

Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften" genehmigte Dissertation

DE - 386



vorgelegt von

M. Sc. Janina Olejnik

geboren in Kaiserslautern

Betreuer: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann

Kaiserslautern, 22.12.2022

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von apl. Prof. Dr. H. Sitzmann des Fachbereiches Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Zeitraum von November 2019 bis November 2022 angefertigt.

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 22.12.2022

Dekanin: Prof. Dr. E. Richling

Promotionskommission:

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. C. van Wüllen

1. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. H. Sitzmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

Die folgend aufgelisteten Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden in einem Manuskript zusammengefasst und sind auf dem Weg zur Veröffentlichung.

Arbeitstitel der Publikation (in Bearbeitung):

"Reduction of Cp⁺TiBr₃ and consecutive reactions to Ti(III) complexes with zwitterionic carboxamide ligands", Janina Olejnik, Emiel Dobbelaar, Markus Schmitz, Jens Langer, Yu Sun, Hans-Jörg Krüger, Helmut Sitzmann.

Involvierte Komplexe:

- 1a** Cp⁺TiBr₃
- 40a** [Cp⁺TiBr(μ-Br)]₂
- 41a** [(Cp⁺TiBr₂)₂(μ-O)]
- 42** [Cp⁺TiBr(μ-O)]₃
- 43** [(Cp⁺Ti)₄(μ-O)₆]
- 44a** Cp⁺TiBr₂(TEMPO)
- 45** Cp⁺TiBr(TEMPO)₂
- 49a** Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid)
- 50a** Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid)
- 51a** Cp⁺TiBr₂(1,3-dimethylimidazolidinon)
- 52a** Cp⁺TiBr₂(tetramethylharnstoff)
- 53** Cp⁺TiBr₂(acetamid)

Vortrag:

"Titankomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden", J. Olejnik, 9. Promovierendenseminar, 04.04.22, Technische Universität Kaiserslautern.

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkung	VI
Verbindungsverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
Kurzfassung.....	XII
Abstract	XIII
1. Einleitung.....	1
1.1. Die Reaktivität der vierten Nebengruppe	1
1.2. Reaktivität und Bedeutsamkeit von CpTitan(III)-Komplexen	5
2. Aufgabenstellung.....	12
3. Substitutionen ausgehend von ${}^R\text{CpMX}_3$ mit $M = \text{Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br}$	14
3.1. Darstellungen der Ausgangskomplexe $\text{Cp}'\text{MX}_3$, $\text{Cp}''\text{MX}_3$ und $\text{Cp}'''\text{MX}_3$ mit $M = \text{Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br}$	15
3.2. Etablierung von isopropylsubstituierten Cyclopentadienylliganden zu Komplexen des Typs ${}^R\text{CpMX}_3$ mit $M = \text{Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br}$	31
3.3. Einsatz monodentater Liganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten	43
3.3.1. ${}^R\text{CpMX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}'''$; $M = \text{Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br}$	43
3.3.2. ${}^R\text{CpMX}_2(2,6\text{-tBu}_2\text{OPh})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}', \text{Cp}''$; $M = \text{Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br}$	59
3.3.3. $\text{Cp}''\text{MCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ mit $M = \text{Zr, Hf}$	71
3.4. Einsatz bidentater Liganden zur Reaktivitätsuntersuchung.....	77
3.4.1. ${}^R\text{CpM}(\text{OAc})_3$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}'''$; $M = \text{Ti, Zr, Hf}$	77
3.4.2. ${}^R\text{CpM}(\text{OPiv})_3$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}'''$; $M = \text{Ti, Zr, Hf}$	85
3.4.3. $\text{Cp}''\text{M}(\text{OBz})_3$ mit $M = \text{Zr, Hf}$	91
3.5. Substitutionen über Säure-Base-Reaktionen	99
3.5.1. $\text{Cp}''\text{MX}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ mit $M = \text{Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br}$	99
3.5.2. $\text{Cp}''\text{TiBr}_2\text{L}$ mit $L = \text{Pyrrolidido, Piperidido, tert-Butylamido}$	102
3.5.3. Weitere Versuche zur Etablierung bidentater Liganden	110

3.6. Neue Synthesestrategie: CGC zur Etablierung bidentater Liganden	111
3.6.1. <i>Ansa</i> -Cp'(Me ₂ SifBuN-κN)TiCl ₂	111
3.6.2. <i>Ansa</i> -Cp'(Me ₂ SifBuN-κN)Ti(L) mit L= DMEDA, <i>N,N'</i> -iPr ₂ OPD	121
4. Reduktion von ^R CpMX ₃ mit ^R Cp = Cp'', Cp'''; M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br und Folgereaktionen zu Komplexen in den Oxidationsstufen +IV und +III	133
4.1. Reduktion von Cp''TiBr ₃ zu [Cp''TiBr(μ-Br)] ₂	133
4.1.1. [(^R CpTiBr ₂) ₂ (μ-O)] mit ^R Cp = Cp'', Cp'''	142
4.2. Höhernukleare oxo-Komplexe ausgehend von Ti(III)-Verbindungen unter Sauerstoffeinwirkung	147
4.2.1. [Cp''TiBr(μ-O)] ₃ und [(Cp''Ti) ₄ (μ-O) ₆].....	147
4.3. Ermittlung idealer Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen ausgehend von [^R CpTiBr(μ-Br)] ₂ mit ^R Cp = Cp'', Cp'''	151
4.3.1. ^R CpTiBr ₂ (TEMPO) und ^R CpTiBr(TEMPO) ₂ mit ^R Cp = Cp'', Cp'''	151
4.3.2. Cp''MX ₂ (TEMPO) und Cp''MX(TEMPO) ₂ mit M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br..	161
4.4. Ti(III)-Komplexe mit zwitterionischen Carboxamidliganden.....	169
4.4.1. ^R CpTiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylisobutyramid) und ^R CpTiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid) mit ^R Cp = Cp'', Cp'''	169
4.4.2. ^R CpTiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon) und ^R CpTiBr ₂ (tetramethylharnstoff) mit ^R Cp = Cp'', Cp'''	189
4.4.3. Cp''TiBr ₂ (acetamid).....	204
5. Zusammenfassung und Ausblick	214
5.1. Ausgangskomplexe mit <i>tert</i> -Butylcyclopentadienylliganden und Isopropylcyclopentadienylkomplexe der vierten Nebengruppe	214
5.2. Substitutionen mit monodentaten und bidentaten Liganden	215
5.3. Reduktionen und Folgereaktionen zu Komplexen in der Oxidationsstufe +IV und +III.....	219
6. Experimenteller Teil.....	223
6.1. Allgemeine Anmerkungen zu den praktischen Durchführungen	223
6.2. Analysemethoden und gerätespezifische Daten	224

6.2.1. Elektronenabsorptionsspektroskopie (UV-Vis-NIR).....	224
6.2.1.1. UV-Vis Aufnahmen von Lösungen.....	224
6.2.1.2. UV-Vis-NIR Aufnahmen von Festkörpern.....	224
6.2.2. Elektronenspinresonanz (ESR)	225
6.2.3. Elementaranalyse (CHNS)	225
6.2.4. Gaschromatographie (GC)	225
6.2.5. Infrarotspektroskopie (IR).....	225
6.2.6. Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	226
6.2.7. Röntgenstrukturanalyse (RSA).....	226
6.2.8. Schmelzpunktmessung	227
6.2.9. Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) Magnetometry	227
6.3. Synthesevorschriften der Ausgangsverbindungen.....	227
6.4. Anmerkungen zu den Produktausbeuten	228
6.5. Synthesevorschriften neuer Komplexe und Liganden.....	229
7. Anhang	284
7.1. Graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen von UV-Vis-Spektren gemessen in Lösung.....	284
7.1.1. Komplexe 1b, 1c, 2, 3 und 5	284
7.1.2. Komplexe 6 und 10	285
7.1.3. Komplexe 7, 8, 9 und 11	286
7.1.4. Komplexe 12a, 12b, 13, 14 und 15	287
7.1.5. Komplexe 16, 17 und 18	289
7.1.6. Komplexe 19 und 20	290
7.1.7. Komplexe 21a, 22 und 23	291
7.1.8. Komplexe 24a, 24b, 25 und 26	292
7.1.9. Komplexe 27 und 28	293
7.1.10. Komplexe 32, 33 und 34	294

7.1.11. Komplexe 37 und 39	295
7.1.12. Komplexe 40a, 41a und 41b	296
7.1.13. Komplexe 44a, 44b und 45	297
7.1.14. Komplexe 49a, 49b, 50a und 50b	298
7.1.15. Komplexe 51a, 51b, 52a und 52b	299
7.1.16. Komplex 53	300
7.2. Graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen von UV-Vis-Spektren gemessen im Festkörper	301
7.2.1. Komplexe 44a und 45, Festkörper UV-Vis-NIR.....	301
7.3. Ausgewählte ¹ H-NMR-Spektren.....	302
7.3.1. Cp ^{'''} Ti(OAc) ₃ , 21b.....	302
7.4. Allgemeine Daten zur Röntgenstrukturanalyse	303
7.4.1. Cp ^{''} TiBr ₂ (2,6-iPr ₂ OPh), 12a	303
7.4.2. Cp ^{''} TiBr(2,6-iPr ₂ OPh) ₂ , 13	304
7.4.3. Cp ^{''} ZrCl ₂ (2,6-iPr ₂ OPh), 14	305
7.4.4. Cp ^{''} HfCl ₂ (2,6-iPr ₂ OPh), 15.....	306
7.4.5. Cp ^{''} ZrCl ₂ (2,6-tBu ₂ OPh), 17	307
7.4.6. Cp ^{''} HfCl ₂ (2,6-tBu ₂ OPh), 18.....	308
7.4.7. Cp ^{''} TiBr ₂ (piperidido), 33.....	309
7.4.8. Ansa-Cp'(Me ₂ SifBuN-κN)Ti(N,N'-iPr ₂ OPD), 39.....	310
7.4.9. [(Cp ^{''} TiBr ₂) ₂ (μ-O)], 41a	311
7.4.10. [(Cp ^{''} TiBr)(μ-O)] ₃ , 42.....	312
7.4.11. [(Cp ^{''} TiBr) ₄ (μ-O) ₆], 43	313
7.4.12. Cp ^{''} TiBr ₂ (TEMPO), 44a.....	314
7.4.13. Cp ^{''} TiBr(TEMPO) ₂ , 45	315
7.4.14. Cp ^{''} ZrCl ₂ (TEMPO), 46	316
7.4.15. Cp ^{''} ZrCl(TEMPO) ₂ , 47	317
7.4.16. Cp ^{''} HfCl(TEMPO) ₂ , 48	318

7.4.17. Cp ^{II} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylisobutyramid), 49a	319
7.4.18. Cp ^{II} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid), 50a	320
7.4.19. Cp ^{II} TiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon), 51a	321
7.4.20. Cp ^{II} TiBr ₂ (tetramethylharnstoff), 52a.....	322
7.4.21. Cp ^{II} TiBr ₂ (acetamid), 53.....	323
7.5. Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen	324
7.5.1. Cp ^{II} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylisobutyramid), 49a	324
7.5.2. Cp ^{III} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylisobutyramid), 49b.....	325
7.5.3. Cp ^{II} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid), 50a	326
7.5.4. Cp ^{III} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid), 50b	327
7.5.5. Cp ^{II} TiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon), 51a	328
7.5.6. Cp ^{III} TiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon), 51b	329
7.5.7. Cp ^{II} TiBr ₂ (tetramethylharnstoff), 52a.....	330
7.5.8. Cp ^{III} TiBr ₂ (tetramethylharnstoff), 52b	331
Literaturverzeichnis	332
Danksagung	340
Lebenslauf.....	341
Eidesstattliche Erklärung	342

Vorbemerkung

In der vorliegenden Arbeit wurden die synthetisierten Verbindungen fortlaufend mit den Zahlen **1, 2, 3, ...** usw. nummeriert. Die Benennung der bereits aus eigenen Arbeiten bekannten Titankomplexe, die sich anhand des ^RCp -Derivates unterscheiden ($^R\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{a}}, \text{Cp}^{\text{b}}$), erfolgte mit der gleichen Ziffer, die durch einen Buchstaben ergänzt wurde. Der Buchstabe "**a**" steht für das 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienylderivat (Cp^{a}) und der Buchstabe "**b**" für das 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienylderivat (Cp^{b}). Eine Ausnahme erfolgte für das literaturbekannte $\text{Cp}^{\text{a}}\text{TiCl}_3$, das mit "**1c**" benannt wurde, wobei dieses lediglich zum spektroskopischen Vergleich diente. Die hergestellten Zirconium- und Hafniumkomplexe wurden ohne weitere Sonderheiten durchgehend nummeriert.

Verbindungsverzeichnis

Verbindung	Nummer	Verbindung	Nummer
Cp ^{''} TiBr ₃	1a	Cp ^{''} Hf(OBz) ₃	28
Cp ^{'''} TiBr ₃	1b	Cp ^{''} TiBr ₂ N(TMS) ₂	29
Cp ^{''} TiCl ₃	1c	Cp ^{''} ZrCl ₂ N(TMS) ₂	30
Cp ^{''} ZrCl ₃	2	Cp ^{''} HfCl ₂ N(TMS) ₂	31
Cp ^{''} HfCl ₃	3	Cp ^{''} TiBr ₂ (pyrrolidido)	32
Cp ['] TMS	4	Cp ^{''} TiBr ₂ (piperidido)	33
Cp ['] TiBr ₃	5	Cp ^{''} TiBr ₂ (<i>tert</i> -butylamido)	34
Ti ³ Cp	6	Cp ['] (Me ₂ SiCl)	35
³ CpTiBr ₃	7	Cp ['] (Me ₂ SiHN <i>t</i> Bu)	36
³ CpZrCl ₃	8	<i>ansa</i> -Cp ['] (Me ₂ Si <i>t</i> BuN-κ <i>N</i>)TiCl ₂	37
³ CpHfCl ₃	9	<i>ansa</i> -Cp ['] (Me ₂ Si <i>t</i> BuN-κ <i>N</i>)Ti(DMEDA)	38
Ti ⁴ Cp	10	<i>ansa</i> -Cp ['] (Me ₂ Si <i>t</i> BuN-κ <i>N</i>)Ti(<i>N,N'</i> -iPr ₂ OPD)	39
⁴ CpTiBr ₃	11	[Cp ^{''} TiBr(μ-Br)] ₂	40a
Cp ^{''} TiBr ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh)	12a	[Cp ^{'''} TiBr(μ-Br)] ₂	40b
Cp ^{'''} TiBr ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh)	12b	[(Cp ^{''} TiBr ₂) ₂ (μ-O)]	41a
Cp ^{''} TiBr(2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh) ₂	13	[(Cp ^{'''} TiBr ₂) ₂ (μ-O)]	41b
Cp ^{''} ZrCl ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh)	14	[Cp ^{''} TiBr(μ-O)] ₃	42
Cp ^{''} HfCl ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh)	15	[(Cp ^{''} Ti) ₄ (μ-O) ₆]	43
Cp ['] TiBr ₂ (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh)	16	Cp ^{''} TiBr ₂ (TEMPO)	44a
Cp ^{''} ZrCl ₂ (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh)	17	Cp ^{'''} TiBr ₂ (TEMPO)	44b
Cp ^{''} HfCl ₂ (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh)	18	Cp ^{''} TiBr(TEMPO) ₂	45
Cp ^{''} ZrCl ₂ (3,5-Me ₂ C ₃ HN ₂)	19	Cp ^{''} ZrCl ₂ (TEMPO)	46
Cp ^{''} HfCl ₂ (3,5-Me ₂ C ₃ HN ₂)	20	Cp ^{''} ZrCl ₂ (TEMPO)	47
Cp ^{''} Ti(OAc) ₃	21a	Cp ^{''} HfCl(TEMPO) ₂	48
Cp ^{'''} Ti(OAc) ₃	21b	Cp ^{''} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylisobutyramid)	49a
Cp ^{''} Zr(OAc) ₃	22	Cp ^{'''} TiBr ₂ <i>N,N</i> -dimethylisobutyramid)	49b
Cp ^{''} Hf(OAc) ₃	23	Cp ^{''} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid)	50a
Cp ^{''} Ti(OPiv) ₃	24a	Cp ^{'''} TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid)	50b
Cp ^{'''} Ti(OPiv) ₃	24b	Cp ^{''} TiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon)	51a
Cp ^{''} Zr(OPiv) ₃	25	Cp ^{'''} TiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon)	51b
Cp ^{''} Hf(OPiv) ₃	26	Cp ^{''} TiBr ₂ (tetramethylharnstoff)	52a
Cp ^{''} Zr(OBz) ₃	27	Cp ^{'''} TiBr ₂ (tetramethylharnstoff)	52b

Cp"TiBr₂(acetamid)

53

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

et al.

Bezeichnung

"et alii" (lat.: und andere)

in situ

"in situ" (lat.: unmittelbar am Ort)

n. b.

nicht bestimmbar

n. e.

nicht ermittelt

Diverse Fachbegriffe

Bezeichnung

CGC

Constrained geometry complex

C. N.

Coordination number

CT

Charge-Transfer

DFT

Density-functional theory

HOMO

Highest occupied molecular orbital

LUMO

Lowest unoccupied molecular orbital

MO

Molecular orbital

SET

Single electron transfer

Chemische Abkürzungen

Bezeichnung

Adogen 464

Methyltrialkyl-(C₈C₁₀)-ammoniumchloridBu₄NPF₆

Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat

Cp

Cyclopentadienyl-

Cp'

1-Mono-*tert*-butylcyclopentadienyl-

Cp''

1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-

Cp'''

1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-

Cp*

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-

³Cp

1,2,4-Triisopropylcyclopentadienyl-

⁴Cp

1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl-

Cp'TMS

(3-*tert*-Butylcyclopentadien-1-yl)trimethylsilan

Cp''TMS

rac-1,3-Di-*tert*-butyl-5-trimethylsilylcyclopentadien

DMEDA

N,N'-Dimethylethylendiamin

HCp'

1-Mono-*tert*-butylcyclopentadien

HCp''

1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien

HCp ^{'''}	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadien
H ³ Cp	Triisopropylcyclopentadienyl-Isomerengemisch
H ⁴ Cp	1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien
iPr	Isopropyl-
2,6-iPr ₂ OPh	2,6-Diisopropylphenolato-
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl-
3,5-Me ₂ C ₃ HN ₂	3,5-Dimethylpyrazolido-
NaCp ^{'''}	Natrium-1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienid
Na ³ Cp	Natrium-triisopropylcyclopentadienid- Isomerengemisch
Na ⁴ Cp	Natrium-1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienid
Np	Neopentyl-
<i>N,N'</i> -iPr ₂ OPD	<i>N,N'</i> -Diisopropyl- <i>ortho</i> -Phenylendiamido-
OAc	Acetato-
OPiv	Pivalato-
OBz	Benzoato-
RT	Raumtemperatur
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-
2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh	2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenolato-
TBAC	Tetrabutylammoniumchlorid
TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
TiCp ^{'''}	Thallium-1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienid
Ti ³ Cp	Thallium-triisopropylcyclopentadienid- Isomerengemisch
Ti ⁴ Cp	Thallium-1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienid
TMS	Trimethylsilyl-
THF	Tetrahydrofuran
Charakterisierungsmethoden	Bezeichnung
ESR	Elektronenspinresonanz
H [T]	Magnetische Feldstärke in Tesla
g	g-Wert (Spindichtenverteilung) einheitenlos

GC	Gaschromatographie
t_R [min]	Retention time in Minuten
IR	Infrarotspektroskopie
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Schwingungsfrequenz in Wellenzahlen
vs	very strong
s	strong
m	medium
w	weak
NMR	Nuclear magnetic resonance
2D-NMR	Two-dimensional nuclear magnetic resonance
HMQC	Heteronuclear multiple-quantum resonance
HMBC	Heteronuclear multiple-bond resonance
H,H-COSY	H,H-Correlation spectroscopy
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
δ [ppm]	Chemische Verschiebung in parts per million
${}^nJ_{XY}$ [Hz]	Kopplungskonstante bestimmt über "n" Bindungen zwischen den Kernen "X" und "Y" in Hertz
$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Halbwertsbreite in Hertz
Mult.	Multiplizität
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
sept	Septett
m	Multiplett
br	Breites Signal ohne erkennbare Aufspaltung
RSA	Röntgenstrukturanalyse
S. O. F.	Site occupation factor
Cent	Zentroid
[Å]	Ångström
[°]	Grad

Schmp. [°C]	Schmelzpunkt in Grad Celsius
SQUID	Superconducting quantum interference device magnetometry
TIP	Temperature independent paramagnetism
M [$N_A\mu_B$]	Magnetisierung in der Einheit der Avogadro-Konstante multipliziert mit dem Bohrschen Magneton
M_{rel}	Relative molare Masse
μ_{eff} [μ_B]	Effektives magnetisches Moment in der Einheit des Bohrschen Magnetons
χ	Suszeptibilität
χ_g	Magnetische Suszeptibilität
UV-Vis-Spektroskopie	Ultraviolett-Visible-Spektroskopie
A	Absorbanz
E	Extinktion
c [M]	Konzentration in Molarität
ϵ_M [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Molarer Extinktionskoeffizient in Litern pro Mol mal Zentimetern
λ_{max} [nm]	Absorptionsmaximum in Nanometern
Sonstige Bezeichnungen	Bezeichnung
E	Energie
J	Joule
K	Kelvin
Mol	Stoffmenge
R_p	Rechtsdrehende planare Chiralität
T	Temperatur
t	Zeit
V	Volt
ΔG [$kcal \cdot mol^{-1}$]	Gibbs Energie in Kilocalorie pro Mol
ΔH [$kcal \cdot mol^{-1}$]	Standardbildungsenthalpie in Kilocalorie pro Mol

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexen, die mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden koordinieren. Hierbei wurden vorrangig *tert*-butylsubstituierte Cp-Derivate verwendet aber auch die in der vierten Nebengruppe weniger etablierten Isopropylcyclopentadienylliganden eingesetzt. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen verdeutlichten Korrelationen der Absorptionsmaxima und Intensitäten mit dem Substitutionsmuster am Cp-Liganden, der Übergangsmetallart sowie der sonstigen koordinierenden Liganden.

Unter Durchführen von Substitutionsreaktionen konnten 2,6-Diisopropylphenolato-, 2,6-Di-*tert*-butylphenolato- und 3,5-Dimethylpyrazolidokomplexe hergestellt werden. Verbindungen mit bidentaten Liganden konnten durch Verwenden von Natriumacetat, Kaliumpivalat und Lithiumbenzoat synthetisiert werden. Säure-Base-Reaktionen ausgehend von CpⁿTiBr₂N(TMS)₂ ermöglichten das Einführen monodentater Liganden wie Pyrrolidin, Piperidin und *tert*-Butylamin. Die Etablierung bidentater Liganden wie *N,N'*-Diisopropyl-*o*-phenylendiamin und *N,N'*-Dimethylethylendiamin war über den "constrained geometry complex" *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)TiCl₂ realisierbar.

Im Zuge der Reduktion von CpⁿTiBr₃ mit Mangan entstand neben dem dominierend ausgebildeten [CpⁿTiBr(μ-Br)]₂ in geringen Mengen [(CpⁿTiBr₂)₂(μ-O)] durch nahezu unvermeidliche Hydroxidkontaminationen des Reduktionsmittels. Die Umsetzung von [^RCpTiBr(μ-Br)]₂ mit dem TEMPO-Radikal ermöglichte bei eng definierten Reaktionsbedingungen die Herstellung von CpⁿTiBr₂(TEMPO), CpⁿTiBr(TEMPO)₂ sowie CpⁿTiBr₂(TEMPO), deren homolytische Ti–O-Bindungsdissoziationstendenz durch quantitative ESR-Experimente bei Raumtemperatur bestimmt wurde. Unter Einsatz des TEMPO-Liganden konnten bei Raumtemperatur CpⁿZrCl₂(TEMPO), CpⁿZrCl(TEMPO)₂ und CpⁿHfCl(TEMPO)₂ hergestellt und röntgenkristallographisch untersucht werden. Folgereaktionen zu neuen Titan(III)-Komplexen ermöglichte die Verbindungsklasse der Carbonsäureamide in Form von *N,N*-Dimethylisobutyramid, *N,N*-Dimethylacetamid, 1,3-Dimethylimidazolidinon, Tetramethylharnstoff und Acetamid, die unter Koordination zwitterionische Strukturen ausbilden. Alle synthetisierten Komplexe wurden nach Möglichkeit mittels CHNS-Elementaranalyse, Röntgenstrukturanalyse, Schmelzpunktbestimmung, NMR-, IR-, UV-Vis- und ESR-Spektroskopie sowie SQUID-Magnetometrie charakterisiert.

Abstract

This doctoral thesis focuses on the preparation and characterization of titanium, zirconium and hafnium complexes coordinating with bulky alkylcyclopentadienyl ligands. For this purpose, *tert*-butyl-substituted Cp derivatives were primarily used as well as isopropylcyclopentadienyl ligands, which are less established in complexes with group four elements. UV-Vis spectroscopic studies clarified correlations of absorption maxima and intensities with the substitution pattern on the Cp ligand, the transition metal species as well as other coordinating ligands.

2,6-Diisopropylphenolato-, 2,6-di-*tert*-butylphenolato- and 3,5-dimethylpyrazolido complexes could be obtained through substitution reactions. Compounds with bidentate ligands were synthesized using sodium acetate, potassium pivalate, and lithium benzoate. Acid-base reactions starting from CpⁿTiBr₂N(TMS)₂ allowed the introduction of monodentate ligands such as pyrrolidine, piperidine and *tert*-butylamine. The insertion of bidentate ligands such as *N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylenediamine and *N,N'*-dimethylethylenediamine was possible by using the constrained geometry complex *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)TiCl₂.

The reduction of CpⁿTiBr₃ with manganese yields [CpⁿTiBr(μ-Br)]₂ besides small amounts of [(CpⁿTiBr₂)₂(μ-O)] due to almost inevitable hydroxide contaminations within the reducing agent. Specific reaction conditions enabled the reaction of [RⁿCpTiBr(μ-Br)]₂ with the TEMPO radical and allowed the preparation of CpⁿTiBr₂(TEMPO), CpⁿTiBr(TEMPO)₂ as well as Cp^mTiBr₂(TEMPO). Herein cleavage tendencies of the Ti–O bond were determined by quantitative EPR spectroscopy at room temperature. Using the TEMPO ligand, CpⁿZrCl₂(TEMPO), CpⁿZrCl(TEMPO)₂, and CpⁿHfCl(TEMPO)₂ could be prepared at room temperature and were furthermore analyzed by X-ray crystallography. Consecutive reactions with carboxamides like *N,N*-dimethylisobutyramide, *N,N*-dimethylacetamide, 1,3-dimethylimidazolidinone, tetramethylurea and acetamide enabled the formation of new titanium(III) complexes, which form zwitterionic structures while coordinating. Where applicable, all synthesized complexes were characterized by CHNS elemental analysis, X-ray structural analysis, melting point determination, NMR-, IR-, UV-Vis and EPR-spectroscopy as well as SQUID-magnetometry.

1. Einleitung

1.1. Die Reaktivität der vierten Nebengruppe

Die Übergangsmetalle Titan, Zirconium und Hafnium gehören der vierten Nebengruppe des Periodensystems an. Für diese Elemente beträgt die stabilste Oxidationsstufe +IV, wobei die Beständigkeit von Titan zu Hafnium zunimmt.^[1] Dies spiegelt sich in den Normalpotentialen wider, wobei der unedle Metallcharakter von Titan zu Hafnium steigt (Abbildung 1).^[2] Dem liegt die Tatsache zugrunde, dass die Reduktion des 3d Elementes Titan einfacher vonstattengeht und über Zirconium (4d) bis hin zu Hafnium (5d) schwieriger erfolgt.^[3] Dieser Zusammenhang korreliert mit der abnehmenden Stabilität der niedrigen Oxidationsstufen mit steigender Hauptquantenzahl.^[1]

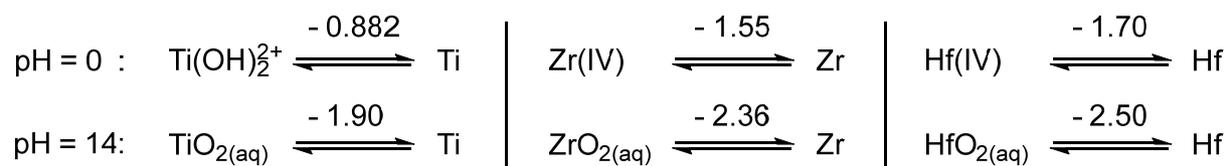


Abbildung 1: Normalpotentiale von Titan-, Zirconium- und Hafniumverbindungen im Gleichgewicht zwischen Verbindungen in den Oxidationszahlen +IV sowie 0 bei pH = 0 und pH = 14.^[2]

Unter den Titanverbindungen sind die Oxidationsstufen +IV sowie +III häufig anzutreffen, wohingegen die Oxidationszahl +II seltener ausgebildet wird.^[4] Titan(IV)-Verbindungen können in Wasser durch Reduktion mit Zink zu dem violetten Hexahydrat $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ umgesetzt werden, wohingegen Zirconium(III)- und Hafnium(III)-Ionen in einem Aquakomplex nicht beständig sind, da sie Wasser zu H_2 reduzieren.^[1, 2] Im Allgemeinen tritt für Zirconium- und Hafniumverbindungen die Oxidationsstufe +III seltener auf.^[4] Titan(II)-Ionen sind nur in Feststoffen, jedoch nicht in wässrigen Lösungen stabil, da diese unter Freisetzen von Wasserstoff zu Ti(OH)_2^{2+} reagieren.^[2] Darüber hinaus konnten bislang keine einwertigen Titanverbindungen isoliert werden.^[2]

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Beispiele geben einen Überblick über die möglich einnehmbaren Koordinationszahlen von Titan-, Zirconium- und Hafniumionen in den Oxidationsstufen +IV und +III unter Ausbildung der angegebenen Polyedergeometrien. Für die drei genannten Übergangsmetalle ist in der maximalen Oxidationsstufe +IV die bevorzugt eingenommene Koordinationszahl sechs.^[2] In Titankomplexen ist auch die

Koordinationszahl vier aber auch seltener fünf, sieben und acht vertreten.^[5] Ein auffälliger Unterschied zwischen Titan und den beiden Elementen Zirconium und Hafnium macht sich für die Tetrahalogenide bemerkbar. Hierbei bilden die MCl_4 -Einheiten der Feststoffe $ZrCl_4$ sowie $HfCl_4$ "zickzackförmige" Ketten aus, in denen kantenverknüpfte MCl_6 -Oktaeder vorliegen und somit die Koordinationszahl sechs gegeben ist.^[1] Innerhalb des flüssigen $TiCl_4$ wird hingegen eine tetraedrische Geometrie mit der Koordinationszahl vier ausgebildet. Der Vergleich von Komplexen in der Oxidationsstufe +III zeigt für die Zirconium- und Hafniumverbindungen nur wenige bekannte Vertreter.

Tabelle 1: Ausgewählte Verbindungen der Übergangsmetalle Titan, Zirconium und Hafnium in den Oxidationsstufen +IV und +III^[2, 6] mit entsprechendem Polyedersymbol nach IUPAC.^[7]

C. N.	Komplexe ^[2, 6] (Polyedersymbol nach IUPAC) ^[7]		
	Ti(IV)	Zr(IV)	Hf(IV)
4	$TiCl_4$ (T-4)	$ZrCl[N(SiMe_3)_2]_3$ (T-4)	$HfCl[N(SiMe_3)_2]_3$ (T-4)
5	$[TiOCl_2(NMe_3)_2]$ (TBPY-5) $TiOCl_4^{2-}$, $TiO(\text{porphyrin})$ (SPY-5)	$[ZrCl_5]^-$ (TBPY-5)	
6	TiF_6^{2-} , TiO_2 , $TiCl_4(PEt_3)_2$ (OC-6)	Li_2ZrF_6 , $ZrCl_4$, $ZrCl_6^{2-}$ (OC-6) $[Zr(S_2C_6H_4)_3]^{2-}$ (TPR-6)	$HfCl_4$, $HfCl_6^{2-}$ (OC-6)
7	$[TiCl(S_2CNMe_2)_3]$ (PBPY-7) $[Ti(O_2)F_5]^{3-}$ (TPRS-7)	$(NH_4)_3[ZrF_7]$ (PBPY-7) $Ba_2Zr_2F_{12}$ (TPRS-7)	
8	$Ti(NO_3)_4$, $Ti(S_2CNEt_2)_4$ (DD-8)	K_2ZrF_6 , $[Zr(ox)_4]^{4-}$ (DD-8) $Zr(\text{acac})_4$ (SAPR-8) $(N_2H_6)ZrF_6$ (TPRT-8)	$[Hf(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$ (DD-8) $[Hf(ox)]^{4-}$ (DD-8) $Hf(\text{acac})_4$ (SAPR-8)

C. N.	Komplexe ^[2, 6] (Polyedersymbol nach IUPAC) ^[7]		
	Ti(III)	Zr(III)	Hf(III)
3	$Ti[N(SiMe_3)_2]_3$ (TP-3)		
5	$TiBr_3(NMe_3)_2$ (TBPY-5)		
6	TiF_6^{3-} , $TiCl_3(THF)_3$ (OC-6)	$ZrCl_3$, $ZrBr_3$, ZrI_3 (OC-6)	$HfCl_3$, $HfBr_3$, HfI_3 (OC-6)

Polyedersymbole nach IUPAC: TP-3 = trigonal planar, T-4 = tetraedrisch, TBPY-5 = trigonal bipyramidal, SPY-5 = quadratisch pyramidal, OC-6 = oktaedrisch, TPR-6 = trigonal prismatisch, PBPY-7 = pentagonal bipyramidal, TPRS-7 = überkappt trigonal prismatisch, DD-8 = dodekaedrisch, SAPR-8 = quadratisch antiprismatisch, TPRT-8 = überkappt trigonal prismatisch.

Da Titankomplexe wie bereits erwähnt häufig in der Oxidationsstufe +IV sowie der Koordinationszahl sechs vorliegen, bilden diese dementsprechend bevorzugt 12-Valenzelektronen-Komplexe aus. Diese Komplexe befolgen zwar nicht die 18-Valenzelektronen-Regel, sind jedoch mit zwölf bis 22 Valenzelektronen trotzdem stabil.^[8] Dies gilt besonders für oktaedrische Komplexe der 3d-Metalle, die ausschließlich mit σ -Donorliganden koordinierenden, wodurch eine kleine Ligandenfeldaufspaltung Δ_o gegeben ist (Abbildung 2 A). Das gleiche Phänomen zeichnet sich für tetraedrische 3d-Komplexe mit geringer Ligandenfeldaufspaltung ab. Für 4d- und 5d-Metalle, wie sie durch Zirkonium und Hafnium vertreten sind, ist die oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung Δ_o größer, weshalb sich die Anzahl der Valenzelektronen für stabile Komplexe auf zwölf bis 18 Valenzelektronen eingrenzt. Die größere Ligandenfeldaufspaltung wird für die schweren Homologe zusätzlich durch σ -Donorliganden "mittlerer oder hoher Position in der spektrochemischen Reihe"^[8] begünstigt, wodurch auch schwache π -Bindungsfähigkeiten zu berücksichtigen sind (Abbildung 2 B).^[8]

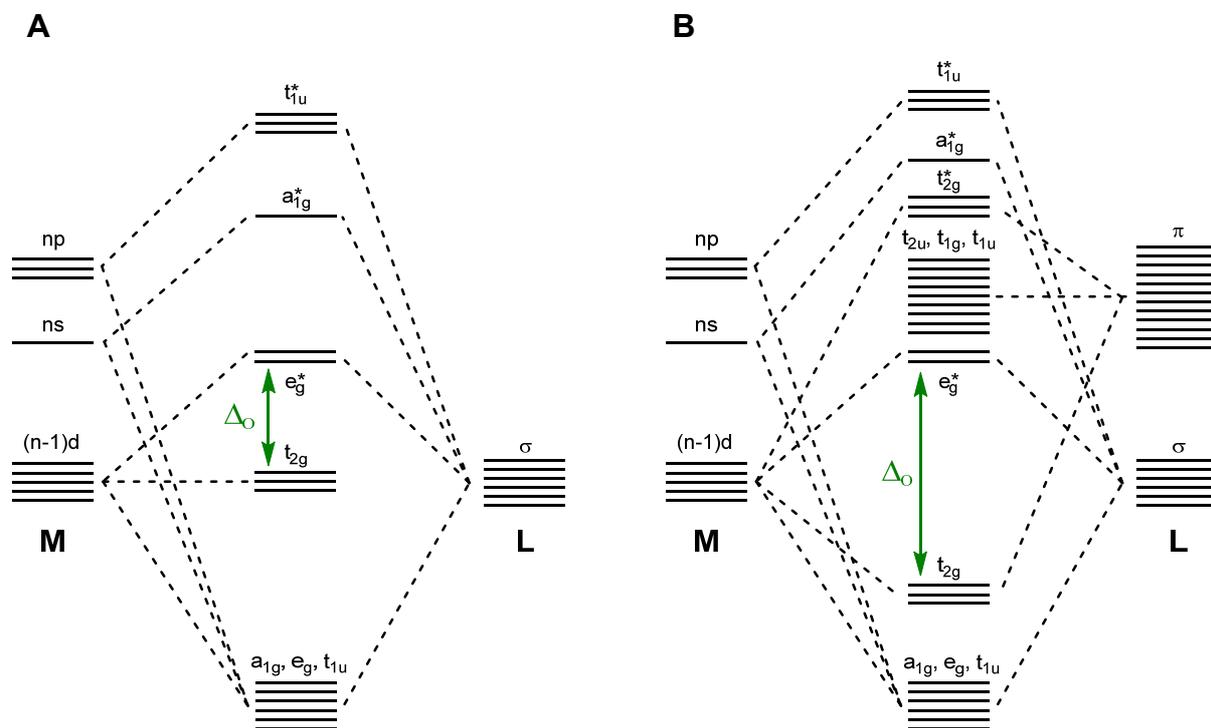


Abbildung 2: Vereinfachte MO-Schemen für oktaedrische Komplexe unter Berücksichtigung von σ -Donorliganden (A) sowie von σ - und π -Donorliganden (B).^[8]

Zirconium und Hafnium sind das ähnlichste Paar homologer Elemente, welche aufgrund der Lanthanoidenkontraktion nahezu gleiche Atom- und Ionenradien aufzeigen.^[1] Mit einer Koordinationszahl von sechs beträgt der Ionenradius in der maximalen Oxidationsstufe +IV für das Zr(IV)-Ion 0.86 Å, wobei für das Hf(IV)-Ion ein hierzu sehr ähnlicher Radius von 0.85 Å gegeben ist.^[2] Das Ti(IV)-Ion zeigt unter gleichen Bedingungen einen wesentlich kleineren Ionenradius von 0.745 Å auf.^[2]

Weiterhin können anhand von Standardbildungsenthalpien Trends in Bezug auf die Bindungsstärken innerhalb der vierten Nebengruppe formuliert werden. Aus Tabelle 2 können ausgewählte Standardbildungsenthalpien für homoleptische tetraedrische Komplexe in der Oxidationsstufe +IV entnommen werden.^[9]

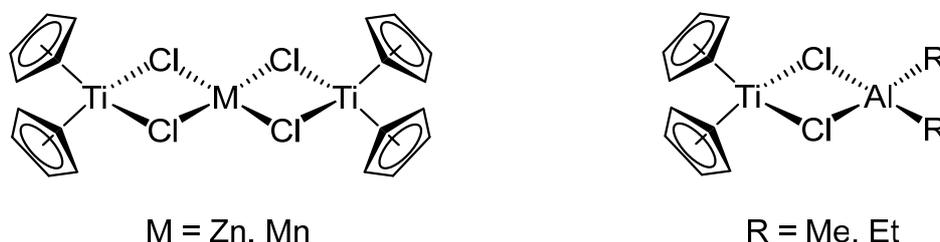
Tabelle 2: Standardbildungsenthalpien ausgewählter homoleptischer tetraedrischer Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexe.^[9]

Metallzentrum	Standardbildungsenthalpie ΔH [kcal·mol ⁻¹] ^[9]		
	Ti(IV)	Zr(IV)	Hf(IV)
M(OiPr) ₄	-390 ± 2	-430 ± 2.0	-442.5 ± 1.8
MCl ₄	-192.2 ± 1.0	-234.35 ± 0.1	-236.7 ± 1.0
M(NEt ₂) ₄	-77.3 ± 1.3	-131.3 ± 1.3	-151.4 ± 5.2
M(CH ₂ CMe ₃) ₄	-58.6 ± 1.9	-62.6 ± 3.8	-75.6 ± 5.6

Die Standardbildungsenthalpien zeigen für die isostrukturellen Komplexe zunehmende Bindungsstärken mit steigender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle gemäß $3d < 4d < 5d$ (Tabelle 2).^[9] Die zunehmenden Bindungsstärken korrelieren mit der Beständigkeit der maximalen Oxidationsstufe +IV, die ebenfalls innerhalb der Gruppe zunimmt.^[1] Darüber hinaus kann anhand der steigenden Standardbildungsenthalpien die Abnahme der Metall–Ligand- σ -Bindungsstärke für die Metalle Titan, Zirconium und Hafnium gemäß $M-O > M-Cl > M-NEt_2 > M-CH_2CMe_3$ nachvollzogen werden.^[9] Die ähnlichen Standardbildungsenthalpien der Zirconium- und Hafniumkomplexe spiegeln zwar die ähnlichen chemischen Eigenschaften wider, welche durch die Lanthanoidenkontraktion bedingt sind,^[1] allerdings finden sich besonders für Organohafniumverbindungen nur selten direkte Anwendungen in der metallorganischen Chemie. Die höhere Stabilität der 5d-Komplexe geht mit einer geringen Reaktivität einher, die für weiterführende synthetische Anwendungen unvorteilhaft ist.^[10]

1.2. Reaktivität und Bedeutsamkeit von CpTitan(III)-Komplexen

Die ersten Dokumentationen über die Herstellung des Ti(III)-Komplexes Cp_2TiCl erfolgten 1954 und gehen auf *Wilkinson et al.* zurück. Hierfür wurde Cp_2TiCl_2 in wässriger Lösung unter Zuhilfenahme des *Jones* Reduktors reduziert, wobei Zinkamalgam als reduktive Komponente diente.^[11, 12] Eine alternative Darstellung des Titanocens wurde 1971 durch *Coutts* und *Wailes* beschrieben, indem Cp_2TiCl_2 in organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Tetrahydrofuran oder Aceton unter Verwendung von Zinkpulver reduziert werden konnte. Hierdurch entstand ein grün gefärbter Komplex, dessen Struktur in der Form eines chloridoverbrückten heteronuklearen Titan-Zinkkomplexes angenommen wurde (Schema 1).^[11, 13] Trinukleare Komplexe dieser Art konnten später im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.^[14] Die zentrale Halogenido-Zink-Einheit wurde als verzerrtes ZnCl_4 -Tetraeder beschrieben, das die $\text{Cp}_2\text{Ti(III)}$ -Fragmente miteinander verbindet.^[14] Ein analoger trinuklearer Ti(III)-Komplex konnte später auch unter Einsatz von Mangan synthetisiert werden (Schema 1).^[15]

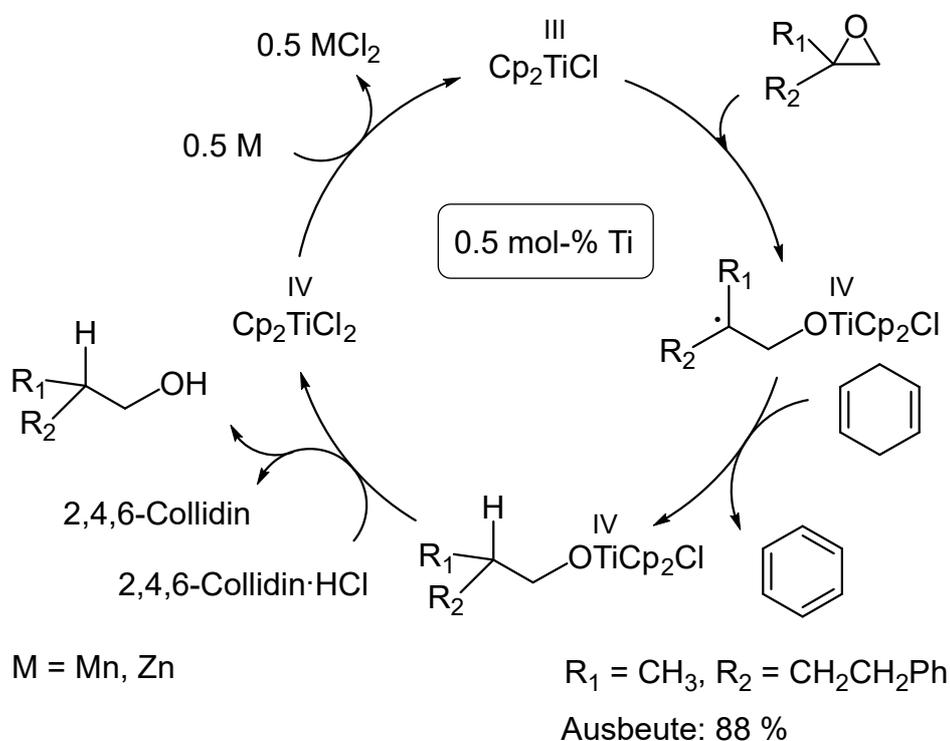


Schema 1: Heteronukleare Titan(III)-Komplexe nach Reduzieren von Cp_2TiCl_2 mit Zink, Mangan oder Alkylaluminiumverbindungen.^[11, 13, 14, 16]

Des Weiteren kann ein dinuklearer Titan-Aluminiumkomplex durch den Einsatz chlorierter Alkylaluminiumverbindungen hergestellt werden.^[16] Nach Umsetzen von Cp_2TiCl_2 mit beispielsweise zwei Äquivalenten AlClR_2 wird zunächst AlCl_2R und $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlR}_2$ (Schema 1) gebildet, dessen Dialkylaluminiumfragment durch Waschen mit Ether entfernt werden kann. Die Aufreinigung durch Kristallisation lieferte Cp_2TiCl in Form dunkelgrüner Kristalle.^[17, 18]

In den Jahren um 1988 bis 1994 entdeckten *Nugent* und *RajanBabu*, dass der beschriebene Ti(III)-Komplex in stöchiometrischen Mengen die Cyclisierung von Epoxyolefinen,^[19] die intermolekulare Addition von Epoxiden,^[20] die Deoxygenierungen von Epoxiden^[21] sowie das selektive Generieren freier Radikale

ausgehend von Epoxiden ermöglichte.^[22] Als Entdecker der vielseitigen Fähigkeiten des Cp_2TiCl als "single electron transfer"-Reagenz ist dessen Benennung in der Literatur häufig als *Nugent* oder auch *Nugent-RajanBabu*-Reagenz anzutreffen. Die Untersuchungen der Pinacol-Kupplung durch *Zhang et al.* unter Einsatz des Grignard-Reagenzes Isobutylmagnesiumbromid ermöglichten erstmals den katalytischen Einsatz des *Nugent*-Reagenzes.^[23] Der entscheidende Durchbruch gelang *Gansäuer et al.*^[15] durch Entwickeln einer katalytischen reduktiven Epoxidringöffnung unter Verwendung der Titan(III)-Verbindung, wodurch weitere vielfältige Verwendungsmöglichkeiten für den katalytischen Einsatz des Cp_2TiCl eröffnet wurden (Schema 2).



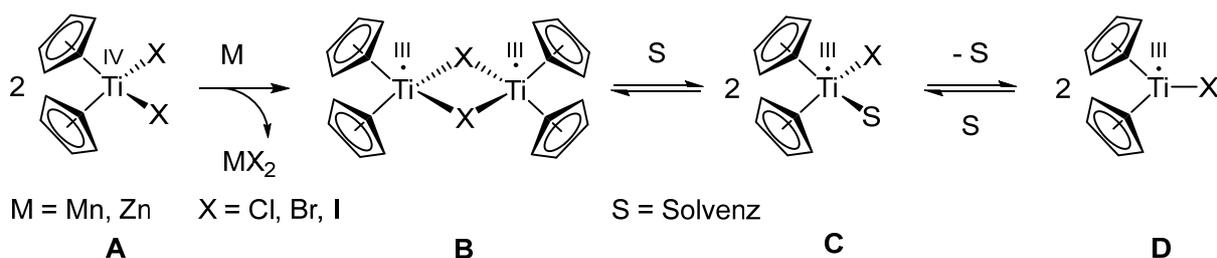
Schema 2: Reduktive Epoxidöffnung nach *Gansäuer et al.* unter Einsatz von Cp_2TiCl .^[15, 24]

Nach der reduktiven Epoxidringöffnung entsteht eine Ti(IV)-Spezies, welche auch als β -titanoxyl Radikal bezeichnet wird. In Gegenwart von 1,4-Cyclohexadien, das als Hydrierreagenz eingesetzt wird, erfolgt die Reduktion des kohlenstoffzentrierten β -titanoxyl Radikals. Unter Einsatz von 2,4,6-Collidin Hydrochlorid wird die Alkoholatogruppe vom Ti(IV)-Komplex abgespalten und durch Protonierung in den entsprechenden Alkohol übergeführt. Das zurückgewonnene Cp_2TiCl_2 steht nach Reduktion mit Mangan oder Zink erneut dem Katalysezyklus zur Verfügung. Alternativ kann diese Reaktionsführung auch gezielt zur Deoxygenierung des Epoxids oder zur

Ausbildung von C–C-Bindungen ausgehend vom β -titanoxyl Radikal eingesetzt werden.^[15]

Entgegen der bekannten Festkörperstruktur des trinuklearen Komplexes, welche die Cp_2TiCl -Spezies mit dem Salz (MCl_2) des verwendeten Reduktionsmittels ausbildet (Schema 1), konnte durch spätere cyclovoltammetrische Untersuchungen die Existenz des trinuklearen Komplexes in Lösung widerlegt werden, wodurch die Funktionsweise des "SET"-Reagenzes aufgeklärt werden konnte.^[24] Das in Lösung vorliegende chemische Gleichgewicht der Ti(III)-Spezies in Gegenwart koordinierender Lösungsmittel ist in Schema 3 dargestellt.^[25]

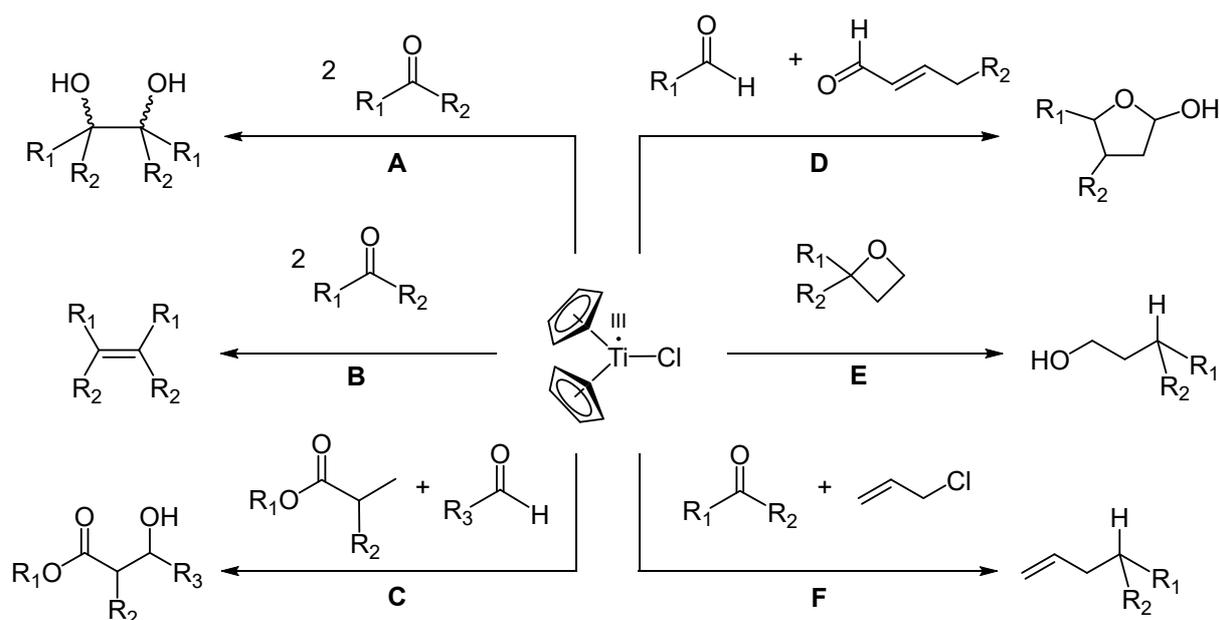
Unter Reduktion von Cp_2TiX_2 (**A**) mit Mangan oder Zink wird zunächst der dinukleare Komplex $[\text{Cp}_2\text{TiX}]_2$ (**B**) gebildet, der in Gegenwart eines koordinierenden Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran zum Monomer $\text{Cp}_2\text{TiX}(\text{S})$ (**C**) überführt wird. Struktur **D** entspricht dem reaktiven metallzentrierten Radikal, welches aufgrund der unbesetzten Koordinationsstelle zum "single electron transfer" in der Lage ist.^[26] Das Gleichgewicht zwischen monomerer (**C** und **D**) sowie dimerer Struktur (**B**) ist durch die Art der Halogenidoliganden beeinflussbar. Unter Koordination von Chloridoliganden verschiebt sich das Gleichgewicht seitens der monomeren Struktur **C** beziehungsweise **D**, wobei unter Koordination von Bromido- oder Iodidoliganden das Gleichgewicht zugunsten der dimeren Struktur **B** verlagert ist.^[27]



Schema 3: Gleichgewicht des Ti(III)-Komplexes in koordinierendem Lösungsmittel nach der Herstellung ausgehend von Cp_2TiCl_2 durch Reduktion mit Mangan oder Zink.^[27]

Die aktive Ti(III)-Spezies des hauptsächlich eingesetzten Chloridderivates zeigt gegenüber der Ferrocenium/Ferrocen-Referenzelektrode ein Reduktionsvermögen mit einem Potential von -0.8 V auf (0.2 molare $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$ -Lösung). Diese Beobachtung bezieht die Oxidation von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2 - e^- \leftrightarrow [\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2^+$ sowie $\text{Cp}_2\text{TiCl} - e^- \leftrightarrow \text{Cp}_2\text{TiCl}^+$ mit ein.^[24] Diese Ti(III)-Spezies wird als umweltfreundlicher Katalysator eingesetzt, der unter ebenso milden Bedingungen für die Reduktion verschiedener funktioneller Gruppen verwendet werden kann und diverse Transformationsreaktionen

ermöglicht. Zudem kann Cp_2TiCl aus dem unbedenklichen und gut handhabbaren Cp_2TiCl_2 mit ebenso unbedenklichen Reduktionsmitteln hergestellt werden.^[28] Titan ist zudem als das siebthäufigst vorkommende Metall in der Erdkruste gut zugänglich.^[1] Des Weiteren konnte die Katalyse, wie sie durch *Gansäuer et al.* beschrieben wurde, ökonomisch und im Sinne der Umweltfreundlichkeit noch weiter verbessert werden. Das β -titanoxyl Radikal kann anstelle des giftigen 1,4-Cyclohexadiens alternativ in Gegenwart von Wasser reduziert werden.^[29] All diese Faktoren machten die Ti(III)-Spezies zu einem attraktiven Reagenz, das in großer Vielfalt eingesetzt werden kann.^[25, 28, 30, 31] Das Ti(III)-Reagenz kann beispielsweise zur Pinacol-Kupplung (**A**),^[32] *McMurry*-Kupplung (**B**),^[33] *Reformatsky*-Addition (**C**),^[34] *Micheal*-Addition (**D**),^[35] zur reduktiven Oxetan-Ringöffnung (**E**)^[36] und zur *Barbier*-Allylierung (**F**)^[37] sowie weiteren Reaktionen eingesetzt werden, wobei die gezeigten Reaktionen (Schema 4) darüber hinaus weitere Variationen enthalten.



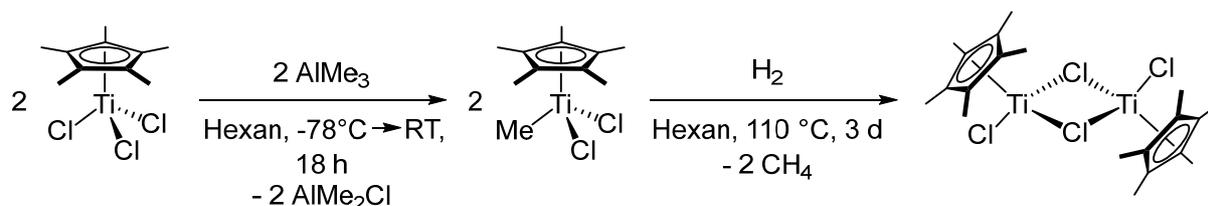
Schema 4: Vereinfachte Darstellung ausgewählter möglicher Transformationen ausgehend von Cp_2TiCl .^[32-37]

Des Weiteren etablierte sich Cp_2TiCl als Schlüsselkomponente bei der Herstellung von Naturstoffen wie Lignanen oder Terpenen.^[30] Die Ti(III)-Spezies wird zudem beispielsweise zur Herstellung von Vinorelbin eingesetzt, welches im Bereich der Chemotherapie zur Bekämpfung von Lungenkrebs eingesetzt wird.^[38] Vinorelbin wird aus dem Alkaloid Anhydrovinblastin hergestellt, welches wiederum ausgehend von Leurosine über die selektive Deoxygenierung unter Einsatz des Ti(III)-Reagenzes erhalten wird.^[30]

Obwohl die verwandten Monocyclopentadienyltitan(III)-Komplexe bereits 1961 erstmalig durch *Bartlett et al.* in Form des CpTiCl_2 bekannt wurden,^[39] erfolgte deren Untersuchung auf katalytische Fähigkeiten in der organischen Synthese erst Jahrzehnte später.^[40] Die ersten tiefergehenden Charakterisierungen erfolgten durch *Coutts und Wailes*, welche durch Reduktion von CpTiCl_3 mit Zink in Tetrahydrofuran zunächst $\text{CpTiCl}_2(\text{THF})$ synthetisierten.^[41] Durch Waschen mit Diethylether oder Benzol konnte die schwache THF-Koordination gelöst und CpTiCl_2 erhalten werden.^[41] Der Ti(III)-Komplex zeigte in einem Temperaturbereich von 121-322 K ein mittleres effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$, wobei die Auftragung von $1/\chi$ im Bereich von 100-300 K *Curie-Weiss*-Verhalten zeigte.^[41]

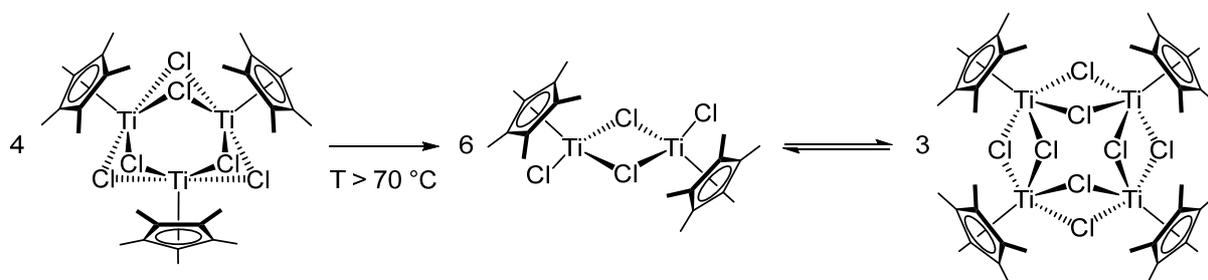
1984 geriet das entsprechende $\text{Cp}^*\text{Ti(III)}$ -Derivat zunehmend in den Fokus der Forschung, wobei das monomere $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{THF})$ ausgehend von Cp^*TiCl_3 durch Reduktion mit Zink in THF hergestellt wurde. Die Entfernung von THF war analog zum Cp-Derivat durch Waschen mit Pentan und Entfernen der Lösungsmittelrückstände möglich.^[42] *Williams et al.* verbesserten 2000 die Reduktion unter Einsatz von Mangan in THF und untersuchten dessen Nutzen in der katalytischen Polymerisation von Styrol.^[43] Die Cp^*TiCl_2 -Spezies wurde als "SET"-Reagenz beschrieben, das ein kohlenstoffzentriertes aber nicht an Titan gebundenes Radikal erzeugt und so die Bildung neuer C–C-Bindungen ermöglichte.^[44]

Detaillierte Charakterisierungen der $\text{Cp}^*\text{Ti(III)}$ -Spezies führten 2019 *Castro et al.* durch, wobei zusätzlich eine "salzfreie Syntheseroute" zur Herstellung von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (in früherer Literatur als $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_2$ oder sinngemäß als Cp^*TiCl_2 bezeichnet) entwickelt wurde.^[45] Zunächst wurde nach *Martín et al.* Cp^*TiCl_3 mit einem Äquivalent Trimethylaluminium umgesetzt, wodurch $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2\text{Me}$ gebildet wurde (Schema 5).^[46] Begleitet durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch Heizen von $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2\text{Me}$ bei 110 °C für drei Tage unter H_2 -Atmosphäre ein vollständiger Umsatz zu der dinuklearen Ti(III)-Spezies $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ unter Freiwerden von Methan erfolgte (Schema 5). Die Struktur des dinuklearen Ti(III)-Komplexes konnte röntgenkristallographisch belegt werden.^[45]



Schema 5: Darstellung von $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2\text{Me}$ nach *Martín et al.*^[46] und die darauffolgende "salzfreie Syntheseroute" nach *Castro et al.*^[45] zur Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$.

Die strukturelle Aufklärung von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ zeigte die klassische "three-legged piano-stool" Geometrie für beide Titanzentren, wobei jedes Metallion mit zwei verbrückenden sowie einem terminal gebundenem Chloridoliganden koordiniert. Die Distanz zwischen den Titanzentren betrug 3.266(1) Å. Zudem gelang der Arbeitsgruppe durch Umsetzen von $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2\text{Me}$ mit einem Überschuss Pinacolboran in Hexan für sieben Tage bei 65 °C die Darstellung eines Produktgemisches, bestehend aus $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]_3$ sowie $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ in einem Verhältnis von 70 : 30. Die Existenz des trinuklearen Komplexes konnte ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse belegt werden und zeigte Titan–Titan-Abstände von 3.217(12) Å. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen klärten hierbei auf, dass $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]_3$ ab Temperaturen von 70 °C irreversibel in das dimere $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ umgewandelt werden kann (Schema 6).



Schema 6: Irreversible Umwandlung von $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]_3$ in $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ und mittels DFT-Kalkulationen ermittelte reversible Isomerisierung zu $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]_4$.^[45]

Zur weiteren Aufklärung führten *Castro et al.* DFT-Kalkulationen durch, welche die Gleichgewichtsreaktionen zwischen mono-, di- tri- und tetranuklearen Ti(III)-Komplexen in aromatischen Lösungsmitteln beschreiben sollten. Hierdurch konnte ein Gleichgewicht zwischen dem dimeren $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ und dem paramagnetischen Tetramer $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2]_4$ in Lösung mit einer Gibbs-Energie von $\Delta G^0_{(298\text{ K})} = -5.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ als thermodynamisch günstig und somit als wahrscheinlich ermittelt werden (Schema 6).^[45] Das Tetramer konnte hierbei nicht isoliert werden. In den DFT-Kalkulationen zeigte die Ausbildung einer monomeren Struktur ausgehend

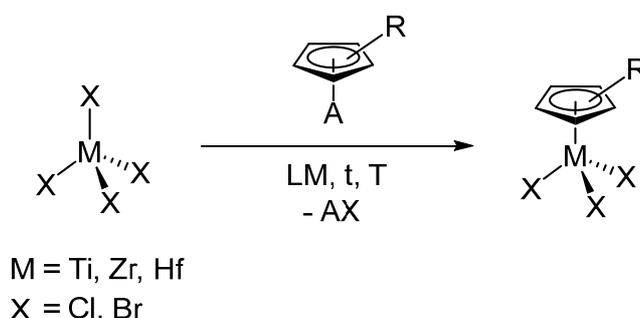
von $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ einen endergonischen Charakter ($\Delta G^0_{(298\text{ K})} = 23.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und wurde somit bei Raumtemperatur als unwahrscheinlich ermittelt.^[45]

Nachdem die Metallocendichloride der vierten Nebengruppe bislang für mehrere Jahrzehnte intensiv auf deren Eignung als Katalysator untersucht wurden, stieg zunehmend das Interesse des Synthesepotenzials der vorgestellten Monocyclopentadienyltitan(III)-Komplexe. Diese Motivation sollte auch in der vorliegenden Dissertation aufgegriffen werden, um entsprechende Komplexe der Titangruppe näher zu untersuchen, die mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden ausgestattet sind.

2. Aufgabenstellung

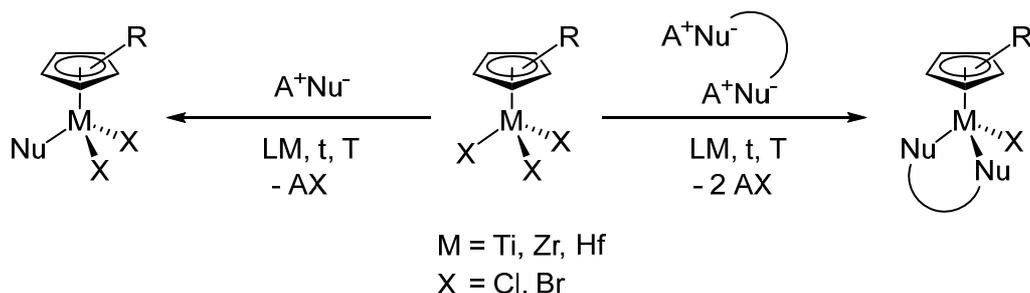
Das Ziel der vorliegenden Dissertation umfasst die Herstellung von Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexen, die mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden ausgestattet sind. Die Reaktivität dieser Komplexe sollte weitergehend durch Substitutions- und Reduktionsreaktionen untersucht werden. Die synthetisierten Komplexe sollten anschließend analytisch und spektroskopisch charakterisiert werden.

Innerhalb des Arbeitskreises *Sitzmann* wurden bislang mit den Übergangsmetallen der vierten Nebengruppe ausschließlich Halbsandwichkomplexe mit *tert*-Butylcyclopentadienylliganden erfolgreich hergestellt und weitergehend umgesetzt. Deshalb sollte die Eignung von isopropylsubstituierten Cyclopentadienylliganden zur Synthese von möglichen Ausgangskomplexen untersucht werden (Schema 7). Alle in dieser Arbeit hergestellten Komplexe des Typs ${}^R\text{CpMX}_3$ mit Titanzentrum sollten die Untersuchungen von Bromidokomplexen der eigenen Abschlussarbeit fortsetzen. In Bezug auf die Übergangsmetalle Zirconium und Hafnium sollten eigene Experimente an den bislang im Arbeitskreis *Sitzmann* durchgeführten Untersuchungen der Chloridoderivate anschließen.



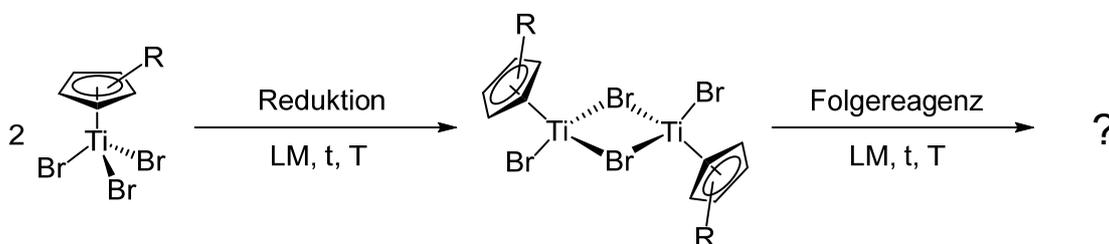
Schema 7: Umsetzung der Metallhalogenide MX_4 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) mit isopropylsubstituierten Cyclopentadienylliganden.

Durch Austauschen von Halogenidoliganden ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) gegen mono- und bidentate Liganden sollten neue Halbsandwichkomplexe des Titans-, Zirconiums- und Hafniums hergestellt werden. Im Falle monodentater Liganden sollten die Möglichkeiten zur Einführung von Verbindungen mit sperrigen Substituenten überprüft werden. Ein besonderes Augenmerk sollte auf der Etablierung bidentater Liganden mit unterschiedlichem sterischem Anspruch liegen (Schema 8).



Schema 8: Substitutionsreaktionen ausgehend von Alkylcyclopentadienylkomplexen des Typs $^R\text{CpMX}_3$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br}$) mit monodentaten Nukleophilen (linker Reaktionsweg) und bidentaten Nukleophilen (rechter Reaktionsweg).

Die Reduktion von Cp^*TiBr_3 sollte aufbauend auf den Erkenntnissen der eigenen Abschlussarbeit erneut aufgegriffen und durch ergänzende Untersuchungen aufgeklärt werden. Dabei sollten schwerpunktmäßig für Titankomplexe Strategien gefunden werden, um ausgehend von der bekannten Ti(III)-Spezies $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-Br})]_2$ Folgereaktionen zu weiteren Ti(III)-Komplexen durchführen zu können. Zusätzlich sollte überprüft werden, inwieweit diese Synthesestrategien auf die Cp^*Ti -Derivate übertragen werden können (Schema 9). Gegebenenfalls sollten die ermittelten Folgereaktionen auf entsprechende Zirkonium- und Hafniumkomplexe angewandt werden.



Schema 9: Reduktion von Cp^*TiBr_3 und Folgereaktionen zu weiteren Ti(III)-Komplexen.

3. Substitutionen ausgehend von ${}^R\text{CpMX}_3$ mit $M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br}$

Die vorliegende Arbeit setzt sich aus zwei Hauptthemen zusammen. Kapitel 3 umfasst das erste Hauptthema mit der Herstellung von Komplexen mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden der Titangruppe und deren Umsetzungen in Substitutionsreaktionen. Das zweite Hauptthema beschäftigt sich mit den Reduktionen dieser Alkylcyclopentadienylkomplexe und hiervon ausgehend mit Folgereaktionen, die in Kapitel 4 diskutiert werden.

In Kapitel 3.1 wird die Herstellung der Ausgangskomplexe des Typs ${}^R\text{CpMX}_3$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}', \text{Cp}'', \text{Cp}'''$; $M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br}$) beschrieben und deren Charakterisierung um IR- und UV-Vis-spektroskopische Daten ergänzt. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen gelegt, da bislang kaum Dokumentationen über Cyclopentadienyllkomplexe existieren. Mithilfe der allgemeinen UV-Vis-Grundlagen wurden die Absorptionsbanden der Ausgangsverbindungen detailreich interpretiert und die Zuordnungen begründet. Die weiteren UV-Vis-spektroskopischen Charakterisierungen dieser Arbeit stützen sich auf die in Kapitel 3.1 getroffenen Festlegungen.

Da bislang keine Informationen zu Komplexen der Titangruppe mit Isopropylcyclopentadienylliganden existieren, wurde die Tauglichkeit dieser Cp-Derivate als Ligand für die Metalle der vierten Nebengruppe untersucht und die Beobachtungen in Kapitel 3.2 geschildert.

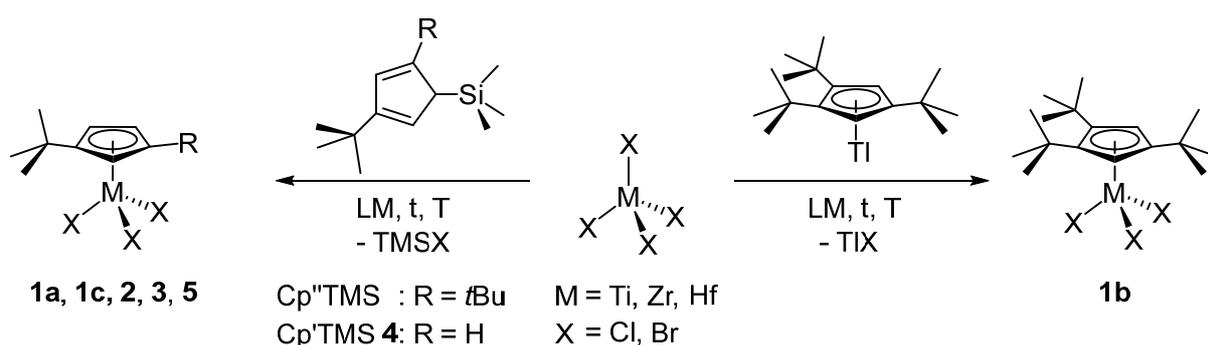
Das folgende Kapitel 3.3 beschäftigt sich übergeordnet mit Substitutionsreaktionen unter Einsatz sterisch anspruchsvoller monodentater Liganden, durchgeführt an den *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexen des Titans, Zirconiums und Hafniums. Literaturbekannte Komplexe dieser Art enthalten meist weniger anspruchsvolle Hilfsliganden wie Cp oder das sperrigere Cp^* , weshalb nur wenige Daten über entsprechende *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexe vorliegen.

Anschließend werden in Kapitel 3.4 Untersuchungen zur Reaktivitätseinschätzung von bidentaten Liganden mit unterschiedlichen Molekülgrößen beschrieben. Des Weiteren erfolgt in Kapitel 3.5 die Beschreibung von Säure-Base-Reaktionen ausgehend von dem aus eigenen Arbeiten bekannten $\text{Cp}''\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ ^[47] wobei dessen Umsatz mit monodentaten Liganden zur Einschätzung von Reaktivitäten bidentater Liganden dienen sollte. Hierbei wird auch die Herstellung und Untersuchung von $\text{Cp}''\text{MCl}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ ($M = \text{Zr, Hf}$) beschrieben. Zuletzt erfolgt in Kapitel 3.6 ein Exkurs zur Konzeptionierung und Herstellung eines "constrained geometry complex" (CGC), unter

Einbeziehung eines sperrigen Cp-Hilfsliganden. Diese Komplexart, die für eine gezielt beeinflussbare Reaktivität und Selektivität bekannt ist, wurde in Anlehnung an literaturbekannten Synthesen hergestellt und dessen Umsetzungen mit bidentaten Liganden untersucht.^[48, 49]

3.1. Darstellungen der Ausgangskomplexe Cp'MX₃, Cp''MX₃ und Cp'''MX₃ mit M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen Cp''TiBr₃ **1a** und Cp'''TiBr₃ **1b** erfolgte nach den selbst entwickelten Vorschriften der vorigen Abschlussarbeit.^[47] Die Komplexe Cp''TiCl₃ **1c**,^[50] Cp''ZrCl₃^[50] **2** und Cp''HfCl₃^[51] **3** wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt, wobei **1c** innerhalb dieser Arbeit nur als Vergleichssubstanz für die Spektroskopie der Ausgangsverbindungen **1a**, **2** und **3** diente. Die Darstellung von Cp'TiBr₃ **5** orientierte sich an den zuvor zitierten Syntheserouten. In Schema 10 sind die Synthesen der sechs genannten Ausgangsverbindungen zusammengefasst, wobei die Reaktionsbedingungen Tabelle 3 zu entnehmen sind. Die Synthese der Cp''-Komplexe **1a**, **1c**, **2** sowie **3** erfolgte unter Verwendung von Cp''TMS, welches nach der Vorschrift von *Abu-Orabi*^[52] hergestellt wurde. Das für die Darstellung von Cp'TiBr₃ **5** benötigte Cp'TMS **4** wurde analog zur Synthese von Cp''TMS hergestellt. Für die Darstellung von Cp'''TiBr₃ **1b** wurde TICp'''^[47] ausgehend von NaCp'''^[53] synthetisiert.



1a: Cp'': R = *t*Bu, M = Ti, X = Br

1b: M = Ti, X = Br

1c: Cp'': R = *t*Bu, M = Ti, X = Cl

2 : Cp'': R = *t*Bu, M = Zr, X = Cl

3 : Cp'': R = *t*Bu, M = Hf, X = Cl

5 : Cp' : R = H, M = Ti, X = Br

Schema 10: Linke Syntheseroute: Darstellung von Cp''TiBr₃ **1a**, Cp''TiCl₃ **1c** Cp''ZrCl₃ **2**, Cp''HfCl₃ **3** und Cp'TiBr₃ **5**. Rechte Syntheseroute: Darstellung von Cp'''TiBr₃ **1b**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen des Typs: Cp'MX₃, Cp''MX₃ und Cp'''MX₃ mit M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br.

Darstellung von Cp'MX₃ und Cp''MX₃ (Schema 10, linke Syntheseroute).

Produkt	M	X	R	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
1a ^[47]	Ti	Br	<i>t</i> Bu	Toluol	46	80	90
1c ^[50]	Ti	Cl	<i>t</i> Bu	Toluol	24	0→RT	95
2 ^[50]	Zr	Cl	<i>t</i> Bu	Toluol	46	80	76
3 ^[51]	Hf	Cl	<i>t</i> Bu	Toluol	24	0→100	29
5	Ti	Br	H	Toluol	70	80	79

Darstellung von Cp'''MX₃ (Schema 10, rechte Syntheseroute).

Produkt	M	X	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
1b ^[47]	Ti	Br	Toluol	48	80	77

Die Synthesen dieser Arbeiten wurden schwerpunktmäßig unter Verwendung der Cp''-Komplexe durchgeführt, da die Herstellung der Ligandvorstufe Cp''TMS im Vergleich zu NaCp''' schneller und in höheren Ausbeuten möglich ist. Die Herstellung des benötigten Cp''TMS-Liganden erfolgt in sieben Tagen mit bis zu 72 % Ausbeute. Für die Herstellung von Cp'''ZrCl₃ und Cp'''HfCl₃ wird LiCp''' benötigt,^[53] dessen Synthese zehn Tage benötigt und maximal 51 % Ausbeute ergibt. Für das bereits in der vorigen Abschlussarbeit untersuchte Cp'''TiBr₃ **1b** wurde eine Ausnahme gemacht, das jedoch lediglich für ausgewählte Synthesen eingesetzt wurde. Die Herstellung von dem hierfür benötigten TiCp''' erfordert 14 Tage und liefert nur eine mäßige Ausbeute von 28 %.^[47]

In Tabelle 3 sind die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der in Schema 10 gezeigten Komplexe zusammengefasst. Für die Cp''-Komplexe **1a**, **1c**, **2** und **3** wurde das entsprechende Metallhalogenid des Typs MX₄ (M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br) in Toluol vorgelegt und anschließend mit Cp''TMS versetzt. Die Toluollösung muss zur Synthese von **1c** und **3** vor der Zugabe des Silylcyclopentadiens auf Eisbadtemperatur gekühlt werden. Die Zugabe von Cp'TMS **4** zur Herstellung von Cp'TiBr₃ **5** erfolgte ebenfalls in Toluol, jedoch bei Raumtemperatur. Nach der Zugabe des TMS-funktionalisierten Cp-Derivates, wurden die Lösungen zur Herstellung von **1a**, **2** und **5** für mindestens zwei Tage bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsführung zur Herstellung von Cp''TiCl₃ **1c** erfolgte über einen Tag bei Raumtemperatur und von Cp''HfCl₃ **3** über einen Tag bei 100 °C. Zur Darstellung von Cp'''TiBr₃ **1b** wurde TiBr₄

in Toluol vorgelegt, anschließend TICp''' zugegeben und das Reaktionsgemisch für mindestens zwei Tage bei 80 °C gerührt. Entscheidend für alle sechs Synthesen ist, dass kein Tetrahydrofuran verwendet werden darf. Hierbei ist literaturbekannt, dass die Metallhalogenide MX₄ der vierten Nebengruppe im Kontakt mit THF im Zuge einer exothermen Reaktion zu MX₄(THF)₂ reagieren,^[54] welches nicht mehr zum gewünschten ^RCp-Komplex umgesetzt werden kann.

Zur Aufreinigung der öligen Rohprodukte Cp''TiBr₃ **1a**, Cp''TiCl₃ **1c** und Cp'TiBr₃ **5** ist mehrmaliges Waschen mit kaltem Pentan ausreichend, wohingegen Cp''ZrCl₃ **2** aus einer gesättigten Toluollösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert werden muss. Die Reaktionslösung von Cp''HfCl₃ **3** musste mittels eines Glasfaserfilters (Porendurchmesser = 2.7 µm) filtriert werden, da entsprechend der Literatur ein unlöslicher Feststoff gebildet wird.^[51] Die Art des Feststoffes sowie der Entstehungsgrund bleiben hierbei unklar. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt **3** aus einem 1 : 1 Toluol-/Pentangemisch in der Kälte (-30 °C) kristallisiert. Die Aufreinigung von Cp'''TiBr₃ **1b** erfolgte mittels Pentanextraktion und nach Entfernen des Lösungsmittels durch Waschen mit wenig kaltem Pentan. Im Zuge dieser Umsetzungen konnten die nachstehend angegebenen Ausbeuten erzielt werden: Cp''TiBr₃ **1a** mit 90 %, Cp'''TiBr₃ **1b** mit 77 %, Cp''TiCl₃ **1c** mit 95 %, Cp''ZrCl₃ **2** mit 76 %, Cp''HfCl₃ **3** mit 29 % und Cp'TiBr₃ **5** mit 79 %. Im Vergleich zur Literatur weicht die Ausbeute von Cp''ZrCl₃ **2** um 13 % ab (Lit.: 90 %)^[50] und die Ausbeute von Cp''HfCl₃ **3** um 45 % stärker ab (Lit.: 74 %),^[51] was nicht weiter erklärt werden kann. Die Ausbeute von Cp''TiBr₃ **1a** konnte im Vergleich zu den eigenen vorigen Arbeiten um 4 % gesteigert werden.

Die Analysenreinheit der Ausgangsverbindungen **1a**, **1b**, **1c**, **2**, **3** und **5** konnte mittels elementaranalytischer Untersuchungen bestätigt werden und ist Tabelle 4 zu entnehmen. In Abbildung 3 sind Fotografien der Ausgangskomplexe zusammengestellt. Cp''TiBr₃ **1a** erscheint in kristalliner Form in einer charakteristisch rubinroten Farbe. Cp'''TiBr₃ **1b** zeigt sich stets in einem karminroten Farbton und bildet im Zuge der Kristallisation ähnlich wie Cp'TiBr₃ **5** nadelförmige Kristalle aus. **5** erscheint als Pulver rostbraun und zeigt im kristallinen Zustand einen braunroten Farbton. Die Kristalle von Cp''ZrCl₃ **2** sind im reinen Zustand gelb- bis beigefarben, wohingegen die Kristalle von Cp''HfCl₃ **3** hellbraun bis farblos erscheinen. Die

Cp^h-Komplexe **1a**, **2** sowie **3** zeigen sich in Form von tetragonalen Kristallen. Für die Komplexe konnten die folgend notierten Schmelzbereiche beobachtet werden: Cp^hTiBr₃ **1a** mit dem Höchstwert von 153-154 °C,^[47] Cp^hTiBr₃ **1b** mit 151-152 °C,^[47] Cp^hTiCl₃ **1c** mit 136-138 °C, Cp^hZrCl₃ **2** mit 129-131 °C, Cp^hHfCl₃ **3** mit 124-126 °C und Cp^lTiBr₃ **5** mit dem vergleichbar niedrigsten Schmelzbereich von 90-92 °C.

Tabelle 4: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **1a**, **1b**, **1c**, **2**, **3** und **5**.

C₁₃H₂₁TiBr₃^[47] 1a 464.88 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	C₁₇H₂₉TiBr₃^[47] 1b 521.00 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	33.59	4.55	Theoriewerte	39.19	5.61
Messwerte	33.53	4.44	Messwerte	39.14	5.63
C₁₃H₂₁TiCl₃ 1c 331.53 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	C₁₃H₂₁ZrCl₃ 2 374.89 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	47.10	6.38	Theoriewerte	41.65	5.65
Messwerte	47.35	6.55	Messwerte	41.68	5.56
C₁₃H₂₁HfCl₃ 3 462.15 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	C₉H₁₃TiBr₃ 5 408.78 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	33.79	4.58	Theoriewerte	26.44	3.21
Messwerte	33.74	4.48	Messwerte	26.67	3.18



Abbildung 3: Fotografien der Produkte des Typs ^RCpMX₃. Erste Reihe von links nach rechts: Cp^hTiBr₃ **1a**, Cp^hTiBr₃ **1b** und Cp^lTiBr₃ **5** in mikrokristalliner Form. Zweite Reihe von links nach rechts: Cp^hTiBr₃ **1a**, Cp^hZrCl₃ **2**, Cp^hHfCl₃ **3**, Cp^hTiBr₃ **1b** und Cp^lTiBr₃ **5** in kristalliner Form.

Die ¹H-Kernresonanzen der Ausgangskomplexe Cp^{''}TiBr₃ **1a**, Cp^{'''}TiBr₃ **1b**, Cp^{''}ZrCl₃ **2**, Cp^{''}HfCl₃ **3**, und Cp^{''}TiBr₃ **5** sind in Tabelle 5 zusammengetragen. Die ¹H-NMR-Daten des literaturbekannten Komplexes Cp^{''}TiCl₃ **1c**^[50] wurden aufgrund des gleichen Substitutionsmusters wie Cp^{''}ZrCl₃ **2** und Cp^{''}HfCl₃ **3** für einen direkten Vergleich ebenfalls in Tabelle 5 notiert. Schema 11 dient zur Veranschaulichung der Atomnummerierung der Komplexe, die zur Resonanzzuordnung der Cp[']-, Cp^{''}- sowie Cp^{'''}-Liganden angewendet wurde.

Tabelle 5: ¹H-Kernresonanzen der Komplexe Cp^{''}TiBr₃^[47] **1a**, Cp^{'''}TiBr₃^[47] **1b**, Cp^{''}TiCl₃^[50] **1c**, Cp^{''}ZrCl₃^[50] **2**, Cp^{''}HfCl₃^[51] **3** und Cp^{''}TiBr₃ **5** (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆).

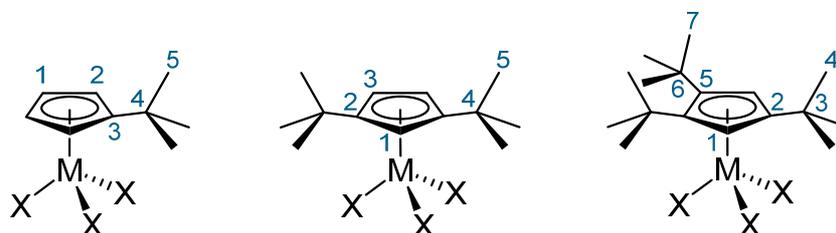
1a , ^[47] δ _H [ppm]	Mult. (J _{HH})	Zuordnung	1b , ^[47] δ _H [ppm]	Mult.	Zuordnung
6.76	t (2.4 Hz) ^a	1H, H-1	7.10	s	2H, H-1
6.33	d (2.4 Hz) ^b	2H, H-3	1.34	s	18H, H-7
1.12	s	18H, H-5	1.17	s	9H, H-4

1c , ^[50] δ _H [ppm]	Mult. (J _{HH})	Zuordnung	2 , ^[50] δ _H [ppm]	Mult. (J _{HH})	Zuordnung
6.64	t (2.5 Hz) ^a	1H, H-1	6.40	t (2.5 Hz) ^a	1H, H-1
6.22	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3	5.99	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3
1.12	s	18H, H-5	1.12	s	18H, H-5

3 , ^[51] δ _H [ppm]	Mult. (J _{HH})	Zuordnung	5 , δ _H [ppm]	Mult.	Zuordnung
6.34	t (2.7 Hz) ^a	1H, H-1	6.36-6.35	m	2H, H-2
5.89	d (2.7 Hz) ^b	2H, H-3	6.10-6.08	m	2H, H-1
1.13	s	18H, H-5	1.02	s	9H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über ⁴J_{HH}-Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über ³J_{HH}-Kopplungen bestimmt.



Schema 11: Atomnummerierung der Komplexe des Typs Cp[']MX₃, Cp^{''}MX₃ und Cp^{'''}MX₃ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

An dieser Stelle wird einmalig das Resonanzverhalten der Cyclopentadienylliganden detailliert beschrieben und in den nachfolgenden Diskussionen nur bei besonderen Abweichungen erwähnt. Für das aromatische Grundgerüst des Cp[']-Liganden sind zwei

Multiplettaufspaltungen im Bereich von 6.36-6.35 ppm und 6.10-6.08 ppm detektierbar. Diese spiegeln mit jeweils zwei Protonen die Resonanz der chemisch äquivalenten Ringprotonen **H-2** und **H-1** wider. Das aromatische Grundgerüst des Cp''-Liganden ist für die Komplexe durch ein Triplett im Bereich von 6.76-6.34 ppm für das Ringproton **H-1** sowie ein Dublett für die zwei chemisch äquivalente Ringprotonen **H-3** im Bereich von 6.33-5.89 ppm zu charakterisieren. Für die zwei Ringprotonen **H-1** des Cp'''-Liganden wird ein Singulettsignal bei 7.10 ppm beobachtet. Im aliphatischen Bereich ergibt sich für die *tert*-Butylgruppen der Cp-Derivate die folgende Signalanzahl (in Form von Singulett) mit den jeweiligen angegebenen Protonenwerten: für den Cp'-Liganden mit einem Signal für die neun Protonen **H-5** bei 1.02 ppm, für den Cp''-Liganden mit einem Signal für die 18 Protonen **H-5** im Bereich von 1.12-1.13 ppm und für den Cp'''-Liganden mit zwei Singulettsignalen mit den neun Protonen **H-4** bei 1.17 ppm sowie den 18 Protonen **H-7** bei 1.34 ppm.

Anhand der in Tabelle 5 aufgelisteten chemischen Verschiebungen der Ausgangskomplexe können Trends in Bezug auf die Übergangsmetallart sowie der Anzahl der Alkylsubstituenten des Cp-Liganden beobachtet werden. Unter Vergleich der Titankomplexe Cp'TiBr₃ **5**, Cp''TiBr₃ **1a**, sowie Cp'''TiBr₃ **1b** ist mit zunehmender Substituentenzahl am Cp-Liganden eine stärkere Tieffeldverschiebung der aromatischen Ringprotonen erkennbar. Unter Vergleich von Cp''ZrCl₃ **2** und Cp''HfCl₃ **3** mit dem literaturbekannten Komplex Cp''TiCl₃ **1c** ist eine Hochfeldverschiebung mit steigender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle zu beobachten. Hierbei unterscheiden sich die beobachteten Resonanzen des Titankomplexes **1c** stärker von den Signalen des Zirconiumkomplexes **2**, wohingegen der Hafniumkomplex **3** nur noch geringfügige Unterschiede zum Zirconiumanalogon aufzeigt. Der geringere Unterschied zwischen dem Zirconium- und dem Hafniumkomplex ist durch die Lanthanoidenkontraktion zu erklären, die nahezu identische Ionenradien verursacht und somit ähnliche chemische Eigenschaften der beiden Übergangsmetalle bewirkt.^[4]

Die UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen zeigten Korrelationen auf, die Abhängigkeiten der Bandenlagen und Intensitäten vom Substitutionsmuster am Cp-Liganden sowie der Übergangsmetallart verdeutlichten. Hierzu werden einleitend Erklärungen zur Bandeninterpretation formuliert, da aufgrund unzureichend vorhandener Literatur für Cp-Komplexe die Interpretation der UV-Vis-spektroskopisch

ermittelten Daten eine große Herausforderung war. Tabelle 6 fasst die wenigen Literaturangaben zusammen, welche UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen in Bezug auf Cyclopentadien beziehungsweise Cp-Komplexe beinhalten.

