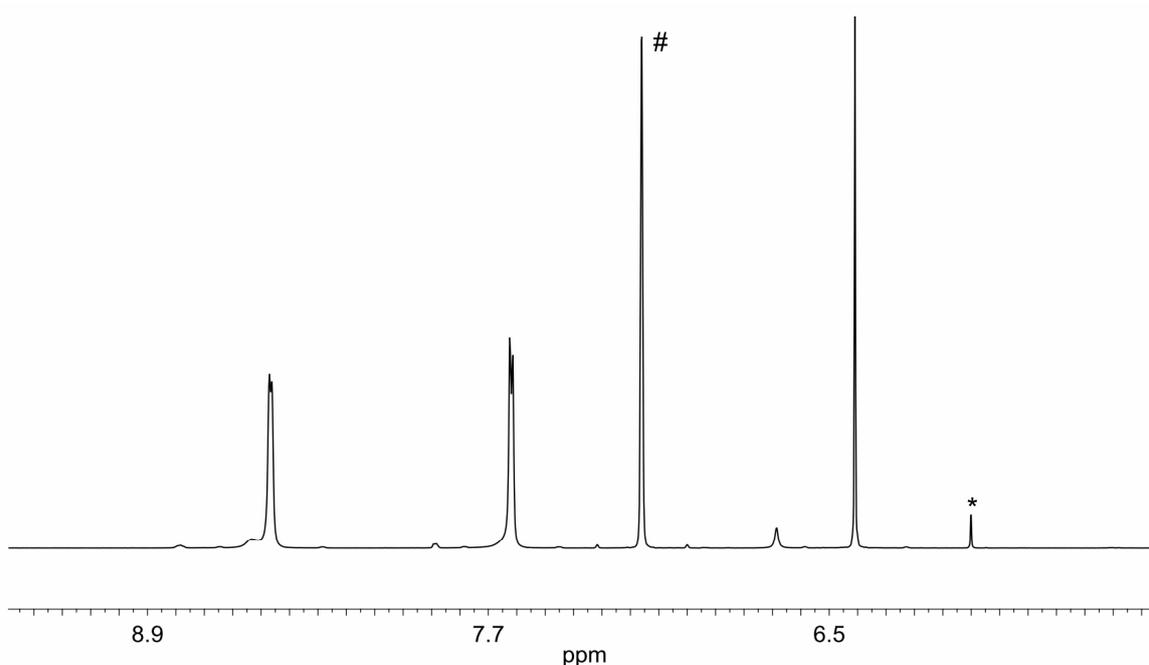


Abbildung 3-47: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz) von **82** in C_6D_6 bei 305 K; # Benzol, * Verunreinigungen.

Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen zeigen eine Verschiebung von $\delta = 6.41$ ppm. Diese sind im Vergleich zum eingesetzten CpTiCl_3 ($\delta = 5.96$ ppm) tieffeldverschoben. Die Resonanzen der Pyridylprotonen liegen bei $\delta = 7.62$ und 8.47 ppm und zeigen eine Kopplung von 4.5 Hz. Im Vergleich zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**72**) (7.77 und 8.66 ppm) sind die Signale hochfeldverschoben und die Kopplung zwischen den Pyridylprotonen ist geringer (4.7 Hz bei **72**). Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgte über C-H-COSY-Spektren. Die Resonanz des Cyclopentadienylliganden liegt bei $\delta = 124.5$ ppm. Das Signal der Carboxylatkohlenstoffatome liegt bei 181.9 ppm und das tertiäre Kohlenstoffatom weist eine Verschiebung von $\delta = 137.6$ ppm auf. Die Resonanzen der zu den Stickstoffatomen α -ständigen Kohlenstoffatome sind bei $\delta = 151.4$ ppm und die β -ständigen bei $\delta = 122.6$ ppm zu erkennen.

Um einen genaueren Einblick in das fluktuierende Verhalten von **82** zu bekommen, wurde ein Tieftemperatur-NMR-Experiment durchgeführt. Komplex **82** wurde dabei in deuteriertem Toluol gelöst und es wurden ^1H -NMR-Spektren bei 305 K, und in 10° Schritten von 273 K bis 203 K aufgenommen, die hintereinandergelegt in den relevanten Bereichen in Abbildung 3-48 gezeigt sind.

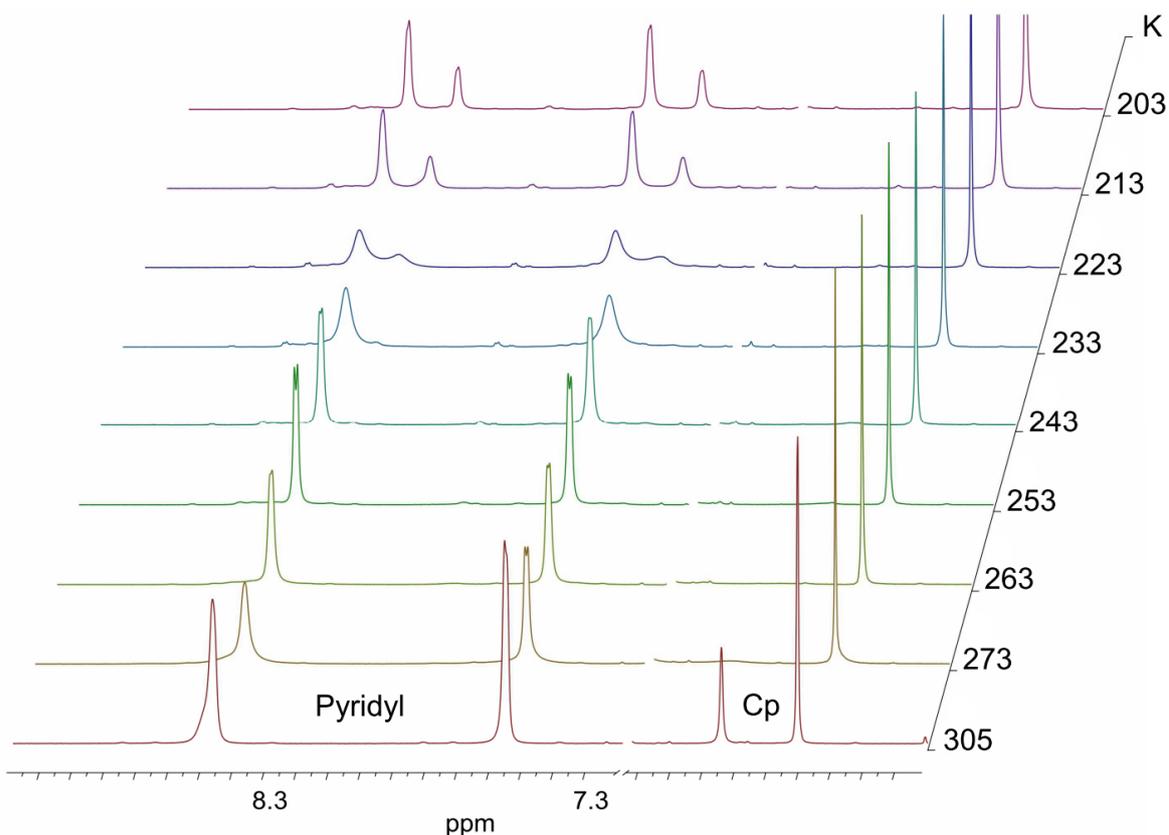


Abbildung 3-48: Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **82** in Toluol-d_8 bei 305 K, und von 273 K bis 203 K in 10° Schritten; die Restprotonensignale des Lösungsmittels wurden der Übersicht halber herausgeschnitten.

Es zeigt sich, dass eine Signalverbreiterung der beiden Resonanzen der zwei unterschiedlichen Protonen der Isonicotinatliganden ab $T = 233$ K beginnt und bereits bei 213 K jeweils zwei getrennte Resonanzen in einem Verhältnis von 2:1 nebeneinander vorliegen. Somit lässt sich die Rotation der Isonicotinatliganden zwischen den beiden äquatorialen und der einen axialen Position ab einer Temperatur von etwa 213 K (-60°C) einfrieren. Unterhalb dieser Temperatur findet sich demnach die sich aus der Einkristallstrukturanalyse ersichtliche Koordinationsumgebung mit zwei koordinativ unterscheidbaren Isonicotinatliganden am Titanzentrum wieder.

Bei der Betrachtung dieses Experimentes wurde zudem eine zweite Beobachtung gemacht. Bei einer Temperatur von 305 K befindet sich ein bei tieferen Temperaturen verschwindendes Signal bei 6.66 ppm im Spektrum, von dem zunächst von einer Verunreinigung ausgegangen werden könnte. Integriert man

nun jeweils die beiden Signale der Isonicotinatprotonen und setzt diese gleich großen Integrale auf 6, so besitzt das Signal der Cyclopentadienylprotonen bei einer Temperatur von 305 K lediglich ein Integral von 3.5. Bei tieferen Temperaturen (bis 243 K) besitzt dieses Signal ein Integral von 5. Wird nun das Signal bei 6.66 ppm (305 K) integriert, kommt diesem ein Integral von 1.5 zu, was mit dem eigentlichen Cyclopentadienylsignal zusammen addiert 5 ergibt. Demnach muss auch das Signal bei 6.66 ppm (305 K) den Cyclopentadienylprotonen zugeschrieben werden und es muss folglich zwei koordinativ unterschiedliche Formen von **82** geben. Diese müssen in der Art unterschiedlich sein, dass sich die koordinative Änderung in erster Linie auf den Cyclopentadienylliganden auswirkt, da bei den Resonanzen der Isonicotinatliganden keine Änderung zu erkennen ist. Um zu sehen, ob sich das Verhältnis der zwei Cyclopentadienylsignale zueinander mit höheren Temperaturen ändert, wurden zusätzlich von der gleichen Probe ¹H-NMR-Spektren bei 315, 325 und 335 K aufgenommen, die in Abbildung 3-49 hintereinander, zusammen mit dem Spektrum bei 305 K, in den relevanten ppm-Bereichen dargestellt sind.

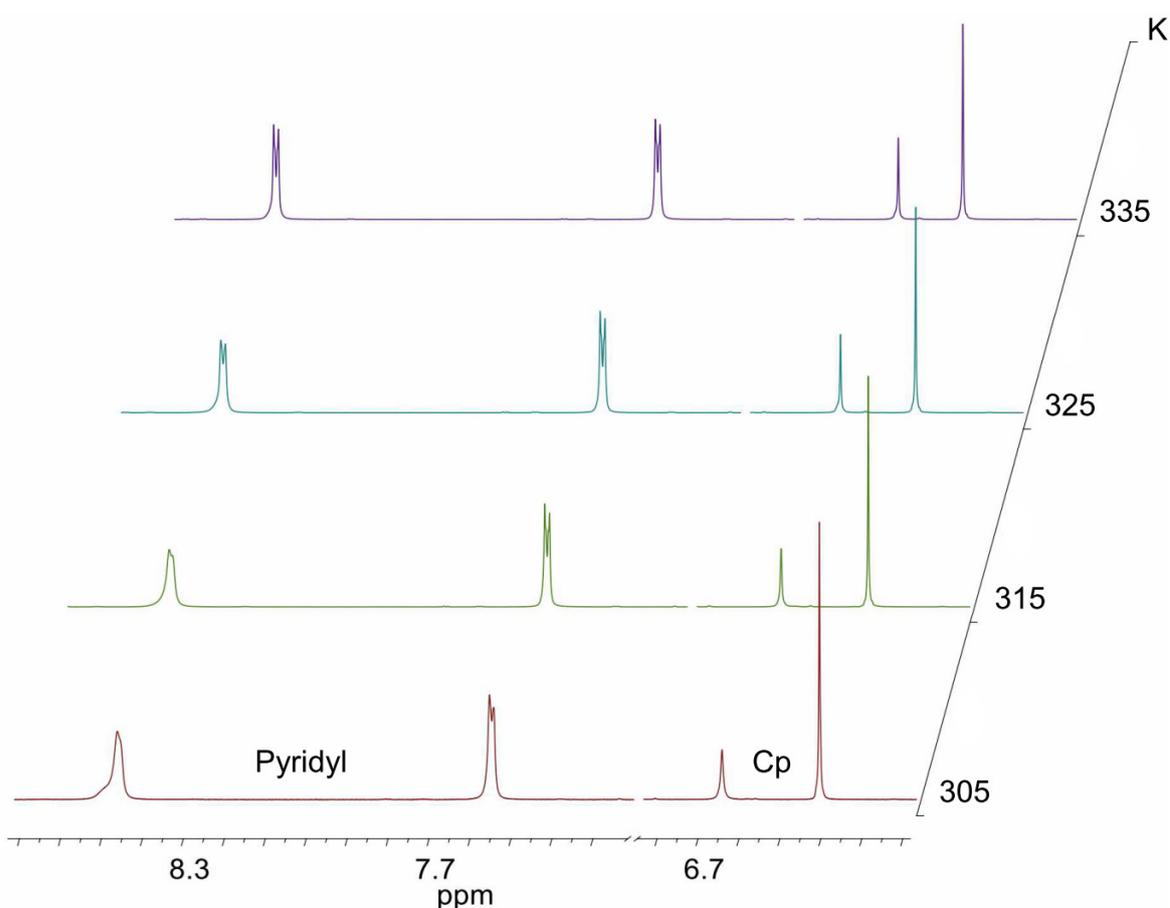


Abbildung 3-49: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren (500 MHz) von **82** in Toluol-d₈ von 305 K bis 335 K in 10° Schritten; die Restprotonensignale des Lösungsmittels wurden der Übersicht halber herausgeschnitten.

Es ist zu erkennen, dass sich das Verhältnis der beiden Cyclopentadienylsignale leicht, aber nicht signifikant verändert. In Zahlen ausgedrückt bewirkte die Erhöhung von 305 auf 335 K eine Änderung des Verhältnisses von 3.5:1.5 zu 3.3:1.7. Das bei 305 K recht breite Signal bei 6.66 ppm wird durch die Temperaturerhöhung in erster Linie schmaler, jedoch scheint sich in dem Temperaturbereich ein festes Verhältnis zwischen den beiden Cyclopentadienylsignalen einzustellen. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass es sich bei der Rotation der Isonicotinatliganden bei tiefen Temperaturen um eine analoge Pseudo-Berry-Rotation handelt, die normalerweise bei trigonal-bipyramidalen Komplexen vorkommt. So bleiben die drei Liganden unter Erhaltung eines 18-Valenzelektronenkomplexes alle zweizählig an das Titanzentrum gebunden und die Rotation verläuft über eine hexagonal-pyramidale Anordnung als Übergangszustand (Abbildung 3-50). Ob die Carboxylatliganden im

Übergangszustand weiter zweizählig gebunden bleiben, oder ob dieser Prozess über einen trigonal-pyramidalen Zustand und einer damit verbundenen Erniedrigung der Koordinationszahl einhergeht, kann nicht geklärt werden. Bei höheren Temperaturen und damit verbundener steigender Rotation wechselt die Koordinationsumgebung am Titan in der Form, dass die drei Isonicotinatliganden einzählig an das Titan gebunden sind. Dies würde die drei Isonicotinatliganden äquivalent werden lassen und durch den Elektronenmangel am Titan würde zusätzlich Elektronendichte des Cyclopentadienylliganden auf das Titan übertragen, was die Tieffeldverschiebung der Protonenresonanzen des Cyclopentadienylliganden erklärt. Da dies jedoch in Konkurrenz mit dem 18-Valenzelektronenkomplex steht, stellt sich in dem gemessenen Temperaturbereich ein Gleichgewicht dieser beiden Formen ein.

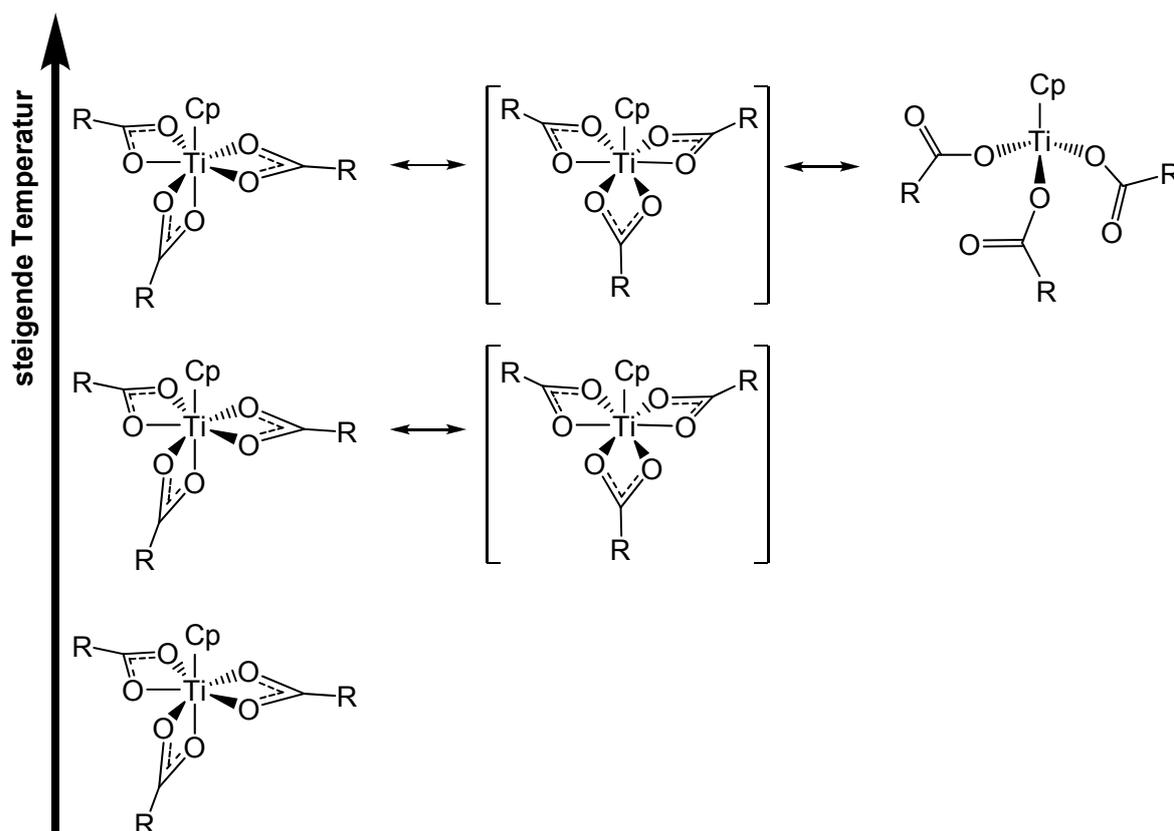


Abbildung 3-50: Temperaturabhängiges Verhalten von **82** und mögliche Erklärung zweier auftretender Cyclopentadienylresonanzen im $^1\text{H-NMR}$ bei hohen Temperaturen; R = 4-Pyridyl.

Eine Betrachtung des IR-Spektrums bestätigt das Vorliegen zweier unterschiedlich gebundener Carboxylatliganden. Sind in dem Fall von **82** die asymmetrischen C–O-Valenzschwingungen auch nicht sehr intensiv, so weist eine Bande bei 1643 cm^{-1} und das Auftreten dreier Banden bei 1321 , 1280 und 1257 cm^{-1} auf das Vorliegen eines einzähnig gebundenen Carboxylatliganden hin. Zudem zeigt das IR-Spektrum eine mittelstarke Bande bei 1541 cm^{-1} und eine starke Bande bei 1404 cm^{-1} , was den asymmetrischen und symmetrischen C–O-Valenzschwingungen der zweizähnig gebundenen Isonicotinatliganden entspricht und mit $\Delta\nu = 137\text{ cm}^{-1}$ im Bereich der in der Literatur bekannten Komplexe dieses Typs liegt.^[133]

Im CI-MS-Spektrum findet sich kein Mutterionensignal. Zudem scheint **82** unter den Bedingungen stark zu fragmentieren, da neben dem Signal von abgespaltenen Isonicotinatliganden auch abgespaltene Pyridylfragmente in hoher Intensität vorhanden sind. Das höchste dem Komplex **82** zuzuordnende Signal stellt das durch Abspaltung eines INA-Liganden entstandene Fragment [**82**-INA] bei $m/z = 357.0$ dar.

Es lässt sich feststellen, dass **82** sowohl in Lösung als auch im Festkörper ein komplexes Verhalten zeigt. Dies macht eine temperaturabhängige IR-Messung zur genauen Klärung der postulierten tetraedischen Form notwendig.

3.3.8 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})_3$ (**83**)

Die Synthese von **83** wurde analog der Synthese von **82**, beschrieben unter Kapitel 3.3.7 (Abbildung 3-46), ausgehend von Cp^*TiCl_3 (**84**) und drei Äquivalenten Natriumisonicotinat durchgeführt. Es konnte **83** in bis zu 66 %igen Ausbeuten als hell orangefarbener Feststoff erhalten. Einkristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten mit gängigen Methoden der Kristallisation nicht erhalten werden. Da es sich bei **83** als substituierte Form von **82** um eine Titan(IV)verbindung handelt, konnte die Analyse mittels NMR-Spektroskopie erfolgen. Das $500\text{ MHz }^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **83** in deuteriertem Benzol ist in Abbildung 3-51 dargestellt.

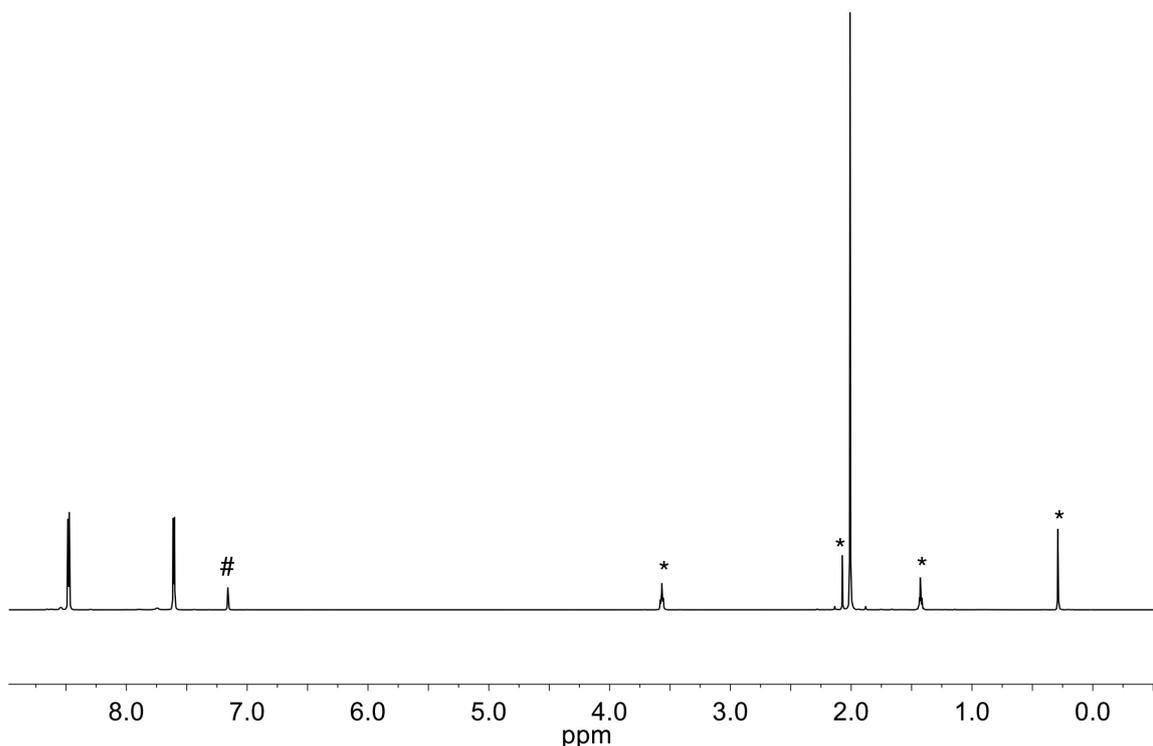


Abbildung 3-51: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz) von **83** bei 305 K in Benzol- d_6 ; # Benzol, * Verunreinigungen / nicht vollständig abgezogenes THF.

Die Protonen des Pentamethylcyclopentadienylringes zeigen eine Verschiebung bei $\delta = 2.01$ und sind im Vergleich zum eingesetzten Cp^*TiCl_3 ($\delta = 1.89$ ppm) leicht zu tieferem Feld verschoben. Die Protonensignale der Pyridylreste zeigen Verschiebungen von $\delta = 7.61$ und 8.48 ppm.

Das Infrarotspektrum von **83** zeigt die für diesen Bindungsmodus typischen asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen bei 1527 beziehungsweise 1436 cm^{-1} . Dies weist auf einen zweizähnigen Bindungsmodus hin. Anders als bei Verbindung **82** finden sich im IR-Spektrum bei Raumtemperatur keine Hinweise auf einzähnig gebundene Isonicotinatliganden.

Anders als bei der unter CI-MS-Bedingungen stark fragmentierenden Verbindung **82**, findet sich im CI-MS-Spektrum von **83** ein Molekülionensignal bei $m/z = 549.0$ mit geringer Intensität. Wesentlich intensiver stellt sich das durch Abspaltung eines Isonicotinats und eines zusätzlichen Wasserstoffatoms gebildete Fragment bei $m/z = 426.0$ dar. Das Basissignal in dem Spektrum bildet das Fragment des Cyclopentadienylliganden bei $m/z = 135.1$ und auch das durch diese Abspaltung

entstandene Fragment ist bei $m/z = 414.9$ vorhanden. Insgesamt lässt sich also feststellen, dass **83** unter CI-MS-Bedingungen wesentlich definierter fragmentiert als die analoge Cyclopentadienylverbindung **82**.

3.3.9 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{PBA})_3$ (**85**)

Analog der unter Kapitel 3.4.6 beschriebenen Synthese wurden Cp^*TiCl_3 und drei Äquivalente NaPBA (**73**) in THF über Nacht gerührt (Abbildung 3-52).

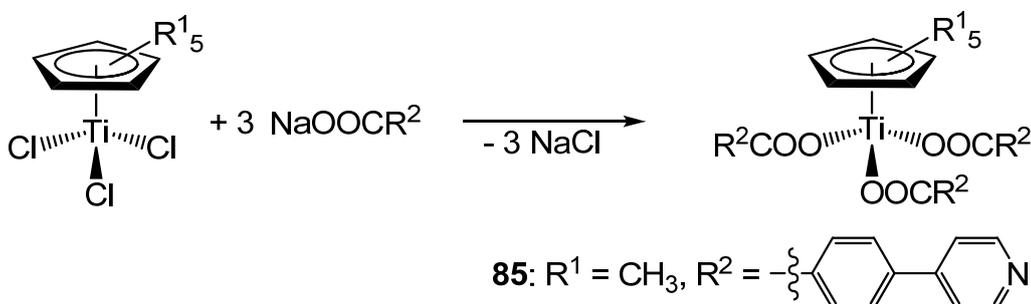


Abbildung 3-52: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**85**).

Es wurde zur Trockne eingeeengt, mit Benzol aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels konnte $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{PBA})_3$ (**85**) als blass orangefarbenes Pulver erhalten werden. Die Bildung von **85** wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Abbildung 3-53 zeigt das 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **85**. Die Signalzuordnung erfolgte durch die Auswertung von H-H-COSYSpektren.

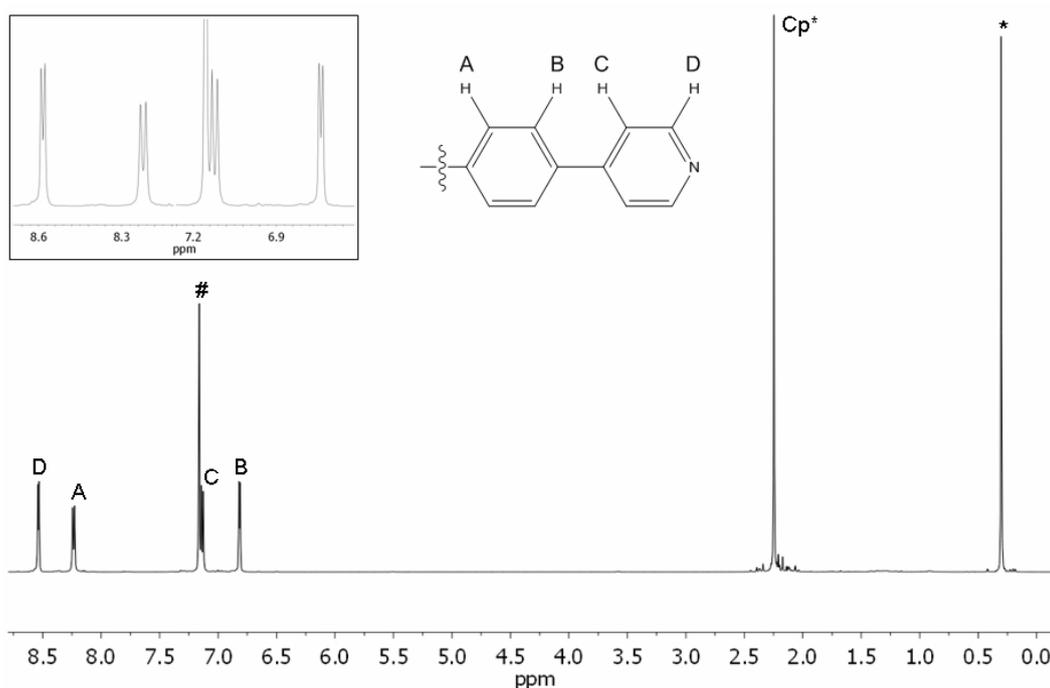


Abbildung 3-53: ¹H NMR-Spektrum (500 MHz) von **85** bei 295 K in Benzol-d₆; # Benzol, * Verunreinigungen; Inset: Vergrößerung der Protonenresonanzen der Carboxylatliganden.

Die Protonen des Pentamethylcyclopentadienylliganden zeigen einen Peak bei $\delta = 2.25$ ppm, welcher im Vergleich zu Verbindung **83** tieffeldverschoben ist. Die Carboxylatliganden geben vier Signale (Dubletts) bei Verschiebungen von $\delta = 6.82$ (B), 7.14 (C), 8.23 (A) und 8.54 (D) ppm. Die Protonen A und B koppeln mit einer Kopplungskonstante von 5.6 Hz, die Protonen C und D mit 8.1 Hz. Das 124 MHz ¹³C-NMR-Spektrum ist in Abbildung 3-54 gezeigt.

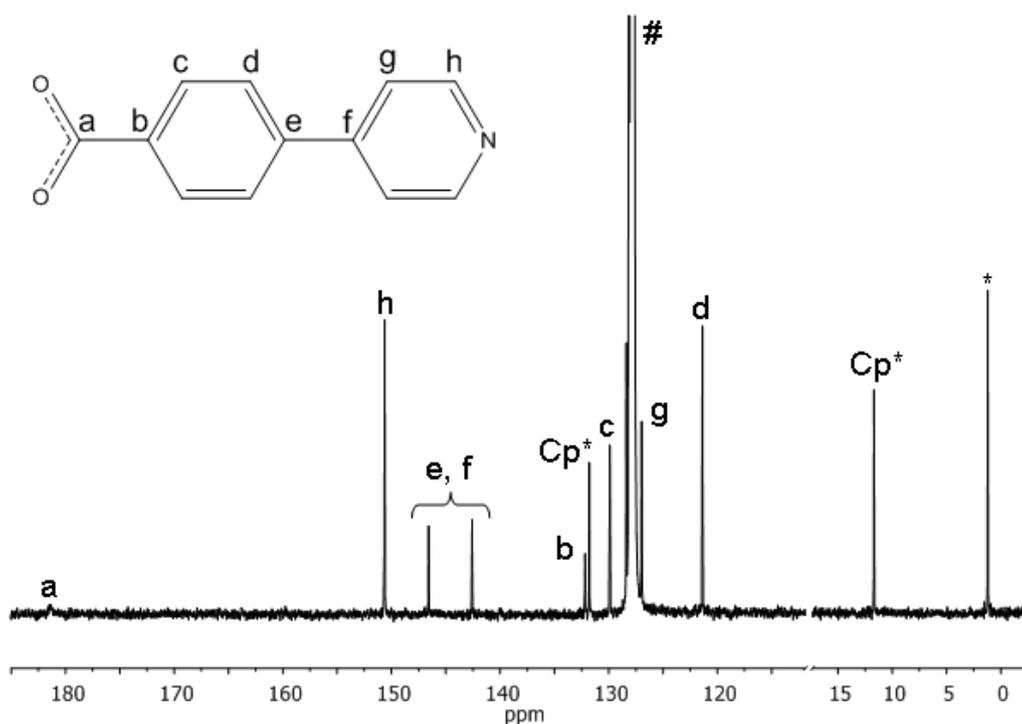


Abbildung 3-54: 126 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum von **85** bei 305 K in Benzol- d_6 ; # Benzol, * Verunreinigungen.

Die zwei Signale des Pentamethylcyclopentadienylliganden sind bei Verschiebungen von $\delta = 11.70$ (CH_3) und 131.80 ppm zu erkennen. Die tertiären Kohlenstoffatome (c, d, g, h) der Carboxylatliganden zeigen Resonanzen bei $\delta = 121.38$ (d), 126.98 (g), 129.91 (c) und 150.64 (h) ppm. Die Signale der aromatischen quartären Kohlenstoffatome (b, e, f) liegen bei $\delta = 132.18$ (b) und 142.58, 146.58 (e, f) ppm. Das Kohlenstoffatom der Carboxylatgruppe ist schwach bei $\delta = 181.40$ ppm zu erkennen. Im Vergleich zu **83** lässt sich feststellen, dass die Signale der Pentamethylcyclopentadienylliganden in **85** leicht zu höherem Feld verschoben sind.

Das IR-Spektrum zeigt die für den zweizähligen Bindungsmodus von Carboxylatliganden üblichen C–O-Valenzschwingungen bei 1591 cm^{-1} (asymmetrisch) und 1435 cm^{-1} (symmetrisch), woraus eine Differenz von $\Delta\nu = 156\text{ cm}^{-1}$ resultiert. Wie bei der analogen Verbindung **83** gibt die Auswertung des IR-Spektrums keinen Hinweis auf einzählige gebundene Carboxylatliganden, so wie bei der unsubstituierten Form **82** beobachtet.

Im CI-MS-Spektrum ist kein Mutterionensignal zu finden. Das sonst bei Cyclopentadienyltitantris(carboxylat)verbindungen gefundene Fragment, welches durch Abspaltung eines Carboxylatliganden entsteht, findet sich auch nicht. Als Fragment, welches auf die Verbindung **85** hinweist, ist bei $m/z = 381.2$ [**85**-2PBA] zu finden. Ebenso wie bei **82** findet hier eine starke Fragmentierung statt, so dass die Fragmente [Cp*], [Cp*H+H] und [HPBA+H] im Massenspektrum dominieren.

3.4 Umsetzungen von Bis(pentafulven)titankomplexen mit aromatischen Carbonsäuren

Im Arbeitskreis *Beckhaus* sind Bis(pentafulven)komplexe des Titans und analoge benzannelierte Derivate synthetisiert worden.^[186] Als interessant stellte sich hierbei das Reaktionsverhalten der Pentafulvenliganden in der Koordinationssphäre des Titans heraus. Das in den freien Pentafulvenen elektrophile exocyclische Kohlenstoffatom (C_{exo}) reagiert in den Fulvenkomplexen nukleophil. So gelang es *Janssen* diese Bis(pentafulven)titankomplexe mit Aminen unter Protonierung der C_{exo} -Atome zu Bisamidtitankomplexen umzusetzen.^[23] Das Reaktionsverhalten der Bis(pentafulven)titankomplexe gegenüber Carbonsäuren sollte in dieser Arbeit untersucht werden. Die verwendeten Bis(pentafulven)titankomplexe sind in Abbildung 3-55 dargestellt.

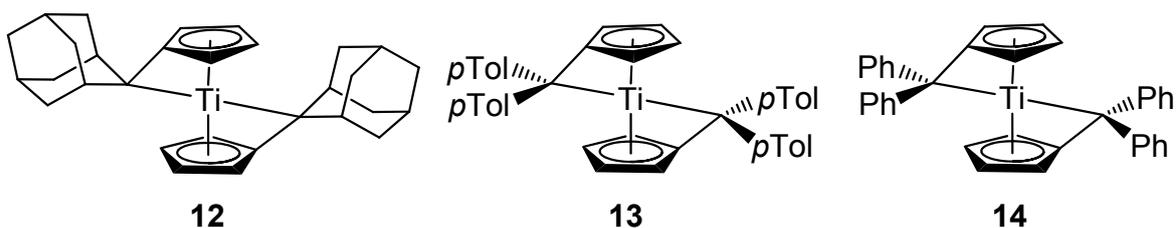


Abbildung 3-55: Eingesetzte Bis(pentafulven)titankomplexe: 12, 13, 14.

3.4.1 Synthese und Charakterisierung von $(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{BA})_2$ (86)

Bis($\eta^5:\eta^1$ -adamantylidenpentafulven)titan **12** wurde unter Rühren in THF mit zwei Äquivalenten Benzoesäure versetzt (Abbildung 3-56). Auch hierbei musste, analog der Synthese von bereits beschriebenen Titanocenbis(carboxylat)komplexen, darauf geachtet werden, dass die Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt wird.

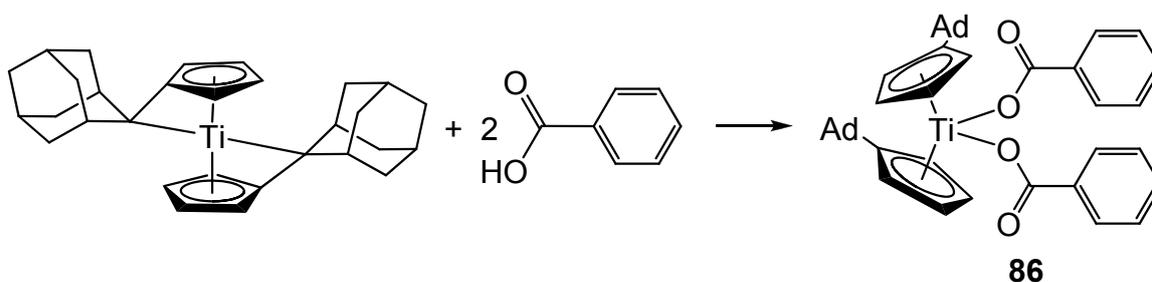


Abbildung 3-56: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**86**).

Während des 24-stündigen Rührens veränderte sich die anfangs stark dunkelgrüne Suspension zu einer orangefarbenen Lösung. Diese wurde trockengezogen und nach anschließendem Waschen mit *n*-Hexan wurde (AdCp)₂Ti(BA)₂ (**86**) als orangefarbener Feststoff in 20 %iger Ausbeute erhalten. Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einem Diffusionsansatz erhalten werden, indem **86** in THF gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet wurde. Die Molekülstruktur von **86** ist in Abbildung 3-57 gezeigt.

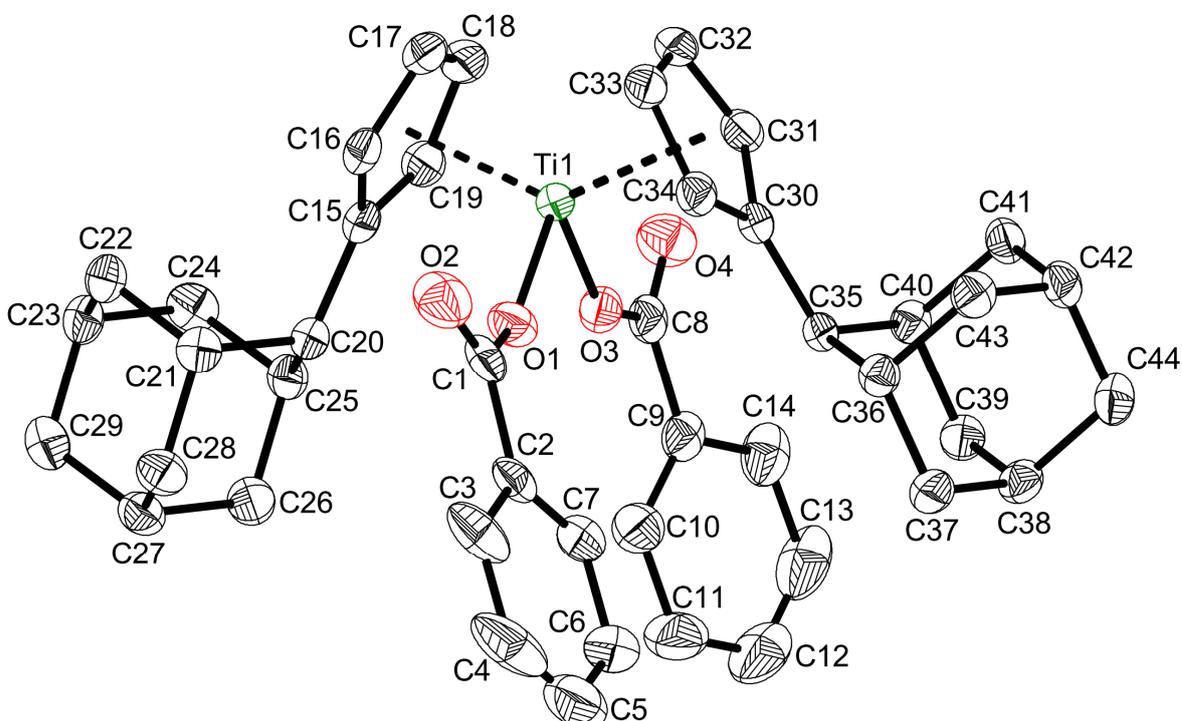


Abbildung 3-57: Molekülstruktur von **86** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 1.9368(18), Ti(1)-O(3) 1.9569(18), Ti(1)-Ct(1) 2.046, Ti(1)-Ct(2) 2.063, O(1)-C(1) 1.297(3), O(2)-C(1) 1.222(3), O(3)-C(8) 1.298(3), O(4)-C(8) 1.218(3), C(15)-C(20) 1.516(3), C(30)-C(35) 1.522(3), O(1)-Ti(1)-O(3) 90.88(8), Ct(1)-Ti(1)-Ct(2) 133.37, Ct(1) = Schwerpunkt C(15)-C(19), Ct(2) = Schwerpunkt C(30)-C(34).

Komplex **86** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen, davon zwei unabhängige, in der Elementarzelle. Da sich die Strukturparameter der unabhängigen Moleküle sehr ähneln, wird exemplarisch nur ein unabhängiges Molekül besprochen. Das Titanzentrum ist verzerrt tetragonal umgeben und die Carboxylatliganden koordinieren einzähnig an das Titan. Die Ti–O-Bindungslängen liegen bei 1.9368(18) Å (Ti1–O1) und 1.9569(17) Å (Ti1–O3) und liegen damit in dem Bereich der Bindungsabstände des unsubstituierten Komplexes **72**. Die C–O-Doppelbindungen liegen mit 1.222(3) Å (C1–O2) und 1.218(3) Å (C8–O4) in dem Bereich für C–O-Doppelbindungen für einzähnig koordinierende Carboxylatliganden. Die Ct–Ti-Bindungsabstände der Adamantyl-substituierten Cyclopentadienylliganden sind mit 2.046 Å (Ti1–Ct1) und 2.063 Å (Ti1–Ct2) im Vergleich zu Komplex **72** nur unwesentlich länger (~ 0.01 Å). Die $C_{\text{ipso}}-C_{\text{exo}}$ -Bindungen sind bedingt durch die Protonierung der C_{exo} -Atome und der Änderung der Bindungsordnung aufgeweitet und liegen mit 1.516(3) Å (C15–C20) und 1.522(3) Å (C30–C35) im Bereich typischer C–C-Einfachbindungen. Die Cyclopentadienylreste sind so gedreht, dass die Adamantylreste oberbeziehungsweise unterhalb zwischen den Carboxylatliganden stehen. Die Protonen an den C_{exo} -Atomen zeigen zur Ebene, die durch die beiden Carboxylatliganden aufgespannt wird. Dadurch befinden sich die sterisch anspruchsvollen Adamantylreste oberhalb der Cp-Ringe und sind somit am weitesten von der Carboxylatebene entfernt. Es ergibt sich ein Diederwinkel der C_{exo} -Atome mit den Centroiden der Cyclopentadienylliganden C20–Ct1–Ct2–C35 von 28.01° . Trotz der sterisch anspruchsvollen Reste beträgt der Winkel Ct1–Ti1–Ct2 = 134.5° und ist damit um ca. 3° größer als in der vergleichbaren unsubstituierten Verbindung **72**. Die beiden koordinierenden Sauerstoffatome der Carboxylatliganden spannen mit dem Titan einen Winkel von O1–Ti1–O3 = $91.15(7)^\circ$ auf, der damit im Vergleich zu **72** leicht vergrößert ist. Innerhalb der Moleküle im Kristall lassen sich zwei verschiedene Arten von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erkennen. Zum einen wechselwirkt das Proton am Kohlenstoff C42 mit dem Cyclopentadienylring eines zweiten Moleküls von **86**, was durch den geringen Abstand von 2.803 Å deutlich wird. Zum anderen kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den Carbonylsauerstoffatomen (O2, O4) und jeweils einem Proton eines

Cyclopentadienylringes benachbarter Moleküle mit einem intermolekularen Abstand von 2.400 Å und 2.486 Å.

Das 500 MHz ^1H NMR-Spektrum von **86** ist in Abbildung 3-58 gezeigt.

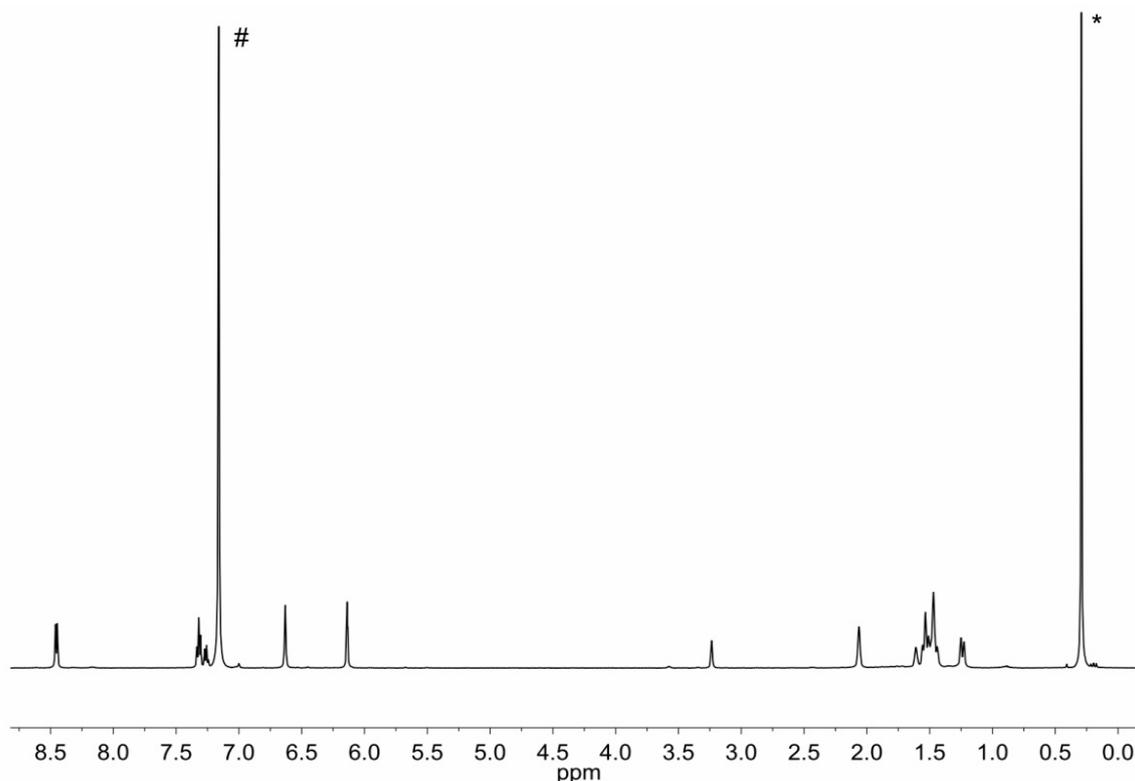


Abbildung 3-58: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz) von **86** bei 305 K in Benzol- d_6 ; # Benzol, * Verunreinigungen.