Tabelle 6: Veranschaulichung der literaturbekannten UV-Vis-Charakterisierungen für HCp und Cp-Titankomplexe.

Autor (Jahr)	Verbindung	LM	c [mol·L ⁻¹]	λ _{max} [nm]	ε _M [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Zuordnung
Pickett ^[55] (1941)	HCp	HCp-Dampf	–	231	–	–
Powell ^[56] (1948)	HCp/ HCpMe	Isooctan	–	240	(3.25·10 ³) ^a	–
Mach ^[57] (1987)	CpTiCl ₃	Benzol	1·10 ⁻²	392	2-3·10 ³	CT
	Cp*TiCl ₃	Benzol	1·10 ⁻²	438	2-3·10 ³	CT
Coutts ^[41] (1971)	CpTiBr ₂ (THF)	THF	–	400	(60-150) ^b	CT
Kim ^[58] (1997)	CpTiCl ₃	Toluol	–	400	–	π→π*
Loukova ^[59] (2000)	Cp ₂ TiCl ₃	Toluol	–	390 514	–	CT

^a die ursprüngliche Angabe erfolgte in den Einheiten [L·g⁻¹·cm⁻¹] und wurde umgerechnet.

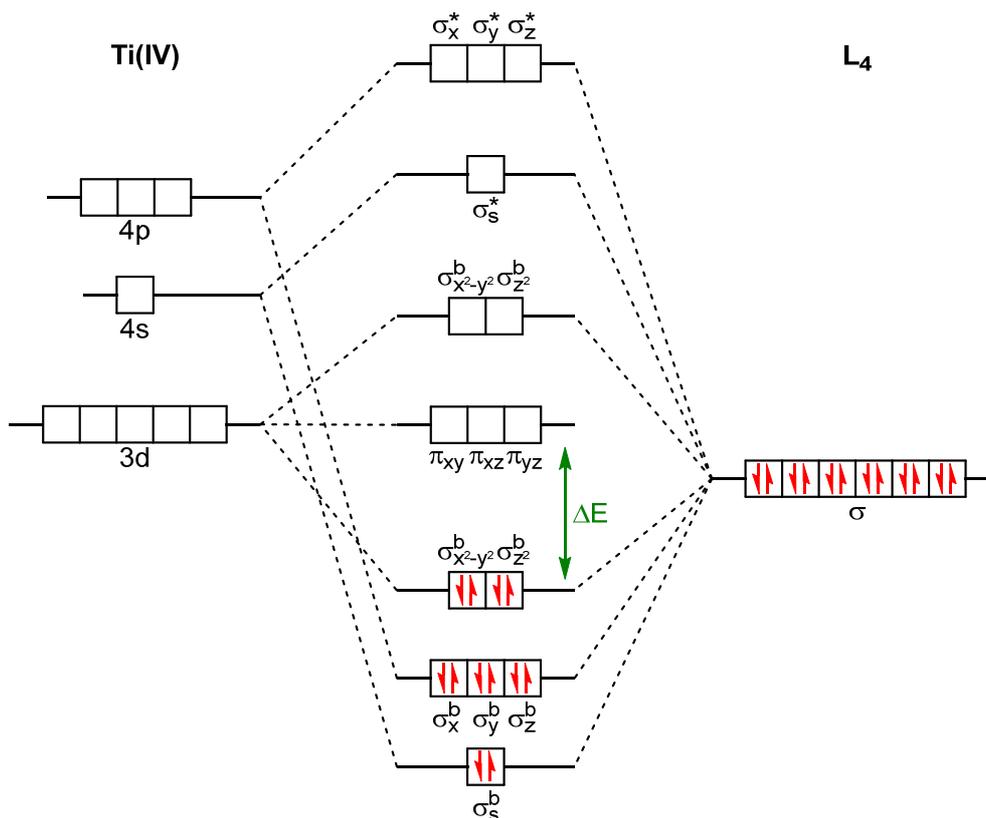
^b die Angabe von ε_M erfolgte in willkürlichen Einheiten.

In den meisten Literaturquellen war weder die Angabe einer Konzentration der Lösung noch eines genauen molaren Extinktionskoeffizienten zugänglich, was eine Orientierung erschwerte. *Pickett* untersuchte HCp im gasförmigen Zustand, wohingegen *Powell* dieses als Gemisch mit Methylcyclopentadien in Isooctan untersuchte. Die angegebenen Banden der zwei Autoren erscheinen für HCp bei 231 nm^[55] und 240 nm,^[56] ohne näher die Übergangsart zu nennen. *Mach* untersuchte 1987 den Einfluss von Methylsubstituenten der Komplexart ^RCpTiCl₃, wobei die beobachteten Banden als Charge-Transfer-Übergänge kategorisiert wurden. Für CpTiCl₃ konnte in Benzol ein Absorptionsmaximum bei 392 nm und für Cp*TiCl₃ bei 438 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von 2-3·10² L·mol⁻¹·cm⁻¹ ermittelt werden.^[57] *Coutts et al.* beobachteten für CpTiBr₂(THF) gelöst in THF ein Absorptionsmaximum bei 400 nm, das als Charge-Transfer-Übergang interpretiert wurde.^[41] Darüber hinaus existieren Literaturstellen, welche die Bande von CpTiCl₃ bei ca. 400 nm einem π→π*-Übergang zuordnen, wie durch *Kim*^[58] veranschaulicht. Abschließend wird die Veröffentlichung von *Loukova* genannt, die für Cp₂TiCl₂ zwei Charge-Transfer-Banden bei 390 sowie 514 nm notierte.^[59]

Um nun eine Zuordnung treffen zu können, müssen zunächst die existierenden Übergangsarten genauer betrachtet werden. Zusammengefasst sind drei elektronische Übergangsarten möglich: ligandinterne Übergänge, Charge-Transfer-Übergänge und $d \rightarrow d$ -Übergänge. Die ligandinternen Übergänge sind meist auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zurückzuführen.^[60] Dies trifft für Cp-Derivate zu, da diese Chromophore in Form von Doppelbindungen aufzeigen, deren Übergang als $\pi \rightarrow \pi^*$ festgelegt ist.^[61] Im Sinne der Charge-Transfer-Übergänge (kurz: CT-Übergänge) kommt für die Titangruppe in der maximalen Oxidationsstufe +IV nur ein Ligand-Metall-Charge-Transfer in Frage, da aufgrund leerer d-Orbitale keine d-Elektronen für einen Metall-Ligand-Charge-Transfer zur Verfügung stehen. Aus dem gleichen Grund sind keine $d \rightarrow d$ -Übergänge möglich.^[60]

Hieraus kann geschlossen werden, dass die Ligandenfeldaufspaltung von Komplexen der Titangruppe in der maximalen Oxidationsstufe +IV irrelevant ist und für die Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge lediglich die Differenz zwischen HOMO und LUMO einflussnehmend sein kann. Zur Veranschaulichung ist in Schema 12 ein vereinfachtes Energieniveaudiagramm für den Fall eines oktaedrischen Komplexes abgebildet, in dem ausschließlich σ -Bindungen vorliegen. An dieser Stelle wird ausdrücklich betont, dass dieses Schema nur zur sinnesgemäßen Erklärung dient und nicht auf die in dieser Arbeit diskutierten Komplexe anzuwenden ist, da die tatsächliche Koordinationsumgebung keinem Oktaeder entspricht. Zudem werden keine π -Bindungen berücksichtigt, welche mindestens in Form von π -Hinbindungen von dem Cp-Liganden^[2] und den Halogenidoliganden^[62] ausgehen müssten.

Die Komplexe der vierten Nebengruppe des Typs $\text{R}^{\text{Cp}}\text{MX}_3$ sind 12-Valenzelektronen-Komplexe, wobei der elektronische Beitrag aufgrund der maximalen Oxidationsstufe des Metallzentrums ausschließlich von den Liganden ausgeht. Grob betrachtet sollte für die hier beschriebenen Komplexe die Energiedifferenz zwischen dem besetzten ligandähnlichen Molekülorbital (HOMO, Schema 12: bindendes $\sigma_{x^2-y^2}$ - und σ_{z^2} -MO) und dem energetisch niedrigen und unbesetzten Molekülorbital mit Metallcharakter (LUMO, Schema 12: π_{xy} -, π_{xz} - und π_{xy} -MO)^[1] für die Energie (ΔE) des absorbierten Lichtes entscheidend sein und darüber hinaus die Lage der Charge-Transfer-Banden sowie deren Intensität bestimmen.^[60] Die Energieniveaus der MOs können in diesem Zusammenhang entscheidend von den ursprünglichen Energieniveaus der Atomorbitale beeinflusst werden.



Schema 12: Stark vereinfachte Darstellung des Energieniveaudiagramms eines oktaedrischen Komplexes in dem ausschließlich σ -Bindungen berücksichtigt werden. Das Schema wurde ergänzt, um zur Erklärung der eigenen Diskussion verwendet werden zu können.^[1] Die Indizes der MOs geben das beteiligte Atomorbital an. Die hochgestellten Buchstaben geben den Bindungscharakter wieder (b: bindend, *: antibindend).

Die Bestimmung der ligandinternen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Komplexe wurde durch den direkten Vergleich mit den Banden der Cp''TMS-Ligandvorstufe gestützt. Das UV-Vis-Spektrum von Cp''TMS wurde in Pentan gemessen und ist Abbildung 4 A zu entnehmen. Die Bande weist eine leichte asymmetrische Verzerrung auf, die auf eine Bandenüberlagerung zurückzuführen ist. Durch die graphische Approximation mit zwei Gauß-Verteilungen konnten zwei überlagernde Absorptionsmaxima bei 41667 cm^{-1} (240 nm) und 38760 cm^{-1} (258 nm) ermittelt werden (Abbildung 4 C). Diese zeigen molare Extinktionskoeffizienten von 1064 und $1150 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf. Aus allgemeinen UV-Vis-Tabellen kann vergleichend für das unsubstituierte Cyclopentadien ein Absorptionsmaximum bei 238 nm mit $\epsilon_M = 3400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ entnommen werden.^[61]

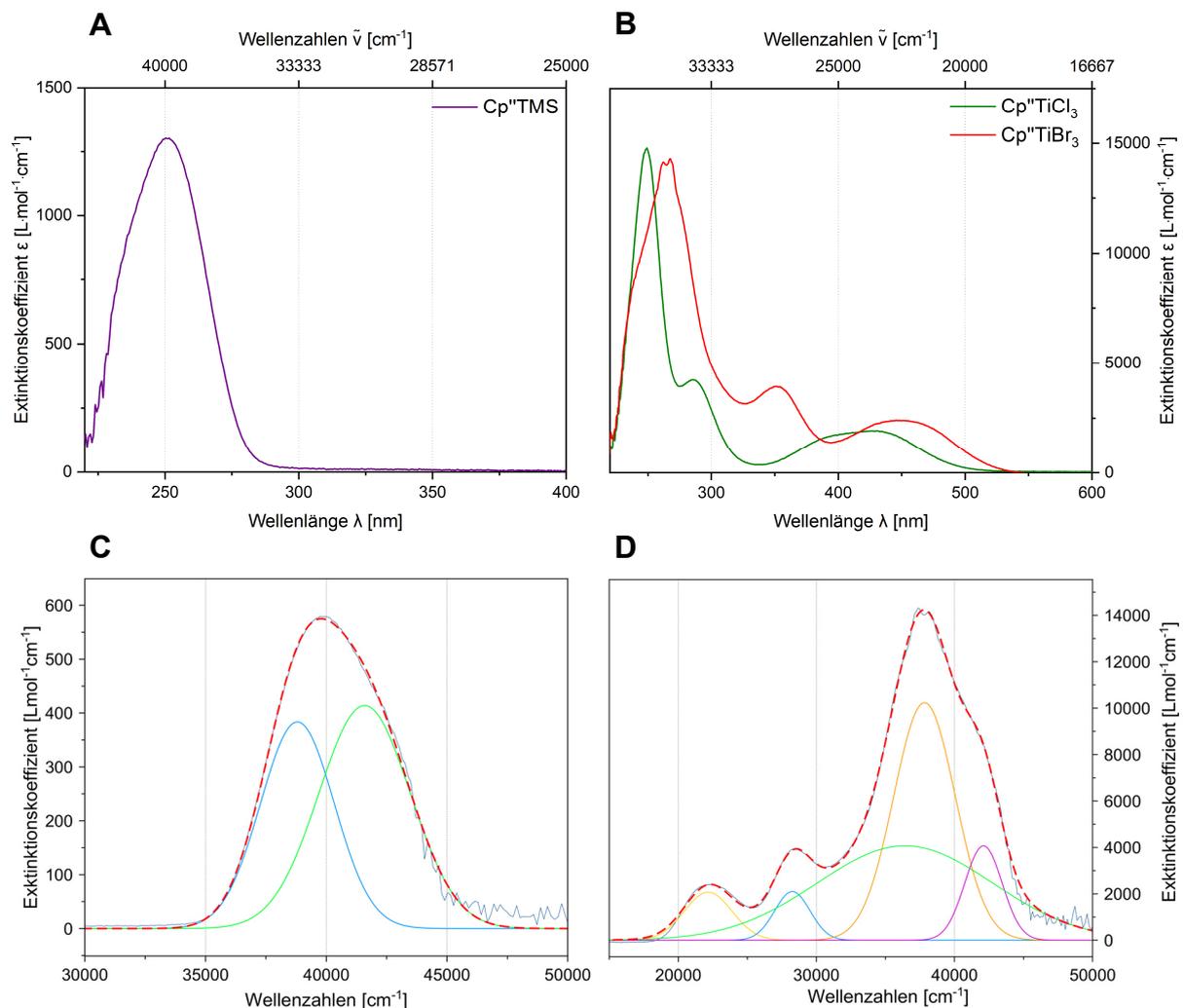


Abbildung 4: Obere Hälfte: UV-Vis-Spektren gemessen in Pentan. **A:** Cp^{II}TMS (violett), $c = 637 \mu\text{M}$. **B:** Cp^{II}TiBr₃ **1a** (rot), $c = 100 \mu\text{M}$; Cp^{II}TiCl₃ **1c** (grün), $c = 100 \mu\text{M}$. Untere Hälfte: Anpassungen der UV-Vis-Spektren gemessen in Pentan durch Approximationen mit Gauß-Verteilungen. **C:** Cp^{II}TMS: (Pentan, $637 \mu\text{M}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 240 (1064), 258 (1150)$ nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **D:** Cp^{II}TiBr₃ (Pentan, $100 \mu\text{M}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 238 (8409), 264 (14030), 275 (12190), 354 (3909), 450 (2403)$ nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Unter Vergleich der Spektren von Cp^{II}TiBr₃ **1a** und Cp^{II}TiCl₃ **1c** (Abbildung 4 B) mit dem nicht koordinierenden Cp^{II}TMS-Liganden (Abbildung 4 A) können je zwei Banden für **1a** bei 238 und 264 nm und für **1c** bei 245 und 250 nm als ligandinterne $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge charakterisiert werden. In Abbildung 4 B zeigt der Chloridokomplex **1c** im Vergleich zum Bromidokomplex **1a** eine Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges in den kurzwelligeren Bereich (hypsochromer Effekt). Diese Beobachtung könnte indirekt durch die π -Bindungsfähigkeit der Halogenidoliganden erklärt werden. Da die π -Bindungsstärke mit der spektrochemischen Reihe korreliert, wird diese als Anhaltspunkt verwendet. Starke π -Donatoren sind in der Lage starke π -Bindungen auszubilden, was eine kleine Aufspaltung zwischen dem HOMO und

LUMO zur Folge hat.^[1] Da der Bromidoligand nach der spektrochemischen Reihe als stärkerer π -Donator fungiert, ist die resultierende Aufspaltung im Vergleich mit dem Chlorderivat kleiner.^[1, 62] Die Metall–Cp-Bindung wird dem zufolge durch die Koordination von drei Chloridoliganden vergleichsweise stärker geschwächt. Die Bindungsschwächung hat zur Folge, dass mehr Elektronendichte am Cp-Liganden verbleibt, wodurch die eigenen ligandinternen MOs destabilisiert werden. Dies verursacht ligandintern eine größere Energiedifferenz zwischen dem π - und π^* -MO, weshalb ein größerer Energiebeitrag für eine Anregung erforderlich ist. Aus diesem Grund wird gemäß $E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = h \cdot c \cdot \lambda^{-1}$ Licht kürzerer Wellenlänge absorbiert.^[61]

Neben den ermittelten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen können je Komplex zwei weitere Banden beobachtet werden (Abbildung 4 B). Unter genauerer Betrachtung fällt hier ebenfalls eine Bandenasymmetrie auf, wobei durch eine graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen insgesamt fünf Banden je Komplex ermittelt werden können, wie in Abbildung 4 D anhand von Cp''TiBr₃ **1a** nachvollzogen werden kann. Diese können nach dem zuvor beschriebenen Ausschlussverfahren nur noch als Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge interpretiert werden. Diese Zuordnung wird durch den Vergleich zwischen **1a** und **1c** gestützt. Charge-Transfer-Banden werden im Allgemeinen stark von der Elektronenaffinität der koordinierenden Liganden beeinflusst, wodurch deren Intensität und Bandenlage bestimmt wird. Da Chlorido- im Vergleich zu Bromidoliganden eine höhere Elektronenaffinität aufzeigen und somit Chlor im Zuge des ablaufenden Redoxprozesses (Charge-Transfer) schwerer zu oxidieren ist, wird ein größerer Energiebeitrag benötigt und deshalb kurzwelligeres Licht absorbiert.^[60] Unter Anwendung dieser Überlegung auf Cp''TiBr₃ **1a** und Cp''TiCl₃ **1c** kann die Verschiebung der drei zusätzlich ermittelten Banden des Chloridokomplexes **1c** in den kurzwelligen Bereich (hypsochrome Verschiebung) nachvollzogen werden. Dieser größere Einfluss der Liganden auf die Bandenverschiebung im Vergleich zu den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen stützt die Zuordnung als Charge-Transfer-Banden. Die Extinktionskoeffizienten befinden sich zudem innerhalb der literaturbekannten Richtwerte von 10^3 - 10^6 L·mol⁻¹cm⁻¹,^[63] wie anhand von Tabelle 7 nachvollzogen werden kann.

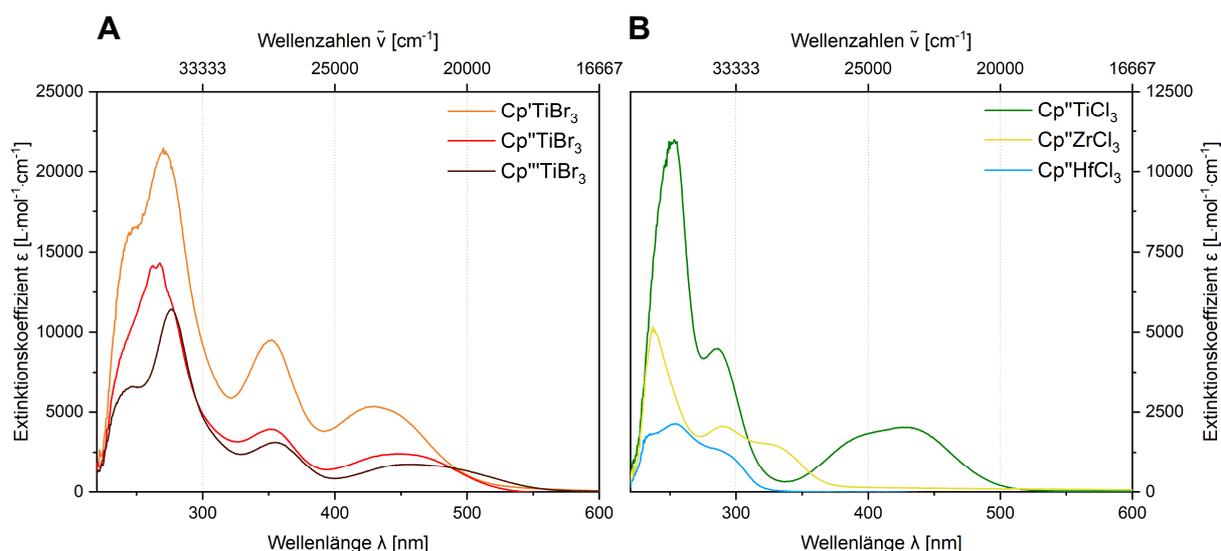


Abbildung 5: UV-Vis-Spektren der Ausgangsverbindungen gemessen in Pentan. **A:** Cp^{II}TiBr₃ **5** (orange), c = 100 μM; Cp^{II}TiBr₃ **1a** (rot), c = 100 μM; Cp^{III}TiBr₃ **1b** (braun), c = 100 μM. **B:** Cp^{II}TiCl₃ **1c** (grün), c = 200 μM; Cp^{II}ZrCl₃ **2** (gelb), c = 200 μM; Cp^{II}HfCl₃ **3** (blau), c = 200 μM.

Tabelle 7: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ε_M [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von Cp^{II}TiBr₃ **5**, Cp^{II}TiBr₃ **1a**, Cp^{III}TiBr₃ **1b**, Cp^{II}TiCl₃ **1c**, Cp^{II}ZrCl₃ **2** und Cp^{II}HfCl₃ **3**.

Produkt	5	1a	1b	1c	2	3
c [μM]	50	100	100	100	200	200
Übergang	λ _{max} (ε _M) [nm (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]					
π→π*	244 (16521)	238 (8409)	247 (6580)	245 (13830)	236 (5051)	237 (1806)
π→π*	272 (22054)	264 (14030)	277 (11415)	250 (14572)	246 (4137)	248 (2052)
CT	299 (9189)	275 (12190)	302 (4397)	288 (4192)	286 (2026)	256 (2106)
CT	352 (7989)	354 (3909)	356 (3106)	403 (1771)	316 (1548)	271 (1591)
CT	431 (5177)	450 (2403)	459 (1734)	444 (1734)	337 (1330)	295 (1166)

In Abbildung 5 sind die UV-Vis-Spektren der Ausgangskomplexe Cp^{II}TiBr₃ **1a**, Cp^{III}TiBr₃ **1b**, Cp^{II}TiCl₃ **1c**, Cp^{II}ZrCl₃ **2**, Cp^{II}HfCl₃ **3**, und Cp^{II}TiBr₃ **5** zusammengefasst und die entsprechenden Absorptionsmaxima sowie Extinktionskoeffizienten in Tabelle 7 notiert. Die Bestimmung der Absorptionsmaxima erfolgte für alle Komplexe dieser Arbeit unter Zuhilfenahme der graphischen Approximation mit

Gauß-Verteilungen. Die Resultate der Anpassungen können dem Anhang entnommen werden (Seite 284-300).

In Bezug auf Abbildung 5 A ist zu erwähnen, dass die Spektren von **1a**, **1b**, sowie **5** entgegen der Tabellenwerte bei gleicher Konzentration gezeigt werden, um diese unter gleichen Bedingungen gegenüberstellen zu können. Streng genommen ist die beobachtete Absorbanz für Cp'TiBr₃ **5** in Abbildung 5 A mit einem Wert von 2.2 bei einer Konzentration von $c = 100 \mu\text{M}$ Konzentration zu hoch. Grundsätzlich wurde bei den Messungen darauf geachtet, dass die Absorbanz unterhalb eines Wertes von maximal 1.5 liegt. Bei diesem Wert erfolgt nach dem Gesetz von *Lambert* und *Beer* $A = \log_{10}(I_0 \cdot I^{-1}) = \varepsilon \cdot c \cdot d^{[64]}$ eine 97 %-ige Absorption des eingestrahlt Lichtes, weshalb dementsprechend nur noch 3 % des Lichtes die Probenlösung passieren. Zu hohe Absorbanzwerte können eine Verfälschung der Extinktionskoeffizienten verursachen. Aus diesem Grund sind in Tabelle 7 die Absorptionsmaxima von Komplex **5** bei einer Konzentration von $c = 50 \mu\text{M}$ notiert (Absorbanz = 1.11), um möglichst repräsentative molare Extinktionskoeffizienten wiedergeben zu können. Im Übrigen bleibt die Lage der Absorptionsmaxima λ_{max} nach eigenen Beobachtungen bei unterschiedlichen Konzentrationen im Wesentlichen unverändert.

Anhand von Abbildung 5 A kann mit zunehmender Substituentenzahl des Cyclopentadienylliganden eine Intensitätsverringerng (hypochrome Verschiebung) beobachtet werden. Dies könnte in Bezug auf die CT-Übergänge durch die Stärkung der Cp–Metall-Bindung erklärt werden. Mit jeder weiteren am Cp-Ring vorhandenen *tert*-Butylgruppe wird der induktive Effekt in Richtung des Cp-Grundgerüsts erhöht, wodurch die σ - und π -Bindung zwischen dem Cp-Liganden und dem Metallzentrum gestärkt wird. Die erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum verringert dessen Lewis-sauren Charakter, wodurch das Bestreben sinkt im Zuge eines Ligand-Metall-Charge-Transfer-Prozesses über Redoxreaktion ein Elektron von den Halogenidoliganden aufzunehmen. Somit nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit im Zuge des Charge-Transfer-Überganges ab und die Intensität sinkt.^[60]

Unter Vergleich der CT-Übergänge zwischen Cp'TiBr₃ **5**, Cp''TiBr₃ **1a** und Cp'''TiBr₃ **1b** ist zudem eine schwache Verschiebung in den längerwelligen Bereich (bathochrome Verschiebung) mit zunehmender Anzahl der *tert*-Butylsubstituenten am Cp-Grundgerüst erkennbar. *Mach* untersuchte den Zusammenhang zwischen dem Substituenteneffekt von Methylgruppen auf das Cyclopentadienylgrundgerüst (mit H_{5-n}RⁿCpTiCl₃; R = Me, n = 1,2,3,4,5) und beobachtete ebenfalls mit zunehmender

Anzahl von Alkylgruppen am Cp-Liganden einen stärker ausgeprägten bathochromen Effekt.^[57] Vergleichbar zum Trans-Einfluss^[65] hat die Stärkung der Cp–Metall-Bindung zwangsläufig eine Schwächung der Metall–Halogenido-Bindungen zur Folge. Die Anregung innerhalb einer schwachen Bindung erfordert weniger Energie, weshalb die zunehmende bathochrome Verschiebung der CT-Banden nachvollziehbar ist.

Abbildung 5 B zeigt die UV-Vis-Spektren von Cp⁰TiCl₃ **1c**, Cp⁰ZrCl₃ **2** und Cp⁰HfCl₃ **3** bei gleicher Konzentration (c = 200 µM). Der Vergleich zeigt eine Intensitätsabnahme mit steigender Hauptquantenzahl der d-Orbitale der Übergangsmetalle. Dieser Unterschied ist beim Vergleich des Titankomplexes mit dem Zirconiumkomplex stark ausgeprägt. Zwischen dem Zirconium- und Hafniumkomplex sind deutlich geringere Unterschiede erkennbar, was durch die ähnlichen Eigenschaften zu erklären ist, welche durch die Lanthanoidenkontraktion hervorgerufen werden.^[4] Wie bereits erklärt, sollten die Charge-Transfer-Übergänge des Komplextyps ^RCpMX₃ in der maximalen Oxidationsstufe durch die Energiedifferenz zwischen dem ligandähnlichen HOMO und dem LUMO mit Metallcharakter bestimmt werden,^[1] deren Energieniveaus durch die relativen Energien der Atomorbitale beeinflusst werden. Mit steigender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle steigen die relativen Atomorbitalenergien in der Reihenfolge 3d < 4d < 5d^[62] und hierdurch die Energie des metallähnlichen LUMOs. Die verursachte größere Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO hat eine geringere Übergangswahrscheinlichkeit zur Folge, was an der schwächeren Intensität ersichtlich ist. Dies erfordert mehr Energie für einen CT-Übergang, was sich durch hypsochrome Effekte äußert (Absorption des kurzwelligeren energiereichen Lichtes). Beide Effekte können anhand der in Tabelle 7 zusammengefassten Daten nachvollzogen werden.

Der Einfluss der Lanthanoidenkontraktion wird anhand der Bindungslängen des Komplextyps Cp⁰MCl₃ (M = Ti, Zr, Hf) deutlich, die in Tabelle 8 zusammengefasst sind. Die Metall–Halogenido-Bindungslängen steigen in der Reihenfolge Ti < Hf < Zr. Dieses Verhalten spiegelt sich ebenso in den Metallradien der Titangruppe wider, die folgend beispielhaft für die Koordinationszahl sechs in der Oxidationsstufe +IV aufgelistet werden: für Titan mit r = 0.56 Å, für Hafnium mit r = 0.85 Å und für Zirconium mit r = 0.86 Å.^[2] Die hiermit korrelierenden kürzeren Metall–Halogenido-Bindungen von Cp⁰HfCl₃ **3** (gemittelt: 2.3479 Å) gegenüber Cp⁰ZrCl₃ **2** (gemittelt: 2.3683 Å)

stehen in Einklang mit dem UV-Vis-spektroskopisch beobachteten hypsochromen Effekt des Hafniumkomplexes **3** gegenüber dem Zirconiumkomplex **2** (Tabelle 7).

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von Cp^{''}TiCl₃ **1c**, Cp^{''}ZrCl₃ **2** und Cp^{''}HfCl₃ **3**.^[66]

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp ^{''} TiCl ₃ 1c ^[66]	Cp ^{''} ZrCl ₃ 2 ^[66]	Cp ^{''} HfCl ₃ 3 ^[66]
M–Cp _{cent}	2.021	2.174	2.153
M–Cl1	2.2401(5)	2.3673(11)	2.3489(10)
M–Cl2	2.2408(5)	2.3703(12)	2.3495(11)
M–Cl3	2.2421(5)	2.3672(12)	2.3453(11)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	Cp ^{''} TiCl ₃ 1c ^[66]	Cp ^{''} ZrCl ₃ 2 ^[66]	Cp ^{''} HfCl ₃ 3 ^[66]
Cl1–M–Cl2	103.41(2)	102.53(4)	101.87(4)
Cl1–M–Cl3	101.81(2)	104.77(5)	103.70(5)
Cl2–M–Cl3	100.48(2)	101.01(5)	100.47(5)

Aus Tabelle 9 können die detektierten Schwingungsbanden der Komplexe Cp^{''}TiBr₃ **1a**, Cp^{'''}TiBr₃ **1b**, Cp^{''}ZrCl₃ **2**, Cp^{''}HfCl₃ **3** und Cp^{''}TiBr₃ **5** entnommen werden. Die Schwingungscharakterisierungen erfolgen für die Cp-Derivate innerhalb dieser Arbeit an folgender Stelle einmalig detaillierter. In den folgenden Diskussionen werden somit nur noch hinzukommende relevante Schwingungsbanden genannt, die zur weiterführenden Charakterisierung beitragen. Die Ergebnisse aller aufgenommenen IR-Spektren sind mit Ausnahme der hier gezeigten Ausgangskomplexe dem experimentellen Teil dieser Arbeit zu entnehmen. Grundlegend wurde die Interpretation der beobachteten Schwingungen des Cp-Liganden an den IR-spektroskopischen Untersuchungen durch *Fritz*^[67] orientiert, welche die Charakterisierung des metallierten Cyclopentadienidliganden mit Alkalimetallen umfassen. Des Weiteren wurden die Zuordnungen durch allgemeine Schwingungstabellen^[61, 68] und Korrelationsdiagramme^[69] spezifiziert, wobei alle Zuordnungen nur als Vorschläge zu interpretieren sind. Unter Betrachtung eines Korrelationsdiagrammes verschiedener funktioneller Gruppen wird klar, dass die eindeutige Zuordnung nicht ohne Weiteres möglich ist und für eine Bande häufig mehrere Schwingungstypen in Frage kommen.

Einleitend ist zu erwähnen, dass alle Spektren verbreiterte assoziierte O–H-Valenzschwingungsbanden^[68] aufweisen, obwohl alle synthetischen Methoden

unter Inertgasatmosphäre erfolgten. Die Probenvorbereitung konnte zwar vollständig unter Ausschluss von Luftsauerstoff sowie -feuchtigkeit mit vorgetrocknetem KBr durchgeführt werden, jedoch wird die Probe beim Einsetzen in den Probenhalter sowie beim Durchführen der Messung für wenige Sekunden der Umgebungsluft ausgesetzt. Dieses geringe Zeitfenster reicht aus, um Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche des KBr-Presslings zu adsorbieren, wobei die im Inneren verpresste Substanz für längere Zeit intakt bleibt und eine repräsentative Messung gewährleistet.

Tabelle 9: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp'TiBr₃ **5**, Cp''TiBr₃ **1a**,^[47] Cp'''TiBr₃ **1b**,^[47] Cp''ZrCl₃ **2** und Cp''HfCl₃ **3** gemessen in KBr.

Zuordnung der Schwingungen ^[61, 68, 69]	5	1a ^[47]	1b ^[47]	2	3
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]				
=C–H-Valenzschwingung des aromatischen Cp-Ringes 3100-3000 cm ⁻¹ (m-w)	3023 (w)	3011 (w) 3087 (m)	3114 (w)	3107 (m) 3091 (m)	3109 (w) 3092 (m)
C–H-Valenzschwingung der aliphatischen tBu-Gruppen 2960-2870 cm ⁻¹ (s-m)	2954 (s) 2925 (m) 2903 (m)	2966 (s) 2905 (m) 2871 (m)	2967 (s) 2906 (m) 2873 (m)	2970 (s) 2908 (m) 2874 (m)	2969 (s) 2908 (m) 2874 (m)
C=C-Valenzschwingung des aromatischen Cp-Ringes 1675-1630 cm ⁻¹ (m) 1500-1480 cm ⁻¹ (m)	1634 (w) 1487 (w)	1637 (w) 1491 (m)	1634 (w) 1486 (m)	1661 (w) 1493 (m)	1660 (w) 1492 (m)
C–H-Deformationsschwingung der aliphatischen tBu-Gruppen 1470-1400 cm ⁻¹ (s-m) 1390-1370 cm ⁻¹ (s)	1458 (w) 1388 (m) 1363 (w)	1463 (m) 1370 (m)	1461 (m) 1404 (m) 1364 (m)	1465 (m) 1372 (m)	1466 (m) 1372 (m)
C–C-Valenzschwingungen der tBu-Gruppen 1240-1170 cm ⁻¹ (m) 950-860 cm ⁻¹ (w)	1257 (m) 1211 (m) 1187 (s) 1114 (m) 889 (s)	1249 (m) 1171 (m) 891 (m)	1243 (m) 1220 (w) 1173 (w) 890 (m)	1251 (s) 1200 (w) 1171 (m) 873 (s)	1251 (s) 1200 (w) 1170 (m) 829 (s)
Banden ohne genaue Zuordnung ^a	1046 (w) 1027 (w) 840 (s)	1063 (m) 1025 (w) 846 (m) 730 (m)	1023 (w)	1061 (m) 830 (s)	1061 (m) 874 (s)
C-H-Deformationsschwingung (out of plane) 810-750 cm ⁻¹ (s) ^b 710-690 cm ⁻¹ (s) ^b	792 (m) 745 (m) 692 (w)	665 (w)	812 (m) 668 (w)	669 (m)	687 (w) 668 (w)

^a Diese Bande könnte auch einer C–C-Valenzschwingung oder einer C–H-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

^b Diese Bereiche wurden an den Banden des 1,3-disubstituierten Benzols orientiert und können Abweichen.

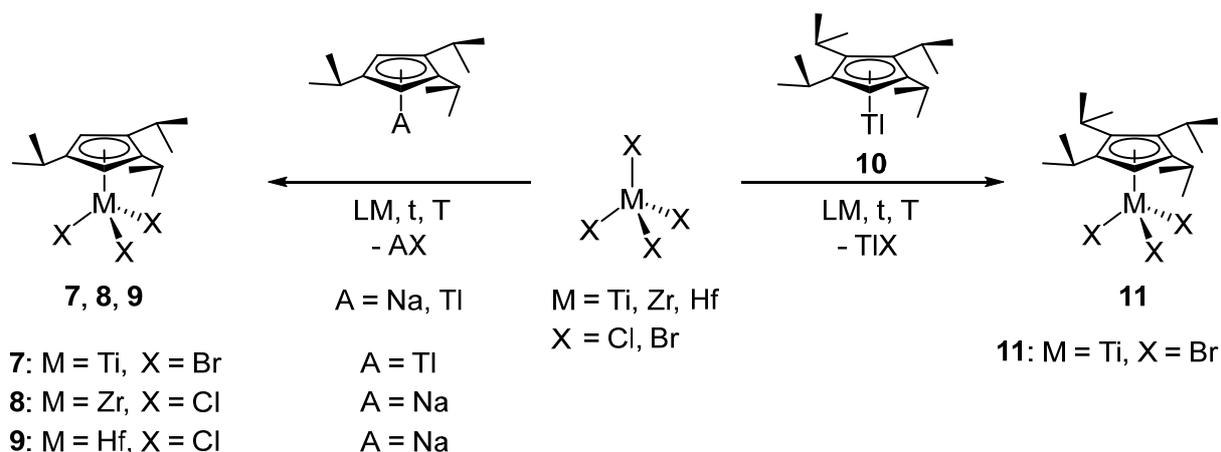
Unter Vergleich der Werte in Tabelle 9 sind die nahezu identischen Schwingungsbanden von Cp^iZrCl_3 **2** sowie Cp^iHfCl_3 **3** besonders auffällig, welche durch die ähnlichen Eigenschaften verursacht durch die Lanthanoidenkontraktion^[4] zu begründen sind. Die Gegenüberstellung der Titankomplexe Cp^iTiBr_3 **5**, Cp^iTiBr_3 **1a** und Cp^iTiBr_3 **1b** zeigt im Hinblick auf das Substitutionsmuster des Cp-Derivates keinen eindeutigen Trend. Die Zuordnungen der detektierten Schwingungsbanden wurden in Bezug auf die Cp-Liganden wie folgend getroffen: Der aromatische Charakter des Cp-Grundgerüsts äußert sich für die Komplexe durch =C–H-Valenzschwingungen im Bereich von 3011-3144 cm^{-1} und durch C=C-Valenzschwingungen im Bereich von 1634-1661 cm^{-1} sowie 1487-1493 cm^{-1} . Die aliphatischen Schwingungsbanden der *tert*-Butylsubstituenten äußern sich durch C–H-Valenzschwingungen im Bereich von 2871-2970 cm^{-1} , durch C–H-Deformationsschwingungen im Bereich von 1363-1466 cm^{-1} und durch C–C-Valenzschwingungen im Bereich von 1114-1257 cm^{-1} beziehungsweise 829-891 cm^{-1} . Orientiert an den Banden des 1,3-disubstituierten Benzols aus allgemeinen Schwingungstabellen wurden die Schwingungsbanden im Bereich von 750-810 cm^{-1} und 690-810 cm^{-1} als C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) interpretiert, wobei Abweichungen möglich sind.

Im Bereich von 1063-730 cm^{-1} sind für die fünf Komplexe wiederkehrende Banden ersichtlich, deren Zuordnung anhand der allgemeinen Schwingungstabellen nicht mit Gewissheit erfolgen kann. Diese Banden bewegen sich zwischen den literaturbekannten Bereichen für aliphatische C–C-Valenzschwingungen oder C–H-Deformationsschwingungen und könnten als solche verstanden werden. Wie bereits erwähnt, ist diese Charakterisierung lediglich als Vorschlag zu verstehen, wobei genauere Zuordnungsversuche nicht im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden.

3.2. Etablierung von isopropylsubstituierten Cyclopentadienylliganden zu Komplexen des Typs R^iCpMX_3 mit $M = Ti, Zr, Hf$; $X = Cl, Br$

In Analogie zu den bereits bekannten *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexen der Titangruppe^[50, 53] sollte untersucht werden, ob isopropylsubstituierte Cp-Derivate als Hilfsligand zur Herstellung des Komplextyps R^iCpMX_3 geeignet sind und diese als Ausgangskomplexe Anwendung finden. Die Darstellungen der entsprechenden isopropylsubstituierten Cyclopentadienyl-derivate können aus veröffentlichten Arbeiten

des Arbeitskreis *Sitzmann* entnommen werden.^[70, 71] Die Herstellung von 1,2,4-Triisopropylcyclopentadienylkomplexen ist mit den Übergangsmetallen Titan, Zirconium und Hafnium möglich (Schema 13, linke Syntheseroute). Die Einführung des 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylliganden war erstmalig zur Herstellung eines Halbsandwichkomplexes der Art ${}^R\text{CpMX}_3$ innerhalb der vierten Nebengruppe möglich, jedoch nur zur Herstellung eines Titankomplexes. Entsprechende Substitutionsversuche ausgehend von ZrCl_4 und HfCl_4 waren nicht erfolgreich.



Schema 13: Linke Syntheseroute: Darstellung von ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** und ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9**. Rechte Syntheseroute: Darstellung von ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: ${}^3\text{CpMX}_3$ und ${}^4\text{CpMX}_3$ mit $M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br}$.

Darstellung von ${}^3\text{CpMX}_3$ (Schema 13, linke Syntheseroute).

Produkt	M	X	A	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
7	Ti	Br	Ti	Toluol	46	80	12
8	Zr	Cl	Na	Toluol	47	90	56
9	Hf	Cl	Na	Toluol	47	90	49

Darstellung von ${}^4\text{CpMX}_3$ (Schema 13, rechte Syntheseroute).

Produkt	M	X	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
11	Ti	Br	Toluol	44	80	24

Um die in Schema 13 gezeigten Reaktionen zur Herstellung des Komplextyps ${}^3\text{CpMX}_3$ durchführen zu können, muss H^3Cp zunächst entsprechend metalliert werden. Für die Synthese von ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** sowie ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** wurde Na^3Cp eingesetzt, welches nach arbeitskreisinterner Vorschrift^[70] hergestellt wird.

Die Synthese von ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7** beziehungsweise ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** wurde an der Herstellung von $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_3$ **1b** orientiert, das unter Verwendung von TiCp^{III} in hohen Ausbeuten hergestellt werden kann. Hierfür wurden sowohl Na^3Cp als auch Na^4Cp vorbereitend unter Einsatz von Thalliumsulfat transmetalliert. Die Vorschriften zur Herstellung der Thalliumkomplexe Ti^3Cp **6** und Ti^4Cp **10** sind dem experimentellen Teil zu entnehmen (Seite 231 und 235). Im Zuge dessen konnte Ti^3Cp **6** beziehungsweise Ti^4Cp **10** jeweils mit einer Ausbeute von 50 % hergestellt werden.

Die Reaktionsbedingungen zur Herstellung der Komplexe ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8**, ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** und ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** sind Tabelle 10 zu entnehmen. Alle beschriebenen Synthesen erfolgten nach der gleichen Vorgehensweise: Das Metallhalogenid MX_4 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br}$) wurde in Toluol gelöst und mit dem entsprechend metallierten Cyclopentadienidliganden versetzt. Anschließend wurde die Lösung für mindestens zwei Tage bei 80-90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7** konnte ausgehend von TiBr_4 und Ti^3Cp **6** mit 12 % Ausbeute und ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** ausgehend von TiBr_4 und Ti^4Cp **10** mit 24 % Ausbeute synthetisiert werden. Unter Einsatz von Na^3Cp konnte ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** mit einer Ausbeute von 56 % und ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** mit einer Ausbeute von 49 % hergestellt werden. Zuletzt erfolgte die Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C.

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Extraktionsrückstände der ${}^3\text{Cp}$ -Komplexe **7**, **8** und **9** zeigten weitere Aufspaltungsmuster in Form von Dupletts und Septetts, die möglicherweise einem isopropylsubstituierten Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden können. Sinnvolle Interpretationen waren mittels Integration jedoch aufgrund starker Überlagerungen nicht möglich. Die kristallinen Produkte der ${}^3\text{Cp}$ -Komplexe **7**, **8** und **9** zeigten ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch hingegen kaum Verunreinigungen oder Nebenprodukte. Zu erwähnen ist, dass das eingesetzte Na^3Cp beziehungsweise Ti^3Cp durch die Metallierung eines H^3Cp -Isomergemisches hergestellt wurde. Veröffentlichungen des Arbeitskreises zeigen auf, dass im Zuge der H^3Cp -Synthese das 1,2,3-Isomer und das 1,2,4-Isomer entsteht. Die Darstellung der Isomere erfolgt über die Deprotonierung von Cyclopentadien mittels wässriger KOH-Lösung und anschließender Umsetzung mit 2-Brompropan unter Verwendung des Phasentransferkatalysators Adogen 464. Die Isomere entstehen in einem Verhältnis von nahezu 4 : 1, wobei das 1,2,4-Isomer als

dominierende Komponente entsteht.^[71] Das durch Metallierung anschließend hergestellte Na^3Cp -Isomerengemisch, kann zwar in Bezug auf das 1,2,4-Isomer durch mehrmalige Kristallisation stark angereichert aber nicht als Reinprodukt isoliert werden.

In diesem Zusammenhang sollte für die in Schema 13 gezeigten Molekülstrukturen von **7**, **8**, und **9** erläutert werden, wieso die ^3Cp -Komplexe dem 1,2,4-Isomer und nicht etwa dem 1,2,3-Isomer zugeordnet wurden. Auf der Grundlage der beschriebenen Tatsachen würde unter der Darstellung des Komplextyps $^R\text{CpMX}_3$ neben dem 1,2,4-Isomer beiläufig das 1,2,3-Isomer im Verhältnis 4 : 1 entstehen. Im Zuge der Umsetzung von $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ mit den Na^3Cp -Isomeren sagte *Weismann* die Bildung der drei $^3\text{Cp}_2\text{Ni}$ -Isomeren $[(1,2,3\text{-iPr}_3\text{Cp})_2\text{Ni}]$, $[(1,2,3\text{-iPr}_3\text{Cp})(1,2,4\text{-iPr}_3\text{Cp})\text{Ni}]$ und $[(1,2,4\text{-iPr}_3\text{Cp})_2\text{Ni}]$ voraus. Mittels Kristallisation konnte lediglich $[(1,2,4\text{-iPr}_3\text{Cp})_2\text{Ni}]$ als Reinkomponente isoliert werden, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte. Demnach verbleiben die restlichen Isomere in Lösung.^[71] Da nach der Kristallisation der Komplexe **7**, **8** und **9** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur ein Signalmuster detektiert werden konnte, scheint das Vorliegen des 1,2,4-Isomers plausibel.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Extraktes von $^4\text{CpTiBr}_3$ **11** zeigt ein ähnliches Phänomen in Bezug auf Verunreinigungen auf. In diesem Falle sind ebenfalls zusätzliche Signalsätze erkennbar, die Dubletts und Septetts umfassen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen unterscheiden sich hierbei voneinander und sind in keiner der vier Synthesen identisch, weshalb das Vorliegen von Nebenprodukten wahrscheinlich sein könnte.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Ausbeuten der Isopropylcyclopentadienylkomplexe **7**, **8**, **9** und **11** sowie der *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexe **1a**, **2**, **3** und **1b**.

Produkt	$^3\text{CpTiBr}_3$ 7	$^3\text{CpZrCl}_3$ 8	$^3\text{CpHfCl}_3$ 9	$^4\text{CpTiBr}_3$ 11
Ausbeute [%]	12	56	49	24
Produkt	Cp^iTiBr_3 1a	Cp^iZrCl_3 2	Cp^iHfCl_3 3	Cp^iTiBr_3 1b
Ausbeute [%]	90	76	29	77

Tabelle 11 dient zur direkten Gegenüberstellung der Ausbeuten der Isopropylcyclopentadienylkomplexe **7**, **8**, **9** und **11** sowie der ausgewählten *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexe **1a**, **2**, **3** und **1b**. Mit Ausnahme des

Hafniumkomplexes **3**, fallen die Ausbeuten der *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexe deutlich höher aus.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen ergaben für $^4\text{CpTiBr}_3$ **11** sehr geringe Abweichungen mit 0.19 % zum theoretischen Kohlenstoffwert und 0.11 % zum erwarteten Wasserstoffwert. Die Ergebnisse für die ^3Cp -Komplexe **7**, **8** und **9** (Tabelle 12) zeigen, dass diese trotz mehrfacher Kristallisation nicht als Reinsubstanz isoliert werden konnten. Die größten Abweichungen zeigen sich in den Kohlenstoffwerten für $^3\text{CpZrCl}_3$ **8** mit 1.35 % und für $^3\text{CpTiBr}_3$ **7** mit 1.06 %. $^3\text{CpHfCl}_3$ **9** weist eine geringere Abweichung des Kohlenstoffwertes von 0.6 % auf und zeigt somit das vergleichbar beste Resultat für die ^3Cp -Komplexe. Trotz dreifacher Kristallisation konnte kein besseres elementaranalytisches Ergebnis erzielt werden, wobei NMR-spektroskopisch keine markanten Verunreinigungen detektierbar waren. $^3\text{CpTi}$ **6** sowie $^4\text{CpTi}$ **10** konnten mittels einmaliger Kristallisation analysenrein erhalten werden.

Tabelle 12: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **6**, **7**, **8**, **9**, **10** und **11**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Ti}$ 6 395.72 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Ti}$ 10 437.80 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	42.49	5.86	Theoriewerte	46.64	6.68
Messwerte	42.85	5.77	Messwerte	46.77	6.63
$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{TiBr}_3$ 7 478.92 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ZrCl}_3$ 8 388.91 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	35.11	4.84	Theoriewerte	43.24	5.96
Messwerte	36.17	5.16	Messwerte	44.59	6.08
$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{HfCl}_3$ 9 476.18 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{TiBr}_3$ 11 521.00 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	35.31	4.87	Theoriewerte	39.19	5.61
Messwerte	35.91	4.99	Messwerte	39.38	5.50

Abbildung 6 zeigt die Fotografien der Produkte $^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, $^3\text{CpZrCl}_3$ **8**, $^3\text{CpHfCl}_3$ **9** und $^4\text{CpTiBr}_3$ **11** sowie der Thalliumkomplexe $^3\text{CpTi}$ **6** und $^4\text{CpTi}$ **10** nach der Kristallisation. Anhand der Fotografie von $^3\text{CpZrCl}_3$ **8** sind neben den nadelförmigen Kristallen in den Zwischenräumen auch weniger definierbare Agglomerate ersichtlich. Im Hinblick auf die elementaranalytischen Untersuchungen wäre denkbar, dass sich

innerhalb der inhomogen kristallisierenden Substanz Verunreinigungen befinden, die nur schwer abtrennbar sind. ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** kristallisierte in Form quaderförmiger Prismen, die ineinander verwachsen sind. Die Fotografie der winzigen Nadeln des ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, veranschaulichen dessen schwach ausgeprägte Kristallisationsneigung in der Kälte, welche die Aufreinigung erschwerte. Selbst langsames Verdunsten einer gesättigten Pentanlösung bei Raumtemperatur ermöglichte kaum ein Kristallisieren von ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**.

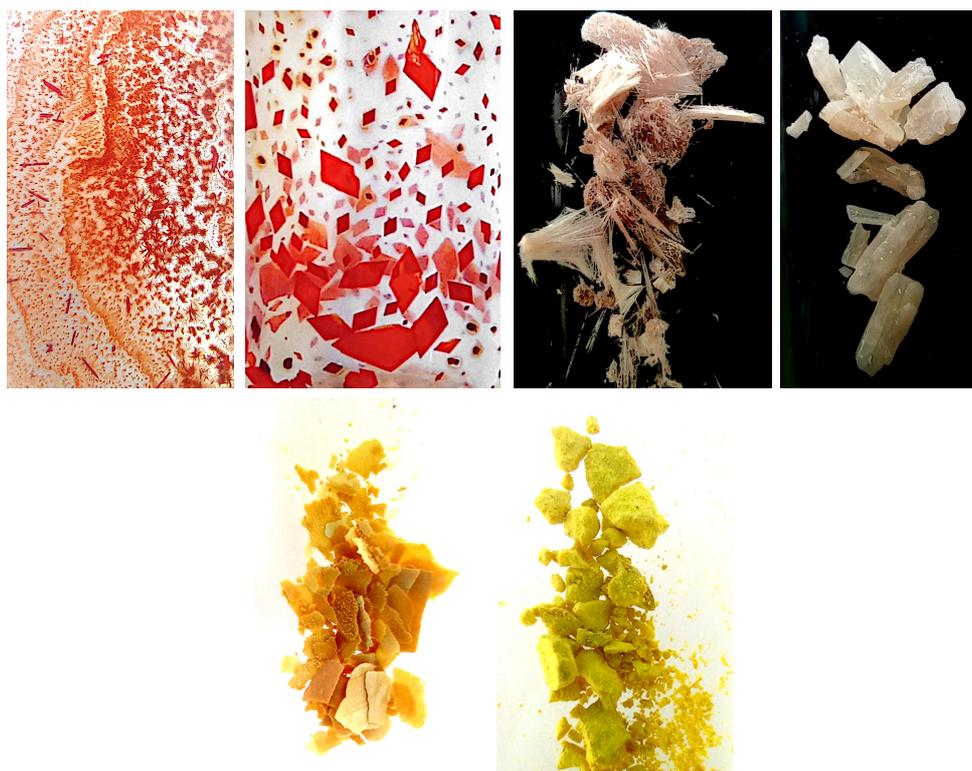


Abbildung 6: Fotografien der hergestellten Thalliumkomplexe Ti^RCp und der Produkte des Typs ${}^R\text{CpMX}_3$ nach der Kristallisation. Erste Reihe von links nach rechts: ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** und ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** nach der Kristallisation. Zweite Reihe von links nach rechts: ${}^3\text{CpTi}$ **6** und ${}^4\text{CpTi}$ **10** in mikrokristalliner Form.

Im Zuge dieser Arbeit konnten die Reinheit der ${}^3\text{Cp}$ -Komplexe von Titan, Zirkonium und Hafnium zwar mittels Kältekristallisation verbessert werden, jedoch nicht im analysenreinen Zustand isoliert werden. Die Schmelzbereiche wurden hierbei von homogenen Proben gemessen, welche die beste Reinheit aufzeigten. Hierbei konnten folgende Schmelzbereiche ermittelt werden: für ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7** mit 125-127 °C, für ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** mit 79-81 °C und für ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** mit 124-126 °C. ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** erscheint nach langsamem Verdunsten einer gesättigten Pentanlösung bei Raumtemperatur in Form tetragonaler Kristalle und konnte analysenrein erhalten werden. Der Schmelzbereich

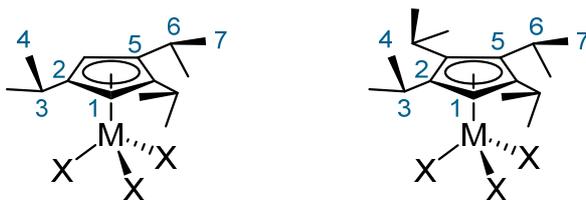
für ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** wurde in einem Bereich von 158-160 °C ermittelt. Die nach der Kristallisation erhaltenen feinkristallinen Thalliumkomplexe **6** und **10** konnten ebenfalls analysenrein isoliert werden. ${}^3\text{CpTi}$ **6** zeigt einen Schmelzbereich von 118-120 °C und ${}^4\text{CpTi}$ **10** einen Schmelzbereich von 82-84 °C.

In Tabelle 13 sind die charakteristischen ${}^1\text{H}$ -Kernresonanzen der Komplexe ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8**, ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** und ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** aufgelistet, wobei Schema 14 zur Veranschaulichung der Atomnummerierung der Komplexe dient. Die Zuordnung der ${}^1\text{H}$ -Resonanzen der Thalliumkomplexe ${}^3\text{CpTi}$ **6** und ${}^4\text{CpTi}$ **10** sind dem experimentellen Teil (Seite 231 und 235) zu entnehmen. Zu erwähnen ist, dass die Zuordnung der detektierten ${}^1\text{H}$ - sowie ${}^{13}\text{C}$ -Kernresonanzen der Thalliumkomplexe **6** und **10** aufgrund von Signalverdopplungen, hervorgerufen durch die zusätzliche Kopplung mit dem ${}^{205}\text{Ti}$ -Isotop (Kernspin $I = 1/2$, natürliche Häufigkeit 70.5 %))^[72] erschwert war. Außerdem sind im aliphatischen Bereich stark ausgeprägte Signalüberlagerungen gegeben, weshalb die genaue Charakterisierung nur eingeschränkt möglich war.

Tabelle 13: ${}^1\text{H}$ -Kernresonanzen der Komplexe ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8**, ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** und ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** (400 MHz, 296 K, Benzol- d_6).

7 , δ_H [ppm]	Mult. (${}^3J_{HH}$)	Zuordnung	11 , δ_H [ppm]	Mult. (${}^3J_{HH}$)	Zuordnung
6.78	s	2H, H-1	6.82	s	1H, H-1
3.04	sept (6.8 Hz)	2H, H-6	3.45	sept (7.1 Hz)	2H, H-6
2.79	sept (6.9 Hz)	1H, H-3	3.17	sept (6.8 Hz)	2H, H-3
1.20	d (6.7 Hz)	6H, H-7	1.36-1.33	m	12H, H-4/7
1.04	d (6.9 Hz)	6H, H-4	1.18	d (7.1 Hz)	6H, H-7
0.82	d (6.9 Hz)	6H, H-7	0.88	d (6.8 Hz)	6H, H-4

8 , δ_H [ppm]	Mult. (${}^3J_{HH}$)	Zuordnung	9 , δ_H [ppm]	Mult. (${}^3J_{HH}$)	Zuordnung
6.30	s	2H, H-1	6.20	s	2H, H-1
2.90	sept (6.7 Hz)	2H, H-6	2.91	sept (6.8 Hz)	2H, H-6
2.77	sept (6.9 Hz)	1H, H-3	2.84	sept (6.8 Hz)	1H, H-3
1.17	d (6.8 Hz)	6H, H-7	1.17	d (6.8 Hz)	6H, H-7
1.06	d (6.9 Hz)	6H, H-4	1.07	d (6.9 Hz)	6H, H-4
0.86	d (6.9 Hz)	6H, H-7	0.88	d (6.9 Hz)	6H, H-7



Schema 14: Atomnummerierung der Komplexe des Typs ${}^3\text{CpMX}_3$ und ${}^4\text{CpMX}_3$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

Die Signalzuordnungen der Komplexe ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8**, ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** und ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** waren mit Ausnahme der Methylgruppen der Isopropylsubstituenten mit Gewissheit möglich und wurden in Tabelle 13 zusammengefasst. Die räumliche Bestimmung der diastereotopen Methylfragmente ist NMR-spektroskopisch nicht möglich, weil die Isopropylgruppen dynamisch in Form von drei möglichen Konformationsisomeren vorliegen. NMR-spektroskopisch kann hierbei kein Hinweis für die tatsächlich vorliegende Konformation ermittelt werden^[73] und selbst bei tieferen Temperaturen kann die Rotation der Isopropylgruppen für eine genaue Zuordnung nicht ausreichend unterbunden werden.^[74] Aus diesem Grund werden die Methylfragmente der Isopropylgruppen vereinfachend mit der gleichen Ziffer benannt, die nach der Lewisstruktur in Schema 14 chemisch äquivalent sind.

Für die ${}^3\text{Cp}$ -Komplexe **7**, **8** und **9** ist ein Dublettsignal für die sechs Protonen **H-4** der Isopropylgruppe im Bereich von 1.07-1.04 ppm erkennbar. Die zwölf Protonen **H-7** der anderen beiden Isopropylgruppen können durch zwei Dublettsignale mit je sechs Protonen charakterisiert werden, die im Bereich von 1.20-1.17 ppm und im Bereich von 0.88-0.82 ppm in Resonanz treten. Anhand von ${}^3J_{\text{HC}}$ -Fernkopplungen, die durch ein HMBC-Experiment detektiert wurden, können zu den entsprechenden Methinprotonen (**H-3** und **H-6**) die Signale im aliphatischen Bereich den Isopropylsubstituenten zugeordnet werden. Die Methinprotonen sind jeweils durch Septettsignale zu charakterisieren, welche für die Komplexe **7**, **8**, und **9** im Bereich von 2.91-3.04 ppm den zwei Protonen **H-6** und im Bereich von 2.84-2.77 ppm dem Proton **H-3** zuzuordnen sind. Die zwei Ringprotonen **H-1** der ${}^3\text{Cp}$ -Liganden erscheinen im aromatischen Bereich bei 6.78-6.20 ppm in Form eines Singulettsignals.

Die Isopropylgruppen von ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** sind durch ein gemeinsames Multiplettsignal im Bereich von 1.36-1.33 mit zwölf Protonen (**H-4** und **H-7**) sowie zwei Dublettsignalen bei 1.18 ppm (**H-7**) und bei 0.88 ppm (**H-4**) mit je sechs Protonen zu charakterisieren. Die Methinprotonen treten paarweise bei 3.45 ppm (**H-6**) und bei 3.17 ppm (**H-3**) in

Resonanz und zeigen jeweils eine Septettaufspaltung. Das einzelne Ringproton **H-1** ist durch ein Singulettsignal bei 6.82 ppm zu charakterisieren.

Zu erwähnen ist, dass analog zu den *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexen für die ${}^3\text{Cp}$ -Komplexe mit zunehmender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle eine stärkere Hochfeldverschiebung für die Ringprotonen **H-1** im aromatischen Bereich ersichtlich ist. Die Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -Kernresonanzen der Komplexe **7**, **8**, **9** und **11** ist dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Abbildung 7 A zeigt die Gegenüberstellung der UV-Vis-Spektren von ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7** mit einer Konzentration von 50 μM und den Komplexen ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** sowie ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** mit Konzentrationen von 300 μM . Die Wahl der niedrigen Konzentration für den Titankomplex wurde aufgrund der verhältnismäßig hohen Intensität getroffen, um die drei Komplexe anschaulich miteinander vergleichen zu können. Die in Tabelle 14 aufgetragenen Absorptionsmaxima wurden für **7**, **8** und **11** bei niedriger Konzentrationen ermittelt, um unterhalb einer Absorbanz von 1.5 repräsentative Werte für den molaren Extinktionskoeffizienten gewährleisten zu können.

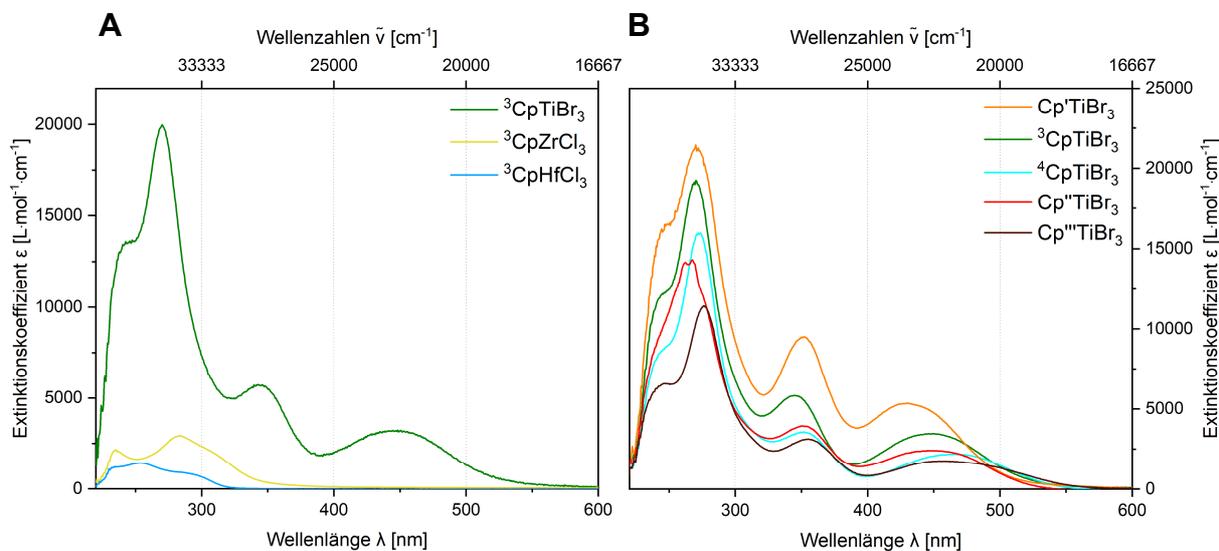


Abbildung 7: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs ${}^R\text{CpMX}_3$ gemessen in Pentan. **A:** ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7** (grün), $c = 50 \mu\text{M}$; ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** (gelb), $c = 300 \mu\text{M}$; ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** (blau), $c = 300 \mu\text{M}$. **B:** $\text{Cp}'\text{TiBr}_3$ **5** (orange), $c = 100 \mu\text{M}$; ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7** (grün), $c = 100 \mu\text{M}$, ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** (hellblau), $c = 100 \mu\text{M}$, $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** (rot), $c = 100 \mu\text{M}$; $\text{Cp}'''\text{TiBr}_3$ **1b** (braun), $c = 100 \mu\text{M}$.

Tabelle 14: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von 3CpTiBr_3 **7**, 4CpTiBr_3 **11**, 3CpZrCl_3 **8** und 3CpHfCl_3 **9**.

Produkt	7	11	8	9
c [μM]	25	50	200	300
Übergang	λ_{max} (ϵ_M) [nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)]			
$\pi \rightarrow \pi^*$	240 (13190)	243 (11233)	233 (3109)	246 (3266)
$\pi \rightarrow \pi^*$	270 (19909)	272 (21684)	241 (2823)	247 (3507)
CT	290 (10303)	290 (10906)	260 (2685)	253 (4138)
CT	349 (5570)	356 (4652)	280 (4320)	259 (3919)
CT	444 (3178)	461 (2966)	302 (3399)	283 (2319)

An dieser Stelle wird darauf eingegangen, weshalb gleiche Komplexarten des Titans, Zirconiums und Hafniums trotz der Koordination unterschiedlicher Halogenidoliganden miteinander verglichen werden. Die Gegenüberstellung von Cp^iTiBr_3 **1a** sowie Cp^iTiCl_3 **1c** (Abbildung 4 B, Seite 24) zeigte, dass die Koordination von Chloridoliganden im Vergleich zu Bromidoliganden für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden eine hypsochrome Verschiebung von 7-14 nm und für die Charge-Transfer-Banden von 6-46 nm ausmacht. Wie durch das folgende Beispiel (Abbildung 7 A, Tabelle 14) nachvollzogen werden kann, bewegen sich die hypsochromen Bandenverschiebungen der Zirconium- und Hafniumchloridokomplexe vergleichend zum analogen Titanbromidokomplex in einer Größenordnung bis zu 161 nm. Da die Differenz der Bandenverschiebung aufgrund unterschiedlicher Halogenidoliganden bei gleichem Übergangsmetall deutlich kleiner ausfällt als die Bandenverschiebung verursacht durch variierende Übergangsmetalle, sollte die Formulierung eines allgemeinen Trends trotz unterschiedlicher Halogenidoliganden gewährleistet sein.

Anhand Abbildung 7 A ist ein eindeutiger hypochromer sowie hypsochromer Effekt mit steigender Hauptquantenzahl des Übergangsmetalls zu beobachten, wie bereits für die Cp^i -Analoge in Abbildung 5 B (Kapitel 3.1, Seite 26) festgestellt wurde. Dieser wiederkehrende Trend stützt die Annahme, dass die Charge-Transfer-Banden dieses Komplexstyps in der maximalen Oxidationsstufe von der Energiedifferenz zwischen dem ligandähnlichen HOMO sowie dem metallähnlichen LUMO abhängig sind. Dies wird wiederum maßgeblich durch die relativen Orbitalenergien der d-Orbitale

beeinflusst,^[62] wobei die Übergangswahrscheinlichkeit mit größerer Energiedifferenz sinkt.

Abbildung 7 B stellt sowohl die Isopropylcyclopentadienyl- als auch die *tert*-Butylcyclopentadienyltitankomplexe mit Bromidoliganden gegenüber. Die abgebildeten Spektren wurden in Pentan mit einer Konzentration von $c = 100 \mu M$ gemessen, um einen Vergleich bei identischen Bedingungen zu ermöglichen. Mit Ausnahme der Charge-Transfer-Banden im Bereich von 431-461 nm ist eine Intensitätsverringering der Komplexe in der Reihenfolge: $Cp' > {}^3Cp > {}^4Cp > Cp'' > Cp'''$ zu beobachten. In Tabelle 14 sind die Absorptionsmaxima von 3CpTiBr_3 **7** sowie 4CpTiBr_3 **11** für niedrigere Konzentrationen aufgetragen, da für diese keine Überschreitung einer Absorbanz von 1.5 erfolgte. Die ligandinternen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zeigen im Vergleich von 3CpTiBr_3 **7** mit 4CpTiBr_3 **11** eine schwache bathochrome Verschiebung für **11**, die durch eine erhöhte Elektronendichte innerhalb des 4Cp -Grundgerüsts erklärt werden könnte, wobei der Unterschied mit einer Differenz von maximal 3 nm nahezu unwesentlich ist. Unter Vergleich der Charge-Transfer-Banden der Isopropylcyclopentadienylkomplexe ist mit zunehmender Substituentenzahl am Cp-Grundgerüst ein überwiegend ausgeprägter bathochromer sowie hypochromer Effekt erkennbar. Auch diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen der *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexe. Mit höherer Anzahl der Alkylgruppen am Cp-Grundgerüst, wird mehr Elektronendichte aufgrund induktiver Effekte in das Zentrum des Fünfringes verlagert, was zur Cp–M-Bindungsstärkung beiträgt und hierdurch die Elektronendichte am Metallzentrum erhöht wird. Durch den schwächeren Lewis-sauren Charakter des Metallzentrums wird die Übergangswahrscheinlichkeit infolge eines CT-Prozesses zwischen Metall und Halogen geringer (hypochrome Verschiebung). Da eine Bindungsstärkung ähnlich zum Trans-Einfluss zwangsläufig eine Bindungsschwäche an anderer Stelle zur Folge hat, ist zur Anregung der vergleichsweise schwächeren Metall–Halogenido-Bindung weniger Energie nötig (bathochrome Verschiebung).

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Absorptionsmaxima der Komplexe ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11**, Cp^tTiBr_3 **5**, $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_3$ **1b**.

Produkt	7	11	5	1a	1b
c [μM]	25	50	50	100	100
Übergang	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M)$ [nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)]				
$\pi \rightarrow \pi^*$	240 (13190)	243 (11233)	244 (16521)	238 (8409)	247 (6580)
$\pi \rightarrow \pi^*$	270 (19909)	272 (21684)	272 (22054)	264 (14030)	277 (11415)
CT	290 (10303)	290 (10906)	299 (9189)	275 (12190)	302 (3106)
CT	349 (5570)	356 (4652)	352 (7989)	354 (3909)	356 (3106)
CT	444 (3178)	461 (2966)	431 (5177)	450 (2403)	459 (1734)

In Tabelle 15 sind die Absorptionsmaxima der Isopropylcyclopentadienyltitankomplexe **7** und **11** den Absorptionsmaxima der *tert*-Butylcyclopentadienyltitankomplexe Cp^tTiBr_3 **5**, $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_3$ **1b** gegenübergestellt. Dies soll den unmittelbaren Einfluss der Isopropyl- beziehungsweise *tert*-Butylsubstituenten des Cp-Hilfsliganden auf den Komplextyp ${}^R\text{CpTiBr}_3$ verdeutlichen. Der Vergleich der Cp-Derivate mit gleichen Alkylsubstituenten zeigte bereits in Abbildung 7 A bei gleicher Konzentration eine Intensitätsverringerng (hypochrome Verschiebung) mit zunehmender Substituentenzahl. Die verschieden substituierten Cp-Derivate sind jedoch schwieriger untereinander zu vergleichen.

In Bezug auf die CT-Banden, kann unter Vergleich aller fünf Alkylcyclopentadienylkomplexe kein eindeutiger Trend ausgemacht werden. Die *tert*-Butyl- sowie Isopropylcyclopentadienylkomplexe zeigen zwar beim Vergleich der Cp-Liganden mit gleichen Alkylsubstituenten einen zunehmend bathochromen Effekt mit steigender Substituentenzahl, jedoch können die Trends der zwei Ligandarten nicht aussagekräftig untereinander verglichen werden. Dies wird bei der Gegenüberstellung der Werte in Tabelle 14 deutlich. Beispielsweise zeigt der CT-Übergang von ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** bei 290 nm im Vergleich zu den *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexen Cp^tTiBr_3 **5** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_3$ **1b** die markanteste hypochrome Verschiebung. Zeitgleich weist der CT-Übergang von ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** bei 461 nm den stärksten bathochromen Effekt auf.

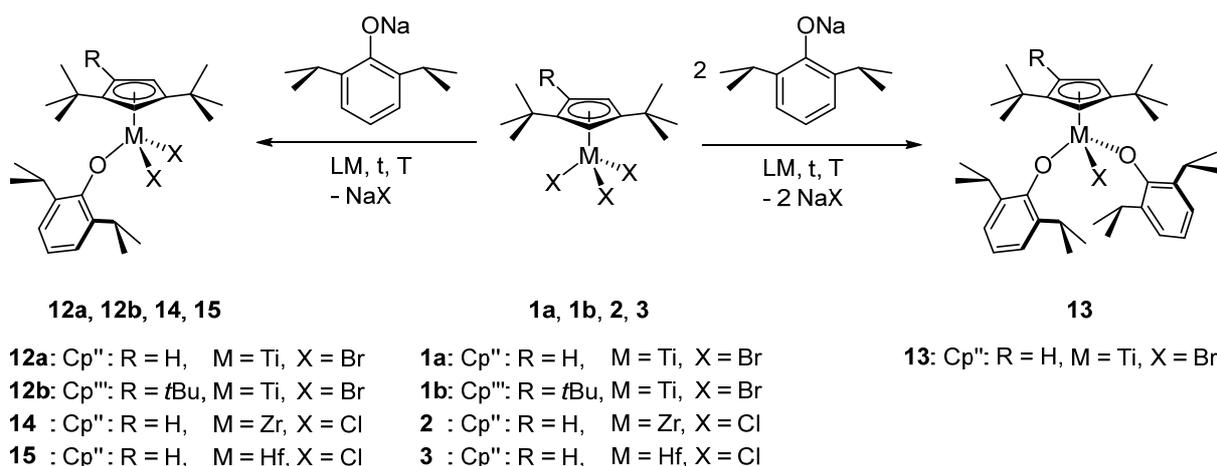
Die IR-spektroskopisch detektierten Schwindungsbanden der Komplexe ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8**, ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** und ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11** unterscheiden sich im Wesentlichen nicht von den in Kapitel 3.1 (Seite 30) ausführlich beschriebenen Schwingungsbanden der

tert-Butylcyclopentadienylkomplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_3$ **1b**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_3$ **2**, $\text{Cp}''\text{HfCl}_3$ **3**, und $\text{Cp}'\text{TiBr}_3$ **5**. Diese können dem experimentellen Teil entnommen werden, da sie nicht weiter zur Diskussion beitragen.

3.3. Einsatz monodentater Liganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten

3.3.1. $\text{R}^n\text{CpMX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ mit $\text{R}^n\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}'''$; $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$

Die Metallzentren des Komplextyps R^nCpMX_3 ($\text{R}^n\text{Cp} = \text{Cp}'', \text{Cp}'''$; $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) werden von den sperrigen *tert*-Butylcyclopentadienylliganden stark abgeschirmt. Hierbei bestand das Interesse herauszufinden, inwieweit Liganden mit eigenen sterisch anspruchsvollen Substituenten etabliert werden können. *Nomura et al.* konnten in diesem Zusammenhang herausfinden, dass beispielsweise die Herstellung von $\text{Cp}'\text{TiCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}''\text{TiCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ durch Versetzen von $\text{R}^n\text{CpTiCl}_3$ ($\text{R}^n\text{Cp} = \text{Cp}', \text{Cp}''$) mit Lithium-2,6-diisopropylphenolat bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ möglich ist. Die zweifache Einführung eines Phenolatoderivates wurde bislang nur für den Komplex $\text{CpTiCl}(2,4,6\text{-Me}_3\text{OPh})_2$ dokumentiert, der mit dem unsubstituierten Cp-Liganden koordiniert.^[75] In Bezug auf eine entsprechende Zirconium- oder Hafniumvariante waren keine veröffentlichten Informationen gegeben.



Schema 15: Linke Syntheseroute: Darstellung von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15**. Rechte Syntheseroute: Darstellung von $\text{Cp}''\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$, $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Darstellung von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ (Schema 15, linke Syntheseroute).

Produkt	M	X	R	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
12a	Ti	Br	H	Toluol/THF	47	RT	70 (36)
12b	Ti	Br	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	42	80	71 (43)
14	Zr	Cl	H	Toluol/THF	47	RT	64 (27)
15	Hf	Cl	H	Toluol/THF	47	RT	74 (24)

Darstellung von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ (Schema 15, rechte Syntheseroute).

Produkt	M	X	R	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
13	Ti	Br	H	Toluol/THF	48	80	67 (55)

Die linke Syntheseroute in Schema 15 umfasst die Darstellung der Komplexe **12a**, **12b**, **14** und **15** des Typs $^{\text{R}}\text{CpMX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ ($^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{R}}, \text{Cp}^{\text{R}}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und der rechte Reaktionsweg die gezielte Herstellung von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13**. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind Tabelle 16 zu entnehmen. Für den Cp^{R} -Titanokomplex ist sowohl die einfache als auch zweifache Einführung des 2,6-Diisopropylphenolatliganden gezielt bei definierter Temperatur über Salzmetathese möglich. Für die Entstehung der Diphenolatokomplexe $\text{Cp}^{\text{R}}\text{ZrCl}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ und $\text{Cp}^{\text{R}}\text{HfCl}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ konnte trotz Variation der Temperatur sowie definierter Zugabe von Natrium-2,6-diisopropylphenolat kein Indiz gefunden werden.

Zur Herstellung der Komplexe des Typs $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurde $\text{Cp}^{\text{R}}\text{MX}_3$ in Toluol sowie THF gelöst, mit einem Äquivalent Natrium-2,6-diisopropylphenolat versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Synthese von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b** und $\text{Cp}^{\text{R}}\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** erfolgte für zwei Tage bei 80 °C. In vorigen Arbeiten hat sich das Versetzen der Reaktionslösung mit einem Milliliter THF zur Herstellung einiger Titanokomplexe wie $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ti}(\text{OPh})_3$ als erfolgsrelevant gezeigt.^[47] In diesem Zusammenhang wurde postuliert, dass die koordinativen Fähigkeiten von Tetrahydrofuran am Metallzentrum in Analogie zum Trans-Einfluss^[65] eine Bindungsschwächung der Metall–Halogenido-Bindungen zur Folge hat, wodurch die Halogenidoliganden im Zuge einer Salzmetathese substituiert werden können.^[47] Bei den Umsetzungen von

Zirconiumkomplexen des Typs $^R\text{CpZrCl}_3$ sind Reaktionen auch ohne die Zugabe von THF möglich,^[76] jedoch wurden die Synthesen dieser Arbeit möglichst bei gleichen Bedingungen durchgeführt, um einen repräsentativen Vergleich zu ermöglichen.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die unlöslichen Bestandteile wurden verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der Extraktionsrückstand wurde in Pentan aufgenommen und aus einer gesättigten Lösung in der Kälte kristallisiert. Die Herstellung von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** ist im Vergleich zum literaturbekannten Chloridoanalogon (Lit.: Reaktionstemperatur: $-30\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute: 72 %)^[75] bei Raumtemperatur mit Ausbeuten von 70 % möglich, wobei dieses nach der Kristallisation mit 36 % Ausbeute isoliert werden konnte. Die übrigen Komplexe konnten mit den folgenden angegebenen Ausbeuten (sowie Kristallausbeuten) hergestellt und isoliert werden: $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** mit 67 % (55 %), $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** mit 64 % (27 %), $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** mit 74 % (24 %) und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b** mit 71 % (43 %).

Tabelle 17: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **12a**, **12b**, **13**, **14** und **15**.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{OTiBr}_2$ 12a 562.25 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{OTiBr}_2$ 12b 618.36 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	53.41	6.81	Theoriewerte	56.33	7.50
Messwerte	53.47	6.75	Messwerte	56.67	7.60

$\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{TiBr}$ 13 659.62 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{OZrCl}_2$ 14 516.70 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	67.37	8.40	Theoriewerte	58.11	7.41
Messwerte	67.67	8.01	Messwerte	58.26	7.61

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{OHfCl}_2$ 15 603.97 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	49.72	6.34
Messwerte	49.91	6.56

In Abbildung 8 sind Fotografien der Produkte **12a**, **12b**, **13**, **14** und **15** im kristallinen Zustand zusammengestellt, deren Analysenreinheit durch die elementaranalytischen Ergebnisse in Tabelle 17 bestätigt werden konnte. $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b** erscheinen als rote prismenförmige Kristalle, wohingegen $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** in Form länglicher orangeroter Kristalle vorliegt.

$\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** kristallisieren in weniger definierten Formen, die ineinander verwachsen sind. Zirconiumkomplex **14** zeigt sich hellbraun bis farblos und Hafniumkomplex **15** in einem gelb-/beigefarbenen bis farblosen Ton. Die Schmelzbereiche der Produkte konnten wie folgend beobachtet werden: $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** mit 112-114 °C, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b** mit 157-159 °C, $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** mit 141-143 °C, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** mit 81-83 °C und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** mit 95-96 °C.



Abbildung 8: Fotografien der Produkte des Typs $^{\text{R}}\text{CpMX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ und $^{\text{R}}\text{CpMX}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$. Von links nach rechts: $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b**, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** in kristalliner Form.

In Tabelle 18 sind die ^1H -NMR-spektroskopisch detektierten Resonanzen von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13**, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** aufgelistet. Die Atomnummerierungen der Komplexe zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnungen sind Schema 16 zu entnehmen. Neben dem bereits ausführlich diskutierten Signalmuster der $^{\text{R}}\text{Cp}$ -Liganden in Kapitel 3.1 (Seite 19 ff.), kann die Komplexart $^{\text{R}}\text{CpMX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ beziehungsweise $^{\text{R}}\text{CpMX}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ zusätzlich durch die charakteristischen Signale des 2,6-Diisopropylphenolatliganden charakterisiert werden.

Tabelle 18: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13**, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** (400 MHz, 294-296 K, Benzol- d_6).

12a , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	12b , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
7.12	t (2.5 Hz) ^a	1H, H-1	7.06-7.04	m	2H, H-10
7.03-7.01	m	2H, H-8	6.98-6.94	m	1H, H-11
6.97-6.93	m	1H, H-9	6.86	s	2H, H-1
6.32	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3	3.93	sept (6.8 Hz) ^b	2H, H-12
3.74	sept (7.3 Hz) ^b	2H, H-10	1.62	s	18H, H-7
1.31	d (6.8 Hz) ^b	12H, H-11	1.32	d (6.8 Hz) ^b	12H, H-13
1.20	s	18H, H-5	0.96	s	9H, H-4

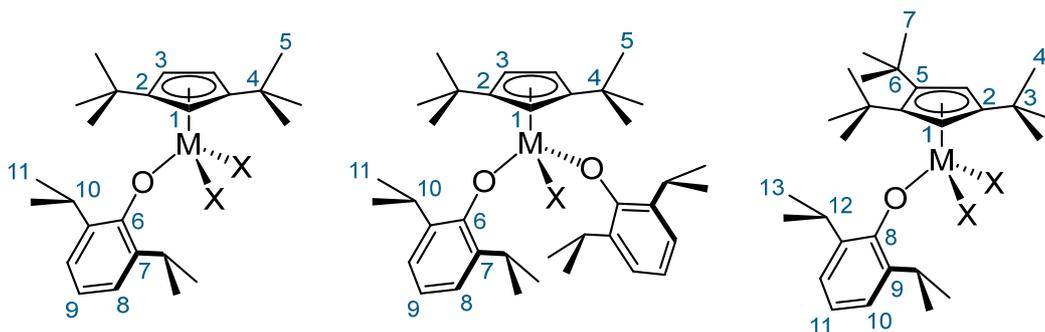
13 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	14 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
7.03-6.99	m	5H, H-1/8	7.05-7.03	m	2H, H-8
6.91-6.88	m	2H, H-9	6.96-6.93	m	1H, H-9
6.57	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3	6.64	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
3.83	sept (6.8 Hz) ^b	4H, H-10	6.27	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
1.26-1.24	m	28H, ^c H-11/5	3.55	sept (6.8 Hz) ^b	2H, H-10
1.19	d (6.7 Hz) ^b	12H, H-11	1.29	d (6.9 Hz) ^b	12H, H-11
–	–	–	1.18	s	18H, H-5

15 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
7.08-7.06	m	2H, H-8
6.96-6.92	m	1H, H-9
6.57	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
6.21	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
3.53	sept (6.9 Hz) ^b	2H, H-10
1.29	d (6.9 Hz) ^b	12H, H-11
1.19	s	18H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.

^c Zufällige Signalüberlagerung voneinander unabhängiger Kerne mittels HMBC-Experiment nachgewiesen. Die Integration ist aus diesem Grund verfälscht (Sollwert = 30 Protonen).



Schema 16: Atomnummerierung der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{MX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$, $\text{Cp}^*\text{MX}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ und $\text{Cp}^*\text{MX}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnungen.

Im aromatischen Bereich sind je zwei Multiplettsignale für die Ringprotonen des Phenolatoderivates detektierbar. Für die Monophenolatokomplexe, die mit dem Cp^* -Liganden ausgestattet sind, treten im Bereich von 7.08-7.01 ppm die zwei Protonen **H-8** und im Bereich von 6.97-6.92 ppm das Proton **H-9** in Resonanz. Im Falle von $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** überlagert das Signal des Ringprotons **H-1** des Cp^* -Liganden mit dem Multiplettsignal der vier Ringprotonen **H-8**, wobei der Integralwert von fünf mit der Summe der erwarteten Protonenanzahl übereinstimmt. Des Weiteren sind für $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** die zwei Protonen **H-9** mit einem Multiplettsignal bei 6.91-6.88 ppm zu charakterisieren. Für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b** sind die zwei Protonen **H-10** mit einem Multiplettsignal bei 7.06-7.04 ppm und das Ringproton **H-11** mit einem Multiplettsignal bei 6.98-6.94 ppm detektierbar. Zusätzlich kann je Komplex im aliphatischen Bereich (3.93-3.53 ppm) ein Septett für die zwei chemisch äquivalenten Methinprotonen (für die Cp^* -Komplexe: **H-10**, für die Cp^* -Komplexe: **H-12**) der Isopropylgruppen identifiziert werden. Die zwölf Protonen der Isopropylgruppen sind durch eine Dublettaufspaltung für die Cp^* -Komplexe im Bereich von 1.31-1.29 ppm (**H-11**) und für den Cp^* -Komplex bei 1.32 ppm (**H-13**) zu charakterisieren. Die Zuordnung der beobachteten ^{13}C -Resonanzen von **12a**, **12b**, **13**, **14** und **15** sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Für die Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13**, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** konnten aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Zu erwähnen ist, dass die Daten der Komplexe **12a** und **14** jeweils anhand eines Zwillingskristalls aufgenommen wurden. Die Festkörperstrukturen der Monophenolatokomplexe **12a**, **14** und **15** sind in

Abbildung 9 dargestellt. Der Diphenolatokomplex **13** ist Abbildung 12 zu entnehmen und wird im Anschluss zu den Monophenolatokomplexen genauer betrachtet.

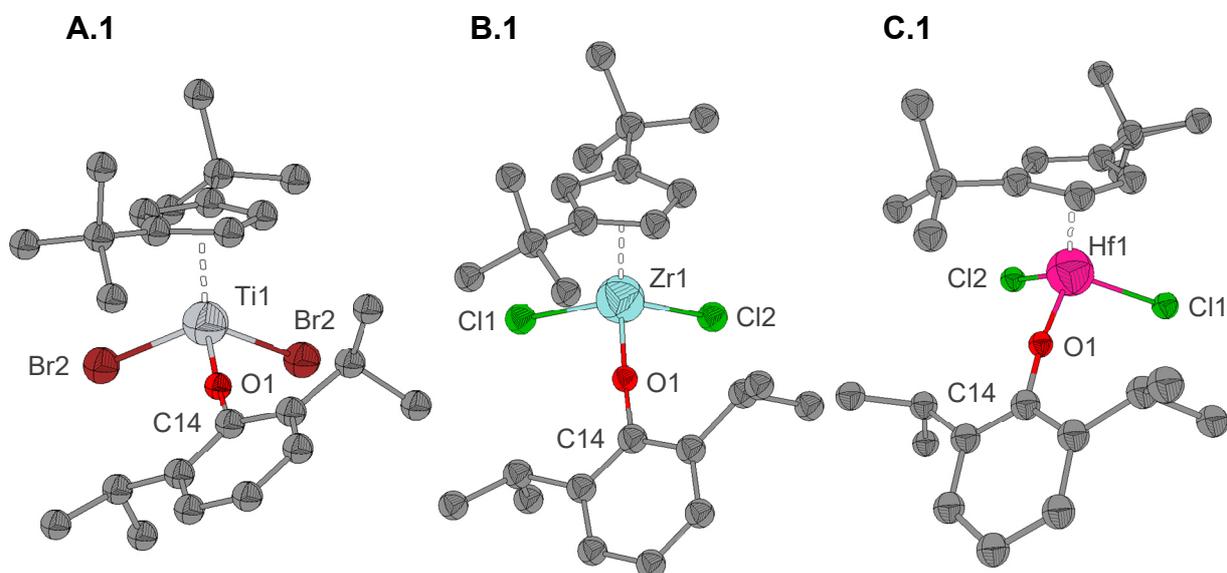


Abbildung 9: Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** (A.1), $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** (B.1) und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** (C.1). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die η^5 -Koordinatoren der Cp''-Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

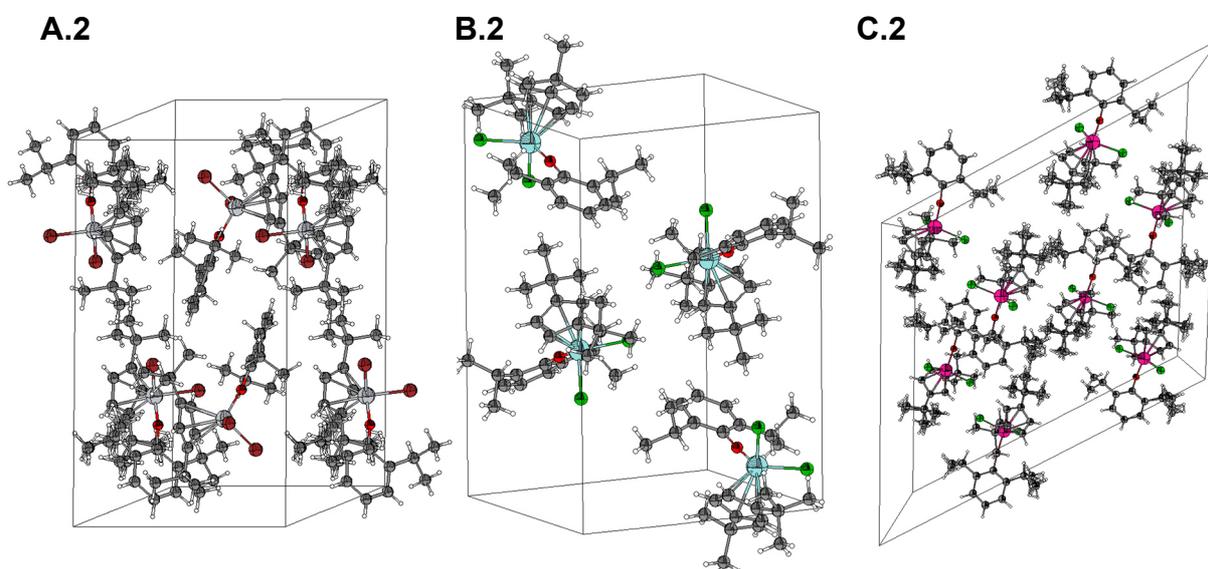


Abbildung 10: Elementarzellen der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** (A.2), $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** (B.2) und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** (C.2).

Die Komplexe der gezeigten Festkörperstrukturen kristallisieren in den folgenden angegebenen Raumgruppen: $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und

Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** in der monoklinen Raumgruppe *I2/a*. Abbildung 10 zeigt die entsprechenden Elementarzellen der Komplexe, wobei Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** (A.2) mit sechs Moleküle je Elementarzelle kristallisiert, die paarweise symmetrieäquivalent sind. Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** (Abbildung 10, B.2) kristallisiert mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle und Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** (Abbildung 10, C.2) mit sechs symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle. Für Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** und Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** sind Fehlordnungen für je eine *tert*-Butylgruppe des Cyclopentadienylliganden gegeben, wobei für Hafniumkomplex **15** eine weitere Fehlordnung innerhalb einer Isopropylgruppe des Phenolatoderivates vorliegt. Die Fehlordnungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildung 9 und Abbildung 11 nicht angezeigt.

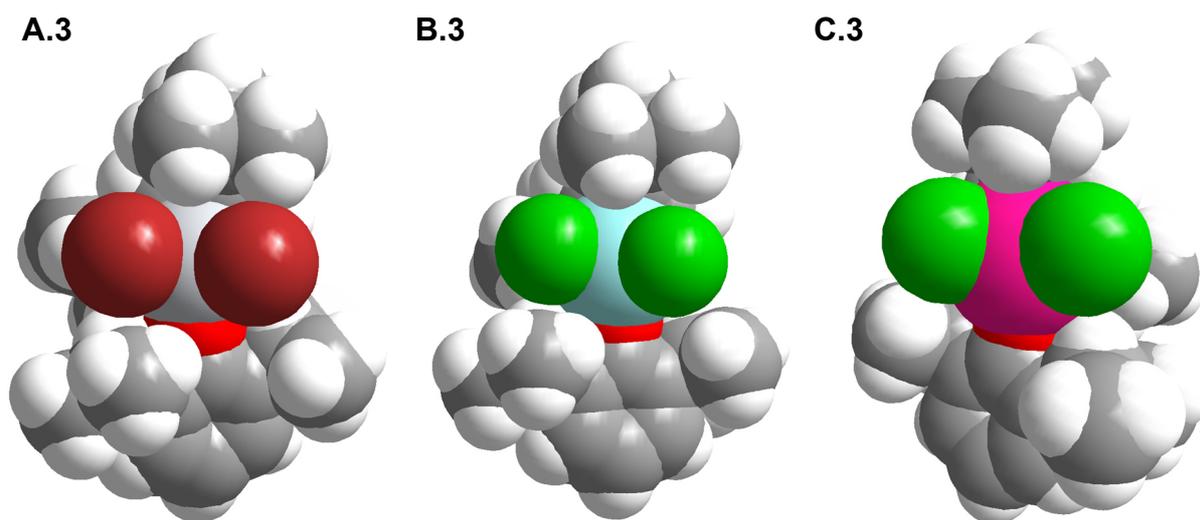


Abbildung 11: Kalottenmodelle der Festkörperstruktur der Komplexe Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** (A.3), Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** (B.3) und Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** (C.3) mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen.

In Abbildung 11 ist die Visualisierung der Festkörperstrukturen der Komplexe **12a** (A.3), **14** (B.3) und **15** (C.3) als Kalottenmodell erkennbar. Das Titanzentrum ist aufgrund der Bromidoliganden und dem vergleichbar geringsten Metallradius innerhalb der vierten Nebengruppe ($r_{\text{Ti(IV)}} = 0.745 \text{ \AA}$ für C.N. = 6)^[2] am stärksten abgeschirmt. Der Hafniumkomplex **15** scheint nach Abbildung 11 im Vergleich zum Zirkoniumkomplex **14** weniger sterisch abgeschirmt zu sein, was jedoch nicht durch verschiedene Ionenradien zu begründen ist. Hafnium zeigt bei gleicher Koordinationszahl sowie Oxidationsstufe aufgrund der Lanthanoidenkontraktion^[4] im Vergleich zu Zirkonium einen geringfügig kleineren Ionenradius auf ($r_{\text{Hf(IV)}} = 0.85 \text{ \AA}$ und

$r_{Zr(IV)} = 0.86 \text{ \AA}$ für C.N. = 6) und müsste somit stärker abgeschirmt sein.^[2] Das koordinierende Phenolatoderivat ist in $Cp^*HfCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ **15** vergleichsweise zu **12a** und **14** andersartig ausgerichtet, was durch das Kalottenmodell im Gegensatz zum "Ball and Stick"-Modell deutlich zum Vorschein kommt. Dies äußert sich jedoch kaum in den Bindungswinkeln (Tabelle 19).

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von $Cp^*TiBr_2(2,6-iPr_2OPh)$ **12a**, $Cp^*ZrCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ **14** und $Cp^*HfCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ **15**.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	$Cp^*TiBr_2(2,6-iPr_2OPh)$ 12a	$Cp^*ZrCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ 14	$Cp^*HfCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ 15
M–Cp _{cent}	2.0415	2.1982	2.1765
M–X1	2.4317(6)	2.3917(5)	2.3661(17)
M–X2	2.4177(5)	2.3855(5)	2.3596(17)
M–O1	1.7816(19)	1.9102(13)	1.892(5)
O1–C14	1.359(3)	1.375(2)	1.371(8)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	$Cp^*TiBr_2(2,6-iPr_2OPh)$ 12a	$Cp^*ZrCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ 14	$Cp^*HfCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ 15
Cp _{cent} –M–O1	121.39	119.49	119.96
M–O1–C14	168.62(15)	175.01(13)	173.4(4)
X1–M–X2	103.71(2)	103.79(2)	103.61(6)
X1–M–O1	97.47(6)	102.32(4)	101.52(14)
X2–M–O1	102.77(6)	101.60(4)	100.89(14)

In Tabelle 19 sind ausgewählte Bindungslängen sowie -winkel der Komplexe **12a**, **14** und **15** gegenübergestellt. Die Auswirkung der Lanthanoidenkontraktion spiegelt sich eindeutig in den aufgetragenen Werten von $Cp^*ZrCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ **14** und $Cp^*HfCl_2(2,6-iPr_2OPh)$ **15** wider, wobei sowohl die Bindungslängen als auch die Winkelgrößen von **15** fast ausnahmslos kleiner ausfallen, als die entsprechenden Werte von **14**. Lediglich der gemessene Cp_{cent}–Hf–O1-Bindungswinkel ist mit 119.96° geringfügig größer als der Cp_{cent}–Zr–O1-Bindungswinkel mit 119.49°, was auf die leicht veränderte Ausrichtung des Phenolatoderivates zurückzuführen ist.

Die beobachteten Bindungslängen sowie -winkel des $Cp^*TiBr_2(2,6-iPr_2OPh)$ **12a** können aufgrund der Bromidoliganden nur bedingt zum Vergleich mit den Chloridokomplexen **14** und **15** herangezogen werden. Der Titankomplex **12a** zeigt mit 2.0415 Å die kürzeste Cp_{cent}–Metall-Bindungslänge und Zirconiumkomplex **14** mit

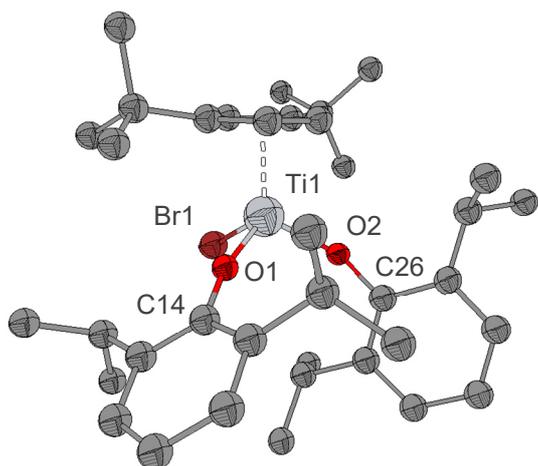
2.1982 Å die längste Cp_{cent}–Metall-Bindung auf. Hafniumkomplex **15** zeigt für die Cp_{cent}–Metall-Bindung eine Länge von 2.1765 Å. Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** zeigt die kürzeste Metall–Sauerstoff-Bindung mit einer Länge von 1.7816(19) Å, gefolgt von Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** mit 1.892(5) Å sowie Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** mit der größten Länge von 1.9102(13) Å. Des Weiteren zeigen die Längen der Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungen von **12a** mit 1.359(3) Å, von **14** mit 1.375(2) Å und von **15** mit 1.371(8) Å Werte nahe der literaturbekannten C–O-Einfachbindungslänge (1.43 Å) und sind deutlich länger als eine C–O-Doppelbindung (1.19 Å).^[2]

Die Metall–Sauerstoff–Kohlenstoff-Winkelgrößen konnten für **12a** mit 168.62(15)°, für **14** mit 175.01(13)° sowie für **15** mit 173.4(4)° ermittelt werden. Der Einfluss von unterschiedlichen Winkelgrößen des M–O–C-Winkels wurde in der Literatur durch *Nomura et al.* für Titankomplexe beschrieben. Bei der Gegenüberstellung der Festkörperstrukturen von CpTiCl₂(2,6-iPr₂OPh) und Cp^{*}TiCl₂(2,6-iPr₂OPh) wurde ein größerer Bindungswinkel für den Cp^{*}-Komplex beobachtet. In diesem Fall wurde vermutet, dass der sterisch anspruchsvollere Cp^{*}-Ligand einen größeren M–O–C-Bindungswinkel erzwingt, was eine stärkere O→Ti-π-Bindung zur Folge hat.^[75] Übertragen auf die hier gezeigten Komplexe würde dies bedeuten, dass innerhalb des Zirconiumkomplexes **14** aufgrund des vergleichbar größten M–O–C-Winkels die stärkste O→M-π-Donorbindung aufgrund von Hyperkonjugation vorliegt. Da die Übergangsmetalle der 4d- und 5d-Reihe bekanntlich stärkere Bindungen ausbilden als die leichteren Homologen der 3d-Reihe,^[9] erklärt sich die Bildung der stärkeren Metall–Sauerstoff-Bindung von Komplex **14** und **15** (1.375(2) Å und 1.371(8) Å), die sich gegenüber dem Titankomplex **12a** (1.359(3) Å) anhand kürzerer Bindungen zeigen. Die Tatsache, dass Hafniumkomplex **15** trotz der schwächeren O→M-π-Donorbindung, bedingt durch den geringeren M–O–C-Winkel, dennoch eine kürzere Metall–Sauerstoff-Bindung im Vergleich zu Zirconiumkomplex **14** aufzeigt, spricht für einen stärkeren Beitrag des σ-Bindungscharakters. Dies kann anhand der Standardbildungsenthalpien nachvollzogen werden, die beispielsweise für Hf(OiPr)₄ mit 442.5 kcal·mol⁻¹ einen stärkeren σ-Bindungscharakter widerspiegelt im Vergleich zum analogen Zirconiumkomplex Zr(OiPr)₄ mit 430 kcal·mol⁻¹.^[9]

Für Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** konnten durch Kristallisation einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte ebenfalls Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 12 D.1 zeigt die

Festkörperstruktur von Komplex **13**, der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle kristallisiert (Abbildung 12 D.2). Anhand des Kalottenmodells in Abbildung 13 D.3 und D.4 ist die nahezu vollständige Abschirmung des Titanzentrums ersichtlich.

D.1



D.2

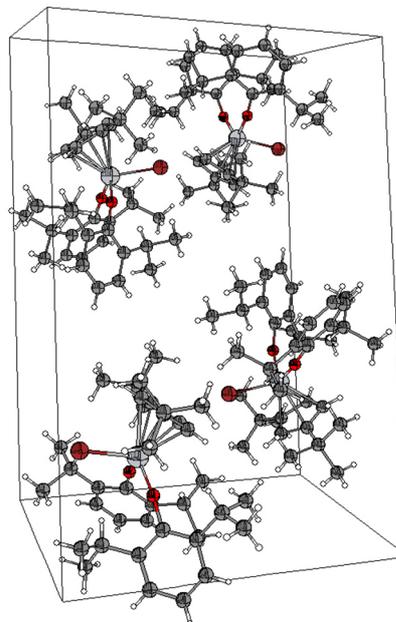
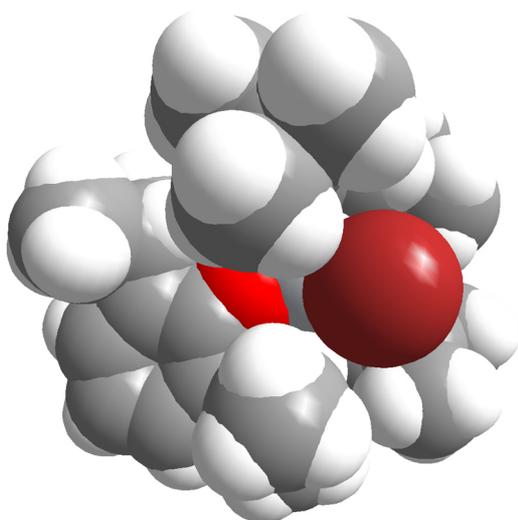


Abbildung 12: Festkörperstruktur von $\text{Cp}^*\text{TiBr}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{OPh})_2$ **13** (D.1) und die Visualisierung der Elementarzelle (D.2). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildungsteil D.1 die η^5 -Koordinat ion des Cp^* -Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

D.3



D.4

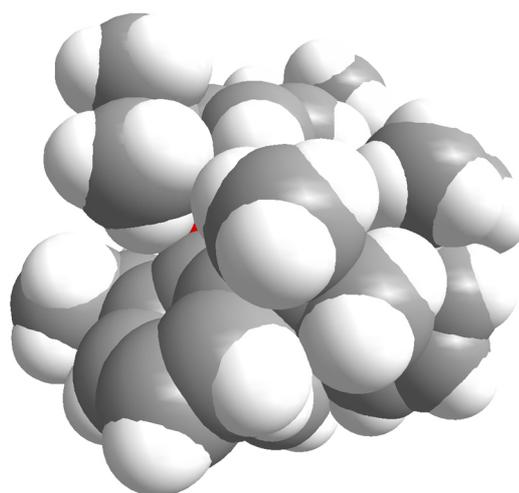


Abbildung 13: Kalottenmodelle der Festkörperstruktur von $\text{Cp}^*\text{TiBr}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{OPh})_2$ **13**. D.3: Mit Blick auf die Titan–Bromido-Bindung. D.4: Mit Blick auf die beiden 2,6-Diisopropylphenolatoliganden.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von Cp"TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** und Cp"TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13**.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp"TiBr ₂ (2,6-iPr ₂ OPh) 12a	Cp"TiBr(2,6-iPr ₂ OPh) ₂ 13
Ti–Cp _{cent}	2.0415	2.0601
Ti–X1	2.4247 ^a	2.4577(4)
Ti–O1	1.7816(19)	1.7887(16)
Ti–O2	–	1.8233(17)
O1–C	1.359(3)	1.361(3)
O2–C	–	1.361(3)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	Cp"TiBr ₂ (2,6-iPr ₂ OPh) 12a	Cp"TiBr(2,6-iPr ₂ OPh) ₂ 13
Cp _{cent} –Ti–O1	121.39	119.96
Cp _{cent} –Ti–O2	–	118.26
Ti –O1–C14	168.62(15)	168.02(16)
Ti –O2–C26	–	151.96(15)
O1–Ti –O2	101.11(8)	101.11(8)
X1–Ti –O1	100.12 ^b	100.32(5)
X1–Ti –O2	–	103.56(5)

^a gemittelte Ti–X-Bindungslänge.^b gemittelte X1–M–O1-Winkelgröße.

Aus Tabelle 20 können ausgewählte Bindungslängen sowie -winkel von Cp"TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** entnommen werden, die den Daten des bereits beschriebenen Cp"TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** gegenübergestellt sind. In Cp"TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** beträgt die Ti–O1-Bindungslänge 1.7887(16) Å und die Ti–O2-Bindungslänge 1.8233(17) Å, wobei letztere im Vergleich zu Cp"TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** (1.7816(19) Å) um 0.0417 Å länger ist. Die längere Ti–O2-Bindung könnte in Komplex **13** durch das konkurrierende Verhalten der Phenolatoderivate um das Metallzentrum in Anlehnung an den Trans-Einfluss^[65] erklärt werden. Für Komplex **12** konnte eine Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungslänge von 1.359(3) Å beobachtet werden. In Komplex **13** zeigen beide C–O-Bindungen eine Länge von 1.361(3) Å auf, wobei diese in Komplex **12** und **13** nahe der literaturbekannten C–O-Einfachbindung liegen (1.43 Å) aber deutlich länger als die typische Doppelbindung sind (1.19 Å).^[2] Darüber hinaus zeigen die Größen der Titan–Sauerstoff–Kohlenstoff-Winkel in Diphenolatokomplex **13** zum einen mit

168.62(15)° (Ti1–O1–C14) einen vergleichbaren Wert zum Ti–O1–C14-Winkel in Monophenolatokomplex **12a** (168.62(15)°) und zum anderen mit 151.96(15)° (Ti1–O1–C14) einen deutlich kleineren Wert auf. Angelehnt an den Beobachtungen von *Nomura et al.* würde der kleinere Ti1–O2–C26-Winkel aufgrund geringerer Hyperkonjugation eine schwächere O→Ti- π -Bindung zur Folge haben.^[75]

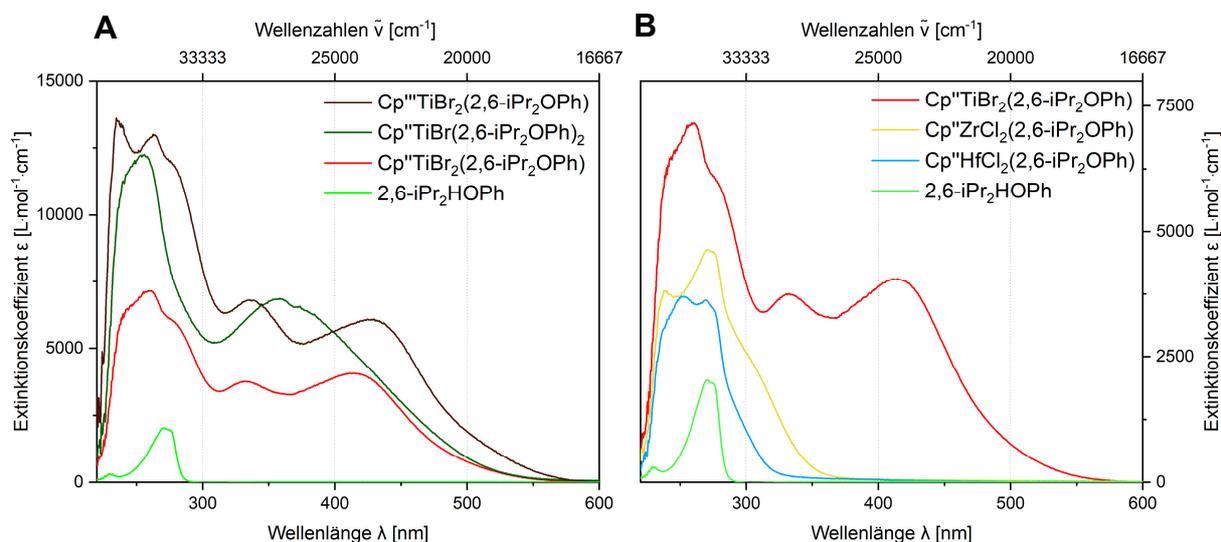


Abbildung 14: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs $^R\text{CpMCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}''\text{MCl}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ gemessen in Pentan. **A:** $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** (rot), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b** (braun), $c = 50 \mu\text{M}$; $\text{Cp}''\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** (grün), $c = 100 \mu\text{M}$; 2,6-Diisopropylphenol (hellgrün), $c = 636 \mu\text{M}$. **B:** $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** (rot), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** (gelb), $c = 300 \mu\text{M}$; $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** (blau), $c = 300 \mu\text{M}$; 2,6-Diisopropylphenol (hellgrün), $c = 636 \mu\text{M}$.

In Abbildung 14 sind die in Pentan aufgenommenen UV-Vis-Spektren der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b**, $\text{Cp}''\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** gezeigt und dem Spektrum von 2,6-Diisopropylphenol gegenüber gestellt. Der Ligand 2,6-Diisopropylphenol zeigt eine sehr schwache Bande bei 230 nm sowie eine asymmetrisch verzerrte Bande bei ca. 270 nm. Die intensivere verzerrte Bande des 2,6-Diisopropylphenols, welche nahe der literaturbekannten Absorptionsbande des unsubstituierten Phenols (270 nm)^[77] liegt, konnte anhand graphischer Approximationen durch zwei Gauß-Verteilungen mit Übergängen bei 271 nm ($\epsilon_M = 2020 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 277 nm ($\epsilon_M = 2020 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) beschrieben werden. Diese Banden werden als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge interpretiert, gestützt durch die Extinktionskoeffizienten, die dem Erwartungswert von $\epsilon_M > 1000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ entsprechen.^[68] Unter Betrachtung von Abbildung 14 B wird deutlich, dass die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Phenolatoliganden nicht vernachlässigt werden dürfen, da sich die charakteristischen ligandinternen Übergänge bei 271 und

277 nm in den Spektren von Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** und Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** widerspiegeln. Der Grund für die Intensitätserhöhung der ligandinternen π→π*-Übergänge unter Koordination mit einem Metallzentrum gegenüber dem freien Liganden könnte mit dem Abführen von Elektronendichte zusammenhängen. Hierdurch wird die Energiedifferenz zwischen dem π- sowie π*-MO kleiner, weshalb die Übergangswahrscheinlichkeit steigt.

Tabelle 21: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ε_M [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a**, Cp^{'''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12b**, Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13**, Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** und Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15**.

Produkt	12a	12b	13	14	15
c [μM]	200	50	100	300	300
Übergang	λ _{max} (ε _M) [nm (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]				
π→π*	236 (5631)	233 (12815)	234 (9199)	234 (3409)	235 (2896)
π→π*	245 (6562)	245 (12525)	245 (11725)	240 (3779)	248 (3628)
π→π*	260 (7155)	263 (12946)	260 (11993) ^a	266 (4432)	269 (3621)
π→π*	274 (6142)	277 (11883)	270 (9265) ^a	271 (4637)	271 (3608)
CT	283 (5702)	282 (11547)	289 (6206)	278 (4637)	273 (3520)
CT	336 (3721)	340 (6770)	363 (6742)	308 (2228)	276 (3439)
CT	417 (4041)	427 (6063)	431 (4003)	324 (1342)	277 (3310)

^a Diese Banden werden repräsentativ für die insgesamt vier π→π*-Banden der zwei Phenolatoliganden angegeben, da die entsprechend durchgeführte graphische Approximation durch Gauß-Verteilungen die plausibelsten Resultate lieferte.

Die schwache Bande des 2,6-Diisopropylphenols bei 230 nm mit ε_M = 308 nm wird aufgrund des geringen Extinktionskoeffizienten mit ε_M < 1000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ als n→σ*-Übergang des Sauerstoffatoms angenommen.^[68] Da der n→σ*-Übergang im UV-Bereich in Relation zu den Komplexbanden mit ε_M = 2896-13242 L·mol⁻¹·cm⁻¹ (Tabelle 21) eine sehr schwache Intensität aufzeigt, wird dieser vernachlässigt. Die Methode der graphischen Anpassung durch Gauß-Verteilungen gewährleistet keine zuverlässige Bestimmung einer intensitätsschwachen Bande inmitten intensiver Übergänge. Abbildung 14 A zeigt den Vergleich der UV-Vis-Spektren von Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a**, Cp^{'''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12b**, Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** und 2,6-Diisopropylphenol in Pentan. Die Absorptionsmaxima sind mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 21 zusammengefasst. Da die UV-Vis-Spektren in Abbildung 14 A mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration

aufgenommen wurden, kann keine vergleichende Aussage in Bezug auf die Intensitäten getroffen werden. Orientiert an den ermittelten Übergängen des Cp^{''}TMS ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) wurden die Banden von Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** bei 236 und 245 nm, für Cp^{'''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12b** bei 233 und 245 nm sowie von Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** bei 234 und 245 nm aufgrund der Übereinstimmung als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge interpretiert. Angelehnt an den ermittelten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen von 2,6-Diisopropylphenol ($\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ und } 277 \text{ nm}$) wurden die Absorptionsmaxima von Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** bei 260 und 274 nm sowie von Cp^{'''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12b** bei 263 und 277 nm als solche festgelegt.

Für Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** müssten theoretisch vier $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge für die beiden koordinierenden Phenolatoliganden berücksichtigt werden. Die graphische Approximation zeigte bereits unter Verwendung von nur zwei Gauß-Verteilungen für das aromatische Phenylgrundgerüst eine ausreichende Näherung mit den experimentellen Daten. Im Zuge der graphischen Approximation wird durch eine erhöhte Anzahl von Gauß-Verteilungen deren Bandenlage verändert, um anhand der Summe aller Gauß-Kurven das Ursprungsspektrum abzubilden. Wie aus Abbildung 14 B hervorgeht, verändert sich selbst unter Koordination des Phenolatoliganden die Energie des absorbierten Lichtes der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nur geringfügig. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die vier $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der beiden Phenylgruppen paarweise bei gleicher Wellenlänge zu beobachten sind und eine Beschreibung durch insgesamt zwei Gauß-Kurven ausreichend ist. Eine genaue Bestimmung aller Übergänge wäre in diesem Zusammenhang durch DFT-Kalkulationen möglich. Demnach werden die vier $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Phenolatoliganden von Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** paarweise durch die zwei Absorptionsmaxima bei 260 und 270 nm charakterisiert.

Die Zuordnung der Charge-Transfer-Übergänge erfolgte für Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** bei 283, 336 und 417 nm sowie für Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13** bei 289, 363 und 431 nm. Die CT-Banden des Diphenolatokomplexes zeigen vergleichsweise deutliche bathochrome Verschiebungen, was mit den beobachteten Bindungslängen korreliert (Tabelle 20, Seite 54). Die teilweise größeren Bindungslängen in Titankomplex **13** (Ti–O1: 1.7887(16) Å, Ti–O2: 1.8233(17) Å) gegenüber dem Monophenolatokomplex **12** (Ti–O1: 1.7816(19) Å) gehen mit einer schwächeren Bindung einher, welche durch

die konkurrierende Koordination der Phenolatoliganden im Sinne des Trans-Einfluss^[65] verursacht wird. Zudem sind die Ti–O–C-Winkel im Diphenolatokomplex **13** teilweise kleiner (Ti1–O1–C14: 168.02(16)°, Ti1–O2–C26: 151.96(15)°) im Vergleich zum entsprechenden Bindungswinkel im Monophenolatokomplex **12a** (168.62(15)°). Nach den Beobachtungen von *Nomura et al.* hätte sinngemäß ein kleinerer Ti–O–C-Winkel eine schwächere O→Ti- π -Bindung zur Folge, die eine Ursache für die bathochrome Bandenverschiebung sein könnte. Die Charge-Transfer-Übergänge wurden für Cp^{'''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12b** den Absorptionsmaxima bei 282, 340 und 427 nm zugeordnet, die im Vergleich zum analogen Cp^{''}-Komplex **12a** gemäß der bisherigen Beobachtungen bathochrome Verschiebungen aufzeigen.

Abbildung 14 B zeigt die in Pentan gemessenen UV-Vis-Spektren von Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a**, Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** und Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** sowie 2,6-Diisopropylphenol. Übereinstimmend mit den bisherigen Beobachtungen, ist unter Koordination verschiedener Halogenidoatome bei gleichem Substitutionsmuster eine zunehmende hypsochrome Verschiebung mit steigender Hauptquantenzahl korrelierend mit den relativen d-Orbitalenergien der Übergangsmetalle gemäß 3d < 4d < 5d zu beobachten.^[62] Die Absorptionsmaxima von Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** bei 234 und 240 nm sowie von Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** bei 235 und 248 nm sind den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cp^{''}-Liganden zuzuordnen. Für Zirconiumkomplex **14** sind die charakteristisch geformten Übergänge bei 266 und 271 nm und für Hafniumkomplex **15** bei 269 und 271 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des 2,6-Diisopropylphenolatoliganden zuzuordnen. Die Charge-Transfer-Banden von Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a** (λ_{\max} = 283, 336, 417 nm) und Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** (λ_{\max} = 278, 308, 324 nm) zeigen im Vergleich zu den CT-Banden der entsprechenden Ausgangskomplexe Cp^{''}TiBr₃ **1a** (λ_{\max} = 275, 354, 450 nm) und Cp^{''}ZrCl₃ **2** (λ_{\max} = 286, 316, 337 nm) hypsochrome Verschiebungen. Dies kann durch die höhere Elektronenaffinität der koordinierenden Sauerstoffatome gegenüber den Bromido- beziehungsweise Chloridoliganden erklärt werden, weshalb mehr Energie notwendig ist, um Elektronen für einen Ligand–Metall-Charge-Transfer anregen zu können. Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** zeigt im Vergleich zum Ausgangskomplex Cp^{''}HfCl₃ **3** (λ_{\max} = 256, 271, 295 nm) für die CT-Übergänge bei 273 und 276 nm einen bathochromen Effekt und für den CT-Übergang ein 277 nm einen hypsochromen Effekt.

Tabelle 22: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp^{''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12a**, Cp^{'''}TiBr₂(2,6-iPr₂OPh) **12b**, Cp^{''}TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂ **13**, Cp^{''}ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh) **14** und Cp^{''}HfCl₂(2,6-iPr₂OPh) **15** gemessen in KBr.

Zuordnung der Schwingungen ^[68]	12a	12b	13	14	15
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]				
C–O-Valenzschwingung von Phenol 1260-1200 cm ⁻¹ (s)	1195 (s)	1197 (s)	1198 (s)	1260 (s) ^a 1200 (m) ^a	1250 (m) ^a 1202 (m) ^a

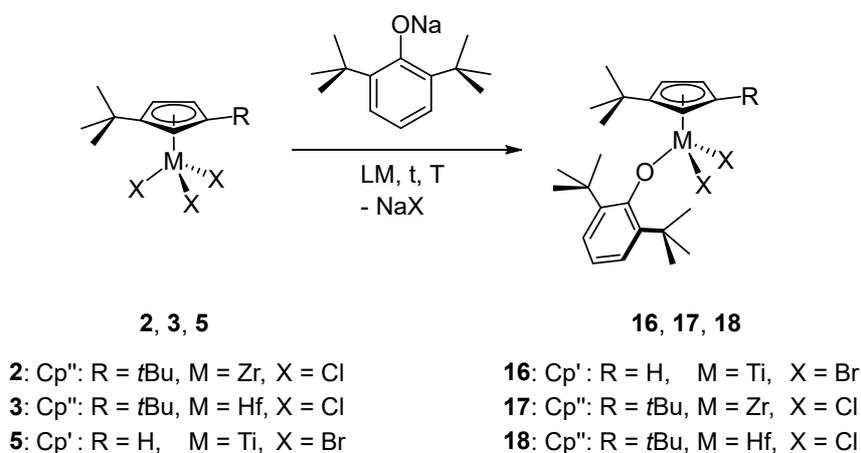
^a Diese Bande könnte auch einer C–C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Aus Tabelle 22 können ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe **12a**, **12b**, **13**, **14** und **15** entnommen werden. Hierbei wurden ausschließlich diejenigen Banden aufgelistet, die sich von den in Kapitel 3.1 (Seite 30) ausführlich beschriebenen Banden der Cyclopentadienylliganden hervorheben und neue zusätzliche funktionelle Gruppen charakterisieren. Dies beschränkt sich im Wesentlichen auf die C–O-Banden des 2,6-Diisopropylphenolatoliganden, der ansonsten wie der Cp-Ligand aus einem mit Alkylgruppen substituierten aromatischen Grundkörper aufgebaut ist. Im Bereich von 1195-1260 cm⁻¹ konnte eine zusätzliche Bande mittlerer Intensität festgestellt werden, welche der C–O-Valenzschwingung des Phenols entsprechen könnte.^[68] Die Abweichung von der Literaturangabe ist aufgrund der Koordination zu einem Metallzentrum sowie der zusätzlichen Substituenten am Phenolgrundkörper nicht auszuschließen.

3.3.2. ^RCpMX₂(2,6-*t*Bu₂OPh) mit ^RCp = Cp', Cp''; M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br

Im Folgenden wird die Umsetzung des Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolats mit Trihalogenidokomplexen der vierten Nebengruppe beschrieben, die mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden koordinieren. Der Reaktivitätsunterschied im Vergleich zum Einsatz des Natrium-2,6-diisopropylphenolats mit weniger sperrigen Alkylsubstituenten war von besonderem Interesse. Innerhalb des Arbeitskreis *Sitzmann* fanden Phenolderivate, die in 2,6- bzw. 2,4,6-Position mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten ausgestattet waren, bereits Anwendung zur Herstellung von mono- und dinuklearen Komplexen des Chroms,^[78] Eisens^[79, 80] und Nickels.^[71, 81, 82] Entsprechende einkernige Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexe, die mit dem Cp*-Liganden koordinieren, wurden von anderen Forschungsgruppen auf ihre Eignung als Katalysator für die Ethylenpolymerisation untersucht.^[75, 83]

Aus Schema 17 kann die Darstellung von $\text{Cp}'\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** entnommen werden. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 23 zusammengetragen. Die erfolgreiche Synthese eines Cp'' -Titanokomplexes war nach den angegebenen Syntheserouten in Schema 17 ausgehend von $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** nicht möglich. Lediglich die Verwendung des $\text{Cp}'\text{TiBr}_3$ **5** als Ausgangsverbindung, das mit dem weniger sperrigen Mono-*tert*-butylcyclopentadienylliganden koordiniert, ermöglichte die Einführung des 2,6-Di-*tert*-butylphenolatoliganden zur Herstellung von $\text{Cp}'\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16**.



Schema 17: Darstellung von $\text{Cp}'\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 23 zu entnehmen.

Tabelle 23: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{Cp}'\text{MX}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}''\text{MX}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ mit M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br.

Produkt	M	X	R	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
16	Ti	Br	H	Toluol/THF	47	RT	n. b. ^a (23)
17	Zr	Cl	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	47	RT	68 (43)
18	Hf	Cl	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	48	RT	58 (28)

^a Die Ausbeute konnte ¹H-NMR-spektroskopisch aufgrund überlagernder Verunreinigungen nicht bestimmt werden (n. b. = nicht bestimmbar).

Die Synthesen erfolgten indem der jeweiligen Ausgangskomplex $^R\text{CpMX}_3$ ($^R\text{Cp} = \text{Cp}'$, Cp'' ; M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br) in Toluol sowie wenig THF gelöst, mit einem Äquivalent Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolat versetzt und anschließend für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Pentan extrahiert. Besonders $\text{Cp}'\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16** zeigte nach der Aufreinigung über Pentanextraktion Verunreinigungen, deren ¹H-Kernresonanzen mit den Produktsignalen überlagerten. Aus diesem Grund war eine

Ausbeutebestimmung vor der Kristallisation unter Berücksichtigung der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Verunreinigungen nicht möglich. $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16** zeigte eine mäßige Pentanlöslichkeit und konnte aus einem Pentan/Toluol-Gemisch (7 : 1-Verhältnis) nur mit schwacher Kristallisationstendenz mit 23 % Ausbeute isoliert werden. Die schwache Kristallisationsneigung von **16** ist möglicherweise der einfachen Alkylierung des Cp-Liganden geschuldet, die räumlich keine bevorzugte Ausrichtung vorsieht und deshalb inter- sowie intramolekular unzureichende Van-der-Waals-Wechselwirkungen zur Folge hat. Die Komplexe **17** und **18** zeigten hingegen eine hohe Pentanlöslichkeit, wobei $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** nach der Extraktion mit 68 % (nach der Kristallisation mit 43 %) und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** mit 58 % Ausbeute (nach der Kristallisation mit 28 %) erhalten werden konnte.

Tabelle 24: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **16**, **17** und **18**.

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{OTiBr}_2$ 16 534.20 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{OZrCl}_2$ 17 544.76 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	51.71	6.42	Theoriewerte	59.53	7.77
Messwerte	51.48	6.50	Messwerte	59.38	7.86

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{OHfCl}_2$ 18 632.02 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	51.31	6.70
Messwerte	51.51	6.79



Abbildung 15: Fotografien der Produkte des Typs $\text{Cp}^*\text{MX}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}^*\text{MX}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$. Von links nach rechts: $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16** gelöst in Diethylether, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** in kristalliner Form.

Die Analysenreinheit der Komplexe **16**, **17** und **18** konnte durch die elementaranalytischen Ergebnisse bestätigt werden, die in Tabelle 24 aufgelistet sind. Abbildung 15 zeigt die Fotografie einer dunkelbraunroten Diethyletherlösung von Cp'TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16** sowie die isolierten Kristalle von Cp"ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und Cp"HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18**, welche farblos bis blassgelb in Erscheinung treten. Die Schmelzbereiche der Komplexe konnten für Cp"ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** bei 104-106 °C und für Cp"HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** bei 111-113 °C beobachtet werden. Der Schmelzbereich für Cp'TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16** konnte nicht mit der vorhandenen Schmelzpunktapparatur bestimmt werden, da dieser oberhalb von 180 °C liegt.

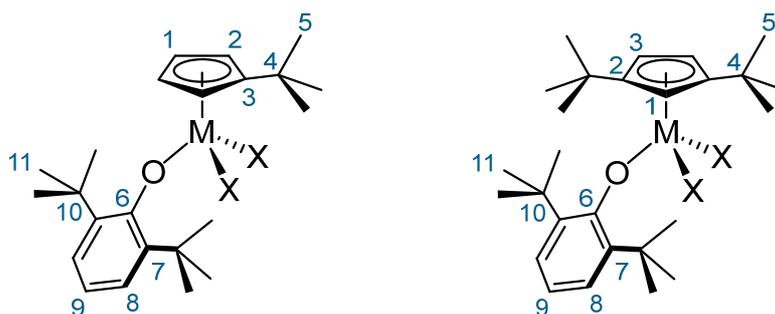
Tabelle 25: ¹H-Kernresonanzen der Komplexe Cp'TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16**, Cp"ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und Cp"HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** (400 MHz, 296-297 K, Benzol-*d*₆).

16 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	17 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
7.20-7.19	m	2H, H-8	7.23-7.21	m	2H, H-8
6.86-6.82	m	1H, H-9	6.87-6.83	m	1H, H-9
6.54	t (2.7 Hz) ^b	2H, H-1	6.81	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
5.65	t (2.7 Hz) ^b	2H, H-2	6.32	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
1.50	s	18H, H-11	1.53	s	18H, H-11
1.33	s	9H, H-5	1.25	s	18H, H-5

18 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
7.26-7.24	m	2H, H-8
6.86-6.82	m	1H, H-9
6.69	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
6.24	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
1.52	s	18H, H-11
1.25	s	18H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über ⁴ J_{HH} -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über ³ J_{HH} -Kopplungen bestimmt.



Schema 18: Atomnummerierung der Komplexe des Typs $\text{Cp}'\text{MX}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}''\text{MX}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

Die ^1H -Kernresonanzzuordnungen der Komplexe $\text{Cp}'\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** sind aus Tabelle 25 zu entnehmen. Um die Zuordnungen nachvollziehen zu können, sind die entsprechenden Atomnummerierungen der Komplexe in Schema 18 dargestellt. Neben den ausführlich erklärten ^1H -Kernresonanzen der alkylierten Cyclopentadienylliganden in Kapitel 3.1 (Seite 19 ff.) sind die Produkte **16**, **17** und **18** zusätzlich durch die Signale des 2,6-Di-*tert*-butylphenolatoliganden zu charakterisieren. Die zwei Protonen **H-8** des aromatischen Phenylgrundgerüsts treten mit einer Multiplettaufspaltung für die Komplexe im Bereich von 7.26-7.19 ppm und das Proton **H-9** mit einer Multiplettaufspaltung im Bereich von 6.87-6.82 ppm in Resonanz. Die 18 Protonen **H-11** der *tert*-Butylgruppen des Phenolderivates, sind im aliphatischen Bereich bei 1.50-1.53 ppm zu charakterisieren. Die jeweiligen ^{13}C -Resonanzen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Durch die Kristallisation einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte gelang für $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** das Isolieren von Einkristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Trotz mehrmaliger Versuche konnten von $\text{Cp}'\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16** nur feine nadelförmige Kristalle isoliert werden, die für eine Messung ungeeignet waren. Die ermittelten Festkörperstrukturen sind Abbildung 16 A.1 und B.1 zu entnehmen. $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** kristallisieren beide in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmna* mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle, wie anhand der identischen Anordnungen innerhalb der Elementarzellen aus Abbildung 17 A.2 und B.2 nachvollzogen werden kann.

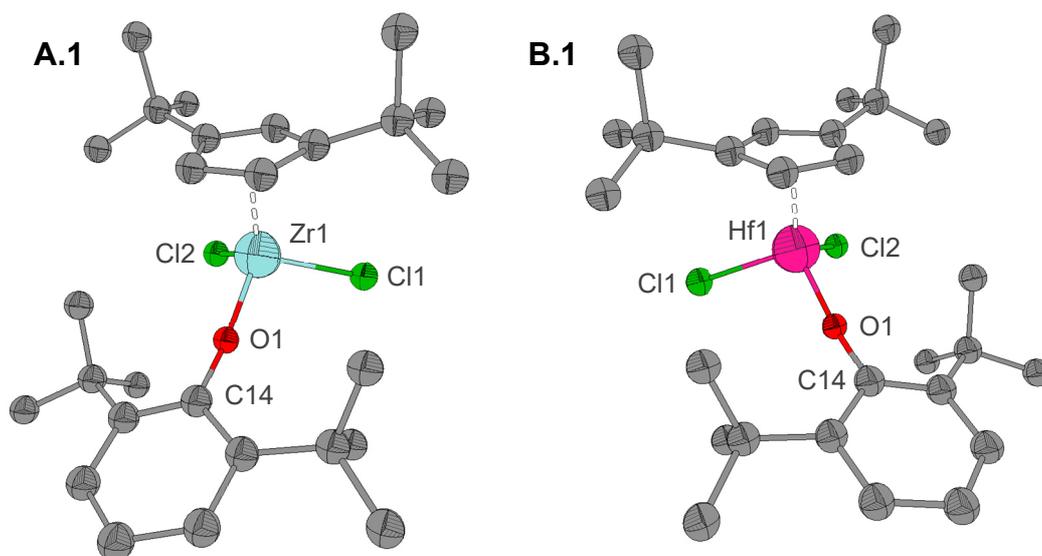


Abbildung 16: Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-tBu}_2\text{OPh})$ **17** (A.1) und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-tBu}_2\text{OPh})$ **18** (B.1). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die η^5 -Koordination der Cp'' -Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

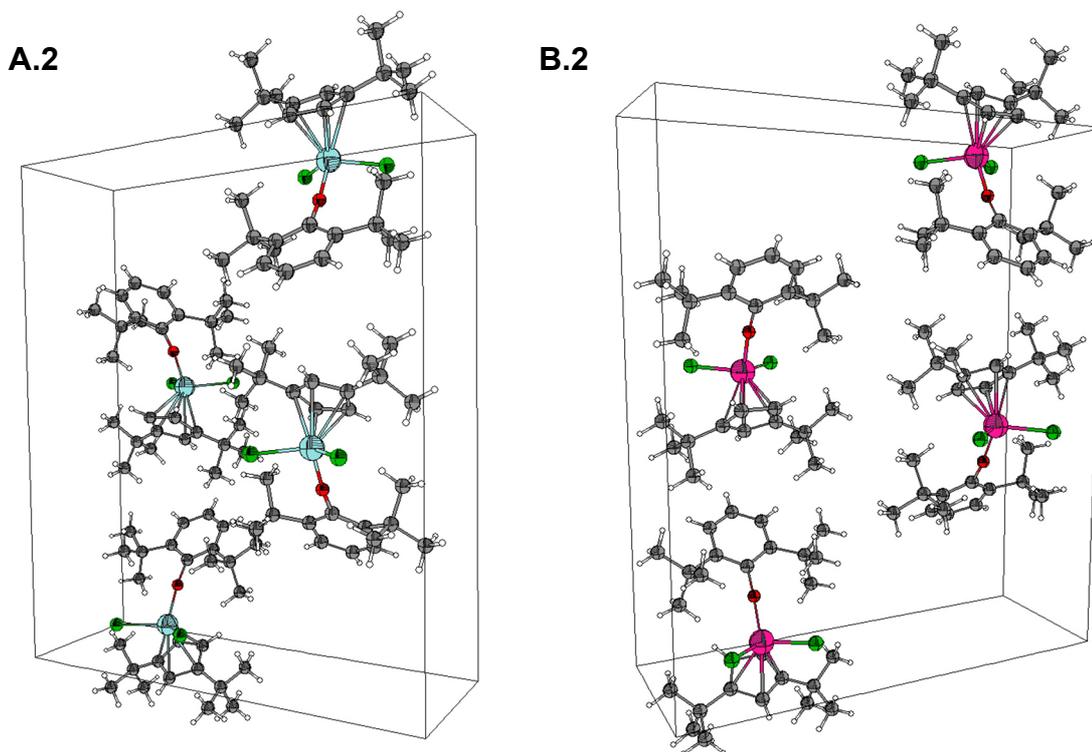


Abbildung 17: Elementarzellen der Komplexe $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(2,6\text{-tBu}_2\text{OPh})$ **17** (A.2) und $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(2,6\text{-tBu}_2\text{OPh})$ **18** (B.2).

In Abbildung 18 sind die Festkörperstrukturen von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** als Kalottenmodell dargestellt. Mit Blick auf den 2,6-Di-*tert*-butylphenolato- und den Cp^* -Liganden (Abbildung 18 A.4 und B.4) ist die fast vollständige Abschirmung des Metallzentrums erkennbar. Mit der Sicht auf die Metall–Halogenido-Bindungen (Abbildung 18 A.3 und B.3) wirken die Metallzentren von **17** und **18** im Vergleich zu den 2,6-Diisopropylphenolatokomplexen weniger abgeschirmt (Abbildung 11, Seite 50). Dies könnte möglicherweise durch die komplexe eigene Geometrie von **17** und **18** zu begründen sein. Da sowohl der Cp^* -Hilfsligand als auch der Phenolatoligand je zwei *tert*-Butylsubstituenten aufweist, können sich die Liganden intramolekular räumlich kompakt zueinander ausrichten. Die Darstellung des Kalottenmodells verdeutlicht eine hoch symmetrische Anordnung der Liganden im Gegensatz zu den Isopropylphenolatokomplexen. Zu erwähnen ist, dass diese hohe Symmetrie Auswirkungen auf die Strukturverfeinerung hatte. Dies erforderte zur vollständigen Strukturbestimmung das Generieren äquivalenter Atome mithilfe von Symmetrietransformationen ($x, -y+1/2, z$). Alle hiervon betroffenen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 26 entsprechend gekennzeichnet, wobei weitere Details dem Anhang zu entnehmen sind.

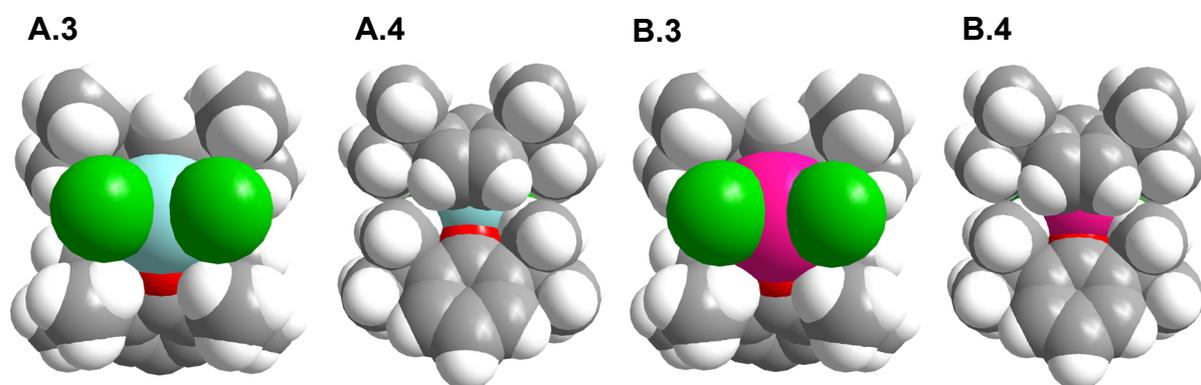


Abbildung 18: Kalottenmodelle der Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** (A.3 und A.4) und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** (B.3 und B.4). A.3 und B.3 zeigen die Komplexe mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen. A.4 und B.4 veranschaulichen die Komplexe mit Blick auf den 2,6-Di-*tert*-butylphenolatoliganden sowie den Cp^* -Liganden.

In Tabelle 26 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** sowie $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** aufgelistet und den literaturbekannten Daten von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ sowie $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ gegenübergestellt. Unter Vergleich der Daten von **17** und **18** fallen mit Ausnahme des $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-M-O1}$ -Winkels alle Bindungslängen und -winkel des $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** geringfügig kleiner aus als die entsprechenden Werte des $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17**.

Dies spiegelt den Einfluss der Lanthanoidenkontraktion^[4] wider, wobei das Hafnium(IV)-Metallion einen geringfügig kleineren Ionenradius aufzeigt als Zirkonium unter gleichen Bedingungen ($r_{\text{Hf(IV)}} = 0.85 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr(IV)}} = 0.86 \text{ \AA}$ für C.N. = 6).^[2] Des Weiteren betragen die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungslängen für Komplex **17** 1.378(2) Å und für Komplex **18** 1.373(7) Å, welche etwas kürzer als die literaturbekannte C–O-Einfachbindung (1.43 Å) aber wesentlich länger als die typische C–O-Doppelbindung sind (1.19 Å).^[2] Ähnliche C–O-Bindungslängen wurden für die literaturbekannten Komplexe $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ beobachtet, wobei die in Tabelle 26 aufgelisteten Daten sehr ähnliche Bindungssituationen der vier Komplexe widerspiegeln.^[83] Die Symmetrie der literaturbekannten Cp^* -Analoge erforderte keine Symmetrietransformationen, um die Struktur vollständig beschreiben zu können, wie es für **17** und **18** der Fall war.

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** sowie der literaturbekannten Komplexe $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$.^[83]

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp^*ZrCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 17	Cp^*HfCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 18	Cp^*ZrCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) ^[83]	Cp^*HfCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) ^[83]
M–Cp _{cent}	2.2281	2.2057	–	–
M–X1	2.3868(4)	2.3658(12)	2.3961(3)	2.3714(6)
M–X2	2.3868(4) ^a	2.3658(12) ^a	2.3963(3)	2.3710(8)
M–O1	1.9309(14)	1.931(4)	1.9431(9)	1.9280(19)
O1–C14	1.378(2)	1.373(7)	–	–

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	Cp^*ZrCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 17	Cp^*HfCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 18	Cp^*ZrCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) ^[83]	Cp^*HfCl_2 (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) ^[83]
Cp _{cent} –M–O1	124.18(46)	124.28	–	–
M–O1–C14	168.59(13)	168.7(3)	169.95(8)	169.64(16)
X1–M–X2	98.82(2) ^a	98.53(6)	98.234(12)	98.04(2)
X1–M–O1	103.72(3)	103.09(7)	103.72(2)	104.60(6)
X2–M–O1	103.72(3) ^a	103.09(7) ^a	105.52(3)	103.10(5)

^a X2 wurde als äquivalentes Atom durch Symmetrietransformationen (x, -y+½, z) erzeugt.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von Cp"ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und Cp"HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** sowie der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Komplexen Cp"ZrCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **14** und Cp"HfCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **15**.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp"ZrCl ₂ (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 17	Cp"HfCl ₂ (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 18	Cp"ZrCl ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh) 14	Cp"HfCl ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh) 15
M–Cp _{cent}	2.2281	2.2057	2.1982	2.1765
M–O1	1.9309(14)	1.931(4)	1.9102(13)	1.892(5)
O1–C14	1.378(2)	1.373(7)	1.375(2)	1.371(8)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	Cp"ZrCl ₂ (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 17	Cp"HfCl ₂ (2,6- <i>t</i> Bu ₂ OPh) 18	Cp"ZrCl ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh) 14	Cp"HfCl ₂ (2,6- <i>i</i> Pr ₂ OPh) 15
Cp _{cent} –M–O1	124.18	124.28	119.49	119.96
M–O1–C14	168.59(13)	168.7(3)	175.01(13)	173.4(4)
X1–M–O1	103.72(3)	103.09(7)	102.32(4)	101.52(14)
X2–M–O1	103.72(3) ^a	103.09(7) ^a	101.60(4)	100.89(14)

^a X2 wurde als äquivalentes Atom durch Symmetrietransformationen (x, -y+½, z) erzeugt.

In Tabelle 27 sind ausgewählte Bindungslängen von Cp"ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17**, Cp"HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18**, Cp"ZrCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **14** und Cp"HfCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **15** gegenübergestellt. Die Metall–Sauerstoff-Bindungslängen von **17** und **18** sind mit 1.9309(14) und 1.931(4) Å geringfügig länger als die entsprechenden M–O-Bindungen in **14** und **15** mit 1.9102 Å und 1.892(5) Å. Ein größerer Unterschied ist für die Cp_{cent}–Metall–Sauerstoff-Winkelgrößen erkennbar, welche mit Werten von 124.18° und 124.28° für die *tert*-Butylphenolatokomplexe **17** und **18** größer ausfallen, als die Winkelgrößen der Isopropylphenolatokomplexe **14** und **15** mit 119.49° und 119.96°. Die größten Unterschiede zeigen sich in den M–O1–C14-Winkelgrößen, welche für Cp"ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und Cp"HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** 168.59(13)° sowie 168.7(3)° betragen und kleiner ausfallen als die entsprechenden Winkelgrößen in Cp"ZrCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **14** und Cp"HfCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **15** mit Werten von 175.01(13)° sowie 173.4(4)°. Diese Unterschiede könnten auf den sterisch höheren Anspruch der Alkylsubstituenten des *tert*-Butylphenolatoliganden zurückzuführen sein. Angelehnt an den Beobachtungen der Bindungssituationen in Isopropylphenolatotitankomplexen durch *Nomura et al.*, könnte ein kleinerer M–O1–C14-Bindungswinkel für Cp"ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** eine schwächer ausgeprägte O→M-π-Donorbindung verursachen.^[75]

Aus Abbildung 19 A können die UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16**, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** entnommen werden, wobei die Aufnahme von **16** in Diethylether und die Aufnahmen von **17** und **18** in Pentan erfolgten. Die Absorptionsmaxima sind mit den zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 28 aufgelistet.

Wie in Kapitel 3.3.1 (Seite 55 ff.) bereits anhand der Isopropylphenolatokomplexe ausführlich erklärt wurde, müssen die ligandinternen Übergänge des durch Substitution neu eingeführten Liganden ebenfalls berücksichtigt werden. Die graphische Approximation des UV-Vis-Spektrums von 2,6-Di-*tert*-butylphenol lässt die Ermittlung einer schwachen Bande bei 229 nm ($\epsilon_M = 385 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sowie zweier intensiver Absorptionsmaxima bei 271 nm ($\epsilon_M = 1539 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 277 nm ($\epsilon_M = 1311 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) zu.

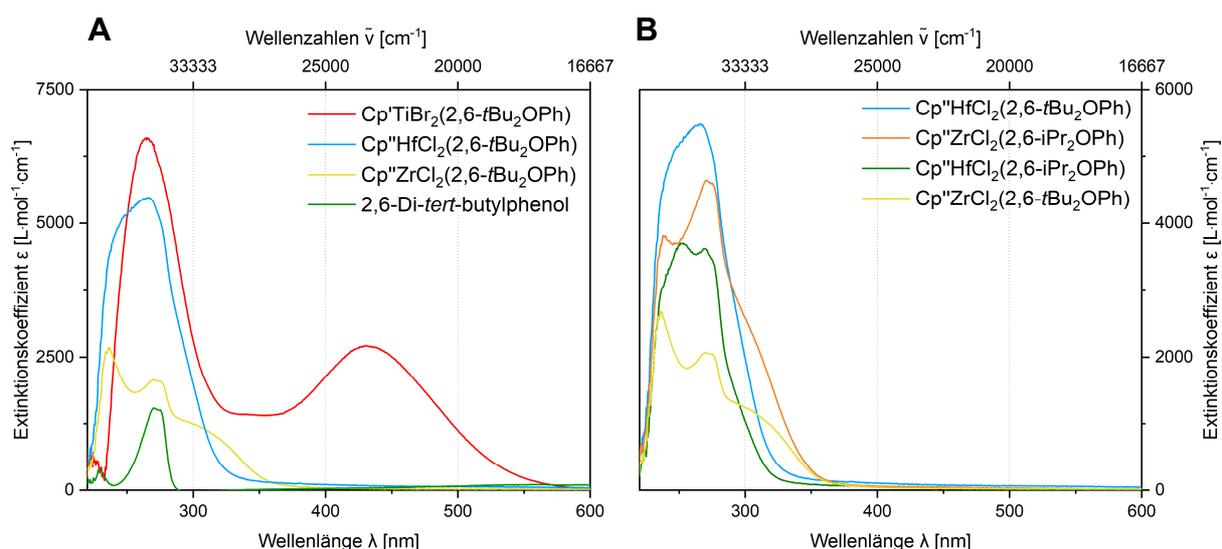


Abbildung 19: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs $\text{R}^*\text{CpMX}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ gemessen in Pentan oder Diethylether. **A:** $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16** (rot), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** (gelb), $c = 300 \mu\text{M}$, $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** (blau), $c = 200 \mu\text{M}$; 2,6-Di-*tert*-butylphenol (hellgrün), $c = 630 \mu\text{M}$. **B:** $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** (gelb), $c = 300 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** (blau), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{OPh})$ **14** (orange), $c = 300 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{OPh})$ **15** (grün), $c = 300 \mu\text{M}$.

In Anlehnung an 2,6-Diisopropylphenol wird die schwache Bande bei 229 nm ($\epsilon_M = 385 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) aufgrund der geringen Intensität dem verbotenen $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ($\epsilon_M < 1000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) des Sauerstoffatoms zugeordnet.^[68] Die zwei intensiveren Absorptionsmaxima bei 271 nm ($\epsilon_M = 1539 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sowie 277 nm ($\epsilon_M = 1311 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), werden aufgrund höherer Intensität den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet. Der intensitätsschwache $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang wird aufgrund der im UV-Bereich vergleichsweise intensiven Banden

(1838-6567 L·mol⁻¹·cm⁻¹) vernachlässigt, da dieser mittels graphischer Anpassungen nicht zuverlässig bestimmt werden kann. Eine detaillierte Bestimmung der vorhandenen Übergänge sowie erwarteter Absorptionsmaxima könnten durch DFT-Kalkulationen erfolgen.

Tabelle 28: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{\max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration von Cp⁺TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16** in Diethylether und Cp⁺ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17**, Cp⁺HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18**, Cp⁺TiBr₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **12a**, Cp⁺ZrCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **14** sowie Cp⁺HfCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **15** in Pentan.

Produkt	16	17	18	12a	14	15
c [μM]	200	300	200	200	300	300
Übergang	λ_{\max} (ϵ_M) [nm (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]					
$\pi \rightarrow \pi^*$	245 (3978)	237 (2646)	234 (3948)	236 (5631)	234 (3409)	235 (2896)
$\pi \rightarrow \pi^*$	263 (6567)	248 (1994)	239 (4651)	245 (6562)	240 (3779)	248 (3628)
$\pi \rightarrow \pi^*$	276 (5945)	255 (1838)	250 (5189)	260 (7155)	266 (4432)	269 (3621)
$\pi \rightarrow \pi^*$	286 (4763)	269 (2063)	263 (5458)	274 (6142)	271 (4637)	271 (3608)
CT	299 (2909)	277 (1977)	268 (5447)	283 (5702)	278 (4637)	273 (3520)
CT	342 (1416)	290 (1333)	277 (4889)	336 (3721)	308 (2228)	276 (3439)
CT	438 (2682)	307 (1171)	293 (2701)	417 (4041)	324 (1342)	277 (3310)

Orientiert an den Absorptionsmaxima von 2,6-Di-*tert*-butylphenol können die Banden für Cp⁺TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16** bei 276 und 286 nm, für Cp⁺ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** bei 255 und 269 nm sowie für Cp⁺HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** bei 250 und 263 nm als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Phenolatoliganden festgelegt werden. Übereinstimmend mit den beobachteten Absorptionsmaxima von Cp⁺TMS ($\lambda_{\max} = 240, 258$ nm) sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Cp-Liganden von Komplex **16** bei 245 und 263 nm, von **17** bei 237 und 248 nm sowie für **18** bei 234 und 239 nm zuzuordnen.

Wie aus Tabelle 28 entnommen werden kann, zeigen die Charge-Transfer-Übergänge von Cp⁺TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16** mit 299, 342 und 438 nm vergleichsweise die stärksten bathochromen Effekte und die CT-Übergänge von Cp⁺HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** mit 268, 277 und 293 nm die stärksten hypsochromen Effekte. Die CT-Banden von Cp⁺ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** liegen mit Absorptionsmaxima von 277, 290 und 307 nm zwischen den genannten Übergängen der Komplexe **16** und **18**. Dies steht erneut in Einklang mit den bisherigen Beobachtungen, wobei mit steigender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle der hypsochrome Effekt stärker ausgeprägt ist.

In Abbildung 19 B sind die in Pentan gemessenen UV-Vis-Spektren von Cp^{''}ZrCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **14**, Cp^{''}HfCl₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **15**, Cp^{''}ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und Cp^{''}HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** gegenübergestellt. Die Auflistung der entsprechenden Absorptionsmaxima in Tabelle 28 zeigt keinen eindeutigen Trend in Bezug auf den substituierten Phenolatoliganden. Die CT-Übergänge der Zirconiumkomplexe zeigen für den *tert*-Butylphenolatokomplex **17** (277, 290, 307 nm) hypsochrome Verschiebungen gegenüber dem Isopropylphenolatokomplex **14** (278, 308, 324 nm). Für die CT-Übergänge der Hafniumkomplexe zeigen sich hingegen für den *tert*-Butylphenolatokomplex **18** (268, 277, 293 nm) mit Ausnahme einer Bande schwache bathochrome Verschiebung im Vergleich zu dem Isopropylphenolatokomplex **17** (273, 276, 277 nm). Anhand der kürzeren Metall–Sauerstoff-Bindungen der Isopropylphenolatokomplexe ((**14**: 1.9102(13) Å, **15**: 1.892(5) Å)) würde eine hypsochrome CT-Bandenverschiebung im Vergleich zu den längeren M–O-Bindungen der *tert*-Butylphenolatokomplexe ((**17**: 1.9309(14) Å, **18**: 1.931(4) Å)) erwartet werden. Zudem zeigen die Isopropylphenolatokomplexe größere Metall–Sauerstoff–Kohlenstoff-Winkel auf (**14**: 175.01(13)°, **15**: 173.4(4)°), die eine stärkere O→M-π-Donorbindung zu Folge hätten im Vergleich zu den *tert*-Butylphenolatokomplexen (**17**: 168.59(13)°, **18**: 168.7(3)°). Unter dieser Betrachtung folgt der Zirconiumkomplex nicht der Erwartung, was mit den vorliegenden Daten nicht weiter begründet werden kann.

Tabelle 29: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp[']TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16**, Cp^{''}ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und Cp^{''}HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** gemessen in KBr.

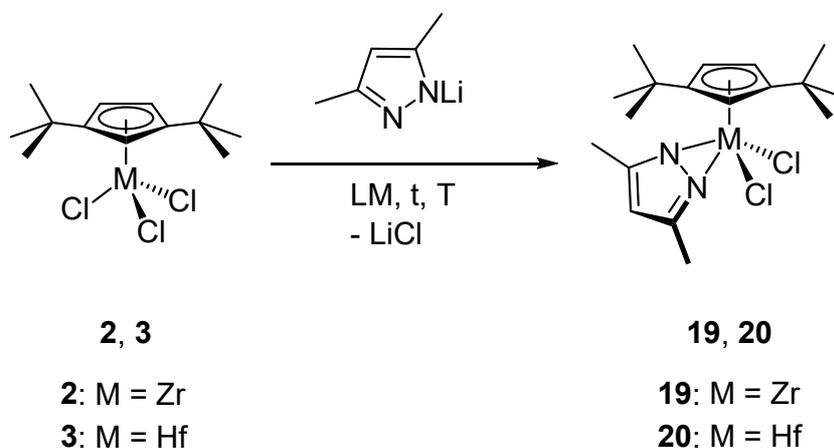
Zuordnung der Schwingungen ^[68]	16	17	18
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]		
C–O-Valenzschwingung von Phenol 1260-1200 cm ⁻¹ (s)	1187 (s)	1195 (s)	1199 (s)

In Tabelle 29 sind ausgewählte Schwingungsbanden von Cp[']TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16**, Cp^{''}ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und für Cp^{''}HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** aufgelistet. Neben den in Kapitel 3.1 (Seite 30) ausführlich beschriebenen Schwingungsbanden der Cyclopentadienyllderivate, können die Komplexe **16**, **17** und **18** durch die C–O-Valenzschwingungsbande des Phenolderivates charakterisiert werden. Die Zuordnung der C–O-Schwingungsbande erfolgte orientiert an der charakteristischen intensiven C–O-Valenzschwingungsbanden des Phenols (1260-1200 cm⁻¹)^[68] und

wurde für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **16** bei 1187 cm^{-1} , für $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **17** bei 1195 cm^{-1} und für $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{OPh})$ **18** bei 1199 cm^{-1} festgelegt. Diese beobachteten Banden verhalten sich sehr ähnlich zu den C–O-Valenzschwingungsbanden der Isopropylphenolatokomplexe (**12a**: 1187 cm^{-1} , **14**: 1200 cm^{-1} , **15**: 1202 cm^{-1}).

3.3.3. $\text{Cp}^*\text{MCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ mit $\text{M} = \text{Zr, Hf}$

Saeed *et al.* beschrieben die Umsetzung von CpTiCl_3 beziehungsweise Cp^*TiCl_3 mit Pyrazolidsalzen, die in 3- und 5-Position mit Methyl-, oder Isopropylgruppen substituiert waren. Wie röntgenstrukturanalytisch belegt werden konnte, bildet der Pyrazolidoligand im Zuge der einfachen Substitution eine η^2 -Koordination über die beiden Stickstoffheteroatome aus, wodurch $\text{CpTiCl}_2(\eta^2\text{-}N,N'\text{-}3,5\text{-R}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ beziehungsweise $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\eta^2\text{-}N,N'\text{-}3,5\text{-R}'_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ ($\text{R} = \text{H, Me, iPr}$; $\text{R}' = \text{H, Me, iPr, Ph}$) erhalten werden konnte.^[84] Aus eigenen Arbeiten war bekannt, dass der 3,5-Dimethylpyrazolidoligand ebenfalls ein geeigneter Koordinationspartner für entsprechende R^*CpTi -Komplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden des Typs $\text{R}^*\text{Cp} = \text{Cp}^*$, Cp^* ist.^[47] In dieser Arbeit bestand das Interesse herauszufinden, ob eine Umsetzung mit Cp^*MCl_3 ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) ebenfalls zum gewünschten Zielkomplex führt. Die Darstellung der Komplexe $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** ist Schema 19 zu entnehmen und die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 30 aufgelistet. In Anlehnung an Saeed *et al.* wird für die Komplexe **19** und **20** erwartet, dass der 3,5-Dimethylpyrazolidoligand ebenfalls eine η^2 -Koordination eingeht.^[84]



Schema 19: Syntheserouten zur Darstellung von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 30 zu entnehmen.

Tabelle 30: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{Cp}^R\text{MCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ mit $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ (Schema 25).

Produkt	M	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
19	Zr	Toluol	71	RT	50 (40)
20	Hf	Toluol	45	RT	35 (8)

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen aus Tabelle 31 bestätigen die Analysenreinheit der Komplexe **19** und **20**. Die Kristalle der Komplexe erscheinen farblos bis schwach blassgelb, wie anhand der Fotografien in Abbildung 20 erkennbar ist. $\text{Cp}^R\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** kristallisiert mit länglichen Kristallen, deren Kantenlängen mehrere Millimeter erreichen können. $\text{Cp}^R\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** bildet kleinere Kristalle aus. Für $\text{Cp}^R\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** konnte ein Schmelzbereich von 106-108 °C und für $\text{Cp}^R\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** von 140-142 °C beobachtet werden.

Tabelle 31: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **19** und **20**.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{ZrCl}_2$ 19 434.56 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{HfCl}_2$ 20 521.83 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	49.75	6.49	6.45	Theoriewerte	41.43	5.41	5.37
Messwerte	49.88	6.23	6.49	Messwerte	41.72	5.29	5.37

**Abbildung 20:** Fotografien der Produkte des Typs $\text{Cp}^R\text{MCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$. Von links nach rechts: $\text{Cp}^R\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^R\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** in kristalliner Form.

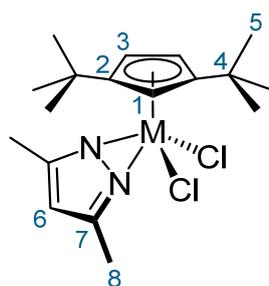
Aus Tabelle 32 können die ^1H -Kernresonanzen von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** entnommen werden. Die allgemeine Nummerierung der Komplexe ist in Schema 20 angegeben. Neben den typischen Signalen des Cp^* -Liganden sind die Komplexe zusätzlich durch die Signale des 3,5-Dimethylpyrazolidoliganden zu charakterisieren. Der Pyrazolidoligand zeigt für die Komplexe **19** und **20** im aromatischen Bereich von 5.91-6.01 ppm ein Singulettsignal, welches dem Proton **H-6** des Pyrazolidogrundgerüsts zuzuordnen ist. Die Protonen **H-8** der Methylgruppen treten für die Komplexe **19** und **20** in einem Bereich von 1.15-1.18 ppm in Resonanz. Die Zuordnungen der detektierten ^{13}C -Resonanzen können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Tabelle 32: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20**, (400 MHz, 296 K, Benzol- d_6).

19 , δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	20 , δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.41	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1	6.29	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
6.31	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3	6.22	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
5.91	s	1H, H-6	6.01	s	1H, H-6
2.01	s	6H, H-8	1.99	s	6H, H-8
1.15	s	18H, H-5	1.18	s	18H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bestimmt.



Schema 20: Atomnummerierung der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{MCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

In Abbildung 21 sind die in Pentan aufgenommenen UV-Vis-Spektren der Komplexe $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** dargestellt, wobei die Absorptionsmaxima in Tabelle 33 zusammengefasst sind. *Bernarducci et al.* beschrieben 3,5-Dimethylpyrazol mit Hilfe eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges, der bei 214 nm ($\epsilon_{\text{M}} = 5700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ermittelt werden konnte.^[85] Die im Heterocyclus befindlichen sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Stickstoffatome sollten zudem $\text{n} \rightarrow \pi^*$ -Übergänge beziehungsweise $\text{n} \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge aufzeigen. Da verbotene ligandinterne Übergänge

geringe Intensitäten aufzeigten ($\epsilon_M < 1000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[68] wurden diese im Vergleich zu den intensiveren Komplexbanden im UV-Bereich bei der graphischen Approximation vernachlässigt. Gestützt wird dies durch die Charakterisierung des 3,5-Dimethylpyrazolkupfer(II)-Komplexes nach *Bernarducci et al.*, die ebenfalls ohne die Berücksichtigung der verbotenen Übergänge erfolgte.^[85]

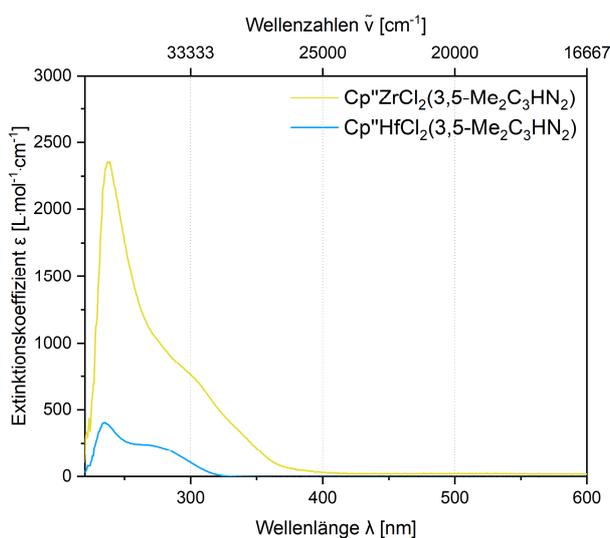


Abbildung 21: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{MCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ gemessen in Pentan. $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** (gelb), $c = 400 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** (blau), $c = 1600 \mu\text{M}$.

Tabelle 33: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20**.

Produkt	19	20
c [μM]	400	1600
Übergang	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M)$ [nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)]	
$\pi \rightarrow \pi^*$	232 (1882)	228 (231)
$\pi \rightarrow \pi^*$	238 (2352)	234 (397)
$\pi \rightarrow \pi^*$	246 (1998)	243 (333)
CT	268 (1127)	249 (273)
CT	309 (669)	273 (229)
CT	339 (318)	293 (145)

Für Cp^{''}ZrCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **19** konnten Banden bei 232, 238 und 246 nm und für Cp^{''}HfCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **20** bei 228, 234 und 243 nm beobachtet werden, die orientiert an den Übergängen von Cp^{''}TMS ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) sowie dem literaturbekannten 3,5-Dimethylpyrazol (214 nm)^[85] als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge charakterisiert wurden. Der Vergleich der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zeigt für den Hafniumkomplex **20** hypsochrome Verschiebungen gegenüber dem Zirconiumkomplex **19**. Des Weiteren konnten für Cp^{''}ZrCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **19** bei 268, 309 und 339 nm sowie für Cp^{''}HfCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **20** bei 249, 273 und 293 nm Banden ermittelt werden, die den Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet wurden. Die Banden des Hafniumkomplexes **20** zeigen vergleichsweise zum Zirconiumkomplex **19** hypsochrome Verschiebungen. Dies steht in Einklang mit den bisherigen Beobachtungen und kann durch die höhere relative Atomorbitalenergie des Hafniums erklärt werden, die eine größere Energiedifferenz zwischen dem ligandähnlichen HOMO und dem LUMO mit Metallcharakter verursacht.^[62]

Da die Untersuchungen der Komplexe mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen erfolgten, kann keine vergleichende Aussage über die Intensitäten getroffen werden. Hierbei war auffällig, dass für ein aussagekräftiges Spektrum von Cp^{''}HfCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **20** eine verhältnismäßig hoch konzentrierte Lösung ($c = 1600 \mu\text{M}$) erforderlich war. Messungen von Hafniumkomplex **20** bei 400 μM ergaben eine schwache Bande bei ca. 240 nm mit einer Absorbanz von 0.1, die keine repräsentative Bandenzuordnung ermöglichte. Die Ursache für die notwendige hohe Konzentration bleibt unklar, wobei diese auch für eine weitere unabhängig synthetisierte Probe von **20** benötigt wurde. Die Kontrolle durch eine unabhängig hergestellte Substanz sollte ausschließen, dass die geringen Intensitäten durch Messen von Zersetzungsprodukten einer nicht intakten Substanz verursacht wurde.

Tabelle 34: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp^{''}ZrCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **19** und Cp^{''}HfCl₂(3,5-imethylpyrazolido) **20** gemessen in KBr.

Zuordnung der Schwingungen ^[69, 86]	19	20
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]	
Imine des Typs R ₂ C=N–C 3500-3300 cm ⁻¹ (m)	3633 (w)	3646 (w)
C=N-Valenzschwingung 1327 cm ⁻¹ (w)	1366 (m) ^a	1366 (m) ^a
C=N-Deformationsschwingung (in plane) 1009 cm ⁻¹ (m-s)	1002 (w)	1003 (w)
C=N-Deformationsschwingung (out of plane) 661 cm ⁻¹ (vs)	669 (w) ^b	669 (w) ^b

^a Diese Bande könnte auch einer C–H-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

^b Diese Bande könnte auch einer C–H-Deformationsschwingung (out of plane) zugeordnet werden.

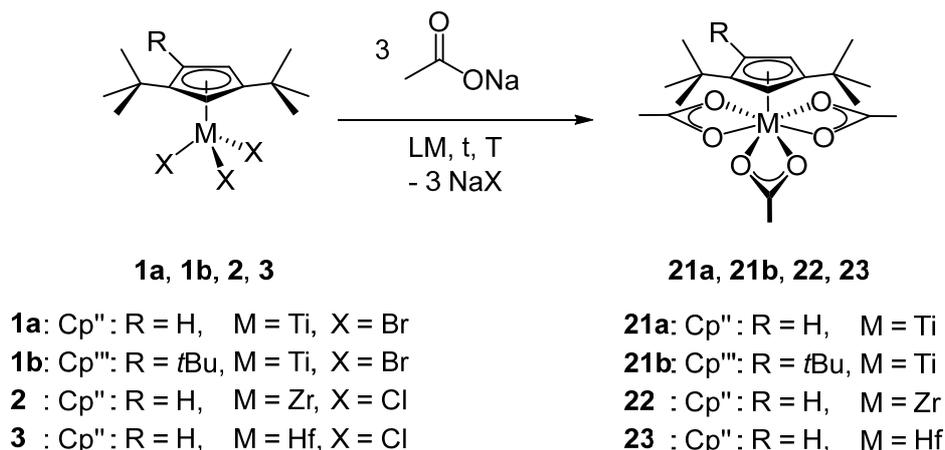
Die Komplexe des Typs Cp^{''}MCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) (M = Zr, Hf) zeigen IR-spektroskopisch neben dem Cyclopentadienylliganden (Kapitel 3.1, Seite 30) zusätzliche charakteristische Schwingungsbanden des Pyrazolidoderivates auf, die in Tabelle 34 aufgetragen wurden. Hierbei können im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen Cp^{''}ZrCl₃ **2** und Cp^{''}HfCl₃ **3** für Cp^{''}ZrCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **19** bei 3633 cm⁻¹ und für Cp^{''}HfCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **20** bei 3646 cm⁻¹ zusätzliche Schwingungsbanden mit schwacher Intensität beobachtet werden, die orientiert an der Valenzschwingung der Imingruppe des Typs R₂C=N–C (3500-3300 cm⁻¹)^[69] der C=N-Gruppe zugeordnet wurden. Des Weiteren können angelehnt an den typischen Schwingungsbanden des 3,5-Dimethylpyrazols^[86] die detektierten Banden von Cp^{''}ZrCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **19** und Cp^{''}HfCl₂(3,5-Me₂C₃HN₂) **20** bei 1366 cm⁻¹ als C=N-Valenzschwingung festgelegt werden. Die Banden bei 1002 und 1003 cm⁻¹ werden der C=N-Deformationsschwingung (in plane) und die Banden bei 669 cm⁻¹ als C=N-Deformationsschwingung (out of plane) zugeordnet.^[86]

3.4. Einsatz bidentater Liganden zur Reaktivitätsuntersuchung

3.4.1. ${}^R\text{CpM}(\text{OAc})_3$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' ; $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$

Die Untersuchungen zur Einführung bidentater Liganden erfolgte anfänglich unter Einsatz von Natriumacetat, das einen geringen sterischen Anspruch aufzeigt. *Wailes et al.* zeigten bereits, dass $\text{CpZr}(\text{OAc})_3$ ausgehend von CpZrH_2 und einem Überschuss Essigsäure hergestellt werden kann.^[87] Der Acetatligand ist zur Koordination mit diversen Übergangsmetallen fähig, um beispielsweise die Herstellung von Eisen(III)acetat,^[88] Chrom(II)acetat^[89, 90] oder auch Nickel(II)acetat^[91] zu ermöglichen. In diesem Zusammenhang dient Chrom(II)acetat im Arbeitskreis *Sitzmann* als Vorstufe zur Herstellung von $[\text{}^R\text{CpCr}(\mu\text{-OAc})_2]$ (${}^R\text{Cp} = {}^5\text{Cp, Cp}'''$), welches durch Zugabe von zwei Äquivalenten TMSBr zum entsprechenden $[\text{}^R\text{CpCr}(\mu\text{-Br})_2]$ umgesetzt werden kann, das den Ausgangspunkt für zahlreiche Substitutions- und Reduktionsreaktionen darstellt.^[78, 92]

Die Synthesen der Komplexe des Typs $\text{Cp}''\text{M}(\text{OAc})_3$ sowie $\text{Cp}'''\text{M}(\text{OAc})_3$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) sind in Schema 21 gezeigt und die entsprechenden Reaktionsbedingungen in Tabelle 35 zusammengetragen. Die Reaktionsführung erfolgte für die Komplexe $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b**, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** analog: Zunächst wurde ${}^R\text{CpMX}_3$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' ; $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) in Toluol sowie wenig THF gelöst, mit drei Äquivalenten Natriumacetat versetzt und das Gemisch für mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnten die folgenden Ausbeuten erreicht werden: $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** mit 53 %, $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b** mit 48 %, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** mit 65 % und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** mit 72 %. Die Komplexe wurden zuletzt aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte kristallisiert.



Schema 21: Darstellung von Cp^{*}Ti(OAc)₃ **21a**, Cp^{*}Ti(OAc)₃ **21b**, Cp^{*}Zr(OAc)₃ **22** und Cp^{*}Hf(OAc)₃ **23**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 35 zu entnehmen.

Tabelle 35: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: Cp^{*}M(OAc)₃ und Cp^{*}M(OAc)₃ mit M = Ti, Zr, Hf.

Produkt	M	R	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
21a	Ti	H	Toluol/THF	48	RT	53 (39)
21b	Ti	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	68	RT	48 (n. b.) ^a
22	Zr	H	Toluol/THF	47	RT	65 (48)
23	Hf	H	Toluol/THF	46	RT	72 (55)

^a Da die Substanz über Kristallisation in der Kälte nicht analysenrein erhalten werden konnte, war die Bestimmung der Kristallausbeute nicht möglich (n. b. = nicht bestimmbar).

Für die erfolgreiche Kristallisation der Cp^{*}-Komplexe **21a**, **22** und **23** mussten spezielle Vorkehrungen getroffen werden. Wird versucht, die Komplexe aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte zu kristallisieren, kann selbst nach einer Woche kaum ein Kristallisationsvorgang beobachtet werden. Erfolgreiche Kristallisationen waren ausschließlich mit leicht untersättigten Lösungen in der Kälte möglich, wobei der Reaktionsansatz von Cp^{*}Ti(OAc)₃ **21a** verdoppelt werden musste, da in schwach konzentrierten Lösungen kaum Kristallisationsneigungen zu beobachten waren. Die Vorbereitung der Kristallisationslösung erfolgte, indem der Extraktionsrückstand vollständig in Pentan gelöst und anschließend bis zur Sättigung eingeeengt wurde, was anhand der Bildung eines breiten öligen Randes oberhalb der Flüssigkeit erkennbar war. Anschließend wurden zwei bis drei Milliliter Pentan hinzugefügt und der Flüssigkeit eine große Kontaktfläche geboten, was die Kristallisationstendenz entscheidend erhöhte. Hierfür wurde meist ein Druckschlenkrohr mit einem Fassungsvermögen von 20 mL verwendet und liegend im Kühlschrank platziert,

sodass sich die Flüssigkeit (Volumen ~10 mL) über die komplette Länge entlang der Glaswand des Schlenkrohres verteilen konnte. Wird nach einigen Tage keine Kristallisation beobachtet, so muss die vorliegende Lösung erneut leicht eingeeengt werden. Unter Verwendung dieser Technik konnte nach ca. einer Woche Cp^{''}Ti(OAc)₃ **21a** mit 39 % Kristallausbeute reproduzierbar isoliert werden. Nach zwei bis drei Tagen konnte Cp^{''}Zr(OAc)₃ **22** mit 48 % und Cp^{''}Hf(OAc)₃ **23** mit 55 % Kristallausbeute erhalten werden. Cp^{'''}Ti(OAc)₃ **21b** konnte zwar aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte über Nacht kristallisiert werden, allerdings wurden selbst nach mehrmaligem Kristallisieren lediglich schwammartige nadelförmige Agglomerate erhalten, welche ¹H-NMR-spektroskopisch immer noch Verunreinigungen enthielten.

Aus Tabelle 36 können die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen entnommen werden, welche die Analysenreinheit von Cp^{''}Ti(OAc)₃ **21a**, Cp^{'''}Ti(OAc)₃ **21b**, Cp^{''}Zr(OAc)₃ **22** und Cp^{''}Hf(OAc)₃ **23** belegen. Für Cp^{'''}Ti(OAc)₃ **21b** handelte es sich um die einmalige Messung einer sehr kleinen Menge analysenreiner Substanz, die nicht in größeren Mengen für spektroskopische Zwecke reproduziert werden konnte. Diese analysenreine Substanz konnte nur einmalig nach fünffacher Kältekristallisation erhalten werden.

Tabelle 36: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **21a**, **21b**, **22** und **23**.

C ₁₉ H ₃₀ TiO ₆ 21a 402.30 g·mol ⁻¹			C ₂₃ H ₃₈ TiO ₆ 21b 458.42 g·mol ⁻¹		
C [%]	H [%]		C [%]	H [%]	
Theoriewerte	56.72	7.52	Theoriewerte	60.26	8.56
Messwerte	56.52	7.57	Messwerte	60.45	8.70
C ₁₉ H ₃₀ ZrO ₆ 22 445.67 g·mol ⁻¹			C ₁₉ H ₃₀ HfO ₆ 23 532.93 g·mol ⁻¹		
C [%]	H [%]		C [%]	H [%]	
Theoriewerte	51.21	6.79	Theoriewerte	42.82	5.67
Messwerte	51.34	6.81	Messwerte	42.89	5.71



Abbildung 22: Fotografien der Produkte des Typs ${}^R\text{CpM}(\text{OAc})_3$. Von links nach rechts: $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** gelöst in Pentan, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** in kristalliner Form sowie $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b** gelöst in Pentan.

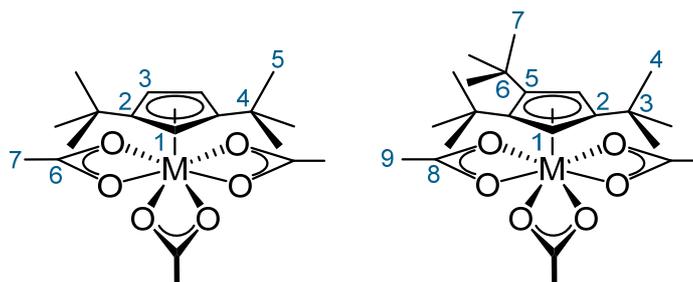
In Abbildung 22 sind Fotografien der Komplexe **21a**, **21b**, **22** und **23** zusammengestellt. Die Komplexe $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** und $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b** wurden gelöst in Pentan fotografiert und zeigen einen kräftigen Gelbton. Die Kristalle von $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** erscheinen farblos. $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** bildet im kristallinen Zustand kleine orangefarbene Kristalle aus, wobei die Kristallisationstendenz im Vergleich zu $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** wesentlich niedriger ist. Für die Komplexe konnten die folgenden Schmelzbereiche beobachtet werden: $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** mit 133-135 °C, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** mit 87-89 °C und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** mit 90-92 °C. Da von $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b** wie bereits erwähnt nicht ausreichend analysenreine Substanz isoliert werden konnte, waren weitere Charakterisierungen nicht möglich.

Aus Tabelle 37 können die ${}^1\text{H}$ -Kernresonanzen von $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b**, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** entnommen werden, wobei die entsprechende Atomnummerierung der Komplexe in Schema 22 veranschaulicht ist. Neben den typischen Signalen der ${}^R\text{Cp}$ -Liganden (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp'''), die in Kapitel 3.1 (Seite 19 ff.) ausführlich diskutiert wurden, können die Komplexe ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch das Methylfragment des Acetatliganden charakterisiert werden. Die neun Protonen **H-7** der Methylgruppe treten für die Cp'' -Komplexe im Bereich von 1.81-1.66 ppm und für den Cp''' -Komplex (**H-9**) bei 1.85 ppm in Resonanz. Die charakteristischen ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Tabelle 37: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6).

21a , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	21b , δ_H [ppm]	Mult.	Zuordnung
6.34	t (2.5 Hz) ^a	1H, H-1	6.53	s	2H, H-1
6.24	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3	1.85	s	9H, H-9
1.81	s	9H, H-7	1.57	s	18H, H-7
1.36	s	18H, H-5	1.31	s	9H, H-4

22 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	23 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.14	d (2.6 Hz) ^a	2H, H-3	6.04	d (2.7 Hz) ^a	2H, H-3
6.07	t (2.3 Hz) ^b	1H, H-1	5.96	t (2.7 Hz) ^b	1H, H-1
1.70	s	9H, H-7	1.66	s	9H, H-7
1.44	s	18H, H-5	1.46	s	18H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.**Schema 22:** Atomnummerierung der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{M}(\text{OAc})_3$ und $\text{Cp}^*\text{M}(\text{OAc})_3$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b** zeigt neben den in Tabelle 37 aufgelisteten Signalen des Produktes stets einen weiteren Signalsatz einer Verbindung, die bislang nicht identifiziert werden konnte (siehe Anhang, Seite 302). Der Signalsatz besteht aus einem Singulett im aromatischen Bereich sowie zwei Singulettsignalen im aliphatischen Bereich, die in einem Verhältnis von 2 : 18 : 9 vorliegen, das dem ^1H -Resonanzverhalten eines Cp^* -Liganden entspricht. Die Zugehörigkeit der Signale untereinander wird aus dem konstanten Auftreten der Signale mit entsprechenden Integrationen geschlossen, die bei allen Reproduktionen beobachtet werden konnten. Hierbei kann das Vorliegen des Eduktes Cp^*TiBr_3 **1b** unter Zuhilfenahme der bekannten ^1H -NMR-Resonanzen ($\delta_H = 7.10, 1.34, 1.17$ ppm) ausgeschlossen werden. Die unbekannte Substanz ließ sich mithilfe von mehrfacher Kristallisation nur schrittweise in geringfügigen Mengen abtrennen, wie anhand abnehmender Integrationswerte im Vergleich zum Produkt ersichtlich war. Ein

vollständiges Entfernen durch Kristallisation in der Kälte konnte nicht gezielt erreicht werden. Eine solche Nebenproduktbildung konnte für die Komplexe $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** sowie $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** nicht beobachtet werden.

Abbildung 23 zeigt die UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** gemessen in Pentan. Da die Messungen mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen durchgeführt wurden, kann keine vergleichende Aussage über die Veränderung der Intensitäten mit unterschiedlichem Übergangsmetall getroffen werden. Analog zu $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20**, war für eine aussagekräftige Messung von $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** eine bedeutend höhere Konzentration von mindestens $c = 1600 \mu\text{M}$ notwendig.