Die Protonen der Phenylringe zeigen Resonanzen bei 8.45 (*ortho*), 7.32 (*meta*), und 7.26 (*para*) ppm. Die Protonen des substituierten Cyclopentadienylringes zeigen Resonanzen bei 6.63 und 6.14 ppm. Das Signal der Resonanz des C_{exo} -Atoms befindet sich bei 3.24 ppm und die Resonanzen der Adamantylreste sind bei 2.06, 1.61-1.44 und 1.24 ppm zu erkennen.

Das IR-Spektrum zeigt analog zu der unsubstituierten Verbindung **72** eine Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1632 cm^{-1} und drei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1333 , 1312 und 1294 cm^{-1} . Dies zeigt durch $\Delta\nu \approx 320\text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen von einzählig gebundenen Carboxylatliganden an.

Wie bei allen Verbindungen des Typs $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{Carboxylat})_2$ findet sich im CI-MS-Spektrum von **86** kein Molekülionensignal. Jedoch stellt das durch Abspaltung eines Isonicotinatliganden gebildete Fragment $[\mathbf{86}\text{-INA}]$ bei $m/z = 567.7$ das Basissignal dar. Zudem lässt sich abgespaltenes $[\text{AdCp}]$ bei $m/z = 199$ detektieren.

3.4.2 Synthese und Charakterisierung von $(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**87**)

Da die Synthese von substituierten Titanocenbis(carboxylat)komplexen ausgehend von Bis(pentafulven)titanokomplexen mit der Synthese von **86** erfolgreich war, wurde die Synthese mit Isonicotinsäure durchgeführt. Die Reaktionsführung verlief dabei analog der Synthese von **86** (Abbildung 3-59).

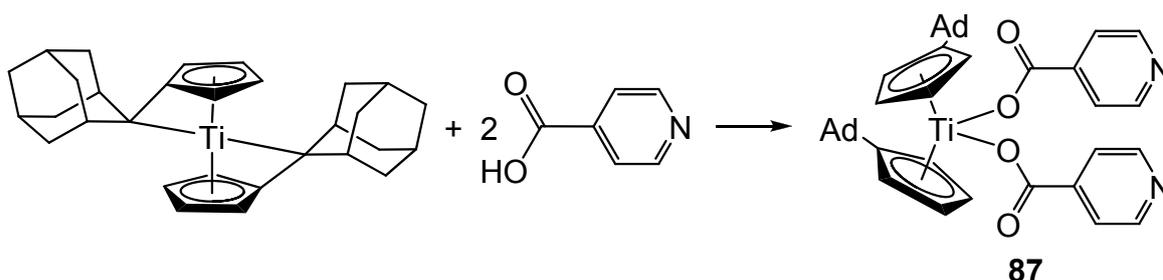


Abbildung 3-59: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**87**).

Der Komplex $(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**87**) konnte in 55 %iger Ausbeute als orangefarbenes Pulver erhalten werden. Ein Diffusionsansatz, bei dem **87** in THF gelöst und diese Lösung mit *n*-Hexan überschichtet wurde, lieferte orangefarbene Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **87** ist in Abbildung 3-60 gezeigt.

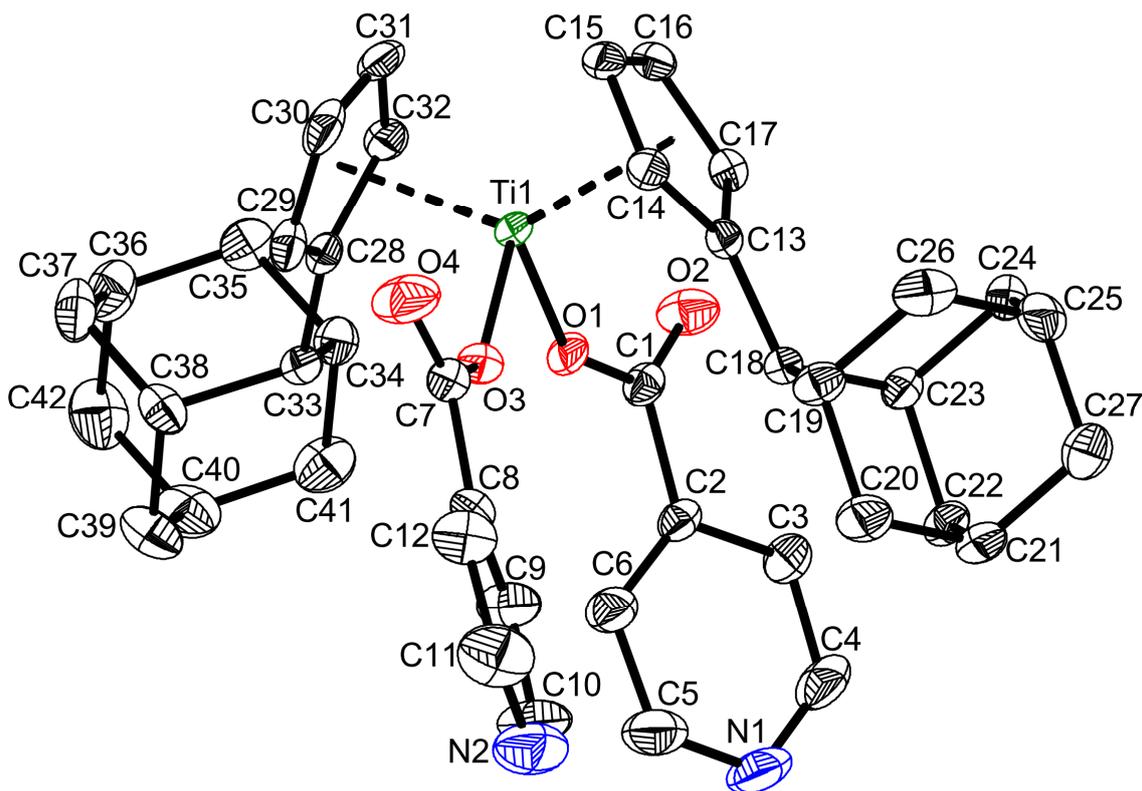


Abbildung 3-60: Molekülstruktur von **87** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 1.9491(12), Ti(1)-O(3) 1.9754(12), Ti(1)-Ct(1) 2.049, Ti(1)-Ct(2) 2.058, O(1)-C(1) 1.294(2), O(2)-C(1) 1.221(2), O(3)-C(7) 1.285(2), O(4)-C(7) 1.224(2), C(13)-C(18) 1.512(2), C(28)-C(33) 1.513(2), O(1)-Ti(1)-O(3) 90.66(5), Ct(1)-Ti(1)-Ct(2) 132.47, Ct(1) = Schwerpunkt C(13)-C(17), Ct(2) = Schwerpunkt C(28)-C(32).

Verbindung **87** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Jedem Molekül **87** kann dabei ein Lösungsmittelmolekül THF zugeordnet werden. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Carboxylatliganden koordinieren einzähnig ans Titanzentrum mit Ti–O-Bindungslängen von Ti1–O1 = 1.949(1) Å und Ti1–O3 1.975(1) Å und sind damit im Vergleich zur isotypen Verbindung **86** leicht verlängert (ca. 1-2 pm). Die C–O-Doppelbindungen liegen mit 1.221(2) (O2–C1) Å und 1.224(2) (O4–C7) Å im typischen Bereich für einzähnig koordinierende Carboxylatliganden. Die Centroide weisen eine Bindungslänge zum Titan von 2.049 Å (Ct1–Ti1) und 2.058 Å (Ct2–Ti1) auf. Die C_{ipso}–C_{exo}-Bindungen sind mit 1.512(2) Å (C13–C18) und 1.513(2) Å (C28–C33) in den für C–C-Einfachbindungen typischen Bereich verlängert. Wie bei Verbindung **86** sind die Cyclopentadienylreste so gedreht, dass die Adamantylreste ober- beziehungsweise unterhalb zwischen den

Carboxylatliganden stehen. Die Protonen an den C_{exo}-Atomen zeigen zur Ebene, die durch die beiden Carboxylatliganden aufgespannt wird. Im Gegensatz zu Verbindung **86** lässt sich hier eine O–H-Wechselwirkung zwischen H33 am C_{exo}-Atom C33 und dem Sauerstoffatom O1 mit einem Abstand von 2.504 Å erkennen, was eine leichte Verdrehung dieses substituierten Cyclopentadienylliganden zur Folge hat. So ergibt sich ein Diederwinkel der C_{exo}-Atome mit den Centroiden der Cyclopentadienylliganden C18-Ct1-Ct2-C33 von 35.45°, der damit um ca. 7.5° größer ist als bei Verbindung **86**. Der Ct1-Ti1-Ct2-Winkel beträgt 132.77° und ist damit etwas geringer als in der vergleichbaren Verbindung **86**. Ein Molekül **87** zeigt im Kristall intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den doppeltgebundenen Sauerstoffatomen und Wasserstoffatomen von benachbarten Cyclopentadienylprotonen. Die Abstände betragen dabei 2.457 Å (O2-H'16) und 2.347 Å (O4-H'15) und liegen damit unterhalb der Summe ihrer beiden *van-der-Waals*-Radien.

Das 500 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **87** ist in Abbildung 3-61 gezeigt. Es zeigt die beiden Resonanzen der Pyridylprotonen bei 8.81 und 7.99 ppm. Die Protonenresonanzen der Cyclopentadienylreste liegen bei 6.48 und 6.10 ppm und sind im Vergleich zu Adamantyl- bzw. (*p*-Tolyl)₂CH-substituierten Titanocenbis(amid)komplexen^[23] leicht tieffeldverschoben. Die Protonenresonanzen an den C_{exo}-Positionen liegen bei 3.05 ppm und somit im Vergleich den oben genannten Bis(amid)titankomplexen um ≈ 2.3 ppm hochfeldverschoben.

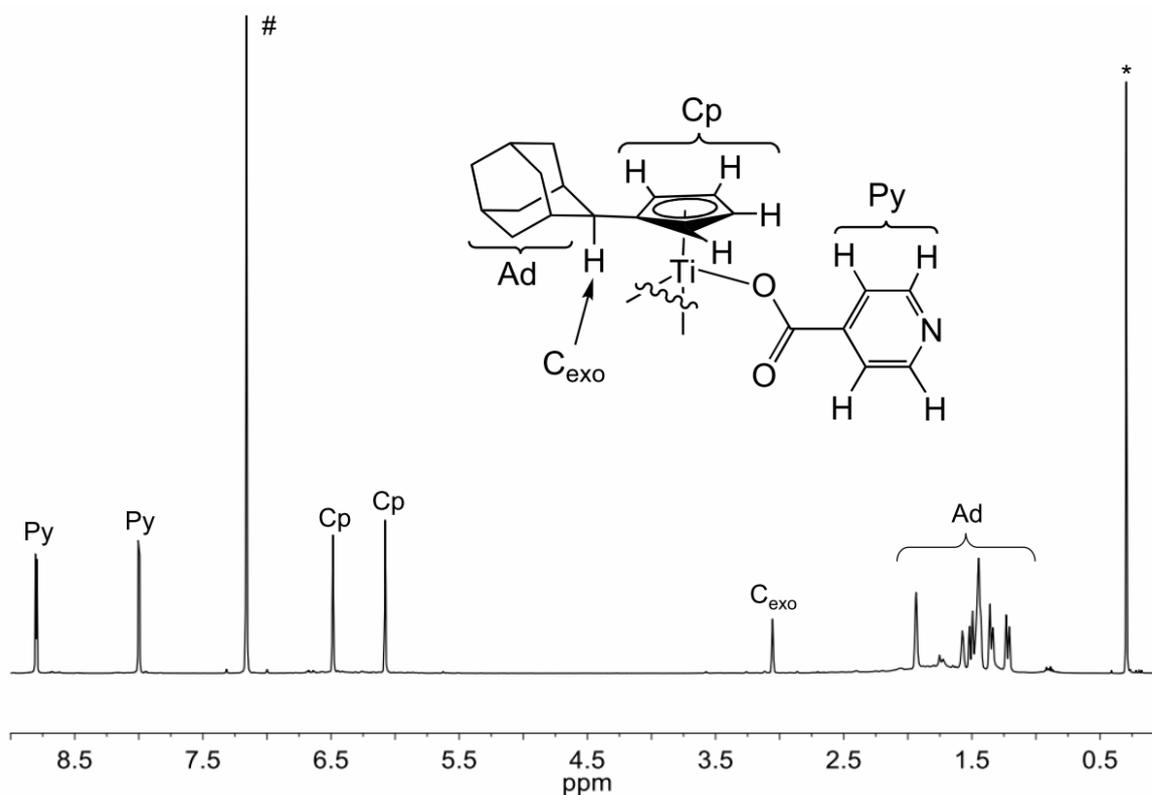


Abbildung 3-61: ¹H NMR-Spektrum (500 MHz) von **87** bei 305 K in Benzol-d₆; # Benzol, * Verunreinigungen.

Das IR-Spektrum zeigt analog zu der unsubstituierten Verbindung **87** eine Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1636 cm⁻¹ und drei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1342, 1321 und 1301 cm⁻¹. Dies zeigt durch $\Delta\nu \approx 335 \text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen von einzähnig gebundenen Carboxylatliganden.

Im CI-MS-Spektrum von **87** kann kein Molekülionensignal detektiert werden. Jedoch stellt das durch Abspaltung eines Isonicotinatliganden gebildete Fragment [**87**-INA] bei $m/z = 569.3$ das Basissignal dar. Zudem lässt sich abgespaltenes [AdCp] bei $m/z = 199$ detektieren.

3.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[(p\text{-Tol}_2\text{CH})\text{Cp}]_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**88**)

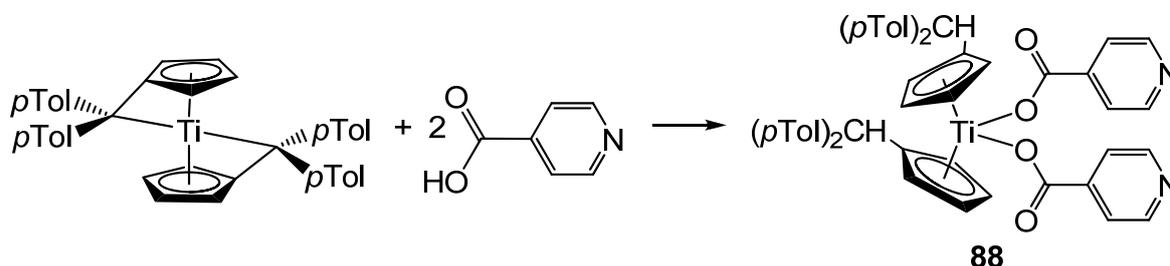


Abbildung 3-62: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**88**).

Analog der Synthese von **86** konnte $[(p\text{-Tol}_2\text{CH})\text{Cp}]_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**88**) als orangefarbener amorpher Feststoff in Ausbeuten von 46 % erhalten werden (Reaktionsschema gezeigt in Abbildung 3-62). Im ^1H -NMR-Spektrum, gezeigt in Abbildung 3-63, lassen sich die Resonanzen der Verbindung **88** zuordnen.

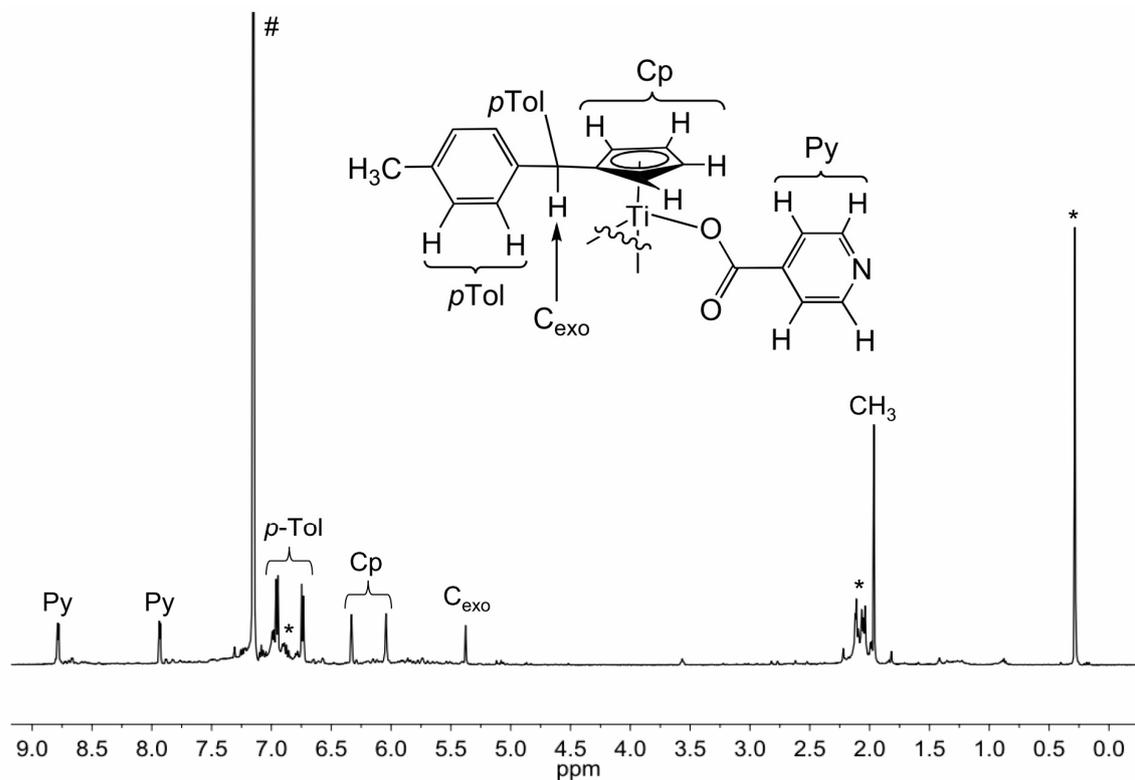


Abbildung 3-63: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz) von **88** bei 305 K in Benzol- d_6 ; # Benzol, * Verunreinigungen.

Die Resonanzen der Pyridylprotonen sind bei 8.79 und 7.94 ppm zu erkennen. Die vier *p*-Tolylringe geben für die Ringprotonen zwei Resonanzen bei 6.96 und 6.75 ppm und für die Protonen der Methylgruppen bei 1.97 ppm. Die Resonanzen für die Ringprotonen der substituierten Cyclopentadienylringe sind bei 6.34 und 6.05 ppm zu erkennen. Die Resonanz der Protonen an den C_{exo}-Positionen liegt bei 5.39 ppm.

Das IR-Spektrum zeigt analog zu der unsubstituierten Verbindung **72** eine Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1643 cm⁻¹ und drei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1321, 1292 und 1259 cm⁻¹. Dies zeigt durch $\Delta\nu \approx 351 \text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen von einzähnig gebundenen Carboxylatliganden.

Im CI-MS-Spektrum von **88** kann kein Molekülionensignal detektiert werden. Anders als bei den bisher vorgestellten Verbindungen des Typs Cp'₂Ti(Carboxylat)₂ kann im CI-MS-Spektrum zudem das für diese Art von Verbindungen typische Fragment [**89**-INA] nicht detektiert werden. Lediglich das substituierte Cyclopentadienylfragment [*p*Tol₂CHCp] (m/z = 259.2) und die protonierte Isonicotinsäure [HINA+H⁺] (m/z= 124.1) können detektiert werden.

3.4.4 Synthese und Charakterisierung von [(Ph₂CH)Cp]₂Ti(INA)₂ (**89**)

Analog der Synthese von **86** konnte **89** (Reaktionsschema siehe Abbildung 3-64) als orange-brauner amorpher Feststoff in einer Ausbeute von 30 % erhalten werden.

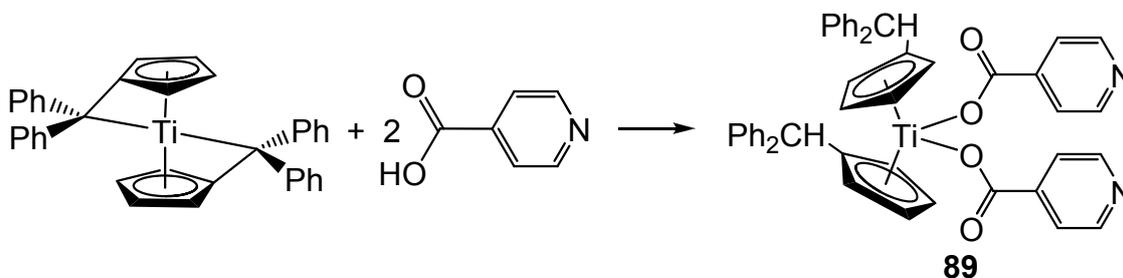


Abbildung 3-64: Reaktionsschema zur Herstellung von Komplex (**89**).

Die Bildung der Verbindung **89** konnte mittels NMR-spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. In Abbildung 3-65 ist das 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **89** gezeigt.

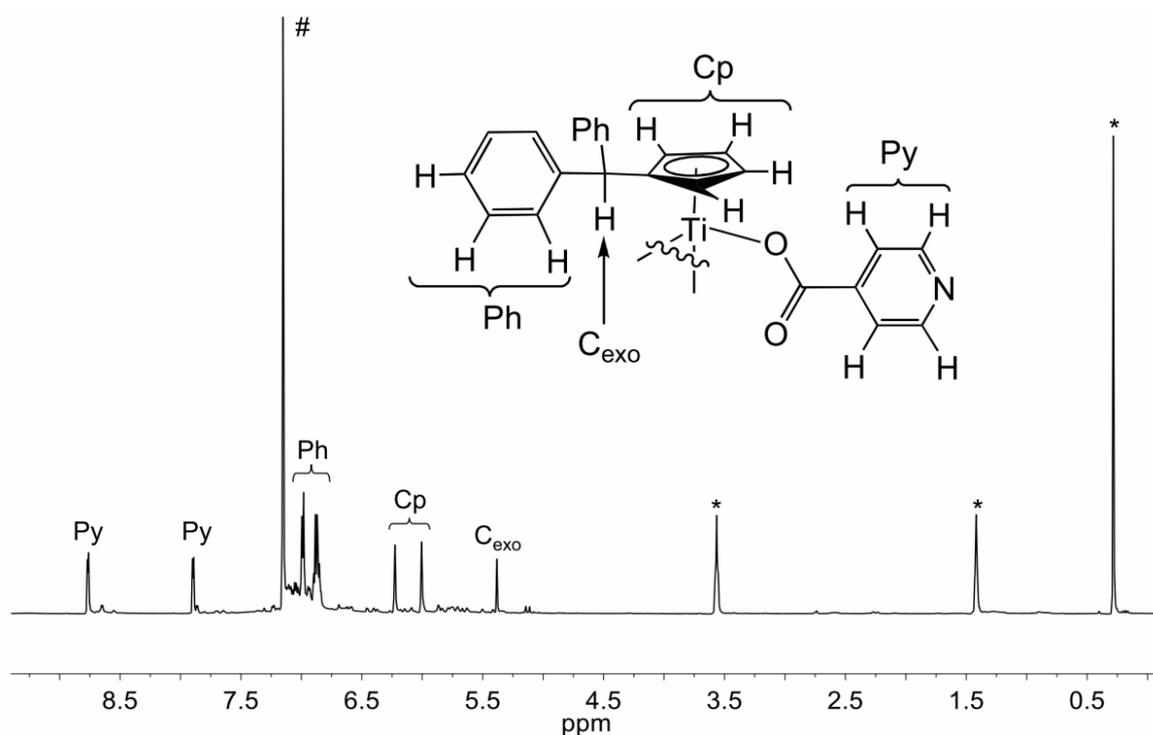


Abbildung 3-65: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz) von **89** bei 305 K in Benzol- d_6 ; # Benzol, * Verunreinigungen / nicht vollständig abgezogenes THF.

Die Resonanzen der Pyridylprotonen sind bei 8.77 und 7.90 ppm zu erkennen. Die vier Phenylringe geben für die *ortho*-Protonen eine Resonanz bei 6.99 ppm und zwei überlagerte Resonanzen für die *meta* und *para*-Protonen bei 6.88 – 6.85 ppm. Die Resonanzen für die Ringprotonen der substituierten Cyclopentadienylringe sind bei 6.23 und 6.01 ppm zu erkennen. Die Resonanz der Protonen an den C_{exo} -Positionen liegt mit 5.38 ppm in dem gleichen Bereich wie bei Verbindung **88**.

Das IR-Spektrum zeigt eine Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1633 cm^{-1} und drei Banden für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1323 , 1290 und 1259 cm^{-1} . Dies zeigt durch $\Delta\nu \approx 343\text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen von einzähnig gebundenen Carboxylatliganden.

Im CI-MS-Spektrum von **89** kann kein Molekülionensignal detektiert werden. So wie bei **88** kann im CI-MS-Spektrum das für diese Art von Verbindungen typische Fragment [89-INA] nicht detektiert werden. Lediglich das substituierte Cyclopentadienylfragment [Ph₂CHCp⁻] (m/z = 231.3) und die protonierte Isonicotinsäure [HINA+H⁺] (m/z= 124.1) als Basissignal können detektiert werden.

3.4.5 Umsetzung von (AdFv)₂Ti (**12**) mit Terephthalsäure (**11**)

Aufgrund einer literaturbekannten Reaktion von *Thewalt* zur Verknüpfung von Titanoceneinheiten über Terephthalatbrücken, die zu dem vierkernigen Komplex [Cp₂Ti(TA)]₄ (**51**) führte,^[146] wurde aufgrund der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Bis(pentafulven)komplexen gegenüber Carbonsäuren **12** mit Terephthalsäure (H₂TA, **11**) umgesetzt (Abbildung 3-66).

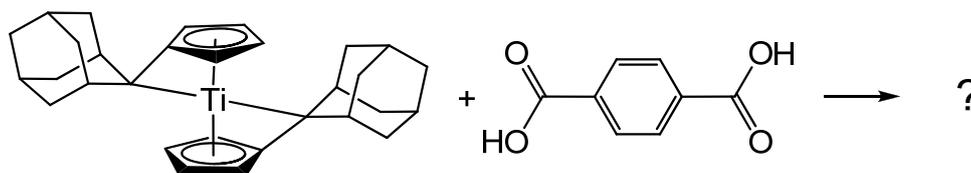


Abbildung 3-66: Reaktionsschema bei der Umsetzung von **12** mit **11**.

Dazu wurden **12** und **11** im äquimolaren Verhältnis in THF unter Rühren zusammengegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen war die anfänglich grüne Suspension mit weißem Feststoff (nicht gelöste **11**) zu einer roten Suspension mit gelbem Feststoff geworden. Nach Filtration und Waschen mit *n*-Hexan konnte der gelbe Feststoff, analog zu *Thewalt*, isoliert werden. Dieser erwies sich als in den gängigen Lösungsmitteln als schwer löslich, so dass eine NMR-spektroskopische Untersuchung nur in deuteriertem Chloroform möglich war. Das 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum des entstandenen gelben Feststoffes ist in Abbildung 3-67 gezeigt.

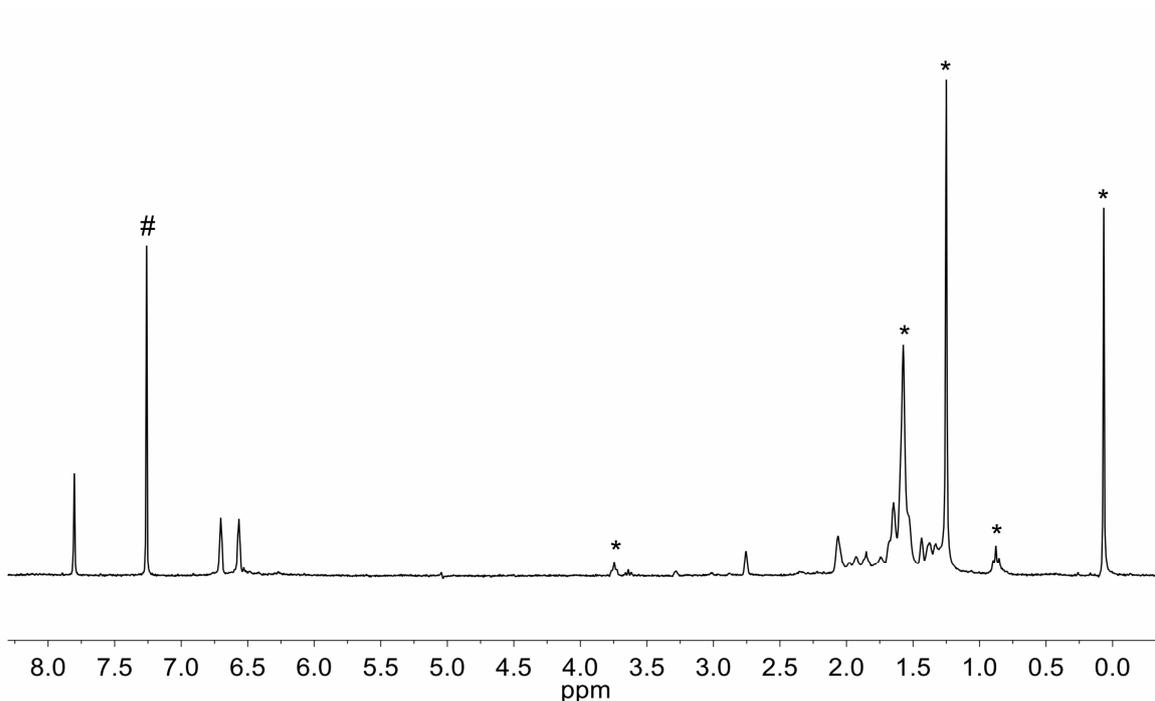


Abbildung 3-67: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) des aus der Reaktion von **11** mit **12** entstandenen gelben Feststoffes bei 305 K in Chloroform- d_1 ; # Chloroform, * Verunreinigungen.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 7.80 ppm, die den Terephthalatliganden zugeordnet werden kann. Dass es sich hierbei um die Resonanz der freien Säure **11** handelt, konnte durch den Versuch einer Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums von **11** in deuteriertem Chloroform durch die Unlöslichkeit von freier **11** in Chloroform ausgeschlossen werden. In Verbindung **51** kann die Resonanz bei tieferem Feld (8.03 ppm) beobachtet werden. Zudem sind zwei Resonanzen bei 6.70 und 6.57 ppm zu erkennen, die den Ringprotonen der durch Protonierung der C_{exo} -Atome entstandenen, substituierten Cyclopentadienylringe zugeordnet werden kann. Eine genaue Zuordnung der Resonanzen der Adamantylreste kann aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Überlagerung mit Verunreinigungen nicht erfolgen. Lediglich das Signal bei 2.75 ppm kann den C_{exo} -Protonen zugeordnet werden. Diese Resonanz liegt in dem Bereich dieses Signals von den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen **86** und **87**, ist jedoch leicht hochfeldverschoben. Ein Vergleich der Integrale der Resonanzen der Terephthalatprotonen und der Ringprotonen des substituierten Cyclopentadienylringes zeigt ein Verhältnis von Titanoceneinheit zu Terephthalatligand von 1:1. Aufgrund des Vorliegens von lediglich einem Signal

für die Resonanzen der Terephthalatliganden, muss ein koordinierter Terephthalatligand symmetrisch koordiniert sein. Eine Aufklärung über die Art der vorliegenden Koordination der Dicarboxylatliganden liefert das IR-Spektrum, welches in Abbildung 3-68 dargestellt ist.

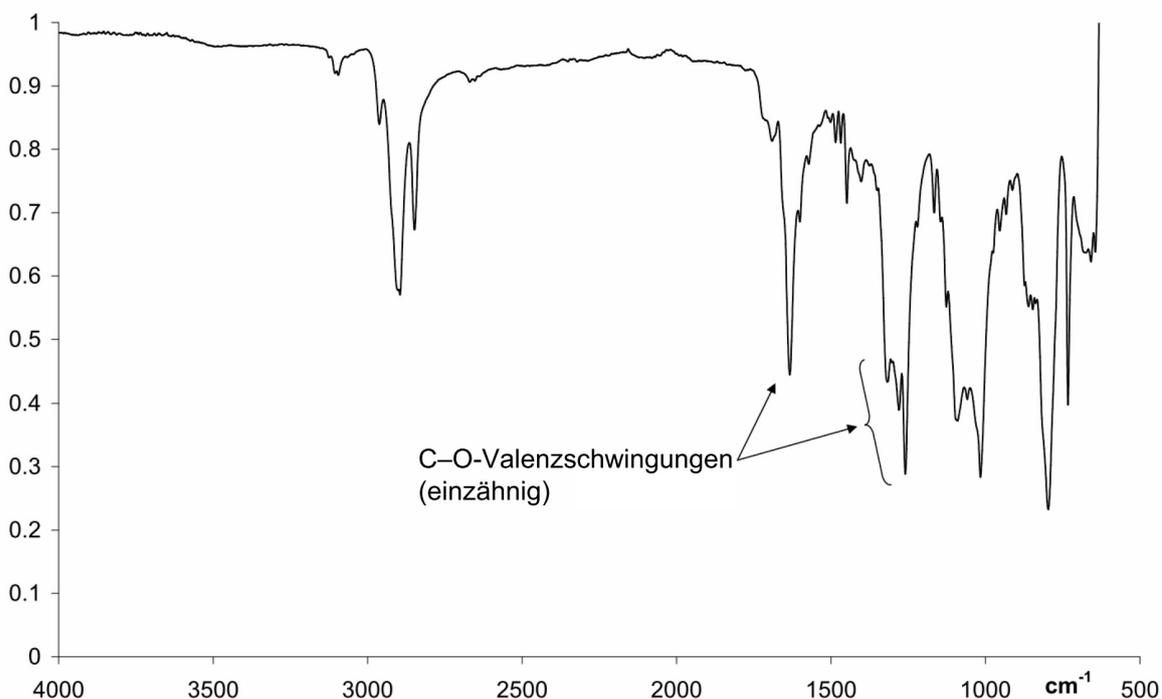


Abbildung 3-68: IR-Spektrum des gelben Feststoffes aus der Umsetzung von **12** mit **11**.

Das IR-Spektrum zeigt eine Resonanz für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1632 cm^{-1} und drei Resonanzen für die symmetrischen C–O-Valenzschwingungen bei 1315 , 1278 und 1259 cm^{-1} . Diese liegen in dem Bereich der für die Verbindungen **86** (1632 , 1333 , 1312 , 1294 cm^{-1}) und **87** (1636 , 1342 , 1321 , 1301 cm^{-1}) gefundenen Resonanzen der C–O-Valenzschwingungen, wobei die symmetrischen Resonanzen leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Dennoch zeigt das IR-Spektrum das Vorliegen einzähnig gebundener Carboxylatliganden.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann bei der Umsetzung von **12** mit **11** zum einen von polymeren Ketten aufgrund der erhöhten Sterik im Vergleich zu **51**, zum anderen von einem multinuklearen Ringsystem, zum Beispiel vierkernig analog zu **51**,

ausgegangen werden. Beide Möglichkeiten besitzen die in Abbildung 3-69 gezeigte monomere Einheit $[(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{TA})]$ **90**.

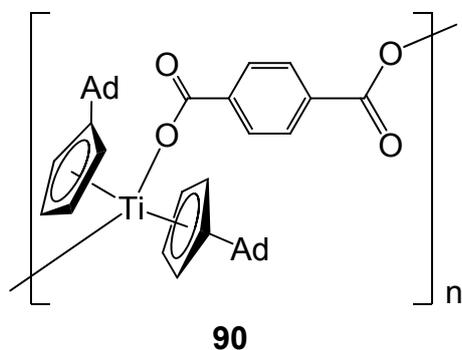


Abbildung 3-69: Die bei der Umsetzung von **12** mit **11** entstandene monomere Einheit **90**.

Eine genauere Eingrenzung der Größe n kann aufgrund von nicht aussagekräftigen Ergebnissen aus CI-MS- beziehungsweise ESI-MS-Spektren nicht getroffen werden.

3.5 Synthese von zweikernigen Titanverbindungen des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$

Komplexe des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ mit $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{MeCp}, \text{Cp}^*, \text{AdCp}$ und $\text{A} = \text{Carboxylatliganden}$ (im speziellen INA und PBA) lassen sich auf drei unterschiedliche Arten (Abbildung 3-70) herstellen. Zum einen durch eine lichtinduzierte, reduktive Umlagerung von Titanocen(IV)biscarboxylaten $[\text{Cp}'_2\text{TiA}_2]$ mit $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{MeCp}, \text{AdCp}$ und $\text{A} = \text{Carboxylat}$. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine direkte Synthese ausgehend von $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ und dem Natriumsalz der exemplarisch gewählten Isonicotinsäure entwickelt. Zudem war es auch möglich, in einer Komproportionierungsreaktion aus $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})_3$ **83** und **2** einen Komplex des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ zu erhalten.

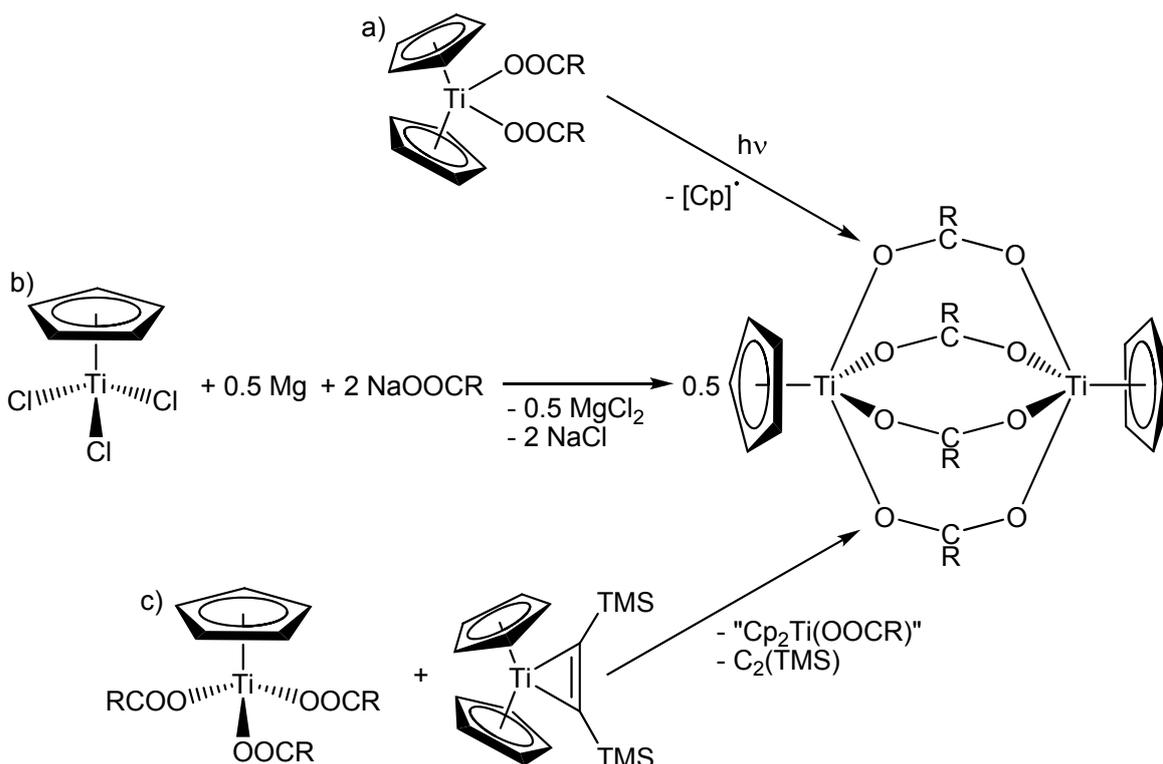


Abbildung 3-70: Allgemeine Syntheserouten zur Herstellung von Komplexen des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$:
a) lichtinduzierte, reduktive Umlagerung, b) direkte Synthese, c) Komproportionierungsreaktion.

3.5.1 Synthesemöglichkeiten, Charakterisierung von $[CpTi(INA)_2]_2$ und deren Untersuchung (74)

Die erstmalige Synthese von **74** erfolgte durch Lichtexposition einer Lösung von **72** in THF, die mit *n*-Hexan überschichtet wurde. Nach einem Tag wurde die anfangs orangefarbene Lösung dunkel-violett und nach 7-10 Tagen bildeten sich an der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel violette Kristalle von **74**, die jedoch nicht zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Daher wurde die photochemische Reaktion in Benzol durchgeführt und der Reaktionskolben sieben Tage dem Licht ausgesetzt liegen gelassen. Hierbei kristallisierte **74** aus der Lösung in für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen aus. Die Molekülstruktur von **74** ist in Abbildung 3-71 gezeigt.

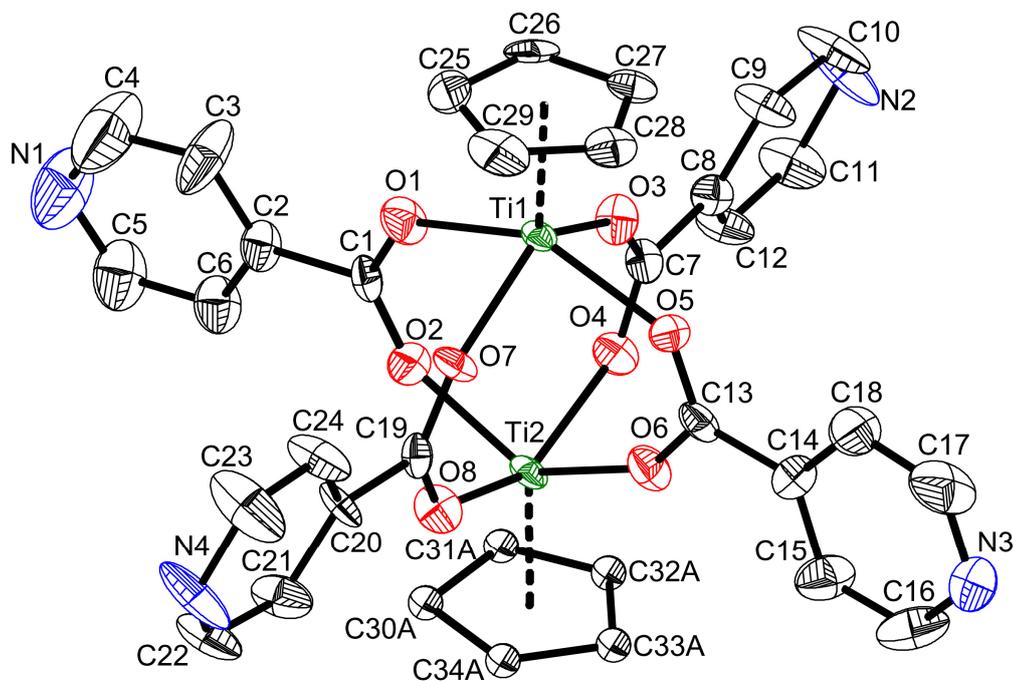


Abbildung 3-71: Molekülstruktur von **74** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome)
 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 2.058(6), Ti(1)-O(3) 1.998(6), Ti(1)-O(5) 2.061(6), Ti(1)-O(7) 2.023(6), Ti(2)-O(2) 2.008(6), Ti(2)-O(4) 2.041(6), Ti(2)-O(6) 1.993(6), Ti(2)-O(8) 2.077(6), Ti(1)-Ct(1) 2.028, Ti(2)-Ct(2) 2.041, O(1)-C(1) 1.260(9), O(2)-C(1) 1.255(10), O(3)-C(7) 1.269(9), O(4)-C(7) 1.266(9), O(5)-C(13) 1.271(9), O(6)-C(13) 1.256(9), O(7)-C(19) 1.260(9), O(8)-C(19) 1.258(9), O(1)-Ti(1)-O(3) 82.9(2), O(1)-Ti(1)-O(5) 144.3(2), O(1)-Ti(1)-O(7) 81.6(2), O(3)-Ti(1)-O(5) 82.7(2), O(3)-Ti(1)-O(7) 128.5(2), O(5)-Ti(1)-O(7) 82.2(2), O(2)-Ti(2)-O(4) 81.6(2), O(2)-Ti(2)-O(6) 127.1(2), O(2)-Ti(2)-O(8) 80.9(2), O(4)-Ti(2)-O(6) 83.5(2), O(4)-Ti(2)-O(8) 143.8(2), O(6)-Ti(2)-O(8) 82.3(2), Ct(1) = Schwerpunkt C(25)-C(29), Ct(2) = Schwerpunkt C(30A)-C(34A).

Komplex **74** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle, wobei ein Cp-Ring fehlgeordnet ist. Jedem Molekül **74** kann dabei ein halbes Molekül Benzol zugeordnet werden. Die Titanatome sind verzerrt quadratisch-pyramidal von jeweils fünf Liganden umgeben. Zum einen von jeweils einem terminal gebundenen Cyclopentadienylliganden und vier zwischen den Titanzentren verbrückend gebundenen Carboxylaten. Diese Carboxylatliganden stehen nahezu senkrecht zueinander, was durch die Aufsicht auf das Molekül in Abbildung 3-56 deutlich wird. Zudem liegen die gegenüberliegenden Pyridylreste der Liganden (Diederwinkel C3-C2-C14-C18: 7.15° , C9-C8-C20-C24: 10.05°) leicht zueinander verdreht vor. Die Ti–O-Bindungsabstände variieren zwischen $1.993(6)$ Å (Ti2–O6) und $2.077(6)$ Å (Ti2–O8), was in dem Bereich von Ti–O-Bindungslängen bekannter Komplexe dieses Verbindungstyps liegt.^[143] Die C–O-Bindungsabstände liegen mit durchschnittlich 1.26 Å in dem für verbrückend koordinierende Carboxylatliganden typischen Bereich. Die Centroide der Cyclopentadienylliganden weisen einen Bindungsabstand zu den an ihnen gebundenen Titanatomen von durchschnittlich 2.035 Å auf. Die Centroide haben einen Abstand von $Ct1-Ct2 = 7.81$ Å.

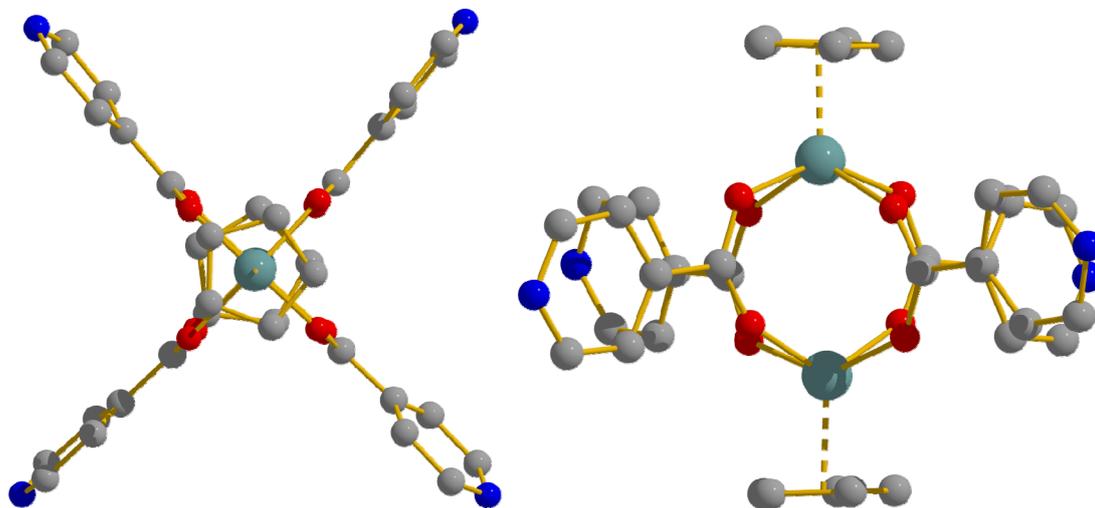


Abbildung 3-72: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) auf **74**.