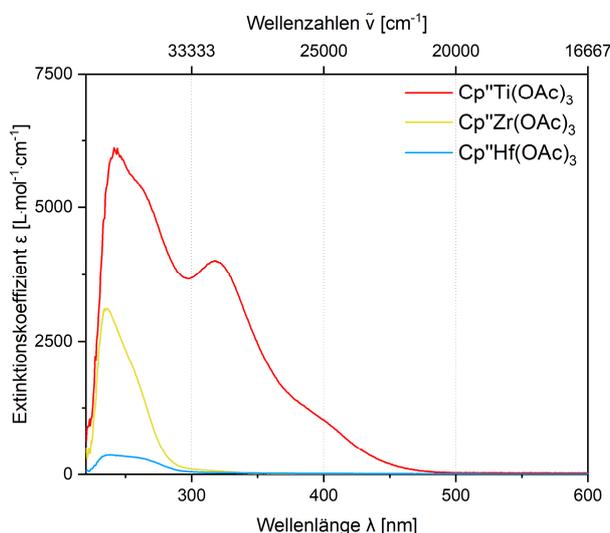


Abbildung 23: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{M}(\text{OAc})_3$ gemessen in Pentan. $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** (rot), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** (gelb), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** (blau), $c = 1600 \mu\text{M}$.

In Tabelle 38 sind die Absorptionsmaxima der Komplexe $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** gegenübergestellt. Angelehnt an den verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carboxylatofunktion des Benzoat-Anions bei $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$, der in Wasser einen kleinen molaren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\text{M}} = 560 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) aufzeigt,^[61, 93] wird dieser vernachlässigt. Mittels graphischer Approximationen wäre für den schwachen Übergang eine zuverlässige Bestimmung gegenüber den intensiven Banden von **21a** und **22** im UV-Bereich nicht gewährleistet. Dieser Übergang wird analog für den Hafniumkomplex **23** ebenfalls vernachlässigt, da alle Absorptionsmaxima eine schwache Intensität aufzeigen ($\epsilon_{\text{M}} = 253\text{-}358 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Da sich Intensitäten beim Verdünnen einer Probe gleichermaßen verringern, kann der

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergang auch im Falle für $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** nicht mit Gewissheit bestimmt werden.

Tabelle 38: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_{M} [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23**.

Produkt	21a	22	23
c [μM]	200	200	1600
Übergang	λ_{max} (ϵ_{M}) [nm ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]		
$\pi \rightarrow \pi^*$	237 (5550)	232 (2803)	231 (294)
$\pi \rightarrow \pi^*$	248 (5900)	238 (3063)	236 (358)
CT	236 (5332)	242 (2837)	250 (334)
CT	323 (3953)	250 (2319)	250 (336)
CT	388 (1232)	257 (1916)	269 (253)

Angelehnt an den Absorptionsmaxima des Cp^*TMS ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258$ nm) wurden die Banden von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** bei 237 und 248 nm, für $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** bei 232 und 238 nm sowie für $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** bei 231 und 236 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cp-Liganden zugeordnet. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zeigen mit steigender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle eine zunehmende hypsochrome Verschiebungen, was mit den bisherigen Beobachtungen übereinstimmt. Die restlichen Banden wurden als Charge-Transfer-Übergänge interpretiert und wurden für Komplex **21a** bei 236, 323 und 388 nm, für **22** bei 242, 250 und 257 nm sowie für **23** mit zwei Banden bei 250 nm mit unterschiedlichem Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\text{M}} = 334$ und $336 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sowie bei 269 nm ermittelt. Die CT-Übergänge von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** zeigen erwartungsgemäß die größte bathochrome Verschiebung, weil das Übergangsmetall Titan mit der vergleichbar niedrigsten relativen Atomorbitalenergie der vierten Nebengruppe, die geringste HOMO/LUMO-Aufspaltung aufzeigt.^[62]

Die ermittelten Absorptionsmaxima von $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** folgen erstmalig nicht dem bislang beobachteten Trend, wobei der Zirkoniumkomplex **22** im Vergleich zum Hafniumkomplex **23** Banden mit schwachen hypsochromen Verschiebungen mit Differenzen von 0-12 nm aufzeigt. Dieses Verhalten kann mit den vorliegenden Daten nicht erklärt werden. Die hypsochromen Verschiebungen würden stärkere Metall-Sauerstoff-Bindungen in $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** widerspiegeln. Eine

genauere Bandenzuordnung und Aufklärung dieser Beobachtungen könnte um DFT-Kalkulationen ergänzt werden.

Tabelle 39: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** gemessen in KBr.

Zuordnung der Schwingungen ^[68, 87, 94]	21a	22	23
	Wellenzahlen (Intensität) [cm^{-1} (w. E.)]		
asymmetrische C–O-Valenzschwingung der Carboxylatogruppe 1610-1560 cm^{-1} (vs)	1683 (m) ^a 1540 (m)	1646 (m) ^a 1540 (vs)	1595 (m) 1546 (s)
symmetrische C–O-Valenzschwingung der Carboxylatogruppe 1460-1400 cm^{-1} (vs)	1498 (m) ^a 1466 (m)	1471 (vs) 1414 (vs)	1476 (vs) 1415 (s)
O–C–O-Deformationsschwingung	660 (m) ^b	693 (vs)	698 (s)

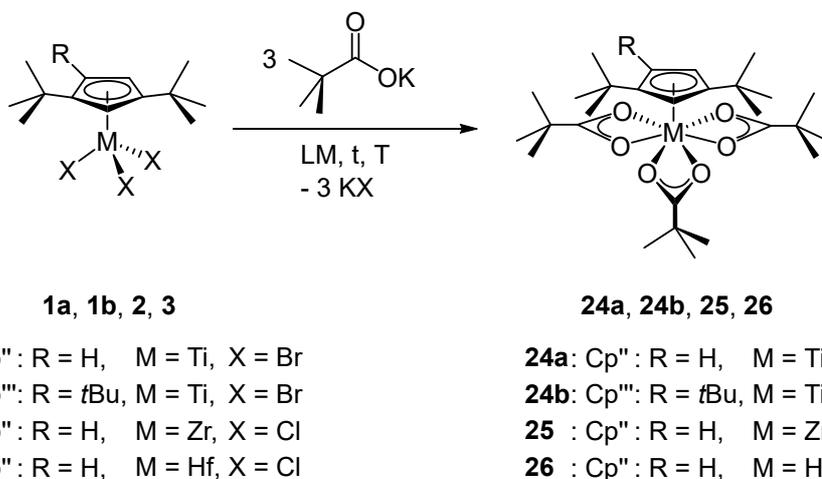
^a Diese Bande könnte auch einer C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

^b Diese Bande könnte auch einer Ti–O-Valenzschwingung (Titanalkoxid) zugeordnet werden.

In Tabelle 39 sind ausgewählte Schwingungsbanden von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** zusammengetragen. Neben den in Kapitel 3.1 (Seite 30) ausführlich beschriebenen Schwingungsbanden des Cp^* -Liganden können diese Komplexe zusätzlich durch die C–O-Valenzschwingungen des Acetatliganden charakterisiert werden. Orientiert an den allgemeinen Schwingungstabellen^[68] sowie den typischen Schwingungsbanden von Natriumacetat^[95] wurde eine mögliche Zuordnung festgelegt. Hiermit entsprechen die Banden der Komplexe **21a**, **22** und **23** bei 1683, 1646 und 1595 cm^{-1} beziehungsweise bei 1540 und 1546 cm^{-1} der asymmetrischen C–O-Valenzschwingungsbande. Des Weiteren stimmen die Banden bei 1498, 1471 und 1476 cm^{-1} sowie 1466, 1414 und 1415 cm^{-1} mit der symmetrischen C–O-Valenzschwingungsbande der Carboxylatogruppe überein. Inwieweit die Banden, welche eine mittlerer Intensität aufzeigen, den C–H- und C–C-Valenzschwingungen des Kohlenstoffgerüsts entstammen, kann jedoch nicht belegt werden. Für $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ **22** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OAc})_3$ **23** wurden die Banden bei 693 und 698 cm^{-1} in Anlehnung an $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ (695 und 698 cm^{-1})^[87] der O–C–O-Deformationsschwingung zugeordnet. Die zusätzlich vorhandene Bande von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21a** bei 660 cm^{-1} erscheint im Vergleich zu Komplex **22** und **23** bei niedrigeren Wellenzahlen im Bereich der Ti–O-Valenzschwingung von Ti(IV)alkoxiden (650-400 cm^{-1}) und kann analog zu $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OAc})_3$ als O–C–O-Deformationsschwingung interpretiert werden.^[94]

3.4.2. ${}^R\text{CpM}(\text{OPiv})_3$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' ; $\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf

In Anlehnung an den durch *Scheibe* hergestellten Komplex $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ ^[76] wurden entsprechende Umsetzungen ausgehend von ${}^R\text{CpMX}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) durchgeführt. Hierbei wurde $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ reproduziert, um ergänzende IR- sowie UV-Vis-spektroskopische Charakterisierungen durchführen zu können. Die Synthesen zur Herstellung von $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a**, $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b**, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ **25** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OPiv})_3$ **26** sind aus Schema 23 zu entnehmen und die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 40 zusammengefasst.



Schema 23: Darstellung von $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a**, $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b**, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ **25** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OPiv})_3$ **26**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 40 zu entnehmen.

Tabelle 40: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{Cp}''\text{M}(\text{OPiv})_3$ und $\text{Cp}'''\text{M}(\text{OPiv})_3$ mit $\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf .

Produkt	M	R	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
24a	Ti	H	Toluol/THF	46	RT	45 (19)
24b	Ti	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	43	80	80 (7)
25	Zr	H	Toluol/THF	44	RT	87 (69)
26	Hf	H	Toluol/THF	43	RT	74 (14)

Für die Herstellung der Cp'' -Komplexe **24a**, **25** und **26** wurde der Ausgangskomplex $\text{Cp}''\text{MX}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr , Hf ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) in Toluol sowie wenig THF gelöst, mit drei Äquivalenten Kaliumpivalat versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der unlösliche Feststoff wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Hierdurch konnten folgende Ausbeuten erreicht werden: $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a** mit 45 %, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ **25** mit 87 % und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OPiv})_3$

26 mit 74 %. Orientiert an eigenen Erfahrungswerten^[47] wurde Cp^{'''}Ti(OPiv)₃ **24b** nach Zugabe von drei Äquivalenten Kaliumpivalat für zwei Tage bei 80 °C gerührt und konnte nach analogen Aufreinigungsprozessen mit 80 % Ausbeute isoliert werden. Mit Ausnahme von Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a**, das mit 45 % Ausbeute synthetisiert werden konnte, war die Herstellung der Pivalatokomplexe mit höheren Ausbeuten im Vergleich zu den analogen Acetatokomplexen möglich (Cp^{''}Ti(OAc)₃ **21a**: 53 %, Cp^{'''}Ti(OAc)₃ **21b**: 48 %, Cp^{''}Zr(OAc)₃ **22**: 65 %, Cp^{''}Hf(OAc)₃ **23**: 72 %).

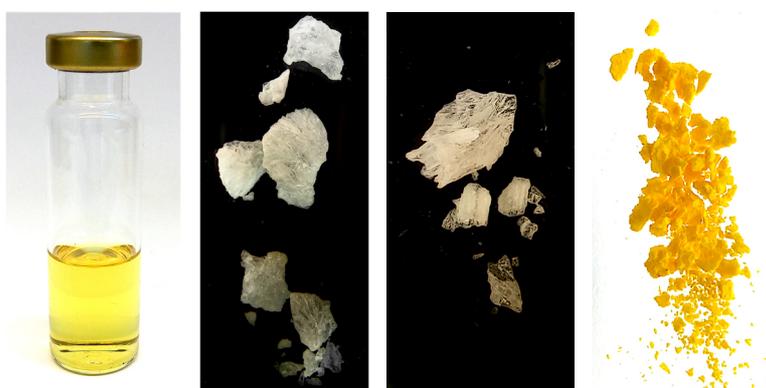
Die Durchführung der Kristallisation erfolgte analog zu der Kristallisationsprozedur der jeweiligen Acetatokomplexe, die in Kapitel 3.4.1 (Seite 78 ff.) ausführlich beschrieben wurde. Besonders die Kristallisationstendenz von Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a** unterschied sich erheblich von Cp^{''}Ti(OAc)₃ **21a**, wobei für die Kristallbildung nicht nur mehrere Tage, sondern mehrere Wochen notwendig waren. Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a** konnte lediglich mit 19 % Kristallausbeute isoliert werden. Die Kristallisationen von Cp^{'''}Ti(OPiv)₃ **24b**, Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** und Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** verliefen zwar mit zwei bis drei Tagen deutlich schneller, jedoch fielen die Kristallausbeuten im Vergleich zu den jeweiligen Acetatokomplexen mit Ausnahme von Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** (69 %) kleiner aus. Die Kristalle von Cp^{'''}Ti(OPiv)₃ **24b** konnten mit einer Ausbeute von 7 % und von Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** mit 14 % isoliert werden.

Die Analysenreinheit konnte durch die elementaranalytischen Untersuchungen bestätigt werden, deren Ergebnisse in Tabelle 41 zusammengefasst sind. Aus Abbildung 24 können Fotografien der Komplexe entnommen werden. Die gelbe Flüssigkeit zeigt Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a** gelöst in Pentan, das ebenso wie Cp^{'''}Ti(OPiv)₃ **24b** in Form gelber Mikrokristalle isoliert werden konnte. Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** und Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** erscheinen in kristalliner Form farblos bis blasspink. Die Schmelzbereiche der Komplexe konnten wie folgend bestimmt werden: für Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a** mit 81-83°C, für Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** mit 106-108 °C und für Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** mit 109-111 °C. Der Schmelzbereich für Cp^{'''}Ti(OPiv)₃ **24b** konnte mit der vorhandenen Schmelzpunktapparatur nicht ermittelt werden, da dieser oberhalb von 180 °C liegt.

Tabelle 41: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **24a**, **24b**, **25** und **26**.

$C_{28}H_{48}TiO_6$ 24a 528.24 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$C_{32}H_{56}TiO_6$ 24b 584.66 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	63.63	9.15	Theoriewerte	65.74	9.65
Messwerte	63.52	9.17	Messwerte	65.44	9.44

$C_{28}H_{48}ZrO_6$ 25 571.91 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	$C_{28}H_{48}HfO_6$ 26 659.18 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	58.80	8.46	Theoriewerte	51.02	7.34
Messwerte	58.96	8.50	Messwerte	51.47	7.40

**Abbildung 24:** Fotografien der Produkte des Typs $R^CpM(OPiv)_3$. Von links nach rechts: $Cp''Ti(OPiv)_3$ **24a** gelöst in Pentan, $Cp''Zr(OPiv)_3$ **25**, $Cp''Hf(OPiv)_3$ **26** und $Cp'''Ti(OPiv)_3$ **24b** in kristalliner Form.

In Tabelle 42 sind die charakteristischen 1H -Kernresonanzen von $Cp''Ti(OPiv)_3$ **24a**, $Cp'''Ti(OPiv)_3$ **24b**, $Cp''Zr(OPiv)_3$ **25** und $Cp''Hf(OPiv)_3$ **26** aufgelistet. Neben den typischen Signalen der Alkylcyclopentadienylliganden, die ausführlich in Kapitel 3.1 (Seite 19 ff.) erläutert wurden, können die Komplexe zusätzlich durch die 1H -Kernresonanzen des Pivalatoliganden charakterisiert werden. Für die Cp'' -Komplexe **24a**, **25** und **26** ist ein Singulettsignal für die 27 Protonen **H-8** der *tert*-Butylgruppe des Pivalatoliganden in einem Bereich von 1.18-1.13 ppm erkennbar. Für $Cp'''Ti(OPiv)_3$ **24b** treten die entsprechenden 27 Protonen (**H-10**) bei einer chemischen Verschiebung von 1.27 ppm in Resonanz. Die ermittelten ^{13}C -Resonanzen können dem experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen werden.

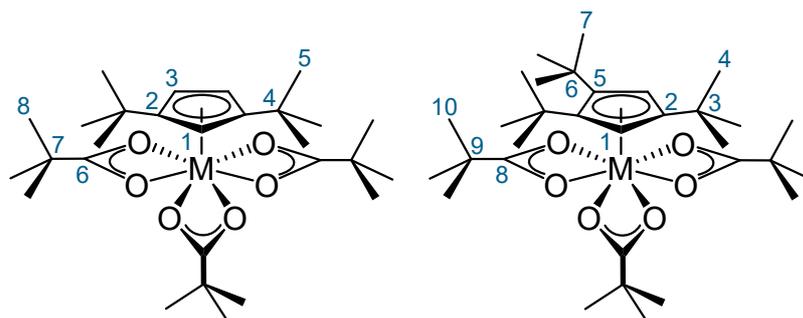
Tabelle 42: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^{\text{II}}\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a**, $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b**, $\text{Cp}^{\text{II}}\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ **25** und $\text{Cp}^{\text{II}}\text{Hf}(\text{OPiv})_3$ **26** (400 MHz, 295-297 K, Benzol- d_6).

24a , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	24b , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.20	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3	6.56	s	2H, H-1
6.14	t (2.5 Hz) ^a	1H, H-1	1.60	s	18H, H-7
1.43	s	18H, H-5	1.34	s	9H, H-4
1.18	s	27H, H-8	1.23	s	27H, H-10

25 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	26 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.11	d (2.7 Hz) ^b	2H, H-3	6.02	d (2.7 Hz) ^b	2H, H-3
5.98	t (2.7 Hz) ^a	1H, H-1	5.88	t (2.7 Hz) ^a	1H, H-1
1.45	s	18H, H-5	1.47	s	18H, H-5
1.14	s	27H, H-8	1.13	s	27H, H-8

^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.

**Schema 24:** Atomnummerierung der Komplexe des Typs $\text{Cp}^{\text{II}}\text{M}(\text{OPiv})_3$ und $\text{Cp}^{\text{III}}\text{M}(\text{OPiv})_3$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

Aus Abbildung 25 können die UV-Vis-Spektren der Komplexe $\text{Cp}^{\text{II}}\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a**, $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b**, $\text{Cp}^{\text{II}}\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ **25** und $\text{Cp}^{\text{II}}\text{Hf}(\text{OPiv})_3$ **26** gemessen in Pentan entnommen werden. Die Absorptionsmaxima sind mit den entsprechenden Extinktionskoeffizienten in Tabelle 43 zusammengefasst. Analog zu den Acetatokomplexen wird der verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carboxylatofunktion des Benzoat-Anions ($\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$, $\epsilon_M = 560 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[61, 93] aufgrund seiner schwachen Intensität vernachlässigt. Dieser könnte mithilfe einer graphischen Anpassung durch Gauß-Verteilungen gegenüber den intensiven Banden im UV-Bereich (bis zu $\epsilon_M = 4482 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) nicht ausreichend genau ermittelt werden. Eine genauere Bandenzuordnung wäre unterstützend durch DFT-Kalkulationen möglich.

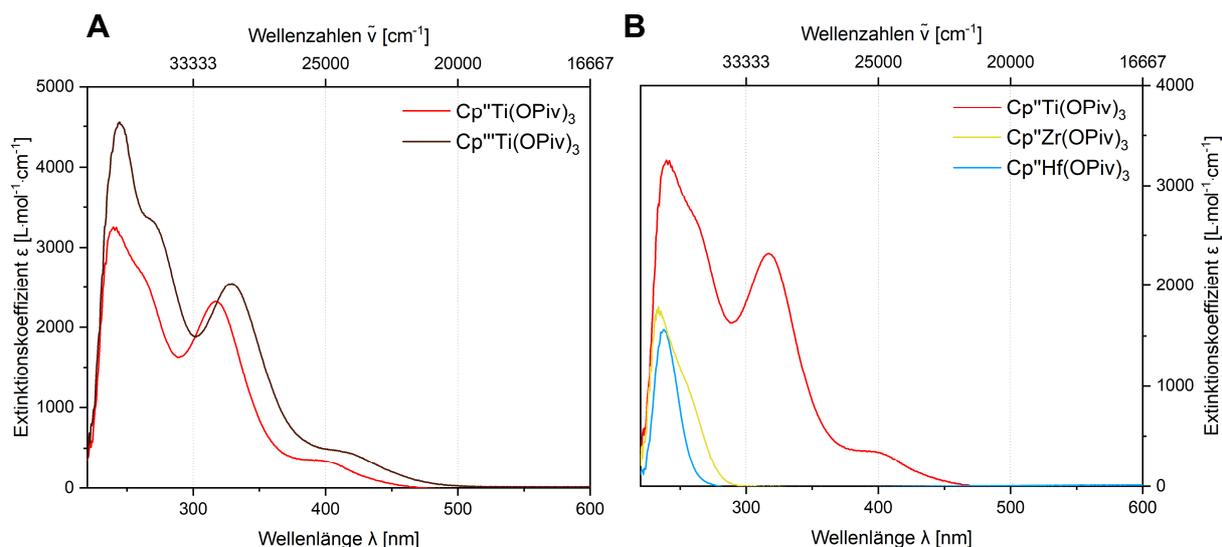


Abbildung 25: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs ${}^R\text{CpM}(\text{OPiv})_3$ gemessen in Pentan.
A: $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a** (rot), $c = 300 \mu\text{M}$; $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b** (braun), $c = 300 \mu\text{M}$.
B: $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a** (rot), $c = 300 \mu\text{M}$; $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ **25** (gelb), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OPiv})_3$ **26** (blau), $c = 600 \mu\text{M}$.

Tabelle 43: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a**, $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b**, $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OPiv})_3$ **25** und $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OPiv})_3$ **26**.

Produkt	24a	24b	25	26
c [μM]	300	300	200	600
Übergang	λ_{max} (ϵ_M) [nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)]			
$\pi \rightarrow \pi^*$	237 (3158)	242 (4482)	231 (1603)	232 (1183)
$\pi \rightarrow \pi^*$	252 (2920)	256 (3746)	237 (1678)	235 (1452)
CT	278 (1903)	275 (3171)	240 (1560)	239 (1538)
CT	321 (2279)	330 (2544)	248 (1252)	246 (1145)
CT	394 (353)	408 (469)	259 (887)	254 (474)

Abbildung 25 A zeigt die UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a** und $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b** jeweils mit einer Konzentration von $c = 300 \mu\text{M}$. In Anlehnung an die ermittelten Übergänge von $\text{Cp}''\text{TMS}$ ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) wurden die Absorptionsmaxima für $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a** bei 237 und 252 nm sowie für $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b** bei 242 und 256 nm als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge festgelegt. Die restlichen Banden wurden als CT-Übergänge interpretiert, die für $\text{Cp}'''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24b** ($\lambda_{\text{max}} = 275, 330, 408 \text{ nm}$) überwiegend bathochrome Verschiebungen im Vergleich zu $\text{Cp}''\text{Ti}(\text{OPiv})_3$ **24a** ($\lambda_{\text{max}} = 278, 321, 394 \text{ nm}$) aufzeigen. Dieser bathochrome Effekt lässt sich für den Cp''' -Komplex durch

eine stärkere Cp–M-Bindung erklären, verursacht durch den induktiven Effekt der zusätzlichen *tert*-Butylgruppe. Die hierdurch verursachte höhere Elektronendichte in Richtung des Cp-Grundgerüsts erhöht die Cp–M-Bindungsstärke, welche analog zum Trans-Einfluss^[65] eine geringfügige Schwächung der Metall–Sauerstoff-Bindungen verursacht. Dieser Effekt konnte bereits für die Ausgangskomplexe Cp^{''}TiBr₃ **1a** und Cp^{'''}TiBr₃ **1b** in Bezug auf die Ti–Br-Bindungen beobachtet werden (Kapitel 3.1, Seite 26).

Unter Vergleich der UV-Vis-Spektren von Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a**, Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** und Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** (Abbildung 25 B) kann der bislang beobachtete Trend von hypsochromen sowie hypochromen Effekten der Absorptionsmaxima mit steigender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle bestätigt werden. Dies wird durch die steigende relative Atomorbitalenergie gemäß $3d < 4d < 5d$ verursacht, wodurch eine größere Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO gegeben ist.^[62] Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge wurden für Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** bei 231 und 237 nm sowie für Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** bei 232 und 235 nm festgelegt. Des Weiteren wurden die Absorptionsmaxima von Komplex **25** bei 240, 248 und 259 nm sowie für **26** bei 239, 246 und 254 nm den Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet.

In Tabelle 44 sind ausgewählte IR-Schwingungsbanden von Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a**, Cp^{'''}Ti(OPiv)₃ **24b**, Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** und Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** zusammengetragen. Neben den typischen Schwingungsbanden der ^RCp-Liganden (^RCp = Cp^{''}, Cp^{'''}), die ausführlich in Kapitel 3.1 (Seite 30) diskutiert wurden, konnten weitere Banden detektiert werden, die als C–O-Valenzschwingung des Pivalatoliganden interpretiert werden können. Die Zuordnung wurde an den charakteristischen Schwingungsbanden von Natriumpivalat^[96] orientiert. Die Banden der Komplexe **24a**, **24b**, **25** und **26** bei 1665, 1586, 1552, 1525 und 1525 cm⁻¹ wurden der asymmetrischen C–O-Valenzschwingung der Carboxylatogruppe zugeordnet.^[68] Die symmetrische C–O-Valenzschwingung wurde für Komplex **24a** bei 1491 und 1449 cm⁻¹, für **24b** bei 1490 und 1448 cm⁻¹, für **25** bei 1489 und 1440 cm⁻¹ und für **26** bei 1492 und 1447 cm⁻¹ festgelegt.^[68] Die intensiven Banden entsprechen dem erwarteten Verhalten einer C–O-Valenzschwingung, wohingegen die Banden mittlerer Intensität auch einer C–H-Deformationsschwingung des Kohlenstoffgerüsts zugeordnet werden könnten. Des Weiteren wurde für Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a** ein intensives Signal bei 1703 cm⁻¹

detektiert, für welches die Zuordnung einer C–O-Valenzschwingung unklar scheint.^[96] Die Banden mittlerer Intensität im Bereich von 612-627 cm⁻¹ wurden der C–O-Deformationsschwingung zugeordnet.^[96]

Tabelle 44: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp^{''}Ti(OPiv)₃ **24a**, Cp^{'''}Ti(OPiv)₃ **24b**, Cp^{''}Zr(OPiv)₃ **25** und Cp^{''}Hf(OPiv)₃ **26** gemessen in KBr.

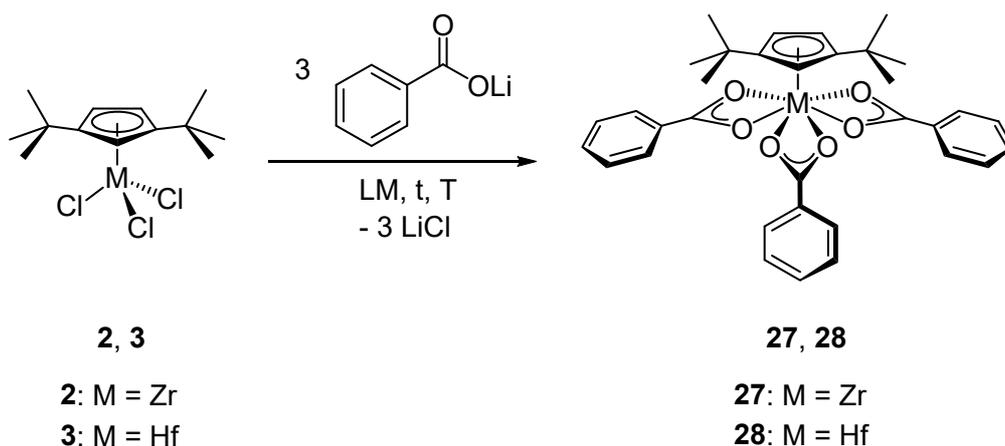
Zuordnung der Schwingungen ^[68, 69, 96]	24a	24b	25	26
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]			
asymmetrische C–O-Valenzschwingung der Carboxylatogruppe 1610-1560 cm ⁻¹ (vs)	1703 (s) 1586 (m)	1665 (s) 1552 (m)	1521 (s)	1525 (s)
symmetrische C–O-Valenzschwingung der Carboxylatogruppe 1460-1400 cm ⁻¹ (vs)	1491 (vs) 1449 (s)	1490 (m) 1448 (s) ^a	1489 (s) 1440 (s)	1492 (vs) 1447 (s)
C–O-Deformationsschwingung	612 (s)	627 (m)	671 (w)	619 (m)

^a Diese Bande könnte auch einer C–H-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

3.4.3. Cp^{''}M(OBz)₃ mit M = Zr, Hf

Als raumerfüllender Ligand wurde Lithiumbenzoat gewählt, das durch Metallierung mit *n*-Butyllithium ausgehend von vorgetrockneter Benzoesäure hergestellt wurde. Schema 25 zeigt, dass die Umsetzung von Cp^{''}MCl₃ (M = Zr, Hf) mit drei Äquivalenten Lithiumbenzoat zur Herstellung der Trisbenzoatokomplexe **27** und **28** führte, wobei die jeweiligen Reaktionsbedingungen aus Tabelle 45 entnommen werden können. Die Umsetzung von Cp^{''}TiBr₃ **1a**, Cp^{'''}TiBr₃ **1b** oder Cp^{''}TiBr₃ **5** mit Lithiumbenzoat ermöglichte nicht die Herstellung eines analogen Trisbenzoatokomplexes.

Für die Synthese von Cp^{''}M(OBz)₃ wurde Cp^{''}MCl₃ (M = Zr, Hf) in Toluol sowie wenig THF vorgelegt, mit drei Äquivalenten Lithiumbenzoat versetzt und anschließend für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zweimal mit Pentan extrahiert und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Hierdurch konnte Cp^{''}Zr(OBz)₃ **27** mit 49 % Ausbeute und Cp^{''}Hf(OBz)₃ **28** mit 28 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 25: Darstellung von Cp*Zr(OBz)₃ **27** und Cp*Hf(OBz)₃ **28**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 45 zu entnehmen.

Tabelle 45: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: Cp*M(OBz)₃ mit M = Zr, Hf (Schema 25).

Produkt	M	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
27	Zr	Toluol/THF	42	RT	49
28	Hf	Toluol/THF	48	RT	28

Weitere Aufreinigungen von Cp*Zr(OBz)₃ **27** und Cp*Hf(OBz)₃ **28** erfolgten durch den Versuch, eine gesättigte Lösung in der Kälte zu kristallisieren. Bei Versetzen des Extraktionsrückstandes mit Pentan löste sich der vorliegende Feststoff nicht vollständig, weshalb das gleiche Volumen Diethylether zugegeben wurde, um alle Bestandteile in Lösung zu bringen. Anschließend wurde die 1 : 1 Pentan-/Diethyletherlösung zur Sättigung eingeeengt und über Nacht bei -30° C gelagert. Hierbei konnte zeitnah lediglich die Bildung eines Pulvers beobachtet werden, welches nach den elementaranalytischen Ergebnissen in Tabelle 46 analysenrein erhalten werden konnte.

Tabelle 46: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **27** und **28**.

C ₃₄ H ₃₆ ZrO ₆ 27 631.88 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	C ₃₄ H ₃₆ HfO ₆ 28 719.15 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	64.63	5.74	Theoriewerte	56.79	5.05
Messwerte	64.36	5.98	Messwerte	56.67	5.34

In Tabelle 47 sind die Ausbeuten der Acetato-, Pivalato- und Benzoatokomplexe gegenübergestellt, die mit dem Cp*-Hilfsliganden koordinieren. In Bezug auf die

Zirconium- und Hafniumkomplexe konnten die höchsten Ausbeuten nach der Extraktion für die Pivalatokomplexe **25** und **26** beobachtet werden, gefolgt von den Acetatokomplexen **22** und **23** sowie den Benzoatokomplexen **27** und **28**. Für die Titankomplexe zeigte der Acetatokomplex **21a** die höchste Ausbeute, wobei die Synthese eines entsprechenden Benzoatokomplexes mit der aufgeführten Methode nicht möglich war. Zusammenfassend zeigten die Acetatokomplexe mit dem Übergangsmetall Titan (**21a**) und Hafnium (**23**) die größte Kristallisationstendenz, wohingegen der Pivalatokomplex für die Zirconiumvertreter, die höchste Kristallausbeute ermöglichte. Die Benzoatokomplexe **27** und **28** zeigten unter den gegebenen Bedingungen keine Kristallisationstendenz und bildeten lediglich Pulver aus.

Tabelle 47: Gegenüberstellung der Ausbeuten der Acetatokomplexe **21a**, **22** und **23**, der Pivalatokomplexe **24a**, **25** und **26** sowie der Benzoatokomplexe **27** und **28**.

Produkt	Cp"Ti(OAc) ₃ 21a	Cp"Zr(OAc) ₃ 22	Cp"Hf(OAc) ₃ 23
Ausbeute (Kr.) [%]	53 (39)	65 (48)	72 (55)
Produkt	Cp"Ti(OPiv) ₃ 24a	Cp"Zr(OPiv) ₃ 25	Cp"Hf(OPiv) ₃ 26
Ausbeute (Kr.) [%]	45 (19)	87 (69)	74 (14)
Produkt	Cp"Ti(OBz) ₃	Cp"Zr(OBz) ₃ 27	Cp"Hf(OBz) ₃ 28
Ausbeute (Kr.) [%]	–	49 (n. b.) ^a	28 (n. b.) ^a

^a Da die Substanz nicht in der Kälte kristallisiert werden konnte, war die Bestimmung einer Kristallausbeute nicht möglich (n. b. = nicht bestimmbar).

Wie anhand der Fotografien in Abbildung 26 nachvollzogen werden kann, bildet besonders Cp"Zr(OBz)₃ **27** neben pulvrigen Körnern auch feststoffartige Plättchen aus. Cp"Hf(OBz)₃ **28** scheint auf der Fotografie kristallinen Charakter zu zeigen, jedoch handelt es sich ebenfalls um agglomeriertes Pulver. Für die Komplexe konnten die folgend notierten Schmelzbereiche beobachtet werden: für Cp"Zr(OBz)₃ **27** mit 110-112 °C und für Cp"Hf(OBz)₃ **28** mit 117-119 °C.



Abbildung 26: Fotografien der Produkte des Typs $^R\text{Cp}^*\text{M}(\text{OBz})_3$. Von links nach rechts: $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** nach dem Versuch einer Kristallisation.

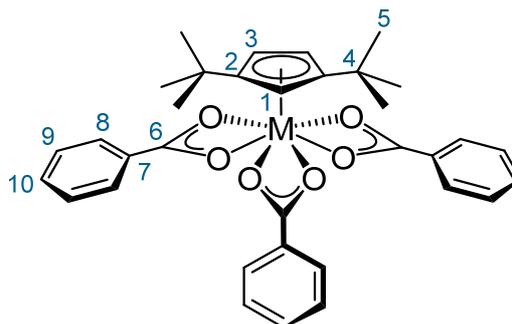
In Tabelle 48 sind die ^1H -Kernresonanzen von $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27** sowie $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** zusammengetragen und die zugehörige Atomnummerierung der Komplexe in Schema 26 dargestellt. Neben den typischen Signalen des Cp^* -Liganden (Kapitel 3.1, Seite 19 ff.) können die Komplexe durch die Signale der Benzoatoliganden charakterisiert werden. Die Benzoatoliganden von $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27** konnten mit drei Multiplettsignalen für die sechs Protonen **H-8** bei 8.14-8.13 ppm, für die drei Protonen **H-10** bei 7.01-6.96 ppm und für die sechs Protonen **H-9** bei 6.92-6.90 ppm charakterisiert werden. Die ^1H -Kernresonanzen der Benzoatoliganden von $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** wurden als stark verarbeitete Signale bei 8.12 ppm für die sechs Protonen **H-8**, bei 7.00 ppm für die drei Protonen **H-10** und bei 6.91 ppm für die sechs Protonen **H-9** ermittelt. In Bezug auf die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen (experimenteller Teil, Seite 255 und 256) ist zu erwähnen, dass trotz hochkonzentrierter Lösungen die Detektion der tertiären ungesättigten Kohlenstoffatome **C-6** und **C-7** nicht möglich war.

Tabelle 48: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27**, $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** (400 MHz, 296-297 K, Benzol- d_6).

27 , δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	28 , δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
8.14-8.13	m	6H, H-8	8.12	br	6H, H-8
7.01-6.96	m	3H, H-10	7.00	br	3H, H-10
6.92-6.90	m	6H, H-9	6.91	br	6H, H-9
6.37	d (2.7 Hz) ^b	2H, H-3	6.28	d (2.7 Hz) ^b	2H, H-3
6.22	t (2.7 Hz) ^a	1H, H-1	6.12	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
1.57	s	18H, H-5	1.59	s	18H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bestimmt.



Schema 26: Atomnummerierung der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{M}(\text{OBz})_3$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

In Abbildung 27 sind die UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27**, $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** sowie Benzoesäure zusammengestellt, wobei die Absorptionsmaxima der Komplexe mit den jeweiligen molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 49 zusammengefasst sind. Mittels graphischer Approximation durch Gauß-Verteilungen konnten für die Benzoesäure zwei intensivere Übergänge bei 240 nm ($\epsilon_M = 682 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 246 nm ($\epsilon_M = 470 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sowie zwei schwächere Übergänge bei 272 nm ($\epsilon_M = 345 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 281 nm ($\epsilon_M = 291 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ermittelt werden. Da die schwachen Übergänge nahe des literaturbekannten verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges der Carboxylatofunktion des Benzoat-Anions ($\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$, $\epsilon_M = 560 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[61, 93] liegen, werden diese vernachlässigt. Eine zuverlässige Bestimmung intensitätsschwacher Übergänge wäre im UV-Bereich inmitten der intensiven Banden der Komplexe ($\epsilon_M = 13020\text{-}29396 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nicht gewährleistet. Eine genauere Bestimmung wäre in diesem Fall durch DFT-Kalkulationen möglich.

Der nächst beste Vergleich zur Ermittlung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge konnte durch das UV-Vis-Spektrum des Benzophenons gefunden werden, welches die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge mit hypsochromer Verschiebung gegenüber den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zeigt (in Cyclohexan: $\sim 260 \text{ nm}$, $\sim 340 \text{ nm}$).^[61] Demnach wurden die intensiveren Banden der Benzoesäure bei 240 und 246 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen und die schwachen Banden bei 272 nm und 281 nm den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet.

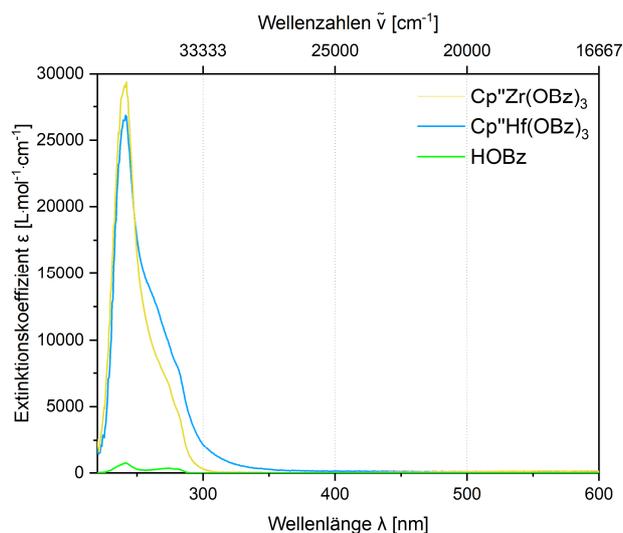


Abbildung 27: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs $\text{Cp}''\text{M}(\text{OBz})_3$ gemessen in Pentan. $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27** (gelb), $c = 50 \mu\text{M}$; $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** (blau), $c = 50 \mu\text{M}$; Benzoessäure (hellgrün), $c = 2.03 \text{ mM}$.

Für die insgesamt sechs erwarteten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Benzoatoliganden (zwei Übergänge je Ligand) wurden exemplarisch nur zwei ligandinterne Übergänge eines Benzoatoliganden für die graphische Approximation miteinbezogen. Wie bereits für die Isopropylphenolatokomplexe gezeigt werden konnte (Kapitel 3.3.1, Seite 55) verändert sich im Zuge der Koordination des Liganden, die Energie des absorbierten Lichtes nur unwesentlich. Da bei Durchführen der graphischen Approximation die Summe aller Gauß-Verteilungen solange iteriert wird, bis das Ursprungsspektrum resultiert, führt die Verwendung zu vieler Gauß-Kurven möglicherweise zu nicht repräsentativen Ergebnissen, die zunehmend von den Erwartungswerten abweichen. Deshalb wird angenommen, dass die sechs ligandinternen Übergänge der Benzoatoliganden paarweise die gleichen Energien absorbieren, wodurch diese stellvertretend durch insgesamt zwei Gauß-Verteilungen beschrieben werden.

In Anlehnung an die Absorptionsmaxima von $\text{Cp}''\text{TMS}$ ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) wurden die Banden von $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27** bei 235 und 242 nm sowie von $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** bei 237 und 242 nm als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Cp'' -Liganden interpretiert. Des Weiteren wurden für $\text{Cp}''\text{Zr}(\text{OBz})_3$ **27** die Absorptionsmaxima bei 243 und 254 nm sowie für $\text{Cp}''\text{Hf}(\text{OBz})_3$ **28** bei 239 und 248 nm orientiert am Absorptionsmaximum der Benzoessäure ($\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$)^[68] den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des aromatischen Benzoatogrunderkörpers zugeordnet.

Tabelle 49: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{\max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von Cp"Zr(OBz)₃ **27** und Cp"Hf(OBz)₃ **28**.

Produkt	27	28
c [μM]	50	50
Übergang	λ_{\max} (ϵ_M) [nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)]	
$\pi \rightarrow \pi^*$	235 (24370)	237 (23365)
$\pi \rightarrow \pi^*$	242 (29396)	242 (26758)
$\pi \rightarrow \pi^{*a}$	243 (28406)	239 (26042)
$\pi \rightarrow \pi^{*a}$	254 (13020)	248 (19342)
CT	256 (12015)	256 (14621)
CT	271 (7218)	281 (7869)
CT	281 (4584)	291 (4068)

^a Diese zwei markierten Banden werden repräsentativ für die insgesamt sechs berücksichtigten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der drei Benzoatoliganden angegeben, um die graphische Approximation möglichst realistisch zu halten.

Die restlichen ermittelten Banden von Cp"Zr(OBz)₃ **27** bei 256, 271 und 281 nm sowie von Cp"Hf(OBz)₃ **28** bei 256, 281 und 291 nm wurden als Charge-Transfer-Übergänge interpretiert. Analog zu den Acetatokomplexen sind schwache bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima des Hafniumkomplexes **28** gegenüber dem Zirconiumkomplex **27** mit Differenzen von 0-10 nm erkennbar.

Im Vergleich zu den jeweiligen Acetato- und Pivalatokomplexen mit Zirconium- und Hafniumzentrum, zeigen die Graphen von Cp"Zr(OBz)₃ **27** und Cp"Hf(OBz)₃ **28** eine definiertere Gestalt anstelle einer breiten asymmetrischen Kurve (Seite 82 und 89). Jedoch sollten Interpretationen im Falle aller gezeigten Carboxylatokomplexe nur als Vorschlag angesehen werden. Die Aussagekraft einer graphischen Auswertung ist für eine breite asymmetrische Überlagerung mehrere Banden nur begrenzt, um die darin enthaltenen Übergänge zuverlässig zu bestimmen. Deshalb sollten die Ergebnisse der Carboxylatokomplexe nur zur Orientierung herangezogen werden. An dieser Stelle wäre die Auswertung mithilfe von DFT-Kalkulationen aussagekräftiger, was im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurde.

Tabelle 50: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp"Zr(OBz)₃ **27** und Cp"Hf(OBz)₃ **28** gemessen in KBr.

Zuordnung der Schwingungen ^[68, 69, 97]	27	28
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]	
asymmetrische C–O-Valenzschwingung der Carboxylatogruppe 1610-1560 cm ⁻¹ (vs)	1603 (m) ^a 1521 (s)	1603 (m) ^a 1524 (s)
symmetrische C–O-Valenzschwingung der Carboxylatogruppe 1460-1400 cm ⁻¹ (vs)	1449 (vs) 1429 (vs)	1451 (vs) 1432 (vs)
C–O-Deformationsschwingung	719 (vs) 693 (m)	719 (s) 695 (m)

^a Diese Banden könnten möglicherweise auch als aromatische C=C-Valenzschwingungen interpretiert werden.

Aus Tabelle 50 können die IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp"Zr(OBz)₃ **27** und Cp"Hf(OBz)₃ **28** entnommen werden. Neben den in Kapitel 3.1 (Seite 30) diskutierten Schwingungsbanden der Cp"-Liganden können die Komplexe **27** und **28** zusätzlich anhand der Schwingungen der Benzoatoliganden charakterisiert werden. Die entsprechende Bandenzuordnung wurde mithilfe von allgemeinen Schwingungstabellen^[68, 69] sowie der Charakterisierung von Lithiumbenzoat^[97] durchgeführt. Der direkte Vergleich der detektierten Schwingungsbanden von Cp"Zr(OBz)₃ **27** und Cp"Hf(OBz)₃ **28** zeigt ein sehr ähnliches Verhalten auf, das durch die Lanthanoidenkontraktion^[4] zu begründen ist. Die intensiven Banden bei 1521 und 1524 cm⁻¹ wurden der asymmetrischen C–O-Valenzschwingungsbande zugeordnet.^[68] Hierbei ist unklar, inwieweit die Bande mittlerer Intensität bei 1603 cm⁻¹ ebenfalls der C–O-Valenzschwingungsbande oder der C=C-Valenzschwingung des aromatischen Cp-Ringes entspringt. Die intensiven Banden bei 1429, 1432, 1449 und 1451 cm⁻¹ wurden der symmetrischen C–O-Valenzschwingung zugeordnet. Des Weiteren konnten zusätzliche Banden bei 693, 695 und 719 cm⁻¹ beobachtet werden, die im Bereich der C–O-Deformationsschwingung von Lithiumbenzoat liegen.^[97]

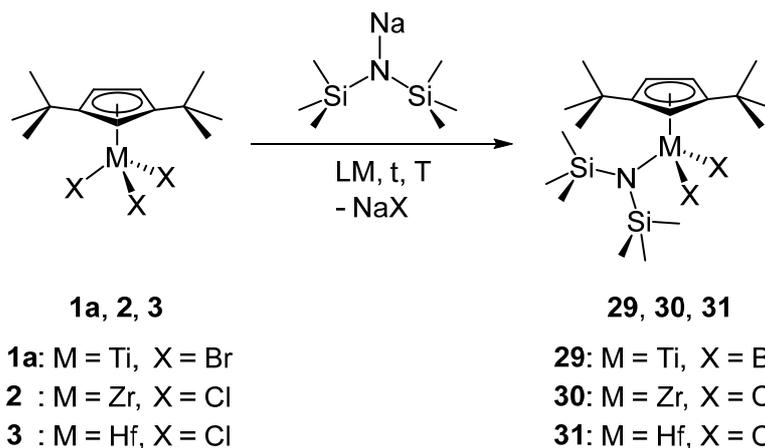
3.5. Substitutionen über Säure-Base-Reaktionen

3.5.1. Cp^{''}MX₂N(TMS)₂ mit M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br

Innerhalb des Arbeitskreises *Sitzmann* wurden bereits viele Anstrengungen zur Herstellung von Bis(trimethylsilyl)amidokomplexen unternommen. Die Synthesen wurden an den Arbeiten von *Siemeling et al.* orientiert, die den 14-Valenzelektronen-Komplex Cp^{*}FeN(TMS)₂ als sogenannte "pogo-stick" Struktur etablierten.^[98] Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Cp-Derivaten wurden im Arbeitskreis *Sitzmann* in Form des ⁵CpFeN(TMS)₂ durch *Groß*,^[99, 100] des Cp^{'''}CrN(TMS)₂(THF) durch *Smytschkow*,^[78, 92] des Cp^{'''}NiN(TMS)₂ durch *Schädlich*^[101] und des ⁴CpNiN(TMS)₂ durch *Kowollik*^[102] hergestellt. Der Bis(trimethylsilyl)amidoligand ist als Brønstedt-Base in der Lage, das Proton einer Ligandvorstufe zu abstrahieren und wird als Hexamethyldisilazan eliminiert. Der so erhaltene anionische Ligand wird im weiteren Reaktionsverlauf unter Ausbildung einer koordinativen Bindung auf das ^RCpM-Komplexfragment übertragen. Diese Säure-Base-Reaktion wurde bereits durch *Groß*,^[99, 100] *Schädlich*^[101] und *Kowollik*^[102] genutzt, um monodentate sowie bidentate Liganden in den jeweiligen Bis(trimethylsilyl)amidokomplex einführen zu können.

In eigenen Arbeiten konnte Cp^{''}TiBr₂N(TMS)₂ bereits erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden.^[47] Die Vorgehensweise zur Einführung bidentater Liganden wurde insbesondere an Substitutionsreaktionen von *Kowollik*^[102] orientiert. Beispielsweise ermöglichte das Umsetzen von Cp^{'''}NiN(TMS)₂ mit 8-Hydroxychinolin die Synthese des Cp^{'''}Ni(8-hydroxychinolin), wobei mittels Röntgenstrukturanalyse die zweizählige Koordination des Liganden über die Alkoxidgruppe sowie dem Stickstoffheteroatom nachgewiesen werden konnte.^[102]

Basierend auf eigener Beobachtung ist bekannt, dass die Säure-Base-Reaktion ausgehend von Cp^{''}TiBr₂N(TMS)₂ **29** mit Pyrrol nicht zielführend ist und das Edukt unverändert zurückgelassen wird.^[47] Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Reaktivitätsstudien mit Pyrrolidin, Piperidin und *tert*-Butylamin als Kontrollexperiment angestrebt. Zusätzlich sollte überprüft werden, ob Bis(trimethylsilyl)amidokomplexe des Typs Cp^{''}MCl₂N(TMS)₂ analog ausgehend von Cp^{''}ZrCl₃ **2** sowie Cp^{''}HfCl₃ **3** hergestellt werden können. Die Reaktionen sind in Schema 27 dargestellt und die entsprechenden Reaktionsbedingungen in Tabelle 51 zusammengefasst.



Schema 27: Darstellung der Komplexe Cp*TiBr₂N(TMS)₂ **29**,^[47] Cp*ZrCl₂N(TMS)₂ **30** und Cp*HfCl₂N(TMS)₂ **31**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 51 zu entnehmen.

Tabelle 51: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: Cp*MX₂N(TMS)₂ mit M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br (Schema 27).

Produkt	M	X	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
29 ^[47]	Ti	Br	Toluol	91	RT	68 (44)
30	Zr	Cl	Toluol	44	RT	85 (n. b.) ^a
31	Hf	Cl	Toluol	44	RT	47 (n. b.) ^a

^a Da die Substanz weder in der Kälte noch über langsames Verdunsten bei Raumtemperatur kristallisiert werden konnte, war die Bestimmung einer Kristallausbeute nicht möglich (n. b. = nicht bestimmbar).

Zur Herstellung der Komplexe des Typs Cp*MX₂N(TMS)₂ wurde Cp*MX₃ (M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br) in Toluol gelöst, mit einem Äquivalent Natriumbis(trimethylsilyl)amid versetzt und für mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Wahl des Lösungsmittels fiel auf reines Toluol, da im Zuge eigener Arbeiten festgestellt werden konnte, dass die Zugabe von THF bei der Herstellung von Cp*TiBr₂N(TMS)₂ **29** entgegen der etablierten Syntheseroute eine Ausbeuteverringering zur Folge hatte.^[47] Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen und extrahiert. Der unlösliche Feststoffrückstand wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Im Falle von Cp*TiBr₂N(TMS)₂ **29** wurde ein karminroter Feststoff erhalten, der nach Bedarf mit wenig kaltem Pentan gewaschen werden musste. Im Falle von Cp*ZrCl₂N(TMS)₂ **30** und Cp*HfCl₂N(TMS)₂ **31** wurde hellbraunes bis gelbes viskoses Öl erhalten, aus dem die Komplexe jeweils nicht kristallisiert werden konnten. Die Öle der Komplexe **30** und **31** erstarrten in einzelnen Fällen nach längerem Stehen bei Raumtemperatur zu Feststoffen, wobei die Kriterien für das Erstarren des Öles unklar bleiben.

Tabelle 52: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **30** und **31**.

$C_{19}H_{39}Si_2ZrCl_2$ 30 499.82 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$C_{19}H_{39}Si_2HfCl_2$ 31 587.09 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	45.66	7.87	2.80	Theoriewerte	38.87	6.70	2.39
Messwerte	46.57	7.94	2.93	Messwerte	39.05	6.65	2.32

**Abbildung 28:** Fotografien der Produkte des Typs $Cp^*MCl_2N(TMS)_2$. Von links nach rechts: $Cp^*ZrCl_2N(TMS)_2$ **30** und $Cp^*HfCl_2N(TMS)_2$ **31** nach Erstarren des Öles zum Feststoff.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen von **30** und **31** sind in Tabelle 52 zusammengefasst. Da $Cp^*TiBr_2N(TMS)_2$ **29** bereits aus der vorigen Abschlussarbeit bekannt ist, wird dieses nicht erneut aufgeführt.^[47] Die Messungen der erstarrten Öle ergaben für $Cp^*HfCl_2N(TMS)_2$ **31** nur kleinere Abweichungen mit der größten Differenz für den Kohlenstoffwert mit 0.18 %. Die Messwerte weichen für $Cp^*ZrCl_2N(TMS)_2$ **30** mit bis zu 0.91 % Differenz zum theoretischen Kohlenstoffwert stärker ab. Eine weitergehende Aufreinigung war nicht möglich. In Abbildung 28 sind die Fotografien der Feststoffe von **30** und **31** abgebildet, welche nach Erstarren der viskosen Öle bei Raumtemperatur erhalten werden konnten.

In Tabelle 53 sind die ¹H-Kernresonanzen von $Cp^*ZrCl_2N(TMS)_2$ **30** und $Cp^*HfCl_2N(TMS)_2$ **31** zusammengefasst und die allgemeine Atomnummerierung der Komplexe in Schema 28 veranschaulicht. Die detektierten Signale von Komplex **30** und **31** zeigen große Ähnlichkeit zu dem bereits bekannten Signalsatz von $Cp^*TiBr_2N(TMS)_2$ **29**.^[47] Neben den typischen Signalen des Cp^* -Liganden ist für die Komplexe **30** und **31** ein weiteres Singulettsignal für die 18 Protonen **H-6** der Trimethylsilylgruppen bei 0.39 ppm erkennbar.

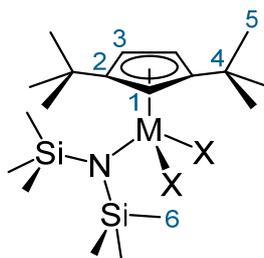
Tabelle 53: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ ^[47] **29**, $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **30** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **31** (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆).

29 , ^[47] δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	30 , δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
7.08	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1	6.58	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
6.09	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3	6.07	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
1.29	s	18H, H-5	1.28	s	18H, H-5
0.51	s	18H, H-6	0.39	s	18H, H-6

31 , δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.53	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
5.99	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
1.29	s	18H, H-5
0.39	s	18H, H-6

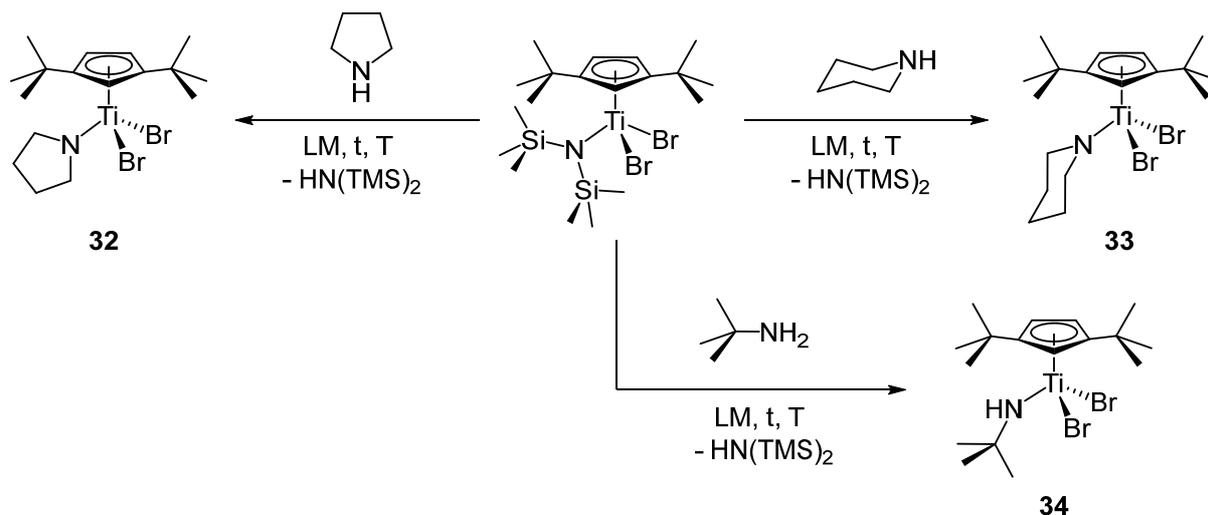
^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen bestimmt.


Schema 28: Atomnummerierung der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{MX}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

3.5.2. $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{L}$ mit L = Pyrrolidido, Piperidido, *tert*-Butylamido

Um weiteres Verständnis für Folgereaktionen ausgehend von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** aufbauen zu können, wurden Säure-Base-Reaktionen unter Einsatz monodentater Liganden initiiert. Wie bereits erwähnt geht $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** unter Zugabe des aromatischen Pyrrols keine Säure-Base-Reaktion ein.^[47] Aus diesem Grund wurden zunächst Kontrollexperimente unter Einsatz der nicht aromatischen Substanzen Pyrrolidin, Piperidin und *tert*-Butylamin untersucht. Die Syntheserouten sind in Schema 29 dargestellt und die jeweiligen Reaktionsbedingungen aus Tabelle 54 zu entnehmen. Analoge Umsetzungen ausgehend von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **30** oder $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **31** führten nicht zu entsprechenden Produkten, wobei die Edukte **30** und **31** unverändert aus der Reaktion hervorgingen.



Schema 29: Darstellung der Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 54 zu entnehmen.

Tabelle 54: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{L}$ mit L = Pyrrolidido, Piperidido und *tert*-Butylamido (Schema 29).

Produkt	Ligand	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
32	Pyrrolidin	Toluol/THF	68	RT	n. b. ^a (49)
33	Piperidin	Toluol/THF	43	RT	n. b. ^a (36)
34	<i>tert</i> -Butylamin	Toluol/THF	44	RT	73 (35)

^a Die Ausbeute konnte nach der Extraktion aufgrund von Signalüberlagerung des Produktes sowie unbekannter Substanzen nicht ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden.

Zuerst wurde $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** in Toluol sowie wenig THF gelöst und anschließend mit dem Folgeagenz (Pyrrolidin, Piperidin oder *tert*-Butylamin) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das entstehende Nebenprodukt Hexamethyldisilazan kann zwar im Feinvakuum entfernt werden, jedoch wird zusätzlich eine größere Feststoffmenge gebildet, die durch Zentrifugieren abgetrennt werden muss. Die Entstehung eines feststoffartigen Nebenproduktes konnte bereits in der vorigen Abschlussarbeit bei der Herstellung von $\text{Cp}^*\text{TiBr}(\text{OMe})_2$ ausgehend von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ beobachtet werden.^[47] Die Art des Nebenproduktes konnte hierbei nicht ermittelt werden. Der aus dem Extrakt erhaltene Rückstand wurde aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte kristallisiert. Die Reinheit der Komplexe **32**, **33** und **34** konnte mittels elementaranalytischer Untersuchungen bestätigt werden, wie Tabelle 55 entnommen werden kann.

Tabelle 55: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **32**, **33** und **34**.

$C_{17}H_{29}NTiBr_2$ 32 455.10 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$C_{18}H_{31}NTiBr_2$ 33 469.13 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	44.87	6.42	3.08	Theoriewerte	46.09	6.66	2.99
Messwerte	44.87	6.45	3.07	Messwerte	46.12	6.50	2.97

$C_{17}H_{31}NTiBr_2$ 34 457.12 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	44.67	6.84	3.06
Messwerte	44.69	6.88	3.06



Abbildung 29: Fotografien der Produkte des Typs ${}^R\text{CpTiBr}_2\text{L}$. Von links nach rechts: $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32** gelöst in Pentan, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** gelöst in Pentan, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** gelöst in Pentan.

Abbildung 29 zeigt Fotografien von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** gelöst in Pentan. Die Komplexe **32** und **33** zeigen sich in einem braunroten bis hellbraunen Farbton, wohingegen **34** tiefdunkelbraun erscheint. Die Schmelzbereiche der Verbindungen konnten für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32** bei 132-134 °C, für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** bei 135-137 °C und für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** bei 128-130 °C beobachtet werden.

In Tabelle 56 sind die ${}^1\text{H}$ -Kernresonanzen der Komplexe **32**, **33** sowie **34** zusammengefasst und die Atomnummerierung der Komplexe in Schema 30 dargestellt. Neben den in Kapitel 3.1 (Seite 19 ff.) ausführlich erläuterten Signalen des Cp^* -Liganden können die Komplexe anhand des zusätzlich koordinierenden Liganden charakterisiert werden.

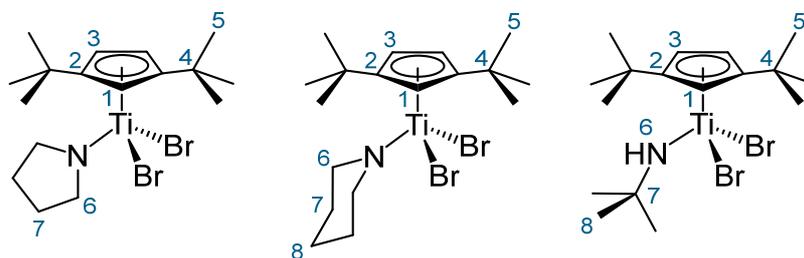
Tabelle 56: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** (400 MHz, 295-299 K, Benzol- d_6).

32 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	33 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.51	t (2.5 Hz) ^a	1H, H-1	6.37	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3
6.27	d (2.5 Hz) ^b	2H, H-3	6.32	t (2.5 Hz) ^a	1H, H-1
4.37-4.34	m	4H, H-6	4.22	br	4H, H-6
1.26-1.23	m	4H, H-7	1.43-1.37	m	4H, H-7
1.19	s	18H, H-5	1.19	s	18H, H-5
–	–	–	1.16-1.10	m	2H, H-8

34 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.33	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
6.09	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
1.48	s	9H, H-8
1.19	s	18H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.


Schema 30: Atomnummerierung der Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

Der Pyrrolidoligand in $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32** ist durch zwei Multiplettsignale zu charakterisieren, wobei die vier Protonen **H-6** bei 4.37-4.34 ppm und die vier Protonen **H-7** bei 1.26-1.23 ppm in Resonanz treten. Der Piperidoligand in $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** zeigt ein breites Signal bei 4.22 ppm, das den vier Protonen **H-6** zugeordnet werden kann. Des Weiteren ist ein Multiplettsignal der vier Protonen **H-7** bei 1.43-1.37 ppm und ein Multiplettsignal der zwei Protonen **H-8** bei 1.16-1.10 ppm detektierbar. Die neun Protonen **H-8** des *tert*-Butylamidoliganden in $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** treten in Form eines Singulettsignals bei 1.48 ppm in Resonanz. Die entsprechenden ^{13}C -Resonanzen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

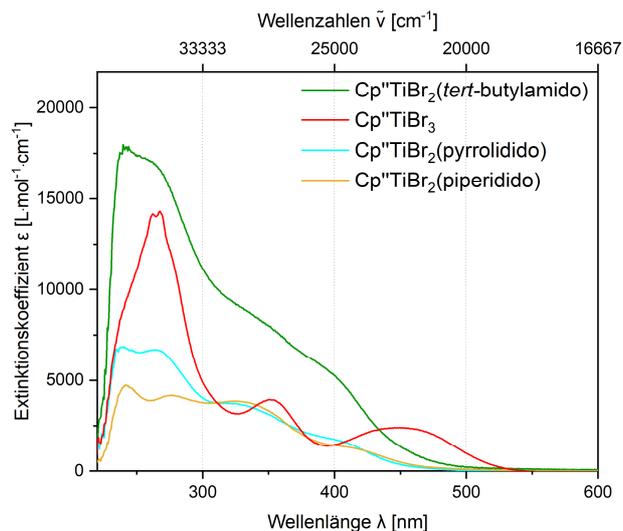


Abbildung 30: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{L}$ sowie des Ausgangskomplexes **1a** gemessen in Pentan. Cp^*TiBr_3 **1a** (rot), $c = 100 \mu\text{M}$; $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32** (blau), $c = 100 \mu\text{M}$, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** (gelb), $c = 300 \mu\text{M}$, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** (grün), $c = 50 \mu\text{M}$.

In Abbildung 30 sind die UV-Vis-Spektren von Cp^*TiBr_3 **1a**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** gegenübergestellt. Die Absorptionsmaxima sind mit den zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 57 zusammengefasst. In Bezug auf die koordinierenden sekundären Amidoliganden konnten keine geeigneten Informationen zum Absorptionsverhalten gefunden werden. Exemplarisch wurde deshalb der Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximums von Diethylamin mit $\epsilon_M = 3000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ herangezogen,^[61] der vergleichend zu den intensiven Komplexübergängen im UV-Bereich ($\epsilon_M = 4600\text{-}17224 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) bedeutend schwächer ausfällt. Aus diesem Grund wurden die $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge der Amide vernachlässigt, da diese durch eine graphische Anpassung nicht zuverlässig bestimmt werden können. Zudem zeigte die graphische Approximation ohne die Berücksichtigung des $n \rightarrow \sigma^*$ -Überganges bereits ein übereinstimmendes Resultat mit den experimentellen Werten. Gleiches gilt für *tert*-Butylamin, wobei in diesem Fall primäre Amine zur Orientierung herangezogen wurden, die wie beispielsweise Ethylamin eine noch schwächere Intensität ($\epsilon_M = 800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) als sekundäre Amine aufzeigen.^[61]

In Anlehnung an Cp^*TMS ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) wurden die Absorptionsmaxima von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32** bei 233 und 240 nm, von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** bei 235 und 244 nm sowie von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** bei 237 und 256 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cyclopentadienylgrundgerüsts zugeordnet. Die Banden von

Cp[∞]TiBr₂(pyrrolidido) **32** bei 263, 340 und 405 nm, von Cp[∞]TiBr₂(piperidido) **33** bei 274, 343 und 417 nm sowie von Cp[∞]TiBr₂(*tert*-butylamido) **34** bei 289, 334 und 402 nm wurden den Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung Cp[∞]TiBr₃ **1a** zeigten die Komplexe **32**, **33** und **34** für alle Übergänge hypsochrome Verschiebungen auf mit Ausnahme des CT-Überganges von Komplex **34** bei 289 nm.

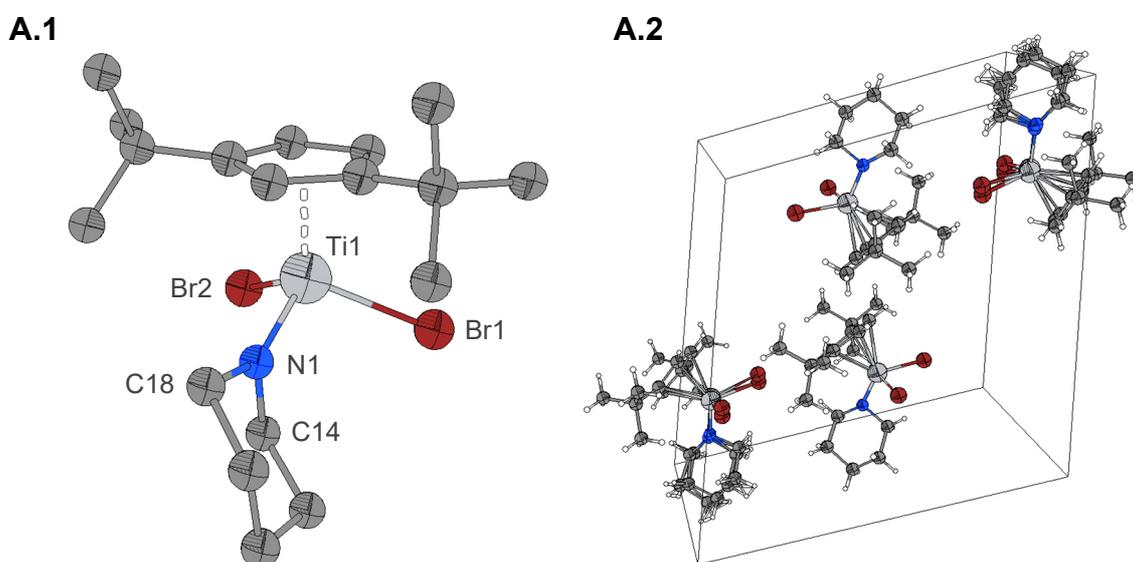
Tabelle 57: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{\max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von Cp[∞]TiBr₃ **1a**, Cp[∞]TiBr₂(pyrrolidido) **32**, Cp[∞]TiBr₂(piperidido) **33** und Cp[∞]TiBr₂(*tert*-butylamido) **34**.

Produkt	1a	32	33	34
c [μM]	100	100	300	50
Übergang	λ_{\max} (ϵ_M) [nm (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]			
$\pi \rightarrow \pi^*$	238 (8409)	233 (6064)	235 (3961)	237 (17224)
$\pi \rightarrow \pi^*$	264 (14030)	240 (6862)	244 (4685)	256 (17258)
CT	275 (12190)	263 (6675)	274 (4151)	289 (12872)
CT	354 (3909)	340 (3442)	343 (3594)	334 (8785)
CT	450 (2403)	405 (1652)	417 (1225)	402 (5143)

In Tabelle 58 sind ausgewählte Schwingungsbanden zusammengetragen, die nicht den ausführlich beschriebenen Schwingungsbanden des Cyclopentadienylliganden (Kapitel 3.1, Seite 30) zuzuordnen sind. Für Cp[∞]TiBr₂(*tert*-butylamido) **34** konnte eine Bande bei 3306 cm⁻¹ der N–H-Valenzschwingung zugeordnet werden.^[68] Köse *et al.* ermittelten für Bis(nicotinamido)-*m*-hydroxybenzoatokomplexe mit Cobalt(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Metallzentren C–N-Valenzschwingungen der Amidogruppe bei 1229-1251 cm⁻¹.^[103] In Anlehnung an den Beschreibungen von Köse *et al.* könnte die Bande von Komplex **32** bei 1252 cm⁻¹, von **33** bei 1251 cm⁻¹ und für **34** bei 1249 cm⁻¹ als C–N-Valenzschwingung interpretiert werden. Diese Banden könnten jedoch auch als C–C-Valenzschwingung der *tert*-Butylsubstituenten interpretiert werden.^[103] Bradley *et al.* ermittelten unter anderem die Ti–N-Valenzschwingung für Tetrakis(diethylamido)titan(IV) bei 610 cm⁻¹, was sich auf die zusätzlich beobachteten Banden der Komplexe **32**, **33** und **34** bei 636 und 634 cm⁻¹ übertragen ließe.^[104]

Tabelle 58: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe Cp⁺TiBr₂(pyrrolidido) **32**, Cp⁺TiBr₂(piperidido) **33** und Cp⁺TiBr₂(*tert*-butylamido) **34** gemessen in KBr.

Zuordnung der Schwingungen ^[68, 103, 104]	32	33	34
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]		
N–H-Valenzschwingungen 3500-3100 cm ⁻¹ (m)	–	–	3306 (m)
C–N-Valenzschwingungen 1229-1551 cm ⁻¹	1252 (m)	1251 (m)	1249 (m)
Ti–N-Valenzschwingungen 610 cm ⁻¹	636 (w)	634 (w)	636 (m)


Abbildung 31: Festkörperstruktur von Cp⁺TiBr₂(piperidido) **33** (A.1) und die Visualisierung der Elementarzelle (A.2). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildungsteil A.1 die η^5 -Koordination des Cp⁺-Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Von Cp⁺TiBr₂(piperidido) **33** konnten aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte Einkristalle isoliert werden, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren. Die Festkörperstruktur ist Abbildung 31 A.1 zu entnehmen. Cp⁺TiBr₂(piperidido) **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei je Elementarzelle (Abbildung 31 A.2) vier paarweise symmetrieäquivalente Moleküle vorliegen. Hierbei zeigt ein symmetrieäquivalentes Paar eine Fehlordnung über den vollständigen Komplex an. Anhand des "site occupation factor" kann nachvollzogen werden, dass die beiden Konformere mit Wahrscheinlichkeiten von 35 % (S. O. F. = 0.349(12)) sowie 65 % (S. O. F. = 0.651(12)) vorliegen. Zur Vereinfachung werden

diejenigen paarweise symmetrieäquivalenten Moleküle betrachtet, die keine Fehlordnung aufzeigen.

Abbildung 32 zeigt $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** aus zwei Perspektiven in der Darstellung des Kalottenmodells. Abbildungsteil A.3 veranschaulicht den Komplex mit Blick auf den Piperididoliganden und Abbildungsteil A.4 mit Blick auf die Titan–Bromido-Bindungen. Das Kalottenmodell verdeutlicht die starke sterische Abschirmung des Metallzentrums durch die Ligandenumgebung.

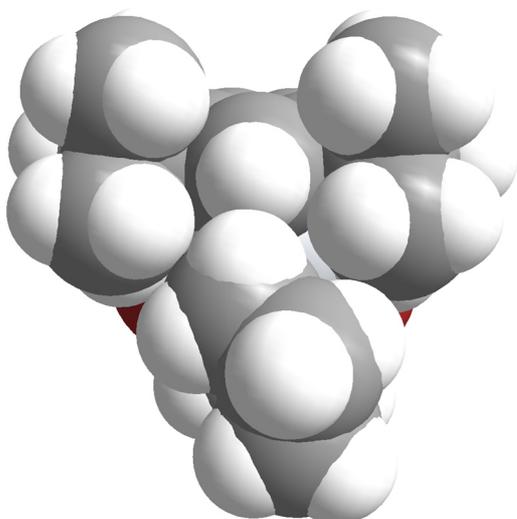
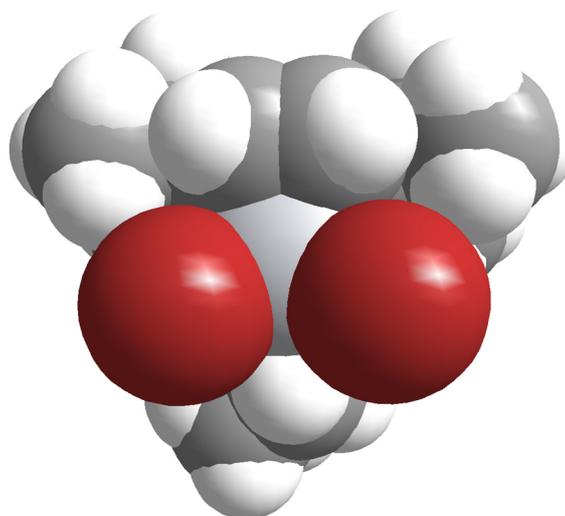
A.3**A.4**

Abbildung 32: Kalottenmodelle der Festkörperstruktur von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33**. **A.3:** Mit Blick auf den Piperididoliganden sowie den Cyclopentadienylliganden. **A.4:** Mit Blick auf die Titan–Bromido-Bindungen.

Tabelle 59 zeigt ausgewählte Bindungslängen des $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33**, welches keine Fehlordnungen beinhaltet. Da keine vergleichbaren Komplexe in der Literatur zu finden waren, wird das Produkt **33** mit der Komplexvorstufe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** verglichen, die bereits in der eigenen Abschlussarbeit mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.^[47] Der $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{–Ti1}$ -Abstand beträgt 2.0482 Å und ist kürzer als die entsprechende Bindung in Komplex **29**. Die Titan–Bromido-Bindungen zeigen Längen von 2.4680(3) sowie 2.4500(3) Å und sind etwas länger als die entsprechenden Ti–Br-Bindungen in $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** mit 2.4507(18) sowie 2.4133(19) Å. Die Länge der Titan–Stickstoff-Bindung beträgt für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** 1.8750(14) Å und ist kürzer als die entsprechende Bindung in $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** mit 1.904(7) Å.

In Bezug auf die Bindungswinkel ist der größte Unterschied zwischen den $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{–Ti1–N1}$ -Winkeln erkennbar. Dieser ist innerhalb von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** mit

115.543° wesentlich schmäler als der entsprechende Winkel in Cp''TiBr₂N(TMS)₂ **29** mit 123.846°.

Tabelle 59: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von Cp''TiBr₂(piperidido) **33** und Cp''TiBr₂N(TMS)₂ **29**.^[47]

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp''TiBr ₂ (piperidido) 33	Cp''TiBr ₂ N(TMS) ₂ 29 ^[47]
Ti1–Cp _{cent}	2.0482	2.0798
Ti1–Br1	2.4680(3)	2.4507(18)
Ti1–Br2	2.4500(3)	2.4133(19)
Ti1–N	1.8750(14)	1.904(7)

Ausgewählte Winkelgrößen in [Å]

Winkel	Cp''TiBr ₂ (piperidido) 33	Cp''TiBr ₂ N(TMS) ₂ 29 ^[47]
Cp _{cent} –Ti1–N1	115.54	123.85
Ti1–N1–C14	105.46(11)	–
Ti1–N1–C18	144.62(11)	–
Br1–Ti1–Br2	100.28(12)	97.65(7)
Br1–Ti1–N1	104.01(4)	99.2(2)
Br2–Ti1–N1	104.53(5)	106.3(2)

3.5.3. Weitere Versuche zur Etablierung bidentater Liganden

Die in Kapitel 3.5.2 gezeigten Kontrollexperimente ausgehend von Cp''TiBr₂N(TMS)₂ **29** bestätigten, dass Folgereaktionen unter Einsatz von Pyrrolidin, Piperidin und *tert*-Butylamin möglich sind. Nun sollte untersucht werden, ob die Säure-Base-Reaktionen die Einführung bidentater Liganden ermöglicht. Der Umsatz von Cp''TiBr₂N(TMS)₂ **29** mit beispielsweise Phthalimid oder 8-Hydroxychinolin führte nicht zum angestrebten Resultat, wobei der Ausgangskomplex unverändert aus der Reaktion hervorging.

In Bezug auf bidentate Liganden konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine erfolgreiche Umsetzung von Cp''TiBr₃ **1a** mit Natriumacetat, Kaliumpivalat und Lithiumbenzoat möglich ist. Allerdings konnten neben diesen Reaktionen ausgehend vom Komplexotyp ^RCpMX₃ (^RCp = Cp', Cp'', Cp'''; M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br) keine weiteren bidentaten Liganden ermittelt werden, die unter Substitution eingeführt werden konnten. Unter dem Einsatz diverser Reagenzien mit kleineren Molekülgrößen

und variierenden Donoratomen wie Dilithiumoxalat, Lithiumacetylacetonat oder Dilithium-*N,N'*-dimethylethylendiamid erhärtete sich der Verdacht, dass nicht ausschließlich die Molekülgröße des Liganden oder dessen Koordinationsstellen ausschlaggebende Faktoren sind. Angelehnt an literaturbekannten Beispielen wie die Herstellung von $\text{CpTiCl}(\text{N},\text{N}'\text{-Np}_2\text{OPD})$ oder auch $\text{Cp}'\text{TiCl}(\text{N},\text{N}'\text{-Np}_2\text{OPD})$,^[105] konnte keine erfolgreiche Umsetzung mit Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid und $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** oder $\text{Cp}'\text{TiBr}_3$ **5** beobachtet werden. Die Idee hinter der Verwendung von $\text{Cp}'\text{TiBr}_3$ **5** war zu zeigen, ob die geplanten Umsetzungen hiervon ausgehend erfolgreich sind, da der Cp' -Ligand eine geringere Sperrigkeit aufzeigt und so das Metallzentrum weniger stark abgeschirmt wird. Der Verdacht bestand, dass innerhalb von Cp'' -Komplexen eine Reaktivitätshemmung des Metallzentrums aufgrund des sterisch anspruchsvollen Alkylcyclopentadienylliganden verursacht wird. Da die Synthesen ausgehend von $\text{Cp}'\text{TiBr}_3$ **5** jedoch weiterhin nicht zielführend waren, schien eine Reaktivitätseinschränkung durch sterische Abschirmung nicht der Ursprung des ausbleibenden Erfolges zu sein.

Demnach wurde die Reaktivität der Komplexe des Typs ${}^R\text{CpMX}_3$ überdacht und angepasst. Aus diesem Grund musste eine neue Synthesestrategie erarbeitet werden, welche zunächst die Herstellung eines Halbsandwichkomplexes mit erhöhter Reaktivität vorsah, der mit einem sterisch anspruchsvollen Alkylcyclopentadienylliganden substituiert ist. Das neu konzipierte Komplexsystem, welches die vielfältige Einführung bidentater Liganden ermöglichen sollte, wird im folgenden Kapitel untersucht.

3.6. Neue Synthesestrategie: CGC zur Etablierung bidentater Liganden

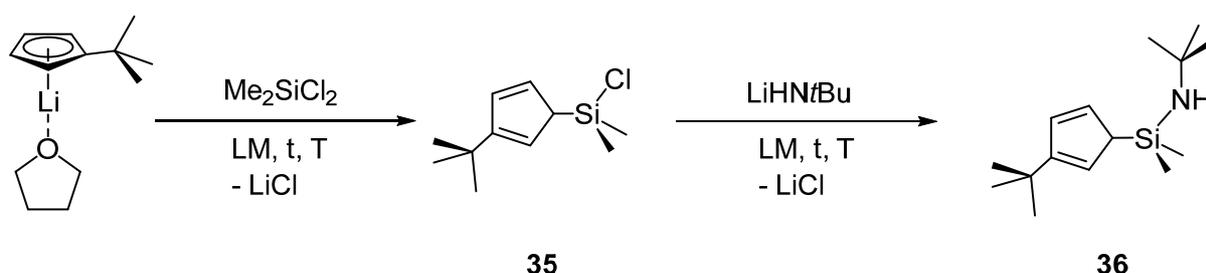
3.6.1. *Ansa-Cp'*(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)TiCl₂*

"Constrained geometry complexes" (CGCs) erfüllen industriell bereits viele Anwendungen im Bereich der Ethylenpolymerisation sowie der Copolymerisation von Ethylen und höheren α -Olefinen. Die Konzeptionierung eines CGCs erfolgt formal, indem innerhalb eines Metallocens oder Metallocenophans ein Cp-Ring durch eine Amidofunktion ausgetauscht wird, die mit dem Metallzentrum koordiniert.^[49] Die ersten Dokumentationen von CGCs erfolgten 1990 und gehen auf die Arbeitsgruppe um *Bercaw* mit der Entwicklung von $[\textit{ansa-Cp}^*(\text{Me}_2\text{Si}i\text{t}\text{BuN-}\kappa\text{N})\text{Sc}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-H})_2]$ ^[106] zurück. Die einzigartige katalytische Aktivität, welche durch Veränderung der *ansa*-Einheit gezielt beeinflusst werden kann etablierte CGCs bereits ein Jahr später industriell,

wobei selbst namhafte Firmen wie *Exxon Chemical*^[107] und *Dow Chemical Co.*^[108] Patente für "constrained geometry complexes" mit Übergangsmetallen der Gruppe IV anmeldeten, worunter sich auch *ansa*-Me₄Cp(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)TiCl₂ befand.^[49]

CGCs zeichnen sich zusammengefasst durch die folgenden Charakteristika aus: Die *ansa*-Einheit verursacht die einseitige sterische Abschirmung des Metallzentrums, wodurch ein Überfüllen der Koordinationssphäre vermieden und somit die Rate an Nebenreaktionen verringert wird. Des Weiteren ist der sogenannte "Cp_{cent}-M-N bite angle" vergleichsweise 25-30° schmäler als in einem vergleichbaren Metallocen. Hierbei zeigt das Metallzentrum im Vergleich zum Metallocen ähnlicher Struktur einen stärkeren Lewis-sauren Charakter auf, da die koordinierende Amidofunktion im Gegensatz zu einem Cp-Liganden weniger Elektronendichte auf das Metallzentrum überträgt, was eine Reaktivitätserhöhung zur Folge hat.^[49]

Die Synthesestrategie zur Herstellung des CGCs wurde an *Staal et al.* orientiert, die ausführlich die zweistufige Synthese zur Herstellung verschiedener *ansa*-Ligandvorstufen beschrieben und anschließend die Umsetzung zum jeweiligen Endkomplex vorstellten.^[48] Die Synthese des angestrebten Ligandensystems ist Schema 31 und die entsprechenden Reaktionsbedingungen Tabelle 60 zu entnehmen.



Schema 31: Herstellung der *ansa*-Ligandvorstufe zur Herstellung eines CGCs orientiert an *Staal*.^[2] Erster Syntheseschritt: Darstellung von Cp'(Me₂SiCl) **35**. Zweiter Syntheseschritt: Herstellung von Cp'(Me₂SiHN*t*Bu) **36**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 60 zu entnehmen.

Tabelle 60: Reaktionsbedingungen zur Herstellung der *ansa*-Ligandvorstufen Cp'(Me₂SiCl) **35** und Cp'(Me₂SiHN*t*Bu) **36** (Schema 31).

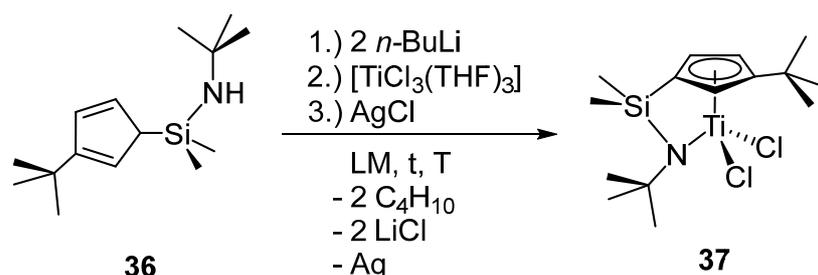
Produkt	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
35	Et ₂ O	20	50	59
36	Et ₂ O	20	RT	55

Bei der Konzeptionierung des CGCs wurde versucht eine Ligandvorstufe herzustellen, die im endgültigen Komplex möglichst der Gestalt des bisher schwerpunktmäßig verwendeten Cp''-Liganden nahekommt. Deshalb wurde der Cp'-Ligand als Grundkörper gewählt, der zunächst mit Dimethylchlorsilan funktionalisiert werden sollte. Hierfür wurde das im Arbeitskreis *Sitzmann* hergestellte LiCp'(THF) in Diethylether suspendiert und anschließend mit Dimethyldichlorsilan versetzt. Durch Heizen der Reaktionsmischung für 20 Stunden bei 50 °C konnte eine Ausbeute von 59 % erreicht werden. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur, wurde diese filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Da der Dampfdruck des Produktes für das Feinvakuum einer standardmäßig verwendeten Drehschieberpumpe zu hoch liegt, bestand die Notwendigkeit, das Lösungsmittel im Grobvakuum zu entfernen. Dies wurde unter Verwendung einer Membranpumpe realisiert. Das Arbeiten mit Organochlorsilanen erfordert das stetige Ausschließen von Luftfeuchtigkeit, da diese der "bereitswilligen Hydrolyse"^[8] zu den jeweiligen Silanolen unterliegen, was durch die höhere Si–O-Bindungsenergie (452 kJ·mol⁻¹) gegenüber der Si–Cl-Bindungsenergie (381 kJ·mol⁻¹) zu erklären ist.^[8]

Zur weiteren Funktionalisierung wurde Cp'(Me₂SiCl) **35** in Diethylether vorgelegt und mit Lithium-*tert*-butylamid versetzt (Schema 31), das zuvor ausgehend von *tert*-Butylamin und *n*-Butyllithium separat hergestellt wurde. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur, musste die Lösung zentrifugiert werden, da der entstandene feinpulvrige Feststoff selbst durch Filtration mittels Glasfaserfilters (Porendurchmesser = 2.7 µm) nicht abgetrennt werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel des Extraktes im Membranpumpenvakuum (12-15 mbar) entfernt und das Produkt im Grobvakuum (34 mbar) destilliert, wobei Cp'(Me₂SiHN*t*Bu) **36** mit 55 % Ausbeute isoliert werden konnte. Die Charakterisierung der Liganden erfolgte über ¹H-NMR-Spektroskopie, wie dem experimentellen Teil zu entnehmen ist (Seite 262 und 263).

Aus Schema 32 kann die Herstellung von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-*k*N)TiCl₂ **37** entnommen werden, wobei die Reaktionsbedingungen in Tabelle 61 aufgelistet sind. Zuerst wurde in THF vorgelegtes Cp'(Me₂SiHN*t*Bu) **36** bei -60 °C mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi metalliert und nach Angleichen auf Raumtemperatur für weitere 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde der metallierte *ansa*-Ligand mit in THF

suspendiertem $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$ versetzt, das zuvor nach *Jones et al.* über eine "safe, low-cost route"^[109] hergestellt wurde.^[109] Ursprünglich wurde die Herstellung eines Bromidkomplexes angestrebt, um eine einheitliche Synthesestrategie der Titanverbindungen einzuhalten. Allerdings war das zur Herstellung von $[\text{TiBr}_3(\text{THF})_3]$ benötigte $\text{TiBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ nicht kommerziell erhältlich. Um eine schnelle und unkomplizierte Synthese zu ermöglichen, wurde aus diesem Grund die Chloridvariante als Alternative gewählt.



Schema 32: Darstellung von *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)TiCl₂ **37**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 61 zu entnehmen.

Tabelle 61: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)TiCl₂ **37** (Schema 32). Die Syntheseschritte 2.) und 3.) wurden *in situ* durchgeführt.

Syntheseschritt	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
1.)	THF	24	-60→RT	n. e. ^a
2.)	THF	22	80	n. e. ^a
3.)	THF	21	60	n. b. ^b (10)

^a Da die Umsetzung der Zwischenprodukte *in situ* erfolgte, wurde keine Ausbeute ermittelt (n. e. = nicht ermittelt).

^b Die Ausbeute konnte ¹H-NMR-spektroskopisch aufgrund überlagernder Signale nicht bestimmt werden (n. b. = nicht bestimmbar).

Die Reaktionsmischung wurde für 22 Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die dunkelbraune Lösung wurde mit Silberchlorid in THF versetzt und für weitere 21 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck im Feinvakuum entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde zweimal in Pentan extrahiert, der unlösliche Feststoff verworfen und der dunkelrote ölige Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute konnte nach der Extraktion aufgrund starker Signalüberlagerungen nicht ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Das Produkt konnte aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte in Form orangebrauner Kristalle mit 10 % Ausbeute isoliert werden.

Der Grund für die geringe Ausbeute des *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** ist bislang unklar. Auch bei dem literaturbekannten Beispiel ist ein Ausbeuteeinbruch im Zuge der Umsetzung der *ansa*-Ligandvorstufe zum CGC erkennbar. Da CGCs normalerweise in größeren Ausbeuten erhalten werden können, wäre es von Interesse eine Reaktionsoptimierung durchzuführen. Hierbei war besonders der Syntheseschritt auffällig, welcher nach Heizen der mit [TiCl₃(THF)₃] versetzten Lösung eine dunkelbraune ölige Lösung ergab und nach der Zugabe von Silberchlorid sich beim Erwärmen eine sehr viskose Reaktionsmischung ausbildete. An dieser Stelle könnte getestet werden, ob ein zusätzlicher Reinigungsschritt jeweils vor der Zugabe des [TiCl₃(THF)₃] sowie Silberchlorids Abhilfe verschafft. Zusätzlich könnte für die Synthese ein anderes Lösungsmittel verwendet werden.