Der Abstand der beiden Titanzentren mit $Ti1 \cdots Ti2 = 3.747$ Å schließt eine Bindung zwischen den Titanzentren aus. Die Stickstoffatome der Pyridylreste spannen ein

verzerrtes Rechteck auf, dessen Seitenlängen zwischen 8.859 Å (N1-N4) und 9.863 Å (N1-N2) variieren.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **74** und dem vorliegenden Paramagnetismus, erschwert sich die Analytik zum Nachweis der Bildung von **74**. Als gute Methode zur Identifizierung der Bildung von **74** hat sich die ESI-MS-Technik erwiesen. Komplex **74** ist unter ESI-MS-Bedingungen zu oxidieren und somit unter diesen Bedingungen auch zu detektieren. Das ESI-MS-Spektrum in Dichlormethan ist in Abbildung 3-73 dargestellt. Zusätzlich ist die berechnete und gemessene Isotopenverteilung des Signals (74^+) bei $m/z = 713.6$ dargestellt.

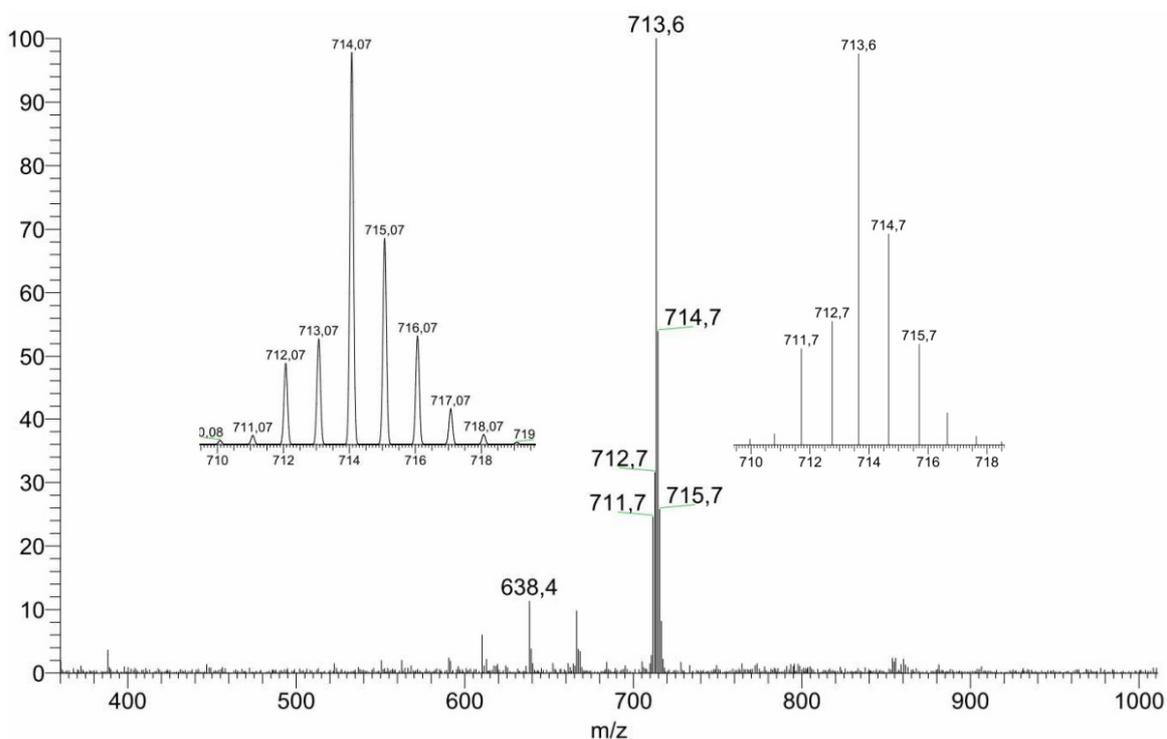


Abbildung 3-73: ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) von **74** mit berechneter (links) und gemessener (rechts) Isotopenverteilung des Signals bei $m/z = 713.6$.

Neben dem Ergebnis aus der Einkristallstrukturanalyse, dass Verbindung **74** als solche im Festkörper vorliegt, kann mit der Auswertung des ESI-MS-Spektrums ebenfalls das Vorliegen von **74** in Lösung nachgewiesen werden. Durch Einstellen einer Spannung durch die die Probe mit Argon beschossen wird („inductively

coupled plasma“, ICP)^[187-188] und die dazu gedacht ist, Lösungsmitteladdukte bereits an der Quelle zu fragmentieren, kann **74** homolytisch gespalten und separat ionisiert werden. So lässt sich durch Einstellung einer Spannung an der Quelle (sid = 40 V) **74** symmetrisch in das Fragment $CpTi(INA)_2$ mit $m/z = 357.0$ monomerisieren. Das ESI-MS-Spektrum mit sid = 40 V ist in Abbildung 3-74 gezeigt.

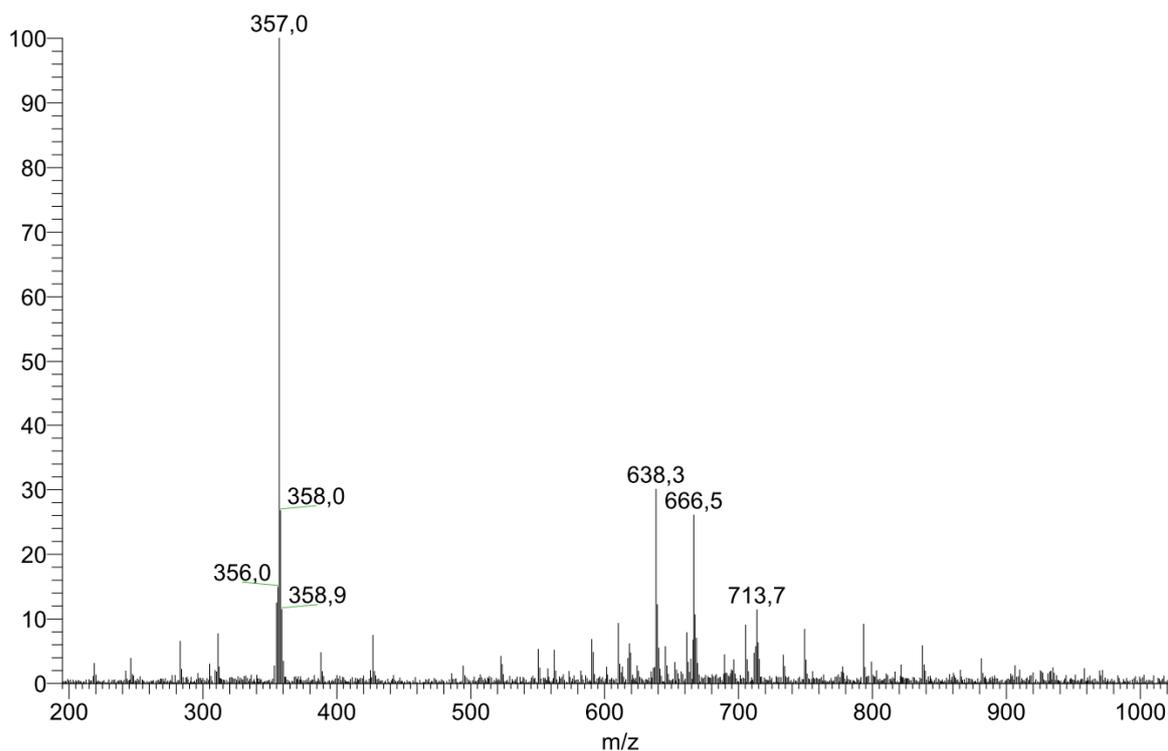


Abbildung 3-74: ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) von **74** mit sid = 40 V.

Das IR-Spektrum von **74** zeigt die Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1554 cm^{-1} und die Bande für die symmetrische C–O-Valenzschwingungen bei 1400 cm^{-1} . Dies zeigt durch $\Delta\nu \approx 154\text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen von zweizählig, verbrückend gebundenen Carboxylatliganden.

Die beobachtete photochemische Reaktion stellte die Frage nach dem Reaktionsablauf. Formal muss die Titanoceneinheit von Komplex **72** einen Cyclopentadienylliganden abspalten und dimerisieren. Da in Verbindung **74** den Titanzentren formal die Oxidationsstufe +III zugeordnet werden kann, liegt die Vermutung der Abspaltung eines Cyclopentadienylradikals nahe. Dieses Radikal

sollte in Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil sein, sondern einer Dimerisierung zu Dihydropentafulvalenderivaten unterliegen.^[189] Um einen Hinweis zur Bildung dieser Dihydropentafulvalenderivate zu bekommen und um die Reaktionsdauer abschätzen zu können, wurde ein NMR-Experiment durchgeführt. Bei diesem Experiment wurde eine Probe (10 mg) von **72**, gelöst in deuteriertem Benzol, in einem *Young*-NMR-Rohr mit Licht bestrahlt (200 W Glühlampe, Abstand 0.5 m) und in zeitlich definierten Abständen NMR-spektroskopisch untersucht. Da die gebildete Titan(III)verbindung paramagnetisch ist, sollte lediglich der Abbau von **72** und die Bildung möglicher Fulvalenderivate beobachtet werden. Abbildung 3-75 zeigt die normierte zeitliche Abnahme von **72**. Dazu wurden die Integrale der zwei Pyridylsignale gemittelt und ins Verhältnis zum Lösungsmittelsignal (welches als konstant angesehen wurde) gesetzt. Die aufgetragenen Werte sind jeweils der Quotient aus gemessenem Wert des gemittelten Integrals (I) zur Zeit t und dem Anfangswert des gemittelten Integrals (I_0) zum Zeitpunkt t_0 . Die Zeiten sind um die benötigte Messzeit korrigiert. Es wurde eine benötigte Messzeit von 10 Minuten nach den jeweiligen Messpunkten zur weiteren Berechnung der Zeiten abgezogen.

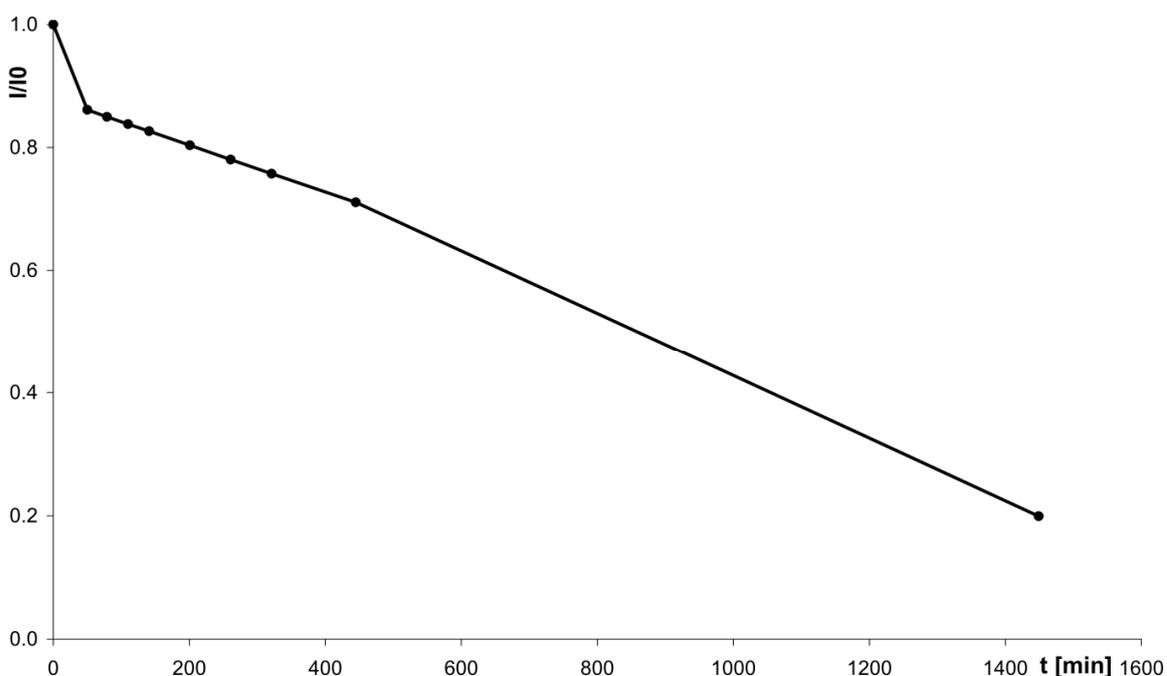


Abbildung 3-75: Zeitliche Abnahme der gemittelten Integrale der zwei Pyridylresonanzen von **72** durch Lichteinfluss; gemittelte Integrale bei $t = 0$ auf 1 normiert.

Es lässt sich erkennen, dass der Abbau von **72** nach einem anfänglichen Sprung der Kinetik 0. Ordnung folgt, wie es bei photochemischen Reaktionen zu erwarten ist. Nach 24 h (1440 min) sind 80 % von **72** umgesetzt. Unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen lässt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 7.92 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Zur Identifizierung der Bildung möglicher Dihydrofulvalene sind in Abbildung 3-76 Ausschnitte aus den NMR-Spektren bei $t = 0 \text{ min}$ und $t = 1440 \text{ min}$ übereinander gelegt dargestellt.

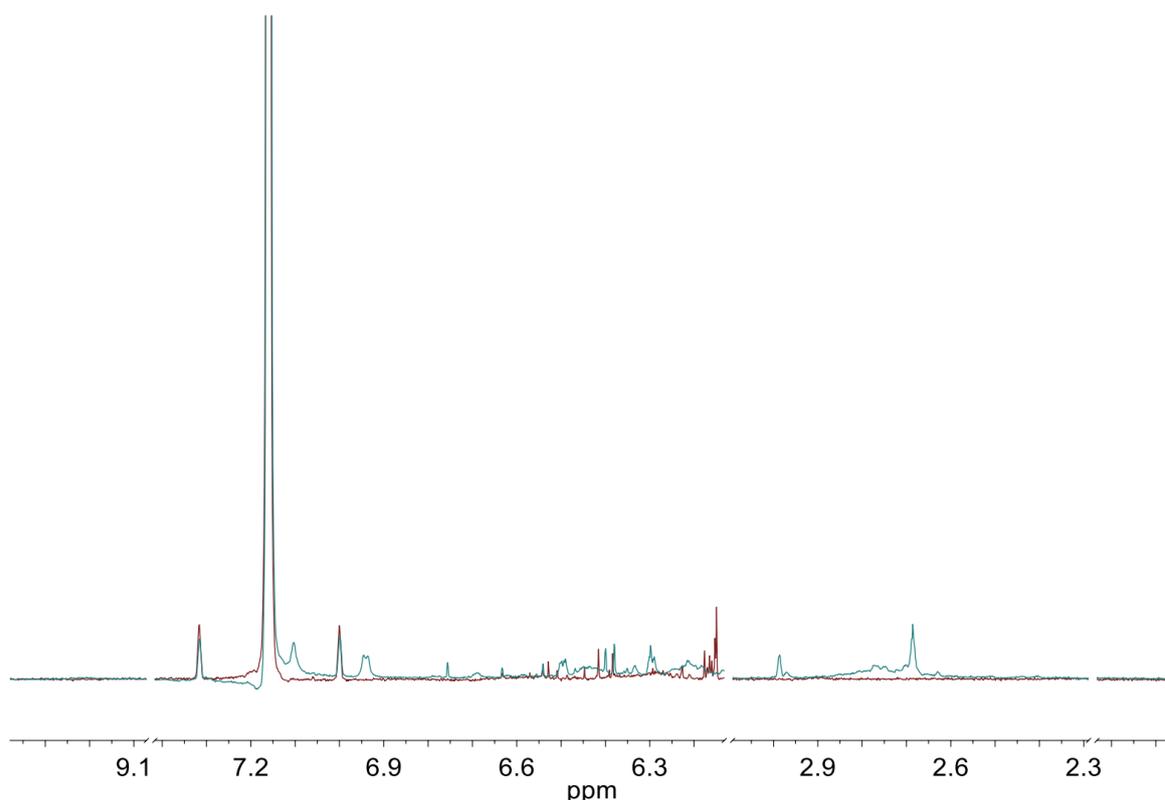


Abbildung 3-76: Ausschnitte der NMR-Spektren der beleuchteten Probe von **72** bei $t = 0 \text{ min}$ (rot) und $t = 1440 \text{ min}$ (hellblau).

Die auftretenden Signale im Spektrum ($t = 1440 \text{ min}$) bei 2.7, 3.0, 6.3 und 6.5 ppm deuten auf die Bildung von 7,8-Dihydropentafulvalen hin. Da 7,8-Dihydropentafulvalen Diels-Alder-Reaktionen unterliegen kann, die Konzentration sehr gering ist und zudem auch die Bildung anderer Dihydropentafulvalene^[190, 189] möglich ist, soll dies als Hinweis der Bildung eines photochemisch erzeugten Cyclopentadienylradikals, welches Folgereaktionen

eingeht, ausreichen. Quantenchemische Rechnungen zur Stützung der These der Bildung eines Cyclopentadienylradikals sind unter Kapitel 3.9.2 aufgeführt.

Um die photochemische Umlagerung von Titanocen(IV)bis(carboxylat)komplexen ($\text{Cp}'_2\text{TiA}_2$) zu Komplexen des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ (A = Carboxylat) weiter zu untersuchen, wurde die hergestellte, unsymmetrisch substituierte Verbindung **77** einer photochemischen Reaktion unterzogen. Die Frage hierbei war, ob die Abspaltung des sperrigeren Methylcyclopentadienylringes gegenüber dem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden bevorzugt ist. Komplex **77** wurde in einem Diffusionsansatz in THF, überschichtet mit *n*-Hexan, 14 Tage dem Tageslicht ausgesetzt. Die anfänglich orangefarbene Lösung wurde nach einem Tag bereits dunkelviolett und nach zwei Wochen schieden sich dunkelviolette Kristalle an der Glaswand ab. Eine Einkristallstrukturanalyse an diesen Kristallen ergab, dass es sich bei dem gemessenen Kristall um Verbindung **74** handelte. Da dies nicht repräsentativ für die gesamte Anzahl an ausgefallenen Kristallen war und somit keine Auskunft über das lichtinduzierte Abspaltungsverhalten eines bestimmten Cp'-Radikals gab, wurde die Lösung mittels ESI-MS (Spektrum dargestellt in Abbildung 3-77) untersucht. Diese Methode hat sich aufgrund der geringen Löslichkeit und vorliegendem Paramagnetismus zur Identifizierung der Bildung von Komplexen des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ hervorgetan, da auch diese neutralen Verbindungen unter ESI-Bedingungen ionisierbar, im Speziellen zu oxidierbar, sind.

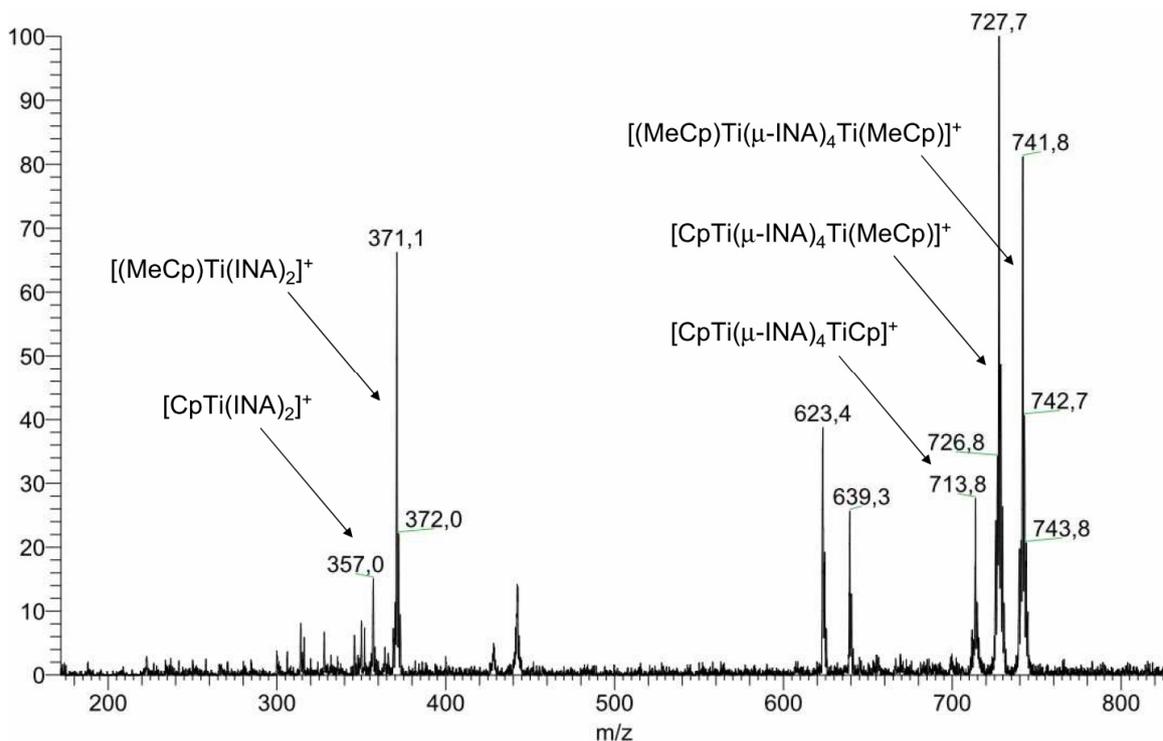


Abbildung 3-77: ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) einer dem Licht ausgesetzten Probe von **77**.

Das ESI-MS-Spektrum zeigt drei Signale bei $m/z = 713.8$ ($[CpTi(INA)_2]_2^+$) (**74**), 727.7 ($CpTi(\mu-INA)_4Ti(MeCp)^+$) (**91**) und 741.8 ($[(MeCp)Ti(INA)_2]_2^+$) (**92**), die den drei möglich gebildeten Komplexen zugeordnet werden können. Somit ist gezeigt, dass unter den gewählten Bedingungen eine Abspaltung eines bestimmten Cyclopentadienylliganden auszuschließen ist.

Es fällt jedoch auf, dass die Intensität des Signals bei $m/z = 713.8$ im Vergleich zu den anderen beiden Signalen gering ist. Dieses Verhältnis kann auch durch das Auftreten der monomeren Verbindungen bei $m/z = 357.0$ und 371.1 nicht erklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Abspaltung eines Cyclopentadienylliganden der eines Methylcyclopentadienylliganden bevorzugt ist. Jedoch lässt sich dies anhand dieser Probe nicht schlussfolgern, da es sich hierbei um die Mutterlauge eines Kristallisationsansatzes handelte. Somit könnte das Verhältnis der Komplexe durch eine partielle Kristallisation einer Verbindung verändert worden sein.

Eine andere Möglichkeit Komplex **74** zu erhalten, bietet die direkte Synthese aus $CpTiCl_3$ (**62**). Dabei wird analog einer literaturbekannten Synthese^[191] *in situ* $CpTiCl_2 \cdot THF$ durch Reduktion mit Magnesium erzeugt (Reaktionsschema siehe Abbildung 3-78). Dazu werden zwei Äquivalente Natriumisonicotinat, gelöst in THF, zugegeben. Bei der Zugabe bildet sich umgehend eine violette Suspension. Nach Abziehen des Lösungsmittels kann **74** von den entstehenden Salzen mittels Filtration mit Dichlormethan abgetrennt werden. Durch diese direkte Synthese ist es möglich, **74** in Ausbeuten von 82 % zu erhalten.

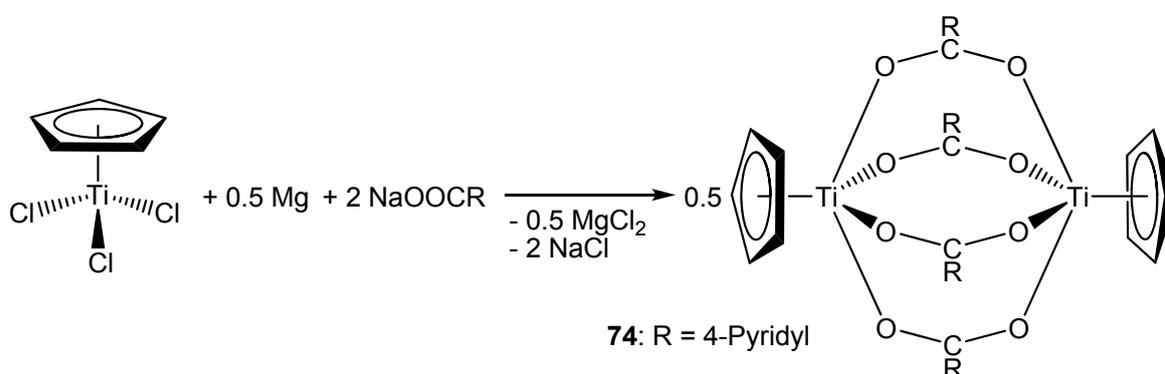


Abbildung 3-78: Reaktionsschema zur direkten Synthese von **74**.

3.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[(MeCp)Ti(INA)_2]_2$ (**92**)

Analog der photochemischen Synthese von **74** in Benzol wurde **79** mehrere Tage dem Licht ausgesetzt (Route a in Abbildung 3-70). Dabei schieden sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[(MeCp)Ti(INA)_2]_2$ **92** an der Glaswand ab. Die Molekülstruktur von **92** ist in Abbildung 3-79 gezeigt.

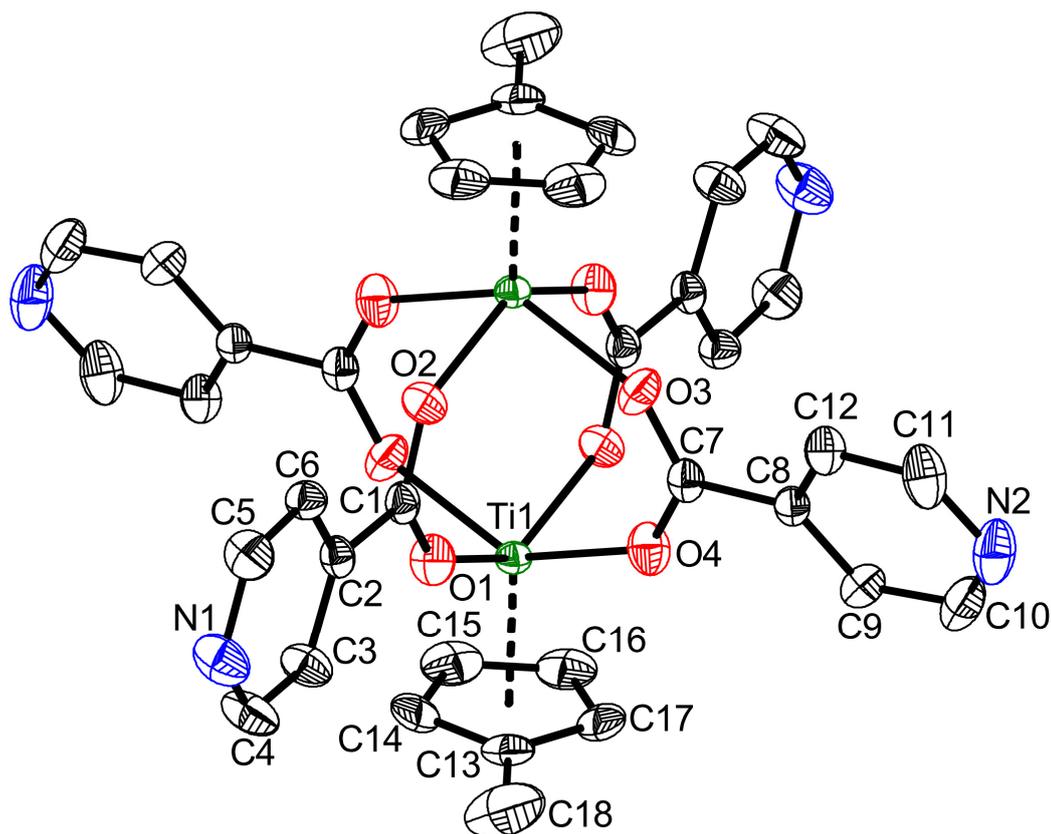


Abbildung 3-79: Molekülstruktur von **92** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-Ct(1) 2.029, Ti(1)-O(1) 2.0414(14), Ti(1)-O(2)#1 2.0492(14), Ti(1)-O(3)#1 2.0313(14), Ti(1)-O(4) 2.0416(15), Ti(1)-Ct(1) 2.029, O(1)-C(1) 1.266(2), O(2)-C(1) 1.261(2), O(3)-C(7) 1.264(2), O(4)-C(7) 1.262(2), O(3)#1-Ti(1)-O(1) 81.94(6), O(3)#1-Ti(1)-O(4) 136.46(6), O(1)-Ti(1)-O(4) 82.60(6), O(3)#1-Ti(1)-O(2)#1 82.15(6), O(1)-Ti(1)-O(2)#1 136.63(6), O(4)-Ti(1)-O(2)#1 81.80(6), Ct(1) = Schwerpunkt C(13)-C(17).

Verbindung **92** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Zusätzlich können vier Moleküle Benzol einem Molekül **92** zugeordnet werden. Die Ti–O-Bindungslängen variieren dabei zwischen 2.0313(14) Å (Ti1–O3) und 2.0492(14) Å (Ti1–O4) und liegen damit wie bei **74** im erwarteten Bereich. Die durchschnittliche C–O-Bindungslänge entspricht mit 1.26 Å der in Komplex **74**.

Der Centroid des Cyclopentadienylliganden weist einen Bindungsabstand zum gebundenen Titanatom von 2.029 Å auf und ist somit im Vergleich zu Komplex **74** leicht verkürzt. Der Ti1...Ti1'-Abstand liegt mit 3.741 Å in dem Bereich wie der Abstand in Verbindung **74**. Die Stickstoffatome der rechtwinklig zueinander

angeordneten Pyridylreste bilden in Komplex **93** ein Rechteck mit den Seitenlängen 9.482 Å ($\text{N1}\cdots\text{N2}'$) und 9.671 Å ($\text{N1}\cdots\text{N2}$).

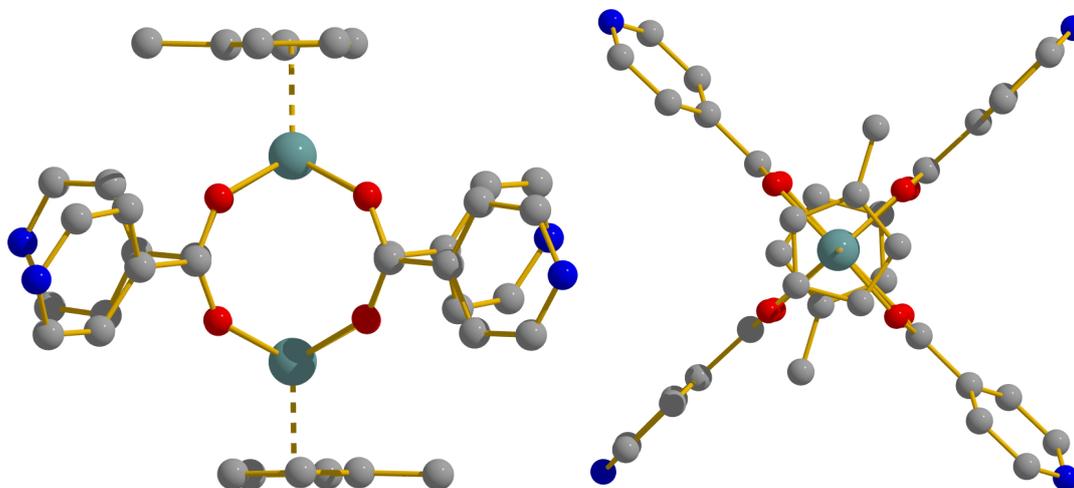


Abbildung 3-80: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) auf **93**.

Aufgrund der parallelen Kristallisation von **79** konnte **92** über diese Syntheseroute nicht rein erhalten werden.

3.5.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{INA})_2]_2$ (**93**)

Cp^*TiCl_3 (**84**) wurde mit einem halben Äquivalent Magnesium in THF *in situ* zu $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2\text{xTHF}$ reduziert (Route b in Abbildung 3-70). Nach einem Tag wurde die entstandene grüne Lösung zu einer Suspension von Natriumisonicotinat in THF gegeben. Nach einer Minute bildete sich eine tief dunkelblaue Suspension, die für eine weitere Stunde gerührt wurde. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und Komplex $[(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{INA})_2]_2$ (**93**) konnte mit Dichlormethan aus dem verbleibenden Feststoff extrahiert werden. Durch Umkristallisieren mit THF konnten Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-81 gezeigt.

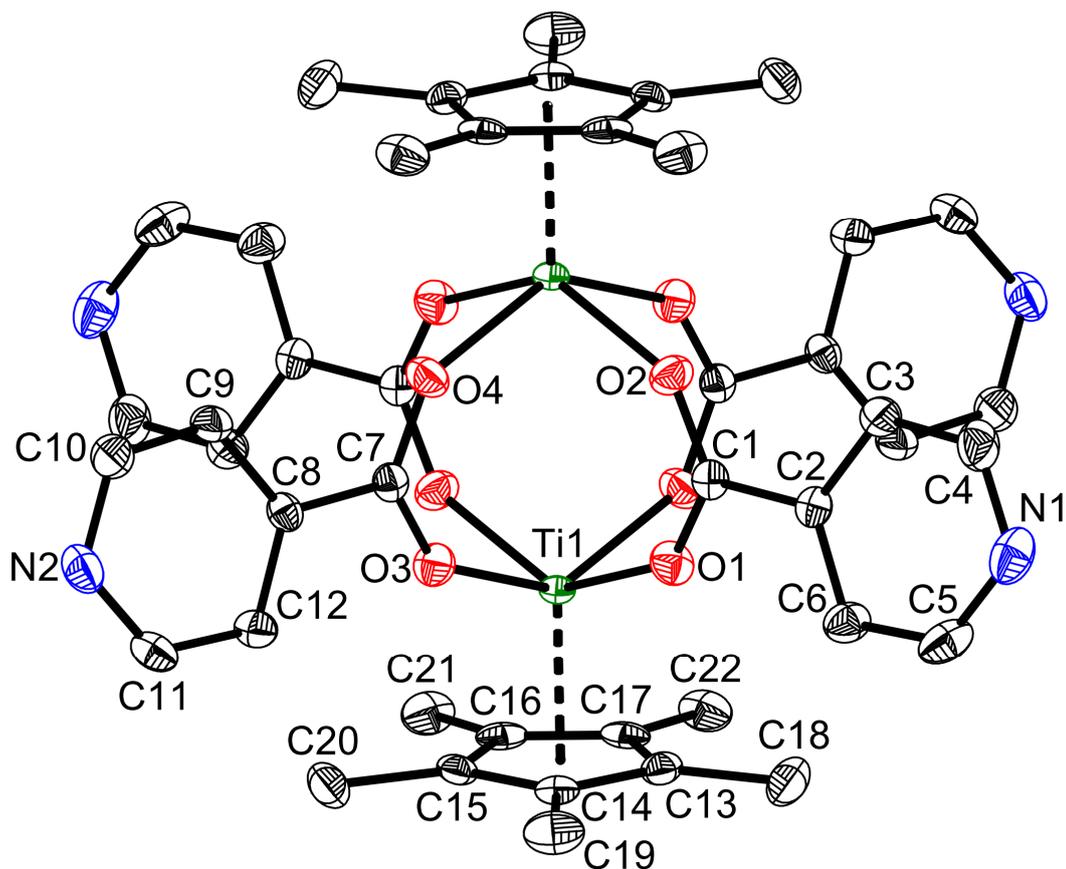


Abbildung 3-81: Molekülstruktur von **93** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 2.0445(16), Ti(1)-O(2)#1 2.0479(16), Ti(1)-O(3) 2.0385(16), Ti(1)-O(4)#1 2.0428(15), Ti(1)-Ct(1) 2.043, O(1)-C(1) 1.257(3), O(2)-C(1) 1.262(3), O(3)-C(7) 1.259(3), O(4)-C(7) 1.262(3), C(1)-C(2) 1.507(3), C(7)-C(8) 1.500(3), O(1)-Ti(1)-O(3) 81.67(7), O(1)-Ti(1)-O(4)#1 81.44(7), Ct(1) = Schwerpunkt C(13)-C(17).

Verbindung **93** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Zusätzlich können zwei Moleküle THF einem Molekül **93** zugeordnet werden. Die Ti-O-Bindungslängen variieren dabei zwischen 2.0385(16) Å (Ti1-O3) und 2.0479(16) Å (Ti1-O2#1) und liegen damit wie bei **74** im erwarteten Bereich. Die durchschnittliche C-O-Bindungslänge entspricht mit 1.261 Å der in Komplex **74**.

Der Centroid des Cyclopentadienylliganden weist einen Bindungsabstand zum gebundenen Titanatom von 2.045 Å auf und ist somit im Vergleich zu Komplex **74** leicht verlängert. Der Ti1...Ti1'-Abstand liegt mit 3.750 Å in dem Bereich wie der Abstand in Verbindung **74**. Die Stickstoffatome der nahezu rechtwinklig

zueinander angeordneten Isonicotinatliganden bilden in Komplex **94** ein Rechteck mit den Seitenlängen 8.636 Å ($N1 \cdots N2'$) und 10.432 Å ($N1 \cdots N2$).

Zu besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 3-82 Aufsicht und Seitenansicht auf **93** gezeigt.

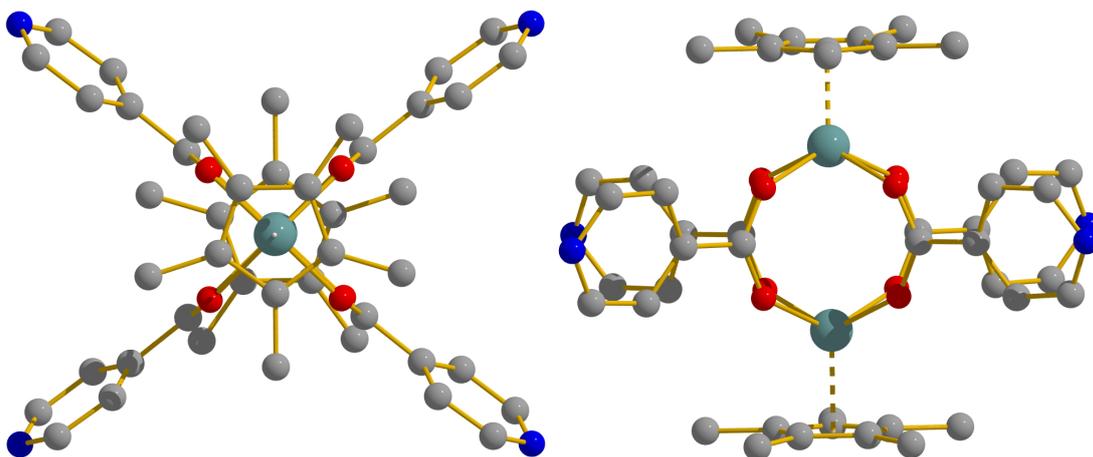


Abbildung 3-82: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) auf **93**.

Während das CI-MS-Spektrum das Mutterionensignal nur in geringer Intensität zeigt, war die Untersuchung mittels ESI-MS vielversprechender. Das ESI-MS-Spektrum von **93** in Abbildung 3-83 zeigt das Molekülionensignal von **93** bei $m/z = 853.9$. Zudem ist das Signal der monomeren Verbindung bei $m/z = 427.1$ zu detektieren. Da die ESI-Bedingungen (Kapillarspannung, Kapillartemperatur, etc.) zur besseren Vergleichbarkeit bei allen Messungen identisch waren, fällt bei der Aufnahme des ESI-MS-Spektrums von **93** auf, dass im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **74** bereits unter diesen Bedingungen die monomere Verbindung $Cp^*Ti(INA)$ (**94**) vorliegt. Dies könnte in dem Fall von **93** bedeuten, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer vorliegt. Um dies jedoch endgültig belegen zu können, müsste die Messung bei ausgeschalteter Kapillarspannung und Kapillartemperatur im Raumtemperaturbereich durchgeführt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

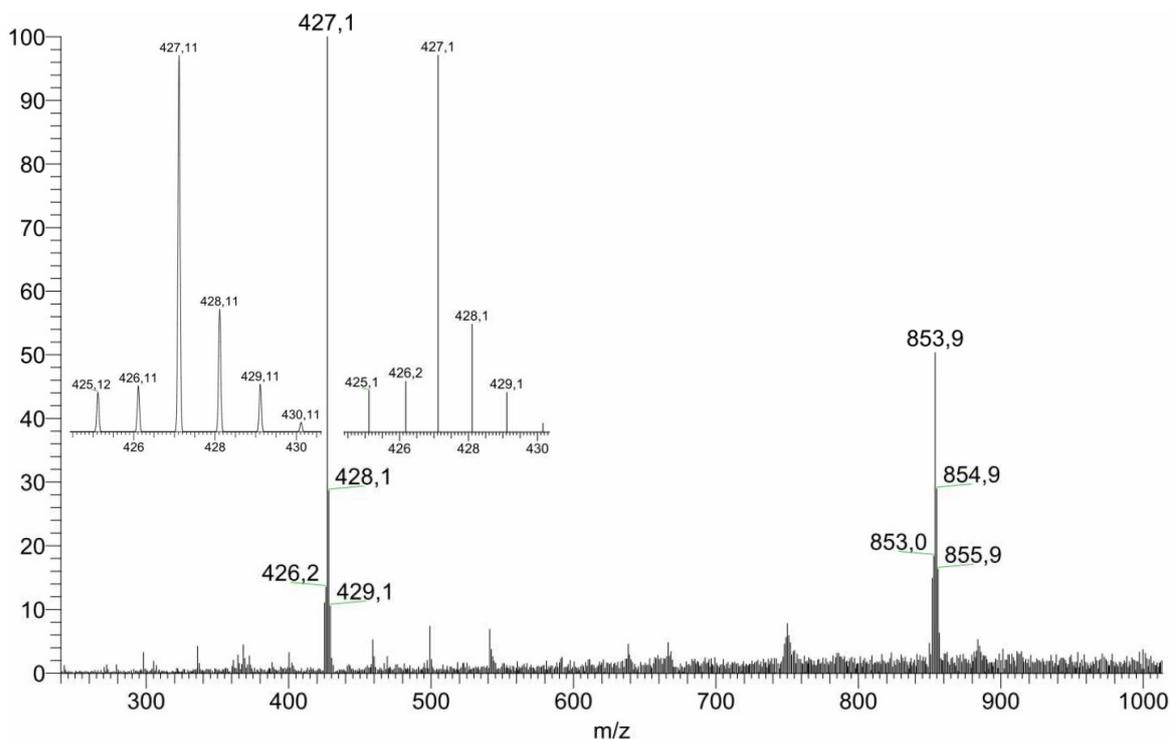


Abbildung 3-83: ESI-MS-Spektrum von **93** mit berechneter (links) und gemessener (rechts) Isotopenverteilung des Signals bei $m/z = 427.1$.

Das IR-Spektrum zeigt analog zu der unsubstituierten Verbindung **74** eine Bande für die asymmetrische C–O-Valenzschwingung bei 1596 cm^{-1} und eine Bande für die symmetrischen C–O-Valenzschwingung bei 1440 cm^{-1} . Dies zeigt durch $\Delta\nu \approx 156\text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen von verbrückend, zweizählig gebundenen Carboxylatliganden.

Eine andere Synthese des Komplexes **93** stellt die in Abbildung 3-84 dargestellte Komproportionierungsreaktion dar. Dabei wurde zwei Äquivalente **83** mit drei Äquivalenten **2** aufgrund einer angedachten Vernetzungsreaktion in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Aufgrund der Zusammengabe einer Titan(II)- und eine Titan(IV)-verbindung kommt es nicht zu einer Vernetzungsreaktion, sondern zu einer Komproportionierung der Titanzentren und einer damit verbundenen formalen „Wanderung“ eines Isonicotinatliganden von **83** zu **2** (nach Abgabe des Hilfsliganden BTMSA). Komplex **93** konnte auch hier mittels ESI-MS und zudem durch Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle aus der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

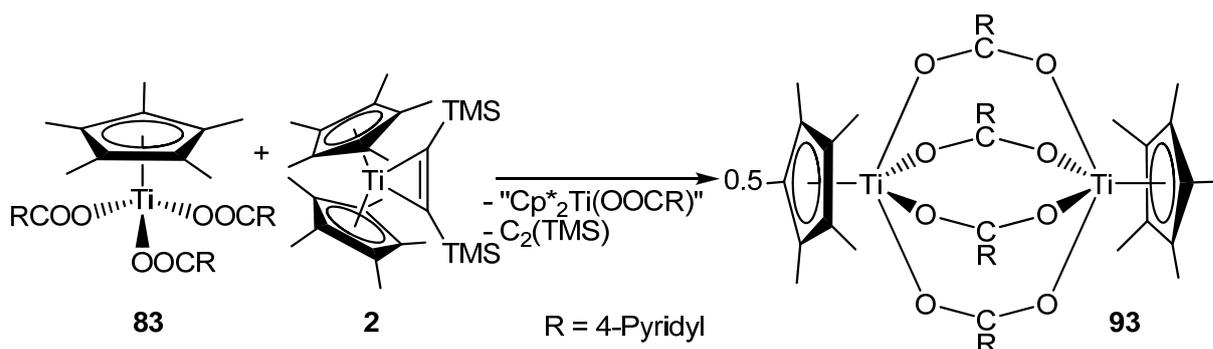


Abbildung 3-84: Reaktionsschema der Bildung von **93** mittels Komproportionierung von **83** und **2**.

Die Bildung von **69** ist bei der formalen Formulierung der Reaktionsgleichung anzunehmen, konnte jedoch nicht mittels ESI-MS nachgewiesen werden. Bei der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen, direkten Synthese von **69** war dies jedoch möglich, so dass die Bildung von **69** als Nebenprodukt in dieser Reaktion ausgeschlossen werden kann. Es konnten jedoch keine Nebenprodukte isoliert beziehungsweise nachgewiesen werden.

3.5.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{CpTi}(\text{PBA})_2]_2$ (**95**)

Da die Verbindungen **74**, **92** und **93** durch ihre jeweils vier nahezu quadratisch angeordneten Stickstoffatome für den Aufbau molekularer Architekturen geeignet sein sollten, schien es notwendig, diesen Baustein variabel gestalten zu können. Daher wurde die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBA})_2$ (**80**) durch den unter Kapitel 3.6.1 beschriebenen Diffusionsansatz photochemisch (Route a in Abbildung 3-70) eine Woche lang zur Reaktion gebracht. Dabei wurde die anfänglich orangefarbene Lösung dunkelviolett und an der anfänglichen Phasengrenze der Lösungsmittel schieden sich Kristalle von $[\text{CpTi}(\text{PBA})_2]_2$ (**95**) ab, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **95** ist in Abbildung 3-85 gezeigt.

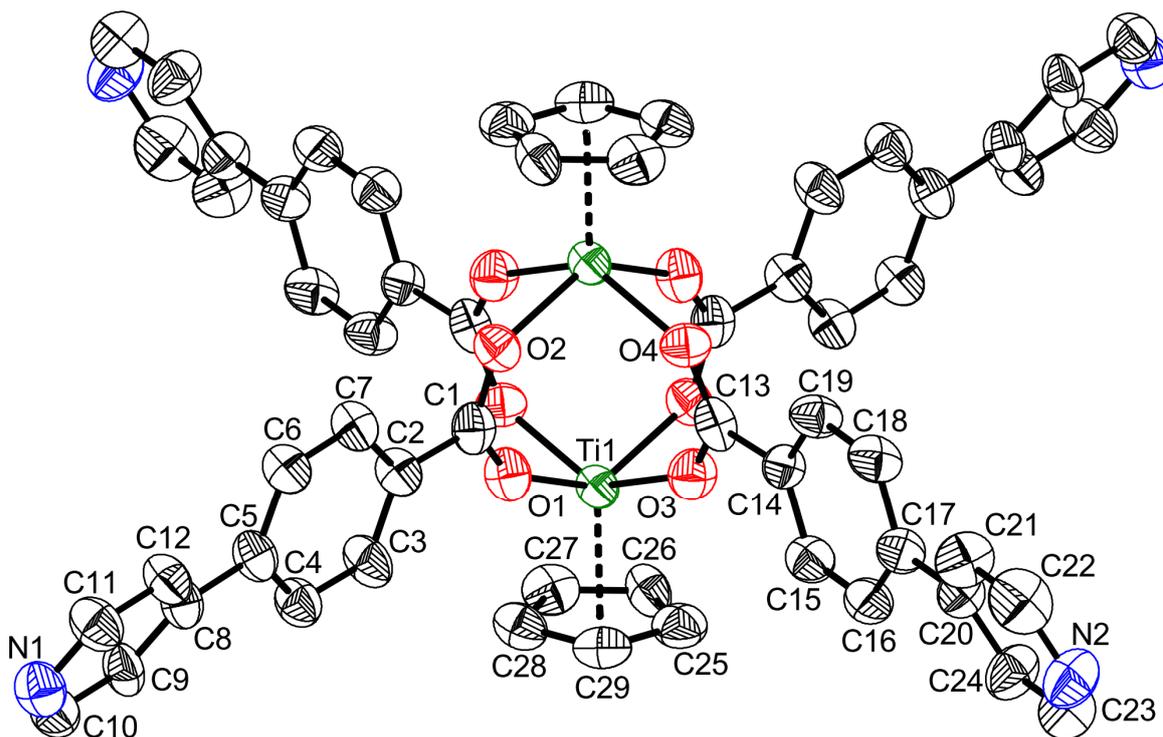


Abbildung 3-85: Molekülstruktur von **95** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 2.009(6), Ti(1)-O(3) 2.032(6), Ti(1)-O(4)#1 2.041(5), Ti(1)-O(2)#1 2.065(5), Ti(1)-Ct(1) 2.035, O(1)-C(1) 1.268(9), O(2)-C(1) 1.257(9), O(3)-C(13) 1.272(9), O(4)-C(13) 1.254(9), O(1)-Ti(1)-O(3) 82.1(2), O(1)-Ti(1)-O(4)#1 81.8(2), O(3)-Ti(1)-O(4)#1 137.2(2), O(1)-Ti(1)-O(2)#1 136.5(2), O(3)-Ti(1)-O(2)#1 82.4(2), O(4)#1-Ti(1)-O(2)#1 82.6(2), Ct(1) = Schwerpunkt C(25)-C(29).

Verbindung **95** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Zusätzlich können sechs Moleküle THF einem Molekül **95** zugeordnet werden. Die Ti–O-Bindungslängen variieren dabei zwischen 2.009(6) Å (Ti1–O1) und 2.065(5) Å (Ti1–O2) und liegen damit in dem Bereich der bereits vorgestellten Verbindungen dieses Typs. Die durchschnittliche C–O-Bindungslänge entspricht mit 1.26 Å denen der bisher vorgestellten Komplexe. Der Centroid des Cyclopentadienylliganden weist einen Bindungsabstand zum gebundenen Titanatom von 2.035 Å auf. Der Abstand Ct(1)–Ct(1)#1 beträgt 7.78 Å. Der Ti1⋯Ti1'-Abstand liegt mit 3.721 Å in dem Bereich der bisher vorgestellten Verbindungen dieses Typs. Die Stickstoffatome der rechtwinklig zueinander angeordneten Carboxylatreste bilden in Komplex **95** ein Rechteck mit den Seitenlängen 16.440 Å (N1⋯N2') und 14.832 Å (N1⋯N2).

Die Stickstoffatome der sich gegenüberliegenden Carboxylate weisen einen Abstand von durchschnittlich 22.142 Å auf.

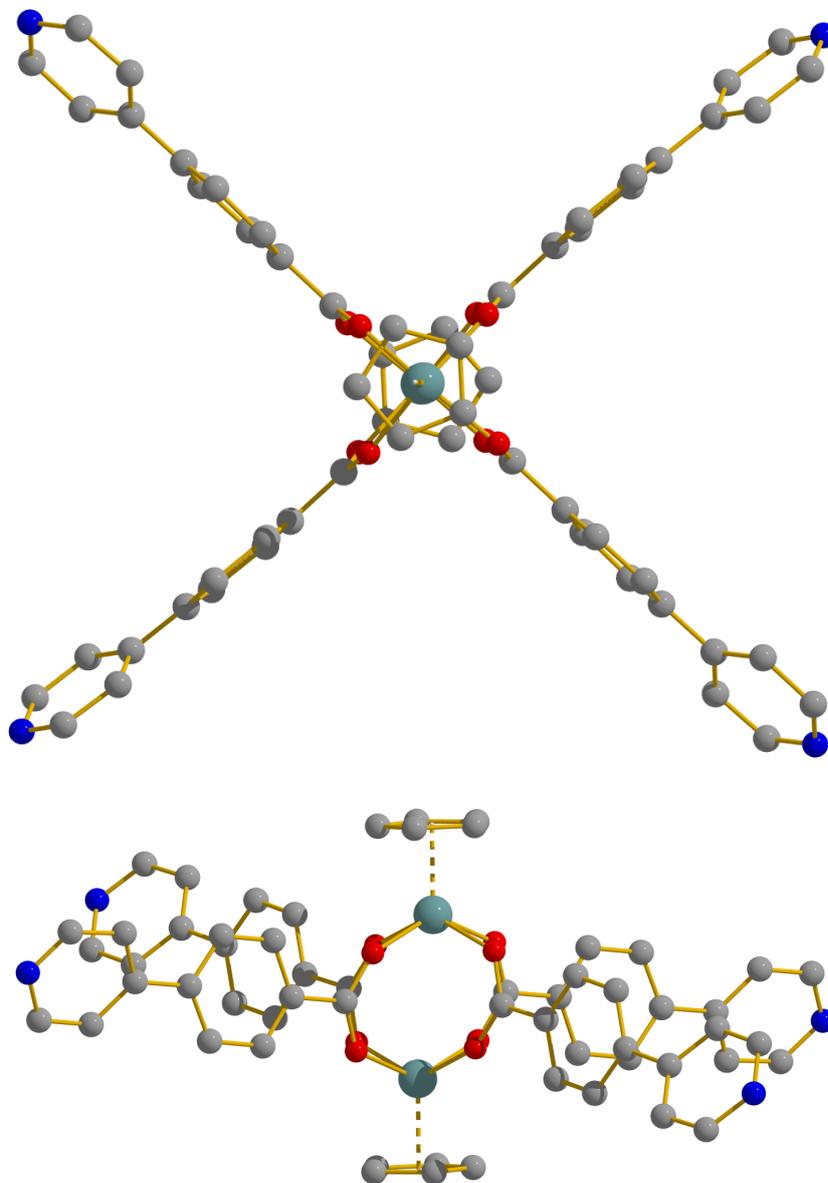


Abbildung 3-86: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) auf **95**.

3.5.5 Synthese und Charakterisierung von $[(AdCp)Ti(INA)_2]_2$ (**96**)

Komplex **87** wurde in THF gelöst und zwei Tage mit einer Glühlampe (200 W) bestrahlt. (Route a in Abbildung 3-70) Die anfänglich orangefarbene Lösung färbte sich bereits nach einem Tag dunkelrot. Nach zwei Tagen wurde die Lösung dunkelviolett und Kristalle von $[(AdCp)Ti(INA)_2]_2$ (**96**) schieden sich an der Kolbenwand ab. Diese wiesen eine für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Qualität auf. Die Molekülstruktur von **96** ist in Abbildung 3-87 gezeigt.

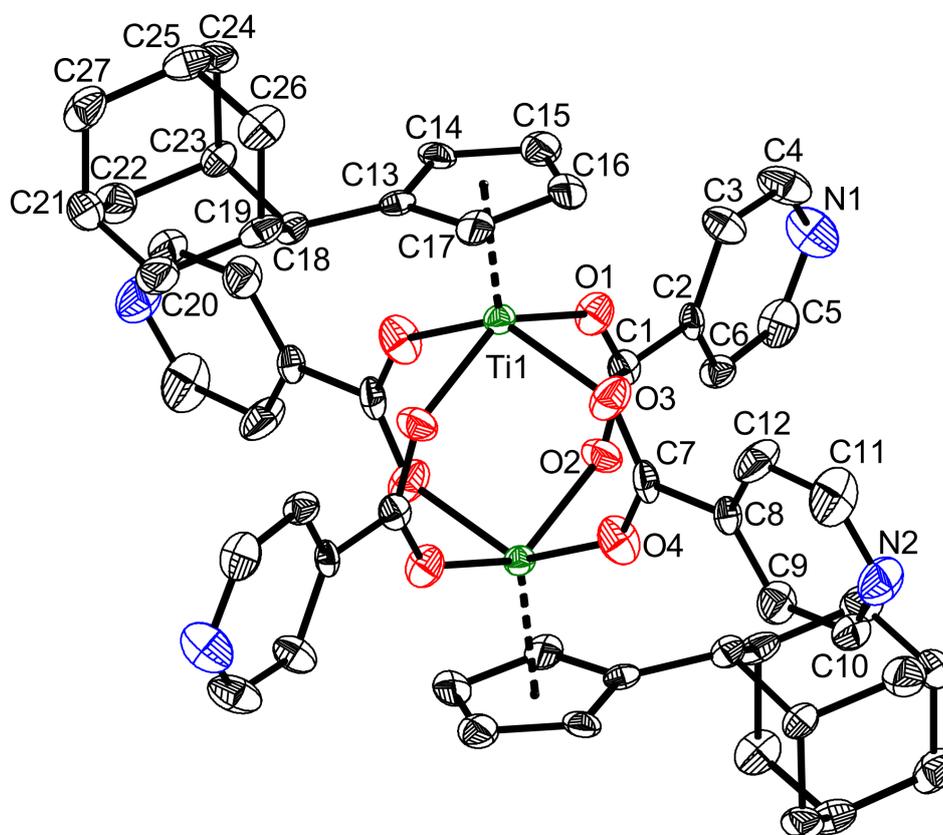


Abbildung 3-87: Molekülstruktur von **96** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ti(1)-O(1) 2.027(4), Ti(1)-O(2)#1 2.028(4), Ti(1)-O(4)#1 2.029(4), Ti(1)-O(3) 2.037(4), Ti(1)-Ct(1) 2.039, O(1)-C(1) 1.264(6), O(2)-C(1) 1.251(6), O(3)-C(7) 1.266(7), O(4)-C(7) 1.261(6), C(13)-C(18) 1.497(7), O(1)-Ti(1)-O(2)#1 135.82(16), O(1)-Ti(1)-O(4)#1 82.38(17), O(2)#1-Ti(1)-O(4)#1 81.66(17), O(1)-Ti(1)-O(3) 82.16(17), O(2)#1-Ti(1)-O(3) 81.68(16), O(4)#1-Ti(1)-O(3) 136.39(17), Ct(1) = Schwerpunkt C(13)-C(17).

Komplex **96** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Einem Molekül **96** können dabei zwei Lösungsmittelmoleküle THF

zugeordnet werden. Die Titanatome sind dabei quadratisch pyramidal koordiniert und durch vier verbrückend koordinierende Carboxylatliganden verknüpft, die jeweils nahezu rechtwinklig zueinander stehen. Die Ti–O-Bindungsabstände variieren dabei, ähnlich wie bei den bereits vorgestellten Komplexen **74**, **93**, **94** und **95** zwischen 2.027(4) Å (Ti1–O1) und 2.037(4) Å (Ti1–O3). Der Centroid des Adamantyl-substituierten Cyclopentadienylrings weist einen Abstand zum Titanatom von 2.039 Å auf. Damit ist die Bindung im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **74** leicht verlängert. Die durchschnittliche C–O-Bindungslänge liegt mit 1.261 Å in dem Bereich der bisher vorgestellten Komplexe dieses Strukturtyps. Die Adamantylreste stehen so zueinander, dass sich ein Diederwinkel C18–Ct1–Ct1'–C18' von 180° bildet. Der Adamantylrest ist dabei aufgrund seines sterischen Anspruches so gedreht, dass er sich oberhalb der Cyclopentadienylebene befindet und somit am weitesten von den Carboxylatliganden wegzeigt. Die Stickstoffatome der Carboxylatliganden spannen ein leicht verzerrtes Rechteck mit Kantenlängen von 9.882 Å (N1···N2) und 9.228 Å (N1···N2') auf. Die sich gegenüber liegenden Stickstoffatome sind mit 13.534 Å (N1···N1') und 13.506 Å (N2···N2') nahezu gleich weit von einander entfernt.

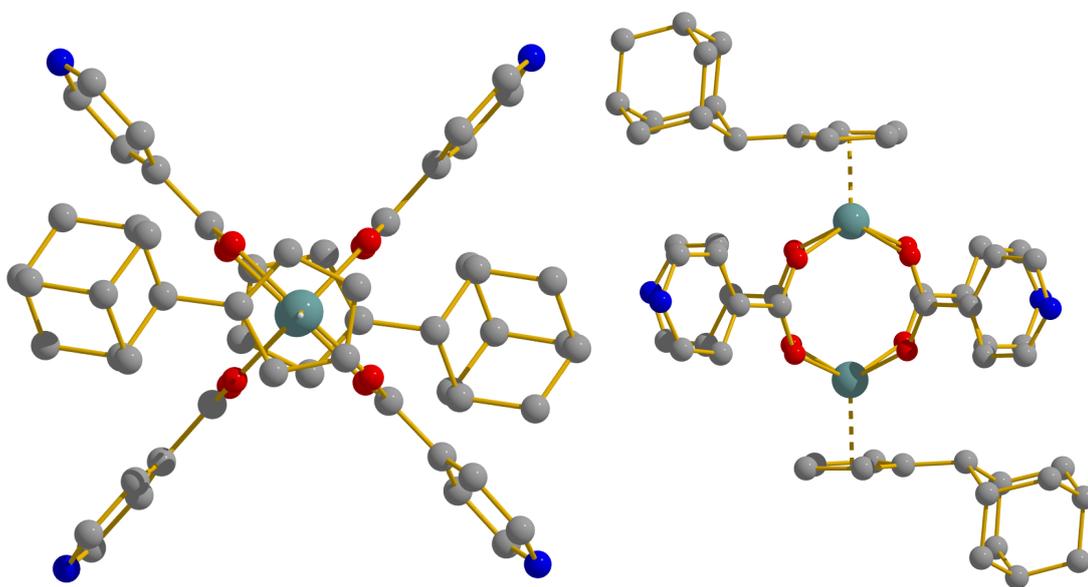


Abbildung 3-88: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) auf **96**.

Aufgrund der parallelen Kristallisation von **87** mittels eines dem Licht ausgesetzten Diffusionsansatzes, konnte **96** über diese Syntheseroute nicht rein erhalten werden.

3.6 Umsetzungen des Stickstoffkomplexes $(Cp^*AdFv)_2N_2$ (15) mit aromatischen Carbonsäuren

Der in dem Arbeitskreis *Beckhaus* erstmal synthetisierte Distickstoffkomplex $(Cp^*AdFv)_2N_2$ (**15**), dargestellt in Abbildung 3-73, wurde in dieser Arbeit auf seine Reaktionsverhalten gegenüber den exemplarisch gewählten aromatischen Carbonsäuren Isonicotinsäure und Terephthalsäure getestet. Dabei sollte zum einen der Distickstoffligand durch den Carboxylatliganden unter gleichzeitiger Protonierung des C_{exo} -Atoms des Fulvenliganden ausgetauscht werden. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3-89 gezeigt. Dies sollte im Falle der Umsetzung mit **10** zu einem terminal gebundenen Komplex $(AdCp)Cp^*Ti(INA)$ (**97**), im Falle der Umsetzung mit **11** zu einem verbrückend gebundenen Carboxylatkomplex $[(AdCp)Cp^*Ti]_2(TA)$ (**98**) führen.

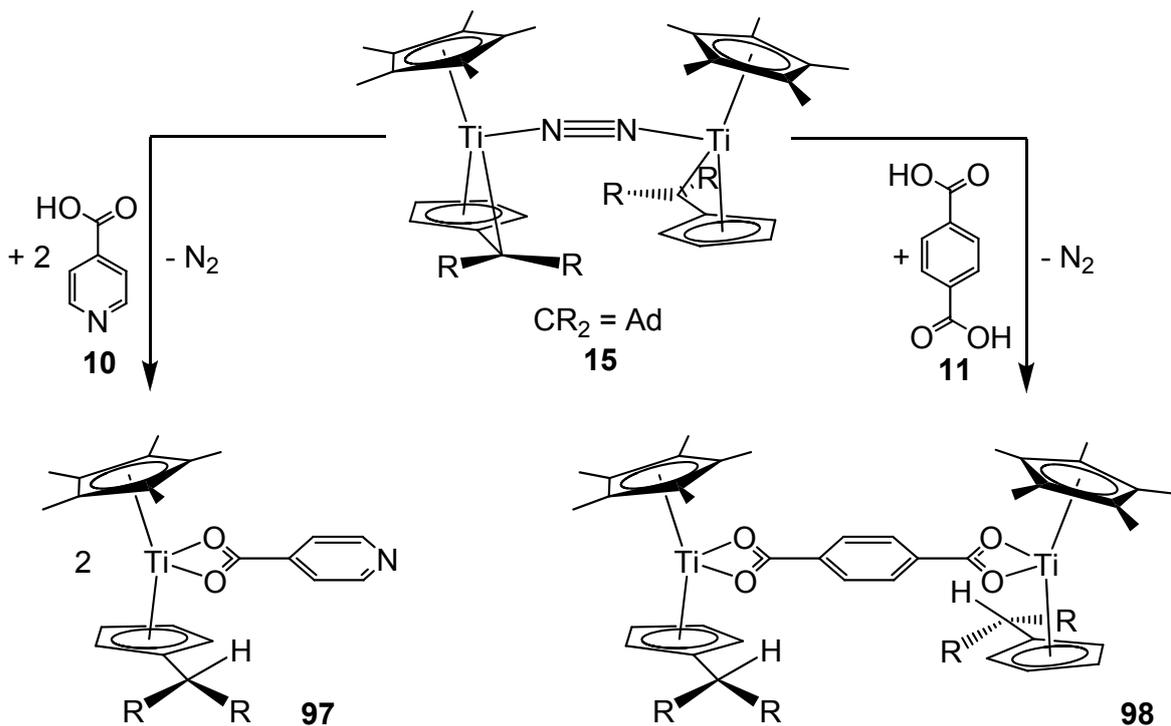


Abbildung 3-89: Erwartete Reaktionsprodukte **97** (links) und **98** (rechts) bei der Umsetzung von **15** mit **10** (links) und **11** (rechts).

3.6.1 Synthese und Charakterisierung von (AdCp)Cp*Ti(INA) (97)

Der Distickstoffkomplex **15** wurde bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Isonicotinsäure in THF umgesetzt. Dabei wurde eine Lösung von **15** zu einer Suspension von **10** gegeben. Während der Zugabe war eine Gasentwicklung mit einem zeitgleich eintretenden Farbwechsel von blau zu dunkelrot zu beobachten. Die Suspension wurde für weitere zwei Stunden lang gerührt, um aufgrund der schlechten Löslichkeit von **10** in THF eine vollständige Reaktion zu gewährleisten. Nach dieser Zeit entstand eine klare, dunkelrote Lösung, die zur Trockne eingengt und mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Es wurde ein roter, paramagnetischer Feststoff in Ausbeuten von 67 % erhalten.

Da es sich gezeigt hat, dass neutrale Titanocen(III)verbindungen unter ESI-MS-Bedingungen zu oxidieren sind, und somit mittels ESI-MS-Technik ionisiert nachzuweisen sind, ist in Abbildung 3-90 das ESI-MS-Spektrum (Kationenmodus) von **98** gezeigt (sid = 25).

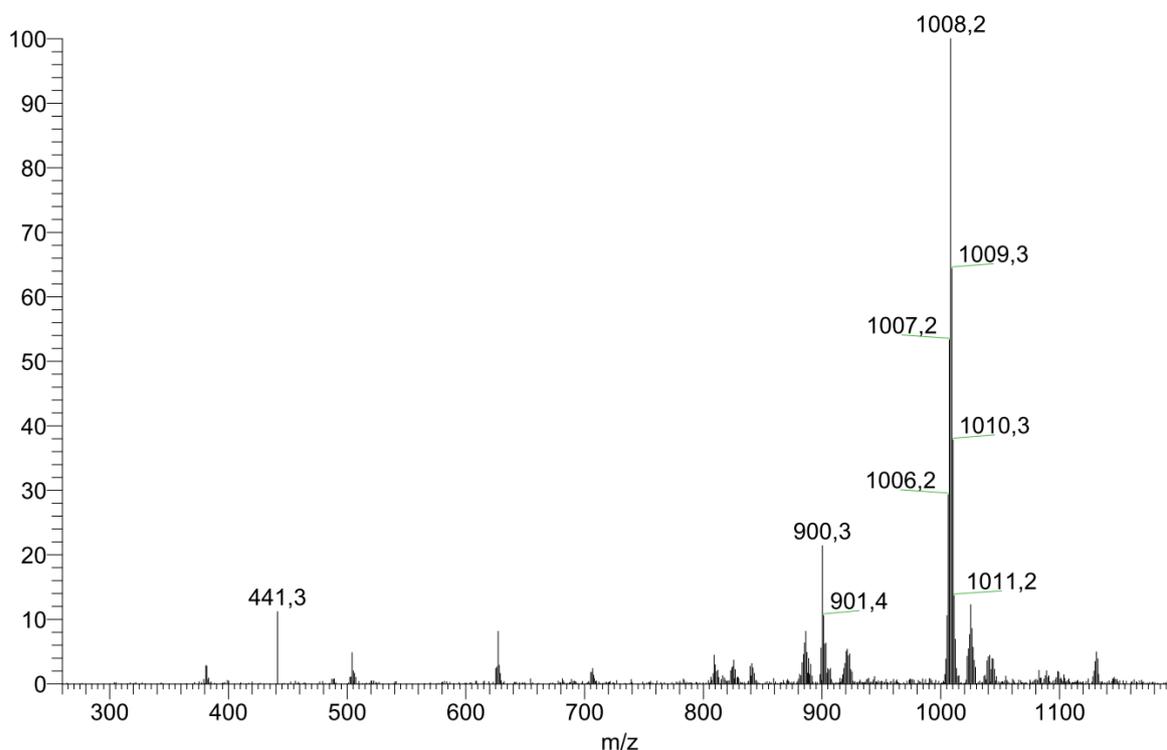


Abbildung 3-90: ESI-MS Spektrum (positiver Scan) von **97**.

Das ESI-Massenspektrum zeigt den Basispeak bei $m/z = 1008.2$. Dieses Signal entspricht der Masse einer dimeren Verbindung von **97** (Strukturvorschlag siehe Abbildung 3-91), bei der jedoch nur ein Titanzentrum oxidiert ist. Dies konnte bereits bei der unsubstituierten Verbindung **67** beobachtet werden, beschrieben in Kapitel 3.3.1.

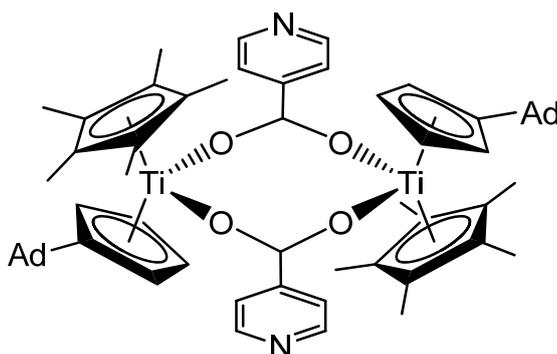


Abbildung 3-91: Strukturvorschlag für die im ESI-MS-Spektrum auftauchende Verbindung **97**₂.

Das Signal bei $m/z = 504.1$ entspricht dem gesuchten Mutterionensignal von **97** (oxidiert). Aufgrund des Isotopenmusters lässt sich hierbei unter den ESI-Bedingungen das Vorliegen eines Dikations einer dimeren Verbindung von **97** ausschließen. Die Bildung der dimeren Spezies von **97** könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein bereits oxidiertes Komplex **97** mit einem neutralen Komplex **97** dimerisiert, was die Intensität des Signals bei $m/z = 1008.2$ im Verhältnis zu dem Signal bei $m/z = 504.1$ erklären könnte. Andererseits könnte die dimere Verbindung von **97** generell bei der Reaktion entstanden sein, da auch eine Dimerisierung von zwei bereits oxidierten Komplexen unter diesen Bedingungen möglich sein sollte, was jedoch durch die Betrachtung des Isotopenmusters bei $m/z = 504.1$ ausgeschlossen wurde. Erhöht man nun den Wert für die Quellenfragmentierung auf $\text{sid} = 80 \text{ V}$ (Abbildung 3-92) lässt sich ein Verschwinden des Signals bei $m/z = 1008.2$ unter Zunahme des Signals bei $m/z = 504.1$ beobachten. Zudem lässt sich ein Fragmentierungssignal bei $m/z = 381.2$ erkennen, was dem Fragment $[\text{Cp}^*(\text{AdCp})\text{Ti}]^+$, also dem Molekülsignal minus Isonicotinatligand, entspricht. Die Erhöhung der Quellenfragmentierung wurde auch bei den Verbindungen des allgemeinen Typs

[Cp'TiA₂]₂ durchgeführt. Auch hier war das gleiche Fragmentierungsverhalten wie bei dem Signal der dimeren Verbindung **97**₂ von **97** zu beobachten.

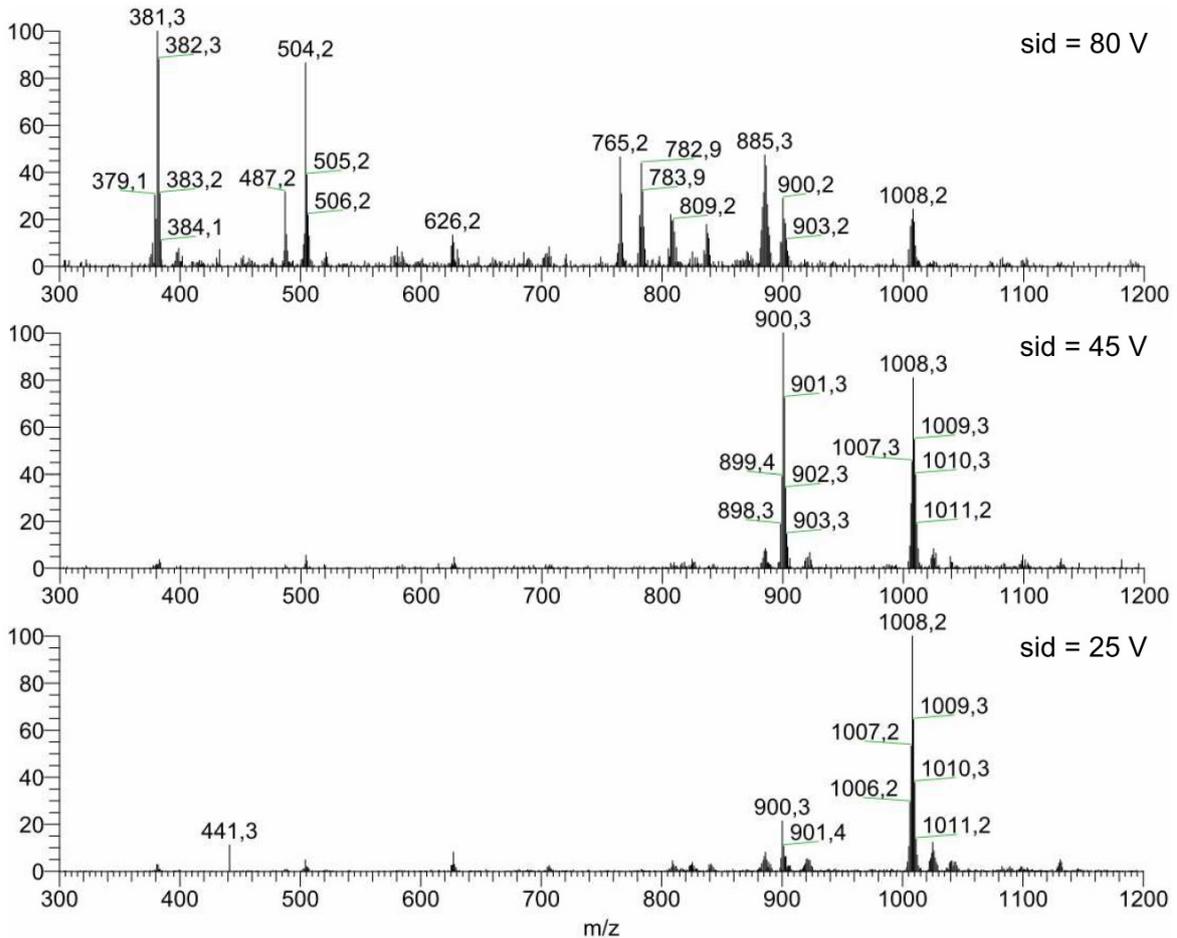


Abbildung 3-92: Entwicklung der ESI-MS-Spektren von **97** bei steigender Quellenfragmentierung.

Neben den beschriebenen Veränderungen der detektierten Signale fällt zudem das Ansteigen des Signals bei $m/z = 900.3$ auf. Bei diesem Signal muss es sich aufgrund der Betrachtung des Isotopenmusters um eine zweikernige Verbindung handeln, die jedoch mit den eingesetzten Fragmenten nicht zu erklären ist. Auch bei längeren Retentionszeiten ist ein Anstieg dieses Signals zu verzeichnen, so dass hier von einem Zersetzungsprodukt von **97** ausgegangen werden muss. Dies wird auch durch den Übergang von $sid = 25\text{ V}$ bis $sid = 45\text{ V}$ deutlich, da durch das Anlegen der höheren Spannung lediglich das Signal bei $m/z = 900.3$ stark an Intensität zunimmt.

Um einen weiteren Anhaltspunkt zur Klärung, ob bereits bei der Reaktion ein Dimer von **97** entstanden sein könnte, zu erhalten, wurde zusätzlich von dem erhaltenen Feststoff ein CI-Massenspektrum aufgenommen. Dieses zeigt kein Signal bei $m/z = 1008.2$. Jedoch kann das Signal bei $m/z = 504.0$ dem Molekülion zugewiesen werden. Zudem zeigt das Spektrum Fragmente von **97** bei $m/z = 200$ [AdCp+H], 136.1 [Cp*+H] und zusätzlich Kopplungsprodukte von Fragmenten bei 398.1 [(AdCp)₂], 334.1 [Cp*+AdCp] und 268.1 [(Cp*₂)-2H].

Das IR-Spektrum von **97** zeigt in dem Bereich, in dem die für Carboxylatliganden typischen asymmetrischen und symmetrischen C–O-Valenzschwingungen liegen, mehrere schwache Banden, so dass eine genaue Zuordnung dieser Valenzschwingungen nicht möglich ist. Somit kann durch die Auswertung des Spektrums keine Aussage über das Vorliegen von **97** oder das Vorliegen eines Dimers **97**₂ im Feststoff getroffen werden.

Aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse kann von der Bildung des Dimers **97**₂ nur in Lösung unter ESI-Bedingungen ausgegangen werden.

3.6.2 Synthese und Charakterisierung von [(AdCp)Cp*Ti]₂(TA) (**98**)

Analog der unter Kapitel 3.6.1 beschriebenen Umsetzung wurde Terephthalsäure **11** mit dem Stickstoffkomplex **15** umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte ein schwarz-violetter, paramagnetischer Feststoff mit 18 % Ausbeute isoliert werden. Wie bei Verbindung **97** konnte die Charakterisierung mittels ESI-MS erfolgen. In Abbildung 3-93 ist das ESI-Massenspektrum (sid = 25) gezeigt.

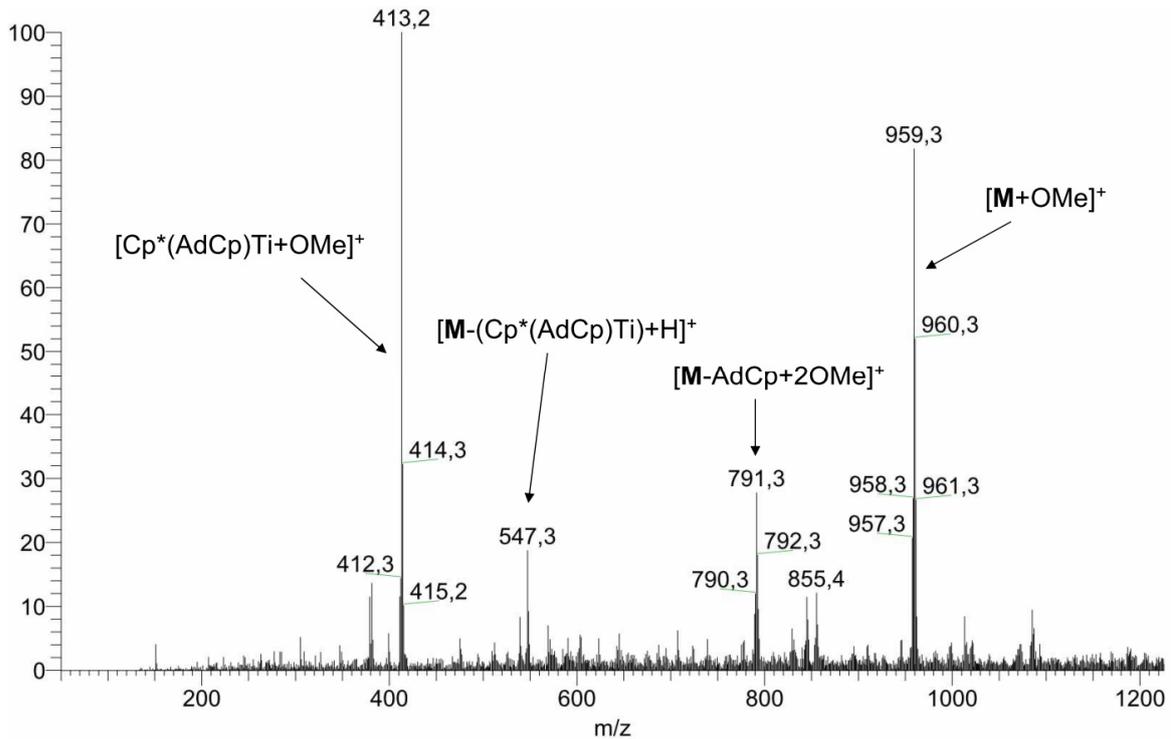


Abbildung 3-93: ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) von **98** mit eingezeichneten Fragmenten; sid = 25.

Das Signal bei $m/z = 959.3$ entspricht dem Molekülpeak (**M**) und einem angelagerten Methanolat $[M+OMe]^+$. Dieses Fragment wird durch die Oxidation der beiden Titan(III)zentren im positiven Modus sichtbar. Da vor der Messung das Gerät mit Methanol gespült wurde, ist diese Anlagerung, ähnlich wie die Anlagerung von Wasser, nicht ungewöhnlich. Das Signal bei $m/z = 791.3$ zeigt das Fragmentierungsprodukt von **98**, wobei ein AdCp-Ligand durch einen weiteren Methanolatliganden ausgetauscht wurde $[M-AdCp+2OMe]^+$. Bei $m/z = 547.3$ ist die Abspaltung einer Titanoceneinheit zu beobachten, wobei die freigewordene Carboxylateinheit zum Ladungsausgleich protoniert wurde. Bei diesem Signal ist keine Methanolanlagerung zu beobachten. Eine weitere Bestätigung gibt das Signal bei $m/z = 413.2$. Dieses kann ebenfalls einem Anlagerungsprodukt eines Methanolats an das Titanocenfragment $[Cp^*(AdCp)Ti+OMe]$ zugeordnet werden.

Die Betrachtung des IR-Spektrums zeigt, dass die asymmetrische Streckschwingung der C–O-Bindungen bei 1525 cm⁻¹ und die symmetrische bei 1407 cm⁻¹ liegen. Daraus resultiert $\Delta\nu = 118 \text{ cm}^{-1}$, was im Vergleich zu **67** ($\Delta\nu = 72 \text{ cm}^{-1}$) und **69** ($\Delta\nu = 87 \text{ cm}^{-1}$) eine hohe Differenz darstellt, aber dennoch im typischen Bereich für einen chelatisierenden Bindungsmodus liegt.

3.7 Vergleichende Strukturdiskussion

Im Rahmen dieser Arbeit konnten vier Verbindungen des Typs $\text{Cp}'_2\text{TiA}_2$ (A = Carboxylat) strukturell charakterisiert werden. Um strukturelle Unterschiede zu verdeutlichen, sind in Tabelle 3-4 ausgewählte Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt.

Tabelle 3-4: Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] und der N...N-Abstände der dargestellten $\text{Cp}'_2\text{TiA}_2$ Verbindungen; [a] Sortiert nach Abstand, [b] Im Fall von **77** der Ct von MeCp, [c] gemittelte Werte.

Bindungs- längen und -winkel	Verbindung			
	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ 72	$(\text{MeCp})\text{CpTi}(\text{INA})_2$ 77	$(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{BA})_2$ 86	$(\text{AdCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ 87
Ti–O ^[a]	1.935	1.929	1.937	1.941
Ti–O ^[a]	1.960	1.973	1.957	1.975
Ti–Ct	2.039	2.007	2.046	2.049
Ti–Ct ^[b]	2.057	2.047	2.063	2.058
C–O ^[c]	1.285	1.288	1.297	1.290
C=O ^[c]	1.209	1.210	1.220	1.223
O–Ti–O	89.4	90.2	90.9	90.7
Ct–Ti–Ct	131.9	132.2	133.4	132.5
Ti–O–C ^[a]	144.5	141.5	144.1	141.7
Ti–O–C ^[a]	154.9	154.3	149.3	148.6
N...N	6.520	6.426	--	6.712

Der Übersicht halber wurden die Bindungslängen ohne Standardfehler angegeben und sind nach der dritten Nachkommastelle gerundet, da teilweise auch nur Mittelwerte betrachtet werden. Die Winkel sind ebenfalls ohne Fehler angegeben und nach der ersten Nachkommastelle gerundet.

Betrachtet man zunächst die Koordinationssphäre der Titanatome fällt auf, dass in jeder Verbindung zwei unterschiedliche Bindungslängen vom Titan zu den koordinierten Sauerstoffatomen vorliegen. So ist im Mittel ein Carboxylatligand in

etwa 3 pm kürzer als der andere Carboxylatligand gebunden. Ein Trend in Abhängigkeit des sterischen Anspruches der Cyclopentadienylliganden bei den unterschiedlichen Verbindungen lässt sich jedoch nicht erkennen. Lediglich der unsymmetrisch substituierte Komplex **77** weist mit $\Delta\text{Ti-O} = 4.4$ pm den größten Unterschied zwischen den äquivalenten Carboxylatliganden auf. Dieser Unterschied wird zudem durch die Ti-Ct-Bindungsabstände deutlich. Diese sind bei Komplex **77** verkürzt, wobei die Bindung $\text{Ct}_{\text{Cp}}\text{-Ti}$ mit ca. 4 pm die größere Bindungsverkürzung erfährt. Einen die Bindung $\text{Ct}_{\text{MeCp}}\text{-Ti}$ beeinflussenden sterischen Effekt der vorliegenden Methylgruppe ist nicht zu erkennen. Ebenso verhält es sich mit den Adamantyl-substituierten Cyclopentadienylliganden in **86** und **87**. Ein kaum vorhandener Einfluss der Sterik ist durch die minimale Bindungsverlängerung von $<1\text{pm}$ im Vergleich zu **72** zu erkennen. Wurde die Titan-Sauerstoffbindung von der Substitution der Cyclopentadienylliganden nicht beeinflusst, so lässt sich bei den Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen ein Trend erkennen. So erfahren sowohl die C-O-Einfachbindungen als auch die C-O-Doppelbindungen eine von **72** zu **86** beziehungsweise **87** aufsteigende Bindungsverlängerung.

Betrachtet man die Bindungswinkel, der an das Titanzentrum gebundenen äquivalenten Liganden, fällt ebenfalls eine Veränderung in Abhängigkeit des Substitutionsmusters an den Cyclopentadienylliganden auf. Zum einen vergrößert sich der O-Ti-O-Winkel von **72** zu **86** beziehungsweise **87** leicht, zum anderen ist eine Winkelvergrößerung in annähernd gleicher Größenordnung beim Ct-Ti-Ct-Winkel zu beobachten. Bedingt durch die Lage der Substituenten bei **77**, **86** und **87** an den Cyclopentadienylliganden lässt sich ein sterischer Effekt bei den Bindungswinkeln der äquivalenten Liganden am Titan nicht bemerken. Anders sieht es jedoch bei der Lage der Carboxylatliganden aus. Jeder Komplex besitzt zwei unterschiedliche Ti-O-C-Winkel, die sich bis zu 10° voneinander unterscheiden. Von **72** zu **87** werden die Winkel kleiner, was bedeutet, dass sich die Carboxylatreste leicht voneinander entfernen. Dies könnte durch die Lage der Substituenten an den Cyclopentadienylliganden verursacht sein. Zudem korreliert diese Winkelabnahme mit der Verlängerung der Ti-O-Bindung, was wiederum Rückschlüsse auf die Stärke dieser Bindung und der damit verbundenen Abwinkelung des Liganden schließen lässt. In der Summe gesehen haben diese

Veränderungen jedoch keinen mit der Substitution der Cyclopentadienylliganden in Beziehung stehenden Effekt auf den N···N-Abstand. Dieser variiert bei den Verbindungen zwischen 6.4-6.7 Å.

Zudem konnten im Rahmen dieser Arbeit fünf Verbindungen des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ (A = Carboxylat) strukturell charakterisiert werden. Um strukturelle Unterschiede zu verdeutlichen, sind in Tabelle 3-5 ausgewählte Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt. Zudem ist die strukturelle Lage der potentiell in Folgereaktionen koordinierenden Stickstoffatome zueinander aufgeführt.

Tabelle 3-5: Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] und ausgewählter Atomabstände der dargestellten $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ Verbindungen; [a] gemittelte Werte.

Bindungs- längen und -winkel	Verbindung				
	74	92	93	96	95
Ti–O _(min)	1.993	2.031	2.039	2.027	2.009
Ti–O _(max)	2.077	2.049	2.048	2.037	2.065
Ti–Ct	2.035 ^[a]	2.029	2.043	2.039	2.035
C–O ^[a]	1.261	1.263	1.260	1.261	1.263
Ti–O–C _(min)	131.5	134.7	137.9	133.6	130.0
Ti–O–C _(max)	147.7	144.0	139.8	143.8	146.9
O–C–O ^[a]	119.6	124.6	125.5	125.9	125.7
Ti···Ti	3.747	3.741	3.750	3.759	3.721
N···N (cis)	8.859	9.482	8.636	9.228	14.832
	9.633	9.671	10.432	9.882	16.440
	9.720				
	9.863				
N···N ^[a] (trans)	13.441	13.544	13.542	13.520	22.142

Der Übersicht halber wurden die Bindungslängen ohne Standardfehler angegeben und sind nach der dritten Nachkommastelle gerundet. Die Winkel sind ebenfalls ohne Fehler angegeben und nach der ersten Nachkommastelle gerundet.

Bei der Betrachtung der Ti–O-Bindungen fallen zunächst pro Carboxylatligand zwei unterschiedlich lange Ti–O-Bindungen auf. Aus diesem Grund sind in der Tabelle jeweils die längste und die kürzeste Ti–O-Bindung aufgeführt. Die Differenz zwischen diesen beiden unterschiedlich langen Bindungen nimmt durch zunehmend sterisch anspruchsvoll substituierte Cyclopentadienylliganden weitestgehend ab (≈ 8 pm bei **74** \rightarrow 1 pm bei **96**). Ob es sich hierbei um einen Einfluss des Substitutionsmusters am Cyclopentadienylliganden handelt, wird wiederum durch die Veränderung der Ct–Ti-Bindung nicht deutlich. Einzig der pentasubstituierte Komplex **93** und der adamantylsubstituierte Komplex **96** weisen eine längere Ct–Ti-Bindung auf, als die unsubstituierten Komplexe **74** und **95**. Die oben erwähnte Änderung der Ti–O-Bindungsdifferenzen hat keinen Einfluss auf die C–O-Bindungen, die bei allen Komplexen im Bereich von 1.261 Å liegt. Somit ist auch davon auszugehen, dass die negative Ladung der Carboxylatliganden über die beiden Sauerstoffatome delokalisiert vorliegt.

Analog zur Verringerung der Differenz der Ti–O-Bindungen lässt sich dieser Trend vom unsubstituierten Komplex **74** bis hin zum pentamethylsubstituierten Komplex **93** auch bei den zwei unterschiedlich großen Ti–O–C-Winkel beobachten. Die Differenz dieser beiden unterschiedlichen Winkel verringert sich, wobei jedoch Komplex nicht mehr diesem Trend folgt. Auch der O–C–O-Winkel der Carboxylatliganden variiert in den Komplexen. So ist von **74**, über **92** und **93** bis hin zu Komplex **96** eine Aufweitung dieses Winkels zu beobachten. All diese Änderungen in der Geometrie des durch die vier Carboxylatliganden gebildeten „Käfigs“ haben jedoch nur einen sehr geringen Einfluss auf den Abstand der im Molekül vorliegenden Titanatome. Der Abstand der beiden Titanatome variiert dabei von **95** zu **96** nur um knapp 4 pm. Durch die verzerrt quadratisch pyramidale Koordination an den Titanatomen befinden sich die Stickstoffatome nicht quadratisch zueinander angeordnet, sondern weisen im Falle von **74** eine komplette Verzerrung auf. Im Fall von **92**, **93**, **95** und **96** bilden sie symmetriebedingt ein Rechteck. Die Verzerrung ist dabei bei den Isonicotinatverbindungen bei Komplex **93** am deutlichsten. Anders verhält es sich mit den sich gegenüber liegenden Stickstoffatomen, die für die Isonicotinatverbindungen alle im Bereich $N \cdots N \approx 13.5$ Å liegen.

3.8 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Aufbauend auf der von *Piglosiewicz* elektrochemisch untersuchten trischelatisierenden Verbindung **7**^[20], sollten auch die Verbindungen **8** und **9** auf ihre elektrochemischen Eigenschaften cyclovoltammetrisch untersucht werden. Diese unterscheiden sich strukturell von **7**, da sie sich zum einen durch eine Singulettgeometrie (**9**), analog zu bekannten einkernigen $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{BiPy})$ -Komplexen ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) mit Singulettgeometrie^[88-89], zum anderen durch einen nicht-aromatischen, instabilen^[92] Liganden (**8**) auszeichnen. Der Übersicht halber sind die Komplexe **7**, **8** und **9** in Abbildung 3-94 dargestellt.