In Tabelle 62 kann die Analysenreinheit von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** anhand der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung bestätigt werden. Wie aus Abbildung 33 entnommen werden kann, erscheint Komplex **37** in Form orangebrauner Kristalle. Der beobachtete Schmelzbereich betrug 119-121 °C.

Tabelle 62: Elementaranalytische Untersuchung von Komplex **37**.

C ₁₅ H ₂₇ SiNTiCl ₂ 37 368.24 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	48.93	7.39	3.80
Messwerte	49.33	7.53	3.70



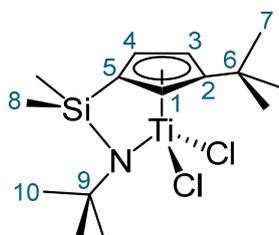
Abbildung 33: Fotografie von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** in kristalliner Form.

In Tabelle 63 sind die ¹H-Kernresonanzen von Komplex **37** zusammengefasst, wobei die entsprechende Nummerierung aus Schema 33 nachvollzogen werden kann. Die Protonen des aromatischen Cyclopentadienylgrundgerüsts sind durch drei

Multiplettsignale zu charakterisieren. Das Proton **H-1** tritt im Bereich von 6.77-6.76 ppm, das Proton **H-3** bei 6.19-6.18 ppm und das Proton **H-4** bei 6.17-6.16 ppm in Resonanz, was anhand 2D-NMR-spektroskopischer Untersuchungen ermittelt werden konnte. Die *tert*-Butylgruppen sind durch zwei Singulettsignale zu charakterisieren, wobei die neun Protonen **H-10** bei 1.41 ppm und die neun Protonen **H-7** bei 1.27 ppm in Resonanz treten. Die sechs Protonen **H-8** der Dimethylsilylgruppe sind bei 0.25 ppm durch ein Dublettsignal zu charakterisieren. Die entsprechenden ^{13}C -spektroskopischen Zuordnungen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Tabelle 63: ^1H -Kernresonanzen des Komplexes *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆).

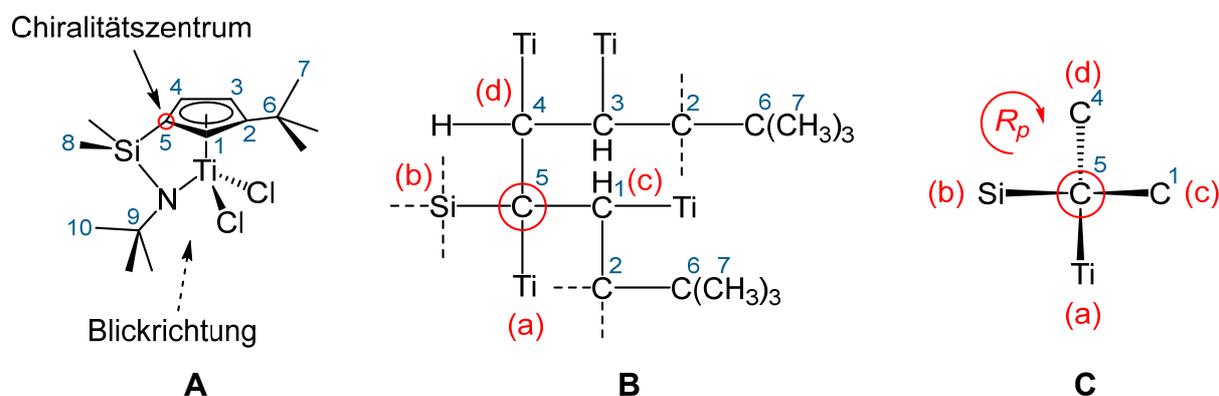
37 , δ_{H} [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.77-6.76	m	1H, H-1
6.19-6.18	m	1H, H-3
6.17-6.16	m	1H, H-4
1.41	s	9H, H-10
1.27	s	9H, H-7
0.25	d (2.0 Hz)	6H, H-8



Schema 33: Atomnummerierung von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

Eine Besonderheit von CGCs gegenüber den bislang in dieser Arbeit verwendeten Alkylcyclopentadienylkomplexen, entspringt der planaren Chiralität, die durch den *ansa*-Liganden verursacht wird. Dieses Phänomen wird unter Zuhilfenahme von Schema 34 erläutert, wobei die Atomnummerierung aus Schema 33 beibehalten wurde. Die im folgenden verwendete stereochemische Nomenklatur wurde ursprünglich von Schlög^[110] durch Erweiterung der *Cahn-Ingold-Prelog-Konvention*^[111] für Metallocene festgelegt und später durch *Brintzinger* um einen speziellen Nachtrag für *ansa*-Metallocene ergänzt.^[112] Da die stereochemische Bestimmung der planaren Chiralität in Metallocenen für jedes

koordinierende Cyclopentadienylderivat separat erfolgt und somit keine gegenseitige Beeinflussung der vorliegenden Konfigurationen zwischen den Cp-Derivaten gegeben ist, kann die Nomenklatur auch bei dem Halbsandwich "constrained geometry complex" **37** Anwendung finden.



Schema 34: Anwendung der stereochemischen Nomenklatur nach *Schlägl* und *Brintzinger* anhand einer vereinfachten Darstellung.^[110, 112]

Das verbrückende C-Atom (**C-5**) wird als Chiralitätszentrum angesehen (Schema 34 A) und die Festlegung mit Blick auf den Cyclopentadienylliganden durchgeführt. Für die Zuordnung ist entscheidend, dass die η^5 -Bindung für jedes beteiligte C-Atom als Einfachbindung zum Metallzentrum angesehen wird (Schema 34 B). Dies kann entscheidend die Rangabfolge der Atome beeinflussen, weil die restliche Zuordnung klassisch nach der *Cahn-Ingold-Prelog-Konvention*^[111] erfolgt. Somit erhält das Metallzentrum die Priorität 1 und das Siliciumatom die Priorität 2. Für die Kohlenstoffatome **C-1** und **C-4** entscheiden die Prioritäten der nächsten Nachbarn über die Rangabfolge, woraus resultiert, dass **C-1** höher priorisiert ist. Nachdem die Moleküldarstellung so gedreht wird, dass sich die Gruppe **C-4** mit der niedrigsten Priorität in der hinteren Bildebene befindet wird nach Schema 34 C die R_p -Konfiguration erkennbar. In Anlehnung an den literaturbekannten Komplex $\text{Me}_3\text{BuCp}(\text{Me}_2\text{Si}t\text{BuN-}\kappa\text{N})\text{TiCl}_2$,^[48] dessen Synthesevorschrift zum Vorbild genommen wurde, wird *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN- κ N)TiCl₂ **37** als racemisches Produkt angenommen.

In Abbildung 34 sind die in Pentan gemessenen UV-Vis-Spektren von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN- κ N)TiCl₂ **37** und Cp''TiCl₃ **1c** gezeigt. Die Bestimmung der Absorptionsmaxima wurde an den bislang diskutierten Cp-Komplexen orientiert. Demnach werden für das aromatische Cyclopentadienylgrundgerüst zwei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge und für die Titan-Chlorido-Bindungen sowie für die

Titan–Amido-Bindung insgesamt drei Charge-Transfer-Übergänge erwartet. Da in Bezug auf die silylierte *tert*-Butylamidogruppe in der Literatur keine Vergleichsdaten gefunden werden konnten, werden mögliche $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge im Hinblick auf die geringen Intensitäten primärer Amine (z. B.: Ethylamin $\epsilon_M = 800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[61] vernachlässigt. Die Bestimmung intensitätsschwacher Übergänge wäre im Vergleich zu den intensiven Komplexbanden im UV-Bereich ($\epsilon_M = 6021\text{-}7311 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nicht gewährleistet. Zudem war die graphische Approximation ohne die Berücksichtigung eines $n \rightarrow \sigma^*$ -Überganges bereits übereinstimmend (siehe Anhang, Seite 295). Die Absorptionsmaxima sind mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten in Tabelle 64 aufgelistet.

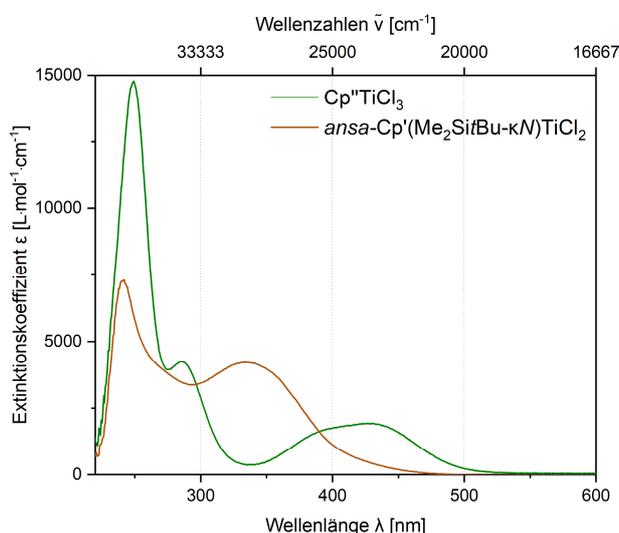


Abbildung 34: UV-Vis-Spektren der Komplexe *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)TiCl₂ **37** (braun), $c = 200 \mu\text{M}$ und Cp''TiCl₃ **1c** (grün), $c = 100 \mu\text{M}$ gemessen in Pentan.

Tabelle 64: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)TiCl₂ **37**.

Produkt	37	1c
c [μM]	200	100
Übergang	λ_{max} (ϵ_M) [nm (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]	
$\pi \rightarrow \pi^*$	242 (7311)	245 (13830)
$\pi \rightarrow \pi^*$	235 (6021)	250 (14572)
CT	255 (5013)	288 (4192)
CT	274 (3816)	403 (1771)
CT	346 (4075)	444 (1734)

Angelehnt an den Absorptionsmaxima von Cp''TMS in Pentan ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$), wurden die Banden von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** bei 236 und 242 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von 7311 sowie 6021 L·mol⁻¹·cm⁻¹ den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cyclopentadienylderivates zugeordnet. Im Vergleich zu Cp''TiCl₃ **1c** (245 und 250 nm) sind leichte hypsochrome Verschiebungen für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des CGCs erkennbar. Für *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** wurden des Weiteren die Banden bei 255, 274 und 346 nm mit $\epsilon_{\text{M}} = 5013, 3816$ und 4075 L·mol⁻¹·cm⁻¹ den Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet, welche im Vergleich zu Cp''TiCl₃ **1c** mit 288, 403 und 444 nm stärkere hypsochrome Verschiebungen mit Differenzen von 33-129 nm aufzeigen.

In Tabelle 65 sind die IR-Schwingungsbanden von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** sowie des literaturbekannten Me₃BuCp(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ gegenübergestellt. Die Zuordnung wurde stark an der bereits ausführlich diskutierten Charakterisierung der sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden orientiert, die anhand von *Fritz*,^[67] allgemeinen Schwingungstabellen^[61, 68] und Korrelationsdiagrammen^[69] erfolgte.

Das aromatische Cyclopentadienylgrundgerüst zeigt für *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** =C–H-Valenzschwingungen bei 3108 und 3079 cm⁻¹ sowie bei 1610 und 1489 cm⁻¹. Die aliphatischen Gruppen von Komplex **37** zeigen C–H-Valenzschwingungen bei 2960, 2903 und 2871 cm⁻¹ und C–H-Deformationsschwingungen bei 1464, 1404 sowie 1365 cm⁻¹ und darüber hinaus C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) bei 810, 787, 768 und 689 cm⁻¹. Des Weiteren wurden die Banden bei 1182 und 889 cm⁻¹ den aliphatischen C–C-Valenzschwingungen zugeordnet.

Zusätzlich konnten Banden detektiert werden, für die mehrere Zuordnungsmöglichkeiten denkbar sind. Das Spektrum zeigt viele Bandenüberlagerungen, weshalb die Bandengestalt nicht stützend für eine Zuordnung genutzt werden kann. Die Bande bei 1252 cm⁻¹ könnte einer C–C-Valenzschwingungen oder einer Si–Me-Valenzschwingung entsprechen. Die Si–Me-Gruppe ist normalerweise anhand einer intensiven scharfen Bande bei ca. 1260 cm⁻¹ erkennbar und zeigt des Weiteren eine oder mehrere intensive Banden im Bereich von 865-750 cm⁻¹.^[113] Aus diesem Grund könnten die intensiven Banden bei 787 und 768 cm⁻¹ auch als Si–Me-Valenzschwingung festgelegt werden, welche neben

einer C–H-Deformationsschwingung (out of plane) ebenfalls charakteristische intensive Banden aufzeigt.

Tabelle 65: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** und Me₃BuCp(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂^[48] (gekennzeichnet als "CGC Lit.") gemessen in KBr. Die angegebenen Banden des literaturbekannten Komplexes wurden eigenständig zugeordnet.

Zuordnung der Schwingungen ^[61, 68, 69, 104, 113]	37 (CGC Lit.) ^[48]	
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]	
=C–H-Valenzschwingung des aromatischen Cp-Ringes 3100-3000 cm ⁻¹ (m-w)	3108 (w) 3079 (m)	–
C–H-Valenzschwingung der aliphatischen <i>t</i> Bu-Gruppen 2960-2870 cm ⁻¹ (s-m)	2960 (s) 2903 (s) 2871 (m)	2958 (vs) 2929 (s) 2871 (s)
C=C-Valenzschwingung des aromatischen Cp-Ringes 1675-1630 cm ⁻¹ (m) 1500-1480 cm ⁻¹ (m)	1610 (w) 1489 (w)	1466 (s)
C–H-Deformationsschwingung der aliphatischen <i>t</i> Bu-Gruppen 1470-1400 cm ⁻¹ (s-m) 1390-1370 cm ⁻¹ (s)	1464 (m) 1404 (m) 1365 (s)	1450 (m) 1408 (w) 1389 (m)
Banden ohne genaue Zuordnung	1252 (s) ^{a,b,c} 1217 (m) ^c	1249 (s) ^{a,b,c} 1229 (m) ^c 1215 (m) ^c
C–C-Valenzschwingungen der <i>t</i> Bu-Gruppen 1240-1170 cm ⁻¹ (m) 950-860 cm ⁻¹ (w)	1182 (s) 889 (s)	1185 (vs) 919 (w)
Banden ohne genaue Zuordnung	1089 (m) 1063 (w) 874 (s) ^a 838 (s) ^a	1067 (w) 1035 (w) 1023 (w) 845 (vs) ^a 820 (s) ^a
C–H-Deformationsschwingung (out of plane) 810-750 cm ⁻¹ (s) ^d 710-690 cm ⁻¹ (s) ^d	810 (s) 787 (s) ^a 768 (s) ^a 689 (w)	792 (s) ^a 772 (vs) ^a 725 (w) 685 (w)
Ti–N-Valenzschwingung	627 (w)	619 (w)

^a Diese Bande könnte auch einer Si–C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

^b Diese Bande könnte auch einer C–C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

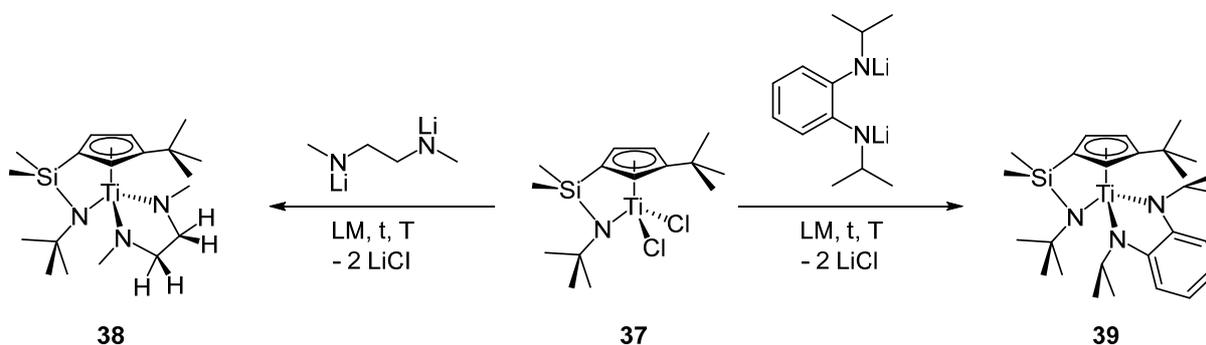
^c Diese Bande könnte auch einer N–C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

^d Diese Bereiche wurden an den Banden des 1,3-disubstituierten Benzols orientiert und können abweichen.

Orientiert an den ermittelten C–N-Valenzschwingungen ($1251\text{--}1229\text{ cm}^{-1}$) von Bis(nicotinamido)-*m*-hydroxybenzoatokomplexen mit Cobalt(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II) oder Zink(II)-Zentrum durch Köse *et al.*,^[103] könnten die Banden bei 1252 und 1217 cm^{-1} auch der C–N-Valenzschwingungen der koordinierenden Amidogruppe zugeordnet werden. Allerdings besteht für die intensive Bande bei 1252 cm^{-1} zusätzlich die mögliche Zuordnung als Si–C-Valenzschwingung oder als C–C-Valenzschwingung. Darüber hinaus wurde eine schwache Bande bei 627 cm^{-1} ermittelt, die in Anlehnung an Tetrakis(diethylamido)titan(IV)^[104] einer Ti–N-Valenzschwingung zugeordnet werden könnte. Die Banden von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** sind sehr ähnlich zu den Schwingungsbanden des literaturbekannten Me₃BuCp(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂,^[48] wobei für die Banden bei 1089 , 1063 , 874 und 838 cm^{-1} keine Zuordnung mit Sicherheit erfolgen kann.

3.6.2. *Ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(L) mit L= DMEDA, *N,N'*-iPr₂OPD

Für die Testreaktionen zur Einführung bidentater Liganden in den zuvor hergestellten "constrained geometry complex" **37** wurde gezielt das weniger sperrige Dilithium-*N,N'*-dimethylethylendiamid und das sterisch anspruchsvollere Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid^[114] gewählt. Wie aus Schema 35 entnommen werden kann, konnte mit beiden Liganden eine erfolgreiche Synthese zu den angestrebten Komplexen durchgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 66 zusammengefasst.



Schema 35: Linke Syntheseroute: Darstellung von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(DMEDA) **38**. Rechte Syntheseroute: Darstellung von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD) **39**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 66 zu entnehmen.

Tabelle 66: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(DMEDA) **38** und *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** (Schema 35).

Produkt	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
38	Toluol	48	RT	43 (n. b.) ^a
39	Toluol	45	RT	76 (63)

^a Da die Substanz nicht aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte kristallisiert werden konnte, war die Bestimmung einer Kristallausbeute nicht möglich (n. b. = nicht bestimmbar).

Die Synthesen der Komplexe *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(DMEDA) **38** und *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** wurden analog durchgeführt: Zuerst wurde *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)TiCl₂ **37** in Toluol vorgelegt, mit einem Äquivalent des entsprechenden Liganden versetzt und anschließend für mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich zwischenzeitlich von orangebraun zu dunkelgrün. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert und die unlöslichen Bestandteile verworfen. Anschließend wurde versucht *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(DMEDA) **38** aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte zu kristallisieren, jedoch blieb dies erfolglos. Durch langsames Verdunsten einer gesättigten Pentanlösung bei Raumtemperatur konnte ebenfalls keine Kristallbildung erreicht werden, weshalb Komplex **38** nur in Form eines dunkelgrünen Öles mit 43 % isoliert werden konnte. Für *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** gelang die Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte, wobei eine Kristallausbeute von 63 % erzielt werden konnte.

Die Analysenreinheit des Komplexes **39** konnte durch elementaranalytische Untersuchungen bestätigt werden, wie aus Tabelle 67 entnommen werden kann. Abbildung 35 zeigt die Fotografie von prismenartigen dunkelgrünen Kristallen des *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** eingebettet in Perfluoropolyalkylether sowie *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(DMEDA) **38** gelöst in Pentan, welches nicht kristallin isoliert werden konnte. Für Komplex **39** konnte ein Schmelzbereich von 140-142 °C ermittelt werden.

Tabelle 67: Elementaranalytische Untersuchung von Komplex **39**.

C ₂₇ H ₄₅ TiSiN ₃ 39 487.63 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	66.50	9.30	8.62
Messwerte	66.64	9.26	8.62



Abbildung 35: Fotografien der CGC Folgeprodukte mit bidentaten Liganden. Von links nach rechts: *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD) **39** in kristalliner Form, eingebettet in Perfluoropolyalkylether und *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(DMEDA) **38** gelöst in Pentan.

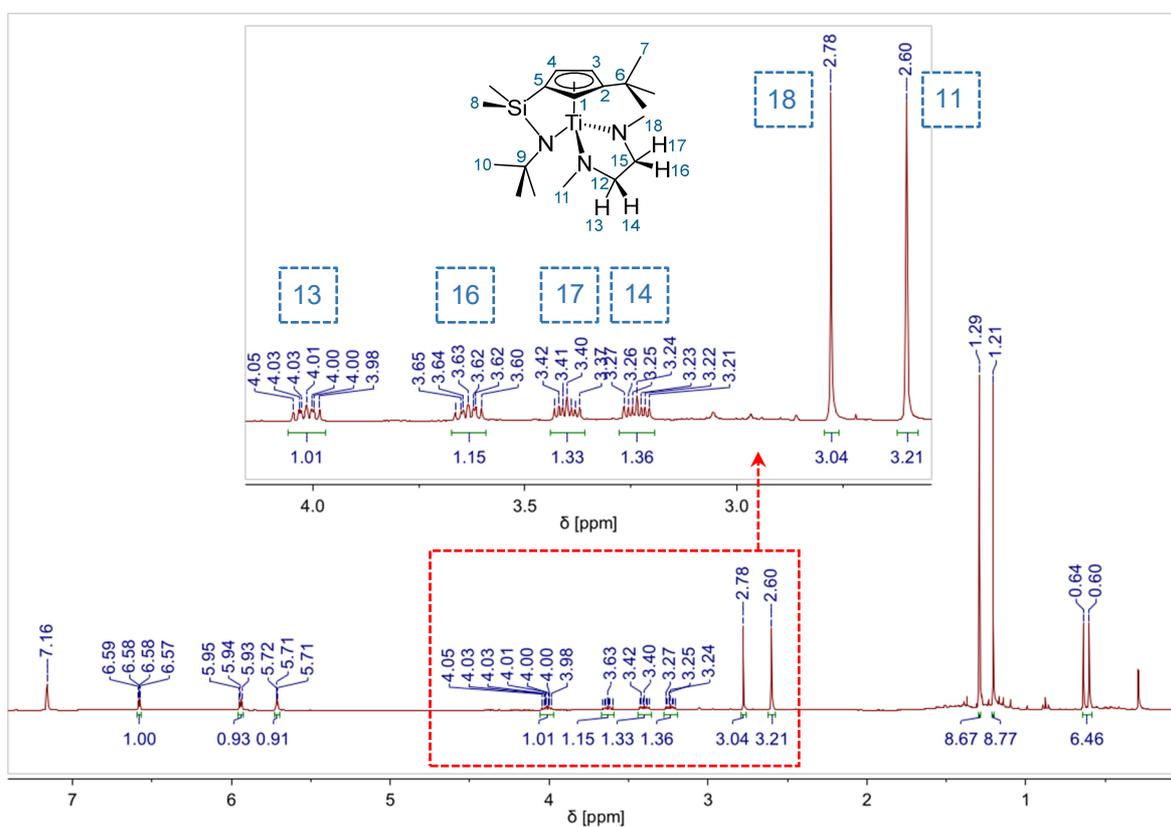


Abbildung 36: ¹H-NMR-Spektrum von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(DMEDA) **38** zur Veranschaulichung des Einflusses der planaren Chiralität auf das Aufspaltungsmuster des in sich symmetrischen DMEDA-Liganden. Der Bereich von 4.16-2.54 ppm wurde vergrößert, um die Multiplettsignale der diastereotopen Protonen der Ethenbrücke des DMEDA-Liganden verdeutlichen zu können (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆).

Aufgrund der in Kapitel 3.6.1 beschriebenen planaren Chiralität der CGCs sind diejenigen Protonen, die im nicht koordinierenden Zustand innerhalb von *N,N'*-Dimethylethylendiamid (DMEDA) und dem Derivat des *ortho*-Phenylendiamids (*N,N'*-iPr₂OPD) chemische Äquivalenz aufzeigen würden, diastereotop zueinander.

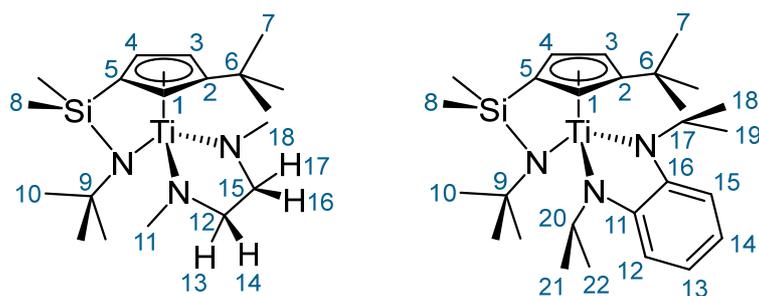
Der diastereotopische Charakter der Protonen erschwert deutlich die NMR-spektroskopischen Zuordnungen, wie anhand von Abbildung 36 nachvollzogen werden kann. In Bezug auf den CGC-DMEDA-Komplex **38** zeigen sowohl die Protonen der Methylfragmente **11** und **18** (Abbildung 36) als auch die einzelnen Protonen der Ethylenbrücke **H-13**, **H-14**, **H-16** und **H-17** individuelle Signale. Die vollständige Zuordnung war ergänzend zu einem HMQC-, HMBC- und H,H-COSY-Experiment lediglich mit einem NOESY-Experiment möglich. Die Kopplungen über den Raum der Protonen des Cyclopentadienylliganden mit den Protonen des DMEDA-beziehungsweise *N,N'*-iPr₂OPD-Liganden ermöglichten einen Rückschluss auf die räumliche Anordnung aller Ligandenprotonen.

Tabelle 68: ¹H-Kernresonanzen der Komplexe *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)Ti(DMEDA) **38** und *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD) **39** (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆).

38 , δ _H [ppm]	Mult. (J)	Zuordnung	39 , δ _H [ppm]	Mult. (J)	Zuordnung
6.59-6.57	m	1H, H-3	7.23-7.19	m	2H, H-13/14
5.95-5.93	m	1H, H-4	6.95-6.92	m	1H, H-15
5.72-5.71	m	1H, H-1	6.90-6.88	m	1H, H-12
4.05-3.98	m	1H, H-13	6.31-6.30	m	1H, H-4
3.66-3.60	m	1H, H-16	6.09-6.08	m	1H, H-1
3.43-3.37	m	1H, H-17	5.74-5.72	m	1H, H-3
3.27-3.21	m	1H, H-14	4.06	sept (6.5 Hz) ^a	1H, H-17
2.78	s	3H, H-18	3.94	sept (6.4 Hz) ^a	1H, H-20
2.60	s	3H, H-11	1.51	d (6.6 Hz) ^a	3H, H-21
1.29	s	9H, H-10	1.45	d (6.6 Hz) ^a	3H, H-18
1.21	s	9H, H-7	1.29	s	9H, H-10
0.62	d (14.9 Hz) ^b	6H, H-8	1.25	d (6.5 Hz) ^a	3H, H-19
–	–	–	1.12	d (6.3 Hz) ^a	3H, H-22
–	–	–	0.71	s	9H, H-7
–	–	–	0.67	d (8.6 Hz) ^b	6H, H-8

^a Kopplungskonstante wurde über eine ³J_{HH}-Kopplung bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über eine ²J_{HSi}-Kopplung bestimmt.



Schema 36: Atomnummerierung der Komplexe *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(DMEDA) **38** und *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39**. Die Nummerierung dient zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnungen.

Die Zuordnung der ¹H-Kernresonanzen von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(DMEDA) **38** und *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** ist in Tabelle 68 zusammengefasst und die Atomnummerierungen der Komplexe in Schema 36 dargestellt. Für *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(DMEDA) **38** ist das aromatische Cp-Grundgerüst durch drei Multiplettsignale zu charakterisieren. Das Proton **H-3** tritt bei 6.59-6.57 ppm, das Proton **H-4** bei 5.95-5.93 ppm und das Proton **H-1** bei 5.72-5.71 ppm in Resonanz. Die *tert*-Butylgruppe des Cp-Liganden zeigt ein Singulettsignal bei 1.21 ppm für die neun Protonen **H-7**.

Die *ansa*-Einheit ist durch ein Dublettsignal der Dimethylsilylgruppe mit den sechs Protonen **H-8** bei 0.62 ppm und die *tert*-Butylgruppe der koordinierenden Amidofunktion mit den neun Protonen **H-10** mit einem Singulettsignal bei 1.29 ppm zu charakterisieren. Der DMEDA-Ligand zeigt je zwei Singulettsignale für die Methylgruppen, wobei die drei Protonen **H-11** bei 2.60 ppm und die drei Protonen **H-18** bei 2.78 ppm in Resonanz treten. Die Protonen der Ethylenbrücke des DMEDA-Liganden, welche dem Cp-Liganden zugewandt sind, treten bei 3.27-3.21 ppm (**H-14**) und bei 3.66-3.60 ppm (**H-16**) in Form von Multiplettaufspaltungen in Resonanz. Die Protonen, welche dem Cp-Liganden abgewendet sind, können durch zwei Multiplettsignale bei 3.43-3.37 ppm dem Proton **H-17** und bei 4.05-3.98 ppm dem Proton **H-13** zugeordnet werden.

Das Cyclopentadienylgrundgerüst von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** ist ebenfalls durch drei Multiplettsignale zu charakterisieren, wobei das Proton **H-4** bei 6.31-6.30 ppm, das Proton **H-1** bei 6.09-6.08 ppm und das Proton **H-3** bei 5.74-5.72 ppm in Resonanz tritt. Die neun Protonen **H-7** der *tert*-Butylgruppe des Cyclopentadienylliganden treten mit einem Singulettsignal bei 0.71 ppm in Resonanz.

Die *ansa*-Funktion des Cp-Liganden ist zum einen durch die Dimethylsilylgruppe mit einem Dublettsignal der sechs Protonen **H-8** bei 0.67 ppm und zum anderen durch ein Singulettsignal der *tert*-Butylamidogruppe mit neun Protonen **H-10** bei 1.29 ppm zu charakterisieren. Die Isopropylgruppen des *N,N'*-iPr₂OPD-Liganden sind durch insgesamt vier Dublettsignale zu charakterisieren, da die Methylfragmente der Isopropylgruppen in chiraler Umgebung diastereotop sind. Obwohl sich jedes Methylfragment aufgrund der ständigen Rotation der Isopropylgruppen permanent in unterschiedlicher chemischer Umgebung befindet, konnten räumlich bevorzugte Ausrichtungen im zeitlichen Mittel bei Raumtemperatur bestimmt werden. Die Methylfragmente, welche im zeitlichen Mittel in Richtung des Cyclopentadienylliganden orientiert sind, können jeweils durch die drei Protonen **H-21** bei 1.51 ppm und **H-18** bei 1.45 ppm charakterisiert werden. Diejenigen Methylfragmente, die im zeitlichen Mittel räumlich dem Cyclopentadienylliganden abgewandt sind, konnten jeweils den drei Protonen **H-19** bei 1.25 ppm und den drei Protonen **H-22** bei 1.12 ppm zugeordnet werden. Des Weiteren sind die Methinprotonen durch Septettaufspaltungen zu charakterisieren, wobei das Proton **H-17** bei 4.06 ppm und das Proton **H-20** bei 3.94 ppm in Resonanz tritt.

Für die Protonen des aromatischen Grundgerüsts des *N,N'*-iPr₂OPD-Liganden konnten überlagernde Multiplettsignale für **H-13** und **H-14** bei 7.23-7.19 ppm ermittelt werden. Des Weiteren tritt das Proton **H-15** mit einer Multiplettaufspaltung bei 6.95-6.92 ppm und für das Proton **H-12** mit einer Multiplettaufspaltung bei 6.90-6.88 ppm in Resonanz. Die Zuordnungen ¹³C-Kernresonanzen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Das langsame Verdunsten einer gesättigten Pentanlösung von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD) **39** in der Kälte ermöglichte das Isolieren prismenförmiger Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Festkörperstruktur ist Abbildung 37 A.1 zu entnehmen. Komplex **39** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit je zwei symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle (Abbildung 37 A.2).

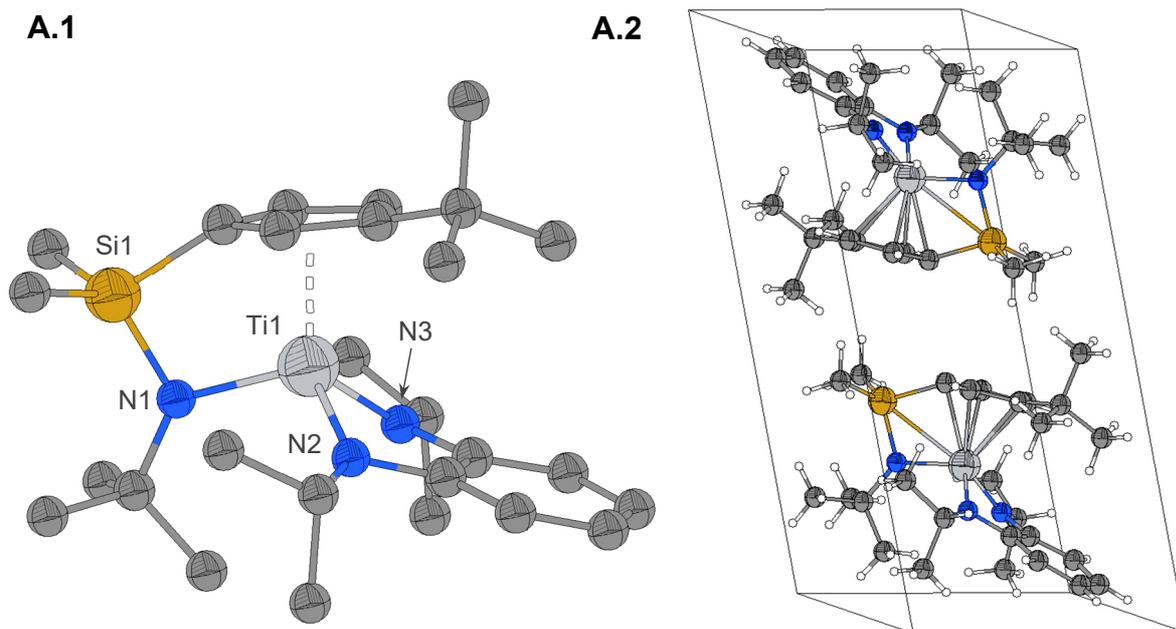


Abbildung 37: Festkörperstruktur von *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** (**A.1**) und die Visualisierung der Elementarzelle (**A.2**). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildungsteil **A.1** die η⁵-Koordination des Cp"-Liganden vereinfacht dargestellt und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

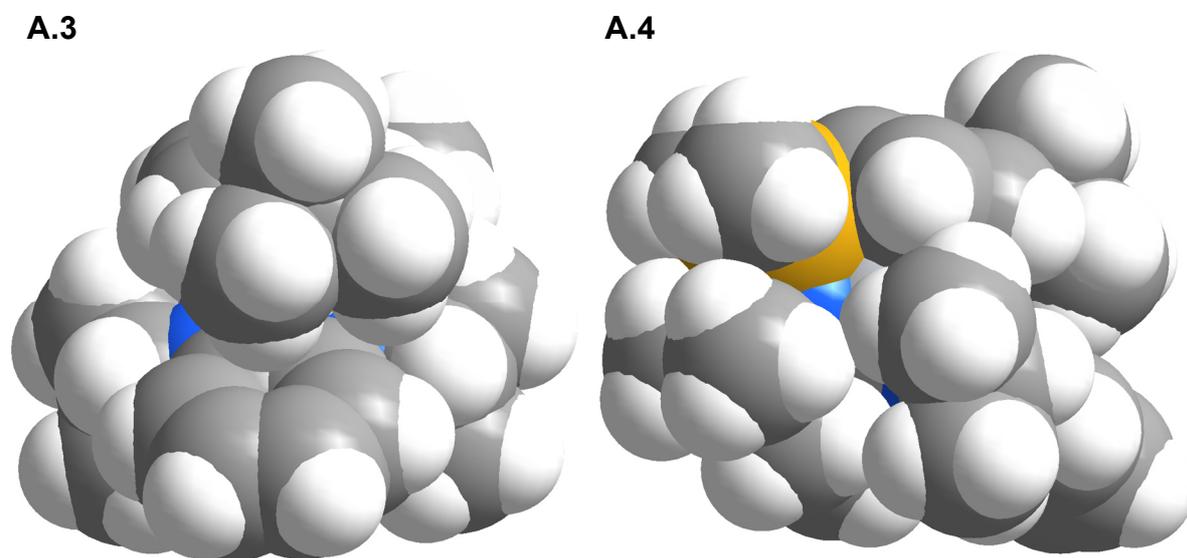


Abbildung 38: Kalottenmodelle von *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** mit Blick auf den N,N'-Diisopropyl-*o*-phenyldiamidoliganden (**A.3**) und mit Blick auf die *ansa*-Einheit (**A.4**).

In Abbildung 38 ist die Festkörperstruktur von Produkt **39** als Kalottenmodell visualisiert. Abbildungsteil A.3 zeigt den Komplex mit Blick auf den N,N'-Diisopropyl-*o*-phenyldiamidoliganden sowie den Cyclopentadienylliganden. Sowohl die Stickstoffatome der Amidofunktionen als auch das Metallzentrum werden

nahezu vollständig abgeschirmt. Abbildungsteil A.4 verdeutlicht durch den Blick auf die *ansa*-Einheit des Cyclopentadienylliganden die verursachte sterische Abschirmung des Metallzentrums. Dieser Effekt zählt zu den Besonderheiten eines CGCs, da die Abschirmung durch die *ansa*-Einheit eine Überfüllung der Koordinationssphäre verhindert und somit unerwünschte Nebenreaktionen vermeidet.

Tabelle 69: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** und *ansa*-Me₄Cp(Me₂SifBuN-κN)TiCl₂.^[115]

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	<i>ansa</i> -Cp'(Me ₂ SifBuN-κN)Ti (N,N'-iPr ₂ OPD) 39	<i>ansa</i> -Me ₄ Cp(Me ₂ SifBuN-κN)TiCl ₂ [115]
Ti1–Cp _{cent}	2.0908	2.033
Ti1–N1	1.9609(12)	1.910(4)
Ti1–X2	1.9548(12) ^a	2.265(1) ^b
Ti1–X3	1.9630(13) ^a	2.265(1) ^c
N1–Si1	1.7453(13)	1.745(4)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	<i>ansa</i> -Cp'(Me ₂ SifBuN-κN)Ti (N,N'-iPr ₂ OPD) 39	<i>ansa</i> -Me ₄ Cp(Me ₂ SifBuN-κN)TiCl ₂ [115]
Cp _{cent} –Ti1–N1	105.99	107.8(2)
Cp _{cent} –Ti1–X2	119.38 ^a	114.55 ^b
Cp _{cent} –Ti1–X3	124.49 ^a	114.55 ^{b,c}
N1–Ti1–X2	112.58 ^a	108.2 ^d
N1–Ti1–X3	106.13 ^a	108.2 ^{b,c}
X2–Ti1–X3	87.15 ^a	103.17(8)

^a Das Atom "X" entspricht Stickstoff.

^b Das Atom "X" entspricht Chlor.

^c Da die Position des Cl2 mittels einer Symmetrietransformation (x, ½ + y, z) erzeugt werden musste, sind die Daten identisch zu Cl1.

^d Diese Daten waren nur über das Cambridge Crystallographie Data Centre zugänglich (CCDC-158989), weshalb der Wert nur auf die erste Nachkommastelle angegeben werden konnte.

In Tabelle 69 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkelgrößen von *ansa*-Cp'(Me₂SifBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** zusammengefasst und den Daten des literaturbekannten *ansa*-Me₄Cp(Me₂SifBuN-κN)TiCl₂^[115] gegenübergestellt. Die Länge der Cp_{cent}–Ti1-Bindung beträgt 2.0908 Å und ist um 0.058 Å länger als die jeweilige Bindung in *ansa*-Me₄Cp(Me₂SifBuN-κN)TiCl₂ mit 2.033 Å.^[115] Die Länge der Ti1–N1-Bindung (*tert*-Butylamidofunktion) von Komplex **39** (1.9609(12) Å) ist um 0.051 Å länger im Vergleich zu *ansa*-Me₄Cp(Me₂SifBuN-κN)TiCl₂ (1.910(4) Å).^[115] Die

Bindungslänge von Ti1–N2 beträgt 1.9548(12) Å und von Ti1–N3 1.9630(13) Å. Die Länge der N1–Si1-Bindung beträgt 1.7453(13) Å und stimmt mit den Literaturdaten überein.^[115] Der sogenannte Cp_{cent}–Ti–N1-"bite angle" beträgt 105.99° und ist etwas schmaler als der entsprechende Winkel in *ansa*-Me₄Cp(Me₂SitBuN-κN)TiCl₂ mit 107.8(2)°.^[115] Des Weiteren beträgt der Cp_{cent}–Ti–N2-Bindungswinkel 112.58° und der Cp_{cent}–Ti–N3-Bindungswinkel 106.13°. Der N2–Ti1–N3-Bindungswinkel beträgt 87.15° und fällt aufgrund des bidentat koordinierenden Liganden kleiner aus als die Bindungswinkel der monodentat gebundenen Chloridoliganden Cl1–Ti–Cl2 mit 103.17(8)°.

In Abbildung 39 sind die in Pentan gemessenen UV-Vis-Spektren von *ansa*-Cp'(Me₂SitBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** sowie *ansa*-Cp'(Me₂SitBuN-κN)TiCl₂ **37** dem Spektrum von Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid gemessen in Diethylether gegenübergestellt. Mittels graphischer Approximationen durch Gauß-Verteilungen konnten für Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid Banden bei 244, 254 und 299 nm ermittelt werden. Angelehnt an literaturbekannten Daten, wurden die Übergänge bei 244 und 254 nm den π→π*-Übergängen des aromatischen Phenylengrundgerüsts und die Bande bei 299 nm den n→σ*-Übergängen der Amidogruppen zugeordnet.^[116] Gewöhnlich treten die n→σ*-Übergänge von sekundären Aminogruppen (z. B.: Diethylamin: ε_M = 3000 L·mol⁻¹·cm⁻¹) mit stärkeren Intensitäten auf, weshalb diese im Vergleich zu den beobachteten Banden im UV-Bereich mit Extinktionskoeffizienten von ε_M = 3816-7311 L·mol⁻¹·cm⁻¹ berücksichtigt werden können. Zudem liefert eine graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen ohne Berücksichtigung des n→σ*-Überganges eine Anpassung, die im Bereich von 311-293 nm nicht in Übereinstimmung gebracht werden kann. Wird an dieser Stelle der n→σ*-Übergang miteinbezogen, stimmt die graphische Anpassung mit den experimentellen Daten überein (siehe Anhang, Seite 295). Da der n→σ*-Übergang für den nicht koordinierenden Liganden bei 299 nm beobachtet werden konnte, erscheint dies plausibel.^[116] Hierbei werden die zwei theoretisch erwarteten n→σ*-Übergänge der Isopropylamidogruppen exemplarisch durch eine Gauß-Verteilung berücksichtigt, da diese bei gleicher Wellenlänge zu erwarten sind. Da keine vergleichbare Beschreibung einer koordinierenden *tert*-Butylamidogruppe mit Silylsubstituent in der Literatur aufgefunden werden konnte, wurde der n→σ*-Übergang analog zu *ansa*-Cp'(Me₂SitBuN-κN)TiCl₂ **37** mit Blick auf die

bekanntes geringes Intensitäten primärer Amine (z. B.: Ethylamin $\epsilon_M = 800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[61] vernachlässigt.

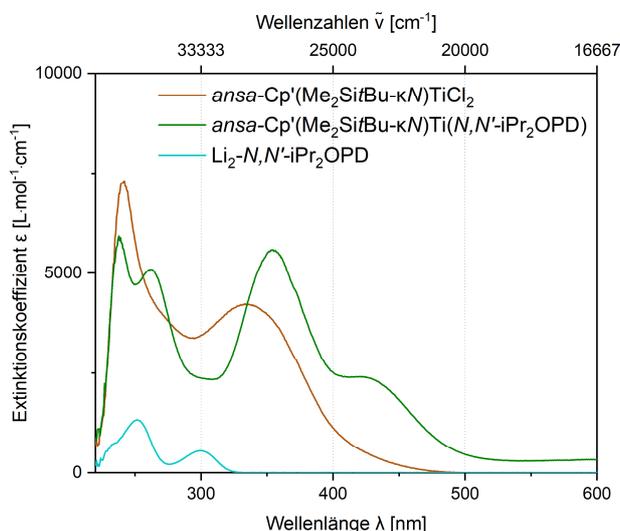


Abbildung 39: UV-Vis-Spektren der CGCs gemessen in Pentan sowie von $\text{Li}_2\text{-}N,N'\text{-iPr}_2\text{OPD}$ gemessen in Diethylether. *Ansa-Cp'(Me₂Si^ᵗBu-κN)TiCl₂ 37* (braun), $c = 200 \mu\text{M}$; *ansa-Cp'(Me₂Si^ᵗBu-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) 39* (grün), $c = 200 \mu\text{M}$; $\text{Li}_2\text{-}N,N'\text{-iPr}_2\text{OPD}$ (blau), $c = 400 \mu\text{M}$.

Orientiert an den Banden des nicht koordinierenden Cp^*TMS in Pentan ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) und den Banden des Dilithium- N,N' -diisopropyl-*o*-phenylendiamids ($\lambda_{\text{max}} = 244, 254$) sind die Banden bei 237, 259, 269 und 280 nm den ligandinternen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zuzuordnen. Eine genauere Bestimmung ist mit Hilfe der graphischen Anpassung nicht mit Gewissheit möglich. Anhand der Bandenformen des experimentellen Spektrums könnte vermutet werden, dass die Absorptionsmaxima bei 237 und 259 nm dem Cyclopentadienylliganden zuzuordnen sind, da diese charakteristisch schmal erscheint. Demnach wäre die breitere Bande, die sich aus den überlagernden Absorptionsmaxima bei 269 und 280 nm ergibt, dem aromatischen Phenylendiamidoliganden zuzuordnen. Dies kann jedoch ohne DFT-Kalkulationen nicht weiter belegt werden.

Die Bande bei 302 nm wurde exemplarisch dem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang der beiden Amidofunktionen mit einem Extinktionskoeffizienten von $2359 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ zugeordnet. Des Weiteren wurden die Banden bei 355, 431 und 644 nm als Charge-Transfer-Banden interpretiert. Im Vergleich zu *ansa-Cp'(Me₂Si^ᵗBu-κN)TiCl₂ 37* zeigen die Charge-Transfer-Banden von *ansa-Cp'(Me₂Si^ᵗBu-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) 39* starke bathochrome Effekte.

Tabelle 70: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{\max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD) **39** und *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)TiCl₂ **37**.

Produkt	39	37
c [μM]	200	200
Übergang	λ_{\max} (ϵ_M) [nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)]	
$\pi \rightarrow \pi^*$	237 (5698)	242 (7311)
$\pi \rightarrow \pi^*$	259 (5031)	235 (6021)
$\pi \rightarrow \pi^*$	269 (4703)	–
$\pi \rightarrow \pi^*$	280 (3244)	–
$n \rightarrow \sigma^*$	302 (2359)	–
CT	355 (5551)	255 (5013)
CT	431 (2330)	274 (3816)
CT	644 (334)	346 (4075)

In Tabelle 71 sind ausgewählte IR-Schwingungsbanden von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD) **39** zusammengefasst und dem Ausgangskomplex *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)TiCl₂ **37** gegenübergestellt. Neben den bereits ausführlich zugeordneten Schwingungsbanden der Komplexvorstufe **37** in Kapitel 3.6.1 (Seite 120) konnten keine zusätzlichen Banden detektiert werden. Die intensive Bande bei 1245 cm⁻¹ könnte einer Si–Me-Valenzschwingung,^[113] einer N–C-Valenzschwingung^[103] oder einer C–C-Valenzschwingung^[68] zugeordnet werden. Zusätzlich könnte die intensive Bande bei 834 oder auch 759 cm⁻¹ als Si–Me-Valenzschwingung interpretiert werden, die gewöhnlich durch eine oder mehrere intensive Banden bei 865-750 cm⁻¹ charakterisiert werden können.^[113] Für die Banden bei 1078 und 735 cm⁻¹ kann keine Zuordnung getroffen werden. Die Banden bei 811 und 759 cm⁻¹ könnten hierbei einer C–H-Deformationsschwingung (out of plane) zugeordnet werden.

Tabelle 71: Ausgewählte Schwingungsbanden von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD) **39** und *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37**.

Zuordnung der Schwingungen ^[61, 68, 69, 104, 113]	39	37
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]	
Banden ohne genaue Zuordnung		1252 (s) ^{a,b,c}
	1245 (s) ^{a,b,c}	1217 (m) ^b
	1078 (m)	1089 (m)
	834 (s) ^a	1063 (w)
	735 (s)	874 (s) ^a
		838 (s) ^a
C–H-Deformationsschwingung (out of plane) 810-750 cm ⁻¹ (s) ^d 710-690 cm ⁻¹ (s) ^d		810 (s) ^a
	811 (m)	787 (s) ^a
	757 (s) ^a	768 (s) ^a
		689 (w)
Ti–N-Valenzschwingung	616 (w)	627 (w)

^a Diese Bande könnte einer Si–C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

^b Diese Bande könnte einer N–C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

^c Diese Bande könnte einer C–C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

^d Diese Bereiche wurden an den Banden des 1,3-disubstituierten Benzols orientiert und können abweichen.

Die Herstellung von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** ermöglichte die Etablierung bidentater Liganden wie durch den Umsatz mit Dilithium-*N,N'*-dimethylethyldiamid und Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid gezeigt werden konnte. Weitere Kontrollexperimente ausgehend von Komplex **37** zeigten unter Einsatz von Dilithium-1,8-diamidonaphthalid, Dilithium-1,1'-binaphthalen-2,2'-diolat oder Dilithium-*o*-phenylendiamid keine Reaktion, wobei *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** unverändert aus der Reaktion hervorging. Dies zeigte besonders in Bezug auf Dilithium-*o*-phenylendiamid, dass Komplex **37** nach jetzigem Kenntnisstand nur die Umsetzung mit wenigen ausgewählten Liganden zuließ. Im Gegenzug ermöglichte Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid die Synthese von Komplex **39**. Zwar konnte hiermit ein Weg zur Etablierung teils sterisch anspruchsvoller bidentater Liganden an diesem Komplexfragment geebnet werden, allerdings ist mindestens die Syntheseoptimierung zur Steigerung der Ausbeute von *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κN)TiCl₂ **37** erforderlich. Zudem sollte die Funktionalisierung des Komplexes **37** angepasst werden, um vielfältige Substitutionsreaktionen zur Einführung weiterer bidentater Liganden zu ermöglichen.

4. Reduktion von ${}^R\text{CpMX}_3$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$, Cp''' ; $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$ und Folgereaktionen zu Komplexen in den Oxidationsstufen +IV und +III

Kapitel 4 umfasst mit dem zweiten Hauptthema der vorliegenden Arbeit die Reduktionen von Komplexen der vierten Nebengruppe in der Oxidationsstufe +IV sowie hiervon ausgehend Folgereaktionen, wobei schwerpunktmäßig Titanverbindungen betrachtet werden. Aufbauend auf eigenen Erkenntnissen wird einleitend die Produktbildung im Zuge der Reduktion von $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** genauer betrachtet und aufgeklärt. Anschließend werden Testreaktionen orientiert an literaturbekannten Komplexen der Art $\text{CpTiCl}_2(\text{TEMPO})$ und $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})$ ^[117] vorgestellt, die zur Ermittlung der Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen ausgehend von Ti(III)-Komplexen behilflich sein sollten. Anschließend werden Folgereaktionen unter Zugabe von Carbonsäureamiden beschrieben. Zielführende Folgereaktionen sollten auf entsprechende Zirconium- und Hafniumkomplexe übertragen werden. Alle synthetisierten Komplexe wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie und nach Möglichkeit mittels ESR-Spektroskopie sowie SQUID-Magnetometrie charakterisiert.

4.1. Reduktion von $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ zu $[\text{Cp}''\text{TiBr}(\mu\text{-Br})_2]$

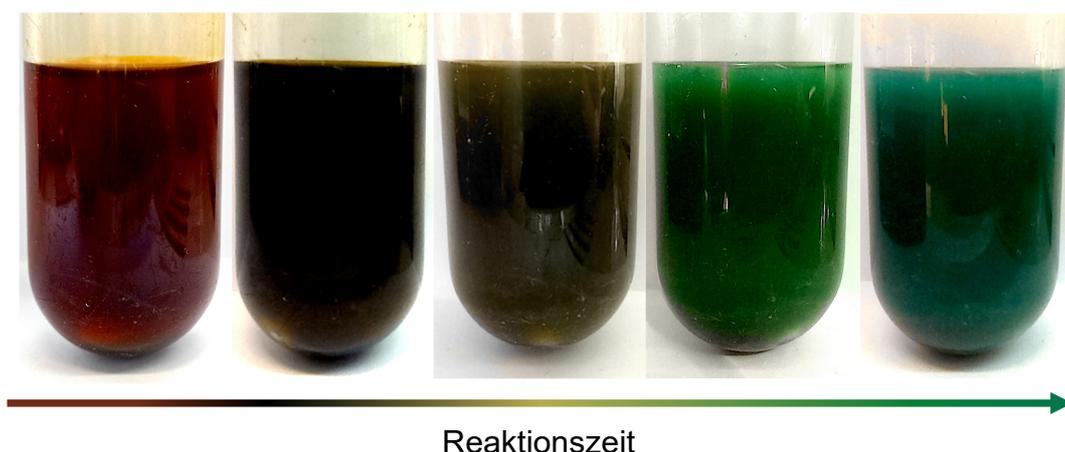


Abbildung 40: Fotografien des farblichen Verlaufes der Reduktion von $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** mit einem Überschuss Mangan in einer Toluol/THF-Lösung.

Wird $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** in Toluol sowie THF gelöst und anschließend mit einem Reduktionsmittel versetzt, so kann ein markanter Farbverlauf über mehrere Stunden hinweg beobachtet werden, wie aus Abbildung 40 entnommen werden kann. Wird

Cp⁺TiBr₃ **1a** beispielsweise mit Mangan versetzt, so verfärbt sich die anfänglich rubinrote Lösung innerhalb der ersten Stunde dunkelrot und nach zwei bis vier Stunden tief dunkelbraun. Nach Verstreichen eines halben Tages kann das Verfärben zu olivgrün beobachtet werden, dass nach ca. einem Tag über dunkelgrün in aquamarinblau übergeht. ¹H-NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass der Farbverlauf als Indikator der dominierend vorliegenden Titan-Spezies verwendet werden kann. Bei einer rot- bis dunkelbraun Färbung, liegen die Titankomplexe überwiegend in der Oxidationsstufe +IV vor. Ist die Reduktion vorangeschritten, sodass vergleichsweise mehr Ti(III)-Komponenten ausgebildet wurden, so verfärbt sich die Lösung über olivgrün bis hin zu smaragdgrün.

Im Zuge der eigenen Masterarbeit konnte durch die Röntgenstrukturanalyse smaragdgrüner Einkristalle herausgefunden werden, dass die Reduktion von Cp⁺TiBr₃ **1a** durch Kalium in Toluol die Bildung von [Cp⁺TiBr(μ-Br)]₂ **40a** zur Folge hat.^[47] ¹H-NMR-spektroskopisch (Abbildung 41) können nach der Reduktion zum einen stark verbreiterte Signale detektiert werden ($\delta_H = 11.11, 9.23$ und 1.30 ppm), welche dem Titan(III)-Komplex **40a** aufgrund eines erwarteten paramagnetischen Charakters zugeordnet wurden. Zum anderen konnte nach jeder durchgeführten Reduktion ein weiterer Signalsatz mit definiertem Aufspaltungsmuster (Triplett, Dublett, Singulett) mit einem Verhältnis von 1 : 2 : 18 detektiert werden ($\delta_H = 7.07, 6.67$ und 1.35 ppm), der einem diamagnetischen Komplex zuzuordnen ist.

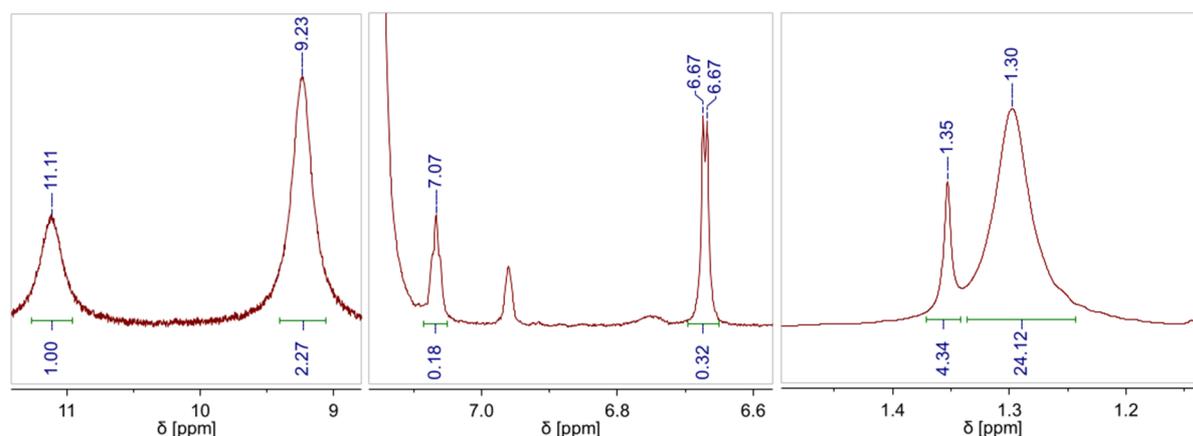


Abbildung 41: ¹H-NMR-Spektrum von [Cp⁺TiBr(μ-Br)]₂ **40a** ($\delta_H = 11.11, 9.23$ und 1.30 ppm) sowie [(Cp⁺TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** ($\delta_H = 7.07, 6.67$ und 1.35 ppm) (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆).

Da ein besonderes Augenmerk auf das Arbeiten unter Ausschluss von Luftsauerstoff gelegt wurde und die verwendeten Lösungsmittel gründlich entgast sowie regelmäßig spektroskopisch auf deren Reinheitsgehalt untersucht wurden, stand das verwendete

Reduktionsmittel in Verdacht, Nebenreaktionen zu begünstigen. Innerhalb des Arbeitskreises klärte *Kowollik*^[102] durch ein Kontrollexperiment die Ursache eines Nebenproduktes auf, das reproduzierbar während der Reduktion von [Cp^{'''}Ni(μ-Br)]₂ mit Na₃Sb₇ entstand. Neben dem angestrebten [Cp^{'''}Ni(μ-H)]₂ wurden weitere Cp^{'''}-Komplexe gebildet, die zwar ¹H-NMR-spektroskopisch detektiert aber zunächst nicht genauer bestimmt werden konnten. Durch gezieltes Umsetzen von [Cp^{'''}Ni(μ-Br)]₂ mit Kaliumhydroxid konnte [Cp^{'''}Ni(μ-OH)]₂ hergestellt werden, dessen ¹H-Kernresonanzen mit einem Signalsatz der genannten Fremdkomplexe übereinstimmte. So konnte bestätigt werden, dass auch frisch hergestelltes Na₃Sb₇ Natriumhydroxid enthält, dessen Bildung bei der Synthese nahezu unvermeidbar ist.^[102] In Anlehnung an diese Erkenntnisse wurde in Toluol sowie THF gelöstes Cp^{'''}TiBr₃ **1a** mit Kaliumhydroxid versetzt, wodurch [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** als Reinprodukt reproduzierbar erhalten werden konnte. Abgesichert durch die Röntgenstrukturanalyse roter Einkristalle, konnten die zusätzlich zu [Cp^{'''}TiBr(μ-Br)]₂ **40a** ¹H-NMR-spektroskopisch detektierten Signale bei δ_H = 7.07, 6.67 und 1.35 ppm dem Komplex [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** zugeordnet werden, dessen weiterführende Charakterisierung in Kapitel 4.1.1 (Seite 142 ff.) erfolgt.

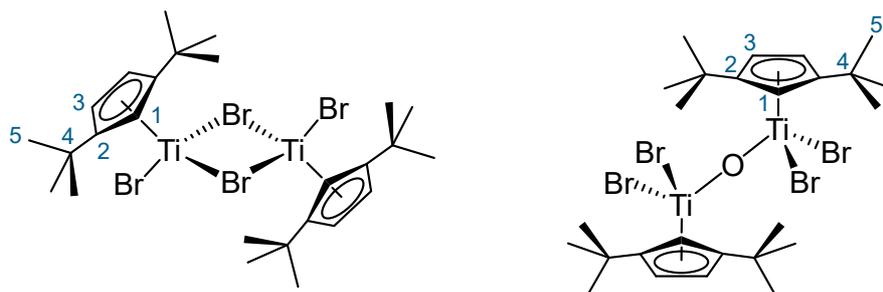
Das verwendete Reduktionsmittel Mangan wurden zwar dauerhaft unter Argonatmosphäre in einer Glovebox gelagert, jedoch handelte es sich um eine bereits ältere Charge, bei der ein durchgängiges Lagern unter Schutzgasatmosphäre nicht bestätigt werden kann. Des Weiteren konnte beim Kauf einiger Produkte, die laut Hersteller unter Schutzgas gelagert wurden, beim erstmaligen Öffnen innerhalb der Glovebox eine Verunreinigung der Atmosphäre durch Sauerstoff beobachtet werden. Dies zeigte, dass die Verpackung unter Schutzgas nicht immer dem Standard entspricht, der innerhalb der arbeitskreiseigenen Glovebox eingehalten wird, wodurch für reaktive Komponenten maßgebliche Verunreinigungen verursacht worden sein könnten. Demnach kann das Passivieren der reaktiven Metalloberfläche aufgrund diverser Faktoren nicht ausgeschlossen werden. Inwieweit zusätzlich der geringe Sauerstoff- und Wassergehalt innerhalb der Gloveboxatmosphäre (0.1 bis maximal 3 ppm Sauerstoff, 0.1-0.2 ppm Wasser) Einfluss auf die Bildung eines oxo-Komplexes nimmt, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Da jedoch die Art des Reduktionsmittels reproduzierbar die Menge des gebildeten oxo-Komplexes **41a** beeinflusste, konnte die Hydroxidverunreinigung der Reduktionsmittel als relevante Fehlerquelle aufgezeigt werden. Selbst unter Einsatz des unter Schutzgas fein

zerriebenen Magnesiums wurde der dinukleare oxo-Komplex im Vergleich zur Reduktion mit Mangan stärker ausgebildet, was mit der bekannten stark ausgeprägten Tendenz des Magnesiums zur Passivierung an Luft zusammenhängen könnte. Die Bildung eines dinuklearen oxo-Komplexes beobachteten ebenso *Castro et. al* bei der Reduktion von Cp*TiCl₃ mit Li₃N, wobei der oxo-Komplex deren Angabe nach in erheblichen Mengen entstand.^[45] [(Cp*TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** konnte zwar nicht abgetrennt werden, jedoch schien dieses bei der Durchführung von Folgereaktionen keine weiteren Nebenreaktionen einzugehen oder zu begünstigen. Zusätzlich zu der gezielten Herstellung durch KOH war während der Anfertigung einer separaten Probe zur Röntgenstrukturanalyse die Möglichkeit gegeben, durch Lufteinwirkung entstandene oxo-Komplexe ausgehend von einer Ti(III)-Verbindung zu isolieren und zu untersuchen. Die jeweiligen Festkörperstrukturen sind aus Kapitel 4.2 (Seite 147 ff.) zu entnehmen.

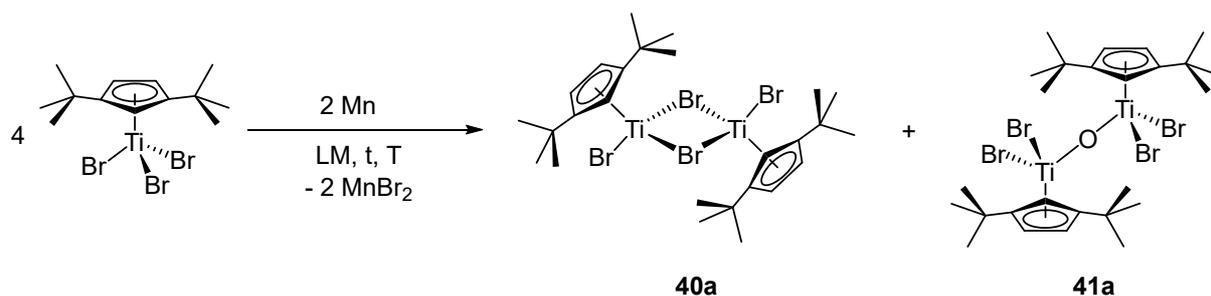
Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von [Cp*TiBr(μ-Br)]₂ **40a** und [(Cp*TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** sind in Tabelle 72 zusammengefasst und die Atomnummerierungen der Komplexe in Schema 37 veranschaulicht. Beide Komplexe sind lediglich durch den Cp*-Liganden zu charakterisieren, wobei der Ti(III)-Komplex aufgrund paramagnetischer Eigenschaften drei verbreiterte Signale aufzeigt. Die zwei Protonen **H-1** treten bei 11.11 ppm, die vier Protonen **H-3** bei 9.23 ppm und die 36 Protonen **H-5** bei 1.30 ppm in Resonanz. Die Signalaufspaltungen des oxo-Komplexes **41a** zeigen sich mit einer Tripletttaufspaltung für die zwei Protonen **H-1** bei 7.07 ppm, für die vier Protonen **H-3** mit einer Dubletttaufspaltung bei 6.67 ppm und für die 36 Protonen **H-5** mit einem Singulettsignal bei 1.35 ppm. Die Zuordnung der ¹³C-Kernresonanzen ist für [(Cp*TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** dem experimentellen Teil zu entnehmen. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften war für [Cp*TiBr(μ-Br)]₂ **40a** eine Zuordnung der ¹³C-Kernresonanzen mithilfe der gegebenen Messmethoden nicht möglich. *Köhler et al.* zeigten, dass durch die Verwendung eines speziellen luftdichten Probenröhrchens (selenoid glass sample tube),^[118] welches in die Magnetspule des Probenkopfes eingesetzt wird, die ¹³C-spektroskopische Charakterisierung paramagnetischer Substanzen möglich ist.^[118]

Tabelle 72: ¹H-Kernresonanzen der Komplexe [Cp^{'''}TiBr(μ-Br)]₂ **40a** und [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆).

40a , δ _H [ppm]	Mult. (Δ <i>v</i> _{1/2})	Zuordnung	41a , δ _H [ppm]	Mult. (<i>J</i> _{HH})	Zuordnung
11.11	br (80 Hz)	2H, H-1	7.07	t (2.5 Hz) ^a	2H, H-1
9.23	br (100 Hz)	4H, H-3	6.67	d (2.5 Hz) ^b	4H, H-3
1.30	br (14 Hz)	36H, H-5	1.35	s	36H, H-5

^a Kopplungskonstante wurde über ⁴*J*_{HH}-Kopplungen bestimmt.^b Kopplungskonstante wurde über ³*J*_{HH}-Kopplungen bestimmt.**Schema 37:** Atomnummerierung der Komplexe [Cp^{'''}TiBr(μ-Br)]₂ **40a** und [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

Gegenüber den vorhandenen Erkenntnissen der eigenen Abschlussarbeit ermöglichte die Zugabe von einem Überschuss Mangan die besten Resultate bei der Herstellung des Ti(III)-Komplexes [Cp^{'''}TiBr(μ-Br)]₂ **40a**. Unter Zugabe eines Milliliters THF zur Toluol-Reaktionsmischung verläuft die Reduktion bedeutend schneller im Gegensatz zu einer reinen Toluollösung. Wie einleitend erwähnt, konnte anhand ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nachvollzogen werden, dass die Farbe der Reaktionslösung als Indikator für den Fortschritt der Reduktion verwendet werden kann. Solange sich die Reaktionslösung in einem roten bis braunen Farbton zeigt, liegt überwiegend das Edukt Cp^{'''}TiBr₃ **1a** beziehungsweise [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** vor. Sobald die Lösung einen nahezu olivgrünen bis grünen Farbton annimmt liegt die Ti(III)-Spezies **40a** dominierend vor. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 38 dargestellt und die jeweiligen Reaktionsbedingungen in Tabelle 73 aufgetragen. Die Reduktion ausgehend von Cp^{'''}TiBr₃ **1b** zur Herstellung von [Cp^{'''}TiBr(μ-Br)]₂ **40b** wird hierbei als analog angenommen.



Schema 38: Darstellung von [Cp*TiBr(μ-Br)]₂ **40a** mit geringen Mengen von [(Cp*TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** als Nebenprodukt. Hydroxidkontaminationen durch die Passivierung von Mangan werden für die Bildung des Nebenproduktes **41a** verantwortlich gemacht. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 73 zu entnehmen.

Tabelle 73: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von [Cp*TiBr(μ-Br)]₂ **40a** (Schema 38). [(Cp*TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** entsteht als Nebenprodukt in kleinen Mengen.

Produkt	LM	t [h]	T [°C]	Ausbeute (Kr.) [%]
40a	Toluol/THF	69	RT	n. b. ^a (47)

^a Die Ausbeute konnte nach der Extraktion aufgrund enthaltener Mangansalze nicht zuverlässig ermittelt werden.

Nach Ablauf der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und verworfen. Zuletzt wurde die Lösung bis zur Sättigung eingeeengt und in der Kälte kristallisiert. Die Ausbeutenbestimmung war nach der Extraktion nicht sinnvoll, da MnBr₂ eine mäßige Pentanlöslichkeit aufzeigte und nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Mangandibromid konnte zwar mittels Kristallisation in der Kälte aus Pentan teilweise, allerdings nicht vollständig entfernt werden. Den Grund für das ungewöhnliche Löslichkeitsverhalten von Mangandibromid könnten unveröffentlichte Arbeiten von *Smytschkow* liefern. Röntgenkristallographisch gelang der Nachweis von MnBr₂(THF)₂, welches im Zuge einer Reduktion in THF-haltiger Lösung entstand. Der ionische Charakter des Mangansalzes wird durch die THF-Koordination verringert und die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erhöht. Den Einfluss der THF-Koordination auf die Löslichkeit eines Metallsalzes konnte *Bauer* anhand des Magnesiumdibromid-THF-Adduktes zeigen, dessen Löslichkeit bei Raumtemperatur in Pentan mit 0.59 mg·mL⁻¹ ermittelt werden konnte.^[119]

Die besten elementaranalytischen Ergebnisse, die für eine stark angereicherte Probe von [Cp*TiBr(μ-Br)]₂ **40a** erhalten werden konnten, sind in Tabelle 74 dargestellt. Die größte Abweichung ist für den Kohlenstoffwert mit einer Abweichung von 0.55 % vom

theoretischen Kohlenstoffwert erkennbar. Diese Abweichung ist dem oxo-Komplex **41a** geschuldet, der im Zuge dieser Arbeit über Kristallisation nicht vollständig abgetrennt werden konnte, wie ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte. Abbildung 42 zeigt die Fotografien einer stark angereicherten Probe von [Cp[∞]TiBr(μ-Br)]₂ **40a** (linker Abbildungsteil) in Form tief dunkelgrüner Kristalle und eine Mischfraktion (rechter Abbildungsteil) bestehend aus den smaragdgrünen Kristallen des Ti(III)-Komplexes **40a** sowie des roten kristallinen Ti(IV)-oxo-Komplexes **41a**. Eine Fotografie der roten Kristalle des reinen dinuklearen oxo-Komplexes **41a** ist Abbildung 44 (Kapitel 4.1.1, Seite 143) zu entnehmen.

Tabelle 74: Elementaranalytische Untersuchung von Komplex **40a**.

C ₂₆ H ₄₂ Ti ₂ Br ₄ 40a 769.97 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	40.56	5.50
Messwerte	41.11	5.59



Abbildung 42: Fotografien von links nach rechts: stark angereicherte Probe von [Cp[∞]TiBr(μ-Br)]₂ **40a** und Mischkristallfraktion von Komplex **40a** sowie [(Cp[∞]TiBr₂)₂(μ-O)] **41a**.

In Abbildung 43 A wurden die UV-Vis-Spektren der stark angereicherten Probe von [Cp[∞]TiBr(μ-Br)]₂ **40a** und [(Cp[∞]TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** gegenübergestellt. Da die Metallzentren der Ti(III)-Spezies **40a** in der d¹-Konfiguration vorliegen, war der erwartete d→d-Übergang von besonderem Interesse. Wie aus der vergrößerten Darstellung in Abbildung 43 B entnommen werden kann, konnte für eine Pentanlösung von [Cp[∞]TiBr(μ-Br)]₂ **40a** (c = 300 μM) eine breite Bande schwacher Intensität mit einem Absorptionsmaximum bei 590 nm beobachtet werden. Diese Bande wurde aufgrund eines sehr geringen molaren Extinktionskoeffizienten als d→d-Übergang interpretiert, weil diese Übergangsart typischerweise aufgrund des

Laporte-Verbot^[60] (z. B.: O_h : $\epsilon_M = 1\text{-}10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[60] schwache Intensitäten aufzeigt. Wird Komplex **40a** bei einer Konzentration gemessen, für welche die Intensitäten der Banden im UV-Bereich unterhalb einer Absorbanz von 1.5 liegen, so ist die Intensität des $d \rightarrow d$ -Überganges sehr schwach und lässt die genaue Bestimmung des Absorptionsmaximums nicht mit Gewissheit zu.^[61] Aus diesem Grund wurden unterstützend Messungen bei höheren Konzentrationen zur Bestimmung des $d \rightarrow d$ -Überganges durchgeführt, ungeachtet der Absorbanzwerte im UV-Bereich.

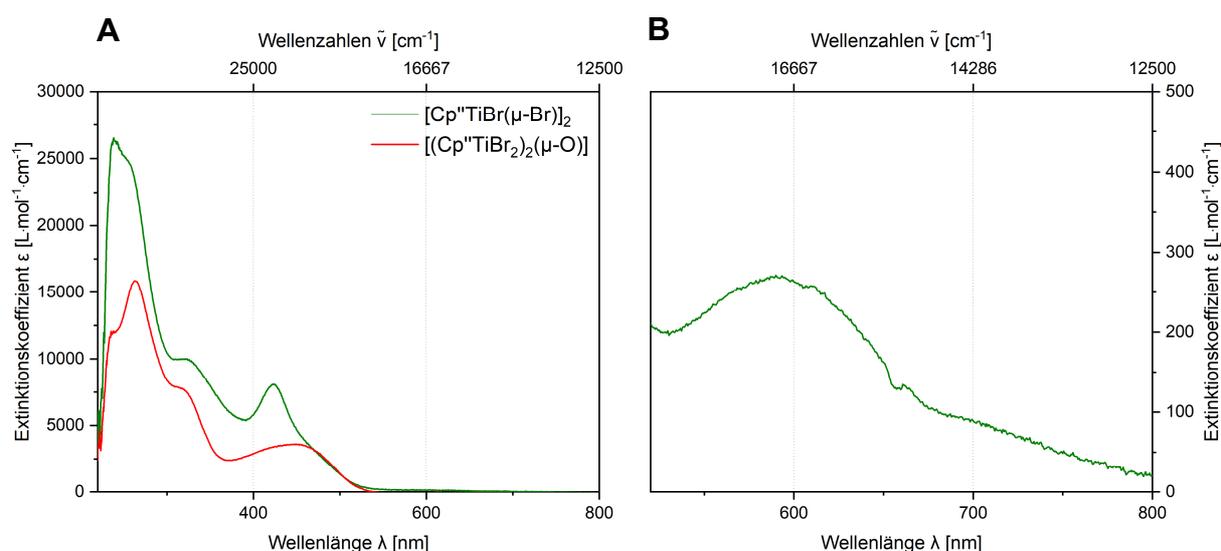


Abbildung 43: A: UV-Vis-Spektren der Komplexe [Cp[∞]TiBr(μ-Br)]₂ **40a** (grün), $c = 25 \mu\text{M}$ und [(Cp[∞]TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** (rot), $c = 50 \mu\text{M}$ gemessen in Pentan. B: Ausschnitt des UV-Vis-Spektrums von [Cp[∞]TiBr(μ-Br)]₂ **40a** (grün) mit einer Konzentration von $c = 300 \mu\text{M}$; $\lambda_{\text{max}}(d \rightarrow d)$ (ϵ_M) = 590 (272) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Im Zusammenhang mit den angegebenen Absorptionsmaxima in Tabelle 75 ist zu erwähnen, dass für die graphische Approximation von [Cp[∞]TiBr(μ-Br)]₂ **40a** insgesamt sieben Gauß-Verteilungen und für [(Cp[∞]TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** insgesamt sechs Gauß-Verteilungen nötig waren, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu ermöglichen. Hierbei wurden die $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge des Sauerstoffatoms in Komplex **41a** aufgrund der literaturbekannten schwachen Intensität vernachlässigt ($\epsilon_M < 1000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[68] die inmitten der intensiven Banden im UV-Bereich von $\epsilon_M = 12114\text{-}15797 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ nicht mittels einer graphischen Anpassung zuverlässig ermittelt werden können. Die zusätzliche Bande je Komplex könnte die Interpretation eines weiteren CT-Überganges erlauben, der durch die 3-Zentren-4-Elektronen-Brücken verursacht wird, was mit den vorliegenden Daten jedoch nicht bestätigt werden kann. Um dies verifizieren zu können, wären

Auswertungen mithilfe von DFT-Kalkulationen aussagekräftiger, was im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

Die Absorptionsmaxima sind mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten von [Cp"TiBr(μ-Br)]₂ **40a** und [(Cp"TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** in Tabelle 75 zusammengefasst. Orientiert an den Absorptionsmaxima von Cp"TMS (λ_{\max} = 240, 258 nm) wurden die Banden von Komplex **40a** bei 237 und 254 nm sowie für Komplex **41a** bei 241 und 262 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet. Für [Cp"TiBr(μ-Br)]₂ **40a** wurden die Absorptionsmaxima bei 327, 330, 425 sowie 472 nm den CT-Übergängen zugeordnet. Wie bereits erwähnt, wurde die Bande bei 590 nm aufgrund des sehr geringen Extinktionskoeffizienten als d→d-Übergang interpretiert. Für [(Cp"TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** wurden die Absorptionsmaxima bei 278, 318, 412 und 466 nm als CT-Übergänge festgelegt, die im Vergleich zu den Charge-Transfer-Übergängen des Ti(III)-Komplexes hypsochrome Verschiebungen aufzeigen.

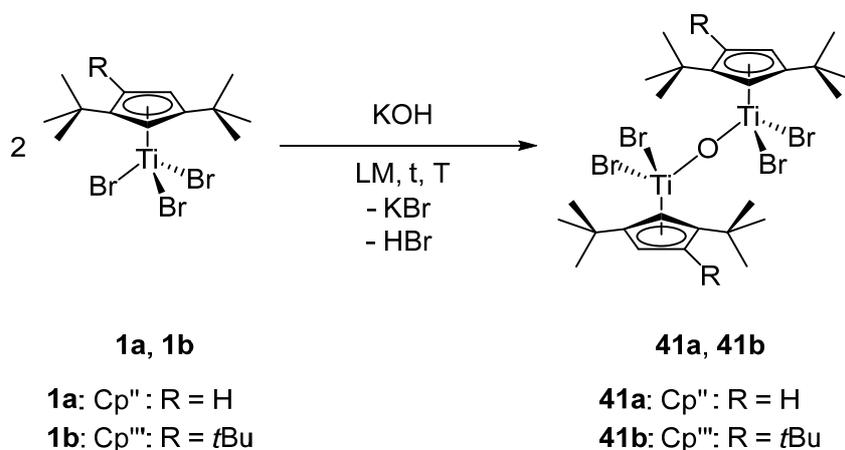
Tabelle 75: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{\max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von [(Cp"TiBr)(μ-Br)]₂ **40a** und [(Cp"TiBr₂)₂(μ-O)] **41a**.

Produkt	40a	41a
c [μM]	25	50
Übergang	λ_{\max} (ϵ_M) [nm (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]	
$\pi \rightarrow \pi^*$	237 (26007)	241 (12114)
$\pi \rightarrow \pi^*$	254 (24876)	262 (15797)
CT	327 (9825)	278 (12887)
CT	330 (9752)	318 (7773)
CT	425 (8046)	412 (3187)
CT	472 (3069)	466 (3356)
d→d	590 (142)	–

Eine IR-spektroskopische Untersuchung der stark angereicherten Probe des [Cp"TiBr(μ-Br)]₂ **40a** zeigte sehr ähnliche Banden zu den in Kapitel 3.1 (Seite 30) diskutierten Schwingungsbanden der Ausgangskomplexe. Die ermittelten Daten sind dem experimentellen Teil (Seite 267) zu entnehmen und werden nicht weiter diskutiert.

4.1.1. [(^RCpTiBr₂)₂(μ-O)] mit ^RCp = Cp^{''}, Cp^{'''}

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, kann [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** gezielt durch Umsetzen von Cp^{''}TiBr₃ **1a** mit Kaliumhydroxid hergestellt werden, wie aus Schema 39 entnommen werden kann. Analog erfolgte die Herstellung von [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41b** ausgehend von Cp^{'''}TiBr₃ **1b**, wobei die Reaktionsbedingungen Tabelle 76 zu entnehmen sind. Die Bildung von dinuklearen oxo-verbrückten Komplexen in Form von [(Cp^{*}TiX₂)₂(μ-O)] (X = Cl, Br, I) war bislang durch gezielte Hydrolyse in Gegenwart von sekundären Aminen bekannt.^[120]



Schema 39: Darstellung von Komplexen des Typs [(^RCpTiBr₂)₂(μ-O)]. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 76 zu entnehmen.

Tabelle 76: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: [(^RCpTiBr₂)₂(μ-O)] mit ^RCp = Cp^{''}, Cp^{'''} (Schema 39).

Produkt	LM	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
41a	Toluol/THF	48	RT	62
41b	Toluol/THF	46	RT	73

Zuerst wurde ^RCpTiBr₃ (^RCp = Cp^{''}, Cp^{'''}) in Toluol sowie wenig THF gelöst, mit einem Äquivalent Kaliumhydroxid versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel der intensiv rot gefärbten Lösung wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan extrahiert. Der unlösliche Feststoff wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Nach Kristallisation der Komplexe aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C konnte [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** mit 62 % und [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41b** mit 73 % Kristallausbeute isoliert werden.

Aus Tabelle 77 können die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung von [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** und [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41b** entnommen werden. Selbst nach mehrtägigem Trocknen der Komplexe bei 60 °C im Feinvakuum ergaben die Messwerte für **41a** Abweichungen von 1.93 % (Kohlenstoffwert) und 0.55 % (Wasserstoffwert) sowie für **41b** von 0.89 % (Kohlenstoffwert) und 0.16 % (Wasserstoffwert) zum theoretisch erwarteten Wert. Röntgenkristallographisch konnte für **41a** nachgewiesen werden, dass eine definierte Pentanmenge berücksichtigt werden muss, die im Kristallgefüge eingeschlossen ist. Die Theoriewerte stimmen für [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)]·0.5 Pentan (**41a**) und für [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)]·0.3 Pentan (**41b**) mit den Messwerten überein (Tabelle 77).

Tabelle 77: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **41a** und **41b**.

C ₂₆ H ₄₂ O ₂ Ti ₂ Br ₄ 41a 785.97 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	C ₃₄ H ₅₈ O ₂ Ti ₂ Br ₄ 41b 898.19 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]
Theoriewerte	39.73	5.39	Theoriewerte	45.47	6.51
Messwerte	41.66	5.94	Messwerte	46.36	6.67
41a + 0.5 Pentan	41.64	5.98	41b + 0.3 Pentan	46.36	6.75

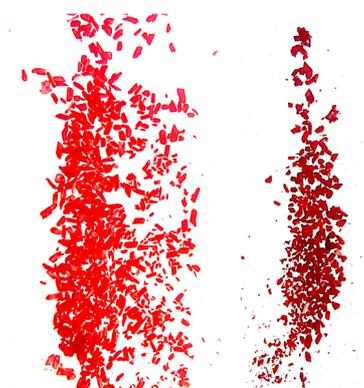


Abbildung 44: Fotografien der Produkte des Typs [(^RCpTiBr₂)₂(μ-O)]. Von links nach rechts: [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** und [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41b** in kristalliner Form.

Die Fotografien in Abbildung 44 zeigen Komplex **41a** in Form kleiner roter Kristalle und **41b** als kleine karminrote Kristalle. Der beobachtete Schmelzbereich liegt für [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** bei 161-163 °C. Für [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41b** war die Ermittlung des Schmelzbereiches mit der vorhandenen Schmelzpunktapparatur nicht möglich, da dieser oberhalb von 180 °C liegt.

Die Bestimmung der Molekülstruktur von [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** konnte mithilfe von Einkristallen erfolgen, die durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung in

der Kälte erhalten werden konnten. Die Festkörperstruktur ist Abbildung 45 A.1 zu entnehmen. Komplex **41a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen sowie vier symmetrieäquivalenten fehlgeordneten Pentanmolekülen je Elementarzelle (Abbildung 45 A.2).

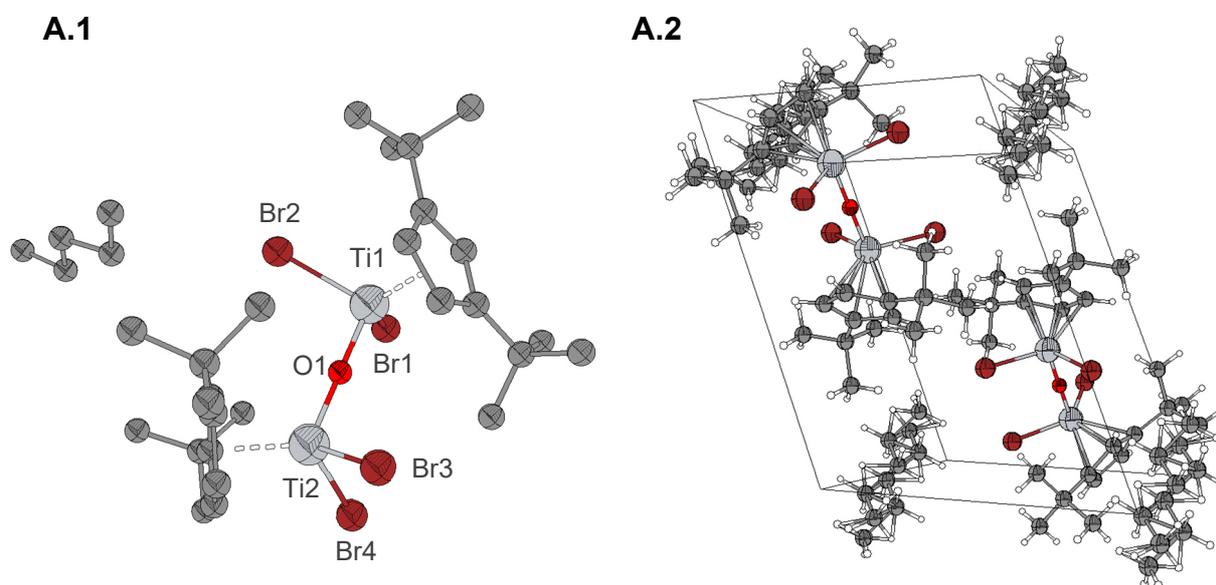


Abbildung 45: Festkörperstruktur von [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** (**A.1**) und die Visualisierung der Elementarzelle (**A.2**). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in Abbildungsteil **A.1** die η⁵-Koordinationen der Cp^{''}-Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome sowie die Fehlordnung des Pentanmoleküls nicht abgebildet.

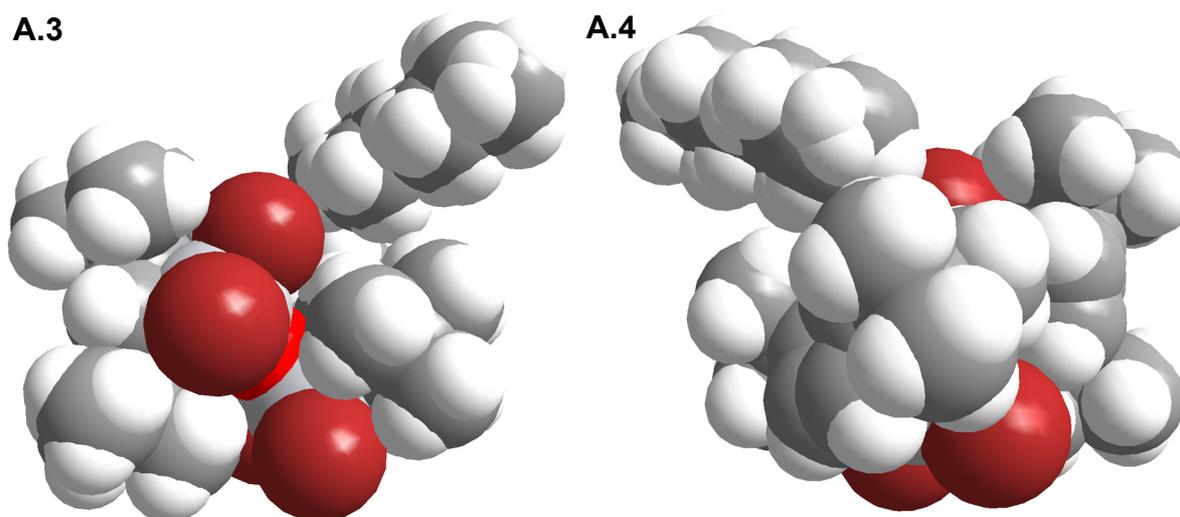


Abbildung 46: Kalottenmodelle der Festkörperstruktur von [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a**. **A.3:** Mit Blick auf die Titan-Bromido-Bindungen, wobei Pentan im Abbildungsteil oben rechts erkennbar ist. **A.4:** Mit Blick auf die Cp^{''}-Liganden, wobei Pentan im Abbildungsteil oben links sichtbar ist.

Die Festkörperstruktur von [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** wird in Abbildung 46 in Form des Kalottenmodells dargestellt. Abbildung 46 A.3 veranschaulicht die Festkörperstruktur mit Blick auf die Titan–Bromido-Bindungen und Abbildung 46 A.4 zeigt die Molekülstruktur mit Sicht auf die Cyclopentadienylliganden. Durch die Visualisierung in Abbildung 46 A.4 wird die Ausrichtung der Cp^{''}-Liganden zueinander sehr deutlich, wobei diese innerhalb des Komplexes, in Bezug auf die *tert*-Butylsubstituenten möglichst gestaffelt zueinander angeordnet sind.