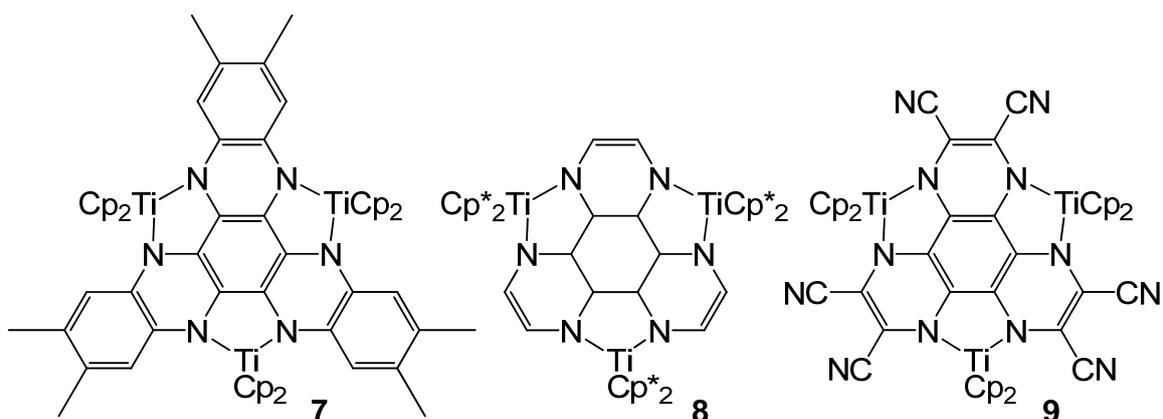


Abbildung 3-94: Der von *Piglosiewicz* elektrochemisch untersuchte Komplex **7** und die in dieser Arbeit elektrochemisch untersuchten Komplexe **8** und **9**.

3.8.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung von $(\text{Cp}_2\text{Ti})_3\text{HAT}(\text{CN})_6$ (**9**)

Der freie Brückenligand $\text{HAT}(\text{CN})_6$ **42** zeigt im Vergleich zum freien HATNMe_6 , welcher zwei reversible Reduktionsstufen zeigt, im Cyclovoltammogramm drei reversible Reduktionsstufen.^[106] Diese ließen sich bei Komplex **9**, zu leicht negativeren Potentialen verschoben, wieder finden und somit ligandzentrierten Reduktionen zuordnen. In Abbildung 3-95 ist das Cyclovoltammogramm von **9** dargestellt. Eine 1 mM Lösung des im Leitelektrolyten gelösten Komplexes **9** diente hierbei als Analyt. Der Leitelektrolyt bestand aus einer 0.1 mM

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PF}_6]$ /Acetonitril-Lösung. Die Referenz bei diesen Messungen erfolgte über eine *Haber-Luggin*-Dual-Elektrode.^[192]

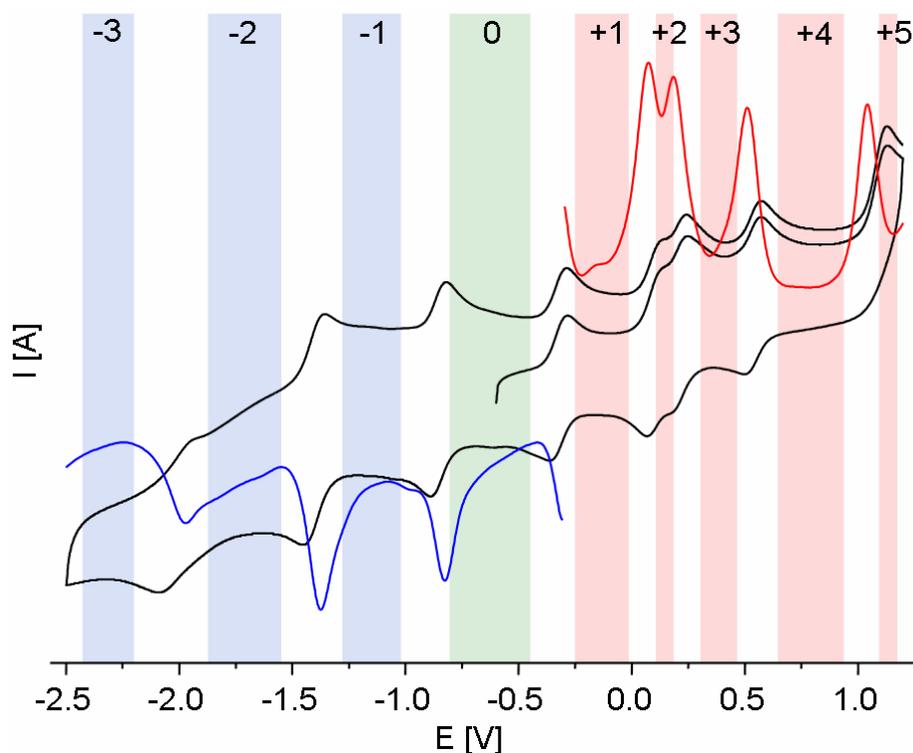


Abbildung 3-95: CV (schwarz) und DPV (rot; blau) von **9** (0.1 mM) an einer Pt-Scheibenelektrode in 0.1 M Lösung von $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}](\text{PF}_6)$ /Acetonitril; gemessen gegen Ferrocen.

Das Cyclovoltammogramm zeigt vier reversible Oxidationswellen, eine quasi-reversible Oxidationswelle und drei reversible Reduktionswellen. Sowohl die Oxidationen als auch die Reduktionen entsprechen Ein-Elektron-Oxidationen/-Reduktionen. Wie bei **7** lassen sich die Reduktionsstufen des Komplexes, leicht zu negativen Potentialen verschoben, ligandzentrierten Reduktionen zuordnen. Wie bei **7** diskutiert, liefern die drei Titan(II)zentren sechs potentiell oxidierbare Elektronen, von denen bei **9** in dem gemessenen Potentialbereich fünf oxidiert werden können. Somit besitzen auch **9** wie **7** neun Stufen, wobei **9** eine Reduktionsstufe mehr und eine Oxidationsstufe weniger aufweist.

3.8.2 Cyclovoltammetrische Untersuchung von $(\text{Cp}^*_2\text{Ti})_3\text{H}_6\text{HAT}$ (**8**)

Das Redoxverhalten des trischelatisierenden Komplexes **8** wurde mittels der differentiellen Pulsvoltammetrie und Cyclovoltammetrie bestimmt. Das bei einer Scanrate von 0.1 Volt pro Sekunde aufgenommene Cyclovoltammogramm von **8** ist in Abbildung 3-96 gezeigt.

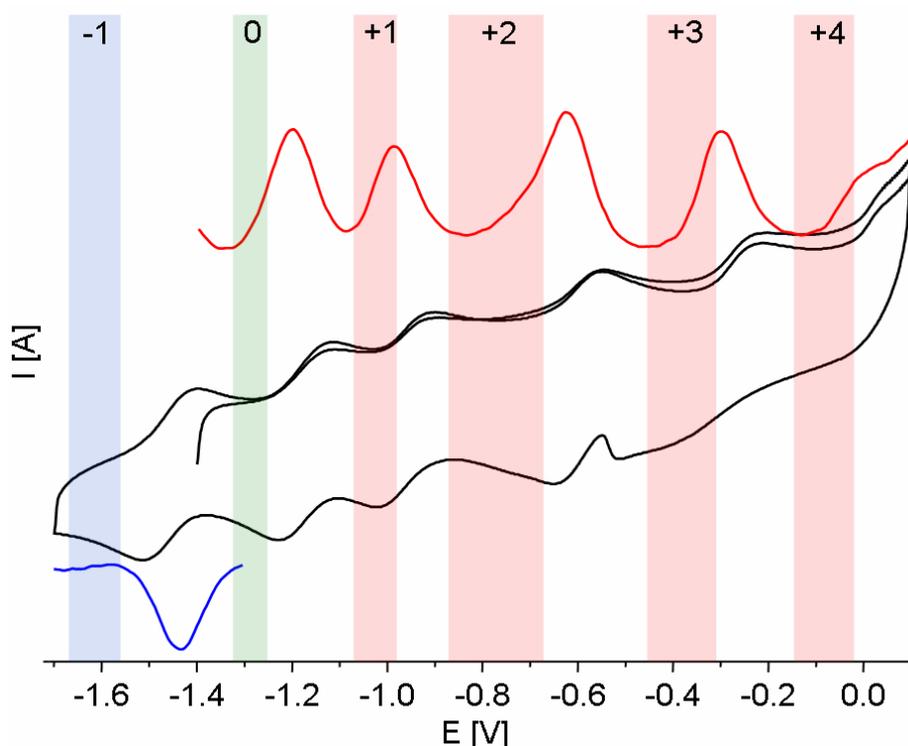


Abbildung 3-96: CV (schwarz) und DPV (rot; blau) von **8** (0.1 mM) an einer Pt-Scheibenelektrode in 0.1 M Lösung von $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}](\text{PF}_6)]/\text{THF}$; gemessen gegen Ferrocen.

Das Cyclovoltammogramm zeigt drei reversible Oxidationswellen, eine quasi-reversible Oxidationswelle und eine reversible Reduktionswelle. Alle Schritte sind dabei Ein-Elektronen-Schritte. Da der freie Ligand H_6HAT (**99**) nicht stabil ist, wird die Reduktion analog zu **7** und **9** als ligandenzentriert angenommen. Somit ließe sich der freie Ligand nur einmal reduzieren, was durch seine Nichtaromatizität begründet zu sein scheint, da es dadurch im Vergleich zu **7** und **9** nicht zu einer ausgedehnten Delokalisation der aufgenommenen Elektrons kommen kann. Aufgrund der geringen Löslichkeit musste das Lösungsmittel gewechselt werden. THF besitzt jedoch nicht so ein großes Potentialfenster wie Acetonitril mit dem

verwendeten Leitelektrolyten, so dass in THF nur bis 0.1 V (gegen Ferrocen) gemessen werden konnte.^[193] In dem Cyclovoltammogramm sind in dem gemessenen Potentialbereich vier Oxidationen zu erkennen, von denen die letzte analog der Verbindung **9** quasi-reversibel ist. Die „Delle“ bei -0.55 V resultiert aus der Lösungsmittelzerersetzung, da diese bei Messungen bis < 0.0 V nicht auftaucht.

In der Tabelle 3-6 sind die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$, $\Delta E_{1/2}$ und die berechneten Komproportionierungskonstanten K_c (Berechnung siehe Gleichung 2-2) der Verbindungen **7**, **8** und **9** gezeigt. Die Separation der Redoxpotentiale $\Delta E_{1/2}$ bezieht sich jeweils auf die erstgenannte Stufe der in der Tabelle 3-6 aufgeführten Redoxpaare. Da die Komproportionierungskonstanten nur für gemischtvalente Zustände gelten, sind in der Tabelle 3-6 diese nur für die Oxidationsstufen -1, +1, +2 und +4 aufgeführt.

Tabelle 3-6: Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und Komproportionierungskonstanten K_c der Verbindungen **7**, **9** und **8**. Werte für **7** entnommen aus Literatur.^[20]

Paar	7 ^[20]			9			8		
	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	K_c	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	K_c	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	K_c
3-/2-				-2.023	--	--			
2-/1-	-2.21	--	--	-1.400	0.624	5.38×10^{10}			
1-/0	-1.74	0.469	1.16×10^8	-0.854	0.546	2.41×10^9	-1.460	--	--
0/1+	-1.27	--	--	-0.318	--	--	-1.174	--	--
1+/2+	-0.54	0.731	3.74×10^{12}	0.089	0.407	1.00×10^7	-0.962	0.212	4.50×10^3
2+/3+	-0.30	0.243	1.52×10^4	0.225	0.136	2.14×10^2	-0.596	0.366	1.98×10^6
3+/4+	0.11	--	--	0.545	--	--	-0.300	--	--
4+/5+	0.18	0.072	17.31	1.078	0.533	1.50×10^9	0.012	0.313	2.38×10^5
5+/6+	0.40	0.212	4.50×10^3						

Betrachtet man zunächst die Reduktion der Verbindungen fällt auf, dass Verbindung **8** lediglich einmal zu reduzieren ist. Dies liegt darin begründet, dass **8** einen nicht-aromatischen Brückenliganden besitzt und eine Delokalisation der negativen Ladung im Vergleich zu **7** und **9** eingeschränkt ist. Zudem spiegelt sich bei **7** und **9** das Reduktionsverhalten der freien Liganden auch in den Titanocenkomplexen wieder. Verbindung **9** mit einem leichter zu reduzierenden Brückenliganden **42** im Vergleich zu Ligand **60** ist bereits bei -0.854 V zu

reduzieren und auch die dritte Reduktion bei -2.023 V findet bei einer weniger niedrigen Spannung als die zweite Reduktion von **7** bei -2.21 V statt. Der Einfluss des vorliegenden Brückenliganden wirkt sich zudem auf die Oxidationen aus. Komplex **7** ist bereits bei 0.40 V zur 7^{6+} -Spezies zu oxidieren, während die Oxidation von **9** nur bis zur 9^{5+} -Spezies bei 1.078 V möglich ist. Gute Reduktionseigenschaften von **42** wirken sich demnach negativ auf die Oxidationseigenschaften aus. Selbst Verbindung **8** ist bei 0.012 V bereits zur 8^{5+} -Spezies zu oxidieren. Das Vorliegen des nicht-aromatischen Brückenliganden scheint demnach keine negativen Auswirkungen auf die Oxidation von **8** im Vergleich zu **7** zu besitzen.

Die Betrachtung der Komproportionierungskonstanten gibt Aufschluss über die Stabilität der gemischtvalenten Zustände und die elektronische Kommunikation zwischen den Titanzentren. Vergleicht man zunächst die Stabilität der negativen Zustände 7^{1-} , 8^{1-} und 8^{2-} lässt sich feststellen, dass sich die Werte für K_c alle relativ in der Größenordnung befinden, die für eine große Kommunikation der Titanzentren untereinander spricht. Jedoch muss bei der Betrachtung der reduzierten Spezies darauf geachtet werden, dass es sich dabei um ligandzentrierte Reduktionen handelt. Bei einer einfachen Reduktion ist daher von drei Titanocen(II)fragmenten und einem radikal-anionischen bzw. für 8^{2-} von einem dianionischen Brückenliganden auszugehen. Anders verhält es sich jedoch bei der Betrachtung des einfach oxidierten Zustandes. Beim Vergleich der drei Komplexe untereinander fällt auf, dass die Stabilität von 7^{1+} ($K_c = 3.74 \times 10^{12}$), über 9^{1+} ($K_c = 1.00 \times 10^7$) bis hin zum moderat gekoppelten System 8^{1+} ($K_c = 4.50 \times 10^3$) stark abnimmt. Dies hat zum einen den bereits angesprochenen Einfluss des Brückenliganden **42** bei der Oxidation von **9** als Ursache, zum anderen wirkt sich der nicht-aromatische Ligand in **8** stark auf die Stabilität von 8^{1+} aus. Als interessant stellt sich jedoch auch die Betrachtung der vierfach oxidierten Spezies heraus. Ist bei 7^{4+} mit $K_c = 17.31$ von einer nahezu statistischen Verteilung auszugehen, ist bei 7^{4+} mit $K_c = 1.50 \times 10^9$ eine starke Kopplung und selbst bei 8^{4+} mit $K_c = 2.38 \times 10^5$ von einer moderaten bis starken elektronischen Kopplung über den nicht-aromatischen Brückenliganden auszugehen.

3.9 Quantenchemische Berechnungen

Da es bei durchgeführten Berechnungen unter Berücksichtigung der Symmetrie in einigen Bereichen zu bisher unüberwundenen Konvergenzproblemen gekommen ist, sei darauf hingewiesen, dass die im Folgenden vorgestellten Berechnungen zur Vergleichbarkeit jeweils ohne Symmetrie durchgeführt worden sind. Zudem wurde eine Korrektur der Energien um die Nullpunktschwingungsenergie nicht vorgenommen. Es soll sich bei den hier vorgestellten Ergebnissen lediglich um eine erste Abhandlung handeln.

3.9.1 Berechnung zum Reduktionsverhalten von HATN (43), H₆HAT (99) und HAT(CN)₆ (42)

Die trischelatisierenden Komplexe **7**, **8** und **9** zeigen, wie in Kapitel 3-8 beschrieben, eine interessante Elektrochemie. Diese ist auch von den jeweils verwendeten Brückenliganden abhängig. Die Reduktionsfähigkeit der freien Liganden spiegelt sich auch in den korrespondierenden Titankomplexen wieder. Da sich der Ligand H₆HAT (**99**) durch seine Instabilität^[92] nicht gesondert elektrochemisch untersuchen lässt, wurden adiabatische Elektronenaffinitäten der Liganden HATN **43**, HAT(CN)₆ **42** und H₆HAT **99** berechnet. Die mittels DFT-Methode (B3LYP/6-311+g(d)^[194]) berechneten Energiedifferenzen sind in Tabelle 3-7 aufgeführt. Die neutralen, dianionischen und die tetraanionische Spezies wurden dabei als Singulett, die anionischen und trianionischen als Dublett gerechnet.

Tabelle 3-7: Berechneter Energiedifferenzen [kJ/mol] der für jede Ladung optimierten Geometrien von **43**, **99** und **42** in Abhängigkeit der Ladung; neutrale Spezies auf 0 normiert.

Ladung	Energie [kJ/mol]		
	HATN	H ₆ HAT	HAT(CN) ₆
	43	99	42
0	0	0	0
-1	-181.94	-108.10	-353.01
-2	-46.24	139.89	-402.52
-3	384.38		-122.67
-4			523.75

Zur Verdeutlichung sind die in Tabelle 3-7 erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 3-97 grafisch dargestellt. Dabei wurde jeweils die neutrale Spezies auf $E = 0$ gesetzt und die Energien in Abhängigkeit der Ladung der Liganden dargestellt.

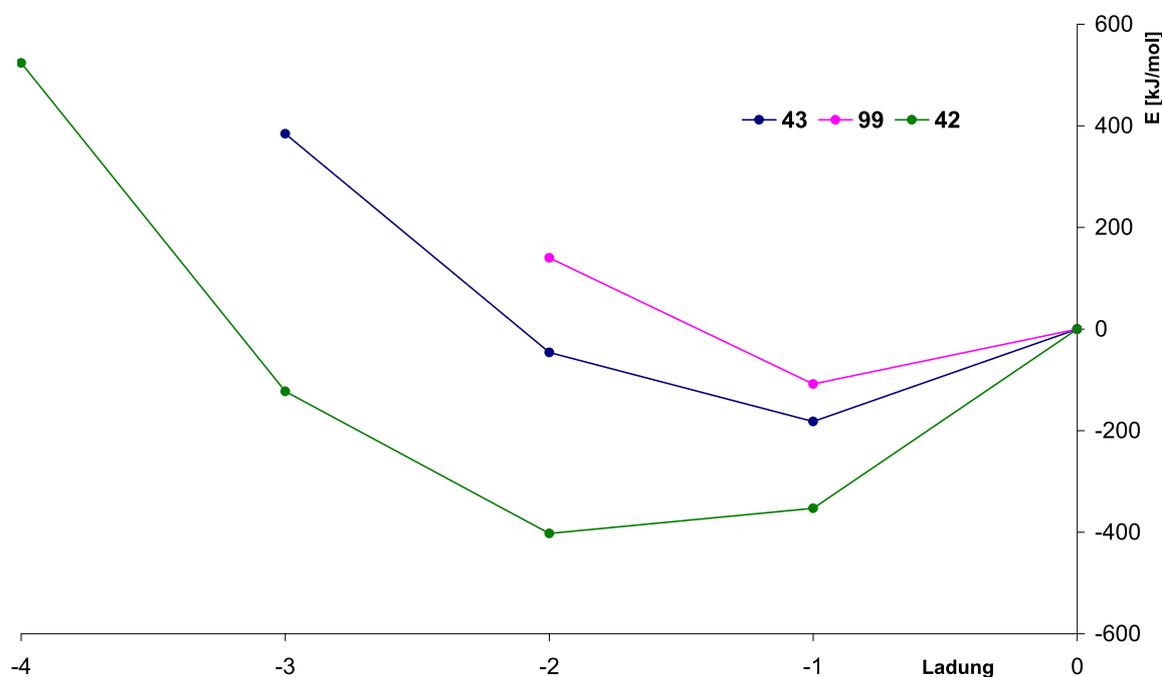


Abbildung 3-97: Mittels DFT (B3LYP/6-311+g(d)) berechnete Energiedifferenzen aus optimierten Geometrien von **42**, **43** und **99** in Abhängigkeit der Ladung, neutrale Spezies auf 0 normiert.

Es zeigt sich bei Ligand **43**, wie bereits aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen bekannt, dass sowohl die monoanionische, als auch die dianionische Form energetisch bevorzugt ist und der Ligand daher auch zweifach elektrochemisch zu reduzieren ist. Analog dazu lässt sich bei Verbindung **42** feststellen, dass drei Reduktionsstufen energetisch unterhalb der neutralen Spezies liegen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich nun das elektrochemische Verhalten des instabilen Liganden **99** voraussagen. Wie bereits in dem elektrochemischen Verhalten des Komplexes **8** zu erkennen, wird dem Liganden analog der Komplexe **7** und **9** die Reduktionsstufe im Cyclovoltammogramm zugeordnet. Dies deckt sich mit dem berechneten Ergebnis, bei dem die monoanionische Spezies die energetisch günstigste Stufe darstellt und somit elektrochemisch die einfache Reduktion von **99** möglich sein sollte.

3.9.2 Berechnungen zur photochemischen Umlagerung von Titanocenbis(carboxylat)komplexen

Die beobachtete lichtinduzierte Reaktion von Titanocenbiscarboxylaten zu zweikernigen Verbindungen des Typs $[\text{CpTiA}_2]_2$ wurde mittels quantenchemischer Methoden untersucht. Da diese Reaktion sowohl mit unterschiedlichen Carbonsäuren als auch mit unterschiedlichem Substitutionsmuster an den Cyclopentadienylliganden beobachtet werden konnte, wurde die Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_2$ (**100**) als Modellverbindung für die Berechnungen verwendet und der Reaktionsweg zur Bildung von $[\text{CpTi}(\text{OOCCH}_3)_2]_2$ (**101**) untersucht. Der in Abbildung 3-98 dargestellte Reaktionsverlauf mit lichtinduzierter homolytischer Spaltung der Cp–Ti-Bindung wurde als am wahrscheinlichsten angenommen.

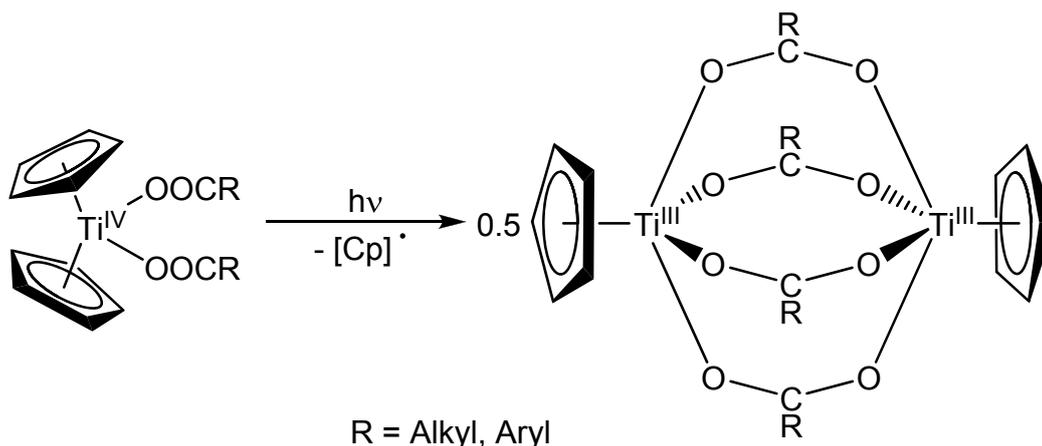
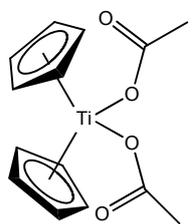
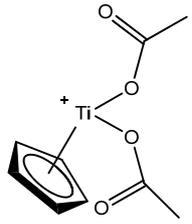
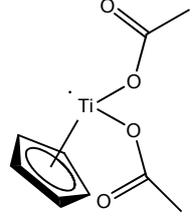
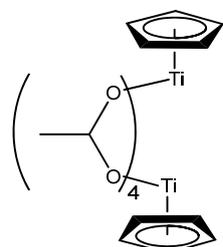
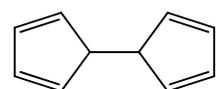


Abbildung 3-98: Allgemeiner Reaktionsverlauf der lichtinduzierten Reaktion von Titanocenbiscarboxylaten.

Im Rahmen der Berechnungen wurde zudem die Möglichkeit einer heterolytischen Spaltung der Cp–Ti-Bindung in Betracht gezogen. Außerdem wurde die Dimerisierung von potentiell abgespalteten Cyclopentadienylradikalen, gestützt auf NMR-Ergebnissen, mit berücksichtigt. Die aus den berechneten Energien (Tabelle 3-8) gebildeten Energiedifferenzen der einzelnen optimierten Spezies auf DFT-Niveau (B3LYP/C,H,O: 6-31+g(d)^[195]; Ti: Ahlrichs pVDZ^[196] + f-Polarisationsfunktion^[197]) sind in einem Schaubild in Abbildung 3-99 dargestellt. Die Radikalverbindungen wurden dabei mit „unrestricted“ und die anderen Verbindungen „restricted“ gerechnet.

Tabelle 3-8: Nach Geometrieoptimierung erhaltene Energien [a.u.] der für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes relevanten Verbindungen.

Verbindung	E [a.u.]
 100	-1693.55813226
 102	-1499.80867129
 103	-1500.04467191
 101	-3000.14829202
 104	-193.47196511
 105	-193.53479473
 106	-387.01535075

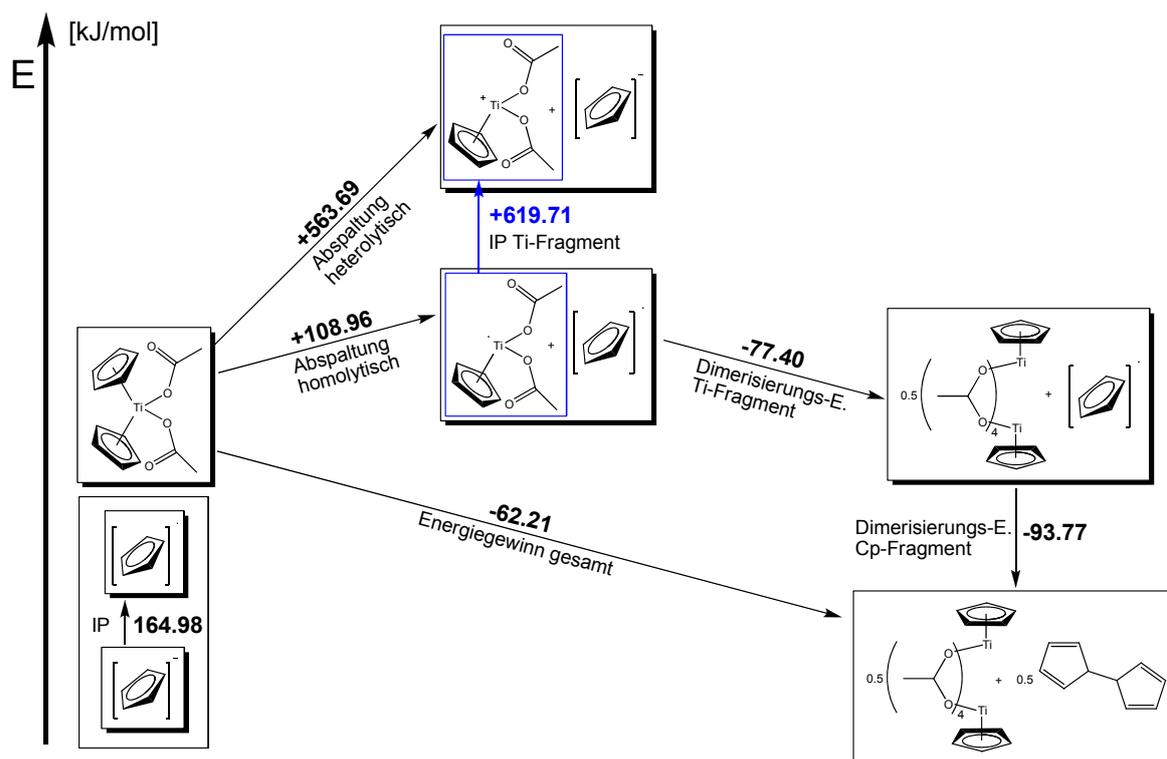
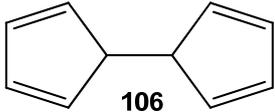
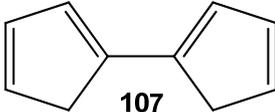
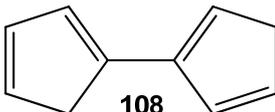
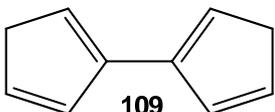
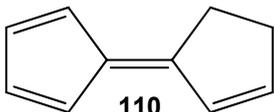


Abbildung 3-99: Quantenchemisch berechnete Energiedifferenzen der auf dem Reaktionsweg zur Bildung von **101** aus Verbindung **100** vorkommenden Spezies; B3LYP/C,H,O: 6-31+g(d); Ti: Ahlrichs pVDZ + f-Polarisationsfunktion.

Die Betrachtung der durch Optimierung der einzelnen Spezies erhaltenen Energiedifferenzen zwischen der Ausgangsverbindung, der homolytisch und heterolytisch gespaltenen Zwischenprodukte und der Dimerisierungsprodukte zeigt, dass eine heterolytische Spaltung der Cp–Ti-Bindung aufgrund der höheren Energie im Vergleich zur homolytisch Spaltung ausgeschlossen werden kann. Zudem müsste bei einer heterolytischen Spaltung das verbleibende Titanocencarboxylatfragment reduziert werden, um die zweikernige Verbindung **101** mit Titanzentren in der Oxidationsstufe +III zu erhalten. Die homolytische Abspaltung ist mit 108.96 kJ/mol energetisch ungünstig, was bei einer erst durch Licht induzierten Reaktion zu erwarten ist. Interessanter Weise ist die Dimerisierung des Titanfragmentes mit -77.34 kJ/mol relativ stark energetisch begünstigt und zusammen mit der Dimerisierungsenergie des Cyclopentadienylradikals von -93.77 kJ/mol ist die Gesamtenergiebilanz mit -62.15 kJ/mol energetisch begünstigt.

Bei dem in Abbildung 3-99 gezeigten Schaubild wurde lediglich exemplarisch die Bildung von 9,10-Dihydrofulvalen (**106**) als mögliches Dimerisierungsprodukt aufgeführt. Aus literaturbekannten Reaktionen^[189] von Natriumcyclopentadienid mit Iod oder Kupfer(II)chlorid als Oxidationsmittel oder der Pyrolyse von Nickelocen weiß man allerdings, dass bei der Bildung von **106** auch Tautomere entstehen können. Aus diesem Grund sind in Tabelle 3-9 die potentiell entstehenden Tautomere, deren Energiedifferenz zum Cyclopentadienylradikal und die Gesamtenergiebilanz des in Abbildung 3-99 gezeigten Reaktionsverlaufes aufgeführt.

Tabelle 3-9: Die bei einer Dimerisierung von Cyclopentadienylradikalen potentiell entstehende Dihydrofulvalenderivate, Energiedifferenz bei Dimerisierung und Auswirkung auf $E_{(\text{gesamt})}$; Energien in kJ/mol.

Dihydrofulvalene	$\Delta E_{(\text{Dimerisierung Cp})}$	$\Delta E_{(\text{gesamt})}$
 106	-93.77	-62.21
 107	-144.03	-112.47
 108	-144.82	-113.26
 109	-132.30	-100.73
 110	-162.79	-131.23

Obwohl bei einer zunächst angenommenen Bildung von **106** die Energiebilanz der gesamten Reaktion bereits negativ ist, ist die Bildung der anderen Tautomere energetisch bevorzugter. Dies scheint in einem bzw. zwei nach der Dimerisierung

vorkommenden Protonenshifts von Verbindung **106** begründet zu liegen. So scheint das Vorliegen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome an den Brückenkohlenstoffatomen bei **107-110** und eine damit verbundene Konjugation der Doppelbindungen diesen Energiegewinn zu ermöglichen. Am günstigsten scheint bei einer Dimerisierung die Bildung von **110** zu sein. Jedoch scheint die Bildung von **110** hier eher unwahrscheinlich, da NMR-Daten nicht auf **110** hinweisen und auch in der Literatur^[189] die Bildung von **110** erst nach basischer Behandlung erfolgte.

Die Betrachtung der einzelnen Spezies und eine vergleichende Energiedifferenzbetrachtung sagt noch nicht viel über die eigentliche photochemische Anregung aus. Aus diesem Grund wurden zwei Potentialkurven berechnet. Dazu wurde ausgehend von der optimierten Singulettgeometrie von **100**, der Abstand eines Cp-Ringes zum Rest des Moleküls variiert und Energien für verschiedene Abstände berechnet. Zudem wurde ausgehend von dieser optimierten Geometrie die Energie eines Triplettzustandes für verschiedene Cp-Ti-Abstände berechnet. Die Berechnung von Potentialkurven ohne die Durchführung von Geometrieoptimierungen an jedem berechneten Punkt ist eigentlich nicht zulässig, soll hier jedoch als erste Abschätzung genügen, da eine Optimierung für beide Zustände bei jedem berechneten Abstand r in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Die Energie der optimierten Singulettgeometrie wurde von den erhaltenen Energiewerten subtrahiert und die Asymptote des Triplettzustandes auf den Energiewert 0 kJ/mol gesetzt. Daraus ergeben sich die in Abbildung 3-100 dargestellten Potentialkurven. Zudem ist in Abbildung 3-100 zusätzlich eine hypothetische repulsive Potentialkurve, die einen angeregten Singulettzustand repräsentieren soll, mit aufgeführt, deren Bedeutung im Folgenden erläutert werden soll.

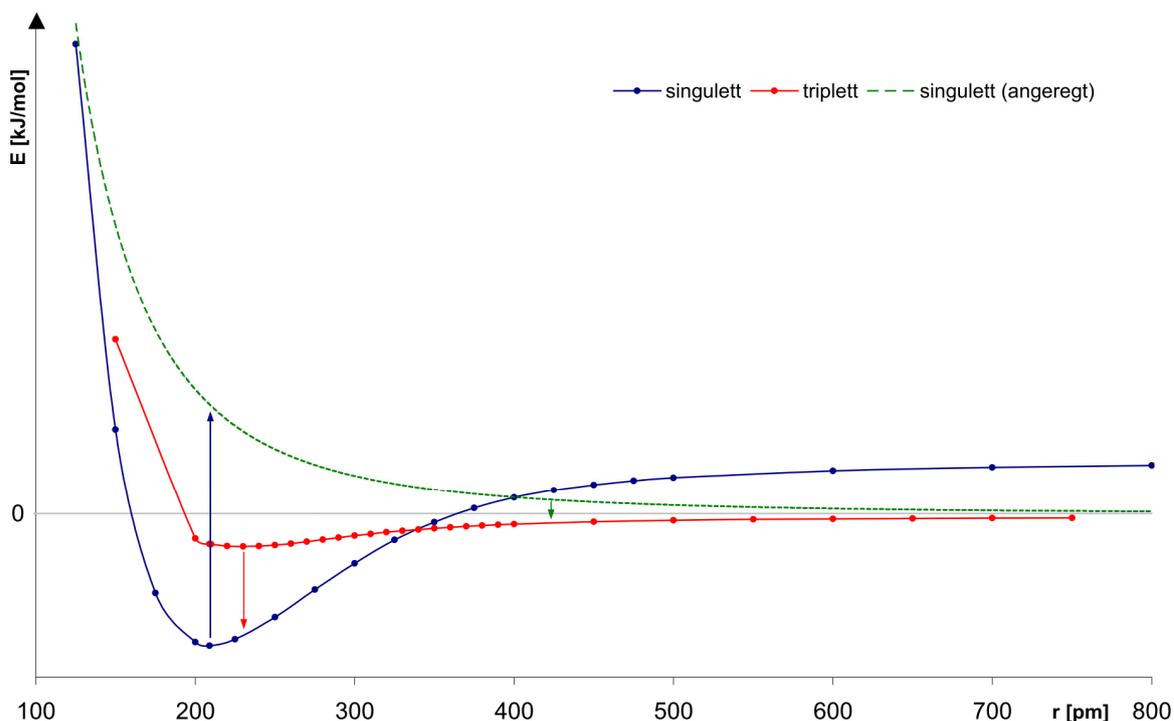


Abbildung 3-100: Berechnete Energiedifferenzen ausgehend von der optimierten Singulettgeometrie von **100** für verschiedene Abstände des Centroiden eines Cp-Liganden zum Titanatom; Asymptote der Triplettgeometrie auf 0 normiert; Abstände in [pm], Energie in [kJ/mol]; singulett in blau, triplett in rot, hypothetische Kurve für einen angeregten, repulsiven Singulettzustand in grün.

Für große Abstände müssten sich die erhaltenen Energiedifferenzen für die homolytisch (Triplett) und heterolytisch (Singulett) abgespaltenen Spezies aus den oben berechneten Energiedifferenzbetrachtungen erkennen lassen.

Dies ist jedoch nicht der Fall und ist darauf zurückzuführen, dass bei der Berechnung der Potentialkurven von der optimierten Singulettgeometrie von **100** ausgegangen wurde und für die darauf aufbauenden Berechnungen lediglich die Energie berechnet wurde. Daher verlaufen die Potentialkurven energetisch zu hoch asymptotisch aus, so dass in Abbildung 3-100 auf die genaue Angabe von Energien verzichtet wird. Dass sich die beiden Kurven schneiden und es somit zu einem spinverbotenen Übergang kommt, scheint jedoch auch für ein Ergebnis, bei dem an jedem berechneten Punkt eine partielle (bis auf den Cp-Ti-Abstand) Geometrieoptimierung durchgeführt wurde, als realistisch. Für große Abstände repräsentiert die asymptotisch auslaufende Potentialkurve für den Singulettzustand die aus der heterolytischen Abspaltung entstandenen, jeweils als

Singulett berechneten Fragmente **102** und **105** und die Potentialkurve für den Triplettzustand die oben jeweils als Dublett berechneten Fragmente **103** und **104**. Der Abstand dieser Potentialkurven bei großen Abständen spiegelt dann die Energiedifferenz von 454.73 kJ/mol zwischen [**102+105**] und [**103+104**] wieder.

Aus Abbildung 3-100 wird ersichtlich, dass die Potentialkurve für den Triplettzustand einen attraktiven Anteil besitzt. Da eine vertikale Anregung von einem Singulett- in einen Triplettzustand spinverboten ist, ist die Anregung in einen angeregten Singulettzustand als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Wenn dieser Zustand einen attraktiven Anteil besitzt, könnte es zu einem „intersystem crossing“ in den Triplettzustand kommen. Da dieser wie bereits erwähnt attraktiv ist, wäre eine Fluoreszenz in dem durch die oben angeführte Näherung liegenden Bereich von etwa 600 nm (ca. 200 kJ/mol, roter Pfeil in Abbildung 3-100) zu erwarten. Dies würde jedoch die Abspaltung von **104** nicht erklären. Wahrscheinlicher ist jedoch die Anregung in einen repulsiven Singulettzustand (blauer Pfeil in Abbildung 3-100). Dieser Zustand könnte den Wechsel der im Grundzustand vorliegenden ionischen Bindung in eine kovalente Bindung bedeuten. Diese kovalente Bindung, was im koordinationschemischen Sinne einem Haptizitätsshift gleich kommt, würde dann zu großen Abständen auslaufen und könnte für die Abspaltung verantwortlich sein. Ab einem gewissen Abstand kann es jedoch auch zu einer „nicht-adiabatische Kreuzung“ kommen, bei der ein Wechsel des angeregten Singulettzustandes in den Triplettzustand erfolgt (grüner Pfeil in Abbildung 3-100), da ab einem gewissen Abstand nicht mehr zwischen Singulett- und Triplettzustand unterschieden werden kann. Dies würde auch nicht zu einer Abspaltung von **104** führen, so dass diese Übergangswahrscheinlichkeit als gering angesehen werden kann.

Zusammenfassend sei gesagt, dass der Übergang in einen angeregten, repulsiven Singulettzustand als Annahme in diesem hier dargestellten Modell für die Abspaltung von **104** verantwortlich zu sein scheint. Zukünftige Rechnungen unter Berücksichtigung angeregter Zustände werden durchgeführt werden müssen, um dieses hier dargestellte Schaubild zu bestätigen. Zudem muss die Rolle der Carboxylatliganden geklärt werden, da diese aufgrund der gemachten Beobachtungen einen Anteil an der photochemischen Reaktion von

Titanocenbis(carboxylat)komplexen zu haben scheinen, was bisher außer Acht gelassen wurde.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf der Synthese und Charakterisierung ein- und mehrkerniger Titankomplexe als potentielle Bausteine zum Aufbau makromolekularer Strukturen. Zunächst sollten die trischelatisierenden Komplexe **8** und **9** elektrochemisch untersucht werden, um Aussagen über die Auswirkung verschiedener Substitutionsmuster Hexaazatriphenylen-artiger Brückenliganden treffen zu können. Die Komplexe **8** und **9** und der in **8** vorliegende nicht-aromatische Brückenligand **99** sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

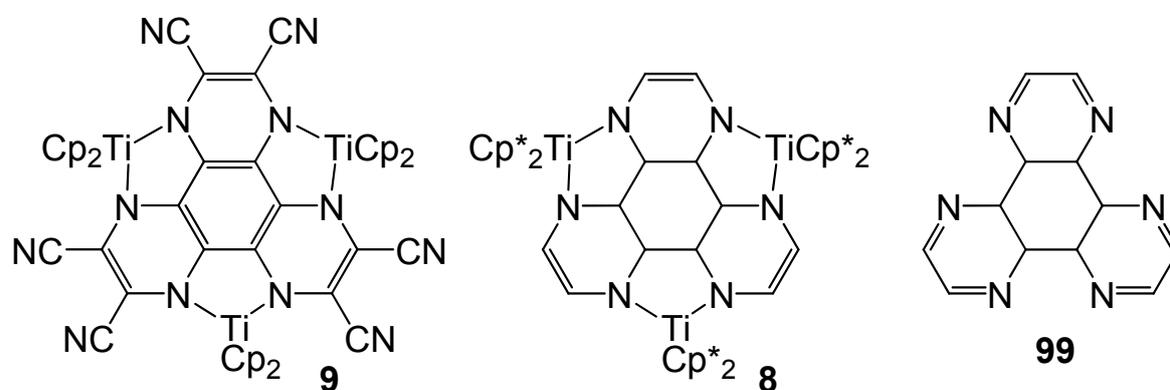


Abbildung 4-1: Elektrochemisch untersuchte Komplexe **9** und **8** und der in **8** vorliegende nicht-aromatische Brückenligand **99**.

Zudem sollten neue trischelatisierende Verbindungen mit Titanocenfragmenten, aber auch trischelatisierende Verbindungen, bei denen formal pro Titanfragment ein Cyclopentadienylligand durch einen Chloridliganden substituiert ist, hergestellt werden. Dabei konnte (**63**) als Salz-Addukt **64** kristallisiert werden. Zudem konnten zwei Verbindungen mit Cyanurat als Brückenligand (**65**, **66**) diskutiert und charakterisiert werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Herstellung von Titan- und Titanocenkomplexen mit Stickstoff-haltigen, aromatischen Carboxylatliganden, die aufgrund der Pyridyleinheit zu einer Koordination an Übergangsmetallen in Folgereaktionen befähigt sein sollten. In diesem Zusammenhang wurden Komplexe der Zusammensetzung Cp'₂TiA, Cp'₂TiA₂, [Cp'TiA₂]₂ und Cp'TiA₃ mit Cp' = Cp, Cp*, MeCp, AdCp, (pTol)₂CHCp, Ph₂CHCp und A = aromatische

Carbonsäure erhalten. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Anzahl an Carboxylatliganden, ihrer unterschiedlichen Koordinationsmodi und geometrischen Beschaffenheiten stellen diese vier Klassen an Titankomplexen mit Carboxylatliganden ein großes Repertoire als Bausteine für den Aufbau makromolekularer homo- und heteronuklearer Strukturen dar.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte die elektrochemische Untersuchung trischelatisierender Komplexe um die Komplexe **8** und **9** erweitert werden (Abbildung 4-2). Die Natur der Brückenliganden in **7**, **8** und **9** hat dabei tiefgreifende Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten.

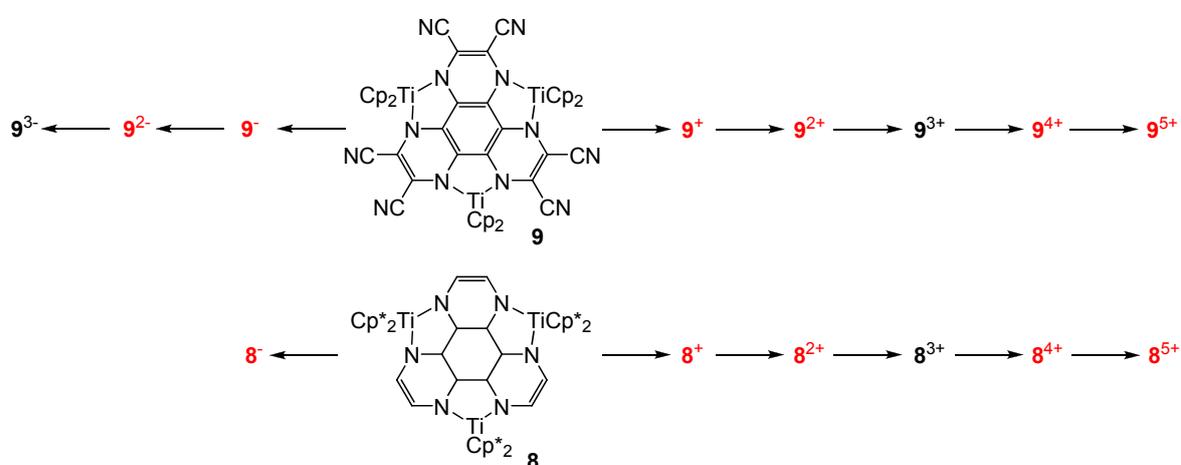


Abbildung 4-2: Elektrochemisch untersuchte Komplexe **9** und **8** und ihre elektrochemisch erzeugten Oxidationsstufen; gemischtvalente Spezies in rot.

So erlaubt die Einführung von 6 Cyanidresten in **9** die Bildung einer dreifach reduzierten Form 9^{3-} . Insgesamt werden für **9**, wie auch für **7**, neun elektrochemisch stabile Oxidationsstufen gefunden. Somit lässt sich **9** nur bis zur Stufe 9^{5+} oxidieren. Komplex **8** zeigt trotz des nicht-aromatischen Brückenliganden **99** sieben elektrochemisch erzeugbare Oxidationsstufen, wobei hier wie bei **7** und **9** die Reduktionsstufe als ligandzentriert angenommen werden kann. Bedingt durch den fehlenden synthetischen Zugang zum Brückenliganden **99**, haben quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau gezeigt, dass der frei nicht zugängliche Ligand **99** einfach zu reduzieren wäre, was die ligandzentrierte Reduktion bei **99** bestätigt.

Die formale Substitution eines Cyclopentadienylliganden pro Titanoceneinheit in Verbindung **9** führte zu Komplex **63** (Abbildung 4-3) der als MgCl(CN)-Salz-Addukt **64** kristallisiert werden konnte. Da freie Cyanidliganden vorliegen, muss es bedingt durch die Reaktionsführung und den *in situ* erzeugten, niedervalenten Cyclopentadienyltitanverbindungen zu einer C-C-Bindungsspaltung am Liganden **42** gekommen sein.