Tabelle 78: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** und dem literaturbekannten Komplex [(CpTiCl₂)₂(μ-O)].^[121]

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	[(Cp ^{''} TiBr ₂) ₂ (μ-O)] 41a	[(CpTiCl ₂) ₂ (μ-O)] ^[121]
Ti1–Cp _{cent}	2.0400	2.010
Ti2–Cp _{cent}	2.0306	2.010 ^a
Ti1–O1	1.814(2)	1.777(1)
Ti2–O1	1.803(2)	1.777(1) ^a
Ti1–X1	2.3988(7)	2.239(2)
Ti1–X2	2.4124(7)	2.239(2)
Ti2–X3	2.4357(6)	2.239(2) ^a
Ti2–X4	2.3980(7)	2.239(2) ^a

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	[(Cp ^{''} TiBr ₂) ₂ (μ-O)] 41a	[(CpTiCl ₂) ₂ (μ-O)] ^[121]
Cp _{cent} –Ti1–O1	115.67	117.0
Cp _{cent} –Ti2–O1	117.39	–
Ti1–O1–Ti2	179.58(17)	180
X1–Ti1–O1	98.75(8)	102.3(1)
X2–Ti1–O1	98.75(8)	103.1(1)
X3–Ti2–O1	102.41(7)	a
X4–Ti2–O1	102.74(8)	a

^a Das verbrückende Sauerstoffatom liegt im kristallographischen Symmetriezentrum, weshalb die Bindungslängen und Winkelgrößen der beiden CpTiCl₂-Fragmente identisch sind.

In Tabelle 78 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** dem literaturbekannten Komplex [(CpTiCl₂)₂(μ-O)]^[121] gegenübergestellt. Das verbrückende Sauerstoffatom in Komplex **41a** liegt, anders als in [(CpTiCl₂)₂(μ-O)]^[121] nicht in einem kristallographischen Symmetriezentrum. Für die Cp^{''}TiBr₂-Komplexfragmente, die über ein verbrückendes Sauerstoffatom miteinander

verbunden sind, konnten somit für alle Bindungen unterschiedliche Bindungslängen und Winkelgrößen ermittelt werden.

Die Cp_{cent}-Titan-Bindungslängen betragen in **41a** 2.0400 sowie 2.0306 Å und sind etwas länger als die jeweiligen Bindungen in [(CpTiCl₂)₂(μ-O)] mit 2.010 Å.^[121] Die Titan-Bromido-Bindungslängen zeigen in **41a** Werte in einem Bereich von 2.3980(7)-2.4357(6) Å, wobei je Titanzentrum eine längere und eine kürzere Ti-Br-Bindung vorliegt. Die Länge der kürzeren Ti-Br-Bindungen ist ähnlich zu den bereits bekannten Ti-Br-Bindungslängen von Cp^{''}TiBr₃ **1a**, welche durchschnittlich 2.391 Å betragen.^[47] Des Weiteren zeigen die Längen der Titan-Sauerstoff-Bindungen in [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** Werte von 1.803(2) sowie 1.814(2) Å und sind im Vergleich zu den Ti-O-Bindungslängen in [(CpTiCl₂)₂(μ-O)] mit 1.777(1) Å^[121] um 0.037-0.026 Å länger. Der Ti1-O1-Ti2-Bindungswinkel beträgt in Komplex **41a** 179.58° und ist im Gegensatz zu [(CpTiCl₂)₂(μ-O)] (Winkelgrößen = 180°)^[121] nur näherungsweise linear.

Die Cp_{cent}-Ti-O-Winkelgrößen betragen 115.67° sowie 117.39° und zeigen eine vergleichbare Größe zu dem Cp_{cent}-Ti-O-Winkel in [(CpTiCl₂)₂(μ-O)] mit 117° auf.^[121] Die Titan-Bromido-Bindungen zeigen mit Ti1 Längen von 2.3988(7) sowie 2.4124(7) Å und mit Ti2 Längen von 2.4357(6) sowie 2.3980(7) Å und sind um 0.15-0.17 Å länger im Vergleich zu den Ti-Cl-Bindungen in [(CpTiCl₂)₂(μ-O)]. Darüber hinaus betragen die Halogenido-Titan-Sauerstoff-Winkel mit Ti1 eine Größe von 98.75(8)° sowie mit Ti2 Größen von 102.41(7)° sowie 102.74(8)°, die teilweise mit den entsprechenden Winkeln in [(CpTiCl₂)₂(μ-O)] mit 102.3(1)° sowie 103.1(1)° übereinstimmen.

In Tabelle 79 sind ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe [(Cp^{''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41a** sowie [(Cp^{'''}TiBr₂)₂(μ-O)] **41b** zusammengetragen. Neben den charakteristischen Schwingungsbanden der Cp-Derivate, die ausführlich in Kapitel 3.1 (Seite 30) beschrieben wurden, erfolgte die Zuordnung anhand der Beschreibungen von *Zhang et al.* über Ti-O-Schwingungsbanden höhernuklearer Titan-Sauerstoffcluster.^[122] Für die Komplexe **41a** und **41b** konnten bei 876 sowie 882 cm⁻¹ Banden mittlerer Intensität beobachtet werden, die orientiert an der Charakterisierung von [Ti₆O₈(OH₂)₂₀]Cl₈·6TBAC·4H₂O (921 cm⁻¹) als Ti-O-Schwingungsbanden interpretiert wurden. Abweichungen der Frequenzen werden hierbei aufgrund unterschiedlicher Liganden nicht ausgeschlossen.^[122]

Tabelle 79: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe $[(Cp''TiBr_2)_2(\mu-O)]$ **41a** und $[(Cp'''TiBr_2)_2(\mu-O)]$ **41b** gemessen in KBr.

Zuordnung der Schwingungen ^[122]	41a	41b
	Wellenzahlen (Intensität) [cm^{-1} (w. E.)]	
Ti–O-Valenzschwingung für ein verbrückendes Sauerstoffatom 921 cm^{-1}	876 (m)	882 (m)

4.2. Höhernukleare oxo-Komplexe ausgehend von Ti(III)-Verbindungen unter Sauerstoffeinwirkung

4.2.1. $[Cp''TiBr(\mu-O)]_3$ und $[(Cp''Ti)_4(\mu-O)_6]$

Während der Herstellung eines Titan(III)-Komplexes kam es zum ungewünschten Eintrag von wenig Sauerstoff in die Gloveboxatmosphäre was die Oxidation eines geringen Probenteils zur Folge hatte. Im Zuge der Kristallisation konnten neben den grünen Einkristallen des Titan(III)-Komplexes, die durch langsames Verdunsten einer Diethyletherlösung gebildet wurden, klare rote und orangegelbe Kristalle isoliert werden, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die Festkörperstrukturen zeigten die Bildung höhernuklearer Titan-Sauerstoffcluster in der Form des trinuklearen $[Cp''TiBr(\mu-O)]_3$ **42** (Abbildung 47 A.1) sowie des tetranuklearen $[(Cp''Ti)_4(\mu-O)_6]$ **43** (Abbildung 49 B.1). Ähnliche literaturbekannte Sauerstoffcluster konnten in Form von $[Cp^*TiCl(\mu-O)]_3$, $[(Cp^*Ti)_4(\mu-O)]_6$ oder $[Cp^*TiBr(\mu-O)]_4$ gezielt über Hydrolyse mit definierter Wassermenge in Gegenwart einer Base sowie Verlängerung der Reaktionszeit erhalten werden.^[120]

$[Cp''TiBr(\mu-O)]_3$ **42** kristallisiert mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen sowie acht Diethylethermolekülen je Elementarzelle (Abbildung 47 A.2) in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. $[(Cp''Ti)_4(\mu-O)_6]$ **43** kristallisiert mit zwei symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle (Abbildung 49 B.2) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kalottenmodelle in Abbildung 48 und Abbildung 50 zeigen für beide Komplexe, dass der oxo-verbrückte Titan-Cluster nahezu vollständig durch die Cp''-Liganden abgeschirmt ist.

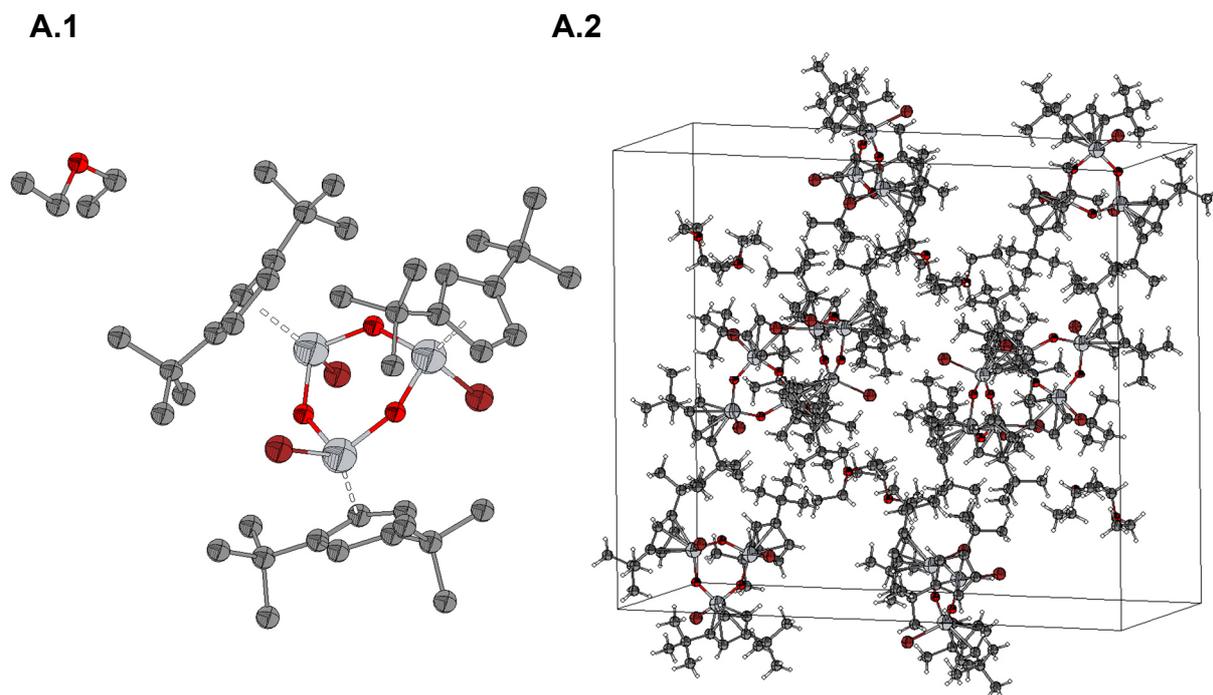


Abbildung 47: Festkörperstruktur von $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-O})]_3$ **42** (**A.1**) mit fehlgeordnetem Diethylether sowie die Visualisierung der Elementarzelle (**A.2**). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in Abbildungsteil **A.1** die η^5 -Koordinationen der Cp^* -Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome sowie die Fehlordnung von Diethylether nicht abgebildet.

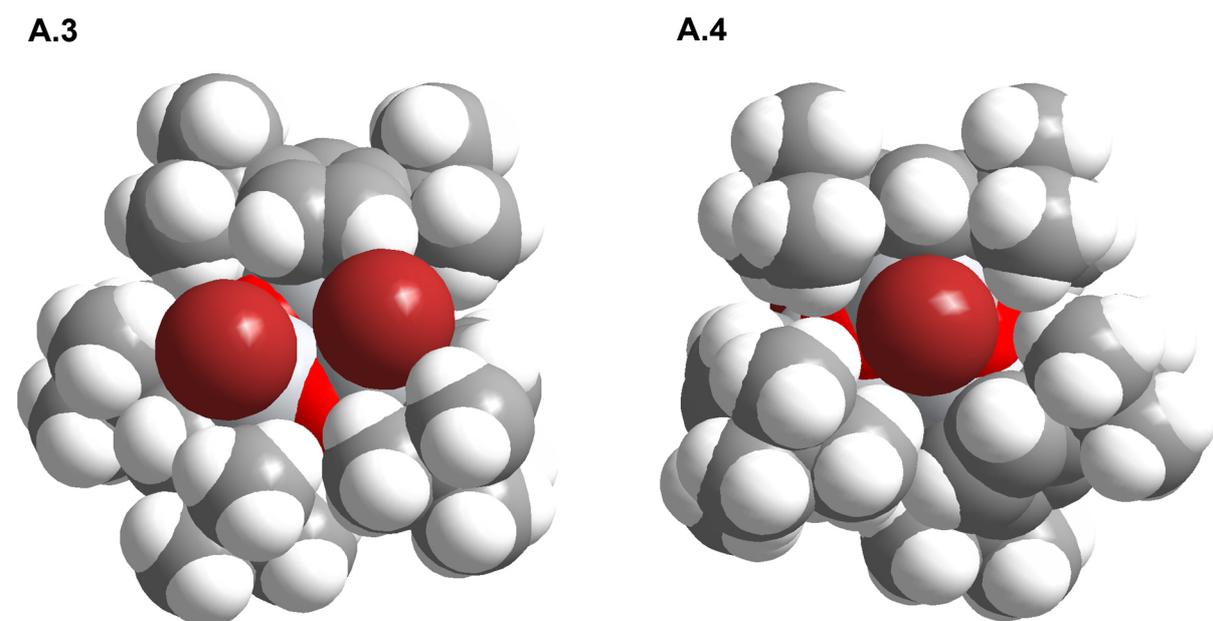
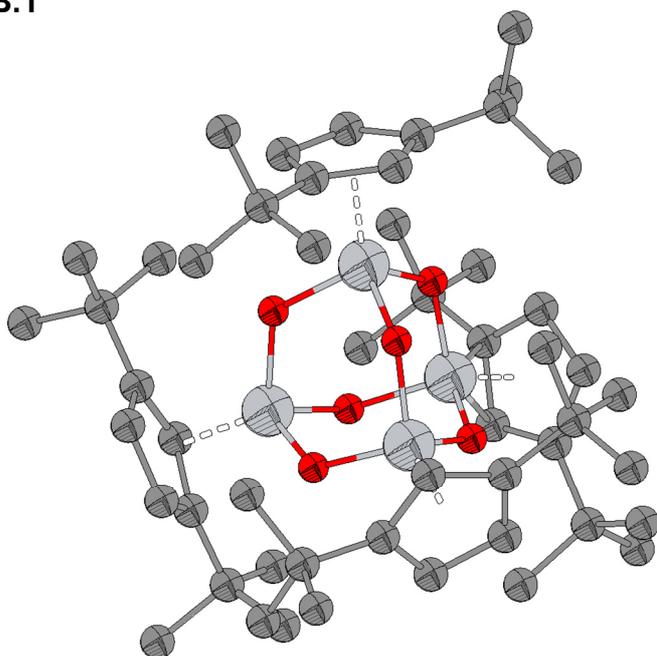


Abbildung 48: Kalottenmodelle von $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-O})]_3$ **42** mit Blick auf zwei Metall-Halogenido-Bindungen (**A.3**) und mit Blick auf eine Metall-Halogendio-Bindung (**A.4**).

B.1



B.2

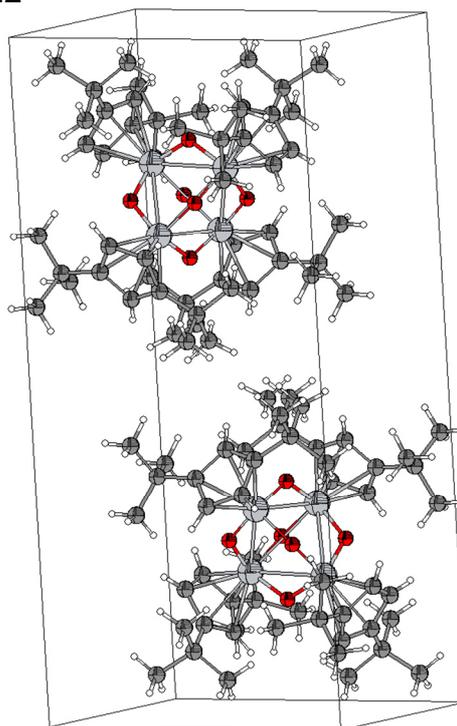
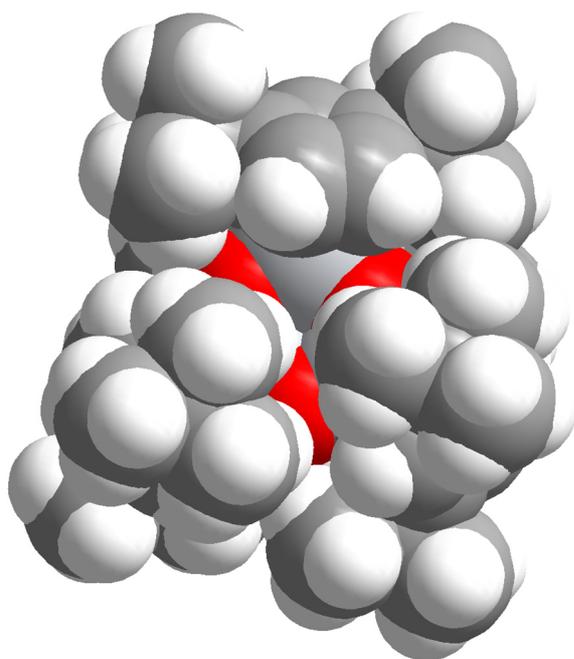


Abbildung 49: Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43** (B.1) und die Visualisierung der Elementarzelle (B.2). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in Abbildungsteil B.1 die η^5 -Koordinationen der Cp*-Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

B.3



B.4

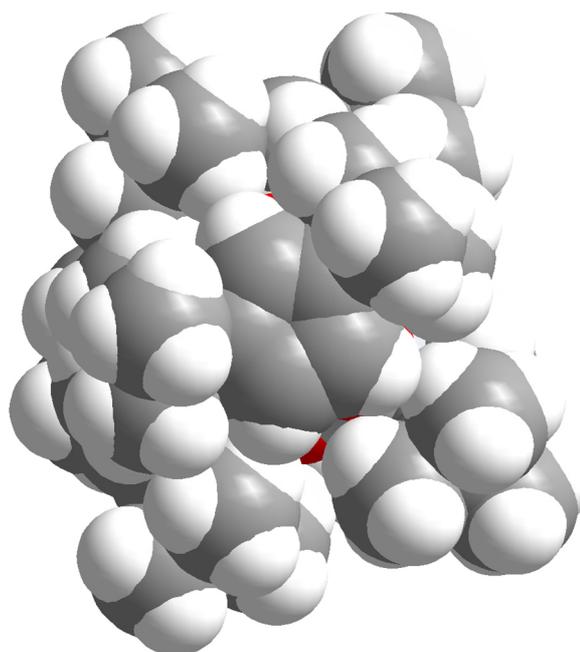


Abbildung 50: Kalottenmodelle von $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43** mit Blick auf die Titan-Sauerstoff-Bindungen (B.3) und mit Blick auf einen Cp*-Liganden (B.4).

In Abbildung 51 sind Ausschnitte der ermittelten Festkörperstrukturen von $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-O})_3]_3$ **42** und $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43** dargestellt. Die grundlegende Koordinationsgeometrie der Titan(IV)-Zentren spiegelt den klassischen "three-legged piano-stool" wider, wobei die Metallzentren über die Sauerstoffatome durch 3-Zentren-4-Elektronen-Brücken miteinander verbunden sind. Abbildung 51 A.5 zeigt den $\text{Ti}_3\text{Br}_3\text{O}_3$ -Cluster der Festkörperstruktur des $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-O})_3]_3$ **42**, in welcher jedes Metallzentrum über zwei verbrückende Sauerstoffatome mit den beiden benachbarten Metallzentren verbunden ist, wodurch eine hexagonale Ti_3O_3 -Struktur aufgespannt wird. Jedes Titanzentrum koordiniert des Weiteren mit einem Bromidoliganden, wobei sich zwei der drei Bromidoliganden in gleicher Richtung von der aufgespannten hexagonalen Ti_3O_3 -Struktur abwenden. Abbildung 51 B.5 zeigt den Ti_4O_6 -Cluster als Ausschnitt der Festkörperstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43**, der eine adamantanartige Komplexgeometrie aufzeigt. In dieser Geometrie ist jedes Metallzentrum über drei Sauerstoffbrückenatome mit den restlichen drei Metallzentren verbunden.

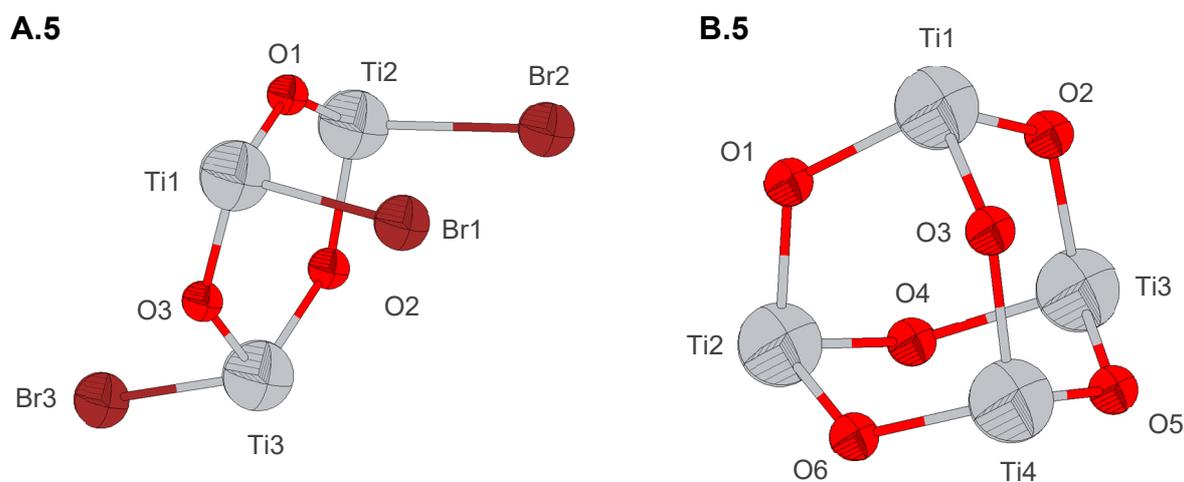


Abbildung 51: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen von $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-O})_3]_3$ **42** (A.5) und $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43** (B.5).

Da sich die Bindungslängen sowie Winkelgrößen der Titan-Sauerstoff-Bindungen in $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-O})_3]_3$ **42** und $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43** nicht wesentlich voneinander unterscheiden, wurden in Tabelle 80 ausgewählte gemittelte Bindungsabstände sowie Winkelgrößen angegeben. Die detaillierte Auflistung aller Bindungslängen und -winkel können dem digitalen Anhang dieser Arbeit entnommen werden.

Die Titan-Sauerstoff-Bindungen zeigen in $[\text{Cp}^*\text{TiBr}(\mu\text{-O})_3]_3$ **42** durchschnittliche Längen mit Ti1 von 1.822 Å, mit Ti2 von 1.823 Å und mit Ti3 von 1.826 Å. In $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43** betragen die durchschnittlichen Längen der Ti-O-Bindungen mit

Ti1 1.836 Å, mit Ti2 1.836 Å, mit Ti3 1.838 Å sowie mit Ti4 1.833 Å. Die Titan–Bromido-Bindungslängen betragen für Komplex **42** durchschnittlich 2.439 Å. Des Weiteren konnten für den trinuklearen Cluster **42** gemittelte Titan–Sauerstoff–Titan-Winkelgrößen von 135.84° und für den tetranuklearen Komplex **43** Ti–O–Ti-Bindungswinkel von 124.33° bestimmt werden. Die durchschnittlichen Werte der Sauerstoff–Titan–Sauerstoff-Winkel konnten für $[\text{Cp}''\text{TiBr}(\mu\text{-O})]_3$ **42** mit 102.00° und für $[(\text{Cp}''\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43** mit 101.12° berechnet werden. Für Komplex **32** konnte eine mittlere Größe des Sauerstoff–Titan–Bromido-Winkels von 100.84° bestimmt werden.

Tabelle 80: Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von $[\text{Cp}''\text{TiBr}(\mu\text{-O})]_3$ **42** und $[(\text{Cp}''\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ **43**.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	$[\text{Cp}''\text{TiBr}(\mu\text{-O})]_3$ 42	Bindung	$[(\text{Cp}''\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ 43
Ti1–O	1.822	Ti1–O	1.836
Ti2–O	1.823	Ti2–O	1.836
Ti3–O	1.826	Ti3–O	1.838
Ti–Br	2.439	Ti4–O	1.833

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

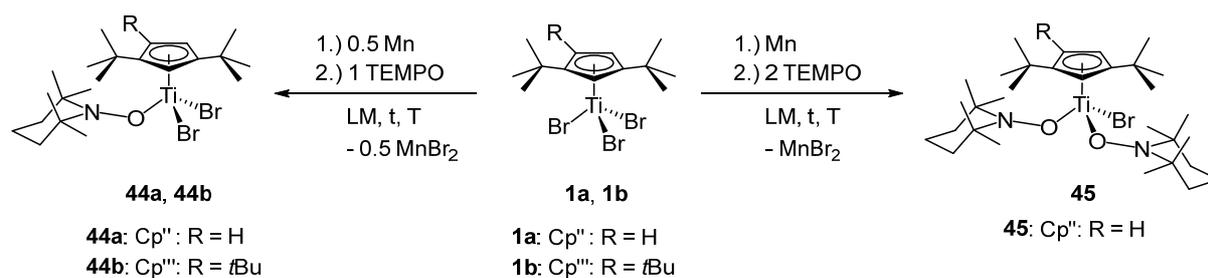
Winkel	$[\text{Cp}''\text{TiBr}(\mu\text{-O})]_3$ 42	Winkel	$[(\text{Cp}''\text{Ti})_4(\mu\text{-O})_6]$ 43
Ti–O–Ti	135.84	Ti–O–Ti	124.33
O–Ti–O	102.00	O–Ti–O	101.12
O–Ti1–Br	100.84	–	–

4.3. Ermittlung idealer Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen ausgehend von $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})]_2$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}''$, Cp'''

4.3.1. $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}''$, Cp'''

Um die idealen Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen ausgehend von $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}''$, Cp''') ermitteln zu können, wurden ausgewählte Reaktionen der Arbeitsgruppe um *Waymouth et al.* zum Vorbild genommen.^[117] Diese synthetisierten $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})$ ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}$, Cp^*) indem $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiCl}_3$ in THF gelöst, für eine Stunde mit Zinkpulver reduziert und anschließend mit einem Äquivalent (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) umgesetzt wurde.^[117] Durch

Aufklärungen mittels Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass der sterische Anspruch der Ligandenumgebung des Titanzentrums die Koordinationsart des TEMPO-Liganden entscheidend beeinflusst. Bei geringem sterischem Anspruch der Ligandenumgebung geht der TEMPO-Ligand über die Nitroxylgruppe eine η^2 -Koordination (side-on) ein, wie es innerhalb von $\text{TiCl}_3(\text{TEMPO})$ der Fall ist. Bei Vorliegen einer sperrigen Ligandenumgebung wird eine η^1 -Koordination (end-on) über das Sauerstoffatom bevorzugt, wie es für diverse Cyclopentadienyltitankomplexe, unabhängig vom Substitutionsmuster des Cp-Derivates, beobachtet wurde.^[123] Zusätzlich konnte aufgeklärt werden, dass durch das Abfangen des Ti(III)-Intermediates mit dem Nitroxylradikal ein Ti(IV)-Komplex entsteht, der mit dem TEMPO-Anion koordiniert.^[117] Die Darstellungen von $\text{Cp}^{\text{H}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}^{\text{H}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** sind Schema 40 zu entnehmen und die Reaktionsbedingungen in Tabelle 81 aufgelistet.



Schema 40: Linke Syntheseroute: Darstellung von $\text{Cp}^{\text{H}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** und $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b**. Rechte Syntheseroute: Darstellung von $\text{Cp}^{\text{H}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 81 zu entnehmen.

Tabelle 81: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{H}}, \text{Cp}^{\text{tBu}}$.

Darstellung von $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ (Schema 40, linke Syntheseroute).

Produkt	R	LM	t _{Reduktion} [h]	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
44a	H	Toluol/THF	1	42	-74→RT	50
44b	tBu	Toluol/THF	1	43	RT	10

Darstellung von $\text{Cp}^{\text{H}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ (Schema 40, rechte Syntheseroute).

Produkt	R	LM	t _{Reduktion} [h]	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
45	H	Toluol/THF	3	44	RT	28

Bei der Ermittlung idealer Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen ausgehend von $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{H}}, \text{Cp}^{\text{tBu}}$) stellte sich die Kombination von Toluol sowie einem

Milliliter THF als ideale Lösungsmittelkombination heraus. Wird analog zur Literatur ausschließlich THF als Lösungsmittel verwendet, ist ein starker Ausbeuteeinbruch zu verzeichnen. Als Reduktionsmittel wurde weiterhin Mangan gewählt, das im Überschuss zugegeben wurde. Die Reduktionszeit vor der Zugabe des Nitroxylradikals war hierbei analog zur Literatur mit einer Stunde ausreichend.

Angelehnt an den Erkenntnissen von *Smytschkow* wurde die Verwendung von Zink als Alternative vermieden, da zumindest ausgebildete Zinkchloride in Pentanlösungen gegenüber Manganchloriden deutlich schwieriger abgetrennt werden konnten. Dies wurde auf den teilweise kovalenten Charakter des Zinkdichlorids zurückgeführt, das sich mit einem Schmelzpunkt bei 293 °C sowie einem Siedepunkt bei 732 °C vom typischen Verhalten ionischer Verbindungen unterscheidet.^[2, 78] Mangandichlorid zeigt vergleichsweise stärkeren ionischen Charakter mit einem Schmelzpunkt bei 650 °C sowie einem Siedepunkt bei 1190 °C, was auch für Mangandibromid mit einem Schmelzpunkt bei 698 °C zutrifft.^[69] Wie bereits erwähnt ist trotz allem eine geringe Pentanlöslichkeit des Mangandibromids durch die Entstehung eines THF-Adduktes gegeben.

Wird $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** in einer Toluol/THF-Lösung für eine Stunde mit Mangan reduziert und bei Raumtemperatur mit dem TEMPO-Radikal versetzt, so wird $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** gebildet, selbst unter exakter Zugabe von einem Äquivalent des TEMPO-Radikals. Um $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** erhalten zu können, muss die Toluol/THF-Lösung des $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** nach der Reduktion mit Mangan bei tiefen Temperaturen (-74 °C) mit einem Äquivalent TEMPO versetzt werden. Diese Lösung darf anschließend nur sehr langsam und kontrolliert auf Raumtemperatur gebracht werden. $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** kann hingegen durch Reaktionsführung bei Raumtemperatur hergestellt werden.

Die Aufreinigung erfolgte für die drei Komplexe mittels Pentanextraktion, wobei die unlöslichen Bestandteile verworfen wurden. Anschließend wurden die Komplexe aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte kristallisiert wonach $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** mit 50 %, $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** mit 10 % und $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** mit 28 % Kristallausbeute erhalten werden konnte.

Tabelle 82: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **44a**, **44b** und **45**.

$\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{NOTiBr}_2$ 44a 541.24 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{NOTiBr}_2$ 44b 597.34 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	48.82	7.26	2.59	Theoriewerte	52.28	7.93	2.34
Messwerte	48.89	7.36	2.54	Messwerte	52.25	7.80	2.32

$\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_2\text{TiBr}$ 45 617.58 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	60.29	9.30	4.54
Messwerte	60.38	9.14	4.74



Abbildung 52: Fotografien der Produkte des Typs $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$. Von links nach rechts: $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** in kristalliner Form und Komplex **44a** gelöst in Pentan, $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** sowie $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** in mikrokristalliner und kristalliner Form.

Die Analysenreinheit der Komplexe **44a**, **44b** und **45** konnte durch elementaranalytische Untersuchungen bestätigt werden, deren Ergebnisse in Tabelle 82 zusammengefasst sind. Aus Abbildung 52 können die Fotografien der TEMPO-Komplexe entnommen werden, wobei die linke Bildhälfte verdeutlicht, dass $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** im Feststoff dunkelgrün, jedoch in Pentanlösung dunkelbraun vorliegt. $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** erscheint in kristalliner Form dunkelrotbraun und $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** braunrot, wobei sich die Farbgebung in Pentanlösung nicht veränderte. Für $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** und $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** gelang durch Kristallisation in der Kälte das Isolieren von Einkristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die ermittelten Festkörperstrukturen werden gesondert in Kapitel 4.3.2 (Seite 161 ff.) behandelt. Des Weiteren konnte der Schmelzbereich von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** bei 118-120 °C, von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** bei 126-128 °C und von $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** bei 157-159 °C ermittelt werden.

Da $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** im gelösten sowie festen Zustand unterschiedliche Farben aufzeigte, wurden Festkörper UV-Vis-Messungen mit KBr als reflektierendes Medium durchgeführt. Die zusätzliche Untersuchung von $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** sollte als spektroskopische Referenz dienen, weil dieser Komplex sowohl im gelösten als auch im festen Zustand die gleiche Farbe aufzeigt. Die Unterschiede zwischen $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** und $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** sollten Aufschluss über die Ursache des unterschiedlichen Farbtons geben. Nachdem die erhaltenen Messdaten nach der *Kubelka-Munk* Theorie ausgewertet und gegenübergestellt wurden, konnte auch beim Vergleich mit den in Lösung gemessenen UV-Vis-Spektren kein einflussnehmender Unterschied festgestellt werden. Der Grund für die farbliche Veränderung beim Lösen von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** bleibt weiterhin unklar. Die entsprechenden Spektren sind dem Anhang (Seite 301) zu entnehmen.

In Tabelle 83 sind die ^1H -Kernresonanzen von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** zusammengefasst. Neben den charakteristischen Signalen der Alkylcyclopentadienylliganden, die ausführlich in Kapitel 3.1 (Seite 19 ff.) diskutiert wurden, sind die Komplexe **44a**, **44b** und **45** zusätzlich durch die ^1H -Kernresonanzen des TEMPO-Liganden zu charakterisieren. Für $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** treten die zwölf Protonen **H-9** der Methylgruppen bei 1.47 ppm in der Form eines Singulettsignals in Resonanz. Für $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** konnte durch ein HMBC-Experiment gezeigt werden, dass bei 1.46 ppm das Singulettsignal der *tert*-Butylgruppen mit den 18 Protonen **H-5** und das Singulettsignal der Methylgruppen des TEMPO-Liganden mit den zwölf Protonen **H-9** überlagern, wobei der Integrationswert mit der Summe der erwarteten Protonenzahl übereinstimmt. Weitere zwölf Protonen **H-9** treten für den zweiten koordinierenden TEMPO-Liganden mit einem Singulettsignal bei 1.45 ppm in Resonanz. Der aliphatische Ring des TEMPO-Liganden ist für $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** durch ein Multiplettsignal für die vier Protonen **H-7** bei 1.27-1.24 ppm sowie einem weiteren Multiplettsignal für die zwei Protonen **H-8** bei 1.15-1.10 ppm zu charakterisieren. Des Weiteren ist für $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** das Multiplettsignal bei 1.43-1.37 ppm den acht Protonen **H-7** und das Multiplettsignal bei 1.26-1.21 ppm den vier Protonen **H-8** zuzuordnen. Weiterhin treten in $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** die zwölf Protonen **H-11** der Methylgruppen des TEMPO-Liganden mit einem Singulettsignal bei 1.56 ppm, die vier Protonen **H-9** mit einem Multiplettsignal bei 1.30-1.27 ppm und die zwei Protonen **H-10**

bei 1.16-1.11 ppm in Resonanz.

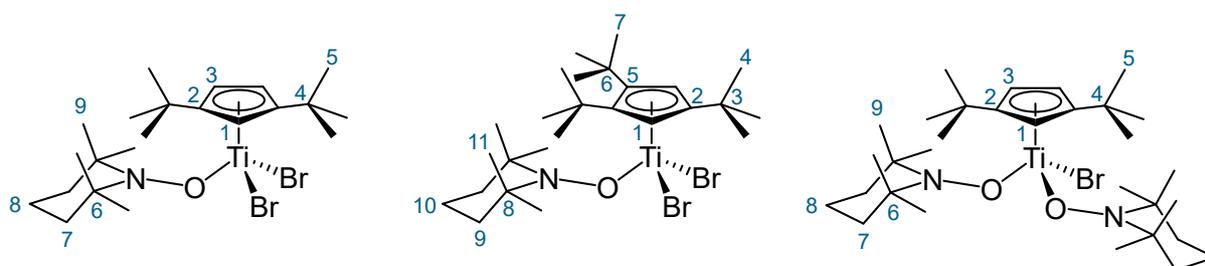
Tabelle 83: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^n\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}^m\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}^n\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (400 MHz, 296-296 K, Benzol- d_6).

44a , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung	44b , δ_H [ppm]	Mult.	Zuordnung
7.06	t (2.4 Hz) ^a	1H, H-1	6.74	s	2H, H-1
6.13	d (2.4 Hz) ^b	2H, H-3	1.62	s	18H, H-7
1.47	s	12H, H-9	1.56	s	12H, H-11
1.35	s	18H, H-5	1.30-1.27	m	4H, H-9
1.27-1.24	m	4H, H-7	1.25	s	9H, H-4
1.15-1.10	m	2H, H-8	1.16-1.11	m	2H, H-10

45 , δ_H [ppm]	Mult. (J_{HH})	Zuordnung
6.29	d (2.6 Hz) ^b	2H, H-3
6.09	t (2.6 Hz) ^a	1H, H-1
1.46	s	30H, H-5/9
1.45	s	12H, H-9
1.43-1.37	m	8H, H-7
1.26-1.21	m	4H, H-8

^a Kopplungskonstante wurde über $^4J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.

^b Kopplungskonstante wurde über $^3J_{HH}$ -Kopplungen bestimmt.



Schema 41: Atomnummerierung der Komplexe $\text{Cp}^n\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}^m\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}^n\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnungen.

Waymouth et al. beschrieben für die Metallocene $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{TEMPO})$ und $\text{Cp}_2\text{TiCl}(4\text{-MeO-TEMPO})$ eine schwache Titan–Sauerstoff-Bindung, welche bereits bei 60 °C homolytisch gespalten werden kann.^[123] Im Zuge einer Thermolyse würde sich der Titan(IV)-Komplex, welcher mit dem TEMPO-Anion koordiniert, in eine Ti(III)-Spezies und das TEMPO-Radikal zersetzen. Anhand von DFT-Kalkulationen wurde für den Halbsandwichkomplex $\text{CpTiCl}_2(\text{TEMPO})$ eine etwas stärkere Bindung ($43 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Vergleich zu $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{TEMPO})$ vorausgesagt ($17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[123]

Diese Beschreibungen weckten das Interesse, das Dissoziationsbestreben der Ti–O-Bindung für die Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** sowie $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** mittels quantitativer ESR-Methoden bei Raumtemperatur zu ermitteln.

Da die Titan–Sauerstoff-Bindungsspaltung homolytisch erfolgt,^[123] kann das in Lösung ungebunden vorliegende TEMPO-Radikal als Referenz zur Bestimmung des Dissoziationsgrades verwendet werden. Das TEMPO-Radikal ist ein stabilisiertes Radikal, welches als $S = 1/2$ -Spezies ein intensives Tripletsignal mit einem g-Wert von $g = 2.006$ aufzeigt (Abbildung 53 A.1-A.3).^[124, 125] Um den Dissoziationsgrad der Komplexe bestimmen zu können, wurde zunächst das TEMPO-Radikal in Toluol mit einer Konzentration von $c = 200 \mu\text{M}$ gelöst und in einer Flachzelle bei Raumtemperatur gemessen. Für die Komplexe **44a**, **44b** und **45** wurden Lösungen mit einer Konzentration von $c = 4 \text{ mM}$ angefertigt und ebenfalls bei Raumtemperatur untersucht. Das Verhältnis der Integrationswerte der Proben **44a**, **44b** und **45** sowie der TEMPO-Referenzlösung ließen auf den Dissoziationsgrad der Titan–Sauerstoff-Bindungen schließen.

Die ermittelten ESR-Spektren sind Abbildung 53 zu entnehmen, wobei die Graphen der Komplexe und der TEMPO-Referenzlösung gegenübergestellt sind (Abbildungsteile A.1, B.1 und C.1). Der Vergleich der Integrationskurven ist den Abbildungsteilen A.2, B.2 und C.2 zu entnehmen und die Integrationswerte in der Bildunterschrift vermerkt. Das Verhältnis der Integrationswerte ergab für die Probenlösung von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** einen TEMPO-Radikalgehalt von 2 ‰, für $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** von 7 ‰ und für $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** von 3 ‰.

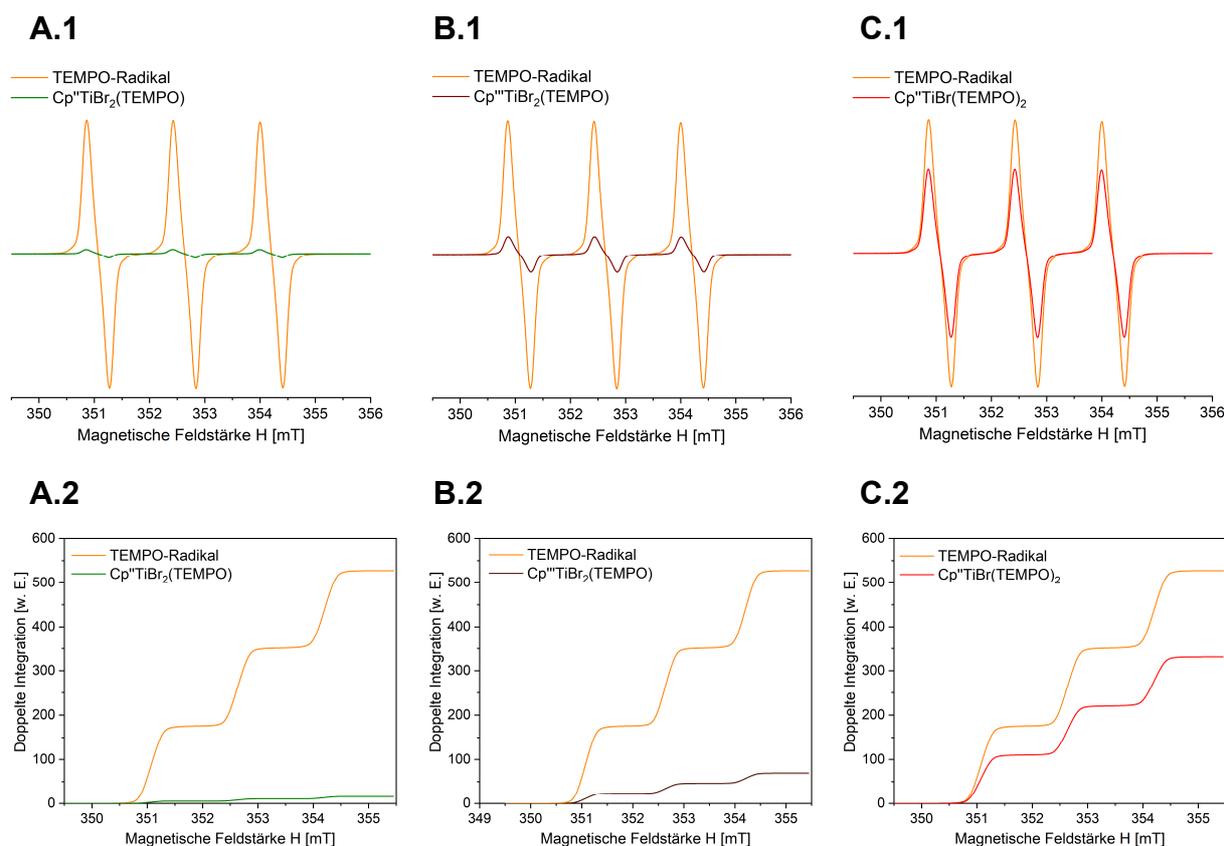


Abbildung 53: Quantitative ESR-Messungen mit TEMPO gelöst in Toluol ($c = 200 \mu\text{M}$) als Referenzlösung. Gegenüberstellung der TEMPO-Referenz mit den Toluollösungen ($c = 4 \text{mM}$) von $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** (A.1), $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** (B.1) und $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (C.1). Des Weiteren sind die Integrationskurven der Komplexe **44a** (A.2, Integrationswert = 9.06), **44b** (B.2, Integrationswert = 33.16) und **44b** (C.2, Integrationswert = 152.93) der Integrationskurve der TEMPO-Referenz (Integrationswert = 243.38) gegenübergestellt.

Die größte Dissoziationstendenz zeigte mit 3 % $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**, was auf die Koordination von zwei TEMPO-Liganden an das Metallzentrum zurückzuführen ist. In Analogie zum Trans-Einfluss^[65] hat die konkurrierende Koordination der beiden TEMPO-Liganden eine Bindungsschwächung zur Folge, die sich anhand der Bindungslängen in Komplex **45** bestätigen lässt (Ti–O1: 1.7870(11) Å, Ti–O2: 1.8055(11) Å (Kapitel 4.3.2, Seite 165). Hierbei ist in $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** nur von einer Titan–Sauerstoff-Bindungsspaltung je Komplex auszugehen, was unter Betrachtung der reversiblen Homolyse begründet werden kann.^[123] Wie bereits erwähnt, liegt vor der homolytischen Bindungsspaltung ein Ti(IV)-Komplex mit koordinierenden TEMPO-Anion vor. Nach der homolytischen Bindungsspaltung liegt ein Titan(III)-Komplex sowie das TEMPO-Radikal vor. Demnach wird im Zuge der Bindungsbildung das TEMPO-Radikal durch das Ti(III)-Zentrum reduziert, woraus der beschriebene Titan(IV)-Komplex entsteht.^[123] Übertragen auf $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**

würde nach der homolytischen Bindungsspaltung $\text{Cp}''\text{Ti(III)Br(TEMPO)}$ sowie das TEMPO-Radikal vorliegen. Das Titan(III)-Zentrum zeigt jedoch einen deutlich weniger Lewis-sauren Charakter als ein Ti(IV) -Zentrum auf, weshalb eine weitere homolytische Bindungsspaltung unter Reduktion des Titanzentrums zur Oxidationsstufe +II unwahrscheinlich ist.

Aus Abbildung 54 können die in Pentan gemessenen UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b**, $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** sowie dem TEMPO-Radikal entnommen werden. Die Absorptionsmaxima der Komplexe sind mit den jeweiligen molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 84 zusammengefasst. Für das TEMPO-Radikal wären verbotene Übergänge ausgehend von der Nitroxylgruppe zu erwarten, die jedoch anhand der sichtbar geringen Intensität ($\lambda_{\text{max}} = 243$, $\epsilon_{\text{M}} = 318 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) gegenüber der intensiven Übergänge der Komplexe im UV-Bereich vernachlässigt werden (Abbildung 54). Diese sind nicht anhand einer graphischen Approximation durch Gauß-Verteilungen zuverlässig bestimmbar.

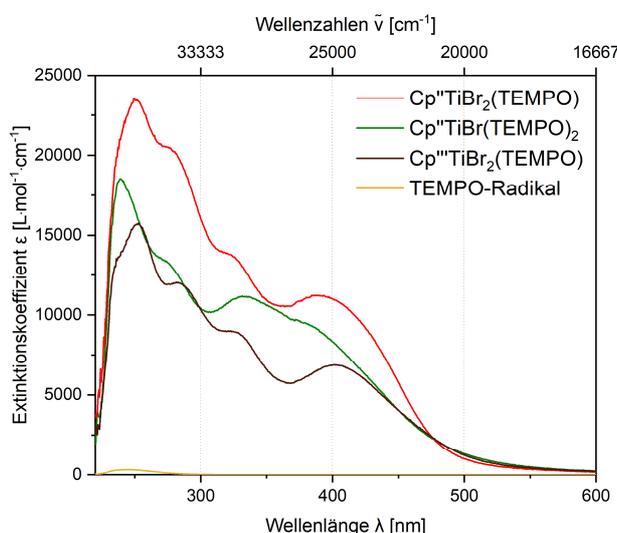


Abbildung 54: UV-Vis-Spektren der Komplexe des Typs $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ gemessen in Pentan. $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** (rot), $c = 50 \mu\text{M}$; $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** (braun), $c = 50 \mu\text{M}$; $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (grün), $c = 50 \mu\text{M}$.

Angelehnt an den Absorptionsmaxima des $\text{Cp}''\text{TMS}$ ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) wurden für $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** die Banden bei 235 und 250 nm, für $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** bei 235 und 248 nm sowie für $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** bei 234 und 253 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet. Die CT-Übergänge wurden für **44a** bei 284, 321 und 403 nm, für **45** bei 280, 326 und 389 nm sowie für **44b** bei 291, 326 und 403 nm festgelegt. Unter Vergleich der Banden können keine

Trends beobachtet werden. Da die Messungen bei gleicher Konzentration durchgeführt wurden, kann ein Vergleich zwischen den Intensitäten erfolgen. Hierbei zeigt gemäß der bisherigen Beobachtungen $\text{Cp}''' \text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** im Vergleich zu den Cp'' -Komplexen eine hypochrome Verschiebung und $\text{Cp}'' \text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** eine hyperchrome Verschiebung. Gegenüber den Ausgangsverbindungen zeigen die drei Komplexe **44a**, **44b** und **45** besonders in Bezug auf die Charge-Transfer-Übergänge mit Ausnahme der Bande bei 280 nm von Komplex **45**, hypsochrome Verschiebungen auf (**1a**: 275, 354, 450 nm, **1b**: 302, 356, 459 nm).

Tabelle 84: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] und der entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_{M} [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von $\text{Cp}'' \text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}''' \text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}'' \text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**.

Produkt	44a	44b	45
c [μM]	50	50	50
Übergang	λ_{max} (ϵ_{M}) [nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)]		
$\pi \rightarrow \pi^*$	235 (19251)	234 (12808)	235 (17190)
$\pi \rightarrow \pi^*$	250 (23421)	253 (15761)	248 (17075)
CT	284 (19749)	291 (11517)	280 (12792)
CT	321 (13823)	326 (8938)	326 (11017)
CT	403 (10904)	403 (6881)	389 (9093)

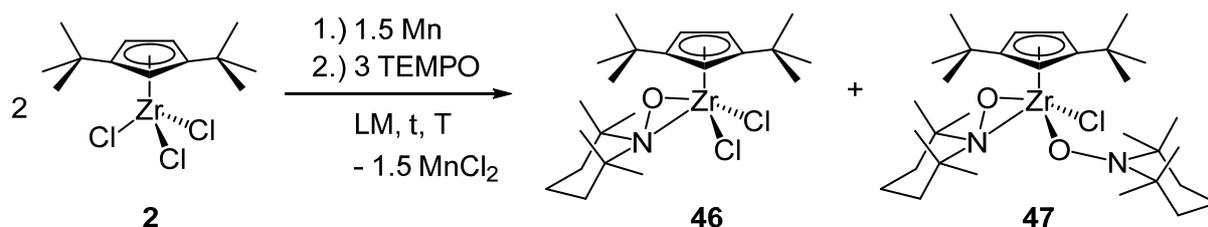
In Tabelle 85 sind ausgewählte IR-Schwingungsbanden von $\text{Cp}'' \text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}''' \text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}'' \text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** aufgelistet, wobei die detaillierte Diskussion der charakteristischen Banden der Cp-Liganden aus Kapitel 3.1 (Seite 30) zu entnehmen ist. Angelehnt an der Schwingungsbande aliphatischer N-oxide bei $970\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ wurden die Banden mittlerer Intensität von **44a** bei 969 cm^{-1} , von **45** bei 941 cm^{-1} sowie von **44b** bei 969 cm^{-1} der N–O-Valenzschwingung zugeordnet.^[61]

Tabelle 85: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe $\text{Cp}'' \text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}''' \text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}'' \text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** gemessen in KBr.

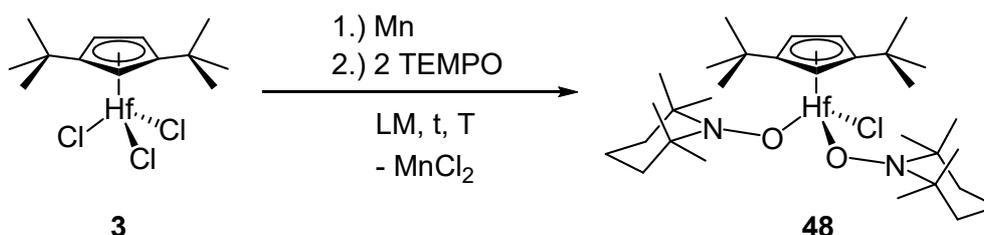
Zuordnung der Schwingungen	44a	44b	45
	Wellenzahlen (Intensität) [cm^{-1} (w. E.)]		
N–O-Valenzschwingung $970\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ (s)	969 (m)	969 (m)	941 (m)

4.3.2. $\text{Cp}''\text{MX}_2(\text{TEMPO})$ und $\text{Cp}''\text{MX}(\text{TEMPO})_2$ mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Wurde die in Kapitel 4.3.1 beschriebene Synthese ausgehend von $\text{Cp}''\text{ZrCl}_3$ **2** oder $\text{Cp}''\text{HfCl}_3$ **3** bei Raumtemperatur durchgeführt, so wurde in beiden Fällen ein hellbrauner öliges Feststoff erhalten, der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht genauer charakterisiert werden konnte. Kristallisationsversuche aus gesättigten Pentan- oder Diethyletherlösungen ergeben weder in der Kälte noch durch langsames Verdunsten bei Raumtemperatur ausreichend kristallinen Feststoff zur ausführlicheren Analyse. Konnte genügend Feststoff zur Durchführung eines $^1\text{H-NMR}$ -Experimentes oder einer elementaranalytischen Untersuchung isoliert werden, erlaubten die Ergebnisse keinen Rückschluss auf die vorliegenden Komponenten. Nachdem eine entsprechende gesättigte Pentanlösung des Zirconium- beziehungsweise Hafniumkomplexes für mehrere Wochen in der Kälte kristallisiert wurde, konnten sehr wenige farblose Kristalle isoliert werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Hierdurch konnte die Bildung von $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** sowie $\text{Cp}''\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** bestätigt werden. Trotz Variieren der Reaktionstemperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$, RT, $80\text{ }^\circ\text{C}$) sowie Anpassen der zugegebenen Menge des Nitroxylradikals (1, 1.5 und 2 Äquivalente) gelang nicht das Isolieren eines Feststoffes zur weiterführenden Charakterisierung. Aus diesem Grund kann für die Zirconium- und Hafnium-TEMPO-Komplexe keine Aussage über das gezielte Herstellen von $\text{Cp}''\text{MCl}_2(\text{TEMPO})$ beziehungsweise $\text{Cp}''\text{MCl}(\text{TEMPO})_2$ formuliert werden. Im Zuge dieser Arbeit konnte somit auch die Existenz von $\text{Cp}''\text{HfCl}_2(\text{TEMPO})$ nicht bestätigt werden. Die allgemein formulierte Reaktionsgleichung für die Darstellung von $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** und $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** ist aus Schema 42 zu entnehmen, wobei das tatsächlich vorliegende Produktverhältnis unklar ist. Die Synthese von $\text{Cp}''\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** ist in Schema 43 dargestellt. Die Reaktionsbedingungen der Synthesen sind in Tabelle 86 zusammengefasst.



Schema 42: Darstellung von $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** und $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 86 zu entnehmen.



Schema 43: Darstellung von $\text{Cp}^{\text{II}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 86 zu entnehmen.

Tabelle 86: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{Cp}^{\text{II}}\text{MCl}_2(\text{TEMPO})$ und $\text{Cp}^{\text{II}}\text{MCl}(\text{TEMPO})_2$ mit $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ (Schema 42 und Schema 43).

Produkt	LM	$t_{\text{Reduktion}}$ [h]	t [h]	T [°C]	Ausbeute [%]
46/47	Toluol/THF	2	44	RT	n. b. ^a
48	Toluol/THF	1	44	RT	n. b. ^a

^a Die Ausbeute konnte nach der Extraktion aufgrund von Signalüberlagerung des Produktes sowie nicht bestimmbarer Verunreinigungen nicht ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden.

Die wenigen Kristalle, welche im Zuge der Synthesen erhalten werden konnten, wurden primär zur röntgenkristallographischen Charakterisierung verwendet. Die Ergebnisse der ermittelten Festkörperstrukturen von $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** und $\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** werden im Folgenden diskutiert. Die Festkörperstrukturen von $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**, $\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** und $\text{Cp}^{\text{II}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** werden im Anschluss diskutiert. Aus Abbildung 55 können die Molekülstrukturen von $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** (A.1) sowie $\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** (B.1) entnommen werden. In beiden Fällen konnten die Festkörperstrukturen durch Mischkristalle erhalten werden, welche die Komplexe des Typs $\text{Cp}^{\text{II}}\text{MX}_2(\text{TEMPO})$ sowie $\text{Cp}^{\text{II}}\text{MX}(\text{TEMPO})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) enthielten. Die Komplexe $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** und $\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle, wie aus Abbildung 56 A.2 und B.2 entnommen werden kann.

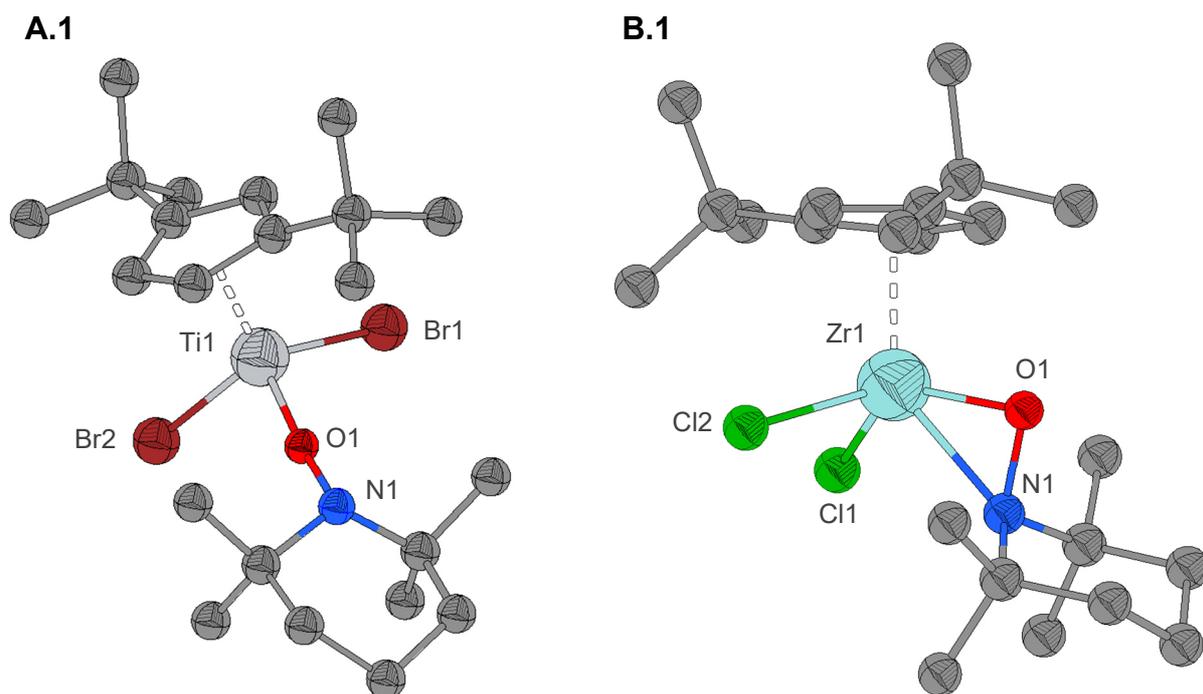


Abbildung 55: Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** (A.1) und $\text{Cp}^{\text{''}}\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** (B.1). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die η^5 -Koordination der $\text{Cp}^{\text{''}}$ -Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

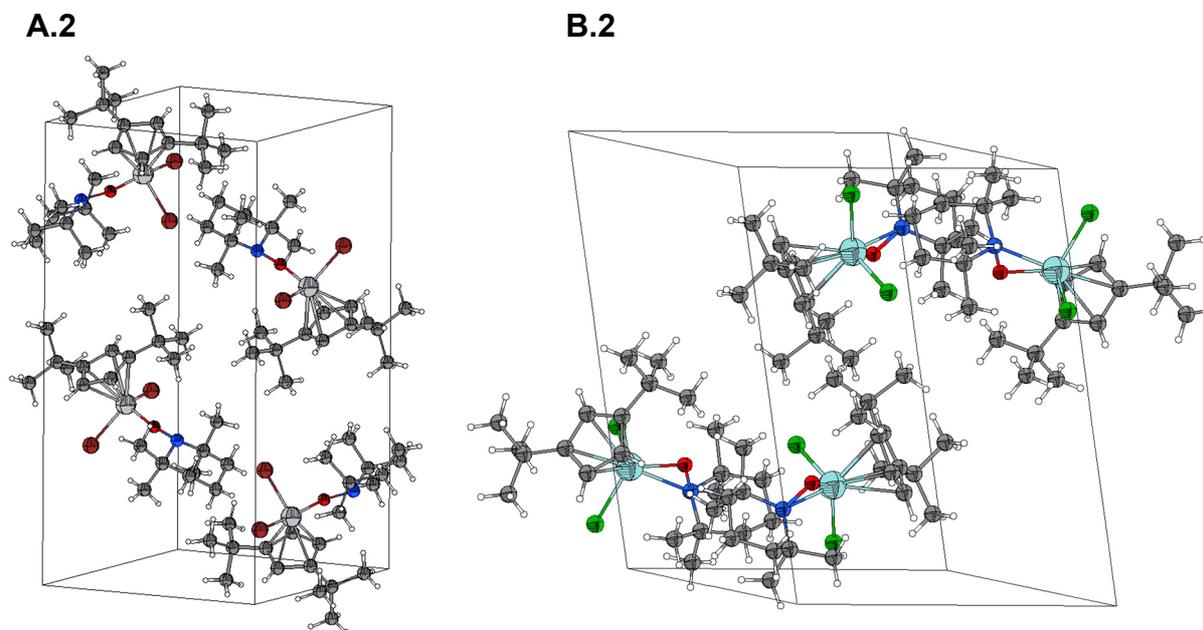


Abbildung 56: Elementarzellen der Komplexe $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** (A.2) und $\text{Cp}^{\text{''}}\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** (B.2).

Die gezeigten Strukturen der Komplexe unterscheiden sich maßgeblich in der Koordinationsart des TEMPO-Liganden. In $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** geht der TEMPO-Ligand eine η^1 -Koordinationsart (end-on) ein und in $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** eine η^2 -Koordinationsart (side-on) ein. Die Arbeitsgruppe um *Waymouth et al.* stellte bereits fest, dass die Koordination des TEMPO-Liganden innerhalb von Titankomplexen durch die bereits vorhandene Ligandenumgebung des Metallzentrums beeinflusst wird.^[123] Da sich die Komplexe **44a** sowie **46** in den koordinierenden Halogenidoliganden sowie den Übergangsmetallzentren unterscheiden, scheint in **46** das Zusammenspiel des größeren Zirconiummetallradius ($r_{\text{Ti(IV)}} = 0.745 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr(IV)}} = 0.86 \text{ \AA}$ für C.N. = 6)^[2] sowie des kleineren Ionenradius der Chloridoanionen ($r_{\text{Cl}^-} = 1.67 \text{ \AA}$, $r_{\text{Br}^-} = 1.82 \text{ \AA}$)^[2] genug Raum für eine η^2 -Koordinationsart zu bieten.

In Abbildung 57 sind die Kalottenmodelle von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** und $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** zum einen mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen (A.3 und B.3) und zum anderen mit Blick auf die TEMPO-Liganden (A.4 und B.4) dargestellt. Die Metallzentren sind in beiden Fällen stark abgeschirmt. Die andersartigen Ausrichtungen des TEMPO-Liganden ist in den Abbildungsteilen A.3 und A.4 besonders auffällig, welche durch die unterschiedlichen Koordinationsarten (side-on und end-on) verursacht werden.

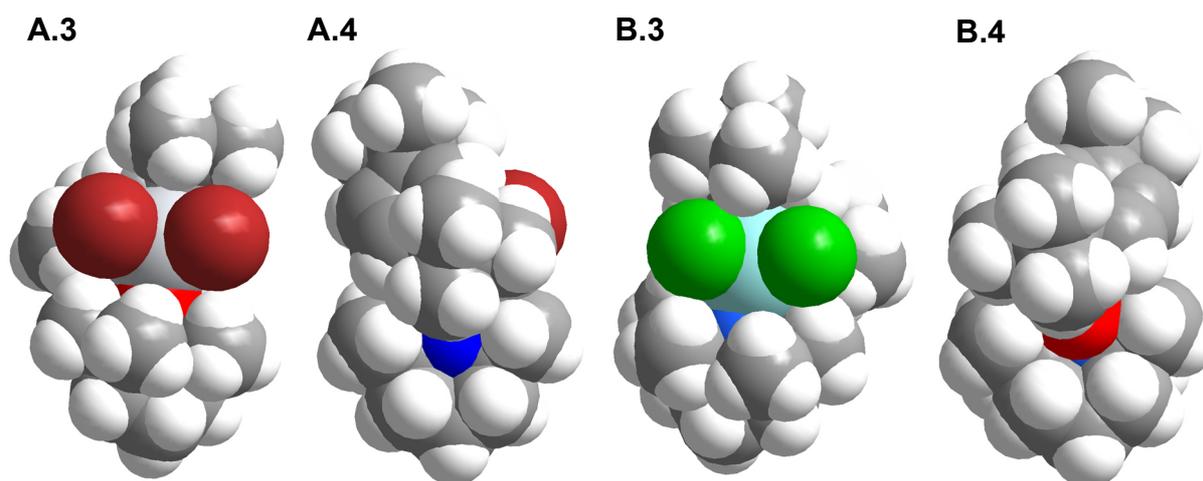


Abbildung 57: Kalottenmodelle der Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** (A.3 und A.4) und $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** (B.3 und B.4). A.3 und B.3 zeigen die Komplexe mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen. A.4 und B.4 veranschaulichen die Komplexe mit Blick auf den TEMPO- sowie den Cp'' -Liganden.

Tabelle 87: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** und dem literaturbekannten $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})$.^[117]

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	$\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ 44a	$\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ 46	$\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})$ ^[117]
M–Cp _{cent}	2.0516	2.2188	2.045(1)
M–X1	2.4250(5)	2.4577(5)	2.2980(5)
M–X2	2.4472(5)	2.4160(44)	2.2980(5) ^a
M–O1	1.751(2)	2.0017(13)	1.7596(18)
M–N1	–	2.3206(16)	–
O1–N1	1.408(3)	1.4445(19)	1.417(3)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	$\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ 44a	$\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ 46	$\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})$ ^[117]
Cp _{cent} –M–O1	124.20	103.52	122.46
Cp _{cent} –M–N1	–	139.90	–
M–O1–N1	169.34(17)	82.96(9)	165.29(16)
X1–M–X2	101.05(2)	95.84(16)	103.83(3)
X1–M–O1	102.27(6)	125.88(4)	101.09(4)
X2–M–O1	99.15(7)	112.66(4)	101.09(4) ^a

^a X2 scheint als äquivalentes Atom durch Symmetrietransformationen erzeugt worden zu sein (gleiche Benennung der Halogenidoatome sowie identische Bindungslängen). Der Autor machte hierzu keine weiteren Angaben.^[117]

In Tabelle 87 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkelgrößen von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** und $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** aufgelistet. Die Länge der Zirconium–Stickstoff-Bindung beträgt 2.3206(16) Å. Zum Vergleich beträgt der Abstand in $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** zwischen dem Titanzentrum und dem Stickstoffatom der Nitroxylgruppe 3.1453 Å. Des Weiteren ist die Zirconium–Sauerstoff-Bindungslänge durch die η^2 -Koordination der Nitroxylgruppe mit 2.0017(13) Å länger als die Titan–Sauerstoff-Bindung mit 1.751(3) Å des η^1 -koordinierenden TEMPO-Liganden. Dies wirkt sich darüber hinaus auf die Cp_{cent}–M–O1-Winkelgröße aus, die in Titankomplex **44a** 124.20° und in Zirconiumkomplex **46** 103.52° beträgt. Zudem zeigt $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** eine Cp_{cent}–Zr–N1-Winkelgröße von 139.90° auf. In $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** beträgt die Größe des Br1–Ti1–O1-Winkels 102.27(6)° und des Br1–Ti1–O1-Winkels 99.15(7)°. In $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46** zeigt der Cl1–Zr1–O1-Winkel eine Größe von 125.88(4)° und der Cl2–Zr1–O1-Winkel eine Größe von 112.66(4)° auf. Die O1–N1-Bindungslänge der Nitroxylgruppe ist in Titankomplex **44a** mit 1.408(3) Å um

ca. 0.037 Å kürzer als die O1-N1-Bindung in Zirconiumkomplex **46** mit 1.4445(19) Å. Der Vergleich der ermittelten Daten von $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** stimmen des Weiteren mit den Daten des literaturbekannten $\text{Cp}^{\text{*}}\text{TiCl}_2(\text{TEMPO})$ überein (Tabelle 87).

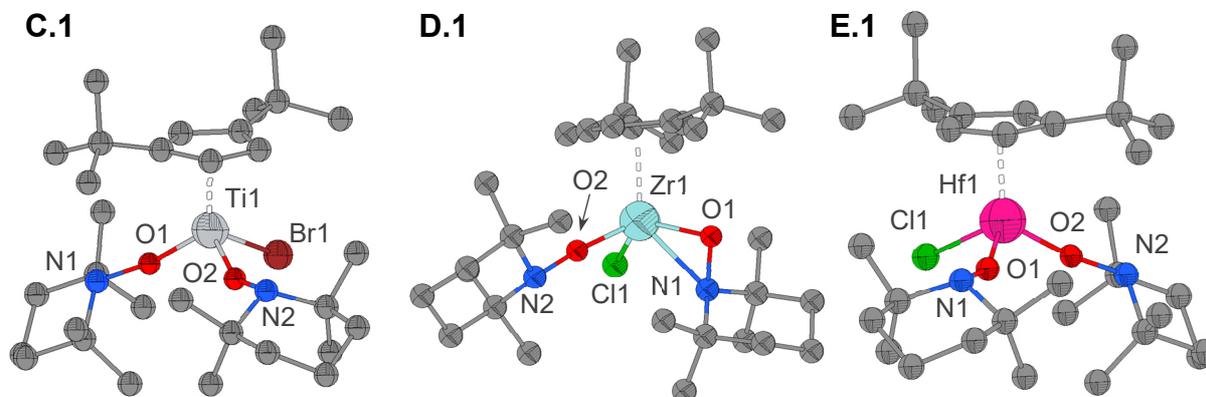


Abbildung 58: Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (C.1), $\text{Cp}^{\text{''}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** (D.1) und $\text{Cp}^{\text{''}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** (E.1). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die η^5 -Koordination der $\text{Cp}^{\text{''}}$ -Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

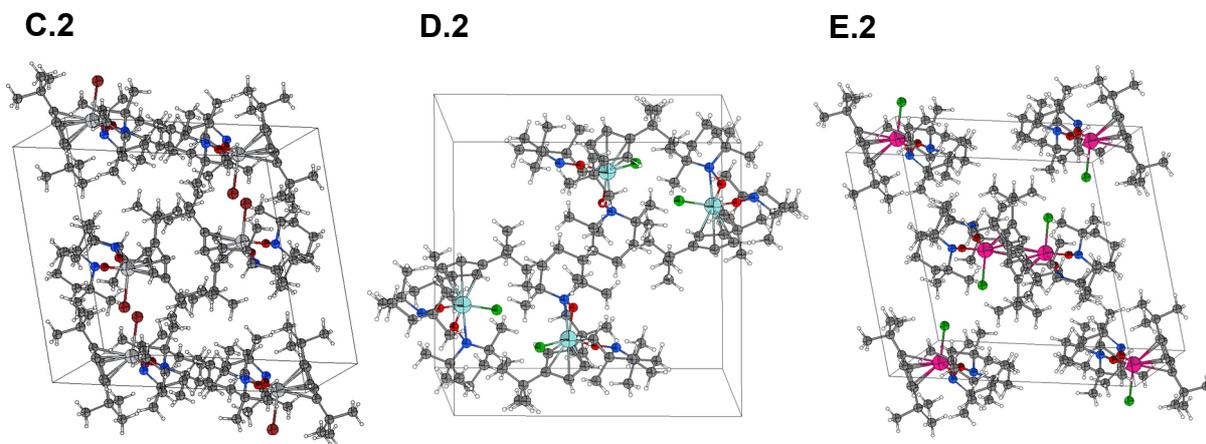


Abbildung 59: Elementarzellen der Komplexe $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (C.2), $\text{Cp}^{\text{''}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** (D.2) und $\text{Cp}^{\text{''}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** (E.2).

Aus Abbildung 58 können die Festkörperstrukturen von $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (C.1), $\text{Cp}^{\text{''}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** (D.1) und $\text{Cp}^{\text{''}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** (E.1) entnommen werden. Die drei Komplexe des Typs $\text{Cp}^{\text{''}}\text{MX}(\text{TEMPO})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei für $\text{Cp}^{\text{''}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** sowie $\text{Cp}^{\text{''}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** sechs symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle (Abbildung 59 C.2 und E.2) und für $\text{Cp}^{\text{''}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** vier symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle vorliegen (Abbildung 59 D.2).

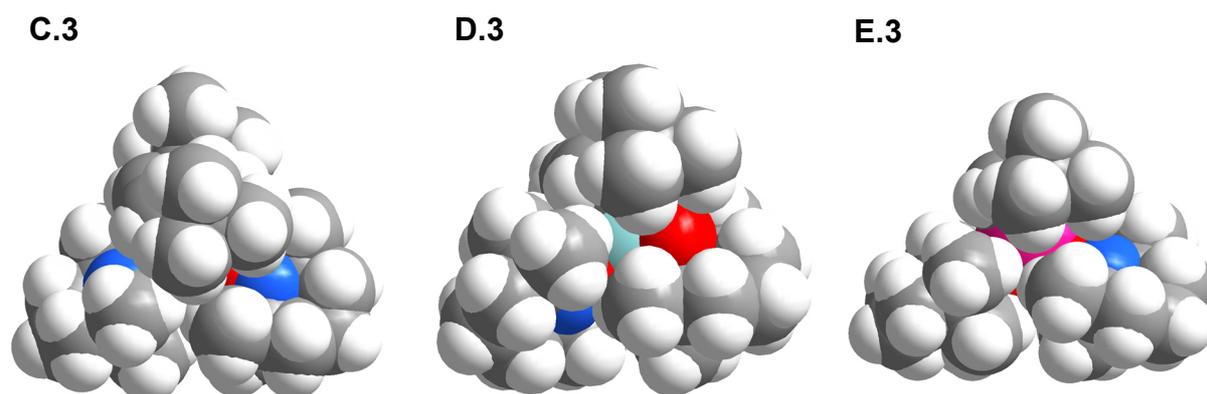


Abbildung 60: Kalottenmodelle der Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (C.3), $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** (D.3) und $\text{Cp}''\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** (E.3) mit Blick auf die TEMPO-Liganden und den Cp'' -Liganden.

$\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** zeigt die Besonderheit, dass eines der beiden TEMPO-Anionen eine η^1 -Koordination und der weitere TEMPO-Ligand eine η^2 -Koordination mit dem Metallzentrum eingeht. Hafniumkomplex **48** zeigt analog zum Titankomplex **45** ausschließlich TEMPO-Liganden auf, welche über die Nitroxylgruppe eine η^1 -Koordination eingehen.

In Abbildung 60 sind die Kalottenmodelle von $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** (C.3), $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** (D.3) und $\text{Cp}''\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** (E.3) mit Blick auf die TEMPO-Liganden sowie den Cyclopentadienylliganden dargestellt. Die Metallzentren sind für die drei Komplexe fast vollständig abgeschirmt. In Abbildungsteil D.3 verursacht die η^2 -Koordination des TEMPO-Liganden innerhalb des Zirconiumkomplexes einen deutlichen Unterschied, wobei das Sauerstoffatom gegenüber dem Stickstoffatom erkennbar ist.

In Tabelle 88 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkelgrößen der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** und $\text{Cp}''\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** zusammengefasst. Die Länge der Zirconium–Sauerstoff-Bindung beträgt für den η^1 -koordinierenden TEMPO-Liganden 1.9181(11) Å und für den η^2 -koordinierenden TEMPO-Liganden 2.0370(11) Å, welche die längsten M–O-Bindungen im Vergleich zu Komplex **45** und **48** sind. Titankomplex **45** zeigt Metall–Sauerstoff-Bindungslängen von 1.7870(11) und 1.8055(11) Å auf, die für Hafniumkomplex **48** 1.9039(18) und 1.9119(18) Å betragen. Weiterhin zeigt die Zirconium–Stickstoff-Bindungslänge in $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** einen Wert von 2.3243(14) Å auf. In $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** betragen die Abstände zwischen dem Titanzentrum und den Stickstoffatomen der Nitroxylgruppen in Bezug auf N1 einen Wert von 3.1876 Å und in Bezug auf N2 einen

Wert von 3.1333 Å. In $\text{Cp}^{\text{II}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** zeigt der Abstand zwischen dem Hafniumzentrum und dem Stickstoffatom N1 einen Wert von 3.2685 Å und in Bezug auf N2 einen Wert von 3.3220 Å. Der Abstand des Zirconiumatoms zu dem Stickstoffatom N2 der η^1 -koordinierenden Nitroxylgruppe konnte mit einem Wert von 3.1333 Å ermittelt werden.

Tabelle 88: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**, $\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** und $\text{Cp}^{\text{II}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48**.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	$\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ 45	$\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ 47	$\text{Cp}^{\text{II}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ 48
M–Cp _{cent}	2.0752	2.2789	2.2082
M–X1	2.4853(3)	2.4734(4)	2.4099(7)
M–O1	1.7870(11)	2.0370(11)	1.9119(18)
M–O2	1.8055(11)	1.9181(11)	1.9039(18)
M–N1	–	2.3243(14)	–
O1–N1	1.4123(17)	1.4515(18)	1.441(3)
O2–N2	1.4291(17)	1.4225(18)	1.427(3)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	$\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ 45	$\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ 47	$\text{Cp}^{\text{II}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ 48
Cp _{cent} –M–O1	122.32	104.25	114.33
Cp _{cent} –M–O2	115.88	113.14	121.13
Cp _{cent} –M–N1	–	137.49	–
M–O1–N1	170.19(10)	81.70(8)	153.91(15)
M–O2–N2	151.05(9)	173.53(10)	171.80(17)
O1–M–O2	104.21(5)	108.14(5)	104.81(8)
X1–M–O1	96.87(4)	124.98(3)	100.61(6)
X1–M–O2	98.81(4)	95.43(4)	98.47(6)

Die Stickstoff–Sauerstoff-Bindungslängen innerhalb der Nitroxylgruppen betragen in $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** 1.4123(17) und 1.4291(17) Å, in $\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** 1.4515(18) und 1.4225(18) Å sowie in $\text{Cp}^{\text{II}}\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** 1.441(3) und 1.427(3) Å. In Zirconiumkomplex **47** zeigen sich aufgrund der unterschiedlich koordinierenden TEMPO-Liganden erhebliche Unterschiede innerhalb der Winkelgrößen, welche für die Metall–Sauerstoff–Stickstoff-Winkel am prägnantesten sind. Der Zr–O1–N1-Winkel des η^2 -koordinierenden TEMPO-Liganden beträgt 81.70° und der Zr–O2–N2-Winkel des η^1 -koordinierenden TEMPO-Anions beträgt 173.53(10)°. Demgegenüber zeigen

die entsprechenden Metall–Sauerstoff–Stickstoff-Winkel am Titan Werte von $151.05(9)^\circ$ und $170.19(10)^\circ$ und am Hafnium Werte von $153.91(15)^\circ$ und $171.80(17)^\circ$ auf. Für $\text{Cp}^{\text{II}}\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** konnten des Weiteren sehr unterschiedliche Werte für die Chlor–Zirconium–Sauerstoff-Winkel beobachtet werden, wobei dieser im Falle der η^1 -Koordination $95.43(3)^\circ$ und für die η^2 -Koordination des TEMPO-Liganden $124.98(3)^\circ$ beträgt. Die Winkelgröße des Halogen–Metall–Sauerstoff-Winkels beträgt am Titan $96.87(4)^\circ$ und $98.81(4)^\circ$ sowie am Hafnium $98.47(6)^\circ$ und $100.61(6)^\circ$.

4.4. Ti(III)-Komplexe mit zwitterionischen Carboxamidliganden

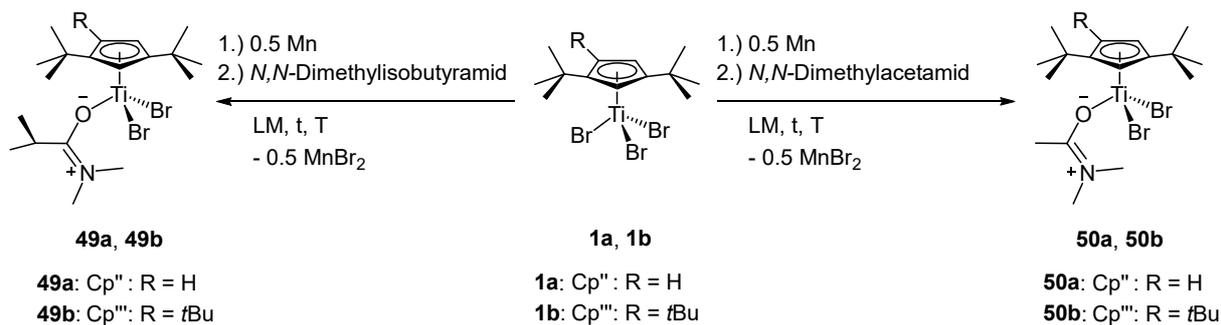
Nach Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen ausgehend von den Reduktionsprodukten $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{II}}$ (**40a**), Cp^{III} (**40b**)) zur Herstellung der Ti(IV)-Komplexe $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** sowie $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**, begann die Suche nach weiteren geeigneten Folgereagenzien zur Synthese von Ti(III)-Komplexen. Nach einer Vielzahl eingesetzter mono- und bidentater Verbindungen, die mit unterschiedlichen Heteroatomen als Koordinationszentren ausgestattet waren, konnte im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Substanzklasse der Carbonsäureamide zielführend eingesetzt werden.

Die Carbonsäureamide bilden im Zuge der Koordination eine zwitterionische Struktur aus, wobei erfolgreiche Resultate ausschließlich mit den Titan(III)-Spezies **40a** und **40b** erhalten werden konnten. Entsprechende Umsetzungen ausgehend von dem literaturbekannten $[\text{Cp}^{\text{II}}\text{Zr}(\mu\text{-Cl})_2]_3$ nach Schäfer^[126] führten nicht zur Herstellung analoger Zr(III)-Carboxamidkomplexe und ließen das Reduktionsprodukt unverändert zurück. Ein ähnliches Experiment wurde mit dem zuvor reduzierten Cp^{II} -Hafniumkomplex durchgeführt, das ebenfalls nicht zielführend war.

4.4.1. $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{II}}, \text{Cp}^{\text{III}}$

Die Darstellung von Ti(III)-Carboxamidkomplexen kann *in situ* ausgehend von $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})]_2$ ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{II}}, \text{Cp}^{\text{III}}$) durchgeführt werden, das zuvor durch Reduktion von $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_3$ **1a** beziehungsweise $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_3$ **1b** mit Mangan hergestellt wurde. Die eingesetzten Carbonsäureamide wurden vorbereitend gründlich entgast und unter Schutzgas destilliert. Die Darstellungen von $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ sowie $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{II}}, \text{Cp}^{\text{III}}$ kann aus Schema 44

entnommen werden. Die Reaktionsbedingungen wurden in Tabelle 89 aufgelistet.



Schema 44: Linke Syntheseroute: Darstellung von Cp^{''}TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** und Cp^{'''}TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49b**. Rechte Syntheseroute: Darstellung von Cp^{''}TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** und Cp^{'''}TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50b**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 89 zu entnehmen.

Tabelle 89: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: ^RCpTiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) und ^RCpTiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) mit ^RCp = Cp^{''}, Cp^{'''}.

Darstellung von ^RCpTiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) (Schema 44, linke Syntheseroute).

Produkt	R	LM	t _{Reduktion} [h]	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
49a	H	Toluol/THF	1	43	RT	37
49b	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	1	45	RT	50

Darstellung von ^RCpTiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) (Schema 44, rechte Syntheseroute).

Produkt	R	LM	t _{Reduktion} [h]	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
50a	H	Toluol/THF	1	47	RT	18
50b	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	1	47	RT	62

Zuerst wurde Cp^{''}TiBr₃ **1a** beziehungsweise Cp^{'''}TiBr₃ **1b** in Toluol sowie wenig THF gelöst, mit einem Überschuss Mangan versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrotbraun gefärbte Lösung wurde anschließend zur Herstellung der Komplexe **49a** und **49b** mit einem leichten Überschuss *N,N*-Dimethylisobutyramid und zur Darstellung von **50a** sowie **50b** mit einem leichten Überschuss *N,N*-Dimethylacetamid versetzt und für zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die zwischenzeitlich waldmeistergrün gefärbte Lösung wurde danach unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Im Gegensatz zu den vorherig beschriebenen Synthesen kann die Extraktion nicht mit Pentan erfolgen, da die Komplexe aufgrund des zwitterionischen Ligandencharakters nicht in unpolarem Solvenz gelöst werden können. Aus diesem Grund wurde für die Extraktion Diethylether gewählt. Die unlöslichen Bestandteile wurden verworfen und der Extrakt

vom Lösungsmittel befreit.

Da sich Mangandibromid schwach in Diethylether löste, war die Bestimmung einer realistischen Ausbeute nach der Extraktion nicht möglich. Durch Kristallisation einer gesättigten Diethyletherlösung in der Kälte konnte ebenfalls nur mit hohem Aufwand analysenreine Substanz erhalten werden. Eine geschicktere Möglichkeit zur Abtrennung des MnBr_2 besteht durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung des Produktes bei Raumtemperatur in einem Reagenzglas. Während sich über die gesamte Länge des Reagenzglases viele Kristalle bilden, scheidet sich der Großteil der Mangansalze am Reagenzglasboden ab. Die geringe Menge MnBr_2 , die an der Glaswand an den Kristallen haftet, kann mit wenig Pentan abgewaschen werden, wobei die Produktkristalle nicht gelöst werden. Verdunstet die Lösung vollständig, so bilden sich besonders am Reagenzglasboden Kristalle mit Kantenlängen, die mehrere Millimeter erreichen. Hierbei ist die Gefahr von MnBr_2 -Einschlüssen in den sich bildenden Kristallen nahe dem Reagenzglasboden gegeben. Diese können erneut gelöst werden, um die soeben beschriebene Prozedur zu wiederholen. Der Grund für die Löslichkeit des Mangansalzes in Pentan ist wie bereits erwähnt durch die Bildung von $\text{MnBr}_2(\text{THF})_2$ zu begründen. Die Wahl von elementarem Mangan als Reduktionsmittel bleibt gegenüber Zink zu bevorzugen, zudem das entstehende Mangandibromid nur eine sehr schwache,^[127] Zinkdibromid jedoch eine ausgeprägte Löslichkeit in Diethylether aufzeigt.^[128]

Tabelle 90: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **49a**, **49b**, **50a** und **50b**.

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{NOTiBr}_2$ 49a 500.16 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{NOTiBr}_2$ 49b 556.27 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	45.63	6.85	2.80	Theoriewerte	49.66	7.61	2.52
Messwerte	45.79	6.91	2.80	Messwerte	49.45	7.68	2.53
$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{NOTiBr}_2$ 50a 472.11 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NOTiBr}_2$ 50b 528.22 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	43.25	6.41	2.97	Theoriewerte	47.75	7.25	2.65
Messwerte	43.45	6.42	3.05	Messwerte	47.70	7.23	2.71

Die Analysenreinheit der Komplexe **49a**, **49b**, **50a** und **50b** konnte mit den Ergebnissen der elementaranalytischen Messungen bestätigt werden, die in Tabelle 90 zusammengefasst sind. Die Fotografien der Komplexe können Abbildung 61 entnommen werden.



Abbildung 61: Fotografien der Produkte des Typs ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ und ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$. Von links nach rechts: $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49b** in kristalliner Form, Komplex **49a** gelöst in Diethylether unter Argon (grüne Lösung) sowie nach Oxidation durch Luftsauerstoff (rote Lösung), $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50b** in kristalliner Form.

Die Ti(III)-*N,N*-dimethylisobutyramidkomplexe **49a** und **49b** zeigten die stärkste Tendenz zur Ausbildung großer Kristalle, wobei Kantenlängen von ca. 4 bis 5 Millimeter beobachtet werden konnten. Die smaragdgrünen Kristalle der Dimethylacetamidkomplexe **50a** und **50b** tendierten hingegen zur Ausbildung kleinerer Kristalle. Werden die Kristalle der Umgebungsluft ausgesetzt, so verfärben sich diese zeitnahe rot unter Zersetzung zu einem entsprechenden Ti(IV)-oxo-Komplex, der nicht näher untersucht wurde. Unter Schutzgasatmosphäre zeigen sich die Komplexe in Lösung in einem intensiven Grünton. Werden die Lösungen der Umgebungsluft ausgesetzt so verfärben sich diese schnell intensiv rot (Abbildung 61 mittig). Diese Verfärbung im Zuge der Oxidation von Ti(III)- zu Ti(IV)-Komplexen konnte zusätzlich als Indikator für die Unversehrtheit der Reaktionsgemische und Produkte verwendet werden. Die Schmelzbereiche der Komplexe ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ konnten für ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**49a**) mit 133-135 °C und für ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ (**49b**) mit 148-150 °C sowie von ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ für ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**50a**) mit 158-160 °C und für ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ (**50b**) mit 138-140 °C beobachtet werden.

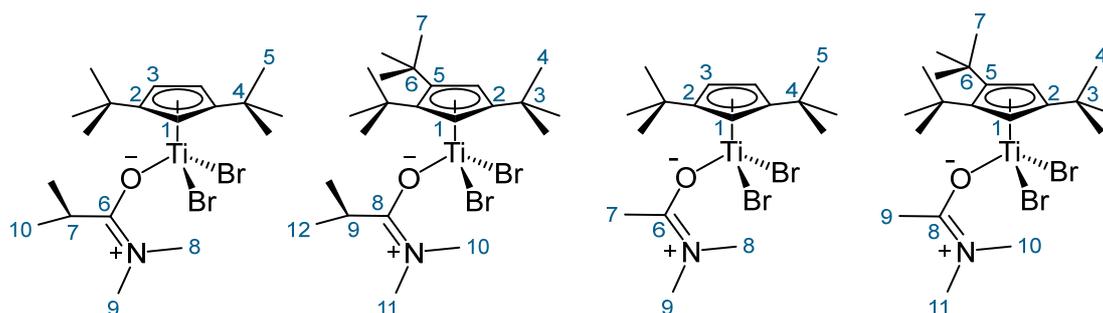
Die ${}^1\text{H}$ -Kernresonanzen der Komplexe **49a**, **49b**, **50a** und **50b** sind in Tabelle 91 zusammengefasst und in Abbildung 62 exemplarisch das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49a** gezeigt. Die Ti(III)-Komplexe sind durch stark verbreiterte Signale zu charakterisieren, deren Halbwertsbreiten aus Tabelle 91 entnommen werden können. Zur Erleichterung der ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Zuordnung sind die Atomnummerierungen der Komplexe in Schema 45 dargestellt.

Tabelle 91: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49a**, $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49b**, $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50a** und $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50b** (400 MHz, 295-297 K, Benzol- d_6).

49a , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung	50a , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung
33.73	br (328 Hz)	1H, H-1	31.54	br (222 Hz)	1H, H-1
28.94	br (280 Hz)	2H, H-3	26.95	br (269 Hz)	2H, H-3
15.47	br (56 Hz)	3H, H-9	16.63	br (929 Hz)	3H, H-8/9/7
14.36	br (106 Hz)	3H, H-8	12.84	br (689 Hz) ^a	3H, H-9/7/8
9.45	br (62 Hz)	1H, H-7	11.86	br (737 Hz) ^a	3H, H-7/8/9
3.55	br (56 Hz)	18H, H-5	3.11	br (72 Hz)	18H, H-5
2.77	br (75 Hz)	6H, H-10	–	–	–

49b , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung	50b , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung
20.00	br (259 Hz)	2H, H-1	24.43	br (297 Hz)	2H, H-1
15.66	br (17 Hz)	3H, H-11	17.25	br (103 Hz)	3H, H-11/10/9
13.37	br (47 Hz)	3H, H-10	12.63	br (66 Hz)	3H, H-10/9/11
9.55	br (46 Hz)	1H, H-9	11.15	br (89 Hz)	3H, H-9/10/11
3.61	br (37 Hz)	6H, H-12	4.39	br (83 Hz)	9H, H-4
2.50	br (52 Hz)	27H, H-7/4	1.36	br (82 Hz)	18H, H-7

^a Da eine Signalüberlagerung vorlag, wurde zur Bestimmung der Halbwertsbreite des betreffenden Signals bei halber Höhe der Abstand der nicht überlagerten Außenseite des Signals bis zum Signalzentrum ermittelt und der hierdurch erhaltene Wert verdoppelt.

**Schema 45:** Atomnummerierung der Komplexe $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49a**, $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49b**, $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50a** und $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50b** zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnungen.

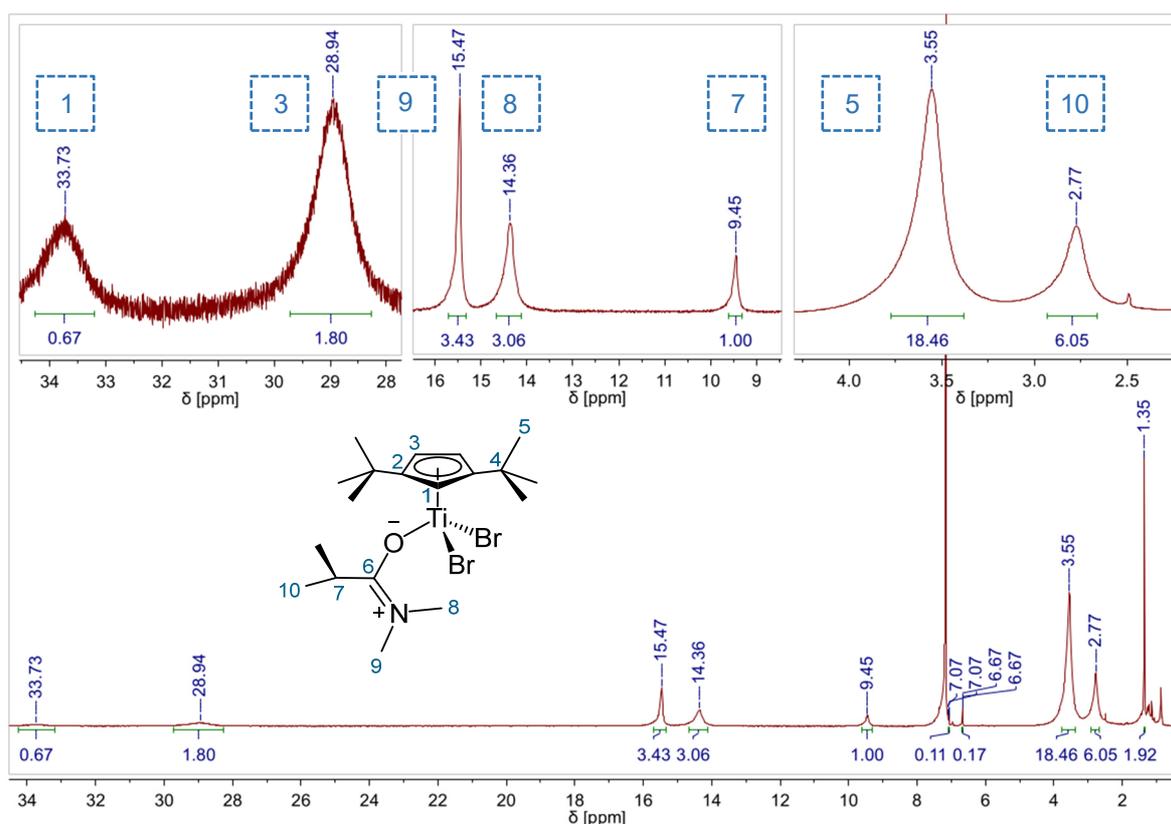


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ **49a** zur Veranschaulichung der Signalverbreiterungen durch den paramagnetischen Charakter des Ti(III)-Komplexes (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6). Die Signale bei 7.07, 6.67 und 1.35 ppm sind dem oxo-Komplex $[(\text{Cp}^*\text{TiBr}_2)_2(\mu\text{-O})]$ **41a** zuzuordnen.

Anhand des ^1H -NMR-Spektrums in Abbildung 62 kann beispielhaft nachvollzogen werden, dass die charakteristischen Signale von **49a** mit paramagnetischen Eigenschaften in einem Bereich von 33.73 ppm bis 2.77 ppm detektierbar sind. Die Protonen des aromatischen Cyclopentadienylgrundgerüsts erfahren im Vergleich zu den Komplexen mit diamagnetischen Eigenschaften eine starke Tieffeldverschiebung und können durch zwei breite Signale mit einem Proton **H-1** bei 33.73 ppm und für zwei Protonen **H-3** bei 28.94 ppm charakterisiert werden. Die Signale der aliphatischen Gruppen zeigen Verschiebungen bis zu 15.47 ppm auf, wobei die Signale der Dimethyliminiumgruppe für die drei metallfernen Protonen **H-9** bei 15.47 ppm und die drei metallnahen Protonen **H-8** bei 14.36 ppm in Resonanz treten. Das Methinproton **H-7** der Isopropylgruppe ist mit einem verbreiterten Signal bei 9.45 ppm und die restlichen sechs Protonen **H-10** bei 2.77 ppm zu charakterisieren. Die achtzehn Protonen **H-5** der *tert*-Butylgruppe treten bei 3.55 ppm in Resonanz.

Die ^1H -Kernresonanzen von $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49b** zeigen für die zwei Protonen **H-1** des aromatischen Cp-Grundgerüsts ein verbreitertes Signal bei 20.00 ppm. Des Weiteren treten die drei metallfernen Protonen **H-11** bei 15.66 ppm und die drei metallnahen Protonen **H-10** bei 13.37 ppm in Resonanz. Die Isopropylgruppe zeigt für das Methinproton **H-9** ein verbreitertes Signal bei 9.55 ppm und ein weiteres Signal für die sechs Protonen **H-12** bei 3.61 ppm. Ein stark verbreitertes Signal ist bei 2.50 ppm erkennbar, das einen Integrationswert von 27 liefert, was der Summe der neun Protonen **H-4** sowie der achtzehn Protonen **H-7** der *tert*-Butylgruppen entspricht.

Die Protonen des aromatischen Cyclopentadienylgrundgerüsts der Produkte $^{\text{R}}\text{CpTiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ zeigen sich für den Cp^{II} -Komplex **50a** mit dem Proton **H-1** bei 31.54 ppm und mit den zwei Protonen **H-3** bei 26.95 ppm. In Bezug auf den Cp^{III} -Komplex **50b** treten die zwei Protonen **H-1** bei 24.43 ppm in Resonanz. Die Signale des *N,N*-Dimethylacetamidliganden zeigen für den Cp^{II} -Komplex **50a** drei stark verbreiterte Signale bei 16.63, 12.84 und 11.86 ppm, wobei zwei Signale überlagern. Die Resonanzen sind den drei Protonen **H-7** der Methylgruppe und den jeweils drei Protonen **H-8** und **H-9** der Dimethyliminiumgruppe zuzuordnen. Da keine Kreuzsignale im Zuge eines HMQC- sowie H,H-COSY-Experimentes detektiert werden konnten, war eine genauere Bestimmung nicht möglich. Zusätzlich ermöglichen die Halbwertsbreiten kein Abschätzen der vorliegenden ^1H -Kernresonanz. Die achtzehn Protonen **H-5** der *tert*-Butylgruppen treten für den Cp^{II} -Komplex **50a** bei 3.11 ppm in Resonanz. Der *N,N*-Dimethylacetamidligand des Cp^{III} -Komplexes **50b** zeigt analog drei verbreiterte Signale, die den drei Protonen **H-9** der Methylgruppe und jeweils den drei Protonen **H-10** und **H-11** der Dimethyliminiumgruppe zuzuordnen wären, jedoch ebenfalls nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. Die *tert*-Butylgruppen sind durch das verbreiterte Signal bei 4.39 ppm den neun Protonen **H-4** und durch das breite Signal bei 1.36 ppm den 18 Protonen **H-7** zuzuordnen.

Das langsame Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung von Komplex **49a** und **50a** bei Raumtemperatur ermöglichte das Isolieren von Einkristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die in Abbildung 63 gezeigten Festkörperstrukturen der 13-Valenzelektronen-Komplexe veranschaulichen $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49a** in Abbildungsteil A.1 und in Abbildungsteil B.1 $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50a**. Im Zuge der Strukturverfeinerung konnte für

Komplex **49a** eine Fehlordnung innerhalb einer *tert*-Butylgruppe des Cp-Liganden festgestellt werden, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet ist. Für Komplex **50a** konnte eine bedeutsame Fehlordnung in Bezug auf den Liganden festgestellt werden. Das Konformer des *N,N*-Dimethylacetamidliganden von Komplex **50a**, welches nach dem "site occupation factor" mit einer Wahrscheinlichkeit von 92 % vorliegt, wurde in Abbildung 63 B.1 ohne farbliche Veränderung angezeigt. Die mit 8 % schwach ausgebildete Fehlordnung des Liganden ist in Abbildung 63 B.1 durch eine blasse Farbgebung angedeutet. Die Fehlordnung scheint aufgrund der Rotation des Liganden um die Ti1–O1-Bindung zu erfolgen.

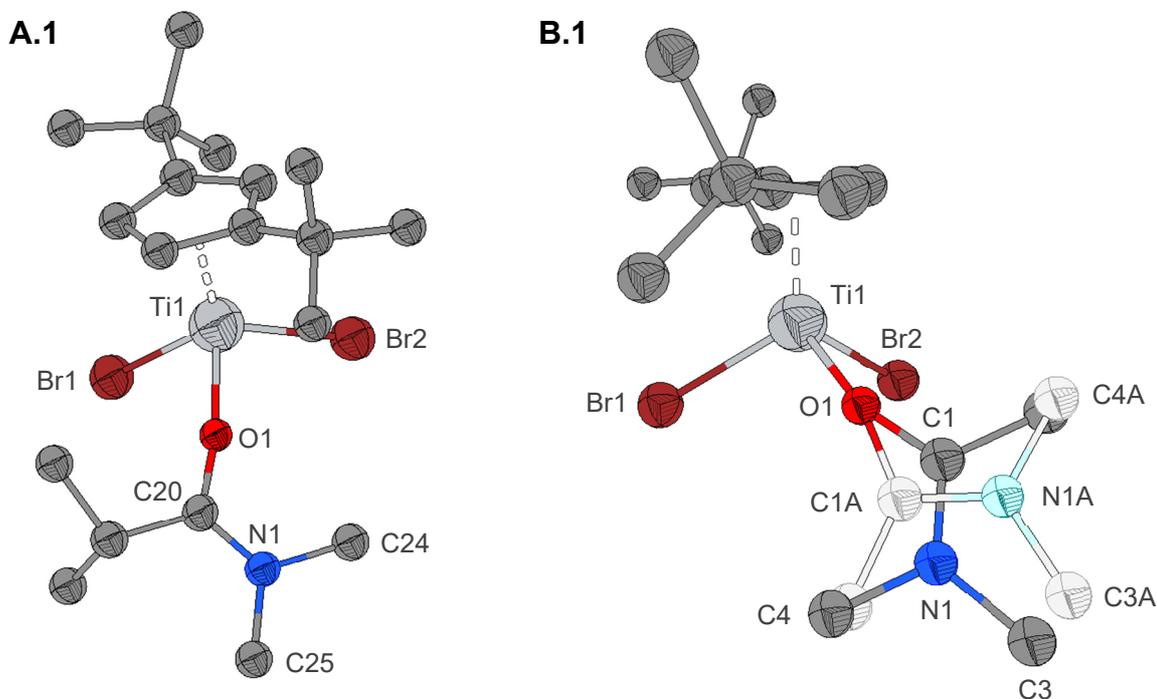


Abbildung 63: Festkörperstrukturen der Komplexe Cp''TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** (A.1) und Cp''TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** mit angedeuteter Fehlordnung des *N,N*-Dimethylacetamidliganden (B.1). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die η^5 -Koordination der Cp''-Liganden vereinfacht, die Fehlordnung der *tert*-Butylgruppe in Komplex **49a** nicht dargestellt und die Wasserstoffatome für beide Komplexe nicht abgebildet. Die Fehlordnung des *N,N*-Dimethylacetamidliganden (B.1) wurde für das hauptsächlich vorliegende Konformer mit 92 % in unveränderten Farben und die mit 8 % schwach ausgeprägte Fehlordnung durch eine blasse Farbgebung angedeutet.

Cp''TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** und Cp''TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle, wie aus Abbildung 64 A.2 (**49a**) und B.2 (**50a**) entnommen werden kann. Abbildung 65 zeigt die Komplexe **49a** und **50a** in der

Darstellungsform des Kalottenmodells zum einen mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen (A.3 und B.3) und zum anderen mit Blick auf den Cp^{''}-Liganden sowie den *N,N*-Dimethylisobutyramidliganden (A.4 und B.4), wodurch die großflächige Abschirmung des Ti(III)-Zentrums ersichtlich wird.

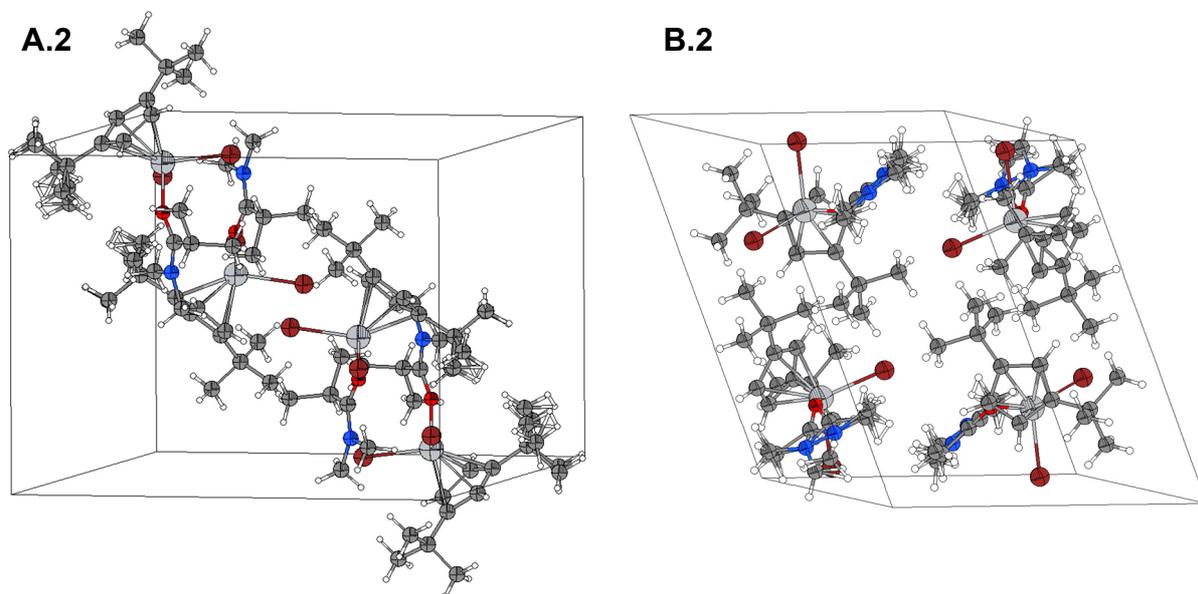


Abbildung 64: Elementarzellen der Komplexe Cp^{''}TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** (A.2) und Cp^{''}TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** (B.2).

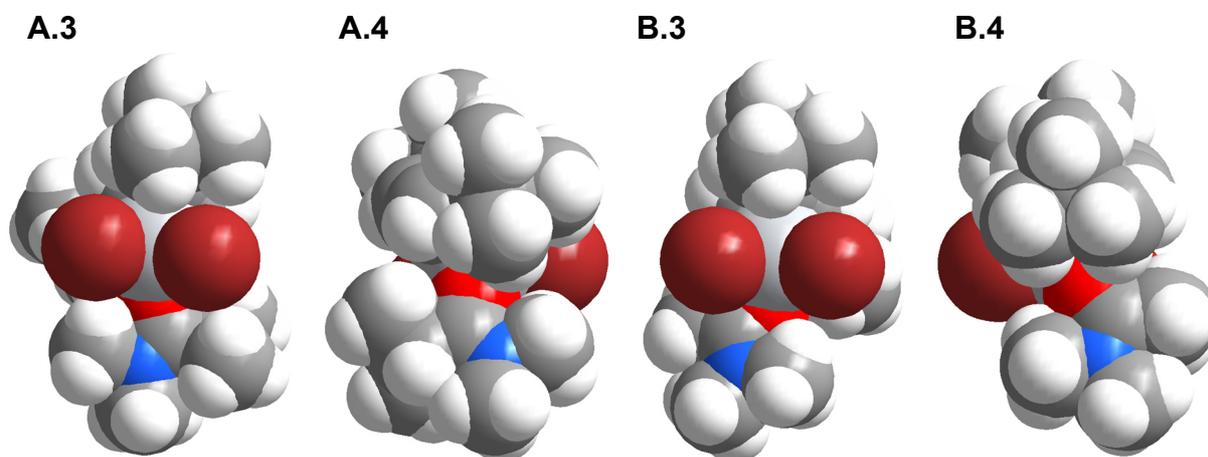


Abbildung 65: Kalottenmodelle von Cp^{''}TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** (A.3 und A.4) sowie Cp^{''}TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** (B.3 und B.4). A.3 sowie B.3 zeigen die Komplexe mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen. A.4 sowie B.4 veranschaulichen die Komplexe mit Blick auf den Carboxamidliganden sowie den Cp^{''}-Liganden.

Tabelle 92: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** und Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a**. Für Komplex **50a** wurden zusätzlich, diejenigen Bindungslängen und Winkelgrößen der Ligandenfehlordnung angegeben, die große Unterschiede aufzeigten. Die Nummerierung von C_{carbonyl} erfolgte für **49a** mit C20, für **50a^a** mit C1 und für **50a^b** mit C1A. Die Nummerierung für C_{methyl} erfolgte für **49a** mit C24 und C25, für **50a^a** mit C3 und C4 und für **50a^b** mit C3A und C4A (siehe Abbildung 63).

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp ⁺ TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylisobutyramid) Cp ⁺ TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid)		
	49a	50a^a	50a^b
Ti–Cp _{cent}	2.0330	2.0142	–
Ti–O1	1.9817(12)	2.0001(15)	–
C _{carbonyl} –O1	1.268(2)	1.273(3)	1.321(16)
C _{carbonyl} –N	1.316(2)	1.314(3)	1.313(17)
Ti–Br1	2.5265(3)	2.4698(4)	–
Ti–Br2	2.4872(3)	2.5415(4)	–

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	Cp ⁺ TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylisobutyramid) Cp ⁺ TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid)		
	49a	50a^a	50a^b
Cp _{cent} –Ti–O1	122.18	118.05	–
Ti–O1–C _{carbonyl}	161.31(11)	143.54(14)	145.3(11)
O1–C _{carbonyl} –N	119.10(16)	119.2(2)	110.8(17)
C _{carbonyl} –N–C _{methyl}	120.22(16)	124.2(2)	120.5(18)
C _{carbonyl} –N–C _{methyl}	124.67(16)	120.2(2)	121(3)
C _{methyl} –N–C _{methyl}	114.89(16)	115.5(2)	118(2)

^a Die Fehlordnung konnte mit einem "site occupation factor" von 0.919(3) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 92 % beschrieben werden.

^b Die Fehlordnung konnte mit einem "site occupation factor" von 0.081(3) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 8 % beschrieben werden.

In Tabelle 92 sind ausgewählte Bindungsabstände sowie Winkelgrößen von Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** und Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** aufgelistet. Zusätzlich wurden in Bezug auf die Ligandenfehlordnung von **50a** diejenigen Bindungslängen und -winkel angegeben, die sich von dem dominierend auftretenden Konformer unterscheiden. Die Komplexe zeigen eine Titan–Sauerstoff-Bindungslänge für **49a** mit 1.9817(12) Å und für **50a** mit 2.0001(15) Å. Im Vergleich zu den Ti(IV)-Komplexen Cp⁺TiBr₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **12a** (1.7816(19) Å) oder Cp⁺TiBr₂(TEMPO) **44a** (1.751(2) Å) sind die beobachteten Ti–O1-Bindungen der Komplexe **49a** und **50a** um ca. 0.2-0.25 Å länger. Des Weiteren

betragen die Sauerstoff–Kohlenstoff-Bindungslängen für Komplex **49a** 1.268(2) Å sowie für **50a** 1.273(3) Å und sind etwas länger als die literaturbekannte Doppelbindungslänge (1.19 Å) aber kürzer im Vergleich zur charakteristischen Einfachbindungslänge (1.43 Å).^[2] Die Stickstoff–Kohlenstoff-Bindungslänge (C-Atom der Carbonylgruppe) beträgt für Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid) **49a** 1.316(2) Å und für Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** 1.314(3) Å, wobei die Werte genau zwischen der literaturbekannten Einfach- und Doppelbindungslänge liegen (C–N: 1.47 Å, C=N: 1.22 Å).^[2] Die Winkelgrößen der Dimethyliminiumgruppen verdeutlichen mit Werten für **49a** von 120.22(16)°, 124.67(16)° und 114.89(16)° sowie für **50a** von 124.2(2)°, 120.2(2)° und 115.5(2)° den sp²-Charakter des Stickstoffatoms der maßgeblich für den zwitterionischen Charakter des koordinierenden Carboxamidliganden ist. Zudem kann anhand der Winkelsumme am Stickstoffatom die planare Ausrichtung der Substituenten nachvollzogen werden. Die Winkelsumme beträgt für Komplex **49a** 359.8° und für das dominierende Konformer von **50a** 359.9°.

Eine Auffälligkeit, die für beide Verbindungen beobachtet werden konnte, ist in den unterschiedlichen Titan–Bromido-Bindungslängen je Komplex zu finden. Die Ti–Br-Bindungslängen konnten für **49a** mit 2.4872(3) und 2.5265(3) Å sowie für **50a** mit 2.4698(4) und 2.5415(4) Å ermittelt werden. Die Cp_{cent}–Ti-Bindungen zeigten für **49a** eine Länge von 2.0330 Å und für **50a** von 2.0142 Å. Des Weiteren betragen die Cp_{cent}–Ti–O1-Winkelgrößen für **49a** einen Wert von 122.18° und für **50a** einen Wert von 118.05°. Die Größe des Titan–Sauerstoff–Kohlenstoff-Winkels zeigte für **49a** einen Wert von 161.31(11)° und für **50a** von 143.54(14)°.

Die Ligandenfehlordnung (**50a^b**), die mit einer Wahrscheinlichkeit von 8 % ermittelt wurde, zeigt mit 1.321(16) Å eine um 0.048 Å längere C1A–O1-Bindung im Vergleich zu dem dominierenden Konformer **50a^a** mit 1.273(3) Å. Die C1A–N1A-Bindungslänge ist für die schwach ausgeprägte Fehlordnung (**50a^b**) mit 1.313(17) Å nahezu identisch mit der C1–N1-Bindungslänge des dominierend vorliegenden Konformers **50a^a** (1.314(3) Å). Die Ti–O1–C1A-Winkelgröße von **50a^b** beträgt 145.3(11)° und ist um ca. 1.8° größer im Vergleich zu **50a^a**. Der markanteste Unterschied zeigt sich für die schwach ausgeprägte Ligandenfehlordnung (**50a^b**) in Bezug auf die O1–C1A–N1-Winkelgröße, die mit 110.8(17)° um 8.4° kleiner ausfällt im Vergleich zu **50a^a** (119.2(2)°). Des Weiteren ist in **50a^b** die C1A–N1–C3A-Winkelgröße mit 120.5(18)° um 3.7° kleiner und die C1A–N1–C4A-Winkelgröße mit 121(3)° um 0.8° größer im

Vergleich zum dominierenden Konformer **50a^a**.

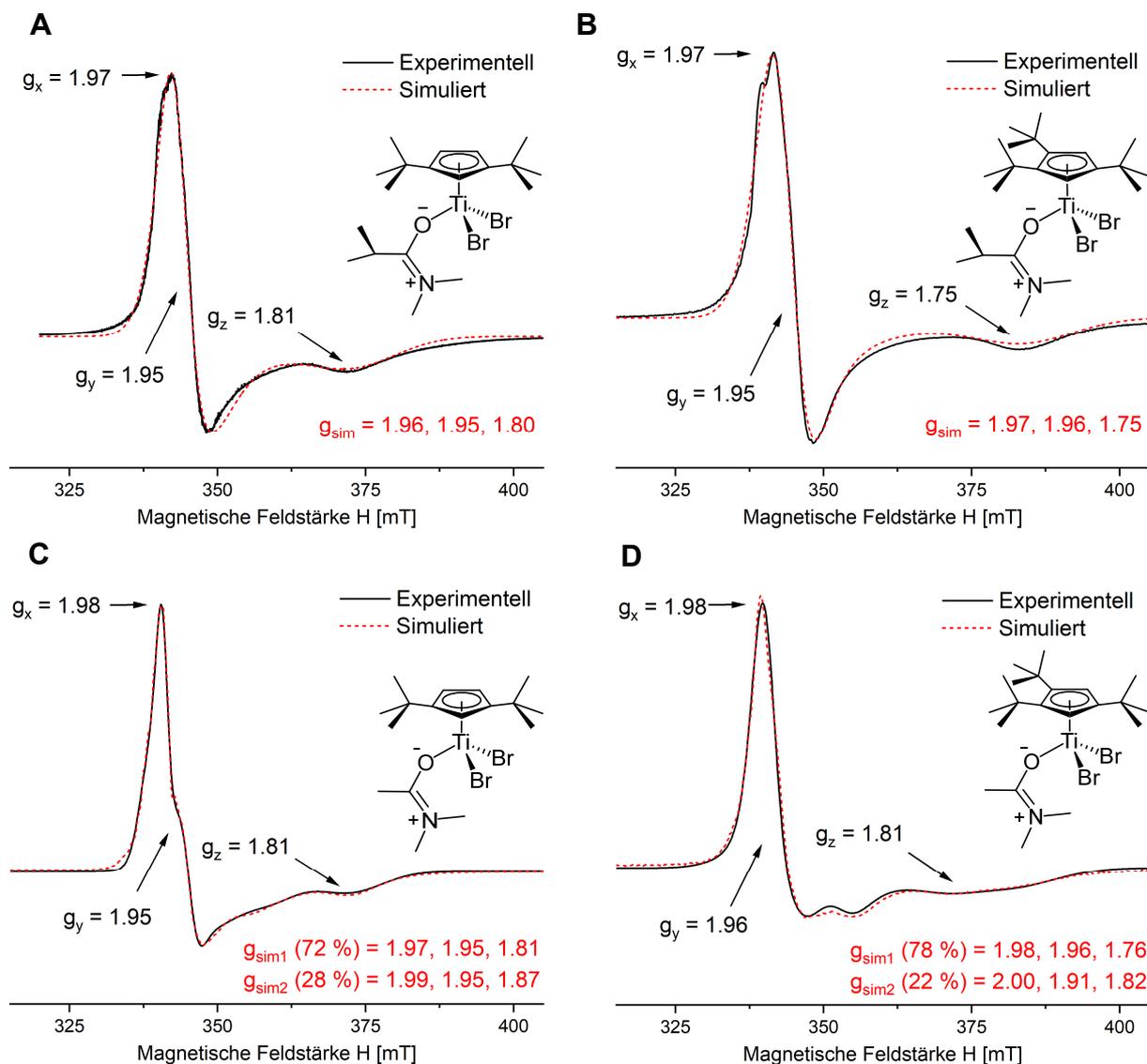


Abbildung 66: ESR-Spektren der Verbindungen **49a** (A), **49b** (B), **50a** (C) und **50b** (D) gemessen in gefrorener Toluollösung ($c = 4$ mM) bei 77 K mit Angabe der experimentellen g_x , g_y und g_z sowie der durch Simulationen ermittelten g -Werte g_{sim} . Musste eine Simulation unter Einbeziehen einer weiteren vorhandenen Spezies durchgeführt werden, wurden zwei Sätze von g -Werten erhalten (g_{sim1} , g_{sim2}).

In Abbildung 66 sind die Ergebnisse der X-Band ESR-Messungen der Komplexe des Typs ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**49a**), Cp''' (**49b**)) sowie ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylacetamid})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**50a**), Cp''' (**50b**)) dargestellt. Die Messungen erfolgten in gefrorener Toluollösung ("*toluene glass*") bei 77 K bei einer Frequenz von 9.43 GHz. Die detektierten ESR-Spektren erinnern auf den ersten Blick an die idealisierte Darstellung des axialen $S = 1/2$ -Systems ohne Hyperfeinkopplung für welches $g_{\perp} > g_{\parallel}$ gilt.^[129] Die Spektren der Ti(III)-Komplexe (d^1 -Konfiguration, $S = 1/2$ -Spezies) zeigen jedoch leichte asymmetrische Verzerrungen auf, die für das

Vorhandensein eines rhombischen Systems sprechen für das $g_x \neq g_y \neq g_z$ gilt. Der rhombische Charakter konnte durch anisotrop durchgeführte Simulationen bestätigt werden, wohingegen isotrope Anpassungen keine Übereinstimmung zeigten.

Um die Art der Überlagerung des rhombischen Systems veranschaulichen zu können, wurden in Abbildung 67 drei idealisierte ESR-Spektren für eine $S = 1/2$ -Spezies ohne Hyperfeinkopplung simuliert, wobei die g_y - und g_z -Werte konstant gehalten und lediglich der g_x -Wert variiert wurde. In Abbildungsteil A unterscheiden sich die drei g -Werte mit Differenzen von 0.03, wodurch eine klare Trennung der Signale erfolgt. Bei weiterer Annäherung der g_x - und g_y -Simulationsparameter kann eine Signalüberlagerung beobachtet werden, wie Abbildungsteil B veranschaulicht. Wird die Differenz zwischen dem g_x und g_y -Wert sehr klein, so überlagern die Signale nahezu deckungsgleich, wodurch augenscheinlich ein einzelnes Signal resultiert und näherungsweise die idealisierte Darstellung des axialen $S = 1/2$ -Systems ohne Hyperfeinkopplung erkennbar wird. Die idealisierte axiale Darstellung mit $g_x = g_y > g_z$ wurde zur Veranschaulichung in Abbildung 67 C simuliert.

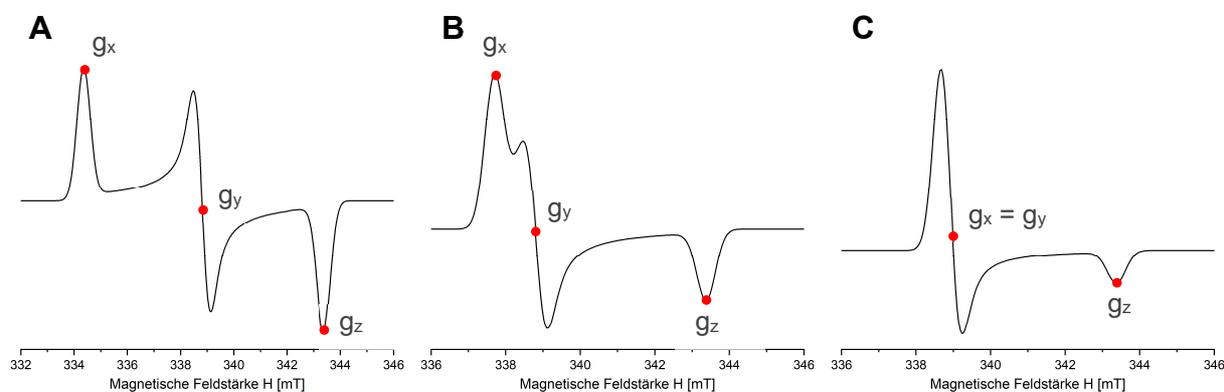


Abbildung 67: Idealisierte anisotrop simulierte X-Band ESR-Spektren ohne Hyperfeinkopplungen. Die theoretisch angenommene Mikrowellenfrequenz beträgt 9.5 GHz. **A:** idealisiertes rhombisches System mit $g_x = 2.030$, $g_y = 2.003$ und $g_z = 1.977$. **B:** idealisiertes rhombisches System mit $g_x = 2.010$, $g_y = 2.003$ und $g_z = 1.977$. **C:** idealisiertes axiales System mit $g_x = 2.003$, $g_y = 2.003$ und $g_z = 1.977$.

Die Bestimmung der experimentellen g -Werte erfolgte dementsprechend unter der Annahme, dass die positive Amplitude des Inversionssignals nahezu passgenau mit derjenigen Amplitude überlagert, über die gewöhnlich der g_x -Wert anhand des Maximums bestimmt werden würde (Abbildung 67 B). Für den idealen axialen Fall würden die g -Werte lediglich anhand des Wendepunktes des Inversionssignales für g_{\perp} (hier g_x und g_y) sowie einem Minimum für g_{\parallel} (g_z) ermittelt werden (Abbildung 67 C).^[129]

Anhand von Abbildung 66 C kann die beschriebene Signalüberlagerung durch den deutlichen Versatz innerhalb des Inversionssignales nachvollzogen werden. Die g_z -Achse (g_{\parallel} -Achse) wurde als Hauptachse definiert und verläuft durch das Zentrum des Titan(III)-Ions sowie des Cyclopentadienylgrundgerüsts. Hierbei stehen die g_x - sowie g_y -Achse (g_{\perp} -Achsen) orthogonal zur g_z -Achse (g_{\parallel} -Achse). Der rhombische Charakter der Ti(III)-Komplexe ist aufgrund der ähnlichen g_x - und g_y -Werte hierbei nur schwach ausgeprägt.

Die anisotrop durchgeführten Simulationen zeigten Übereinstimmungen mit den experimentell erhaltenen Spektren der Komplexe ${}^R\text{CpTiBr}_2(N,N\text{-dimethylisobutyramid})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**49a**), Cp''' (**49b**)). Die experimentellen g -Werte entsprachen hierbei den durch Simulation ermittelten g -Werten (Abbildung 66). Die simulierten g -Werte bewegten sich mit Ausnahme des g_x -Wertes der schwächer ausgeprägten zweiten Spezies von **50b** ($g_x = 2.00$) in einem Bereich von 1.75-1.99. Die g -Werte fallen kleiner aus als der klassische *Landé*-Faktor des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$),^[129] wobei der genannte abweichende Wert der zweiten Spezies von **50b** diesem nahezu entspricht. Dies stimmt mit den Erwartungen für einen Komplex mit weniger als halb gefüllter d -Schale überein, wobei die Verkleinerung des g -Wertes durch den negativen Beitrag verursacht durch Spin-Bahn-Kopplungen zurückzuführen ist.^[129] Die anhand von Simulationen ermittelten g -Werte sind in Tabelle 93 zusammengefasst.

Tabelle 93: Gegenüberstellung der g -Werte ermittelt durch anisotrope Simulationen. Für die Komplexe **50a** und **50b** musste die Simulation unter Berücksichtigung einer weiteren Spezies durchgeführt werden.

g -Werte	49a	49b	50a (72 %)	50a (28 %)	50b (78 %)	50b (22 %)
g_x	1.96	1.97	1.97	1.99	1.98	2.00
g_y	1.95	1.96	1.95	1.95	1.96	1.91
g_z	1.80	1.75	1.81	1.87	1.76	1.82

Für die Simulation der Komplexe des Typs ${}^R\text{CpTiBr}_2(N,N\text{-dimethylacetamid})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**50a**), Cp''' (**50b**)), war die Berücksichtigung einer weiteren Spezies und somit einer weiteren Möglichkeit der Spindichtenverteilung notwendig, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erreichen. Möglicherweise liefert die Ligandenfehlordnung, ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse (zwei Konformere mit den Wahrscheinlichkeiten von 92 % und 8 %) von **50a** ein Indiz für das Vorhandensein zweier verschiedener Spezies. Die Fehlordnung des Liganden könnte

demnach für die unterschiedliche Spindichtenverteilung des ungepaarten Elektrons verantwortlich sein. Die dominierend vorliegende Spezies 1 liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von 72 % vor und zeigt g-Werte von 1.97, 1.95 und 1.81 auf. Die zweite Spezies liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von 28 % vor und zeigt g-Werte von 1.99, 1.95 und 1.87 auf. Das gleiche Phänomen konnte für das Cp^{'''}-Analogon **50b** beobachtet werden. Hierbei liegt eine dominierende Spezies mit 78 % und g-Werten von 1.98, 1.96 sowie 1.76 vor, wobei die schwächer ausgeprägte Spezies 2 mit 22 % und g-Werten von 2.00, 1.91 sowie 1.82 ermittelt werden konnte.

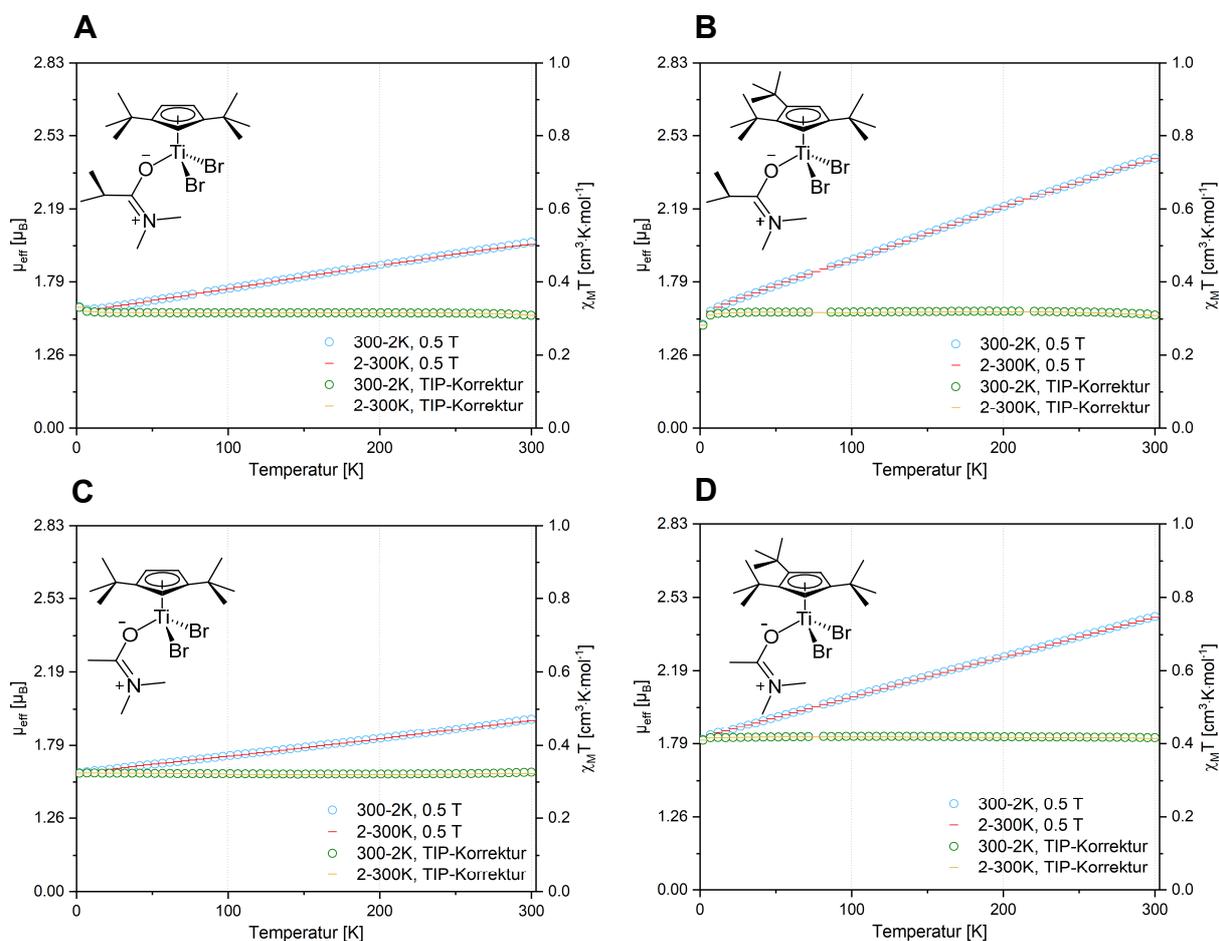


Abbildung 68: SQUID-Messungen von **49a** (A), **49b** (B), **50a** (C) und **50b** (D) zur Bestimmung der molaren Suszeptibilität im Bereich von 2-300 K bei einem angelegten Magnetfeld von 500 mT. Der näherungsweise horizontal verlaufende Graph spiegelt die molare Suszeptibilität im Bereich von 2-300 K wider, nachdem diese um den Anstieg des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) korrigiert wurde. Fehlende Werte wurden aufgrund von Messungenauigkeiten maskiert, um den linearen Fit für die TIP-Korrektur nicht zu verfälschen.

Aus Abbildung 68 können die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen der Komplexe $^R\text{CpTiBr}_2(N,N\text{-dimethylisobutyramid})$ ($^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**49a**), Cp''' (**49b**)) sowie

${}^R\text{CpTiBr}_2(N,N\text{-dimethylacetamid})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**50a**), Cp''' (**50b**)) entnommen werden. Die Messungen erfolgten anhand von fein zerkleinertem mikrokristallinem Feststoff, der in einen speziellen Polypropylenprobenhalter gefüllt wurde. Der intrinsische diamagnetische Charakter des Probenhalters wurde bereits durch rechnerische Korrekturen gemäß $M = \chi_g \cdot m \cdot H N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}$ für die Magnetisierungsmessungen und gemäß $\chi_{\text{D}} = -0.5 \cdot M_{\text{rel}} \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Suszeptibilitätsmessungen berücksichtigt.^[130] Die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen sowie weitere Darstellungen der Suszeptibilitätsmessungen sind dem Anhang zu entnehmen (Seite 324-327).

Tabelle 94: Auflistung der gemittelten effektiven magnetischen Momente nach Korrektur der molaren Suszeptibilität um die Steigung des TIP für die Komplexe **49a**, **49b**, **50a**, und **50b** sowie die Auftragung der isotrop ermittelten g-Werte.

Werte	49a	49b	50a	50b
$\bar{\mu}_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}]$	1.58	1.55	1.61	1.81
g-Wert	1.85	1.84	1.86	1.86

Für die Komplexe ${}^R\text{CpTiBr}_2(N,N\text{-dimethylisobutyramid})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**49a**), Cp''' (**49b**)) sowie ${}^R\text{CpTiBr}_2(N,N\text{-dimethylacetamid})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**50a**), Cp''' (**50b**)) wurden Suszeptibilitätsmessungen in einem Temperaturbereich von 2-300 K bei einem angelegten Magnetfeld von 500 mT durchgeführt. Der Graph, welcher aufgrund des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) einen linearen Anstieg aufzeigt, spiegelt die erhaltenen Messdaten wider. Der Graph, welcher nahezu keine Steigung aufzeigt, entspricht der Suszeptibilität, die um den Steigungswert des TIP korrigiert wurde. Durch Kalkulationen mit dem Programm *PHI* wurden des Weiteren isotrope g-Werte ermittelt, die zum Abgleichen mit den Erwartungswerten dienen. Die Verwendung des isotropen g-Wertes basierte auf der Annahme, dass im Pulver alle denkbaren Spinausrichtungen gleich wahrscheinlich sind und übergeordnet keine bevorzugte Ausrichtung existiert.

Die ermittelten effektiven magnetischen Momente bewegen sich mit Ausnahme von Komplex **50b** in einem Bereich von 1.58-1.61 μ_{B} und sind erwartungsgemäß kleiner als der entsprechende Wert der spin-only-Gleichung mit einem Elektron (1.73 μ_{B}).^[129] Wie der Name der spin-only-Gleichung widerspiegelt werden Effekte, die durch das Bahnmoment verursacht werden, nicht in der Formel berücksichtigt. Da für Übergangsmetalle mit einer weniger als halb gefüllten Schale ein negativer Beitrag durch Spin-Bahn-Kopplungen zu erwarten ist, stimmen die effektiven magnetischen

Momente für **49a**, **49b** sowie **50a** mit Werten kleiner als $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ überein.^[129] Der Grund für das höhere effektive magnetische Moment von **50b** mit $\mu_{\text{eff}} = 1.81 \mu_{\text{B}}$, ist auf eine durch das Auswertungsprogramm *PHI* kalkulierte 2.3 %-ige Verunreinigung durch Mangandibromid zu erklären, die in der gemessenen Probe enthalten war. MnBr_2 stellt eine 5/2-Spezies dar, die sich bereits in geringsten Spuren durch maßgebliche Störungen im Zuge der Suszeptibilitätsmessungen bemerkbar macht. Trotz des elementaranalytischen Belegs einer Reinsubstanz, können geringste chemische Verunreinigungen mit ungeradzahligem Spinsystem durch die sehr sensitive SQUID-Magnetometrie festgestellt werden. Unter dieser Berücksichtigung kann ein isotroper g-Wert von 1.86 erhalten werden, der mit einem Wert unterhalb des Landé-Faktors ($g_e = 2.0023$) plausibel erscheint.^[129]

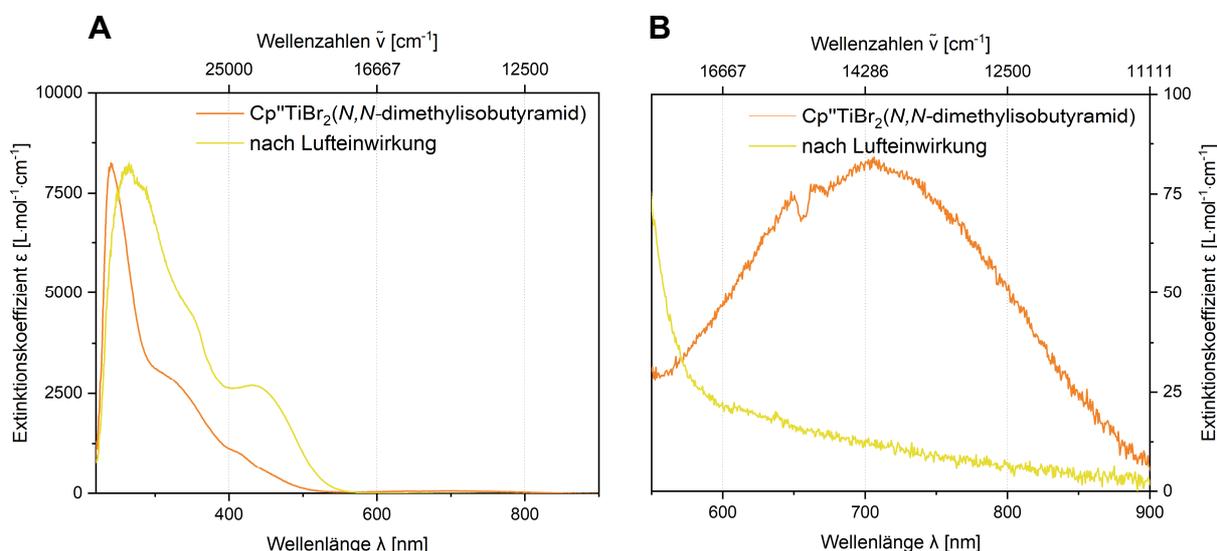


Abbildung 69: UV-Vis-Spektrum von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ **49a** gemessen in Diethylether. **A:** $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ **49a** (orange), $c = 150 \mu\text{M}$; und nach Luftexposition (gelb), $c = 150 \mu\text{M}$. **B:** Vergrößerung von Komplex **49a** (orange) mit erhöhter Konzentration $c = 400 \mu\text{M}$ ($\lambda_{\text{max}}(\text{d} \rightarrow \text{d})$ ($\epsilon_{\text{M}})$ = 705 (84) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)) sowie das Oxidationsprodukt nach Luftexposition (gelb).

Für die UV-Vis-Spektren der Ti(III)-Komplexe ${}^{\text{R}}\text{CpTiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ (${}^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**49a**), Cp''' (**49b**)) sowie ${}^{\text{R}}\text{CpTiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylacetamid})$ (${}^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**50a**), Cp''' (**50b**)) wurde neben den bisher beobachteten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden und Charge-Transfer-Banden aufgrund der d^1 -Konfiguration des Metallzentrums das Auftreten eines $d \rightarrow d$ -Überganges erwartet. Aus Abbildung 69 A kann exemplarisch das UV-Vis-Spektrum von Komplex **49a** entnommen werden. Die Verifizierung der $d \rightarrow d$ -Übergänge erfolgte zusätzlich, indem die untersuchte Titan(III)-Lösung der Umgebungsluft ausgesetzt wurde, was die Oxidation zu einem entsprechenden

Ti(IV)-Komplex zur Folge hatte, der ebenfalls UV-Vis-spektroskopisch untersucht wurde. Da Ti(IV)-Komplexe aufgrund der d^0 -Konfiguration keine $d \rightarrow d$ -Übergänge ermöglichen, konnte im Vergleich zum jeweiligen Ti(III)-Komplex das Entfallen einer schwachen Bande beobachtet werden. Das beschriebene Kontrollexperiment kann durch das Spektrum in Abbildung 69 B nachvollzogen werden, welches $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(N,N\text{-dimethylisobutyramid})$ **49a** und dessen Ti(IV)-oxo-Komplex nach Einwirken von Luftsauerstoff zeigt. Für Abbildung 69 A und B muss erwähnt werden, dass die Intensität des Ti(IV)-oxo-Komplexes nachträglich stark herunterskaliert werden musste, um einen anschaulichen Vergleich zu ermöglichen. Die oxo-Komplexe zeigten in allen Fällen sehr starke hyperchrome Verschiebungen im Vergleich zum ursprünglichen Ti(III)-Komplex.

Aus Abbildung 70 können die UV-Vis-Spektren der Komplexe **49a** und **49b** (Abbildungsteil A) sowie **50a** und **50b** (Abbildungsteil B) entnommen werden. Zusätzlich wurde jeweils der Bereich des Spektrums vergrößert dargestellt, in welchem die $d \rightarrow d$ -Bande ermittelt werden konnte, zudem das Spektrum bei höherer Konzentration gemessen wurde. Die Absorptionsmaxima sind mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten in Tabelle 95 zusammengefasst. Angelehnt an den Absorptionsmaxima des Cp^*TMS ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) wurden die Banden von **49a** bei 237 und 255 nm, von **49b** bei 240 und 252 nm, von **50a** bei 241 und 249 nm sowie von **50b** bei 236 und 248 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet.

Für die ermittelten Charge-Transfer-Übergänge konnte festgestellt werden, dass die Banden des $\text{Cp}^*\text{-}N,N\text{-dimethylisobutyramidkomplexes}$ **49a** bei 260, 319 und 427 nm hypsochrome Verschiebungen im Vergleich zu den Banden des analogen $\text{Cp}^*\text{-Komplexes}$ **49b** bei 283, 330 und 447 nm zeigen. Diese Beobachtung konnte auch für die $N,N\text{-Dimethylacetamidkomplexe}$ gemacht werden, wobei der $\text{Cp}^*\text{-Komplex}$ **50a** mit Banden bei 264, 305 und 429 nm ebenfalls hypsochrome Verschiebungen im Vergleich zu $\text{Cp}^*\text{-Komplex}$ **50b** mit Banden bei 279, 326 und 434 nm aufzeigt. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den bisher ermittelten Trends. Diese Charge-Transfer-Übergänge können hierbei aufgrund der d^1 -Konfiguration des Metallzentrums nun auch vom Metall zum Liganden erfolgen.

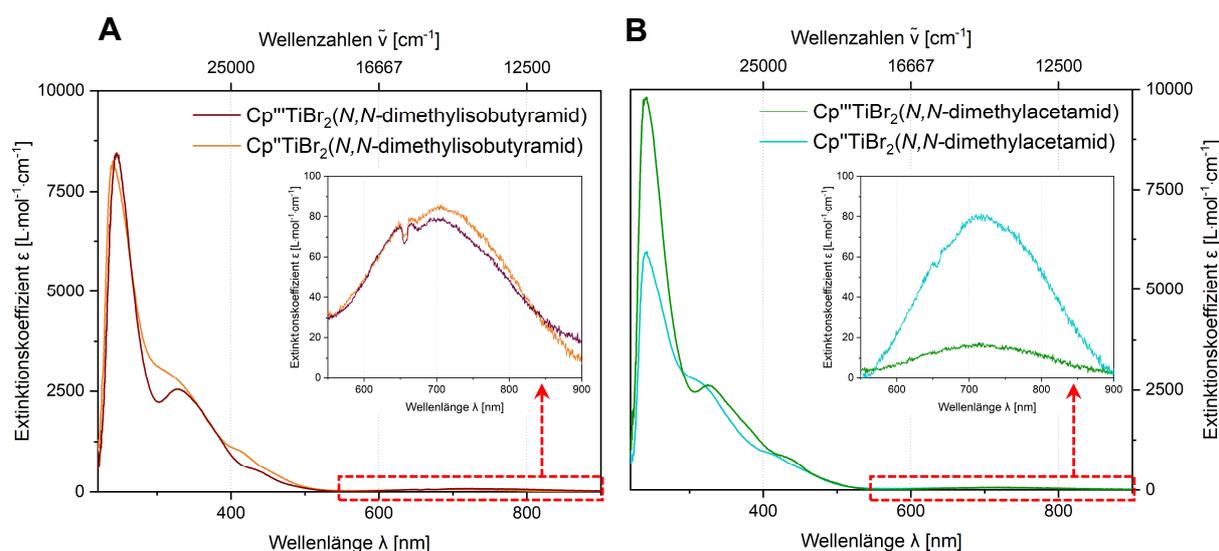


Abbildung 70: UV-Vis-Spektren der Komplexe ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**49a**), Cp''' (**49b**) und ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylacetamid})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**50a**), Cp''' (**50b**) gemessen in Diethylether. **A:** $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ **49a** (orange), $c = 150 \mu\text{M}$ (Vergrößerung $c = 400 \mu\text{M}$); $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ **49b** (braun), $c = 200 \mu\text{M}$ (Vergrößerung $c = 600 \mu\text{M}$). **B:** $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylacetamid})$ **50a** (blau), $c = 200 \mu\text{M}$, (Vergrößerung $c = 600 \mu\text{M}$); $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylacetamid})$ **50b** (grün), $c = 100 \mu\text{M}$ (Vergrößerung $c = 400 \mu\text{M}$). Absorptionsmaxima $\lambda_{\text{max}}(\text{d} \rightarrow \text{d})$ (ϵ_{M}) der bei höherer Konzentration gemessenen Lösungen: **49a**: 705 (84), **49b**: 704 (89), **50a**: 715 (19), **50b**: 725 (45) nm ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Tabelle 95: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_{M} [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Diethylether von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ **49a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylisobutyramid})$ **49b**, $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylacetamid})$ **50a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{N},\text{N}\text{-dimethylacetamid})$ **50b**.

Produkt	49a	49b	50a	50b
c [μM]	150	200	200	100
Übergang	λ_{max} (ϵ_{M}) [nm ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]			
$\pi \rightarrow \pi^*$	237 (7926)	240 (7826)	241 (5889)	236 (9231)
$\pi \rightarrow \pi^*$	255 (6921)	252 (7924)	249 (5580)	248 (9180)
CT	260 (6319)	283 (3067)	264 (4478)	279 (3993)
CT	319 (2919)	330 (2546)	305 (2784)	326 (2585)
CT	427 (822)	447 (443)	429 (739)	434 (785)
$\text{d} \rightarrow \text{d}$	709 (62)	725 (89)	710 (55)	725 (31)

Des Weiteren konnte für **49a** bei 709 nm, für **49b** bei 725 nm, für **50a** bei 710 nm sowie für **50b** bei 725 nm eine Bande mit sehr niedrigem molarem Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\text{M}} = 31\text{-}89 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ermittelt werden. Diese Banden wurden aufgrund der

schwachen Intensität als paritätsverbotene $d \rightarrow d$ -Übergänge interpretiert.^[60] Die in konzentrierter Lösung ermittelten $d \rightarrow d$ -Übergänge wurden in Abbildung 70 in einem Bereich von 550-900 nm vergrößert dargestellt. Nach Untersuchungen der jeweiligen Probenlösungen nach Luftfeinwirkung konnte das Entfallen dieser Bande beobachtet werden, was die korrekte Annahme als $d \rightarrow d$ -Übergang stützt. Erwähnenswert ist, dass der Vergleich der Charge-Transfer-Übergänge der Komplexe **49a**, **49b**, **50a** und **50b** mit den CT-Banden der Ausgangsverbindungen Cp^*TiBr_3 **1a** (275, 354 und 450 nm) sowie Cp^*TiBr_3 **1b** (302, 356 und 459 nm) ausschließlich hypsochrome Verschiebungen für die Ti(III)-Komplexe aufzeigt.

Tabelle 96: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(N,N\text{-dimethylisobutyramid})$ **49a**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(N,N\text{-dimethylisobutyramid})$ **49b**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(N,N\text{-dimethylacetamid})$ **50a** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(N,N\text{-dimethylacetamid})$ **50b**.

Zuordnung der Schwingungen ^[68, 131, 132]	49a	49b	50a	50b
	Wellenzahlen (Intensität) [cm^{-1} (w. E.)]			
O–C-Valenzschwingung	1595 (s)	1590 (s)	1608 (s)	1609 (s)
symmetrische und asymmetrische N–Me-Deformationsschwingung	1499 (m)	1499 (m)	1497 (m)	1499 (m)
	1448 (m) ^a	1455 (m) ^a	1463 (m) ^a	1462 (m) ^a
	1408 (m) ^a	1412 (m) ^a	1405 (m) ^a	1427 (m) ^a
		1386 (m) ^a	1365 (w) ^a	1364 (m) ^a
N–Me-Valenzschwingung	858 (m)	855 (m)	859 (w)	855 (m)

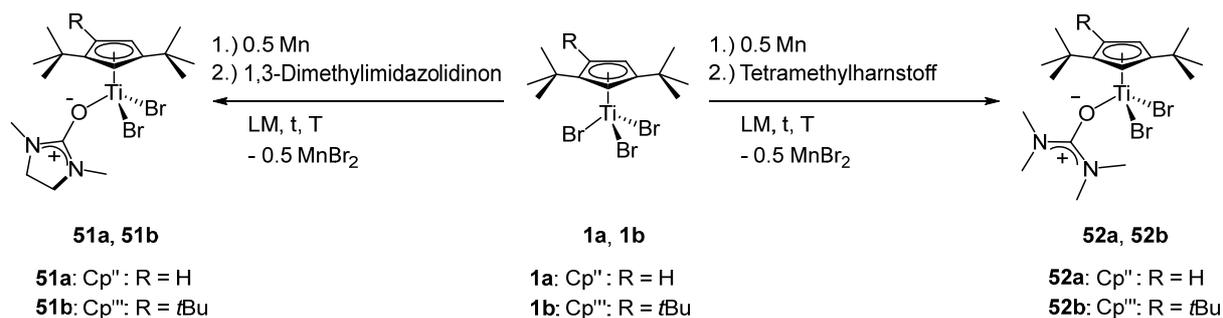
^a Diese Bande könnte auch einer C–H-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

In Tabelle 96 sind ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplex **49a**, **49b**, **50a** und **50b** zusammengefasst. Neben den in Kapitel 3.1 (Seite 30) ausführlich beschriebenen Schwingungsbanden der Cyclopentadienylliganden können die Carboxamidkomplexe durch zusätzliche Schwingungen der koordinierenden Liganden *N,N*-Dimethylisobutyramid sowie *N,N*-Dimethylacetamid charakterisiert werden. Für alle vier Komplexe konnten im Vergleich zur Ausgangsverbindung Cp^*TiBr_3 **1a** beziehungsweise Cp^*TiBr_3 **1b** intensive Banden für **49a** bei 1595 cm^{-1} , für **49b** bei 1590 cm^{-1} , für **50a** bei 1608 cm^{-1} sowie für **50b** bei 1609 cm^{-1} detektiert werden. Orientiert an den Banden von $[\text{Co}(N,N\text{-dimethylacetamid})_2\text{Cl}_2]$, für welches die C–O-Valenzschwingung bei 1622 und 1600 cm^{-1} ermittelt werden konnte,^[131] wurden diese detektierten Banden der koordinierenden Alkoxidgruppe zugeordnet. IR-spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Cd}(N\text{-methylacetamid})\text{Cl}_2]$ zeigen Banden mittlerer bis starker Intensität für die symmetrische Deformationsschwingung der N–Me-Gruppe bei 1455 , 1418 und 1375 cm^{-1} ,^[132] weshalb die Banden von **49a** bei

1499, 1448 und 1408 cm^{-1} , von **49b** bei 1499, 1455, 1412 und 1386 cm^{-1} , von **50a** bei 1497, 1463, 1405 und 1365 cm^{-1} sowie von **50b** bei 1499, 1462, 1427 und 1364 cm^{-1} dieser N–Me-Schwingung entsprechen könnten. Des Weiteren konnten Banden für **49a** bei 858 cm^{-1} , für **49b** bei 855 cm^{-1} , für **50a** bei 859 cm^{-1} sowie für **50b** bei 855 cm^{-1} ermittelt werden, welche der N–Me-Valenzschwingung zugeordnet werden können.^[132]

4.4.2. $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}''$, Cp'''

Die Darstellung der Komplexe des Typs $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}''$ (**51a**), Cp''' (**51b**)) und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ ($\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}''$ (**52a**), Cp''' (**52b**)) erfolgte analog zu den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Durchführungen. Die Syntheserouten sind aus Schema 46 zu entnehmen und die jeweiligen Reaktionsbedingungen in Tabelle 97 aufgelistet.



Schema 46: Linke Syntheseroute: Darstellung von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b**. Rechte Syntheseroute: Darstellung von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 97 zu entnehmen.

Tabelle 97: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Komplexen der Art: $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ und $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ mit $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}''$, Cp''' .

Darstellung von $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ (Schema 46, linke Syntheseroute).

Produkt	R	LM	$t_{\text{Reduktion}}$ [h]	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
51a	H	Toluol/THF	1	43	RT	22
51b	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	1	44	RT	12

Darstellung von $\text{R}^{\text{Cp}}\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ (Schema 46, rechte Syntheseroute).

Produkt	R	LM	$t_{\text{Reduktion}}$ [h]	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
52a	H	Toluol/THF	1	48	RT	24
52b	<i>t</i> Bu	Toluol/THF	1	45	RT	19

Zunächst wurde $\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_3$ **1a** beziehungsweise $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_3$ **1b** in Toluol sowie THF gelöst, mit einem Überschuss Mangan versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zur Herstellung der Komplexe **51a** und **51b** mit einem leichten Überschuss 1,3-Dimethylimidazolidinon oder zur Darstellung der Komplexe **52a** und **52b** mit einem leichten Überschuss Tetramethylharnstoff versetzt sowie für zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die zwischenzeitlich aquamarinblau gefärbte Lösung wurde anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile der Suspension wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und verworfen. Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit. Die vollständige Abtrennung von Mangandibromid erfolgte durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur und anschließendem Waschen der gebildeten Kristalle mit Pentan, wie ausführlich in Kapitel 4.4.1 (Seite 170 ff.) beschrieben wurde. Nachdem die Kristalle isoliert, mit Pentan gewaschen und vollständig von Lösungsmittelrückständen unter vermindertem Druck befreit wurden, konnte Komplex **51a** mit 22 %, **51b** mit 12 %, **52a** mit 24 % und **52b** mit 19 % Kristallausbeute erhalten werden.

Die Analysenreinheit der Komplexe des Typs $^{\text{R}}\text{CpTiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ ($^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{II}}$ (**51a**), Cp^{III} (**51b**)) und $^{\text{R}}\text{CpTiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ ($^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{II}}$ (**52a**), Cp^{III} (**52b**)) konnte anhand der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen (Tabelle 98) bestätigt werden. Zusätzlich können aus Abbildung 71 Fotografien der Komplexe entnommen werden. Als Besonderheit zeigte sich eine intensive aquamarinblaue Verfärbung der Kristalle unmittelbar nachdem diese durch Verdunsten einer Diethyletherlösung bei Raumtemperatur erhalten werden konnten (Abbildung 71, links). Nach vollständigem Entfernen der Lösungsmittelreste erschienen die Kristalle in einer smaragdgrünen Farbe ähnlich zu den bisher beschriebenen Ti(III)-Komplexen. Dieses Phänomen konnte sowohl für die 1,3-Dimethylimidazolidinonkomplexe als auch für die Tetramethylharnstoffkomplexe beobachtet werden. Die Schmelzbereiche von $^{\text{R}}\text{CpTiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ konnten für **51a** ($^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{II}}$) bei 158-160 °C und für **51b** ($^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{III}}$) bei 176-178 °C sowie von $^{\text{R}}\text{CpTiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ für **52a** ($^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{II}}$) bei 148-150 °C und für **52b** ($^{\text{R}}\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{III}}$) bei 174-176 °C ermittelt werden.

Tabelle 98: Elementaranalytische Untersuchungen der Komplexe **51a**, **51b**, **52a** und **52b**.

$C_{18}H_{31}N_2OTiBr_2$ 51a 499.13 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$C_{22}H_{39}N_2OTiBr_2$ 51b 555.24 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	43.31	6.26	5.61	Theoriewerte	47.59	7.08	5.05
Messwerte	43.34	6.53	5.49	Messwerte	47.83	7.24	5.11

$C_{18}H_{33}N_2OTiBr_2$ 52a 501.14 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]	$C_{22}H_{41}N_2OTiBr_2$ 52b 557.26 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	43.14	6.64	5.59	Theoriewerte	47.42	7.42	5.03
Messwerte	43.08	6.45	5.66	Messwerte	47.64	7.37	5.05



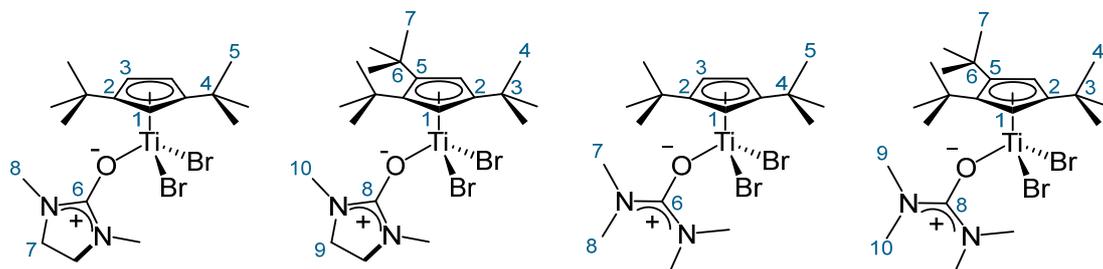
Abbildung 71: Fotografien der Produkte des Typs ${}^R\text{CpTiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ und ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$. Von links nach rechts: blaue Kristalle des $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** vor dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels und **51a** in Form grüner Kristalle nach restlosem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b**, $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b** in kristalliner Form.

Aus Tabelle 99 können die ${}^1\text{H}$ -Kernresonanzen der paramagnetischen Komplexe **51a**, **51b**, **52a** und **52b** entnommen werden, wobei die Atomnummerierung der Komplexe in Schema 47 dargestellt ist. Die verbreiterten Signale der Ti(III)-Komplexe können in einem Bereich von 33.08-1.88 ppm beobachtet werden.

Tabelle 99: ^1H -Kernresonanzen der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b**, $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b** (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6).

51a , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung	52a , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung
31.67	br (343 Hz)	1H, H-1	33.08	br (312 Hz)	1H, H-1
27.19	br (332 Hz)	2H, H-3	28.97	br (304 Hz)	2H, H-3
5.23	br (72 Hz)	4H, H-7	5.00	br (56 Hz) ^a	12H, H-7/8
4.67	br (84 Hz)	6H, H-8	3.56	br (80 Hz)	18H, H-5
3.36	br (65 Hz)	18H, H-5	–	–	–

51b , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung	52b , δ_H [ppm]	Mult. ($\Delta v_{1/2}$)	Zuordnung
21.10	br (244 Hz)	2H, H-1	19.80	br (244 Hz)	2H, H-1
6.20	br (24 Hz)	4H, H-9	5.88	br (32 Hz)	12H, H-9/10
5.07	br (28 Hz)	6H, H-10	2.73	br (53 Hz)	9H, H-4
3.39	br (56 Hz)	9H, H-4	2.32	br (33 Hz)	18H, H-7
1.88	br (52 Hz)	18H, H-7	–	–	–

**Schema 47:** Atomnummerierung der Komplexe $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b**, $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b** zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnungen.

Für die Cp'' -Komplexe können die ^1H -Kernresonanzen des aromatischen Cyclopentadienylgrundgerütes für **51a** dem Proton **H-1** bei 31.67 ppm und den zwei Protonen **H-3** bei 27.19 ppm zugeordnet werden. Für Cp'' -Komplex **52a** ist die Protonenresonanz von **H-1** bei 33.08 ppm und die Resonanz der zwei Protonen **H-3** bei 28.97 ppm detektierbar. Die achtzehn Protonen **H-5** der aliphatischen *tert*-Butylgruppen der Cp'' -Liganden treten für **51a** bei 3.36 ppm und für **52a** bei 3.56 ppm in Resonanz. Das aromatische Cyclopentadienylgrundgerüst der Cp''' -Komplexe ist durch die zwei Protonen **H-1** zu charakterisieren, die für **51b** ein Signal bei 21.10 ppm und für **52b** ein Signal bei 19.80 ppm zeigen. Die Protonen der

tert-Butylgruppen des Cp^{'''}-Liganden sind durch zwei Signale zu charakterisieren, wobei für **51b** die neun Protonen **H-4** dem Signal bei 3.39 ppm und die achtzehn Protonen **H-7** dem Signal bei 1.88 ppm zuzuordnen sind. Für Cp^{'''}-Komplex **52b** treten die neun Protonen **H-4** bei 2.73 ppm und die achtzehn Protonen **H-7** bei 2.32 ppm in Resonanz.

Des Weiteren können die Komplexe **51a** und **51b** durch die Signale des 1,3-Dimethylimidazolidinonliganden charakterisiert werden. Die vier Protonen der Ethylenbrücke treten für **51a** bei 5.23 ppm (**H-7**) und für **51b** bei 6.20 ppm (**H-9**) in Resonanz. Für die sechs Protonen der Methylgruppen konnte für **51a** bei 4.67 ppm (**H-8**) und für **51b** bei 5.07 ppm (**H-10**) ein verbreitertes Signal detektiert werden.

Die Komplexe des Typs ^RCpTiBr₂(tetramethylharnstoff) sind neben den ¹H-Kernresonanzen der ^RCp-Liganden durch ein Signal des Tetramethylharnstoffs zu charakterisieren. Analog zu den *N,N*-Dimethylisobutyramidkomplexen wären zwei getrennte Signale für die metallnahen und metallfernen Protonen der Methylgruppen zu erwarten, weil die Rotation innerhalb der Dimethyliminiumgruppe aufgrund der sp²-Hybridisierung des Stickstoffatoms blockiert sein sollte. Für die Tetramethylharnstoffkomplexe konnte hierbei nur ein Signal für **52a** bei 5.00 ppm und für **52b** bei 5.88 ppm detektiert werden, dass mit einem Integrationswert von zwölf den Protonen der Dimethyliminiumgruppe (**52a**: **H-7/8**, **52b**: **H-9/10**) zugeordnet wurde.

Durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur konnten für die Komplexe Cp^{'''}TiBr₂(1,3-dimethylimidazolidinon) **51a** und Cp^{'''}TiBr₂(tetramethylharnstoff) **52a** Einkristalle isoliert werden, welche für eine Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Festkörperstrukturen der 13-Valenzelektronen-Komplexe sind aus Abbildung 72 zu entnehmen. Die Komplexe **51a** und **52a** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle, wie für **51a** aus Abbildung 73 A.2 und für **52a** aus Abbildung 73 B.2 entnommen werden kann.

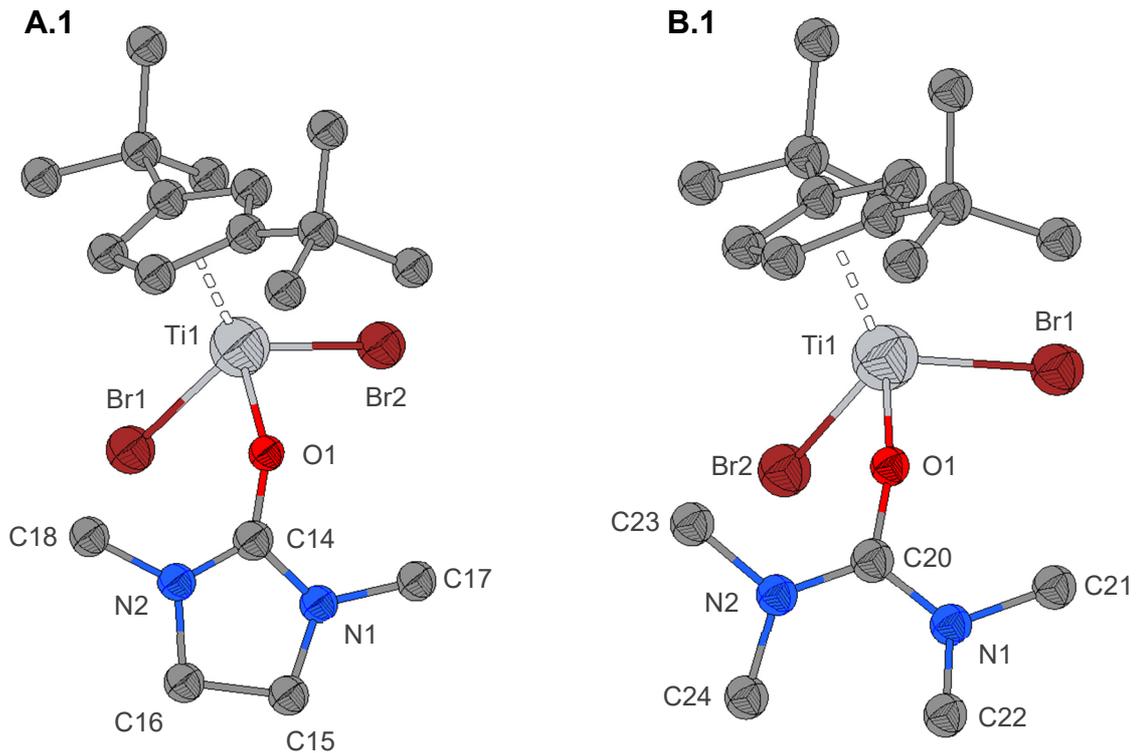


Abbildung 72: Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** (A.1) und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** (B.1). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die η^5 -Koordinations der Cp^* -Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome für beide Komplexe nicht abgebildet.

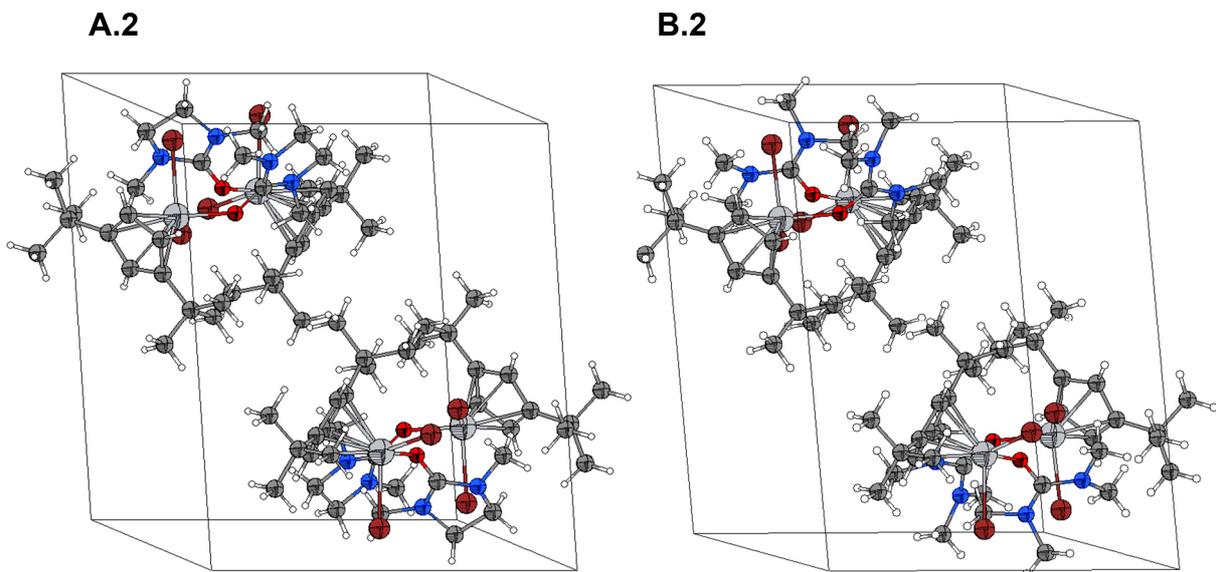


Abbildung 73: Elementarzellen der Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** (A.2) und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** (B.2).

Abbildung 74 zeigt die Komplexe $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** in der Darstellung des Kalottenmodells. Die Abbildungsteile A.3 und B.3 veranschaulichen die Komplexe mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen und die Abbildungsteile A.4 und B.4 mit Blick auf den Carboxamid- beziehungsweise Cp^* -Liganden, wobei das Metallzentrum in beiden Fällen sterisch abgeschirmt wird.

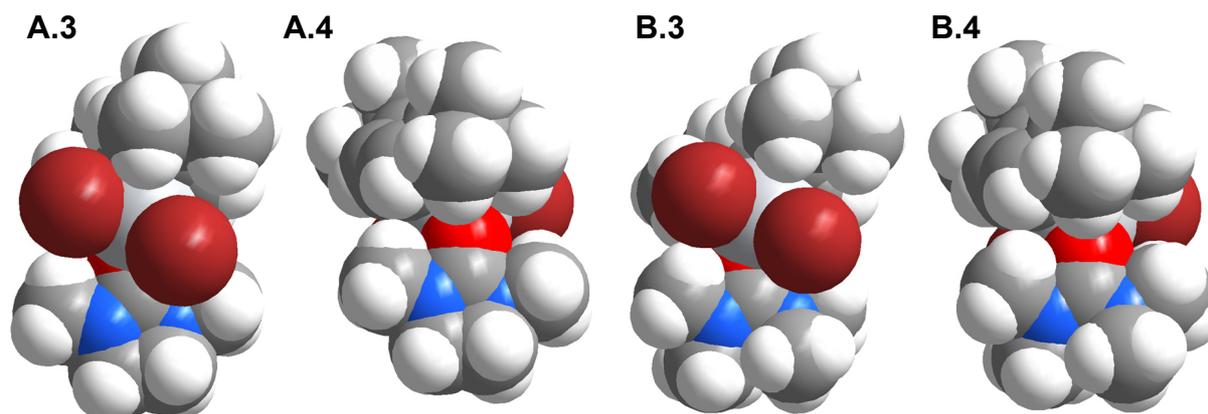


Abbildung 74: Kalottenmodelle von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** (**A.3** und **A.4**) und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** (**B.3** und **B.4**). **A.3** und **B.3** zeigen die Komplexe mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen. **A.4** und **B.4** veranschaulichen die Komplexe mit Blick auf den Carboxamidliganden sowie den Cp^* -Liganden.

In Tabelle 100 sind ausgewählte Bindungsabstände und Winkelgrößen der Komplexe **51a** und **52a** zusammengefasst. Die Titan–Sauerstoff-Bindungslänge konnten für **51a** mit $2.005(3)$ Å und für **52a** mit $1.9996(13)$ Å ermittelt werden. Diese Ti–O-Bindungen sind im Vergleich zu den Ti(IV)-Komplexen $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a** ($1.7816(19)$ Å) oder $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** ($1.751(2)$ Å) um ca. $0.22\text{-}0.25$ Å länger. Die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindungslänge beträgt innerhalb des 1,3-Dimethylimidazolidinonliganden $1.269(5)$ Å und innerhalb des Tetramethylharnstoffliganden $1.277(2)$ Å. Beide Werte liegen hierbei näher an dem literaturbekannten Wert einer C–O-Doppelbindung (1.19 Å) als am Wert der C–O-Einfachbindung (1.43 Å).^[2] In 1,3-Dimethylimidazolidinon betragen die Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungslängen $1.352(5)$ Å sowie $1.333(5)$ Å und stehen zwischen den Werten der C–N-Einfachbindung (1.47 Å) sowie der C–N-Doppelbindung (1.22 Å).^[2] Die Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungslängen betragen für den koordinierenden Tetramethylharnstoffliganden $1.336(2)$ Å sowie $1.341(2)$ Å und zeigen ebenfalls einen Wert zwischen der N–C-Einfachbindungslänge (1.47 Å) sowie der N–C-Doppelbindungslänge (1.22 Å) auf.^[2]

Tabelle 100: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von Cp"TiBr₂(1,3-dimethylimidazolidinon) **51a** und Cp"TiBr₂(tetramethylharnstoff) **52a**. Die Nummerierung von C_{carbonyl} erfolgte für **51a** mit C14, für **52a** mit C20. Die Nummerierung für C_{methyl} erfolgte für **51a** mit C17 und C18 und für **52a** mit C21 und C23. Die Nummerierung von C_{alkyl} erfolgte für **51a** mit C15 und C16 und für **52a** mit C22 und C24 (siehe Abbildung 72).

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp"TiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon)	Cp"TiBr ₂ (tetramethylharnstoff)
	51a	52a
Ti–Cp _{cent}	2.0265	2.0269
Ti–O1	2.005(3)	1.9996(13)
C _{carbonyl} –O1	1.269(5)	1.277(2)
C _{carbonyl} –N1	1.352(5)	1.336(2)
C _{carbonyl} –N2	1.333(5)	1.341(2)
Ti1–Br1	2.5296(8)	2.4694(4)
Ti1–Br2	2.4578(8)	2.5365(4)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	Cp"TiBr ₂ (1,3-dimethylimidazolidinon)	Cp"TiBr ₂ (tetramethylharnstoff)
	51a	52a
Cp _{cent} –Ti–O1	117.81	118.98
Ti–O1–C _{carbonyl}	138.8(3)	143.49(12)
O1–C _{carbonyl} –N1	123.7(4)	119.28(17)
O1–C _{carbonyl} –N2	125.8(4)	120.83(16)
C _{carbonyl} –N1–C _{methyl}	122.2(4)	118.42(16)
C _{carbonyl} –N1–C _{alkyl}	108.7(5)	123.20(17)
C _{methyl} –N1–C _{alkyl}	120.8(4)	114.78(16)
C _{carbonyl} –N2–C _{methyl}	125.6(4)	120.04(6)
C _{carbonyl} –N2–C _{alkyl}	110.2(4)	123.31(17)
C _{methyl} –N2–C _{alkyl}	122.7(4)	115.19(17)

Der sp²-Charakter des Stickstoffatoms wird anhand der Größe der C_{carbonyl}–N–C_{methyl}-Winkel deutlich, die für **51a** mit 122.2(4)° und 125.6(4)° sowie für **52a** mit 118.42(16)°, 123.20(17)°, 120.04(6)° und 123.31(17)° ermittelt werden konnten. Die Winkelsumme an den Stickstoffatomen ergibt für **51a** an N1 einen Wert von 351.7° und an N2 einen Wert von 358.5°. Hierbei entspricht nur die Winkelsumme an N2 einer nahezu planaren Ausrichtung der Substituenten, wohingegen die Winkelsumme an N1 sogar eine schwach ausgeprägte Pyramidalisierung zeigt. In **52a** konnte an N1 eine Winkelsumme von 356.4° und an N2 von 358.5° ermittelt werden.

Die Titan–Bromido-Bindungen betragen für **51a** 2.4578(8) und 2.5296(8) Å sowie für **52a** 2.4694(4) und 2.5365(4) Å. Hierbei unterscheiden sich die Längen der Titan–Bromido-Bindungen in **51a** um 0.072 Å und in **52a** um 0.067 Å. Die Cp_{cent}–Titan-Bindungslänge konnte für **51a** mit 2.0265 Å und für **52a** mit 2.0269 Å ermittelt werden. Des Weiteren wird durch Cp_{cent}–Ti–O1 innerhalb von **51a** ein Winkel von 117.81° und in **52a** eine Winkelgröße von 118.98° aufgespannt.

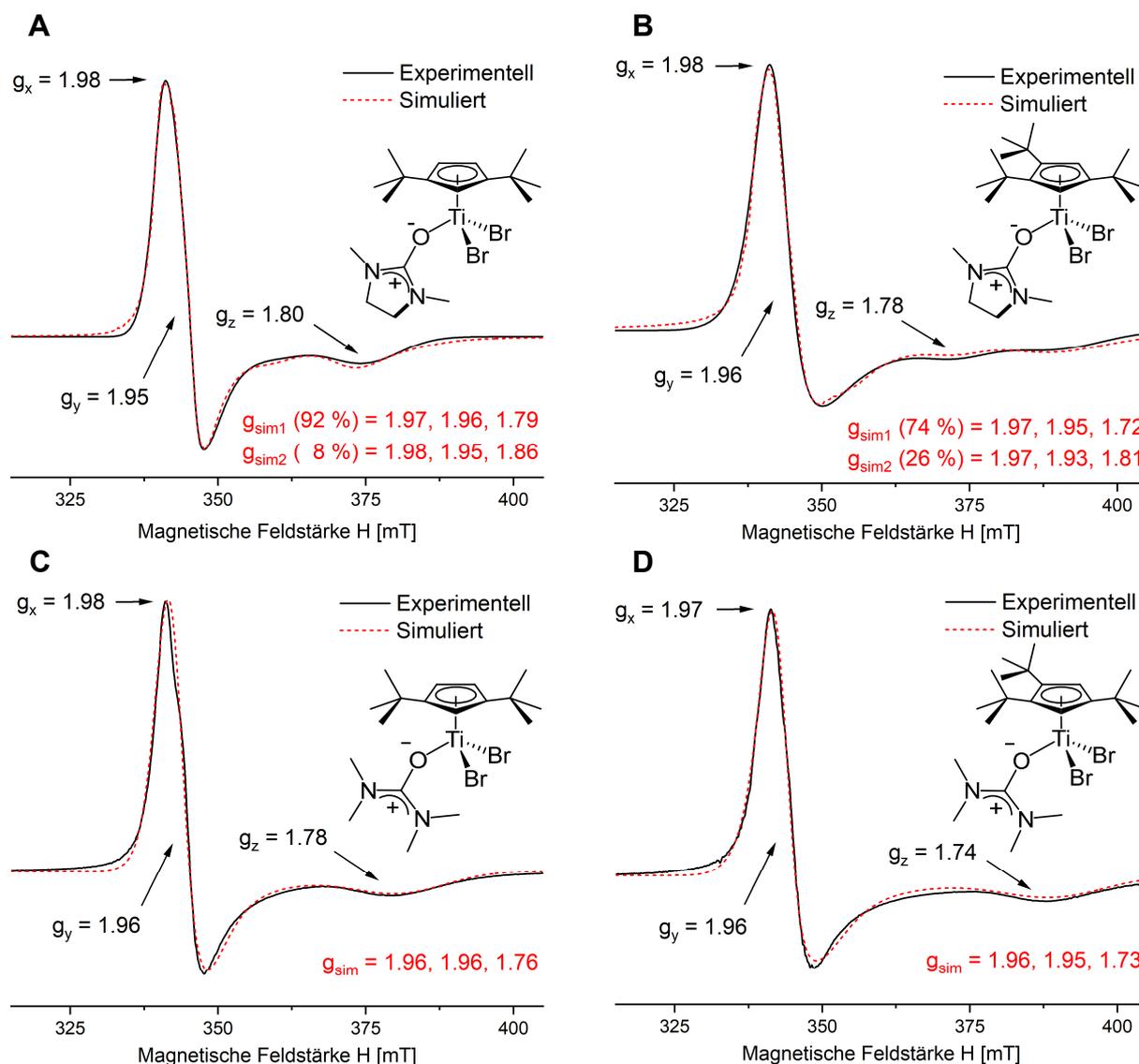


Abbildung 75: ESR-Spektren der Verbindungen **51a** (A), **51b** (B), **52a** (C) und **52b** (D) gemessen in gefrorener Toluollösung bei 77 K mit Angabe der experimentellen g-Werte g_x , g_y und g_z sowie der durch Simulationen ermittelten g-Werte g_{sim} . Musste eine Simulation unter Einbeziehen einer weiteren vorhandenen Spezies durchgeführt werden, wurden zwei Sätze von g-Werten erhalten (g_{sim1} , g_{sim2}).

Aus Abbildung 75 können die X-Band ESR-Messungen der Komplexe des Typs $R^CpTiBr_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ ($R^Cp = Cp''$ (**51a**), Cp''' (**51b**)) und $R^CpTiBr_2(\text{tetramethylharnstoff})$ ($R^Cp = Cp''$ (**52a**), Cp''' (**52b**)) entnommen werden. Die

Aufnahmen erfolgten in gefrorener Toluollösung ("*toluene glass*") bei 77 K sowie einer Frequenz von 9.43 GHz.

Analog zu den in Kapitel 4.4.1 (Seite 180 ff.) diskutierten ESR-Spektren der Komplexe **49a**, **49b**, **50a** und **50b** ähneln die ESR-Spektren auf den ersten Blick einem axialen System einer $S = 1/2$ -Spezies unter Vernachlässigung der Hyperfeinkopplung. Jedoch sind die asymmetrischen Verzerrungen, wie sie besonders in Abbildung 75 C anhand des Versatzes innerhalb des Inversionssignals erkennbar sind, ein Indiz für das Vorliegen eines rhombischen Systems, für das $g_x \neq g_y \neq g_z$ gilt. Hierbei ist davon auszugehen, dass sich das Signal bei ca. 340 mT aufgrund der ähnlichen g_x - und g_y -Werte aus zwei sich überlagernden Amplituden zusammensetzt. Die g_z -Achse wurde hierbei als die Hauptachse (g_{\parallel} -Achse) definiert, die durch das Zentrum des Ti(III)-Ions sowie des Cyclopentadienylgrundgerüsts verläuft. Die g_x - und g_y -Achse (g_{\perp} -Achsen) stehen orthogonal zur Hauptachse.

Für die Komplexe ${}^R\text{CpTiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**51a**), Cp''' (**51b**)) stimmte die anisotrop durchgeführte Simulation mit den experimentellen Daten nur unter Einbeziehen einer weiteren vorhandenen Spezies und somit einer weiteren möglichen Spindichtenverteilung überein. Die dominierend auftretende Spezies wurde für **51a** mit einer Wahrscheinlichkeit von 92 % ermittelt und zeigt g -Werte von 1.97, 1.96 und 1.79. Die zweite Spezies wurde mit einer Wahrscheinlichkeit von 8 % berechnet und zeigt g -Werte von 1.98, 1.95 und 1.86 auf. Analog musste der entsprechende Cp''' -Komplex **51b** unter Einbeziehen von zwei Spezies simuliert werden. Die dominierende Spezies liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von 74 % mit g -Werten von 1.97, 1.95 und 1.72 und die zweite Spezies mit einer Wahrscheinlichkeit von 26 % sowie g -Werten von 1.97, 1.93 und 1.81 vor.