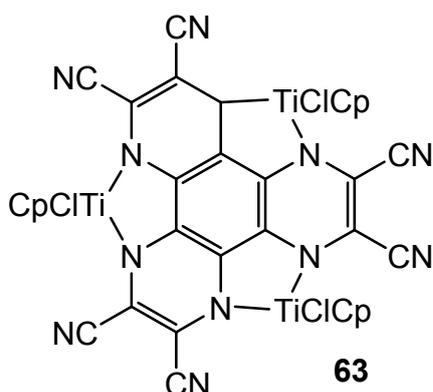


Abbildung 4-3: Komplex **63**.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnten neuartige Titanocen(III)carboxylatverbindungen mit Isonicotinatliganden synthetisiert und diskutiert werden. Der Zugang zu dieser Verbindungsklasse erfolgte zum einen durch oxidative Umsetzungen von niedervalenten Titanocenverbindungen **67** und **69** mit Isonicotinsäure, zum anderen durch eine Substitutionsreaktion durch Umsetzung des Distickstoffkomplexes **15** mit Isonicotinsäure unter Protonierung des C_{exo}-Atoms des Fulvenliganden in **97**. Die beiden Reaktionsschemata sind in Abbildung 4-4 dargestellt.

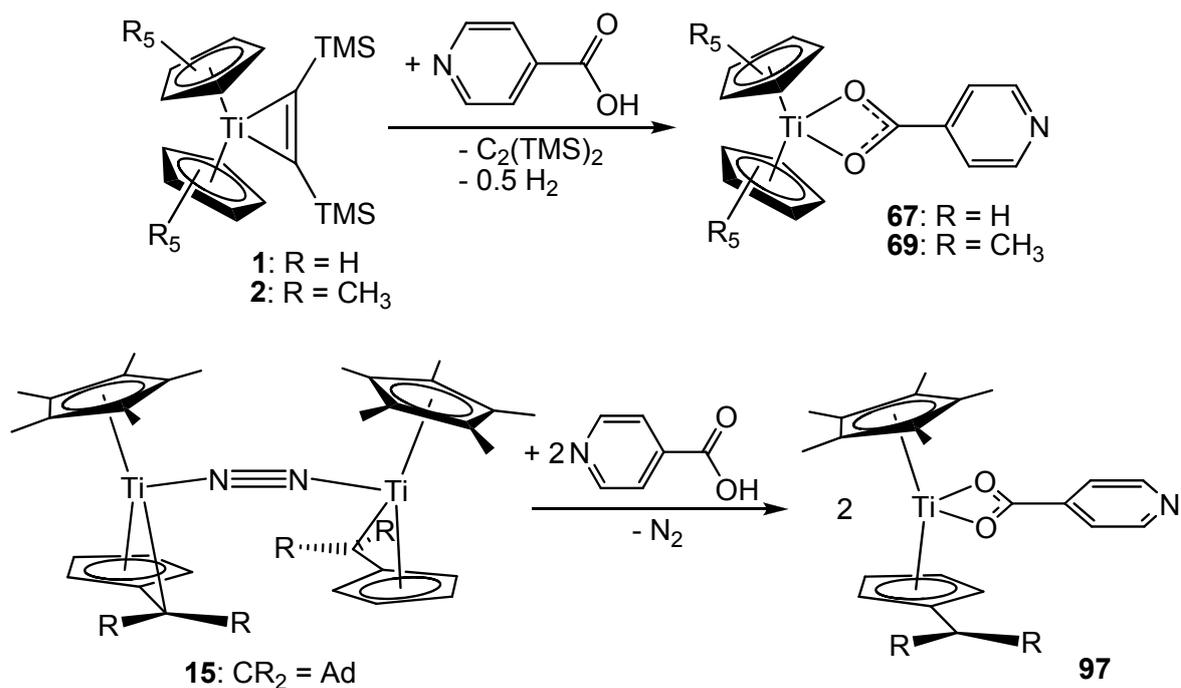
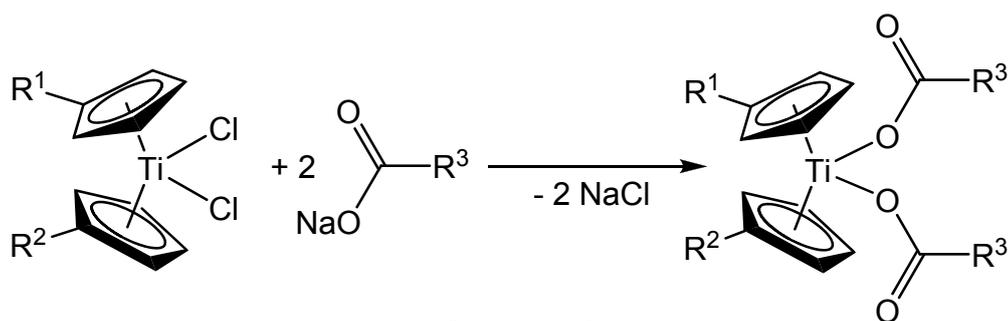


Abbildung 4-4: Darstellung von Titanocen(III)carboxylatkomplexen **67**, **69** und **97**.

Das Vorliegen dieser Komplexe konnte mittels Cl- und vor allem durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Unter ESI-MS-Bedingungen sind neutrale Titanocen(III)verbindungen oxidierbar und somit gut detektierbar. Der Bindungsmodus der Carboxylatliganden konnte mittels IR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Als Maß für die bei Carboxylatliganden potentiell unterschiedlich vorliegenden Bindungsmodi wurden hierbei die Lage und der Abstand der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Valenzschwingungen herangezogen.

Die Umsetzungen von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Titanocendichloriden mit Stickstoff-haltigen, aromatischen Carbonsäuren in einer modifizierten Salzmetathesereaktion führten zu Titanocenbis(carboxylat)-komplexen, dargestellt in Abbildung 4-5.



72: R¹ = H R² = H R³ = 4-Pyridyl

77: R¹ = H R² = Me R³ = 4-Pyridyl

79: R¹ = Me R² = Me R³ = 4-Pyridyl

80: R¹ = H R² = H R³ = -C₆H₄-4-Pyridyl

81: R¹ = H R² = H R³ = -C₆H₄-C₆H₄-4-Pyridyl

Abbildung 4-5: Syntheseroute zur Herstellung von substituierten Titanocenbis(carboxylat)-komplexen mit unterschiedlichen Stickstoff-haltigen, aromatischen Carboxylatliganden.

Dabei wurden neben Isonicotinatliganden auch mittels Suzukikupplung hergestellte größere Carboxylatliganden eingesetzt, in denen formal eine (**80**) bzw. zwei *para*-Phenyleneinheiten (**81**) zwischen den 4-Pyridylrest und der Carboxylgruppe hinzugefügt wurden.

Auch im Rahmen der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Bis(pentafulven)titanokomplexen gegenüber Benzoe- und Isonicotinsäure, konnten Titanocenbis(carboxylat)komplexe erhalten werden, dargestellt in Abbildung 4-6. Diese Verbindungen stellen aufgrund der Variation ihres sterischen Anspruches interessante Ausgangsverbindungen für Folgereaktionen unter Koordination der ihnen zur Verfügung stehenden Stickstoffpositionen dar.

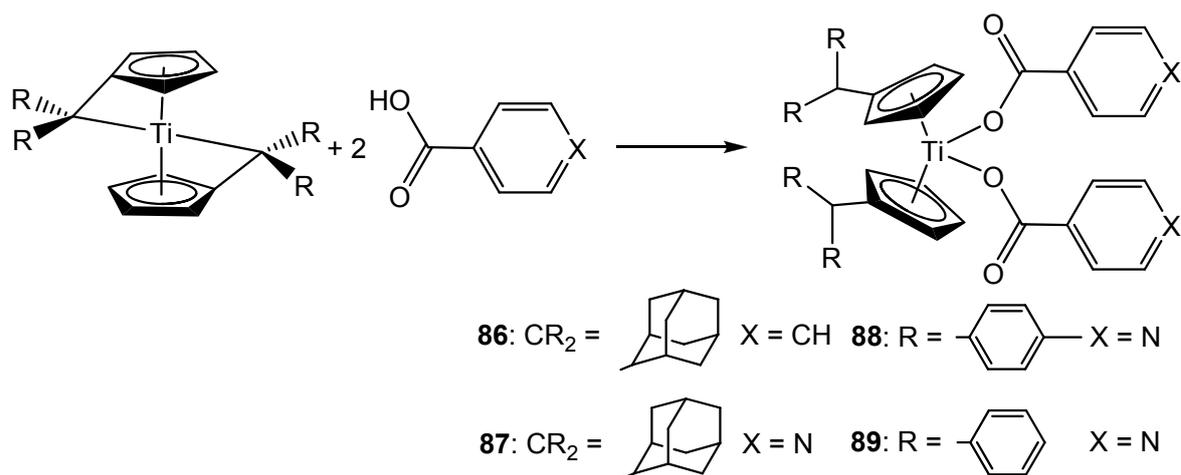


Abbildung 4-6: Hochsubstituierte Titanocenbis(carboxylat)komplexe aus Umsetzungen von Bis(pentafulven)titanokomplexen mit Benzoe- und Isonicotinsäure.

Bei allen dargestellten Titanocenbis(carboxylat)komplexen sind die Carboxylatliganden jeweils einzähnig an das Titanzentrum gebunden, was sich bei **72**, **77**, **86** und **87** röntgenographisch zeigen lässt. Zudem tritt bei allen Titanocenbis(carboxylat)verbindungen im IR-Spektrum eine Separation der asymmetrischen und symmetrischen C–O-Valenzschwingungen von $> 300 \text{ cm}^{-1}$ auf, was das Vorliegen des einzähnigen Bindungsmodus auch bei den nicht röntgenographisch untersuchten Komplexen **79**, **80**, **81**, **88** und **89** bestätigt. Anders verhält es sich bei der diskutierten und charakterisierten Hafnocenbis(carboxylat)verbindung **73** bei der im Festkörper ein Carboxylatligand einzähnig, der andere jedoch zweizähnig gebunden vorliegt, was es jedoch durch eine röntgenographische Untersuchung zu manifestieren gilt.

Die bei Kristallisationsversuchen von **72** beobachtete photochemische Reaktion zu **74** führte im Zuge dieser Arbeit zu sechs Komplexen des allgemeinen Typs $[\text{CpTiA}_2]_2$ mit $\text{A} = \text{Carboxylat}$, die alle kristallographisch untersucht werden konnten. Diese konnten entweder photochemisch aus Titanocenbis(carboxylat)komplexen, durch direkte Synthese aus Cyclopentadienyltitantrichloriden und mittels einer Komproportionierungsreaktion dargestellt werden (Abbildung 4-7).

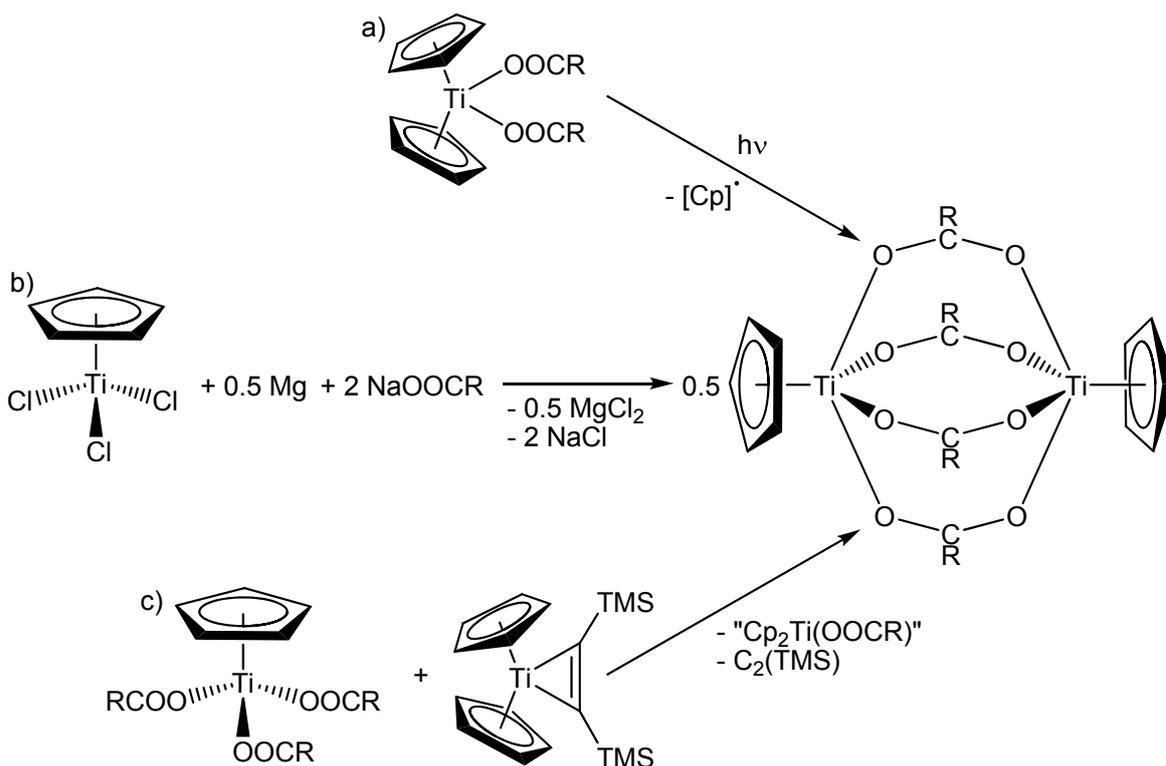


Abbildung 4-7: Syntheserouten zur Herstellung von Komplexen des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$: a) lichtinduzierte, reduktive Umlagerung, b) direkte Synthese, c) Komproportionierungsreaktion.

Die photochemische Route a) ermöglichte dabei die Herstellung eines Komplexes des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ mit hochsubstituierten Cyclopentadienylliganden (**96**, dargestellt in Abbildung 4-8, links). Auch mittels der Routen b) und c) konnte der Zugang eines Pentamethylcyclopentadienyl-haltigen Komplexes des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$ geschaffen werden (**93**, Abbildung 4-8, rechts), da Titanocenbis(carboxylat)komplexe mit Pentamethylcyclopentadienylliganden aufgrund des sterischen Anspruches nicht bekannt sind.

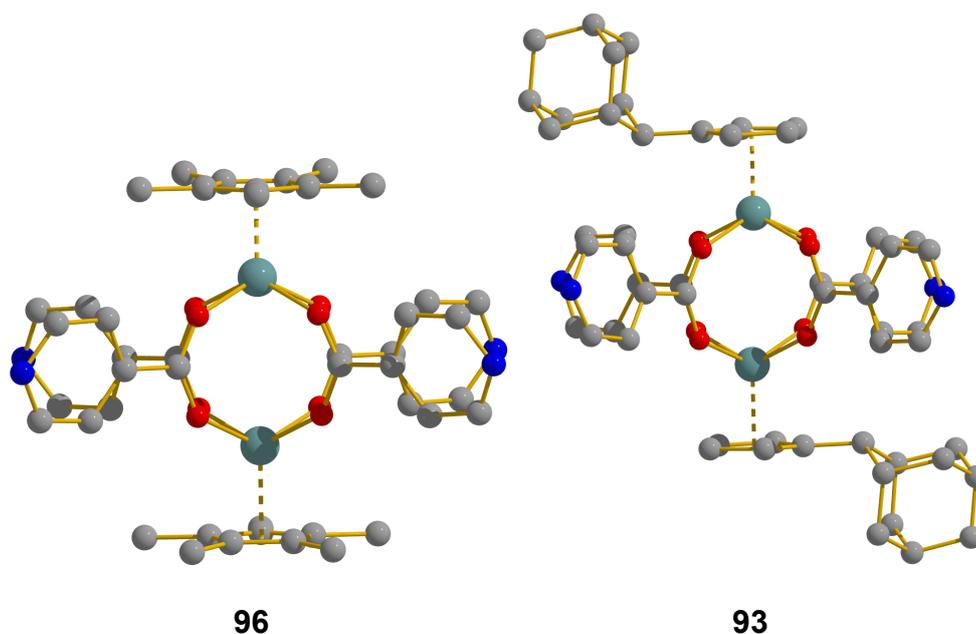


Abbildung 4-8: Seitenansicht auf zwei exemplarisch gewählte Verbindung **96** und **93** des Typs $[\text{Cp}'\text{TiA}_2]_2$.

Die Untersuchung einer dem Licht ausgesetzten Probe der unsymmetrisch substituierten Verbindung **77** mittels ESI-MS zeigt, dass alle drei möglichen Verbindungen bei der photochemischen Reaktion entstanden sind.

Diese photochemische Reaktion wurde in dieser Arbeit quantenchemisch untersucht. Da diese Reaktion unabhängig vom Substitutionsmuster an den Cyclopentadienylringen und der Carboxylatliganden abläuft, wurde die Modellverbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_2$ für die Berechnungen benutzt. Der Vergleich der Energiedifferenzen der heterolytischen und homolytischen Abspaltungsspezies legt die homolytische Abspaltung eines Cyclopentadienylliganden nahe, was zudem durch NMR-Experimente durch das Entstehen von Dihydrofulvalenderivaten gestützt wird. Die für diese Abspaltung benötigte Energie scheint durch eine photochemische Anregung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_2$ in einen angeregten Singulettzustand zur Verfügung gestellt zu werden, da ein berechneter Triplettzustand in erster Näherung einen attraktiven Anteil besitzt.

Analog der Salzmetathesereaktion zur Herstellung von Titanocenbis(carboxylat)-komplexen konnten drei Cyclopentadienyltitantris(carboxylat)komplexe synthetisiert (Reaktionsschema gezeigt in Abbildung 4-9) und charakterisiert werden.

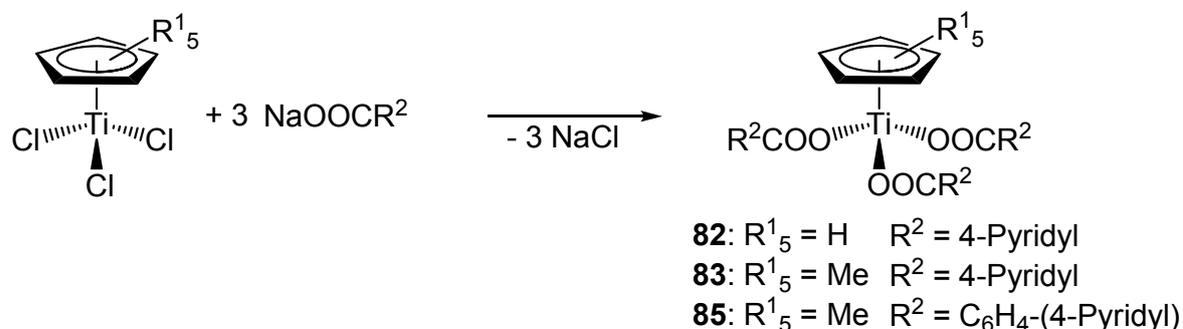


Abbildung 4-9: Syntheseroute zur Herstellung von **82**, **83** und **85**.

Die röntgenographische Untersuchung von **82** zeigt zwei koordinativ unterschiedlich vorliegende Carboxylatliganden. Das Titanzentrum ist verzerrt pentagonal bipyramidal umgeben, wobei ein Sauerstoffatom eines Carboxylatliganden in axialer Position steht. Ein temperaturabhängiges NMR-Experiment bestätigt diese Koordination in Lösung bei tiefen Temperaturen, wobei bei Raumtemperatur drei äquivalente Carboxylatliganden vorhanden sind. Zudem wurde durch Vorliegen zweier Cyclopentadienylsignale eine bei hohen Temperaturen zusätzlich vorliegende tetraedische Koordination diskutiert.

Die hergestellten Titan- und Titanocenkomplexe mit Stickstoff-haltigen Carboxylatliganden stehen nun Folgereaktionen zur Verknüpfung an andere Übergangsmetalle zur Verfügung. Im Rahmen von folgenden Arbeiten kann nun aufgrund der einfachen Zugänglichkeit der in dieser Arbeit synthetisierten Carboxylatverbindungen eine umfassende Folgechemie der vier vorgestellten Arten von Carboxylatverbindungen erfolgen.

Eine genauere Verifizierung der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen zu den photochemischen Reaktionen muss erfolgen. Dabei muss die Symmetrie der Verbindungen berücksichtigt werden, was jedoch zunächst die Behebung der Probleme bei der Konvergenz bei einigen Spezies notwendig macht. Zudem scheint die Berücksichtigung angeregter Zustände mittels „coupled-cluster“-

Methoden als sinnvoll, um eine umfassende Aussage über den postulierten angeregten, repulsiven Singulettzustand treffen zu können. Zudem muss eine experimentelle Bestimmung der genauen Anregungswellenlänge für die photochemische Reaktion durchgeführt werden, um eine genauere Aussage über die aus quantenchemischen Berechnungen erhaltenen Energiewerte treffen zu können.

5. Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Umsetzungen wurden unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas wurde Stickstoff mit einem Überdruck von 200 mbar verwendet. Dabei wurde die Schlenktechnik verwendet und die eingesetzten Glasgeräte vor Gebrauch mehrmals im Hochvakuum (HV) ausgeheizt und mit Inertgas gespült. Alle verwendeten Feststoffe wurden in Handschuhboxen unter Argonatmosphäre eingewogen und abgefüllt. Flüssige Substanzen wurden mittels Einwegspritzen abgefüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel THF und *n*-Hexan wurden über einer Natrium-Kalium-Legierung und Toluol, Diethylether und DME über Natrium getrocknet und in Umlaufapparaturen unter Inertgas destilliert.

Reagenzien deren Synthese nicht weiter beschrieben ist, wurden über einen Chemikaliengroßhandel bezogen.

5.2 Analytik

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker AVANCE 300 Spektrometer* (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 300.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75.5 MHz) oder einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 500.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 125.8 MHz) aufgenommen.

Oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen vermessen. Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels ($^1\text{H-NMR}$) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels ($^{13}\text{C-NMR}$) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) angegeben.

Die Signale werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett.

Massenspektrometrie (MS)

Die EI- (Elektronenstoß Ionisation) und CI- (Chemische Ionisation) Massenspektren wurden auf einem *Finnigan-MAT 95* mit Datenstation *DEC-Station 5000* aufgenommen. Bei der chemischen Ionisation diente *iso*-Butan als Reaktandgas. Oxidations- und hydrolyseempfindliche sowie schwerlösliche Substanzen wurden in fester Form in Metalltiegel, welche in einer Handschuhbox vorbereitet wurden, abgefüllt. Electrospray-Ionisation (ESI) Massenspektren wurden mit einem *Finnigan-LCQ Spektrometer* gemessen. Für die ESI Messungen wurden die entsprechenden Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel in hoher Verdünnung gelöst und per Spritze injiziert. Soweit nicht anders angegeben wurden die ESI-Messungen bei einer Kathodenspannung von 4 kV und einer Kapillartemperatur von 120 °C aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte mit *Xcalibur 1.2* von *Finnigan*. Es werden nur besonders charakteristische Signale aufgeführt und deren Masse/Ladungs-Verhältnis als dimensionslose Zahl angegeben.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden auf einem *Bruker Tensor 27 Spektrometer* unter Verwendung der ATR-Methode („attenuated total reflection“) aufgenommen. Hierbei konnten die Feststoffe als Reinsubstanz direkt auf den Diamantmesskopf aufgetragen werden. Bei stark luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen konnte der Messkopf zur Probenvorbereitung in eine Handschuhbox eingeschleust werden, um eine Zersetzung zu vermeiden. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit. Die Auswertung der Spektren fand mit Hilfe des Programms *OPUS 2.0.5* statt.

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 Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97) und es wurde gegen F^2 verfeinert.

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

Elementaranalyse

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

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungen wurden auf einem *Mel-Temp* Gerät der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge, durchgeführt. Die Schmelzpunkte der jeweiligen Substanzen wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Cyclovoltammetrie (CV)

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 Al₂O₃-Lösung poliert. Die Gegenelektrode bildete ein Platinblech mit einer Oberfläche von 2 cm². Eine selbst gefertigte Haber-Luggin-Dual-Referenzelektrode vervollständigte den Elektrodensatz.^[192] Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in über Phosphorpentoxid getrocknetem und bidestilliertem Acetonitril oder THF durchgeführt. Dabei wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Leitsalz verwendet und die Verbindungen als 0.1 mM Lösungen vermessen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen der UV/Vis-Spektren wurden an einem *Specord 200* der Firma *analytik jena* durchgeführt. Bei den Messungen wurden Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Für die Auswertung der Spektren stand das Programm *WinASPECT (Version 1.6.13.0)* von *analytik jena* zur Verfügung.

Thermogravimetrische Analyse / simultane Differentialthermoanalyse (TGA/SDTA)

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

Quantenmechanische Berechnungen

Die Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian03^[198]* auf dem Cluster *GOLEM* ("Großrechner Oldenburg für Explizit Multidisziplinäre Forschung") der Universität Oldenburg getätigt. Soweit nicht anders erwähnt, beziehen sich alle aus den Berechnungen stammenden Ergebnisse auf die Gasphase bei einer Temperatur von 0 K.

5.3 Präparativer Teil

5.3.1 Ausgangsverbindungen

Synthese der metallorganischen Ausgangsverbindungen

Synthese von (MeCp)CpTiCl₂ (78)

Komplex **78** wurde nach Literatur^[199-200] aus Li[MeCp] und CpTiCl₃ hergestellt.

Synthese von (MeCp)₂TiCl₂ (111)

Komplex **112** wurde nach Literatur^[201] aus MeCpH und TiCl₄ in drei Stufen hergestellt.

Synthese von CpTiCl₃ (62)

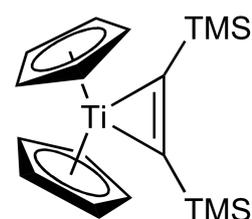
Die Synthese von **62** erfolgte nach Literatur^[202] aus Cp₂TiCl₂ und TiCl₄.

Synthese von Cp*TiCl₃ (84)

Komplex **84** wurde nach Literatur^[203] aus Cp*H^[204] und TiCl₄ in drei Stufen hergestellt.

Synthese von Cp₂Ti(η²-BTMSA) (1)^[11]

Es werden 2.5 g (0.01 mol) Titanocendichlorid (**1**), 0.27 g (0.011 mol) Magnesiumspäne und 1.88 g (2.25 ml; 0.011 mol) Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) vorgelegt und mit 25 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch rührte 12 Stunden bei Raumtemperatur und färbte sich in dieser Zeit schwarz.



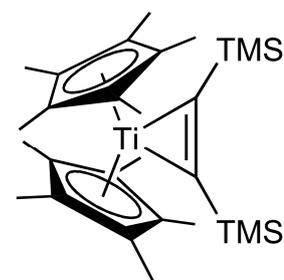
Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und das Rohprodukt in 150 ml *n*-Hexan suspendiert. Das ausgefallene MgCl₂ wird über eine Umkehrfritte (P3)

abfiltriert und der Rückstand mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Die erhaltene schwarze Lösung wird auf etwa 30 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 und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	80%
Schmelzpunkt:	$81\text{-}82^{\circ}\text{C}$
NMR:	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 6.4$ (s, 10H, Cp-H), -0.3 (s, 18 H, Si(CH ₃) ₃).
	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 244.77$ (Acetylen-C), 117.81, (Cp-C), 0.57 (Si(CH ₃) ₃).
MS (CI, <i>iso</i> -Butan):	m/z (%): 352 (2), 351 (10), 350 (46), 349 (74), 348 (100) [C ₁₈ H ₂₈ Si ₂ Ti + H] ⁺ , 347 (24), 346 (18), 180 (1), 179 (3), 178 (10) [C ₁₀ H ₁₀ Ti] ⁺ , 177 (1), 176 (1), 173(3), 172 (6), 171 (34) [C ₂ (Si(CH ₃) ₃) ₂ + H] ⁺ .

Synthese von Cp*₂Ti(η^2 -BTMSA) (**2**)^[11]

Analog der Synthesevorschrift von **1** wird der Komplex Cp*₂Ti(η^2 -BTMSA) **2** durch Reduktion von Cp*₂TiCl₂ (**52**) mit Magnesium in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) hergestellt.



Ausbeute:	70%
Schmelzpunkt:	$169\text{-}171^{\circ}\text{C}$
NMR:	$^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 1.72$ (s, 30H, Cp*-H), -0.005 (s, 18 H, Si(CH ₃) ₃).
	$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 248.94$ (Acetylen-C), 121.91, (Cp*, Ring-C), 12.38 (Cp*, CH ₃) 4.24 (Si(CH ₃) ₃).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 321 (2), 320 (12), 319 (34), 318 (100)
[C₃₀H₃₀Ti]⁺, 317 (21), 316 (15), 173 (4), 172 (6), 171
(34) [C₂(Si(CH₃)₃)₂ + H]⁺.

Synthese von Bis(adamantylidenpentafulven)titan (12)

Die Synthese von **12** erfolgte nach *Diekmann*.^[186]

Synthese von Bis(6,6-di-*p*-tolylpentafulven)titan (13)

Die Synthese von **13** erfolgte nach *Diekmann*.^[186]

Synthese von Bis(6,6-diphenylpentafulven)titan (14)

Die Synthese von **14** erfolgt nach Literatur.^[21]

Synthese von [{Cp*Ti(adamantylidenpentafulven)}₂(μ₂-N₂)] (15)

Die Synthese von **15** erfolgte nach *Scherer*.^[24]

Synthese der Liganden

Synthese von HAT(CN)₆ (42)

Der Ligand **42** wird in einer dreistufigen Synthese^[102, 172, 101] aus Hexaketocyclohexan, hergestellt aus Glyoxal, und Diaminomaleonitril hergestellt.

Synthese von 4-(Pyridin-4-yl)benzoesäure (HPBA) (57)

Die Synthese von **57** erfolgte nach Literatur^[181] aus 4-Brompyridin und 4-Boronsäure-benzoesäure.

Synthese von Natrium(4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-carboxylat) (NaPBC) (55)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift.^[181] 234.09 mg (1.0 mmol) 4-(4-Bromphenyl)pyridin, 165.94 mg (1.0 mmol) 4-Carboxybenzolboronsäure, 211.98 mg (2.0 mmol) Natriumcarbonat und 57.8 mg (0.05 mmol) Pd(PPh₃)₄ wurden in einem Schlenkkolben unter Inertgas vorgelegt. Es wurden 5 ml Acetonitril (trocken) und 5 ml Wasser (entgast) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 90° C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die heiße Lösung filtriert. Der weiße Rückstand wurde mit wenig Dichlormethan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 214 mg (0.777 mmol, 78 %)

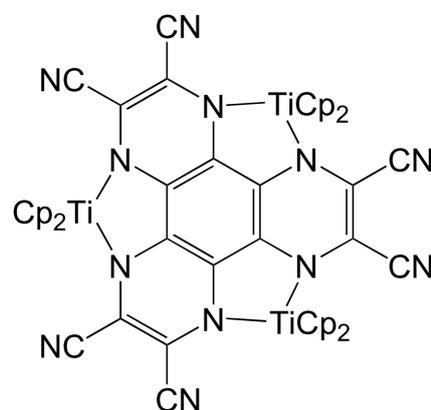
NMR: unlöslich

IR: $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 1668 (w), 1593 (m), 1574 (m), 1551 (w), 1537 (w), 1394 (m), 1258 (s), 1080 (m), 1011 (s), 845 (w), 793 (s), 781 (s), 694 (m) cm⁻¹.

5.3.2 Einzelbeschreibung der Versuche

Darstellung von (Cp₂Ti)₃HAT(CN)₆ (9)

50 mg (0.13 mmol) HAT(CN)₆ (**42**) und 136.02 mg (0.39 mmol) Cp₂Ti(η^2 -BTMSA) (**1**) werden in 10 ml THF gelöst, wobei eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage bei 50 °C ohne Rühren (Trockenschrank) zur Reaktion gebracht. Die Mutterlauge wird abdekantiert, die ausgefallenen Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und zur Trockne eingeengt.

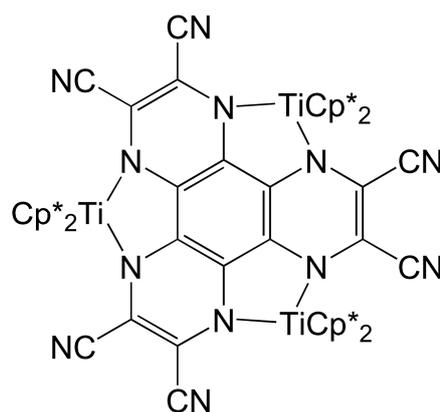


Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem Diffusionsansatz von **42** in THF, überschichtet mit einer Lösung von **1** in *n*-Hexan erhalten werden.

Ausbeute:	71.6 mg (0.08 mmol, 60 %)
Schmelzpunkt:	> 350 °C
NMR:	unlöslich
IR:	$\tilde{\nu}$ = 3099 (w), 2951 (w), 2842 (w), 2201 (s), 1616 (w), 1529 (s), 1461 (s), 1436 (w), 1413 (w), 1360 (m), 1311 (s), 1182 (m), 1124 (w), 1060 (m), 1016 (m), 808 (s), 669 (w), 629 (w) cm ⁻¹ .
ESI-MS (THF)	neg.: m/z (%) = 918.2 (100) [M] ⁺ , 908.2 (46), 730 (16), 319.3(39).

Darstellung von (Cp*₂Ti)₃HAT(CN)₆ (**59**)

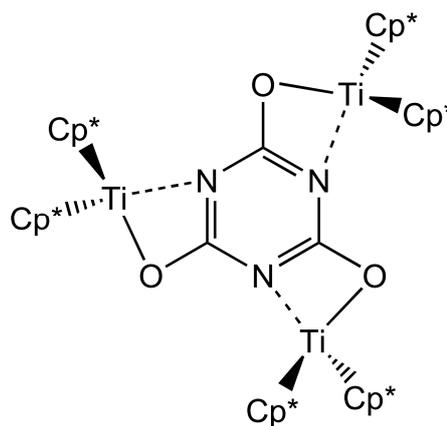
50 mg (0.13 mmol) HAT(CN)₆ (**42**) und 190.77 mg (0.39 mmol) Cp*₂Ti(η^2 -BTMSA) (**2**) werden in 10 ml THF gelöst, wobei eine sofortige Dunkelfärbung der Lösung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage bei 50 °C ohne Rühren (Trockenschrank) zur Reaktion gebracht. Die Mutterlauge wird abdekantiert, die ausgefallenen Kristalle mit 5ml *n*-Hexan gewaschen und zur Trockne eingengt.



Ausbeute:	96 mg (0.072 mmol, 55 %)
Schmelzpunkt:	> 350 °C
NMR:	unlöslich
IR:	$\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2898 (w), 2854 (w), 2138 (w), 1429 (m), 1376 (m), 1258 (s), 1087 (s), 1015 (s), 841 (m), 799 (s), 754 (w), 727 (w), 694 (m), 662 (m), 595 (m) cm ⁻¹ .
ESI-MS (THF):	neg.: m/z (%) = 1338.5 (100) [M] ⁺ , 951.8 (19), 720.1 (19).

Darstellung von (Cp*₂Ti)₃Cy (65)

8.8 mg (0.068 mmol) Cyanursäure (**58**) und 100 mg (0.205 mmol) Cp*₂Ti(η²-BTMSA) (**2**) werden mit 8 ml THF versetzt und die Reaktionslösung 2 d bei RT gerührt. Danach wird die sich gebildete grüne Lösung ohne Rühren stehen gelassen. Nach 1-2 Wochen bilden sich Kristalle von **65** an der Glaswand. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, die Kristalle von **65** mit 4 ml *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Zudem wird das Filtrat zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden.



Ausbeute: 10.5 mg (0.010 mmol, 14 %) (kristallin)

67.2 mg (0.064 mmol, 94 %) (gesamt)

Schmelzpunkt: > 300 °C

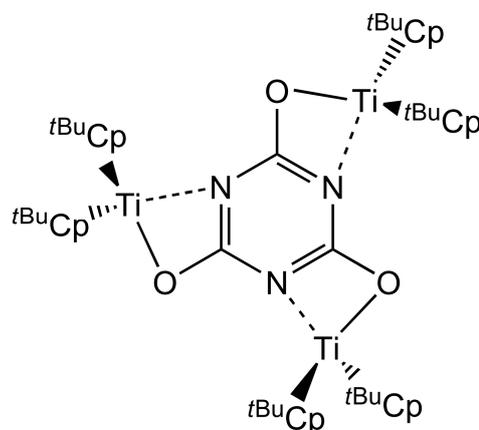
NMR: paramagnetisch

IR: $\tilde{\nu} = 2963$ (w), 2902 (w), 2857 (w), 1673 (w), 1579 (m), 1558 (m), 1482 (m), 1414 (w), 1378 (m), 1320 (w), 1258 (s), 1087 (s), 1016 (s), 864 (w), 794 (s), 692 (w), 662 (w), 641 (w), 591 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 828.6 (4) [M-2Cp*+H₂O], 763.8 (1) [M-Cp*₂Ti+H], 762.8 (1) [M-Cp*₂Ti], 445.9 (25) [M-2Cp*₂Ti+2H], 353 (20), 337 (20), 318.2 (14) [Cp*₂Ti], 151.1 (15), 137.1 (100) [Cp*₂Ti+2H], 135.1 (89) [Cp*].

Darstellung von ((^tBuCp)₂Ti)₃Cy (66)

9.32 mg (0.072 mmol) Cyanursäure (**58**) und 100 mg (0.214 mmol) ^tBuCp₂Ti(η²-BTMSA) (**56**) werden mit 8 ml THF versetzt und die Reaktionslösung 2 d bei RT gerührt. Danach wird von der sich gebildeten dunkelblauen Lösung das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand mit 4 ml *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.



Ausbeute: 44 mg (0.044 mmol, 61 %)

Schmelzpunkt: 132 °C

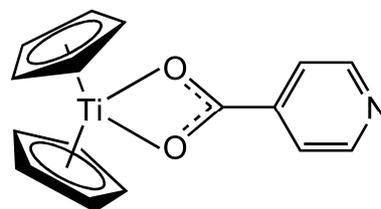
NMR: paramagnetisch

IR: $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2902 (w), 2867 (w), 1530 (m), 1461 (w), 1435 (m), 1360 (w), 1259 (s), 1087 (m), 1015 (s), 920 (w), 857 (w), 790 (s), 677 (m), 623 (w), 606 (w) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 997.0 (100) [M+H], 941.0 (12) [M-C₄H₉+2H], 708.9 (11) [M-(^tBuCp₂Ti)+2H], 419.6 (74), 325.3 (44), 290.3 (72) [^tBuCp₂Ti], 179.3 (18), 123.2 (42).

Darstellung von Cp₂Ti(INA) (67)

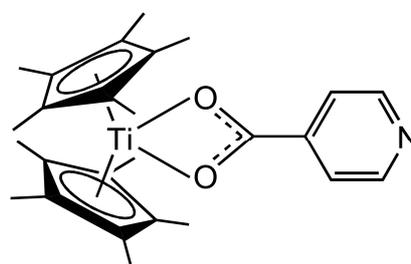
50 mg (0.140 mmol) Cp₂Ti(η²-BTMSA) (**1**) und 17.65 mg (0.140 mmol) Isonicotinsäure (**10**) werden in 10 ml THF unter Rühren suspendiert. Die anfänglich bräunliche Suspension wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt bis sich eine dunkelviolette Lösung bildet. Nach weiteren zwei Stunden wird das THF abgezogen, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und der violette Rückstand im HV getrocknet.



Ausbeute:	24.6 mg (0.08 mmol, 57 %)
Schmelzpunkt:	125 °C (Zers.)
NMR:	paramagnetisch
IR:	$\tilde{\nu}$ = 3086 (w), 2961 (w), 1576 (w), 1510 (s), 1498 (m), 1439 (s), 1408 (m), 1259 (m), 1217 (w), 1086 (m), 1055 (m), 1009 (s), 868 (m), 789 (s), 760 (s), 709 (m), 690 (s) cm^{-1} .
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	m/z (%) = 600.0 (5) $[\text{M}_2]^+$, 478.0 (43) $[\text{M}_2\text{-INA}]^+$, 300 (100) $[\text{M}]^+$.

Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{INA})$ (**69**)

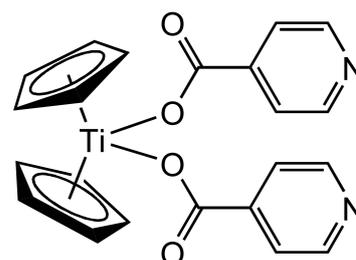
50 mg (0.102 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-BTMSA})$ (**2**) und 12.59 mg (0.102 mmol) Isonicotinsäure (**10**) werden in 8 ml THF unter Rühren suspendiert. Die anfänglich bräunliche Suspension wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt bis sich eine grüne Lösung bildet. Das THF wird abgezogen, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und der grüne Rückstand im HV getrocknet.



Ausbeute:	21.7 mg (0.046 mmol, 45 %)
Schmelzpunkt:	101 °C (Zers.)
NMR:	paramagnetisch
IR:	$\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2909 (w), 1586 (w), 1548 (w), 1527 (w), 1438 (w), 1409 (m), 1377 (w), 1336 (w), 1308 (w), 1259 (s), 1080 (s), 1013 (s), 858 (w), 794 (s), 763 (m), 710 (m), 690 (m), 675 (m) cm^{-1} .
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	m/z (%) = 518.3 (25), 441.4 (100) $[\text{M}]^+$, 242.2 (38), 137.2 (31), 135 (29) $[\text{Cp}^*]$, 124.1 (18) $[\text{INA}+\text{H}]^+$.
ESI-MS (THF):	pos.: m/z (%) = 440.2 (100) $[\text{M}-\text{H}]^+$

Darstellung von Cp₂Ti(INA)₂ (72)

Bei -78 °C werden 50 mg (0.201 mmol) Cp₂TiCl₂ (**20**) und 58.2 mg (0.401 mmol) NaINA (**70**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 5 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von **20** zu



der Suspension von **70** gegeben. Unter Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem Diffusionsansatz von **72** in THF, überschichtet mit *n*-Hexan (unter Ausschluss von Licht) erhalten werden.

Ausbeute: 38 mg (0.090 mmol, 45 %)

Schmelzpunkt: 158 °C (Zers.)

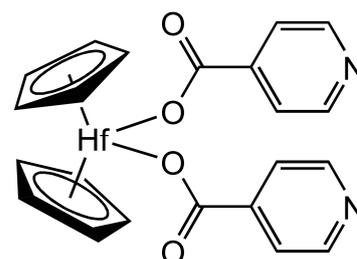
NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.76 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 4.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz, Pyridyl), 7.88 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 4.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz, Pyridyl), 5.99 (s, 10H, Cp).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3080 (w), 1638 (s), 1596 (m), 1557 (m), 1490 (w), 1444 (w), 1407 (m), 1349 (s), 1321 (s), 1321 (s), 1298 (s), 1209 (m), 1143 (s), 1061 (m), 1020 (m), 993 (m), 851 (m), 822 (s), 756 (s), 702 (s), 669 (s), 565 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 600.3 (6) [M-INA]₂, 423.3 (14) [M+H], 357.3 (5) [M-Cp], 336.2 (12), 300.2 (100) [M-INA], 124.1 (56) [HINA+H], 102.2 (14).

Darstellung von Cp₂Hf(INA)₂ (73)

Bei -78 °C werden 100 mg (0.264 mmol) Cp₂HfCl₂ und 76.5 mg (0.527 mmol) NaINA (**70**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 6 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von Cp₂HfCl₂ zu der Suspension von **70** gegeben. Unter



Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (0.074 mmol, 28%)

Schmelzpunkt: 71 °C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.75 (d, 4H, ³J_{H-H} = 5.6 Hz, Pyridyl), 7.91 (d, 4H, ³J_{H-H} = 5.6 Hz, Pyridyl), 5.94 (s, 10H, Cp)

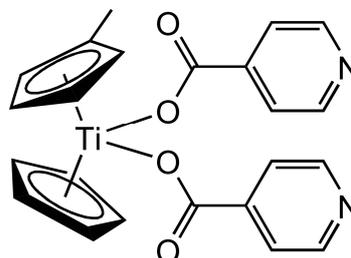
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 173.39 (C=O), 151.52 (Pyridyl), 140.03 (Pyridyl), 123.53 (Pyridyl), 113.54 (Cp)

IR: $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 1650 (m), 1557 (w), 1518 (m), 1499 (m), 1446 (s), 1405 (m), 1329 (s), 1260 (m), 1219 (w), 1145 (w), 1059 (m), 1014 (s), 879 (w), 804 (s), 762 (s), 694 (s), 667 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 555.4 (22) [M+H], 468.3 (37), 432.3 (8) [M-INA], 391.5 (22), 172.2 (32), 132.2 (100) [HINA].

Darstellung von (MeCp)(Cp)Ti(INA)₂ (**77**)

Bei -78 °C werden 100 mg (0.361 mmol) (MeCp)CpTiCl₂ (**78**) und 110.3 mg (0.722 mmol) NaINA (**70**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 6 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von **78** zu der Suspension von **70** gegeben. Unter Ausschluss von Licht wird das



Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem Diffusionsansatz von **77** in Benzol, überschichtet mit *n*-Hexan (unter Ausschluss von Licht) erhalten werden.

Ausbeute: 107.7 mg (0.247 mmol, 68 %)

Schmelzpunkt: 126 °C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.76 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, Pyridyl), 7.90 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, Pyridyl), 6.01 (s, 5H, Cp), 6.00 (s, 2H, MeCp), 5.96 (d, 2H, MeCp), 1.72 (s, 3H, CH₃)

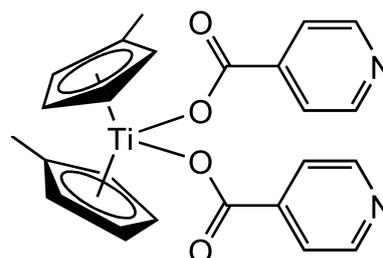
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 169.78 (C=O), 151.11 (Pyridyl), 136.8 (Pyridyl), 123.46 (Pyridyl), 121.2 119.0 118.71 118.30 (MeCp, Cp), 15.52 (CH₃)

IR: $\tilde{\nu}$ = 3105 (w), 2963 (w), 1635 (s), 1595 (w), 1557 (m), 1444 (w), 1407 (m), 1351 (s), 1323 (s), 1300 (s), 1259 (s), 1211 (m), 1144 (m), 1088 (m), 1017 (s), 852 (m), 799 (s), 758 (s), 703 (s), 668 (s), 566 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 440.4 (31), 364.2 (12), 350.2 (16), 328.2 (94), 314.2 (100) [M-INA], 300.2 (25), 241.1 (19), 227.1 (24), 124.1 (11) [HINA+H].

Darstellung von (MeCp)₂Ti(INA)₂ (79)

Bei -78 °C werden 100 mg (0.361 mmol) (MeCp)₂TiCl₂ (**112**) und 104.8 mg (0.722 mmol) NaINA (**70**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 10 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von **112** zu der Suspension von **70** gegeben.



Unter Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der Rückstand in 22 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 114.1 mg (253.4 mmol, 70 %)

Schmelzpunkt: 127 °C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.77 (d, 4H, ³J_{H-H} = 5.8 Hz, Pyridyl), 7.93 (d, 4H, ³J_{H-H} = 5.8 Hz, Pyridyl), 6.02 (d, 4H, Cp), 5.99 (d, 4H, Cp), 1.73 (s, 6H, CH₃).

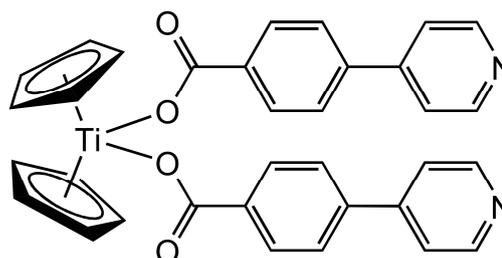
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 170.2 (C=O), 151.52 (Pyridyl-C), 136.28 (Pyridyl-C), 123.78 (Pyridyl-C), 121.61 (Cp), 118.64 (Me-C), 114.01 (Cp), 15.29 (CH₃).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 2961 (w), 1640 (s), 1597 (w), 1558 (m), 1500 (m), 1408 (m), 1336 (s), 1322 (s), 1298 (s), 1259 (s), 1209 (m), 1142 (m), 1021 (s), 994 (m), 853 (s), 799 (s), 759 (s), 705 (s), 669 (s), 615 (m), 572 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 451.3 (6) [M+H], 441.4 (13), 371.2 (4) [M-(MeCp)], 364.2 (11), 328 (100) [M-INA], 315.2 (13), 124.1 (6), [HINA+H].

Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBA})_2$ (80**)**

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 50 mg (0.201 mmol) Cp_2TiCl_2 (**20**) und 88.85 mg (0.402 mmol) NaPBA (**71**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 5 ml THF gelöst / suspendiert.



Nach 10 Min wird die Lösung von **20** zu der Suspension von **71** gegeben. Unter Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und drei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 34.8 mg (0.061 mmol, 30 %)

Schmelzpunkt: $162\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 295 K [ppm]: $\delta = 8.58$ (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, Pyridyl), 8.40 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, Phenylen), 7.34 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, Phenylen), 6.98 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, Pyridyl), 6.02 (s, 10H, Cp-H).

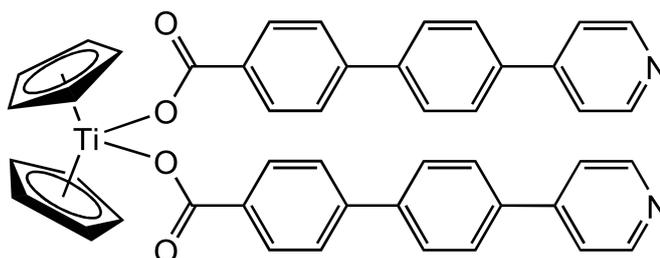
$^{13}\text{C-NMR}$: Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich.

IR: $\tilde{\nu} = 3107$ (w), 2962 (w), 1633 (m), 1593 (s), 1557 (m), 1485 (w), 1441 (w), 1412 (m), 1398 (m), 1317 (m), 1291 (m), 1278 (m), 1260 (s), 1178 (m), 1089 (m), 1070 (m), 1014 (s), 865 (w), 817 (s), 771 (s), 752 (m), 752 (m), 698 (m), 667 (m), 576 (m) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 377.1 (100) [M-PBA+H], 376.1 (88) [M-PBA], 300.1 (12), 248.1 (18), 200.1 (9) [HPBA+H], 123.2 (13), 102 (19).

Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBC})_2$ (81**)**

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 30 mg (0.121 mmol) Cp_2TiCl_2 (**20**) und 66.35 mg (0.242 mmol) NaPBC (**53**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 5 ml THF gelöst /



suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von **20** zu der Suspension von **53** gegeben. Unter Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und drei Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der rote Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 17 mg (0.023 mmol, 19%)

Schmelzpunkt: $190\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 295 K [ppm]: $\delta = 8.65$ (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz), 8.48 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.54 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 7.42 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 7.30 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 7.08 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz), 6.05 (s, 10H, Cp).

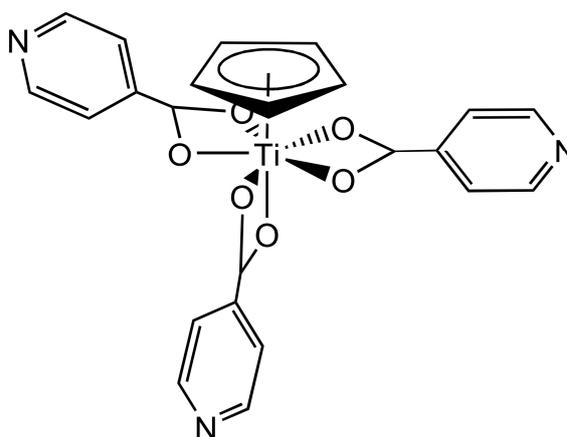
$^{13}\text{C-NMR}$: Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich.

IR: $\tilde{\nu} = 3092$ (w), 2962 (w), 1635 (m), 1597 (m), 1538 (w), 1484 (w), 1439 (w), 1394 (w), 1283 (m), 1259 (s), 1178 (w), 1092 (m), 1014 (s), 799 (s), 774 (m), 692 (s), 634 (m), 591 (m), 579 (m) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 452.0 (100) [M-PBC], 387.0 (12) [M-PBC-Cp], 366.1 (20), 342.0 (18), 300.0 (20), 258.0 (18), 247.9 (17), 212.9 (23), 182.9 (53), 147.9 (33), 66.0 (25) [Cp+H].

Darstellung von CpTi(INA)₃ (82)

100 mg (0.456 mmol) CpTiCl₃ (**62**) und 198.46 (1.368 mmol) NaINA (**70**) werden unter Rühren mit 12 ml THF versetzt und 20 Stunden bei RT gerührt bis eine hellgelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert (P4). Das Lösungsmittel wird entfernt, der



Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen und der hellgelbe Feststoff im HV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem Diffusionsansatz von **82** in Benzol, überschichtet mit *n*-Hexan erhalten werden.

Ausbeute: 122.6 mg (0.256 mmol, 56%)

Schmelzpunkt: 80 °C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.47 (d, 6H, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, Pyridyl), 7.62 (d, 6H, ³J_{H-H} = 4.6 Hz, Pyridyl), 6.41 (s, 5H, Cp)

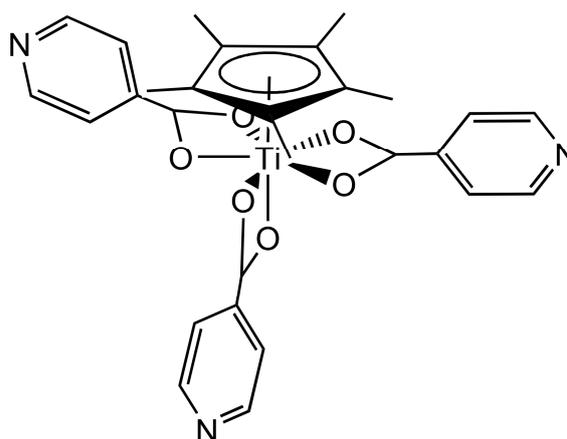
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 181.9 (C=O), 151.4 (Pyridyl-CH), 137.6 (Pyridyl-C), 124.5 (Cp), 122.6 (Pyridyl-CH).

IR: $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 1714 (w), 1647 (w), 1582 (w), 1542 (w), 1495 (m), 1406 (m), 1322 (m), 1259 (s), 1093 (m), 1055 (m), 1016 (s), 874 (w), 856 (w), 800 (s), 760 (s), 676 (s), 578 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 356.9 (9) [M-INA], 300.3 (6), 200.1 (42), 123.0 (53) [HINA], 106.0 (40), 78.0 (100) [C₅H₄N], 66.0 (76), 51.0 (68).

Darstellung von Cp*Ti(INA)₃ (83)

240 mg (0.829 mmol) Cp*TiCl₃ (**84**) und 360.9 (2.487 mmol) NaINA (**70**) werden unter Rühren mit 12 ml THF versetzt und über Nacht bei RT gerührt bis eine hellorange Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert (P4). Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen und der hellorange Feststoff im HV getrocknet.



Ausbeute: 303 mg (0.548 mmol, 66 %)

Schmelzpunkt: 162 °C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.48 (d, 6H, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, Pyridyl), 7.61 (d, 6H, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, Pyridyl), 2.01 (s, 15H, Cp*).

¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 181.1 (C=O), 151.5 (Pyridyl-CH), 138.8, 133.6, 122.8 (Pyridyl-CH), 12.2 (CH₃).

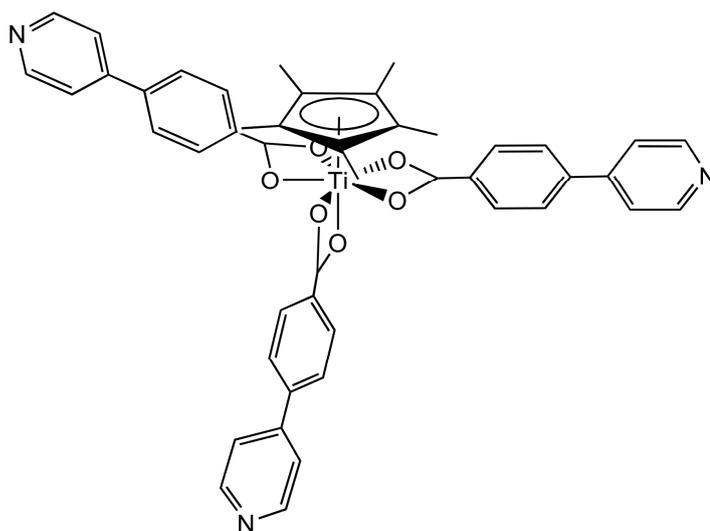
IR: $\tilde{\nu}$ = 2948 (w), 2906 (w), 1585 (w), 1528 (m), 1516 (m), 1498 (m), 1439 (s), 1403 (m), 1374 (w), 1261 (w), 1220 (w), 1057 (w), 1018 (w), 991 (w), 875 (m), 857 (m), 764 (m), 714 (m), 688 (s), 596 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): *m/z* (%) = 549.0 (4) [M], 426.0 (77) [M-INA-H], 414.9 (15) [M-Cp*], 304.0 (7) [M-2INA-H], 135.1 (100) [Cp*], 119.1 (14), 106.0 (17).

C,H,N-Analyse: C₂₈H₃₀N₃O₆Ti: % ber.: C 60.88, H 5.47, N 7.61; gef.: C 60.74, H 4.93, N 7.33.

Darstellung von Cp*Ti(PBA)₃ (85)

35 mg (0.121 mmol) Cp*TiCl₃ (84) und 80 mg (0.362 mmol) NaPBA (71) werden unter Rühren mit 12 ml THF versetzt und über Nacht bei RT gerührt bis eine hellorange Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen



und filtriert (P4). Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen und der hellorange Feststoff im HV getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (0.053 mmol, 44 %)

Schmelzpunkt: 162 °C

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.54 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 5.6 Hz, Pyridyl), 8.24 (d, 5 H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 7.14 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 6.82 (d, 6 H, ³J_{H-H} = 5.6 Hz, Pyridyl), 2.25 (s, 15H, CH₃).

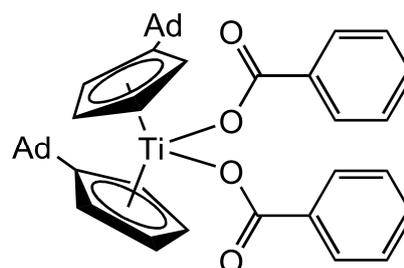
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 181.9 (C=O), 151.2 (Pyridyl-CH), 147.1, 143.1, 132.3, 130.4 (CH), 128.9, 127.5 (CH), 121.9 (Pyridyl-CH), 12.2 (CH₃).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3030 (w), 2962 (w), 2910 (w), 1658 (m), 1550 (m), 1523 (m), 1492 (m), 1437 (s), 1260 (m), 1183 (w), 1092 (m), 1014 (s), 870 (s), 821 (m), 801 (m), 775 (s), 758 (s), 739 (m), 705 (m), 659 (w), 618 (w), 578 (w) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 381.2 (3) [M-2PBA], 318.3 (70), 200.2 (100) [HPBA+H], 137.2 (76) [Cp*+2H], 135.2 (54) [Cp*], 124.1 (28).

Darstellung von (AdCp)₂Ti(BA)₂ (86)

Bei -78 °C werden 50 mg (0.113 mmol) AdFv₂Ti (12) und 27.5 mg (0.225 mmol) Benzoesäure (112) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 5 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von 12 zu der Suspension von 112 gegeben. Unter



Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch

auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der rote Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem Diffusionsansatz von 86 in THF, überschichtet mit *n*-Hexan (unter Ausschluss von Licht) erhalten werden.

Ausbeute: 16 mg (0.023 mmol, 20 %)

Schmelzpunkt: 192 °C (Zers.)

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.45 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, Phenyl), 7.32 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, Phenyl), 7.26 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, Phenyl), 6.63 (s, 4H, Cp-H), 6.14 (s, 4H, Cp-H), 3.24 (s, 2H, C_{exo}-H), 2.06 (s, 4H, Adamantyl), 1.61-1.44 (m, 22H, Adamantyl) 1.25 (s, 2H, Adamantyl), 1.23 (s, 2H, Adamantyl).

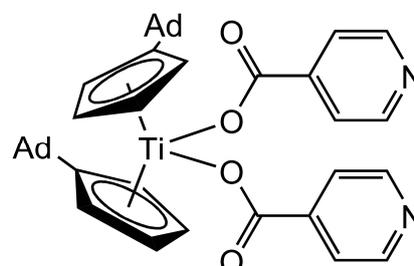
¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 171.3 (C=O), 142.1 (*ipso*-Phenyl), 131.7 (*para*-Phenyl), 130.2 (*ortho*-Phenyl), 128.3 (*meta*-Phenyl), 121.2 (Cp-Ring), 111.5 (Cp-Ring), 43.8 (C_{exo}), 38.3, 37.8, 32.2, 31.8, 27.9, 27.9 (6x Adamantyl).

IR: $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2898 (m), 2845 (w), 1633 (s), 1616 (m), 1580 (w), 1448 (w), 1334 (m), 1312 (m), 1294 (m), 1259 (m), 1015 (s), 955 (w), 931 (w), 856 (m), 795 (s), 708 (m), 688 (m), 666 (m), 644 (m), 604 (m), 571 (m) cm⁻¹.

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 567.7 (100) [M-BA], 305.4 (82), 201.3 (34)
[AdCp+2H], 199.3 (40) [AdCp], 123.1 (14) [HBA+H].

Darstellung von (AdCp)₂Ti(INA)₂ (**87**)

Bei -78 °C werden 200 mg (0.450 mmol) AdFv₂Ti (**12**) und 110.8 mg (0.900 mmol) Isonicotinsäure (**10**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 10 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von **12** zu der Suspension von **10** gegeben. Unter Ausschluss von Licht wird das



Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der rote Rückstand in 30 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einem Diffusionsansatz von **87** in THF, überschichtet mit *n*-Hexan (unter Ausschluss von Licht) erhalten werden.

Ausbeute: 171.2 mg (0.248 mmol, 55 %)

Schmelzpunkt: 150 °C (Zers.)

NMR: ¹H-NMR, 500 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 8.80 (d, 4H, ³J_{H-H} = 5.6 Hz, Pyridyl), 7.99 (d, 4H, ³J_{H-H} = 5.6 Hz, Pyridyl), 6.48 (t, 4H, ³J_{H-H} = 2.7 Hz, Cp-Ring), 6.10 (t, 4H, ³J_{H-H} = 2.7 Hz, Cp-Ring), 3.05 (s, 2H, C_{exo}), 1.94 (s, 4H, Adamantyl), 1.58 (s, 2H, Adamantyl), 1.52 (d, 4H, Adamantyl), 1.45 (s, 10H, Adamantyl), 1.36 (d, 4H, Adamantyl), 1.23 (d, 4H, Adamantyl).

¹³C-NMR, 125 MHz, C₆D₆, 295 K [ppm]: δ = 170.2 (C=O), 151.2 (Pyridyl), 143.1, 123.6 (Pyridyl), 121.9 (Cp-Ring), 112.5 (Cp-Ring), 44.4, 38.6, 37.9, 32.5, 32.2, 28.2, 28.0 (7x Adamantyl).

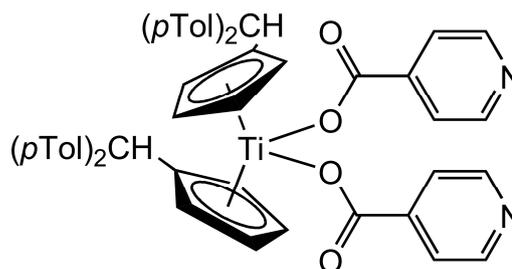
IR: $\tilde{\nu}$ = 2900 (m), 2845 (m), 1635 (s), 1558 (m), 1404 (m), 1345 (s), 1322 (s), 1303 (s), 1260 (m), 1218 (m), 1145 (m), 1100

(m), 1062 (m), 1033 (m), 992 (w), 954 (w), 856 (m), 760 (s), 707 (s), 669 (s), 570 (m) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 568.3 (100) [M-INA], 399.3 (18), 257.3 (20), 201.2 (32) [AdCp+2H], 199.2 (8) [AdCp], 124.1 (18) [HINA+H].

Darstellung von $((p\text{Tol})_2\text{CHCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**88**)

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 100 mg (0.177 mmol) $[(p\text{Tol})_2\text{Fv}]_2\text{Ti}$ (**13**) und 43.6 mg (0.354 mmol) Isonicotinsäure (**10**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 7 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von **13** zu der Suspension von **10** gegeben.



Unter Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der rote Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 67.9 mg (0.084 mmol, 47 %)

Schmelzpunkt: $121\text{ }^\circ\text{C}$

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 295 K [ppm]: δ = 8.79 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, Pyridyl), 7.94 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, Pyridyl), 6.96 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *p*-Tol), 6.75 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, *p*-Tol), 6.34 (s, 4H, Cp-H), 6.05 (s, 4H, Cp-H), 5.39 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo-H}}$), 1.97 (s, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 295 K [ppm]: δ = 173.8 (C=O), 150.9 (Pyridyl), 140.9, 136.3, 129.5 (Tolyl), 128.9 (Tolyl), 123.5 (Pyridyl), 121.9 (Cp-Ring), 114.6 (Cp-Ring), 51.6 (C_{exo}), 20.8 (CH_3).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3021 (w), 2963 (w), 2919 (w), 1645 (m), 1557 (w), 1510 (m), 1407 (m), 1323 (s), 1294 (s), 1260 (s), 1188 (w), 1140

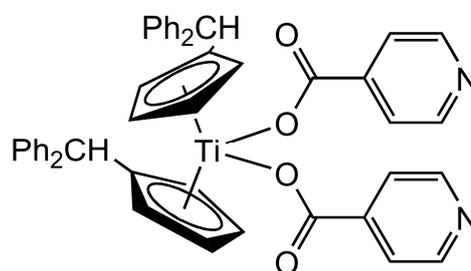
(w), 1094 (m), 1020 (s), 855 (w), 804 (s), 760 (s), 706 (m), 668 (s), 574 (s) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 521.3 (9), 441.3 (62), 317.2 (82), 261.2 (100) [(*p*Tol)₂CHCp+2H], 259.2 (28) [(*p*Tol)₂CHCp], 195.2 (19), 124.1 (52) [HINA+H].

C,H,N-Analyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$ % ber.: C 77.03, H 5.72, N 3.46; gef.: C 73.07, H 5.84, N 3.07.

Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{CHCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**89**)

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 100 mg (0.197 mmol) $(\text{Ph}_2\text{Fv})_2\text{Ti}$ (**14**) und 48.4 mg (0.393 mmol) Isonicotinsäure (**10**) separat in zwei Schlenkkolben in jeweils 7 ml THF gelöst / suspendiert. Nach 10 Min wird die Lösung von **14** zu der Suspension von **10** gegeben. Unter



Ausschluss von Licht wird das Reaktionsgemisch auf RT aufgetaut und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der rote Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (0.060 mmol, 30 %)

Schmelzpunkt: $115\text{ }^\circ\text{C}$

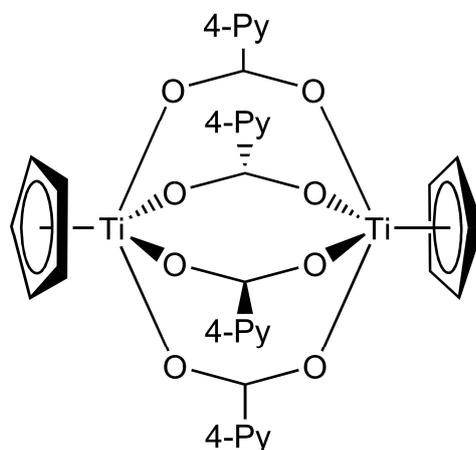
NMR: $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, C_6D_6 , 295 K [ppm]: $\delta = 8.77$ (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, Pyridyl), 7.90 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$ Hz, Pyridyl), 7.00 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, Phenyl), 6.90-6.80 (m, 12H, Phenyl), 6.23 (s, 4H, Cp-H), 6.01 (s, 4H, Cp-H), 5.39 (s, 2H, $\text{C}_{\text{exo-H}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz, C_6D_6 , 295 K [ppm]: $\delta = 170.33$ (C=O), 151.43 (Pyridyl), 143.8, 142.4, 129.4 (Phenyl), 129.2 (Phenyl), 127.4 (Phenyl), 124.0 (Pyridyl), 122.2 (Cp-Ring), 115.1 (Cp-Ring), 52.6 (C_{exo}).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3025 (w), 2962 (w), 1708 (w), 1636 (w), 1598 (w), 1554 (w), 1492 (w), 1447 (w), 1408 (m), 1326 (m), 1296 (m), 1260 (s), 1232 (w), 1143 (w), 1078 (m), 1026 (s), 855 (m), 801 (s), 761 (m), 745 (m), 697 (s), 670 (m), 641 (w), 622 (w) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 556.6 (9), 463.5 (20), 324.4 (44), 289.4 (68), 233.3 (100) [$\text{Ph}_2\text{CHCp}+2\text{H}$], 231.3 (31) [Ph_2CHCp], 167.2 (32) [Ph_2CH], 124.1 (56) [$\text{HINA}+\text{H}$].

Darstellung von $[\text{CpTi}(\text{INA})_2]_2$ (**74**)



Variante A

50 mg (0.201 mmol) Cp_2TiCl_2 (**20**) und 58.3 mg (0.402 mmol) NaINA (**70**) werden mit 10 ml THF versetzt und unter Bestrahlung einer 200 W Glühlampe zwei Tage gerührt. Der ausgefallene violette Feststoff wird vom Lösungsmittel abfiltriert, mit 5 ml kaltem THF und 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **74** können nach zwei bis drei Wochen durch einen Diffusionsansatz von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**72**) in THF überschichtet mit *n*-Hexan erhalten werden.

Variante B

200 mg (0.912 mmol) CpTiCl_3 (**62**) und 11.1 mg (0.456 mmol) Magnesium werden mit 10 ml THF versetzt und über Nacht gerührt. Die bläuliche Lösung wird zu einer

Suspension aus 264.6 mg (1.824 mmol) NaINA (**70**) in 15 ml THF gegeben und für weitere 2 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im HV getrocknet.

Ausbeute: Variante A: 44 mg (0.061 mmol, 61 %)

Variante B: 266 mg (0.373 mmol, 82 %)

Schmelzpunkt: 250 °C (Zers.)

NMR: paramagnetisch

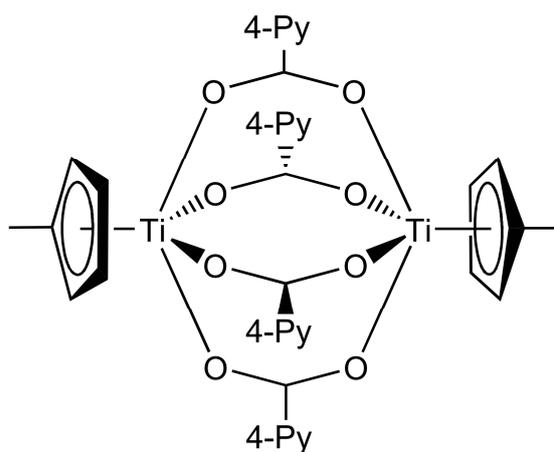
IR: $\tilde{\nu}$ = 1642 (w), 1604 (m), 1556 (m), 1498 (w), 1403 (s), 1326 (w), 1262 (w), 1221 (w), 1063 (w), 1013 (m), 857 (w), 803 (m), 765 (w), 711 (w), 679 (s), 590 (m) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 478.4 (6), 409.4 (6), 357.3 (4) $[\text{CpTi}(\text{INA})_2]$, 301.1 (100), 271.2 (8), 213.2 (11), 178.2 (28), 172.2 (58), 124.1 (32) $[\text{HINA}+\text{H}]$.

ESI-MS (THF): pos.: m/z (%) = 713.6 (11) $[\text{M}]$.

Darstellung von $[(\text{MeCp})\text{Ti}(\text{INA})_2]_2$ (**92**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **92** können nach zwei bis drei Wochen durch einen Diffusionsansatz von $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{INA})_2$ (**111**) in THF überschichtet mit *n*-Hexan erhalten werden.

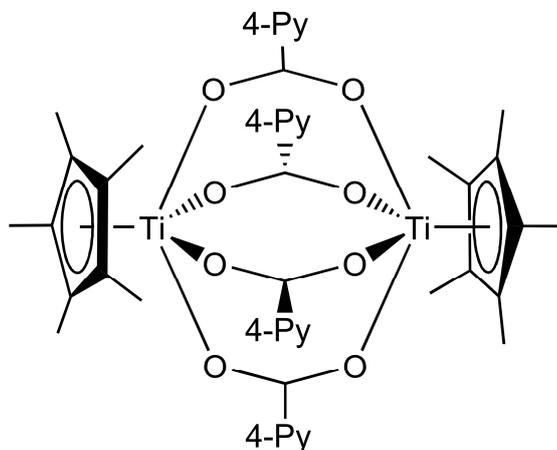


Ausbeute: --

Schmelzpunkt: --

NMR: --

IR: --

ESI-MS (THF): m/z (%) = --**Darstellung von [Cp*Ti(INA)₂]₂ (**93**)**Variante A

100 mg (0.346 mmol) Cp*TiCl₃ (**84**) und 4.2 mg (0.183 mmol) Magnesium werden mit 8 ml THF versetzt und über Nacht gerührt. Die grünliche Lösung wird zu einer Suspension aus 100.3 mg (0.691 mmol) NaINA (**70**) in 8 ml THF gegeben und für weitere 2 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im HV getrocknet.

Variante B

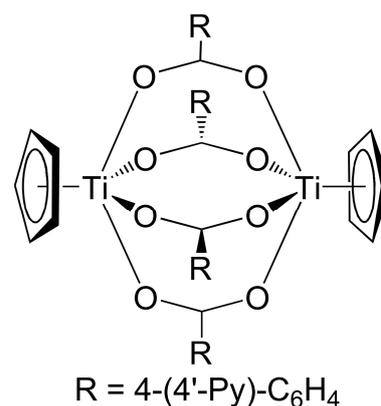
70 mg (mmol) Cp*₂Ti(η^2 -BTMSA) (**2**) werden in 8 ml *n*-Hexan und 52.5 mg (0.095 mmol) Cp*Ti(INA)₃ (**83**) in 8 ml THF unter Rühren gelöst. Die Lösung von **83** in THF wird in ein für Diffusionsansätze geeignetes Schlenkrohr überführt. Die überführte Lösung wird auf -78 °C gekühlt und mit 4 ml THF als Sperrschicht vorsichtig überschichtet. Auf diese Sperrschicht wird die Lösung von **2** in *n*-Hexan gegeben und der Kolben für eine Woche weg gehängt. An der Glaswand bilden sich Kristalle von **93** und das Lösungsmittelgemisch wird mittels einer Spritze entfernt und die Kristalle von **93** im HV getrocknet.

Ausbeute: Variante A: 44 mg (0.051 mmol, 30 %)

Schmelzpunkt:	153 °C (Zers.)
NMR:	paramagnetisch
IR:	$\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2912 (w), 1639 (m), 1596 (s), 1551 (s), 1411 (s), 1385 (s), 1260 (s), 1060 (m), 1015 (s), 794 (s), 769 (s), 710 (m), 669 (s), 622 (m) cm^{-1} .
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	m/z (%) = 854.8 (6) [M], 754.6 (16), 667.5 (38), 518.4 (100), 428.4 (85) [$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})_2+\text{H}$], 242.3 (83), 137.2 (28) [Cp^*+2H], 135.2 (26) [Cp^*], 124.1 (90) [HINA+H].
ESI-MS (THF):	pos.: m/z (%) = 853.9 (50) [M], 427.1 (100) [$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})_2$].

Darstellung von $[\text{CpTi}(\text{PBA})_2]_2$ (**95**)

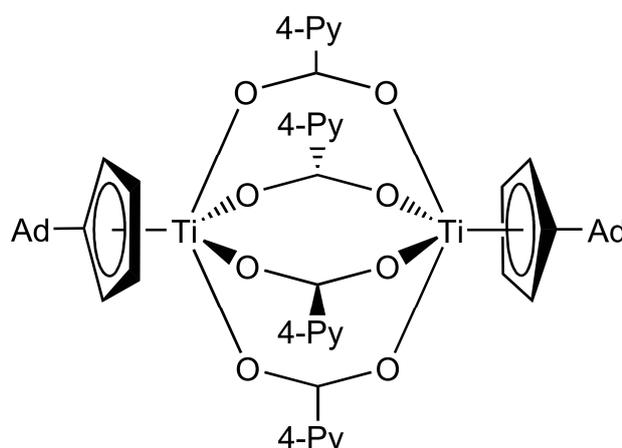
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können nach zwei bis drei Wochen durch einen Diffusionsansatz von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PBA})_2$ (**80**) in THF überschichtet mit *n*-Hexan erhalten werden.



Ausbeute:	--
Schmelzpunkt:	--
NMR:	--
IR:	--
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	--

Darstellung von [(AdCp)Ti(INA)₂]₂ (96)

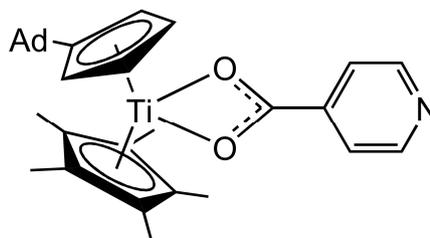
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können nach zwei bis drei Wochen durch einen Diffusionsansatz von (AdCp)₂Ti(INA)₂ (**87**) in THF überschichtet mit *n*-Hexan erhalten werden.



Ausbeute:	--
Schmelzpunkt:	--
NMR:	--
IR:	--
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	--

Darstellung von Cp*(AdCp)Ti(INA) (97)

50 mg (0.063 mmol) Stickstoffkomplex **15** und 15.5 mg (0.126 mmol) Isonicotinsäure (**10**) werden unter Rühren mit 5 ml THF versetzt. Die blaue Lösung färbt sich umgehend violett und die Reaktionslösung wird für zwei weitere Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.



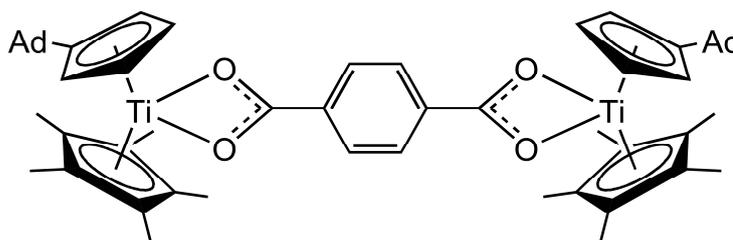
Ausbeute:	42 mg (0.083 mmol, 67%)
Schmelzpunkt:	129 °C
NMR:	paramagnetisch
IR:	$\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2902 (m), 2848 (w), 1646 (w), 1542 (w), 1448 (m), 1405 (m), 1322 (m), 1301 (m), 1259 (s), 1085 (s), 1060

(s), 1017 (s), 857 (w), 793 (s), 763 (m), 708 (m), 669 (m), 575 (w) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 504.0 (38) [M], 466.2 (8), 400.2 (15), 398.2 (18) [M-(Py-CO)], 334.1 (100), 306.1 (17), 268.1 (29), 200.1 (59) [AdCp+H], 136.1 (89) [Cp*+H].

Darstellung von [Cp*AdCpTi]₂TA (98)

50 mg (0.063 mmol)
Stickstoffkomplex **15** und
10.5 mg (0.063 mmol)
Terephthalsäure (**11**)



werden unter Rühren mit 5 ml THF versetzt. Die blaue Lösung färbt sich umgehend tiefviolett und die Reaktionslösung wird für vier weitere Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 10 mg (0.011 mmol, 18 %)

Schmelzpunkt: 120 °C (Zers.)

NMR: paramagnetisch

IR: $\tilde{\nu}$ = 2897 (m), 2847 (m), 1526 (m), 1508 (m), 1433 (m), 1410 (s), 1377 (m), 1298 (w), 1259 (m), 1097 (m), 1061 (m), 1012 (m), 951 (w), 883 (w), 864 (w), 849 (s), 812 (m), 771 (m), 744 (m), 648 (w), 602 (w) cm^{-1} .

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 929.5 (1) [M], 665.1 (7), 504.1 (3), 398.2 (9) [Cp*(AdCp)TiO], 334.2 (10), 200.2 (100) [AdCp+H], 136.1 (97) [Cp*+H].

ESI-MS (THF): pos.: m/z (%) = 959.3 (68) [M+OMe], 791.3 (24) [M-AdCp+2OMe], 547.3 (26) [M-(Cp*(AdCp)Ti)+H], 413.2 (100) [Cp*(AdCp)Ti+OMe].

6. Kristallographischer Anhang

Tabelle 6-1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **9** (TJu18b).

Summenformel	$C_{52} H_{38} N_{12} O Ti_3$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	990.64	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.37 x 0.15 x 0.03	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/m$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 7.9279(3)	$\alpha = 90$
	b = 15.9913(5)	$\beta = 100.865(2)$
	c = 17.2838(5)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	2151.92(12)	
Z	2	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.529	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.601	
F(000)	1016	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.91 bis 27.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17238	
Unabhängige Reflexe	5327	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3370	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9810 und 0.8082	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5327 / 0 / 337	
Goodness-of-fit an F^2	0.998	
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0903	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0951, wR2 = 0.1094	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.418 und -0.358	

Tabelle 6-2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **64** (HATCNCp).

Summenformel	$C_{92} H_{127} Cl_6 Mg_3 N_{15} O_{14} Ti_3$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	2096.42	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.40 x 0.14 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 16.9221(14)	$\alpha = 109.799(13)$
	b = 17.358(2)	$\beta = 98.429(12)$
	c = 20.764(2)	$\gamma = 90.172(13)$
Zellvolumen [\AA^3]	5667.4(10)	
Z	2	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.228	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.425	
F(000)	2200	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.11 bis 26.26	
Anzahl der gemessenen Reflexe	70414	
Unabhängige Reflexe	20909	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2439	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9832 und 0.8486	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20909 / 0 / 696	
Goodness-of-fit an F^2	0.553	
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0847, wR2 = 0.1838	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.3806, wR2 = 0.2534	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.812 und -0.398	

Tabelle 6-3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **65** (TJu105).

Summenformel	C ₆₃ H ₉₀ N ₃ O ₃ Ti ₃	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1081.08	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.18 x 0.08 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 20.620(5)	α = 90
	b = 14.3604(19)	β = 103.99(3)
	c = 19.694(5)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	5659(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.269	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.461	
F(000)	2316	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.13 bis 26.24	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24400	
Unabhängige Reflexe	5626	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	387	
Absorptionskorrektur	None	
Transmission (max.; min.)	0.9818 und 0.9217	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5626 / 0 / 88	
Goodness-of-fit an F ²	0.505	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0876, wR2 = 0.1422	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.5035, wR2 = 0.2837	
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	0.336 und -0.263	

Tabelle 6-4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **72** (Ju114).

Summenformel	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ Ti	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	422.28	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.69 x 0.36 x 0.23	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 7.7991(3)	α = 88.448(2)
	b = 10.2338(4)	β = 80.726(2)
	c = 12.3021(5)	γ = 79.118(2)
Zellvolumen [Å ³]	951.62(6)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.474	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.482	
F(000)	436	
Gemessener Θ-Bereich [°]	3.36 bis 35.39	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37008	
Unabhängige Reflexe	8518	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	7205	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8956 und 0.7337	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8518 / 0 / 262	
Goodness-of-fit an F ²	1.029	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1187	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1286	
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	1.188 und -0.520	

Tabelle 6-5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **75** (124BML).

Summenformel	$C_{20} H_{20} Cl_2 O Ti_2$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	443.06	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.33 x 0.17 x 0.15	
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, $P3_121$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	$a = 7.6903(2)$	$\alpha = 90$
	$b = 7.6903(2)$	$\beta = 90$
	$c = 26.8840(7)$	$\gamma = 120$
Zellvolumen [\AA^3]	1376.93(6)	
Z	3	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.603	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.166	
F(000)	678	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	3.06 bis 29.17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18267	
Unabhängige Reflexe	2476	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2234	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.8482 und 0.6989	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2476 / 0 / 144	
Goodness-of-fit an F^2	1.059	
Entgeltige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0249$, $wR2 = 0.0527$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0316$, $wR2 = 0.0546$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.256 und -0.203	

Tabelle 6-6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **76** (Ju181B).

Summenformel	$C_{20} H_{20} Cl_2 Hf_2 O$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	704.24	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.11 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoclinic, $C2$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	$a = 13.7114(3)$	$\alpha = 90$
	$b = 7.7909(2)$	$\beta = 105.9560(10)$
	$c = 19.3773(4)$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	1990.21(8)	
Z	4	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	2.350	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	10.699	
F(000)	1304	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.98 bis 35.24	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21049	
Unabhängige Reflexe	7974	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	7517	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.5614 und 0.2189	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7974 / 1 / 253	
Goodness-of-fit an F^2	1.038	
Entgeltige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0214$, $wR2 = 0.0422$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0246$, $wR2 = 0.0430$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.348 und -0.835	

Tabelle 6-7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **77** (Ju167OR).

Summenformel	C _{22.50} H ₁₉ N ₂ O ₄ Ti	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	429.30	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.24 x 0.19 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.1944(15)	α = 86.440(17)
	b = 10.1671(13)	β = 84.60(2)
	c = 12.152(2)	γ = 78.595(18)
Zellvolumen [Å ³]	987.0(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.444	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.466	
F(000)	444	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.54 bis 28.33	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15073	
Unabhängige Reflexe	4483	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	1838	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9292 und 0.8964	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4483 / 0 / 291	
Goodness-of-fit an F ²	0.755	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0980	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1288, wR2 = 0.1163	
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	0.291 und -0.363	

Tabelle 6-8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **82** (Ju158).

Summenformel	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ O ₆ Ti	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	492.31	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.49 x 0.13 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, <i>R</i> -3	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 25.7902(4)	α = 90
	b = 25.7902(4)	β = 90
	c = 18.8261(3)	γ = 120
Zellvolumen [Å ³]	10844.3(3)	
Z	18	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.357	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.399	
F(000)	4556.8	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.64 bis 31.09	
Anzahl der gemessenen Reflexe	50656	
Unabhängige Reflexe	7698	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4727	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9620 und 0.8293	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7698 / 0 / 305	
Goodness-of-fit an F ²	1.028	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1355	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1035, wR2 = 0.1659	
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	0.994 und -0.318	

Tabelle 6-9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **86** (Ju125W).

Summenformel	C ₄₄ H ₄₈ O ₄ Ti	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	688.72	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.43 x 0.13 x 0.11	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P2₁/c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.2465(3)	α = 90
	b = 12.6276(2)	β = 101.2540(10)
	c = 30.6482(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	6925.9(2)	
Z	8	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.321	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.292	
F(000)	2928	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.75 bis 28.18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	81740	
Unabhängige Reflexe	16801	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	8842	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9678 und 0.8841	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	16801 / 0 / 883	
Goodness-of-fit an F ²	0.978	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0925	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1304, wR2 = 0.1207	
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	0.268 und -0.554	

Tabelle 6-10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **87** (Ju119W).

Summenformel	C ₄₆ H ₅₄ N ₂ O ₅ Ti	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	762.81	
Temperatur [K]	296(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.42 x 0.25 x 0.19	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P-1</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.2564(4)	α = 86.001(2)
	b = 12.5979(4)	β = 72.416(2)
	c = 15.6527(5)	γ = 67.327(2)
Zellvolumen [Å ³]	1949.67(11)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.299	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.269	
F(000)	812	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.75 bis 27.20	
Anzahl der gemessenen Reflexe	67260	
Unabhängige Reflexe	8607	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	6450	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9516 und 0.8960	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8607 / 0 / 477	
Goodness-of-fit an F ²	1.005	
Entgeltige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0932	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0649, wR2 = 0.1053	
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	0.405 und -0.424	

Tabelle 6-11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **74** (Ju167).

Summenformel	$C_{37} H_{29} N_4 O_8 Ti_2$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	753.44	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.46 x 0.14 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 10.4322(6)	$\alpha = 90$
	b = 17.0035(9)	$\beta = 97.382(4)$
	c = 20.6703(10)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	3636.2(3)	
Z	4	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.376	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.495	
F(000)	1548	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.41 bis 24.48	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25583	
Unabhängige Reflexe	5980	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3015	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9776 und 0.8049	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5980 / 0 / 441	
Goodness-of-fit an F^2	1.011	
Entgeltige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0971, wR2 = 0.2399	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1851, wR2 = 0.3108	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	3.391 und -0.634	

Tabelle 6-12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **92** (Ju175).

Summenformel	$C_{60} H_{54} N_4 O_8 Ti_2$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	1054.87	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.40 x 0.25 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triclinic, $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 10.4972(9)	$\alpha = 87.597(14)$
	b = 10.7719(12)	$\beta = 70.804(12)$
	c = 13.3299(16)	$\gamma = 66.276(11)$
Zellvolumen [\AA^3]	1296.0(2)	
Z	1	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.352	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.369	
F(000)	550	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.50 bis 28.32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19955	
Unabhängige Reflexe	5927	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3487	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9640 und 0.8664	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	5927 / 0 / 335	
Goodness-of-fit an F^2	0.761	
Entgeltige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0727	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.0792	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.450 und -0.353	

Tabelle 6-13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **93** (Ju165).

Summenformel	$C_{52} H_{62} N_4 O_{10} Ti_2$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	998.86	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.21 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 13.1702(4)	$\alpha = 90$
	b = 15.8700(4)	$\beta = 102.594(2)$
	c = 11.8296(4)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	2413.03(13)	
Z	2	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.375	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.395	
F(000)	1052	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.91 bis 29.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29783	
Unabhängige Reflexe	6443	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4495	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9821 und 0.8739	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6443 / 0 / 312	
Goodness-of-fit an F^2	1.010	
Entgeltige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1224	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0832, wR2 = 0.1405	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.315 und -0.336	

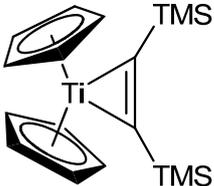
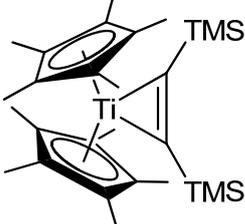
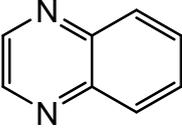
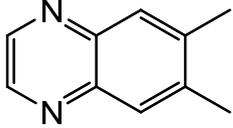
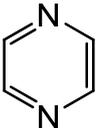
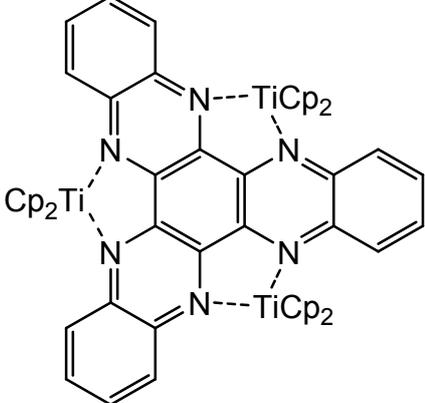
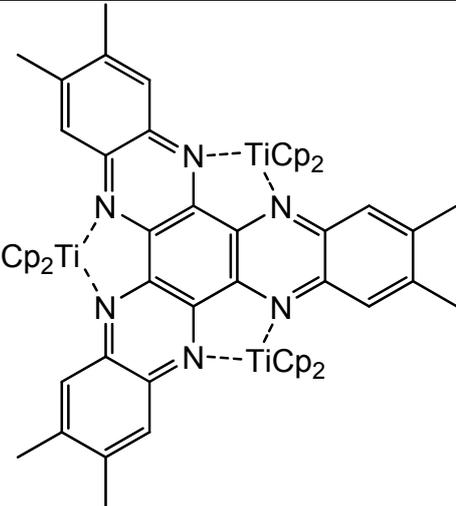
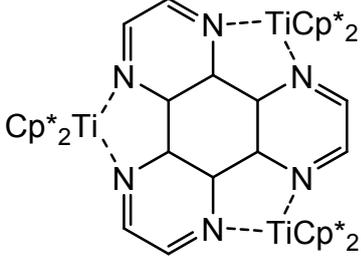
Tabelle 6-14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **95** (Ju124).

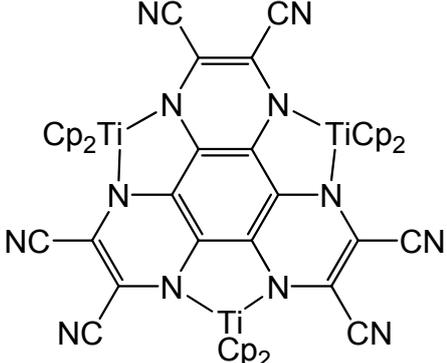
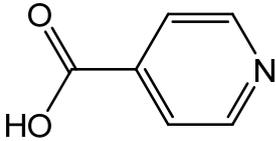
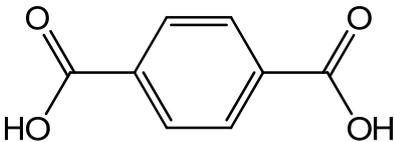
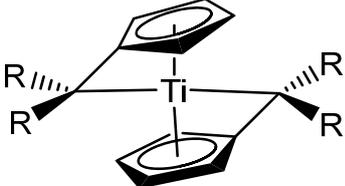
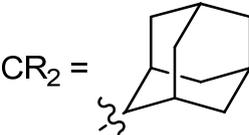
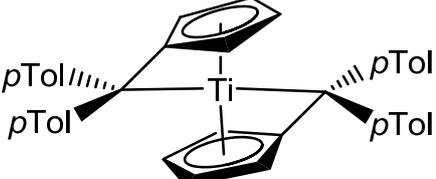
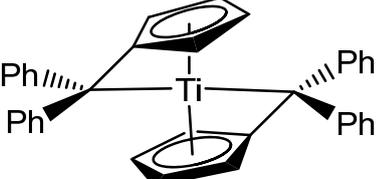
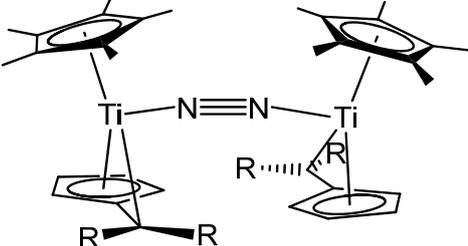
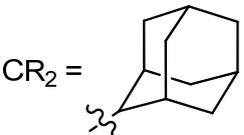
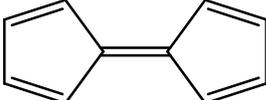
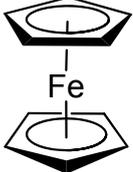
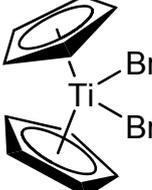
Summenformel	$C_{82} H_{90} N_4 O_{14} Ti_2$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	1451.38	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.57 x 0.22 x 0.19	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triclinic, $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 11.387(3)	$\alpha = 71.05(3)$
	b = 13.862(4)	$\beta = 68.06(3)$
	c = 14.210(4)	$\gamma = 66.17(3)$
Zellvolumen [\AA^3]	1862.8(9)	
Z	1	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.294	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.282	
F(000)	766	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.16 bis 26.36	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18565	
Unabhängige Reflexe	6895	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1245	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9484 and 0.8558	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6895 / 13 / 447	
Goodness-of-fit an F^2	R1 = 0.0622, wR2 = 0.0938	
Entgeltige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.2769, wR2 = 0.1463	
R-Werte (für alle Daten)	0.565	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.292 und -0.308	

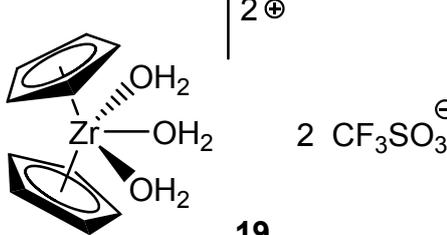
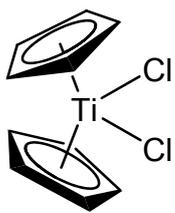
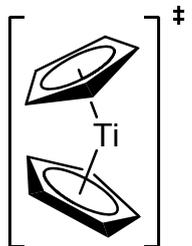
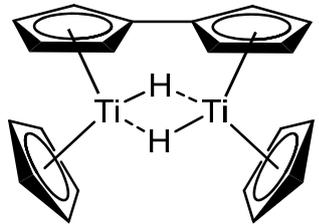
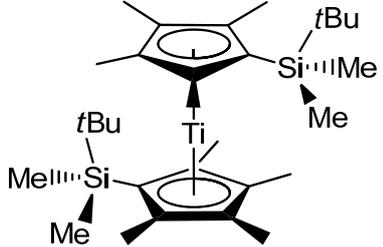
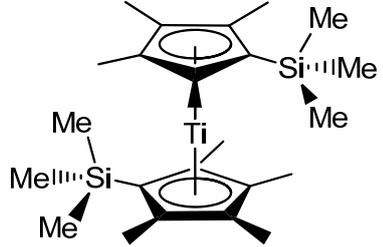
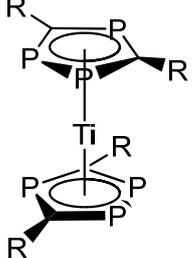
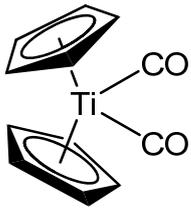
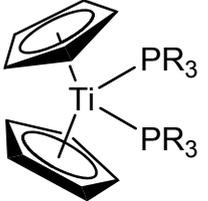
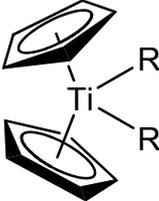
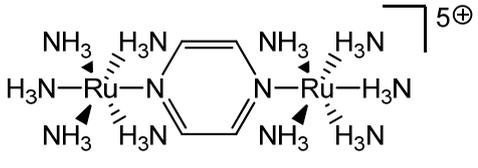
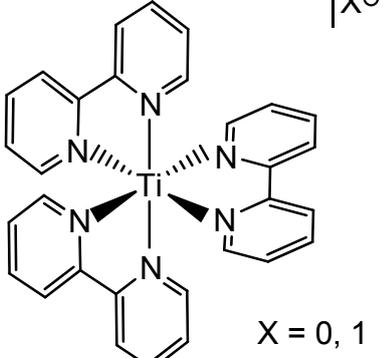
Tabelle 6-15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **96** (JU119).

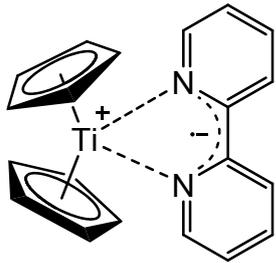
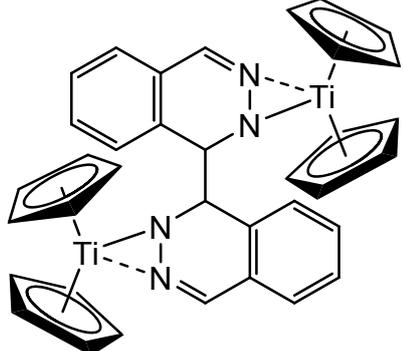
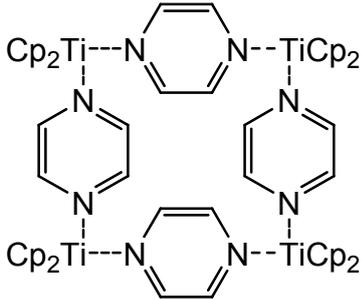
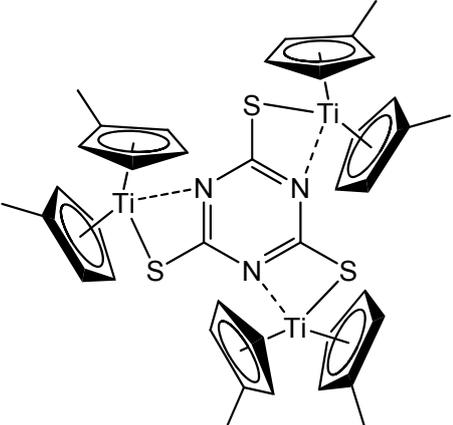
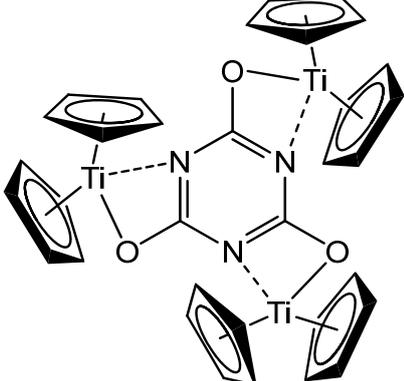
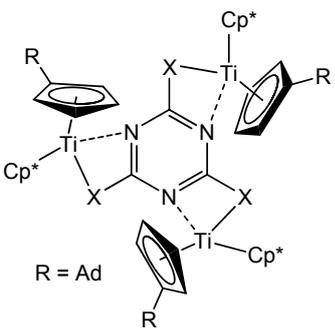
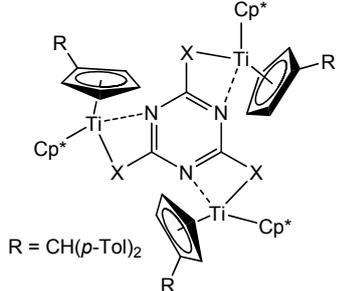
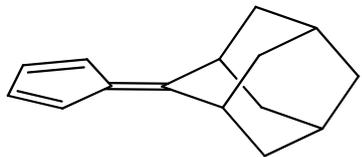
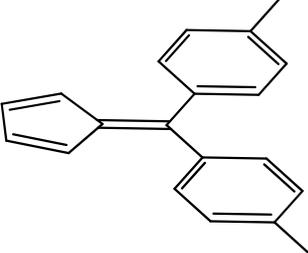
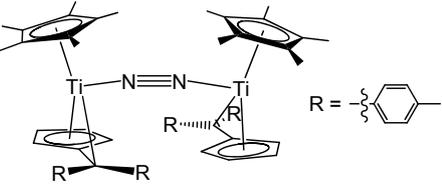
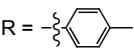
Summenformel	$C_{62} H_{62} N_4 O_{10} Ti_2$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	1118.96	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.15 x 0.07 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}, ^\circ$]	a = 10.6912(19)	$\alpha = 103.20(3)$
	b = 11.371(3)	$\beta = 101.59(3)$
	c = 12.064(3)	$\gamma = 99.82(3)$
Zellvolumen [\AA^3]	1362.2(5)	
Z	1	
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.364	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.358	
F(000)	586	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.42 bis 28.32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20776	
Unabhängige Reflexe	6197	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1459	
Transmission (max.; min.)	0.9823 und 0.9483	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	6197 / 0 / 352	
Goodness-of-fit an F^2	0.569	
Entgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0913	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2240, wR2 = 0.1295	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.390 und -0.320	

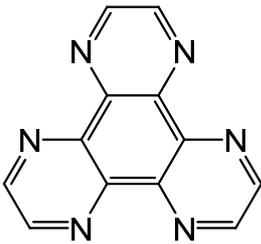
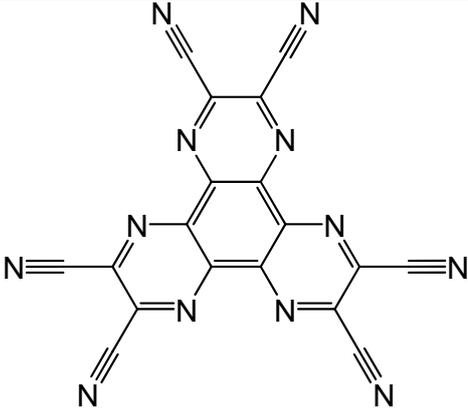
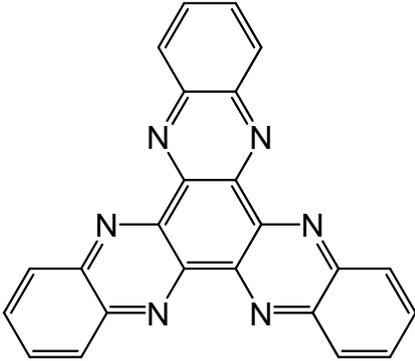
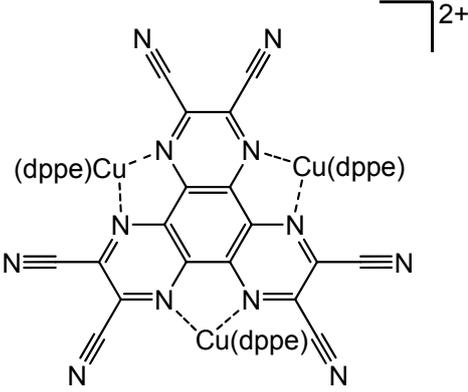
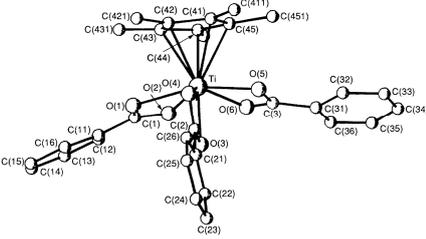
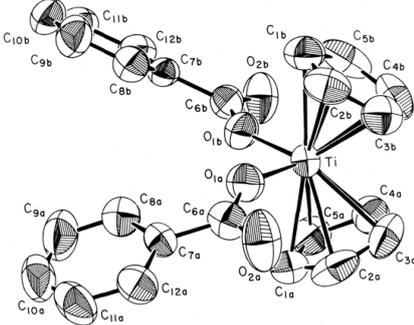
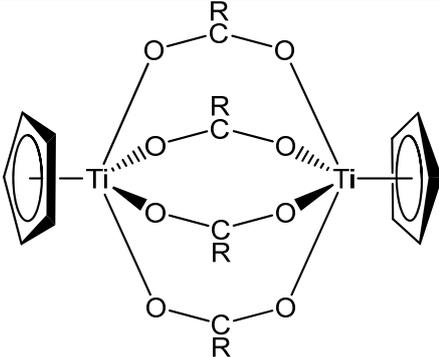
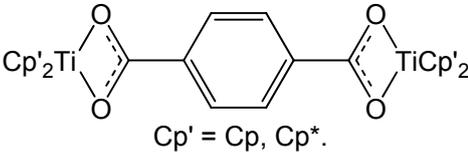
7. Legende nummerierter Verbindungen

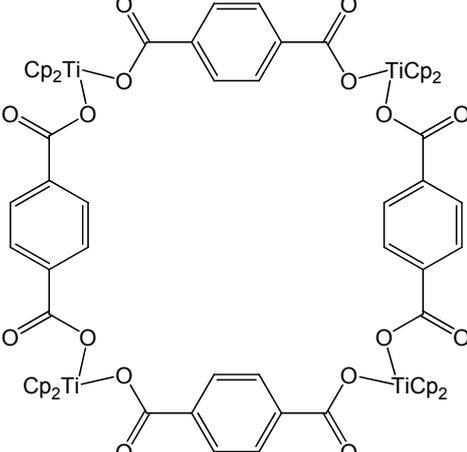
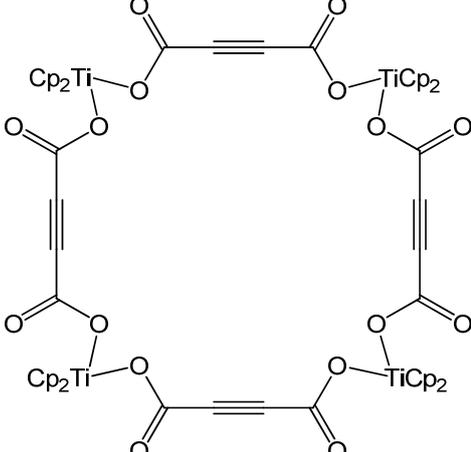
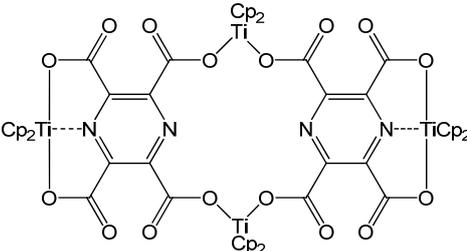
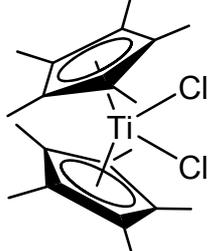
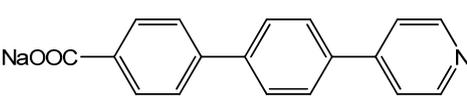
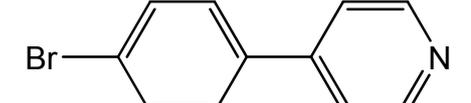
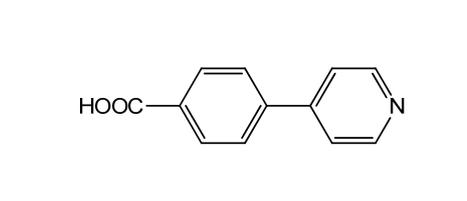
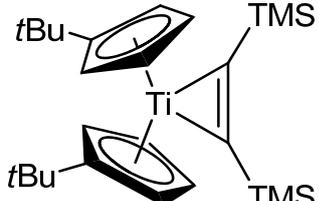
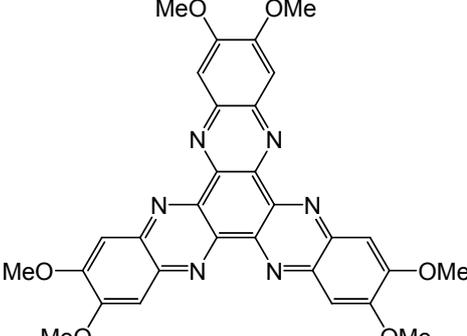
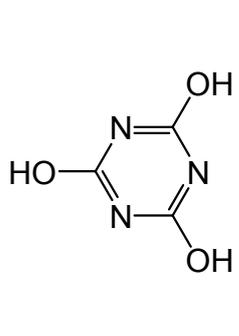
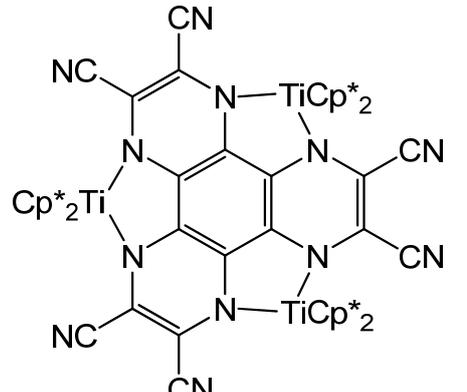
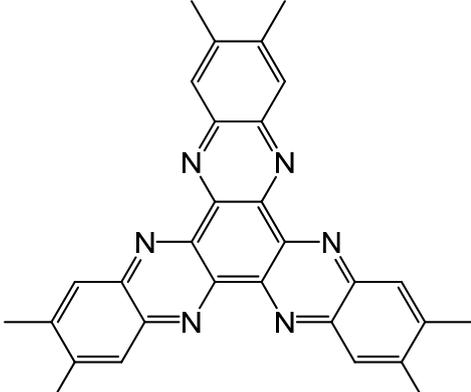
Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

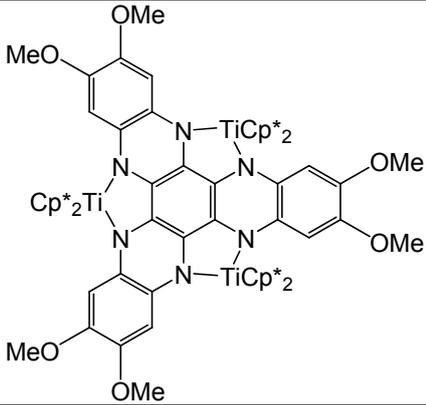
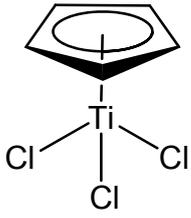
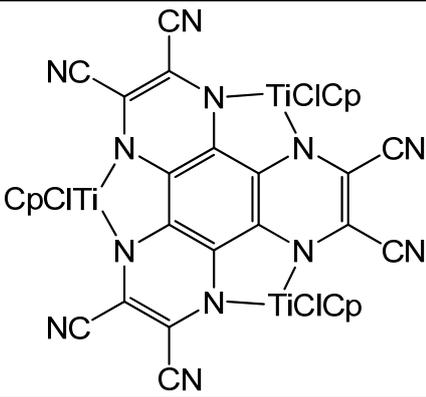
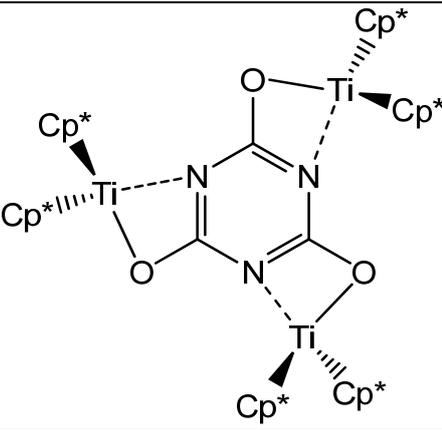
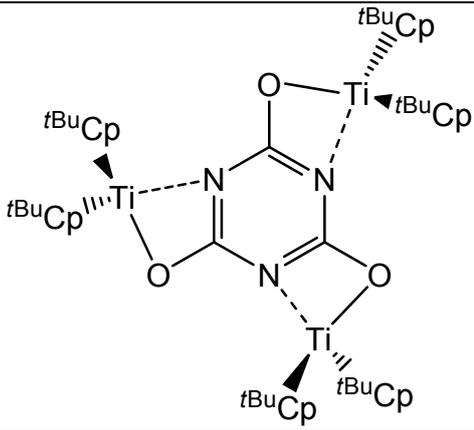
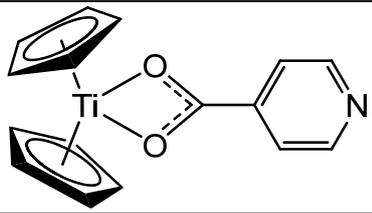
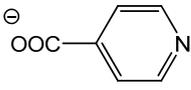
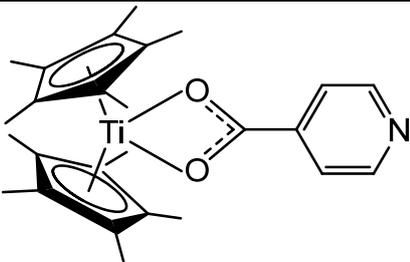
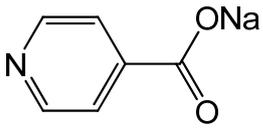
9		10	
11		12	 
13		14	
15	 	16	
17		18	

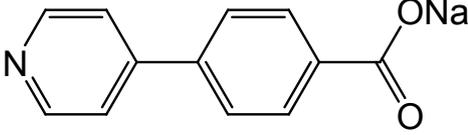
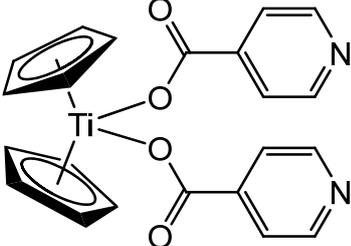
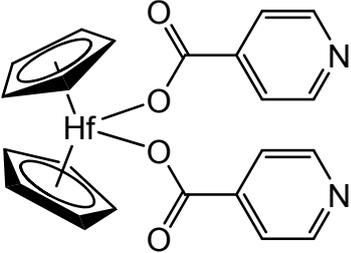
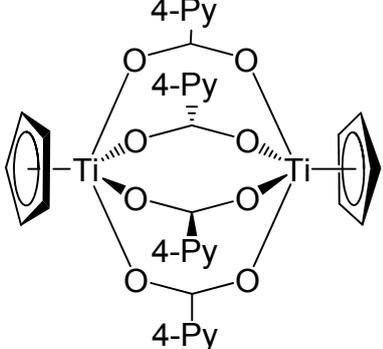
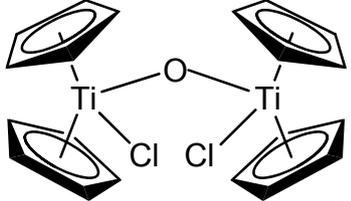
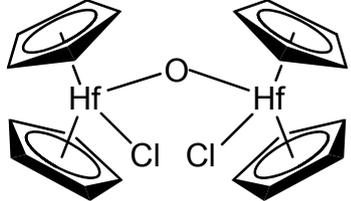
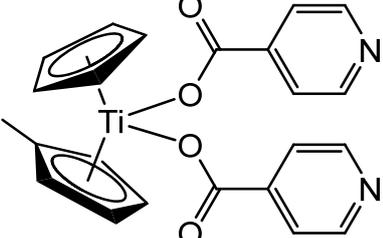
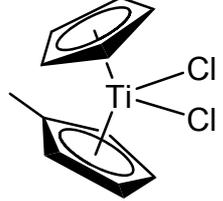
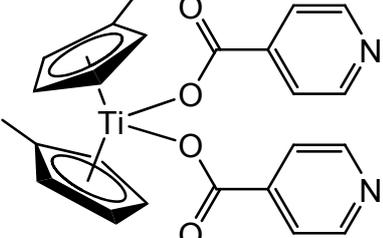
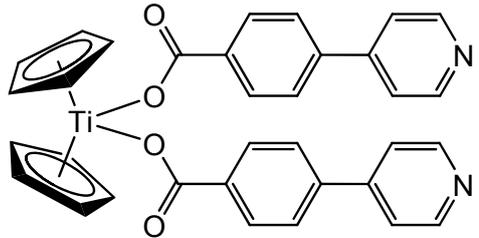
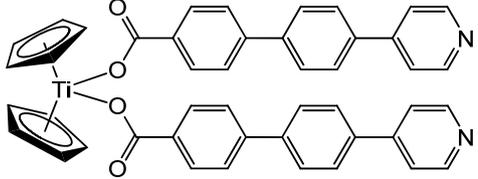
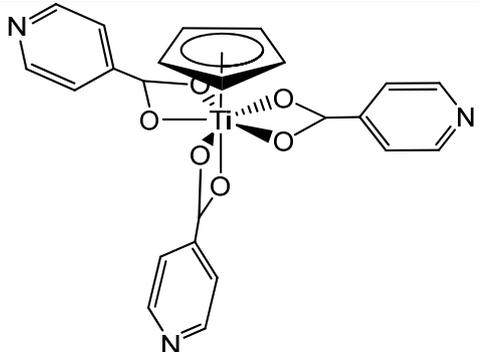
19	 <p style="text-align: center;">19</p>	20	
21	 <p style="text-align: center;">21</p>	22	
23		24	
25		26	
27	 <p style="text-align: center;">R = Alkyl, Aryl</p>	28	 <p style="text-align: center;">R = Alkyl</p>
29	 <p style="text-align: center;">29</p>	30	 <p style="text-align: center;">X = 0, 1</p>

31		32	
33		34	
35		36	 <p>R = Ad</p>
37	 <p>R = CH(p-Tol)₂</p>	38	
39		40	 <p>R = </p>

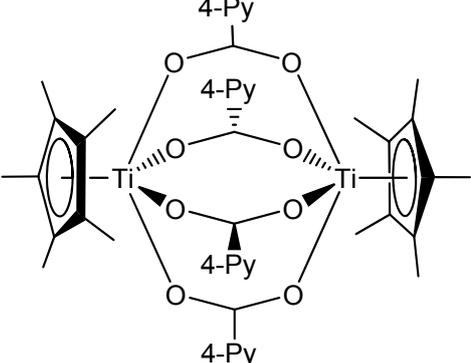
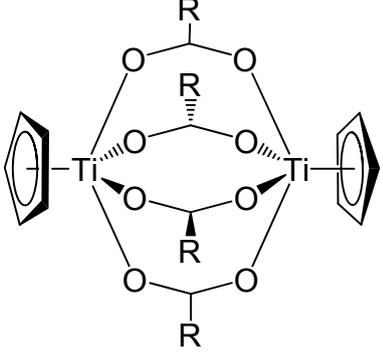
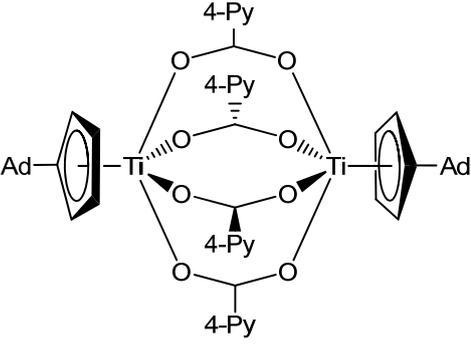
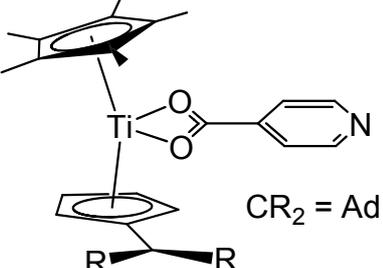
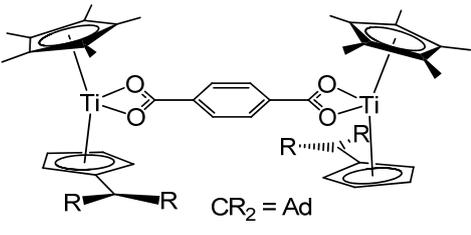
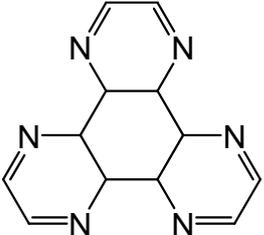
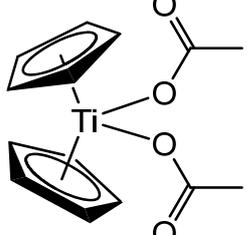
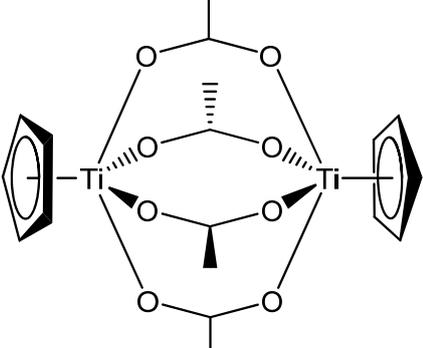
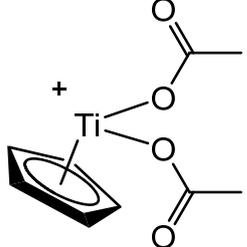
41		42	
43		44	
45		46	
47	 <p>R = Me (a), Ph (b), <i>p</i>-MeOC₆H₄ (c).</p>	48	 <p>Cp' = Cp, Cp*.</p>

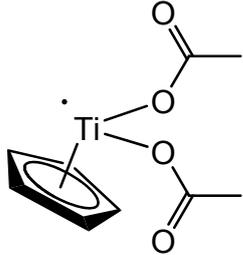
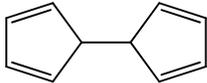
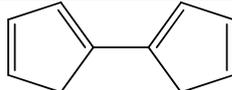
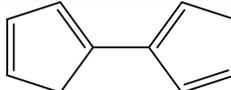
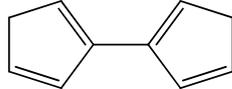
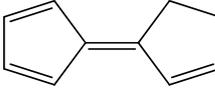
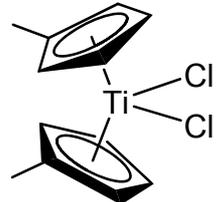
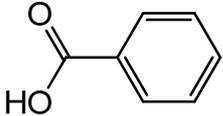
49		50	
51		52	
53		54	
55		56	
57		58	
59		60	

61		62	
63		64	<p>multinukleare Verbindung siehe Abbildung 3-12</p>
65		66	
67		68	
69		70	

71		72	
73		74	
75		76	
77		78	
79		80	
81		82	

83		84	
85		86	
87		88	
89		90	
91		92	

93		94	$[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{INA})_2]$
95	 <p>$\text{R} = 4\text{-}(4'\text{-Py})\text{-C}_6\text{H}_4$</p>	96	
97	 <p>$\text{CR}_2 = \text{Ad}$</p>	98	 <p>$\text{CR}_2 = \text{Ad}$</p>
99		100	
101		102	

103		104	
105		106	
107		108	
109		110	
111		112	

8. Literaturverzeichnis

- [1] I. Marek, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] R.H. Grubbs, A. Miyashita, **1978**, *100*, 1300-1302.
- [3] K. Mashima, H. Takaya, **1985**, *4*, 1464-1466.
- [4] K. Mashima, N. Sakai, H. Takaya, **1991**, *64*, 2475-2483.
- [5] M.D. Rausch, L.P. Klemann, W.H. Boon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, *15*, 923-943.
- [6] G. Erker, U. Korek, R. Petrenz, A.L. Rheingold, **1991**, *421*, 215-231.
- [7] M.D. Rausch, **1972**, *30*, 523-538.
- [8] U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 3972-3977.
- [9] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burlakov, U. Rosenthal, **1996**, 111-118.
- [10] J. Scholz, M. Dlikan, K.H. Thiele, **1988**, *330*, 808-810.
- [11] 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.
- [12] U. Rosenthal, V.V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organomet.* **2003**, *22*, 884-900.
- [13] U. Rosenthal, V.V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V.B. Shur, **2004**, 4739-4749.
- [14] S. Kraft, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2004**.
- [15] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1583-1587.
- [16] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, **2005**, *11*, 969-978.
- [17] I.M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14190-14191.
- [18] I.M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, W. Haase, W. Saak, **2005**, 938-945.
- [19] I.M. Piglosiewicz, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2007**.

- [20] I.M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, G. Wittstock, W. Saak, D. Haase, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7610-7620.
- [21] J.A. Bandy, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, J.C. Green, C.E. Davies, M.L.H. Green, N.J. Hazel, A. Izquierdo, J.J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2037-2049.
- [22] M. Diekmann, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2006**.
- [23] T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organomet.* **2010**, *29*, 1806-1817.
- [24] A. Scherer, K. Kollak, A. Luetzen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1003-1010.
- [25] M.-B. Zhang, J. Zhang, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1385-1388, S1385/1381-S1385/1387.
- [26] Z.-Y. Li, J.-W. Dai, S.-T. Yue, Y.-L. Liu, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2014-2017.
- [27] P.J. Stang, N.E. Persky, *Chem. Comm.* **1997**, 77-78.
- [28] J. Luo, F. Jiang, R. Wang, L. Han, Z. Lin, R. Cao, M. Hong, *J. Mol. Struct.* **2004**, *707*, 211-216.
- [29] F.-C. Liu, Y.-F. Zeng, J.-R. Li, X.-H. Bu, H.-J. Zhang, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7298-7300.
- [30] X. Gu, D. Xue, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5349-5353.
- [31] K.-L. Zhang, F. Zhou, H.-Y. Gao, Z.-C. Pan, J.-G. Lin, R. Guo, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 1494-1502.
- [32] T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [33] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [34] R.B. Woodward, M. Rosenblum, M.C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- [35] E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 475-482.
- [36] L. DeVries, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1838.
- [37] L.D. Field, T.W. Hambley, P.A. Humphrey, C.M. Lindall, G.J. Gainsford, A.F. Masters, T.G. St. Pierre, J. Webb, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 851-860.
- [38] K. Schröder, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, **2006**, *25*, 3824-3836.

- [39] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, W.P. Kretschmer, A. Lützen, **2008**, 27, 1859-1868.
- [40] G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011-1012.
- [41] J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729-1742.
- [42] J.C. Green, M.L.H. Green, C.K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 421-422.
- [43] J.C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263-272.
- [44] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 871-906.
- [45] N.W. Alcock, *J. Chem. Soc.* **1967**, 2001-2009.
- [46] H.H. Brintzinger, L.S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1105-1107.
- [47] M.L.H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 30, 373-388.
- [48] J.L. Petersen, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2248-2250.
- [49] H.H. Brintzinger, L.L. Lohr, Jr., K.L.T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5146-5155.
- [50] J.L. Petersen, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6416-6422.
- [51] J.L. Petersen, D.L. Lichtenberger, R.F. Fenske, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6433-6441.
- [52] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [53] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. neubearb. ed., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [54] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [55] U. Thewalt, W. Lasser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 341-347.
- [56] P.B. Hitchcock, F.M. Kerton, G.A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10264-10265.
- [57] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organomet.* **1999**, 18, 3572-3578.
- [58] F.G.N. Cloke, J.R. Hanks, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, *Chem. Comm.* **1999**, 1731-1732.
- [59] A. Togni, R.L. Halterman, *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*, **1998**.

- [60] W.R. McWhinnie, J.D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, *12*, 135-215.
- [61] S. Schmatloch, U.S. Schubert, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 180-187.
- [62] P.J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518.
- [63] S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1461-1494.
- [64] B. Olenyuk, A. Fechtenkotter, P.J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1707-1728.
- [65] P.N.W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102-112.
- [66] J. Fan, J.A. Whiteford, B. Olenyuk, M.D. Levin, P.J. Stang, E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2741-2752.
- [67] M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchill, *Nature* **1999**, *400*, 52-55.
- [68] S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-907.
- [69] R. Robson, *Dalton* **2000**, 3735-3744.
- [70] G.F. Swiegers, T.J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483-3537.
- [71] B.J. Holliday, C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- [72] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 127-139.
- [73] G.F. Swiegers, T.J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 91-121.
- [74] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [75] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988-3989.
- [76] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086-1094.
- [77] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837-853.
- [78] M.D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121-134.
- [79] K.D. Demadis, C.M. Hartshorn, T.J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655-2686.
- [80] A. Bencini, I. Ciofini, C.A. Daul, A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11418-11424.
- [81] J. Hardesty, S.K. Goh, D.S. Marynick, *Theochem* **2002**, *588*, 223-226.
- [82] D. Yokogawa, H. Sato, Y. Nakao, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1966-1974.
- [83] S. Herzog, R. Taube, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 469.
- [84] S. Herzog, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *306*, 159-179.
- [85] G. Albrecht, *Z. Chem.* **1963**, *3*, 182-187.

- [86] F. Calderazzo, J.J. Salzmann, P. Mosimann, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 65-67.
- [87] E.O. Fischer, R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, P15-P17.
- [88] A.M. McPherson, B.F. Fieselmann, D.L. Lichtenberger, G.L. McPherson, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3425-3430.
- [89] R. Gyepes, P.T. Witte, M. Horacek, I. Cisarova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 207-213.
- [90] D.R. Corbin, G.D. Stucky, W.S. Willis, E.G. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4298-4299.
- [91] M. Maruyama, K. Murakami, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *102*, 221-235.
- [92] T. Jung, R. Beckhaus, T. Kluener, S. Hoefener, W. Klopfer, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2044-2049.
- [93] B.F. Fieselmann, D.N. Hendrickson, G.D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1841-1848.
- [94] D.R. Corbin, L.C. Francesconi, D.N. Hendrikson, G.D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3069-3074.
- [95] E. Bölter, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2008**.
- [96] T. Janssen, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2010**.
- [97] R. Nasielski-Hinkens, M. Benedek-Vamos, D. Maetens, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 179-182.
- [98] M.S.P. Sarma, A.W. Czarnik, *Synthesis* **1988**, 72-73.
- [99] J.T. Rademacher, K. Kanakarajan, A.W. Czarnik, *Synthesis* **1994**, 378-380.
- [100] J. Nasielski, C. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, K. Praefcke, B. Kohne, T. Kohlschreiber, F. Korinth, *Chimia* **1987**, *41*, 343-344.
- [101] K. Kanakarajan, A.W. Czarnik, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5241-5243.
- [102] R. Nietzki, A.W. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1227-1230.
- [103] P. Baxter, J.M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *105*, 92-95.
- [104] C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, A. Dupont-Gervais, E. Leize, A. Van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12834-12835.
- [105] P.N.W. Baxter, J.-M. Lehn, B.O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 113-120.
- [106] S. Furukawa, T. Okubo, S. Masaoka, D. Tanaka, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2700-2704.

- [107] D. Tanaka, S. Masaoka, S. Horike, S. Furukawa, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4628-4631.
- [108] X.-H. Bu, K. Tanaka, M. Shionoya, K. Biradha, T. Yamaguchi, M. Nishimura, T. Ito, *Chem. Comm.* **2000**, 1953-1954.
- [109] M. Du, X.H. Bu, K. Biradha, M. Shionoya, *J. Chem. Res., Synop.* **2002**, *10*, 493-495.
- [110] P.M. Budd, B. Ghanem, K. Msayib, N.B. McKeown, C. Tattershall, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2721-2726.
- [111] S. Kitagawa, S. Masaoka, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 73-88.
- [112] J.-M. Herrera, M.D. Ward, H. Adams, S.J.A. Pope, S. Faulkner, *Chem. Comm.* **2006**, 1851-1853.
- [113] M. Shatruk, A. Chouai, K.R. Dunbar, *Dalton Trans.* **2006**, 2184-2191.
- [114] N. Boden, R.J. Bushby, G. Cooke, O.R. Lozman, Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7915-7916.
- [115] G. Kestemont, V. de Halleux, M. Lehmann, D.A. Ivanov, M. Watson, Y.H. Geerts, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2001**, 2074-2075.
- [116] H. Bock, A. Babeau, I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 532 - 535.
- [117] C.W. Ong, S.-C. Liao, T.H. Chang, H.-F. Hsu, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1477-1480.
- [118] V. Lemaur, F. da Silva, A. Demetrio, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M.G. Debije, A.M. van de Craats, K. Senthilkumar, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271-3279.
- [119] T.H. Chang, B.R. Wu, M.Y. Chiang, S.C. Liao, C.W. Ong, H.F. Hsu, S.Y. Lin, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4075-4078.
- [120] T. Ishi-i, T. Hirayama, K.I. Murakami, H. Tashiro, T. Thiemann, K. Kubo, A. Mori, S. Yamasaki, T. Akao, A. Tsuboyama, et al., *Langmuir* **2005**, *21*, 1261-1268.
- [121] A. Kirsch-De Mesmaeker, D. Maetens, R. Nasielski-Hinkens, *Acta Chim. Hungarica* **1985**, *119*, 245-247.
- [122] J.H. Wendorff, T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V.V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 48-52.
- [123] T. Ishi-i, K. Murakami, Y. Imai, S. Mataka, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3175-3178.

- [124] A. Masschelein, A. Kirsch de Mesmaeker, C. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, L13-L16.
- [125] P. Didier, L. Jacquet, A. Kirsch-De Mesmaeker, R. Hueber, A. Van Dorsselaer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4803-4809.
- [126] M. Shatruk, A. Chouai, A.V. Prosvirin, K.R. Dunbar, *Dalton Trans.* **2005**, 1897-1902.
- [127] T.J. Rutherford, F.R. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3580-3581.
- [128] D.M. D'Alessandro, M.S. Davies, F.R. Keene, *Inorg. Chem.* **2006**, *28*, 1656-1666.
- [129] R.S.P. Coutts, P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1579-1585.
- [130] A.F. Reid, P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 9-13.
- [131] R.S.P. Coutts, R.L. Martin, P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 941-950.
- [132] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
- [133] P. Gomez-Sal, B. Royo, P. Royo, R. Serrano, I. Saez, S. Martinez-Carreras, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1575-1579.
- [134] M. Bottrill, P.D. Gavens, J. McMeeking, *Comprehensive Organometallic Chemistry; Low Valent Complexes of Titanium, Vol. 3*, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [135] U. Thewalt, *Organotitanium Compounds, Vol. 40 Teil III*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1984**.
- [136] C.R. Lucas, E.J. Gabe, F.L. Lee, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 429-434.
- [137] Y. Dang, H.J. Geise, R. Dommissse, E. Esmans, H.O. Desseyen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 333-348.
- [138] Y. Zhou, Z. Wang, X. Wang, Y. Zhu, *Polyhedron* **1990**, *9*, 783-787.
- [139] H.M. Gau, C.C. Schei, L.K. Liu, L.H. Luh, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 43-53.
- [140] M.P. Gomez-Sal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 147-159.
- [141] D.M. Hoffman, N.D. Chester, R.C. Fay, *Organomet.* **1983**, *2*, 48-52.
- [142] E.A. Gladkikh, T.S. Kuntsevich, *Zh. Strukt. Khim.* **1973**, *14*, 949-950.
- [143] T.N. Tarkhova, E.A. Gladkikh, I.A. Grishin, A.N. Lineva, V.V. Khalmanov, *Zh. Strukt. Khim.* **1976**, *17*, 1052-1059.
- [144] R.S.P. Coutts, F.D. Looney, R.L. Martin, P.C. Wailes, *Australian Journal of Chemistry* **1974**, *27*, 1851-1854.

- [145] C. Albrecht, T. Krueger, C. Wagner, T. Rueffer, H. Lang, D. Steinborn, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2495-2503.
- [146] U. Thewalt, K. Doeppert, T. Debaerdemaeker, G. Germain, V. Nastopoulos, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, C37-C39.
- [147] T. Guethner, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 235-241.
- [148] T. Guethner, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 43-56.
- [149] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- [150] G. Wittstock, *Einführung in die Zyklische Voltammetrie*, **2004**.
- [151] J. Woodward, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1724**, 33, 15.
- [152] R.J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 273-325.
- [153] M.B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247-422.
- [154] R.A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161-1172 (See also *Angew Chem*, Int Ed Engl, 1993, 1132(1168), 1111-1121).
- [155] G.C. Allen, N.S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 357-389.
- [156] N.S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391-444.
- [157] N.S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, 13, 1005-1023.
- [158] N.S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135-157.
- [159] J.R. Reimers, N.S. Hush, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3686-3697.
- [160] R.J. Cave, M.D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 249, 15-19.
- [161] C.M. Elliott, D.L. Derr, S. Ferrere, M.D. Newton, Y.P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5221-5228.
- [162] S.F. Nelsen, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10023-10031.
- [163] V.V. Strelets, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 114, 1-60.
- [164] Y. Mugnier, A. Fakhr, M. Fauconet, C. Moise, E. Laviron, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1983**, B37, 423-427.
- [165] K.B. Wiberg, T.P. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7154-7160.
- [166] B.J. Tabner, J.R. Yandle, **1968**, 381-388.
- [167] T. Saji, S. Aoyagui, **1975**, 63, 405-419.
- [168] T. Saji, S. Aoyagui, **1975**, 63, 31-37.
- [169] V.J. Catalano, W.E. Larson, M.M. Olmstead, H.B. Gray, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4502-4509.
- [170] A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 241-244.
- [171] Y. Dang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135/136, 93-128.

- [172] A.J. Fatiadi, W.F. Sagor, *Org. Synth.* **1962**, *42*, 90-92.
- [173] M.E. Bier, A.P. Bruins, I.V. Chernushevich, P.F. Crain, W. Ens, C.L. Gatlin, Y. Ho, P. Kebarle, B.S. Larsen, D.A. Laude, et al., *Electrospray Ionization Mass Spectrometry - Fundamentals Instrumentation & Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Weinheim, **1997**.
- [174] R.N. Hayes, M.L. Gross, *Methods Enzymol.* **1990**, *193*, 237-263.
- [175] P.S. Szalay, J.R. Galan-Mascaros, R. Clerac, K.R. Dunbar, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 535-542.
- [176] R.S.P. Coutts, P.C. Wailes, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 117-122.
- [177] B.K. Campion, R.H. Heyn, T.D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4355-4356.
- [178] H. Schumann, K. Zietzke, R. Weimann, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 121-144.
- [179] M.A. St. Clair, B.D. Santarsiero, *Acta Crystallogr. Sec. C* **1989**, *C45*, 850-852.
- [180] Y. Wang, D.L. Frattarelli, A. Facchetti, E. Cariati, E. Tordin, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, S.L. Wegener, C.L. Stern, et al., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8005-8015.
- [181] Y. Gong, H.W. Pauls, *Synlett* **2000**, 829-831.
- [182] S.C. Dixit, R. Sharan, R.N. Kapoor, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *158*, 109-113.
- [183] F. Takusagawa, A. Shimada, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *B32*, 1925-1927.
- [184] Y. Le Page, J.D. McCowan, B.K. Hunter, R.D. Heyding, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 201-207.
- [185] S. Gomez-Ruiz, B. Gallego, Z. Zizak, E. Hey-Hawkins, Z.D. Juranic, G.N. Kaluderovic, *Polyhedron* **2010**, *29*, 354-360.
- [186] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organomet.* **2006**, *25*, 339-348.
- [187] B.O. Axelsson, M. Jornten-Karlsson, P. Michelsen, F. Abou-Shakra, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 375-385.
- [188] A. Putschew, M. Jekel, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*, 2279-2282.
- [189] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644-1654.

- [190] E. Hedaya, D.W. McNeil, P. Schissel, D.J. McAdoo, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5284-5286.
- [191] R.S.P. Coutts, R.L. Martin, P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 2533-2540.
- [192] N. Jacobs, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, **2009**.
- [193] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [194] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [195] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [196] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [197] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223-1229.
- [198] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, et al., **2004**.
- [199] K.C. Ott, E.J.M. De Boer, R.H. Grubbs, *Organomet.* **1984**, *3*, 223-230.
- [200] W.C. Finch, E.V. Anslyn, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2406-2413.
- [201] K. Chandra, R.K. Sharma, B.S. Garg, R.P. Singh, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 125-127.
- [202] R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4744.
- [203] G. Hidalgo, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *(Pentamethylcyclopentadienyl)titanium, -zirconium, and -hafnium Trihalides - M[h5-C5(CH3)5]X3 (M= Ti, X = Cl, Br, I; M = Zr, Hf, X = Cl)*, Vol. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [204] F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119-121.

Eidesstattliche Erklärung

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

Thomas Jung

Veröffentlichungen

Journal

„Unexpected Trimerization of Pyrazine in the Coordination Sphere of Low-Valent Titanocene Fragments“

T. Jung, R. Beckhaus, T. Klüner, S. Höfener, W. Klopper, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2044–2049.

Poster

“Synthesis and Application of tridentate Titanium-Complexes with hexaazatriphenylene Ligands – Theory and Experiment”

11. NDDK, Braunschweig, 2008.

“Cyclovoltammetric Investigation of Trinuclear Titanocene Complexes”

12. NDDK, Oldenburg, 2009.

„Electrochemical and Spectroscopical Investigation of Multinuclear Transition Metal Complexes“

ECHEMS, Weingarten, 2009.

„Electrochemical and Spectroscopical Investigation of Transition Metal Complexes“

Electrochemistry, Bochum, 2010.

Vorträge

“Trinuclear Titanocene Complexes with N-heterocyclic Ligands“

3. Deutsch-Dänisches Doktorandentreffen, 13. - 15. Juli 2009, Papenburg.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Jung
Geburtstag: 6. Juli 1981
Geburtsort: Oldenburg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Studium - Schulbildung

06.2007 – 01.2011 **Doktorarbeit** auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie;
Doktorvater: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg

10.2006 – 05.2007 **Diplomarbeit** auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie;
Anleiter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg

04.2002 – 05.2007 Studium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität
Oldenburg
Abschluss: Diplom

07.1994 – 06.2001 Besuch des Alten Gymnasiums Oldenburg
Abschluss: Abitur

Praktische Erfahrungen

01.2008 – 12.2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg

06.2007 – 12.2007 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg

Wehrdienst

07.2001 – 03.2002 Wehrpflicht in der Feldwebel-Lilienthal-Kaserne, Delmenhorst