Die Ursache der zwei unterschiedlichen Spindichtenverteilungen des ungepaarten Elektrons ist hierbei unklar. Möglicherweise könnte die in sich leicht verzerrte Struktur des 1,3-Dimethylimidazolidinonliganden ausschlaggebend sein, wobei die Verkrümmung des Ringes als einflussnehmender Faktor im Verdacht steht, wie sie exemplarisch anhand von Komplex **51a** in Abbildung 76 veranschaulicht ist. Der betragsmäßige Torsionswinkel von N1-C14-N2-C16 beträgt 6.10° und der betragsmäßige Torsionswinkel von N2-C14-N1-C15 zeigt einen Wert von 11.35° .

Zudem konnte wie bereits erwähnt an N1 eine Winkelsumme von 351.7° und an N2 eine Winkelsumme von 358.5° ermittelt werden, wobei der erste Wert eine leichte Pyramidalisierung widerspiegelt. Eine durch Ringspannung verursachte variierende Ringkrümmung würde leichten Einfluss auf die umliegenden Bindungen nehmen und könnte somit auch die Spindichtenverteilung des ungepaarten Elektrons beeinflussen. Die anisotrop durchgeführten Simulationen von ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**52a**) und ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}'''$ (**52b**) stimmten mit den experimentellen ESR-Spektren überein und konnten als rhombische Systeme beschrieben werden. Für Komplex **52a** konnten g-Werte von 1.96, 1.96 (genauer 1.96482 und 1.95638) sowie 1.76 und für Komplex **52b** g-Werte von 1.96, 1.95 und 1.73 ermittelt werden. Die aus den anisotrop durchgeführten Simulationen erhaltenen g-Werte sind in Tabelle 101 zusammengefasst.

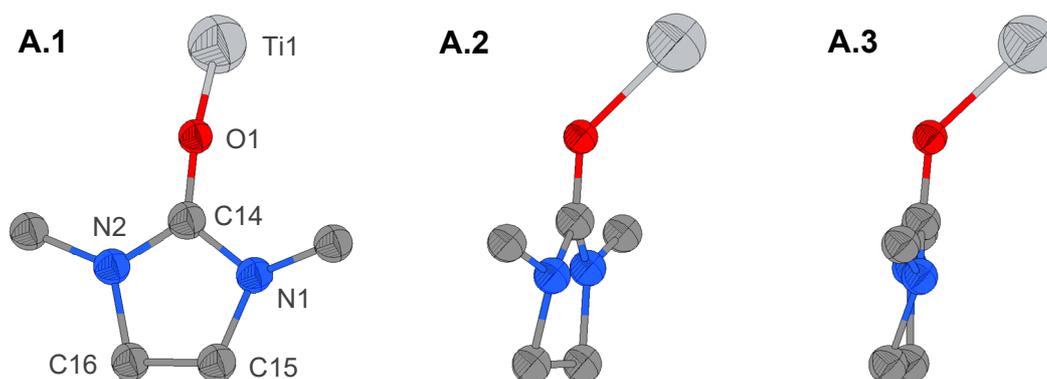


Abbildung 76: Ausschnitt der Festkörperstruktur von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** zur Veranschaulichung des leicht verzerrten cyclischen Grundkörpers des Liganden.

Tabelle 101: Gegenüberstellung der g-Werte ermittelt durch anisotrope Simulationen.

g-Werte	51a (92 %)	51a (8 %)	51b (74 %)	51b (26 %)	52a	52b
g_x	1.97	1.98	1.97	1.97	1.96 ^a	1.96
g_y	1.96	1.95	1.95	1.93	1.96 ^a	1.95
g_z	1.79	1.86	1.72	1.81	1.76	1.73

^a Der g_x - und g_y -Wert sind nur auf die zweite Nachkommastelle gerundet gleich. Die Daten, welche aus der Simulation erhalten wurden betragen für $g_x = 1.96482$ und für $g_y = 1.95638$.

In **Abbildung 77** sind die Suszeptibilitätsmessungen der Komplexe ${}^R\text{CpTiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**51a**), Cp''' (**51b**)) und ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ (${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**52a**), Cp''' (**52b**)) zusammengestellt. Der diamagnetische Charakter des Probenhalters wurde bereits in Bezug auf die Suszeptibilitätswerte gemäß $M = \chi_g \cdot m \cdot H \cdot N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}$ für die Magnetisierungsmessungen und

gemäß $\chi_D = -0.5 \cdot M_{\text{rel}} \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Suszeptibilitätsmessungen berücksichtigt.^[130]

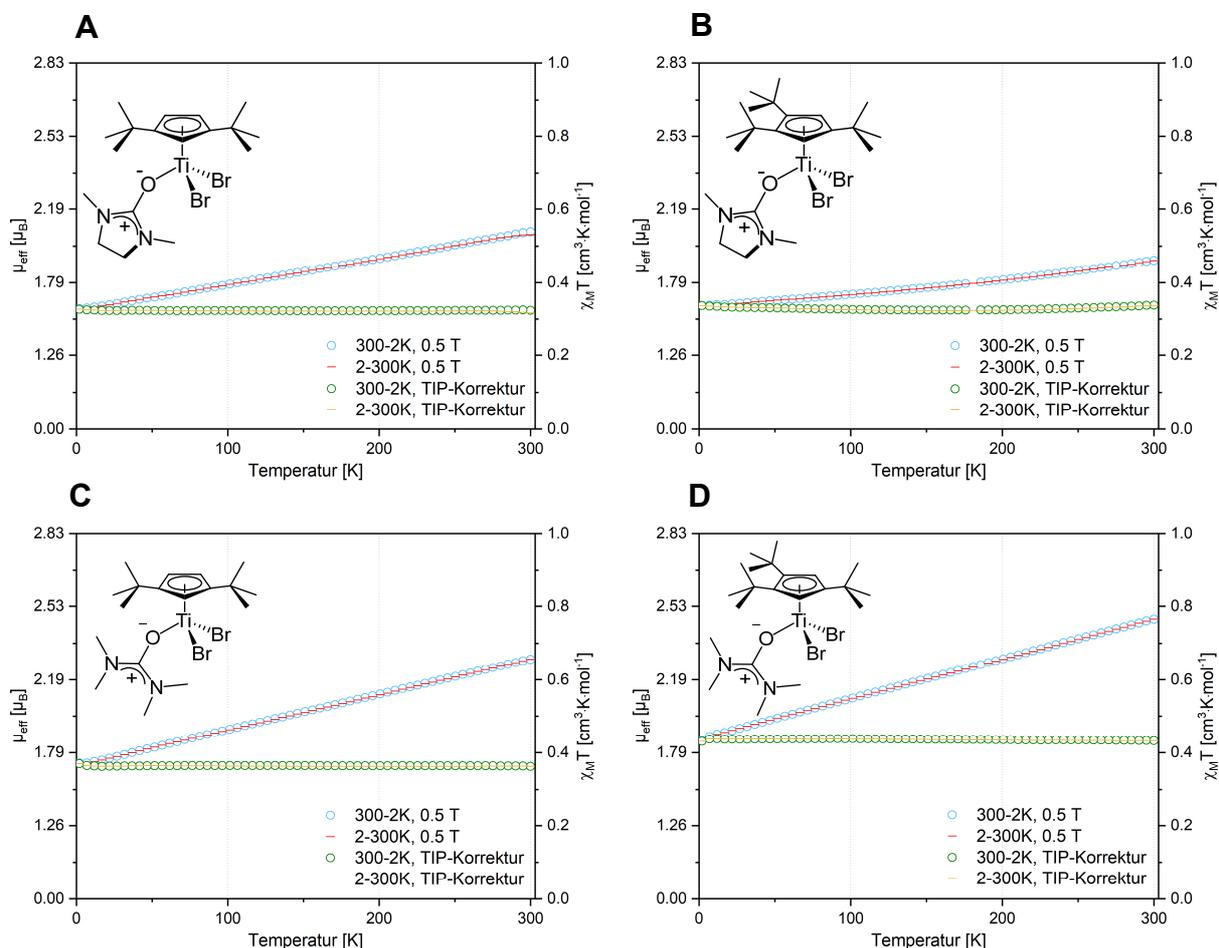


Abbildung 77: SQUID-Messungen von **51a** (A), **51b** (B), **52a** (C) und **52b** (D) zur Bestimmung der molaren Suszeptibilität im Bereich von 2-300 K bei einem angelegten Magnetfeld von 500 mT. Der näherungsweise horizontal verlaufende Graph spiegelt die molare Suszeptibilität im Bereich von 2-300 K wider, nachdem diese um den Anstieg des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) korrigiert wurde. Fehlende Werte wurden aufgrund von Messungenauigkeiten maskiert, um den linearen Fit für die TIP-Korrektur nicht zu verfälschen.

Zur Bestimmung des mittleren effektiven magnetischen Momentes musste die Suszeptibilität im Bereich von 2-300 K um die durch den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) verursachte Steigung korrigiert werden. Nach Durchführen der TIP-Korrektur konnten die gemittelten effektiven magnetischen Momente für **51a** mit $\mu_{\text{eff}} = 1.70 \mu_B$, für **51b** mit $\mu_{\text{eff}} = 1.64 \mu_B$, für **52a** mit $\mu_{\text{eff}} = 1.61 \mu_B$ sowie für **52b** mit $\mu_{\text{eff}} = 1.87 \mu_B$ ermittelt werden. Die effektiven magnetischen Momente von **51a**, **51b** und **52a** sind erwartungsgemäß kleiner als der Wert der spin-only-Gleichung für ein Elektron ($1.73 \mu_B$).^[129] Dies wird durch einen Beitrag von Spin-Bahn-Kopplungen verursacht, der für Übergangsmetalle mit weniger als halb gefüllter Schale negativ

ausfällt und die Verkleinerung des effektiven magnetischen Momentes zur Folge hat.^[129]

Lediglich der Wert von **52b** entspricht mit $\mu_{\text{eff}} = 1.87 \mu_{\text{B}}$ nicht den Erwartungen, da er größer ausfällt als der Wert der spin-only-Gleichung für ein Elektron ($1.73 \mu_{\text{B}}$).^[129] Dies kann durch die Berücksichtigung einer durch das Auswertungsprogramm *PHI* kalkulierten 2 %-igen Verunreinigung durch Mangandibromid erklärt werden, die in der gemessenen Substanz vorhanden zu sein schien. MnBr_2 entspricht einer 5/2-Spezies, die bei geringster Verunreinigung durch die sensible SQUID-Methode ermittelt werden kann, selbst wenn elementaranalytische Untersuchungen das Vorhandensein einer Reinsubstanz vorgeben. Die aufgrund des gemessenen Pulvers angenommenen isotropen Werte liegen für die Komplexe **51a**, **51b**, **52a** und **52b** unterhalb des klassischen Landé-Faktors ($g_e = 2.0023$),^[129] was aufgrund des negativen Beitrages der Spin-Bahn-Kopplungen für Elemente mit weniger als halb gefüllter Schale plausibel erscheint. Die gemittelten effektiven magnetischen Momente und isotropen g-Werte sind in Tabelle 102 zusammengefasst. Weitere Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen sowie zusätzliche Darstellungen der Suszeptibilitätsmessungen sind dem Anhang zu entnehmen (Seite 328-331).

Tabelle 102: Auflistung der gemittelten effektiven magnetischen Momente nach Korrektur der molaren Suszeptibilität um die Steigung des TIP für die Komplexe **51a**, **51b**, **52a**, und **52b** sowie die Auftragung der isotrop ermittelten g Werte.

Werte	51a	51b	52a	52b
$\bar{\mu}_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}]$	1.70	1.64	1.61	1.87
g-Wert	1.86	1.90	1.98	1.96

In Abbildung 78 sind die UV-Vis-Spektren der Komplexe **51a**, **51b**, **52a** sowie **52b** gemessen in Diethylether dargestellt. Die Absorptionsmaxima sind mit den molaren Extinktionskoeffizienten in Tabelle 103 zusammengefasst. Angelehnt an die Absorptionsmaxima von Cp^*TMS ($\lambda_{\text{max}} = 240, 258 \text{ nm}$) wurden die Banden von **51a** bei 237 und 251 nm, von **51b** bei 237 und 252 nm, von **52a** bei 238 und 248 nm sowie von **52b** bei 237 und 251 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet.

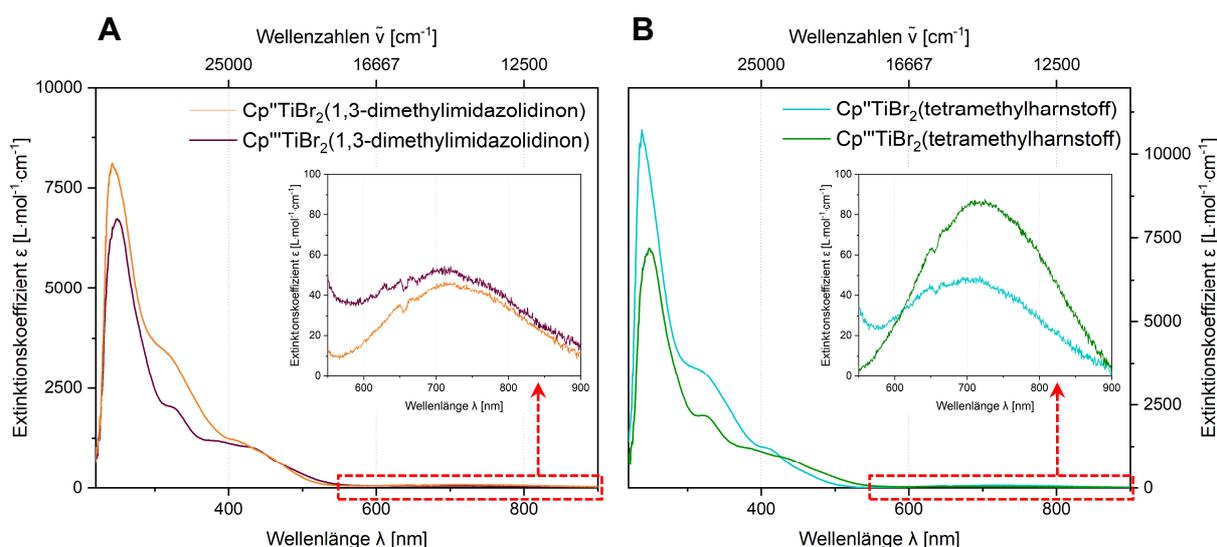


Abbildung 78: UV-Vis-Spektren der Komplexe ${}^R\text{CpTiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**51a**), Cp''' (**51b**) und ${}^R\text{CpTiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**52a**), Cp''' (**52b**) gemessen in Diethylether. **A:** $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** (orange), $c = 150 \mu\text{M}$ (Vergrößerung $c = 600 \mu\text{M}$); $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b** (braun), $c = 200 \mu\text{M}$ (Vergrößerung $c = 400 \mu\text{M}$). **B:** $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** (blau), $c = 100 \mu\text{M}$, (Vergrößerung $c = 400 \mu\text{M}$); $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b** (grün), $c = 200 \mu\text{M}$ (Vergrößerung $c = 400 \mu\text{M}$). Absorptionsmaxima $\lambda_{\text{max}}(\text{d} \rightarrow \text{d})$ (ϵ_{M}) der bei höherer Konzentration gemessenen Lösungen: **51a:** 710 (47), **51b:** 712 (55), **52a:** 725 (44), **52b:** 717 (30) nm ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Tabelle 103: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_{M} [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Diethylether von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b**, $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b**.

Produkt	51a	51b	52a	52b
c [μM]	150	200	100	200
Übergang	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}})$ [nm ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]			
$\pi \rightarrow \pi^*$	237 (7601)	237 (5868)	238 (10719)	237 (6152)
$\pi \rightarrow \pi^*$	251 (7683)	252 (6684)	248 (9486)	251 (7106)
CT	281 (4399)	285 (2676)	272 (5545)	284 (3515)
CT	313 (3450)	319 (1853)	317 (3551)	320 (2182)
CT	435 (982)	414 (658)	435 (770)	409 (1037)
$\text{d} \rightarrow \text{d}$	720 (86)	712 (55)	729 (81)	717 (30)

Für ${}^R\text{CpTiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ mit ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}''$ (**51a**) konnten Banden bei 281, 313 und 435 nm beobachtet werden, die als CT-Übergänge interpretiert wurden. Zwei dieser drei Übergänge zeigen im Vergleich zum entsprechenden Cp''' -Analogon **51b**, dessen Charge-Transfer-Übergänge bei 285, 319 und 414 nm ermittelt wurden,

eine schwache hypsochrome Verschiebung auf. Die Charge-Transfer Übergänge des Cp^{''}-Tetramethylharnstoffkomplexes **52a** wurden bei 272, 317 und 435 nm ermittelt, wobei im Vergleich zum entsprechenden Cp^{'''}-Komplex **52b** mit Banden bei 284, 320 und 409 nm ebenfalls zwei von drei Banden eine schwache hypsochrome Verschiebung aufzeigen. Da innerhalb der Komplexe das Titanzentrum in der d¹-Konfiguration vorliegt, sind die Charge-Transfer-Prozesse entgegen der bisher beschriebenen Komplexe in der Oxidationsstufe +IV nun auch vom Metall zum Liganden möglich.

Für die Komplexe konnte eine weitere Bande schwacher Intensität im Bereich von 712-729 nm beobachtet werden, welche aufgrund der geringen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_M = 30-86 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dem paritätsverbotenen d→d-Übergang zugeordnet wurden.^[60] Für die 1,3-Dimethylimidazolidinonkomplexe zeigte der Cp^{''}-Komplex **51a** mit einer Bande bei 720 nm eine schwache bathochrome Verschiebung im Vergleich zum Cp^{'''}-Komplex **51b** (712 nm). Diese Beobachtung konnte auch für die Tetramethylharnstoffkomplexe gemacht werden, wobei der Cp^{''}-Komplex **52a** einen d→d-Übergang bei 729 nm und der Cp^{'''}-Komplex **52b** bei 717 nm zeigt. Des Weiteren zeigt der Vergleich der Charge-Transfer-Übergänge der Komplexe **51a**, **51b**, **52a** und **52b** mit den CT-Banden der Ausgangsverbindungen Cp^{''}TiBr₃ **1a** (275, 354 und 450 nm) sowie Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (302, 356 und 459 nm), dass die Übergänge der Ti(III)-Komplexe ausschließliche hypsochrome Verschiebungen aufzeigen.

Aus Tabelle 104 können ausgewählte IR-Schwingungsbanden der Komplexe des Typs ^RCpTiBr₂(1,3-dimethylimidazolidinon) (^RCp = Cp^{''} (**51a**), Cp^{'''} (**51b**)) und ^RCpTiBr₂(tetramethylharnstoff) (^RCp = Cp^{''} (**52a**), Cp^{'''} (**52b**)) entnommen werden. Die ausführliche Charakterisierung der ^RCp-Liganden erfolgte bereits in Kapitel 3.1 (Seite 30). Die Ti(III)-Komplexe **51a**, **51b**, **52a** und **52b** können zusätzlich durch die Schwingungsbanden der Carboxamidliganden charakterisiert werden. Orientiert an den C–O-Valenzschwingungsbanden des Co(*N,N*-dimethylacetamid)₂Cl₂, die bei 1622 und 1600 cm⁻¹ ermittelt wurden,^[131] erfolgte die Zuordnung der Bande von **51a** bei 1621 cm⁻¹, von **51b** bei 1619 cm⁻¹, von **52a** bei 1577 cm⁻¹ sowie von **52b** bei 1573 cm⁻¹ als Titanalkoxid-Valenzschwingung. Des Weiteren wurden die Schwingungsbanden von **51a** bei 1415 und 1394 cm⁻¹, von **51b** bei 1456, 1393 und 1365 cm⁻¹, von **52a** bei 1402 und 1361 cm⁻¹ sowie von **52b** bei 1410 und 1364 cm⁻¹ den symmetrischen und

asymmetrischen N–Me-Valenzschwingungen der Dimethyliminiumgruppe, orientiert an $\text{Cd}(\text{N-methylacetamid})\text{Cl}_2$, zugeordnet.^[132] Hierbei besteht jedoch die Möglichkeit einige der genannten Banden der C–H-Deformationsschwingung zuzuordnen ($1470\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ und $1390\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$).^[68] Darüber hinaus konnten Banden für **51a** bei 851 cm^{-1} , für **51b** bei 856 cm^{-1} , für **52a** bei 854 cm^{-1} sowie für **52b** bei 859 cm^{-1} beobachtet werden, welche orientiert an $\text{Cd}(\text{N-methylacetamid})\text{Cl}_2$ der N–Me-Valenzschwingung zugeordnet werden können.^[132]

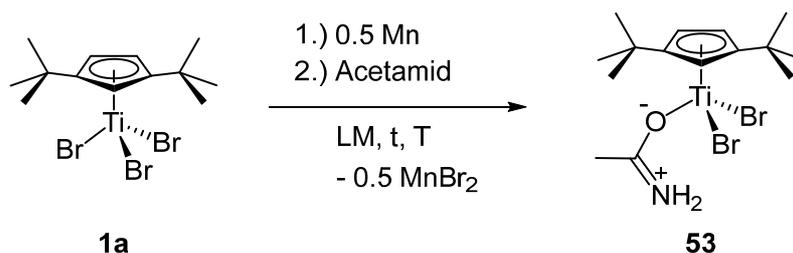
Tabelle 104: Ausgewählte IR-Schwingungsbänder von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b**.

Zuordnung der Schwingungen ^[68, 131, 132]	51a	51b	52a	52b
	Wellenzahlen (Intensität) [cm^{-1} (w. E.)]			
O–C-Valenzschwingung	1621 (s)	1619 (s)	1577 (s)	1573 (s)
symmetrische und asymmetrische N–Me-Deformationsschwingung	1415 (m) ^a	1456 (m) ^a	1402 (m) ^a	1410 (m) ^a
	1394 (m) ^a	1393 (m) ^a	1361 (w) ^a	1364 (w) ^a
N–Me-Valenzschwingung	851 (w)	856 (w)	854 (m)	859 (w)

^a Diese Bande könnte auch einer C–H-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

4.4.3. $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$

Ein weiterer Ti(III)-Carboxamidkomplex konnte aus Cp^*TiBr_3 **1a** durch Reduktion und nachfolgender Umsetzung mit Acetamid hergestellt werden. Für die erfolgreiche Darstellung des Acetamidkomplexes **53** war im Gegensatz zu den vorherig beschriebenen Synthesen eine deutlich höhere Reduktionszeit der Ausgangsverbindung **1a** notwendig. Während die Reaktion mit Cp^*TiBr_3 **1a** erfolgreich verlief, konnte mit Cp^*TiBr_3 **1b** kein Acetamidkomplex nachgewiesen werden. Die Reaktionsgleichung zur Herstellung von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** ist Schema 48 zu entnehmen und die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 105 zusammengefasst.



Schema 48: Darstellung von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53**. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 105 zu entnehmen.

Tabelle 105: Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Cp⁺TiBr₂(acetamid) **53**.

Produkt	LM	t _{Reduktion} [h]	t [h]	T [°C]	Kristallausbeute [%]
53	Toluol/THF	19	24	RT	23

Wurde die Reduktion von Cp⁺TiBr₃ **1a** mit Mangan wie in den anderen Syntheserouten üblich lediglich für eine Stunde durchgeführt, so kann durch anschließendes Versetzen mit Acetamid nicht der angestrebte Umsatz zu Komplex **53** beobachtet werden. Der erhaltene dunkelbraune, ölige Rückstand ließ ¹H-NMR-spektroskopisch nicht die Interpretation der erfolgten Reaktion zu. Nachdem die Reduktionszeit auf ca. einen Tag angepasst wurde, konnte Cp⁺TiBr₂(acetamid) **53** erhalten werden. Die Notwendigkeit der längeren Reduktionszeit könnte bedeuten, dass die gebildete Ti(III)-Spezies gegenüber dem Titan(IV)-Komplex ein geringeres Bestreben aufzeigt, Nebenreaktionen einzugehen. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, kann die Farbe des Reaktionsgemisches im Zuge der Reduktion als Indikator dienen, um die Abschätzung der dominierend ausgebildeten Oxidationsstufe der Titankomplexe (+IV oder +III) zu ermöglichen. Wurde das Folgereagenz nach einer Stunde Reduktionszeit zugegeben, so war die Lösung dunkelrot bis dunkelbraun gefärbt, wobei die Ti(IV)-Komponente überwiegte. Erfolgt die Zugabe von Acetamid nach einer Reduktionszeit von einer Stunde zu dem dunkelrotbraunen Reaktionsgemisch, wird ein stark viskoses dunkelbraunes Öl erhalten, das keine ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung ermöglichte. Bei Verlängerung der Reduktionszeit bis zu einem Tag lag eine dunkelgrüne Lösung vor, in welcher die Ti(III)-Spezies überwiegend ausgebildet und bei Zugabe von Acetamid die erfolgreiche Reaktion zu Komplex **53** ermöglichte. Hierbei wäre von Interesse, ob die Verlängerung der Reduktionszeit auch bei der Herstellung der Carboxamidkomplexe **49-52 a/b** eine Ausbeuteverbesserung zur Folge hätte.

Nach der Zugabe des Folgereagenzes wurde das Reaktionsgemisch für einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile durch Zentrifugieren abgetrennt. Da sich das Produkt als pentanlöslich erwies, konnte dieses aus einer entsprechenden gesättigten Lösung in der Kälte kristallisiert werden. Nach zweimaligem Kristallisieren konnte Cp⁺TiBr₂(acetamid) **53** nach elementaranalytischer Untersuchung mit einer

Kristallausbeute von 23 % analysenrein erhalten werden (Tabelle 106). Eine Fotografie der tief dunkelgrünen Kristalle, die nahezu schwarz erscheinen, kann aus Abbildung 79 entnommen werden. Der Schmelzbereich für Cp^{''}TiBr₂(acetamid) **53** konnte bei einer Temperatur von 96-98 °C beobachtet werden.

Tabelle 106: Elementaranalytische Untersuchung von Komplex **53**.

C ₁₅ H ₂₆ NOTiBr ₂ 53 444.05 g·mol ⁻¹	C [%]	H [%]	N [%]
Theoriewerte	40.57	5.90	3.15
Messwerte	40.41	5.97	3.19

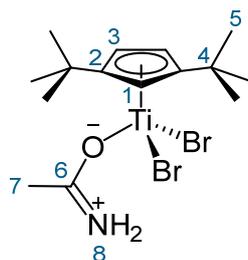


Abbildung 79: Fotografie von Cp^{''}TiBr₂(acetamid) **53** in kristalliner Form.

In Tabelle 107 sind die ¹H-Kernresonanzen von Cp^{''}TiBr₂(acetamid) **53** aufgetragen, wobei die Atomnummerierung aus Schema 49 entnommen werden kann. Für das aromatische Cyclopentadienylgrundgerüst tritt das Proton **H-1** bei 33.77 ppm in der Form eines breiten Signals in Resonanz. Des Weiteren treten die zwei Protonen **H-3** bei 32.73 ppm in Resonanz und zeigen sich ebenfalls durch verbreiterte Signale. Darüber hinaus sind die *tert*-Butylgruppen mit den achtzehn Protonen **H-5** durch ein verbreitertes Signal bei 1.89 ppm zu charakterisieren. Dem Signal bei 24.12 ppm sind die drei Protonen **H-7** der Methylgruppe des Acetamidliganden zuzuordnen.

Tabelle 107: ¹H-Kernresonanzen von Cp^{''}TiBr₂(acetamid) **53** (400 MHz, 294 K, Benzol-*d*₆).

53 , δ _H [ppm]	Mult. (Δ <i>v</i> _{1/2})	Zuordnung
33.77	br (204 Hz)	1H, H-1
32.73	br (192 Hz)	2H, H-3
24.12	br (178 Hz)	3H, H-7
1.89	br (35 Hz)	18H, H-5



Schema 49: Atomnummerierung von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Zuordnung.

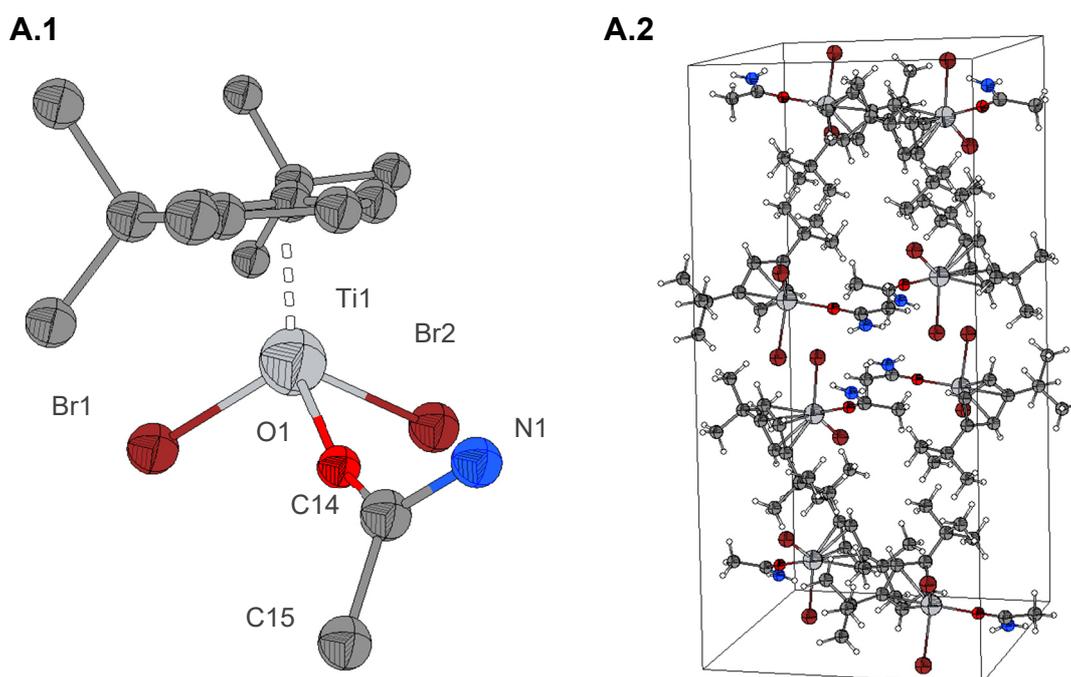


Abbildung 80: Festkörperstruktur von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** (**A.1**) und die Visualisierung der Elementarzelle (**A.2**). Thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildungsteil **A.1** die η^5 -Koordination des Cp^* -Liganden vereinfacht und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Durch Kristallisieren einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte konnten Einkristalle von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** erhalten werden, die zur Messung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der 13-Valenzelektronen-Komplex **53** (Abbildung 80, A.1) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht symmetrieäquivalenten Molekülen je Elementarzelle (Abbildung 80, A.2). In Abbildung 81 ist die Festkörperstruktur des $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** in der Form des Kalottenmodells gezeigt. Abbildungsteil A.3 zeigt die Struktur mit Blick auf die Metall–Halogenido-Bindungen und Abbildungsteil A.4 mit Blick auf den Acetamid- sowie den Cp^* -Liganden. Hierbei wird die geringere sterische Abschirmung

des Metallzentrums gegenüber der bereits vorgestellten Carboxamidkomplexe ersichtlich, was auf die kleinere Molekülgröße des Acetamidliganden zurückzuführen ist.

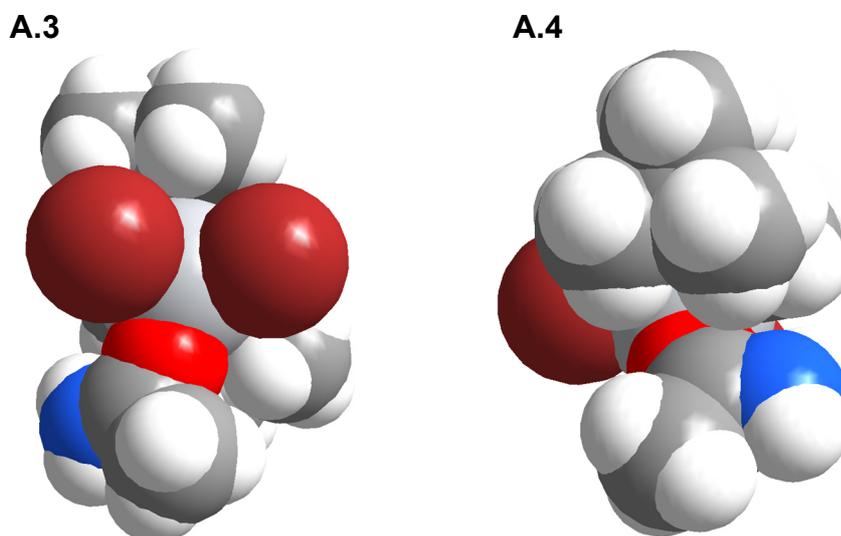


Abbildung 81: Kalottenmodelle von Cp''TiBr₂(acetamid) **53**. **A.3** zeigt den Komplex mit Blick auf die Metall-Halogenido-Bindungen. **A.4** veranschaulicht den Komplex mit Blick auf den Carboxamidliganden sowie den Cp''-Liganden.

Tabelle 108: Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Winkelgrößen [°] von Cp''TiBr₂(acetamid) **53**, die den Daten von Cp''TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** gegenübergestellt wurden. Die Nummerierung von C_{carbonyl} erfolgte für **53** mit C14 (siehe Abbildung 80) und für **50a** mit C1 (siehe Abbildung 63). Für den Vergleich wurde das Konformer von **50a** gewählt, das mit einer Wahrscheinlichkeit von 92 % vorliegt.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]

Bindung	Cp''TiBr ₂ (acetamid) 53	Cp''TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid) 50a
Ti-Cp _{cent}	2.0167	2.0142
Ti-O1	1.9999(18)	2.0001(15)
C _{carbonyl} -O1	1.252(3)	1.273(3)
C _{carbonyl} -N1	1.311(3)	1.314(3)
Ti1-Br1	2.4418(5)	2.4698(4)
Ti1-Br2	2.5735(4)	2.5415(4)

Ausgewählte Winkelgrößen in [°]

Winkel	Cp''TiBr ₂ (acetamid) 53	Cp''TiBr ₂ (<i>N,N</i> -dimethylacetamid) 50a
Cp _{cent} -Ti-O1	120.19	118.05
Ti-O1-C _{carbonyl}	162.40(17)	143.54(14)
O1-C _{carbonyl} -N1	121.7(2)	119.2(2)

In Tabelle 108 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkelgrößen von Cp⁺TiBr₂(acetamid) **53** zusammengefasst, welche den Daten des strukturell ähnlichen Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** gegenübergestellt sind. Die Länge der Titan–Sauerstoff-Bindung beträgt 1.9999(18) Å und ist vergleichsweise zu den Ti(IV)-Komplexen Cp⁺TiBr₂(2,6-*i*Pr₂OPh) **12a** (1.7816(19) Å) oder Cp⁺TiBr₂(TEMPO) **44a** (1.751(2) Å) um ca. 0.22-0.25 Å länger. Des Weiteren beträgt die Länge der Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung 1.252(3) Å und liegt näher an der typischen C–O-Doppelbindung (1.19 Å) als an der charakteristischen C–O-Einfachbindung (1.43 Å).^[2] Zudem beträgt die C14–N1-Bindungslänge 1.311(3) Å und zeigt die gleiche Länge wie die entsprechende Bindung in Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** (1.314(3) Å) auf. Die Länge der C14–N1-Bindung befindet sich zwischen den Werten der N–C-Einfachbindungslänge (1.47 Å) sowie der N–C-Doppelbindungslänge (1.22 Å).^[2] Zusätzlich zeigt sich der sp²-Charakter des Stickstoffatoms durch die 121.7(2)°-Winkelgröße des Sauerstoff–Kohlenstoff–Stickstoff-Winkels. Die Bestimmung der Winkelsumme an N1 war mit den gegebenen Bindungswinkeln nicht möglich. Des Weiteren liegt für Cp⁺TiBr₂(acetamid) **53** analog zu den bisherig beschriebenen Carboxamidkomplexen eine kürzere Titan–Bromido-Bindung mit 2.4418(5) Å und eine längere Ti–Br-Bindung mit 2.5735(4) Å vor. Ein größerer Unterschied zeigt sich zwischen Komplex **53** sowie Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylacetamid) **50a** unter Vergleich der Titan–Sauerstoff–Kohlenstoff-Winkelgröße die für **53** mit 162.40(17)° um ca. 18.86° größer ist als der jeweilige Winkel in **50a** mit 143.54(14)°. Die Sauerstoff–Kohlenstoff–Stickstoff-Winkelgröße beträgt in **53** 121.7(2)° und ist ähnlich zum entsprechenden Winkel in **50a** mit 119.2(2)°.

In Abbildung 82 kann das Ergebnis der X-Band ESR-Messung von Cp⁺TiBr₂(acetamid) **53** gemessen in gefrorener Toluollösung ("*toluene glass*") bei 77 K und einer Frequenz von 9.43 GHz entnommen werden. Die experimentellen Daten scheinen auf den ersten Blick ein isotropes System zu zeigen, für welches $g_x = g_y = g_z$ gelten würde. Die Durchführung einer isotropen Simulation (Abbildung 82 B) widerlegt jedoch das Vorliegen eines isotropen Systems aufgrund der schlechten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Durchführung einer anisotropen Simulation ermöglichte hingegen eine übereinstimmende Näherung an die experimentellen Daten (Abbildung 82 A), welche aufgrund der ähnlichen g -Werte ein schwach ausgeprägtes rhombisches System widerspiegelt. Die mit Hilfe der

anisotropen Simulation ermittelten g -Werte betragen für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** $g_x = 1.93$, $g_y = 1.98$ und $g_z = 1.96$. Obwohl der Acetamidkomplex wie die bisher beschriebenen Carboxamidkomplexe **49-51 a/b** ebenfalls als System mit schwach rhombischem Charakter zu beschreiben ist, sticht dieser aufgrund der sehr ähnlichen g -Werte hervor. In diesem Zusammenhang wären DFT-Kalkulationen zur Ermittlung der Spindichtenverteilung interessant, um den näherungsweise isotropen Charakter dieses Komplexes erklären zu können.

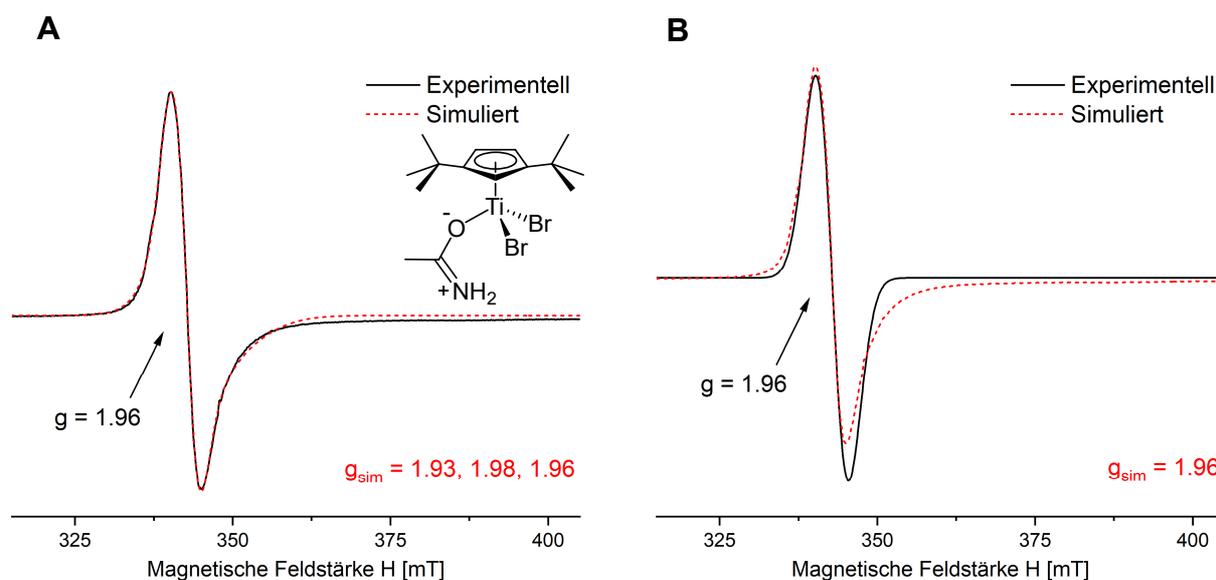


Abbildung 82: ESR-Spektrum von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** gemessen in gefrorener Toluollösung bei 77 K mit Angabe der experimentellen g -Werte g_x , g_y und g_z sowie der durch Simulationen ermittelten g -Werte g_{sim} . Die Simulation in Abbildungsteil **A** wurde anisotrop und in Abbildungsteil **B** isotrop durchgeführt.

Die Bestimmung des effektiven magnetischen Momentes konnte für $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** nicht mittels SQUID-Magnetometrie durchgeführt werden. Die im Zuge der Suszeptibilitätsmessung erhaltenen Werte zeigten zu große Abweichungen zu den theoretisch erwarteten Werten. Darüber hinaus konnte im Zuge der Magnetisierungsmessungen eine Verbindung mit Nullfeldaufspaltung beobachtet werden, was durch eine starke Verunreinigung durch Mangandibromid zu erklären ist. Trotz mehrmaliger Reinigungsversuche gelang nicht die vollständige Entfernung von MnBr_2 , weshalb die Messungen im Zuge dieser hochsensiblen Methode keine repräsentativen Werte erbrachten. Der Grund für die erschwerte Aufreinigung stellte die Pentanlöslichkeit von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** dar, weshalb das ebenso schwach pentanlösliche THF-Addukt des Mangandibromids nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Im Falle der pentanunlöslichen Carboxamidkomplexe **49a**, **49b**, **50a**, **51a**, **51b** und **52a** konnten die MnBr_2 -Verunreinigungen durch Waschen mit Pentan vollständig

abgetrennt werden. Die Komplexe **50b** und **52b** enthielten schwache MnBr_2 -Verunreinigungen, die durch Berücksichtigung von 2.3 % und 2 % durch das Programm *PHI* isotrope g-Werte unterhalb des Landé-Faktors ergaben. Für Acetamidkomplex **53** war eine ausreichende Abtrennung von MnBr_2 aufgrund der gegebenen Pentanlöslichkeit nicht möglich. Trotz mehrmaliger Kristallisationsversuche konnten die Mangansalze nicht restlos entfernt werden, wodurch keine sinnvolle Suszeptibilitätsmessung durch SQUID-Magnetometrie durchgeführt werden konnte. Das effektive magnetische Moment wurde alternativ über die weniger genaue Evans-Methode bestimmt.^[133] Das Ergebnis kann lediglich zur Orientierung herangezogen werden, da durch die vorhandenen Mangansalze immer noch eine Verfälschung der Ergebnisse gegeben ist. Die Ermittlung des effektiven magnetischen Momentes ergab unter Einbeziehen diamagnetischer Korrekturen anhand der *Pascal*-Konstanten einen Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1.62 \mu_{\text{B}}$.^[130]

Aus Abbildung 83 kann das UV-Vis-Spektrum von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** entnommen werden, dessen Absorptionsmaxima mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten in Tabelle 109 zusammengefasst und den Daten von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50a** und Cp^*TiBr_3 **1a** und gegenübergestellt sind.

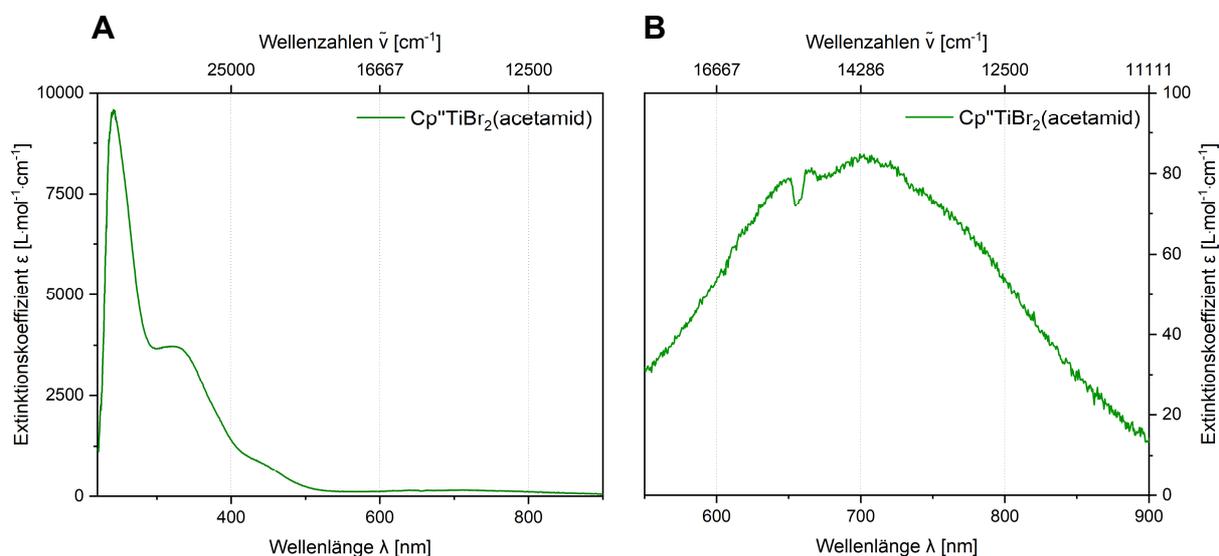


Abbildung 83: UV-Vis-Spektrum von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** gemessen in Pentan. **A:** $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{acetamid})$ **53** (grün), $c = 140 \mu\text{M}$. **B:** Vergrößerung von **53**, $c = 600 \mu\text{M}$. Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}}(\text{d} \rightarrow \text{d})$ (ϵ_{M}) der bei höherer Konzentration gemessenen Lösung: **53:** 702 (85) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Tabelle 109: Auftragung der Absorptionsmaxima λ_{\max} [nm] mit den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_M [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bei angegebener Konzentration in Pentan von $Cp^*TiBr_2(\text{acetamid})$ **53** und Cp^*TiBr_3 **1a** sowie von $Cp^*TiBr_2(N,N\text{-dimethylacetamid})$ **50a** gemessen in Diethylether.

Produkt	53	50a	1a
c [μM]	140	200	200
Übergang	λ_{\max} (ϵ_M) [nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)]		
$\pi \rightarrow \pi^*$	238 (9207)	241 (5889)	238 (8409)
$\pi \rightarrow \pi^*$	251 (8669)	249 (5580)	264 (14030)
CT	296 (3678)	264 (4478)	275 (12190)
CT	334 (3644)	305 (2784)	354 (3909)
CT	444 (815)	429 (739)	450 (2403)
d \rightarrow d	716 (155)	710 (55)	–

Orientiert an den Absorptionsmaxima von Cp^*TMS ($\lambda_{\max} = 240, 258$ nm) wurden die Banden bei 238 und 251 nm den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet. Des Weiteren wurden für $Cp^*TiBr_2(\text{acetamid})$ **53** die Banden bei 296, 334 und 444 nm Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet, die im Vergleich zu dem *N,N*-Dimethylacetamidkomplex **50a** mit 264, 305 und 429 nm bathochrome Verschiebungen um 15-32 nm aufzeigen. Im Vergleich zu Cp^*TiBr_3 **1a**, dessen CT-Übergänge bei 275, 354 und 450 nm ermittelt wurden, zeigen zwei der drei Charge-Transfer-Übergänge von Komplex **53** eine hypsochrome Verschiebung. Die Bande schwacher Intensität bei 716 nm wurde aufgrund des geringen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_M = 155 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) dem paritätsverbotenen d \rightarrow d-Übergang zugeordnet,^[60] der im Vergleich zu $Cp^*TiBr_2(N,N\text{-dimethylacetamid})$ **50a** eine schwache hypsochrome Verschiebung um 8 nm aufzeigt.

In Tabelle 110 sind die IR-Schwingungsbanden von $Cp^*TiBr_2(\text{acetamid})$ **53** zusammengefasst und die Zuordnung der Schwingungsbanden des literaturbekannten $Cd(N\text{-methylacetamid})$ gezeigt.^[132] Für $Cp^*TiBr_2(\text{acetamid})$ **53** konnten bei 3378, 3315, 3252 und 3204 cm^{-1} Banden mittlerer Intensität beobachtet werden, die den charakteristischen N–H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.^[68] Des Weiteren konnte eine sehr intensive Bande bei 1646 cm^{-1} beobachtet werden, die der NH_2 -Deformationsschwingung zugeordnet werden konnte.^[68] Darüber hinaus konnte eine intensive Bande bei 1587 cm^{-1} ermittelt werden, die als N–H-Deformationsschwingung charakterisiert werden konnte, aber auch analog zu

den bisher diskutierten Ti(III)-Carboxamidkomplexen als C–O-Valenzschwingung interpretiert werden könnte.^[131]

Tabelle 110: Ausgewählte IR-Schwingungsbanden von Cp^{''}TiBr₂(acetamid) **53** und dem literaturbekannten Cd(*N*-methylacetamid)Cl₂.^[132]

Zuordnung der Schwingungen ^[68, 131, 132]	53 Cd(<i>N</i> -methylacetamid)Cl ₂ ^[132]	
	Wellenzahlen (Intensität) [cm ⁻¹ (w. E.)]	
N–H-Valenzschwingung 3550-3350 cm ⁻¹	3378 (m) 3315 (m) 3252 (m) 3204 (m)	3400 (vs)
NH ₂ -Deformationschwingung primäre Amine 1652-1620 cm ⁻¹ (m)	1646 (vs)	–
N–H-Deformationsschwingung primäre und sekundäre Amine 1650-1550 cm ⁻¹ (m)	1587 (s) ^a	1650 (vs) 1555 (vs)

^a Diese Bande könnte auch einer C–O-Valenzschwingung zugeordnet werden.

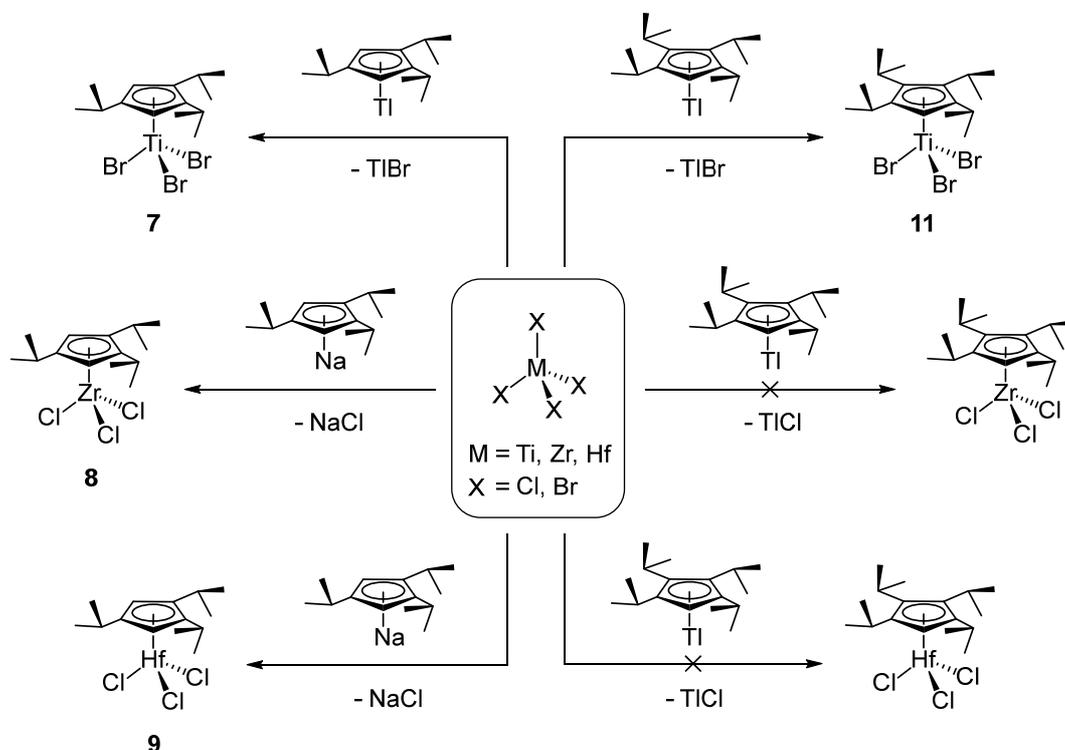
5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Ausgangskomplexe mit *tert*-Butylcyclopentadienylliganden und Isopropylcyclopentadienylkomplexe der vierten Nebengruppe

Die Ausgangskomplexe CpⁿTiBr₃ **1a** und Cp^mTiBr₃ **1b** konnten aufbauend auf eigenen Arbeiten reproduziert und die literaturbekannten Komplexe CpⁿTiCl₃ **1c**, CpⁿZrCl₃ **2** und CpⁿHfCl₃ **3** erfolgreich synthetisiert werden. Zusätzlich konnte eine Synthese zur Darstellung von CpⁿTiBr₃ **5** entwickelt werden. Die ergänzende Charakterisierung dieser Komplexe erfolgte ausgiebig durch UV-Vis-Spektroskopie und IR-Spektroskopie. Neben den in der Literatur wenig bekannten UV-Vis-spektroskopischen Eigenschaften von Cyclopentadienylkomplexen erlaubten die Untersuchungen die Formulierung einiger wichtiger Trends. Mit zunehmender Anzahl der Alkylgruppen des Cp-Grundgerüsts können für Komplexe mit gleichem Metallzentrum bathochrome Verschiebungen beobachtet werden, die sich besonders bei den Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen bemerkbar machen. Bei Komplexen mit gleichen Alkylcyclopentadienylliganden sowie unterschiedlichen Metallzentren gleicher Nebengruppe zeigten sich mit steigender Hauptquantenzahl der Übergangsmetalle gemäß 3d > 4d > 5d neben hypochromen Verschiebungen aller Banden ebenso hypsochrome Effekte, welche den größten Einfluss für die Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge zeigten. Die anhand dieser Ausgangsverbindungen festgelegten UV-Vis-spektroskopischen Trends konnten für nahezu alle Komplexe der vorliegenden Arbeit beobachtet werden.

Isopropylcyclopentadienylkomplexe der vierten Nebengruppe konnten mit dem Triisopropylcyclopentadienylliganden in Form von ³CpTiBr₃ **7** mit niedrigen Ausbeuten sowie in Form von ³CpZrCl₃ **8** und ³CpHfCl₃ **9** mit mäßigen Ausbeuten hergestellt werden (Schema 50). Die Herstellung eines Halbsandwichkomplexes gelang erstmalig unter Verwendung des Tetraisopropylcyclopentadienylliganden in Form des ⁴CpTiBr₃ **11** durch den Einsatz von Ti⁴Cp **10** mit niedrigen Ausbeuten. Eine Methode zur erfolgreichen Synthese von ⁴CpZrCl₃ sowie ⁴CpHfCl₃ konnte in diesem Zusammenhang nicht ermittelt werden (Schema 50). In Bezug auf die vierte Nebengruppe konnte gezeigt werden, dass Isopropylcyclopentadienylkomplexe nur mit niedriger Ausbeute sowie schlechter Atomökonomie erhalten werden konnten. Demnach sind die Isopropylcyclopentadienylkomplexe mittels der angewandten

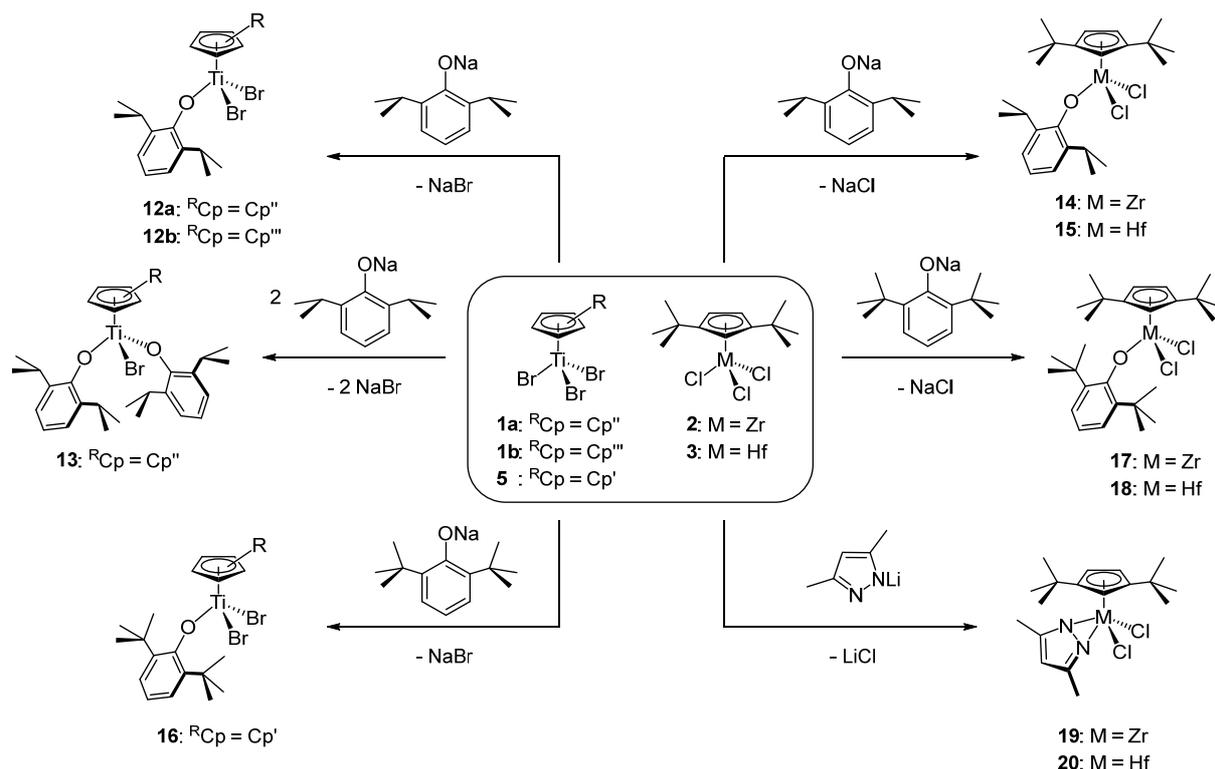
Synthesen nur mit hohem Aufwand zugänglich. Die Ergebnisse der ausführlichen UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Isopropylcyclopentadienylkomplexe stimmten mit den ermittelten Trends der *tert*-Butylcyclopentadienylkomplexe überein und stützten diese weitergehend.



Schema 50: Isopropylcyclopentadienylkomplexe der vierten Nebengruppe.

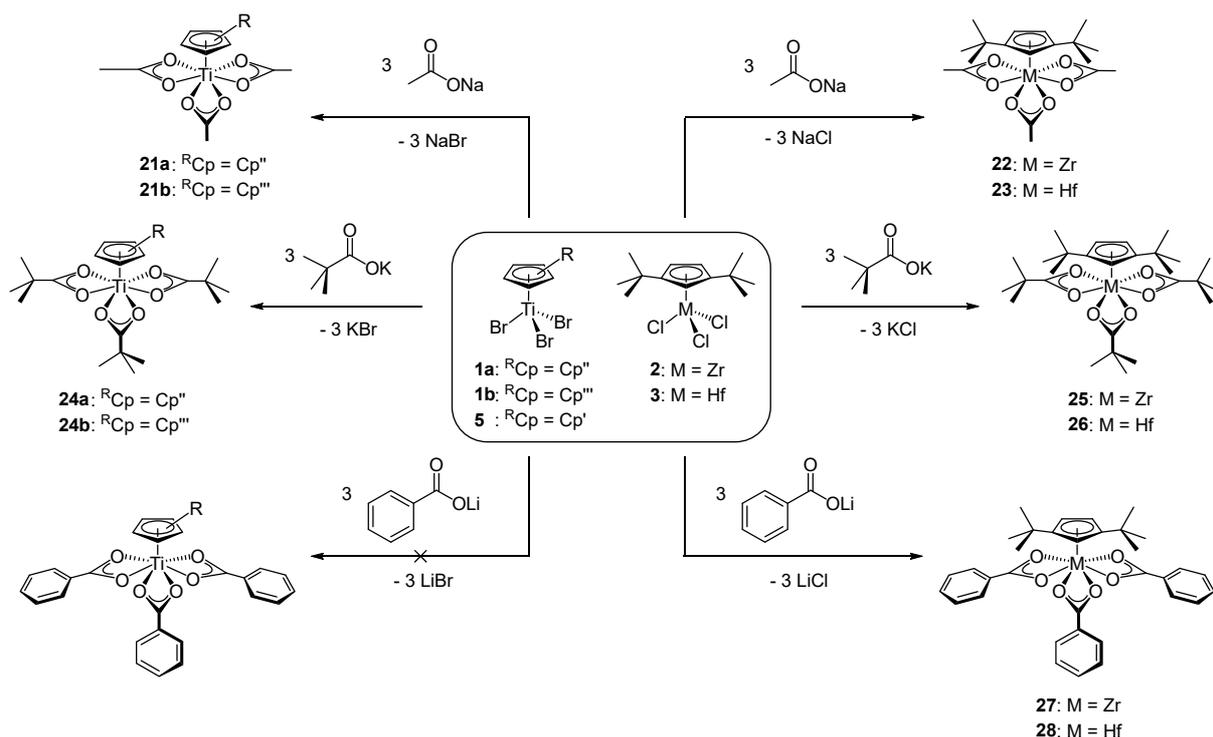
5.2. Substitutionen mit monodentaten und bidentaten Liganden

Die Einführung von monodentaten Liganden, die mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ausgestattet sind, kann ausgehend von Cp^*TiBr_3 **1a**, Cp^*TiBr_3 **1b**, Cp^*ZrCl_3 **2**, Cp^*HfCl_3 **3** sowie Cp^*TiBr_3 **5** erfolgen (Schema 51). Die einfache Substitution eines Halogenidoliganden durch 2,6-Diisopropylphenol konnte zur Herstellung der Cp^* -Komplexe **12a**, **14** und **15** sowie dem Cp^* -Titaniumkomplex **12b** in hohen Ausbeuten erfolgreich durchgeführt werden. Die zweifache Einführung des Phenolderivates konnte gezielt zur Herstellung von $Cp^*TiBr(2,6-iPr_2OPh)_2$ **13** durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erreicht werden. Eine strukturelle Aufklärung konnte für alle vier Cp^* -Isopropylphenolatokomplexe durchgeführt werden.



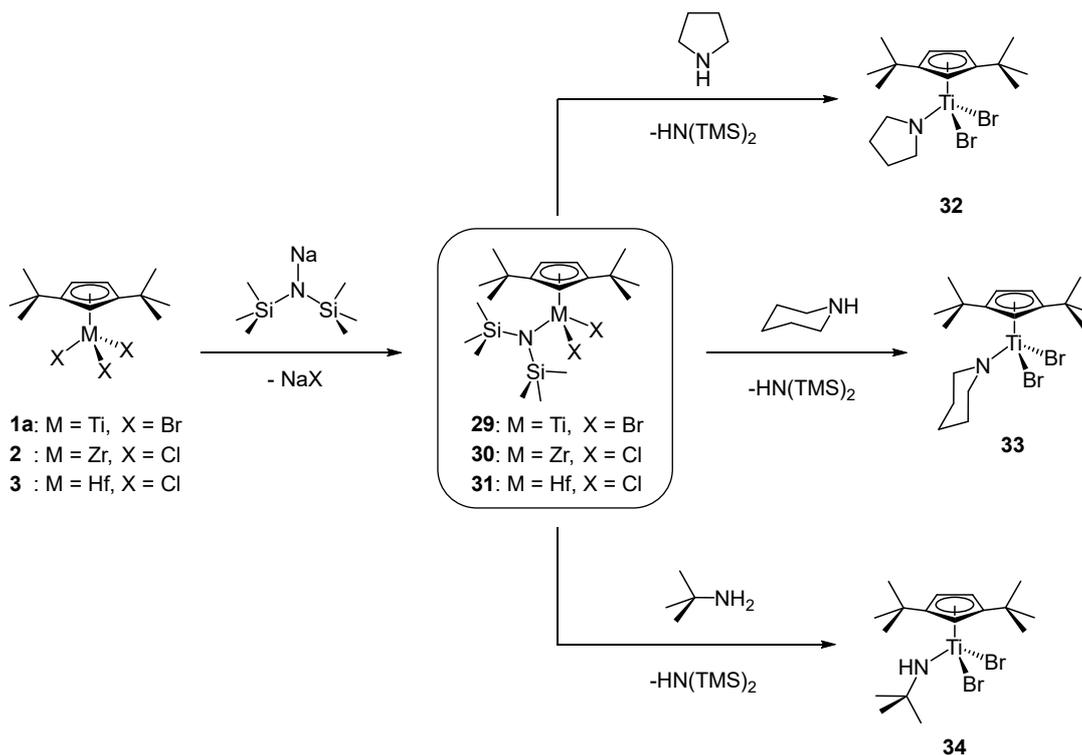
Schema 51: Phenolatokomplexe mit Titan-, Zirkonium und Hafniumzentrum sowie Zirkonium- und Hafniumkomplexe mit dem 3,5-Dimethylpyrazolidoliganden.

Die Einführung des 2,6-Di-*tert*-butylphenolats war in Bezug auf die Cp'' -Komplexe nur zur Darstellung des Zirkoniumkomplexes **17** und Hafniumkomplexes **18** möglich (Schema 51). Zur Herstellung eines Titankomplexes war die Substitution eines Halogenidoliganden durch 2,6-Di-*tert*-butylphenolat nur ausgehend von $Cp'TiBr_3$ **5** zur Synthese von Komplex **16** möglich, der mit dem weniger sperrigen Mono-*tert*-butylcyclopentadienylliganden koordiniert. Hierdurch konnte eine Reaktivitätsgrenze in Bezug auf Cp'' -Titankomplexe ermittelt werden. Röntgenstrukturanalysen konnten für die Komplexe **17** und **18** durchgeführt werden. In Analogie zu dem aus eigenen Arbeiten bekannten $Cp''TiBr_2(3,5-Me_2C_3HN_2)$ gelang die Einführung des 3,5-Dimethylpyrazolidoliganden als *N*-Nukleophil zur Herstellung des Zirkoniumkomplexes **19** und des Hafniumkomplexes **20** (Schema 51).



Schema 52: Acetato-, Pivalato- und Benzoatokomplexe mit Titan-, Zirkonium und Hafniumzentrum.

Die Kontrolleexperimente zur Reaktivitätsuntersuchung bidentater Liganden ermöglichten durch den Einsatz von drei Äquivalenten Natriumacetat die Herstellung der Cp'' -Komplexe **21a**, **22** und **23** sowie des Cp''' -Komplexes **21b** (Schema 52). Die Pivalatokomplexe $Cp''Ti(OPiv)_3$ **24a**, $Cp'''Ti(OPiv)_3$ **24b** und $Cp''Hf(OPiv)_3$ **26** konnten ebenfalls erfolgreich hergestellt und $Cp''Zr(OPiv)_3$ **25** reproduziert werden. Für die Cp'' -Acetato- und Cp'' -Pivalatokomplexe konnte die höchste Ausbeute mit dem Übergangsmetall Zirkonium (**22** und **25**), gefolgt von Hafnium (**23** und **26**) und Titan (**21a** und **24a**) erhalten werden. Die Substitution mit Benzoatoliganden war zur Herstellung von $Cp''Zr(OBz)_3$ **27** sowie $Cp''Hf(OBz)_3$ **28** erfolgreich. Die Synthese eines entsprechenden $Cp'Ti$ - beziehungsweise $Cp''Ti$ -Komplexes gelang hierbei nicht. Für die Acetato-, Pivalato- und Benzoatokomplexe war die Festlegung eines Trends im Zuge der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen nicht möglich. Dies ist den starken hypsochromen Bandenverschiebungen geschuldet, welche maßgebliche Überlagerungen zur Folge haben und eine zuverlässige graphische Approximation durch Gauß-Verteilungen erschwerte. An dieser Stelle wäre die Anfertigung von DFT-Kalkulationen interessant, um die Absorptionsmaxima mit Gewissheit ermitteln und vergleichen zu können.

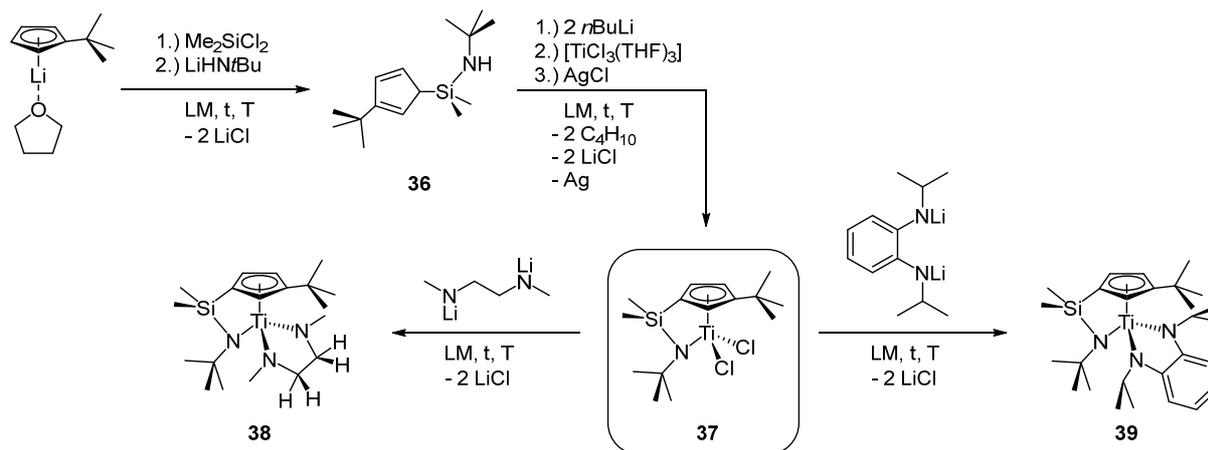


Schema 53: Bis(trimethylsilyl)komplexe mit Titan-, Zirconium- und Hafniumzentrum sowie Folgereaktionen ausgehend von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29**.

Eine Alternative zur Etablierung von bidentaten Liganden sollte durch Säure-Base-Reaktionen ausgehend von Bis(trimethylsilyl)amidokomplexen untersucht werden. Aufbauend auf dem aus eigenen Arbeiten bekannten $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** wurden analog $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **30** sowie $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **31** hergestellt (Schema 53). Säure-Base-Reaktionen konnten ausgehend von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** erfolgreich durchgeführt werden, wohingegen **30** und **31** unverändert aus den Reaktionen hervorgingen. Unter Zugabe von Pyrrolidin, Piperidin oder *tert*-Butylamin konnten die Cp^* Titankomplexe **32**, **33** und **34** hergestellt werden, was die Durchführbarkeit von Folgereaktionen ausgehend von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** zur Einführung von monodentaten Liganden bestätigte. Die Umsetzung von Komplex **29** mit Phthalimid oder 8-Hydroxychinolin ermöglichte nicht die angestrebte Etablierung dieser bidentaten Liganden.

Da ausgehend von den Ausgangskomplexen **1a**, **1b**, **2**, **3** und **5** ebenfalls keine weiteren bidentaten Liganden ermittelt werden konnten, die im Zuge einer Salzmetathese in das entsprechende Komplexsystem hätten substituiert werden können, musste die Reaktivität der Komplexe angepasst werden. Eine höherer Reaktivität konnte durch die Modifikation des selbst konzipierten "constrained geometry complex" *ansa*- $\text{Cp}'(\text{Me}_2\text{Si}t\text{BuN-}\kappa\text{N})\text{TiCl}_2$ **37** erreicht werden, der entgegen

des Komplextyps R^iCpMX_3 die Einführung weiterer bidentater Liganden ermöglichte. Neben dem weniger sperrigen Dilithium-*N,N'*-dimethylethylendiamid konnten das sterisch anspruchsvollere Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid durch Salzmetathese mit hohen Ausbeuten eingeführt werden (Schema 54), wobei eine umfangreiche Charakterisierung von Komplex **39** durch Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.



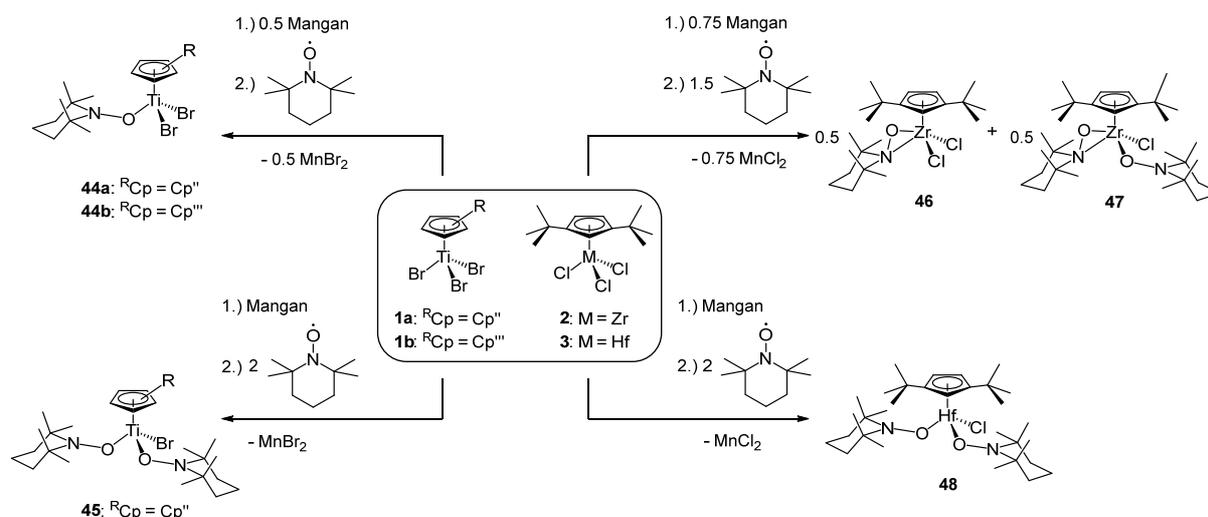
Schema 54: Herstellung des CGCs **37** und Folgereaktionen mit bidentaten Liganden.

5.3. Reduktionen und Folgereaktionen zu Komplexen in der Oxidationsstufe +IV und +III

Die Reduktion von Cp^*TiBr_3 **1a** lieferte als Hauptprodukt die paramagnetische Ti(III)-Spezies $[Cp^*TiBr(\mu-Br)]_2$ **40a** sowie in geringfügigen Mengen den diamagnetischen Ti(IV)-Komplex $[(Cp^*TiBr_2)_2(\mu-O)]$ **41a**. Kontrollexperimente bestätigten die Vermutung, dass der Ursprung des oxo-Komplexes in unvermeidbaren Hydroxidkontaminationen des Reduktionsmittels lag. Die optimalen Reaktionsbedingungen zur Durchführung von Folgereaktionen, die *in situ* ausgehend von $[Cp^*TiBr(\mu-Br)]_2$ **40a** erfolgten, konnten durch die Synthesen der TEMPO-Komplexe **44a**, **44b** und **45** ermittelt werden (Schema 55).

Im Falle der Cp^* -Komplexe kann durch die Wahl der Reaktionstemperatur gezielt beeinflusst werden, ob das TEMPO-Radikal einfach oder zweifach eingeführt wird. Die Nitroxylgruppe geht im Falle der Titankomplexe ausschließlich η^1 -Koordinationen ein, wie röntgenkristallographisch gezeigt werden konnte. Durch quantitative ESR-Experimente konnte bei Raumtemperatur eine homolytische

Ti–O-Bindungsdissoziation für $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a** von 2 ‰, für $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** von 7 ‰ und für $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** von 3 ‰ ermittelt werden. Die größere Dissoziationstendenz in Komplex **45** wird auf die konkurrierende Koordination der zwei TEMPO-Liganden zurückgeführt, wobei in Analogie zum Trans-Einfluss eine Bindungsschwächung vorliegt. Hierbei wird je Komplex von nur einer Titan–Sauerstoff-Bindungsspaltung ausgegangen, da eine zweifache Ti–O-Bindungsdissoziation unter Ausbildung eines Ti(II)-Komplexes unwahrscheinlich ist.

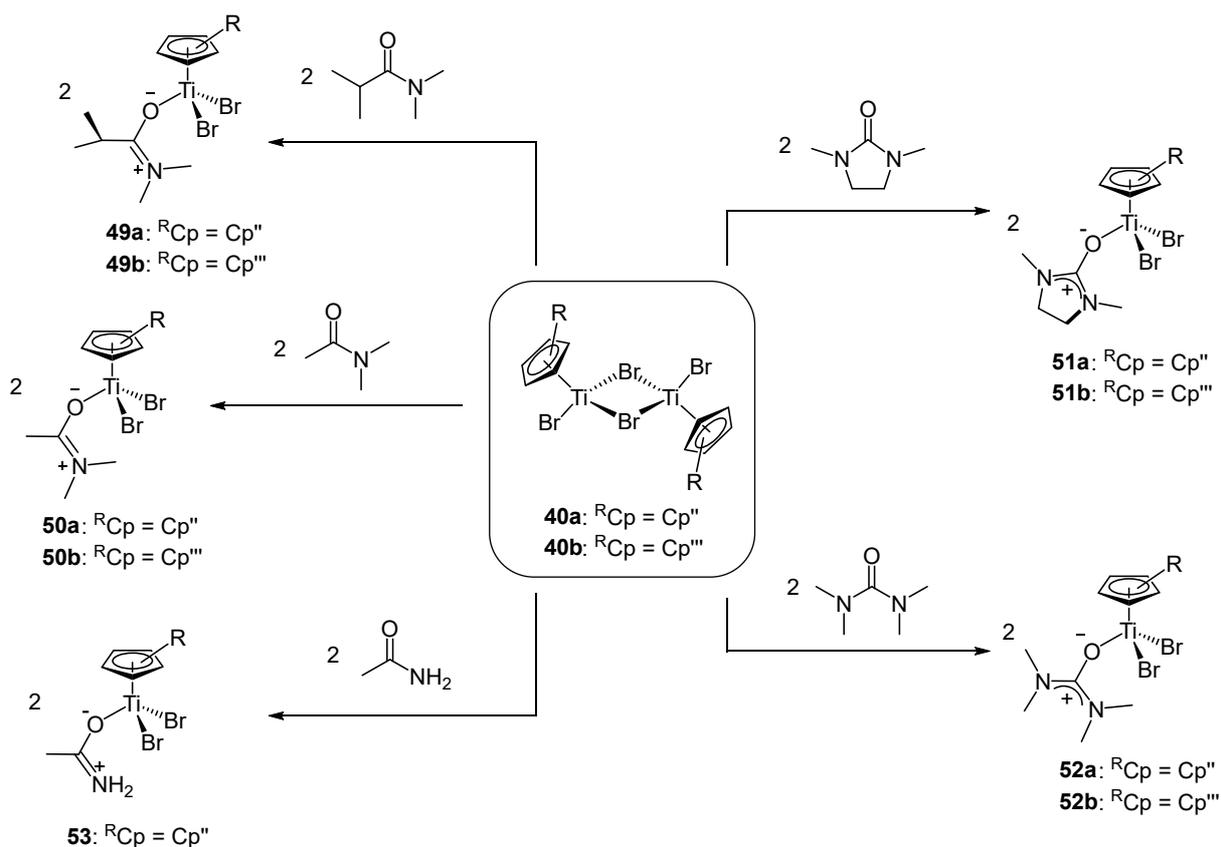


Schema 55: Umsetzungen mit dem TEMPO-Radikal *in situ* ausgehend von reduzierten Titan-, Zirkonium- und Hafniumkomplexen.

Die analoge Reaktionsführung ausgehend von **2** und **3** führt bei Raumtemperatur zur Herstellung der Komplexe $\text{Cp}''\text{ZrCl}_2(\text{TEMPO})$ **46**, $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** sowie $\text{Cp}''\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** (Schema 55), welche ebenfalls röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten. In Bezug auf die Nitroxylgruppe wird ausschließlich in den Zirkoniumkomplexen eine η^2 -Koordination ausgebildet, wobei dies in $\text{Cp}''\text{ZrCl}(\text{TEMPO})_2$ **47** nur auf einen der beiden TEMPO-Liganden zutrifft. In $\text{Cp}''\text{HfCl}(\text{TEMPO})_2$ **48** sind beide TEMPO-Liganden über eine η^1 -Koordination gebunden.

Folgereaktionen ausgehend von $[\text{R}_{\text{Cp}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})_2]_2$ zu weiteren Ti(III)-Komplexen konnten durch Zugabe von Carbonsäureamiden realisiert werden. Nachdem $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$ **1a** beziehungsweise $\text{Cp}'''\text{TiBr}_3$ **1b** für mindestens eine Stunde mit Mangan reduziert wurde, können die in Schema 56 gezeigten Komplexe **49-52 a/b** *in situ* unter Zugabe von *N,N*-Dimethylisobutyramid, *N,N*-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff

oder 1,3-Dimethylimidazolidinon synthetisiert werden. Anhand der Festkörperstrukturen konnte gezeigt werden, dass die Carbonsäureamide unter Koordination eine zwitterionische Struktur ausbilden. Für die Darstellung des Acetamidkomplexes **53** ist vorbereitend eine längere Reduktionszeit notwendig, wobei eine erfolgreiche Synthese nur ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **40a** möglich war. Diese Folgereaktionen ließen sich nicht auf entsprechende Zirconium- oder Hafniumkomplexe übertragen.



Schema 56: Darstellung der Ti(III)-Carboxamidkomplexe.

ESR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichten die Beschreibung der paramagnetischen Ti(III)-Carboxamidkomplexe als $S = 1/2$ -Systeme mit schwach ausgeprägtem rhombischem Charakter. Die g -Werte (1.76-1.99) lagen entsprechend der Erwartung unterhalb des klassischen *Landé*-Faktors des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$), wobei ein Wert der schwach ausgeprägten zweiten Spezies von Komplex **50b** ($g = 2.00$) mit diesem nahezu übereinstimmte. Zwei mögliche Spindichtenverteilungen des ungepaarten Elektrons konnten für die beiden *N,N*-Dimethylacetamidkomplexe **50a** und **50b** sowie für die beiden 1,3-Dimethylimidazolidinonkomplexe **51a** und **51b** ermittelt werden. Da innerhalb von Komplex **50a** durch Röntgenstrukturanalyse für den *N,N*-Dimethylacetamidliganden

zwei mögliche Konformere mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 92 % und 8 % ermittelt werden konnten, wird die Ursache der zwei vorhandenen Spezies in der Ligandenfehlordnung vermutet. Interessant wäre in diesem Zusammenhang der Erhalt einer Röntgenstrukturanalyse von Komplex **52b**, weil hier die Ausbildung der zweiten Spezies durch die Simulation des ESR-Spektrums mit einer Wahrscheinlichkeit von 28 % deutlich stärker ausgeprägt ist. Im Zusammenhang mit den vorliegenden Daten der Festkörperstrukturen von **50a** und **51a** könnten DFT-Kalkulationen durchgeführt werden, um die Ausbildung zwei verschiedener Spindichtenverteilungen innerhalb der elementaranalytisch nachgewiesenen Reinsubstanzen aufzuklären. Die Suszeptibilitätsmessungen der Ti(III)-Carboxamidkomplexe ergaben nach der Korrektur des Einflusses des temperaturunabhängigen Paramagnetismus mit Ausnahme der Komplexe **50b** und **52b** effektive magnetische Momente im Bereich von 1.55-1.70 μ_B .

Weiterführende Titan(III)-Komplexe mit bidentaten Liganden könnten interessante Ausgangsverbindungen für magnetische Messungen liefern, weshalb diese weitergehend untersucht werden sollten. Alternativ könnten die Untersuchungen auf dem Gebiet der CGCs ausgeweitet werden, deren Synthesen gewöhnlich in hohen Ausbeuten möglich sind und die Reaktivität vielfältig ist. Redoxaktive Liganden (non-innocent ligands) wie α -Diketone, α -Dithiolene, oder auch α -Diimine,^[134] könnten zur Herstellung von Komplexen mit herausstechenden magnetischen und optischen Eigenschaften dienen. Deren UV-Vis-spektroskopische Untersuchung könnte neue Erkenntnisse über die bislang wenig erforschten optischen Eigenschaften von Cyclopentadienylkomplexen liefern. Die Ermittlung von Folgereagenzien für Zirconium(III)- und Hafnium(III)-Komplexe, über welche bislang wenig Informationen in der Literatur gegeben sind, wären ebenfalls erstrebenswert im Hinblick auf magnetische Messungen. Da auch literaturbekannte CGCs mit dem Übergangsmetall Zirconium existieren, könnte ein entsprechender Komplex synthetisiert und seine Reaktivität in der Oxidationsstufe +III untersucht werden. Im Hinblick auf Folgereaktionen zu Komplexen mit redoxaktiven Liganden bietet das Zirconium(III)-Zentrum im Vergleich zum Ti(III)-Ion eine größere Koordinationssphäre, in der auch Liganden größerer Dimension koordinieren könnten.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Anmerkungen zu den praktischen Durchführungen

Alle experimentellen Durchführungen erfolgten unter Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit durch Arbeiten unter Inertgasatmosphäre. Dies wurde mithilfe der Standard Schlenktechnik oder durch Arbeiten in einer Glovebox des Typs *GS Mega* von *Glovebox Systemtechnik* realisiert. In beiden Fällen wurde Argon (*ALPHAGAZ™ 1 Ar*) der Firma *AirLiquide* verwendet. Die Regeneration der Gasatmosphäre innerhalb der Glovebox erfolgte, sobald der Sauerstoffwert nahezu 3 ppm betrug. Das Stickstoff-/Wasserstoffgemisch, das als Regenerationsgas im Zuge eines voreingestellten Regenerationsprogrammes in den jeweiligen vorgeheizten Reaktor der Gasreinigungsanlage eingeleitet wird, entstammt der Firma *AirLiquide* und wird unter der Bezeichnung *ARCAL F5* geführt. Der Wasserwert innerhalb der Gloveboxatmosphäre betrug während der synthetischen Durchführungen nie mehr als 0.1-0.2 ppm.

Die Glasgeräte wurden entweder vor Gebrauch unter Verwendung der Schlenktechnik ausgeheizt und darauffolgend mit Inertgas geflutet oder im Zuge des Einschleuseprozesses in die Glovebox durch langfristiges Sekurieren (3·10 min evakuieren, zwischenzeitlich mit Argon fluten) restlos von Luft- und Wasserrückständen befreit.

Die verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Fisher Scientific*, *Merck*, *Strem Chemicals Inc.* oder *abcr* bezogen und ohne weitere Aufreinigungen eingesetzt, sofern nicht anders angegeben. Die bereits im Arbeitskreis vorrätigen Chemikalien wurden vor Gebrauch nach Bedarf aufgereinigt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannter Literatur^[135] über einem geeigneten Trocknungsmittel für einen definierten Zeitraum destilliert, wie folgend angegeben:

- Pentan (12 h, P₂O₅ SICAPENT® mit Indikator)
- Toluol (12 h, P₂O₅ SICAPENT® mit Indikator)
- THF (20 h, Kalium)
- Diethylether (20 h, Na/K-Legierung).

Die getrockneten Lösungsmittel wurden unter Stickstoffatmosphäre in Duranflaschen mit integriertem Hahn gelagert. Falls diese Lösungsmittel in die Glovebox eingeschleust wurden, erfolgte zuvor ein gründliches Austauschen der Stickstoffatmosphäre gegen Argon, um unerwartete Nebenreaktionen zwischen reaktiven Komponenten und Stickstoff innerhalb der Glovebox zu vermeiden. Sämtliche oxidations- sowie hydrolyselabilen Substanzen wurden innerhalb der Glovebox gelagert. Das zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung benötigte Benzol-*d*₆ wurde vor Gebrauch für mindestens sieben Tage unter Argonatmosphäre über einer Na/K-Legierung bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde Benzol-*d*₆ durch Evakuieren des Vorratsgefäßes in ein zwischengeschaltetes stickstoffgekühltes

Auffanggefäß transferiert. Die Reaktionsansätze wurden mit Ausnahme der Ligandsynthesen innerhalb der Glovebox vorbereitet, wobei aufgrund des stetig schwankenden Partialdruckes neben dem Wägefehler zusätzliche Einwaage Ungenauigkeiten zu berücksichtigen sind (Messbereich Waage: 0.001 g). Sowohl die Aufarbeitungsschritte als auch die Kristallisationen wurden allesamt innerhalb der Glovebox durchgeführt, wobei Kristallisationen in der Kälte aufgrund eines integrierten Kühlschranks (Temperatur: -30 °C) möglich waren.

6.2. Analysemethoden und gerätespezifische Daten

6.2.1. Elektronenabsorptionsspektroskopie (UV-Vis-NIR)

6.2.1.1. UV-Vis Aufnahmen von Lösungen

Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren erfolgte mit einem *AvaSpec-2048L* (*AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS*), das einen Messbereich von 200-1100 nm abdeckte und mit einer Deuterium-Halogen Lampe (*AvaLight-DHc*) von *Avantes* ausgestattet war. Die Aufnahme der Spektren wurde mit der Software *AvaSoft* (Version: *8.5 Demo*) gesteuert und überwacht. Die luftempfindlichen Substanzen wurden zunächst unter Argonatmosphäre in Pentan ("*UV-cutoff*": $\lambda_c = 210$ nm)^[69] oder Diethylether ("*UV-cutoff*": $\lambda_c = 218$ nm)^[69] gelöst und in eine *Hellma* Küvette ("*QS High Precision Cell Cuvette, light path*": 10·4 mm) gefüllt, deren Schraubkappe mit einem innenliegendem Septum ausgestattet war. Um den Ausschluss von Luftsauerstoff sowie -feuchtigkeit zu gewährleisten, wurde die Schraubkappe zusätzlich mit *Parafilm* umhüllt, da die Messapparatur nicht unter Schutzgasatmosphäre betrieben werden konnte. Die Ermittlung der Absorptionsmaxima erfolgte mithilfe des Programms *MagicPlot Student* (Version: 2.5.1), das anhand graphischer Approximationen mit Gauß-Verteilungen eine Näherung an die gegebenen Messwerte durchführte.

6.2.1.2. UV-Vis-NIR Aufnahmen von Festkörpern

Die Festkörper UV-Vis-NIR Aufnahmen wurden mit einem *Cary 5000 UV-Vis-NIR* Spektrophotometer von *Varian* durchgeführt, das mit einem *Praying Mantis* Zubehör ausgestattet war. Die Messungen von 200-2000 nm erfolgten mit einer Scanrate von 180 nm·min⁻¹ und wurden mit fein geriebenem KBr durchgeführt, das als reflektierendes Hintergrundmaterial diente. In den Spektren sind Artefakte erkennbar, die bei 800 nm dem Detektorwechsel und bei 350 nm dem Lichtquellenwechsel geschuldet sind. Diese geringfügigen Verschiebungen wurden zum Erhalt der Wahrhaftigkeit nicht korrigiert. Alle erhaltenen Daten wurden mithilfe der Kubelka-Munk Theorie^[136] nachträglich ausgewertet.

6.2.2. Elektronenspinresonanz (ESR)

Die ESR-Spektren wurden an einem *Elexsys E580* Spektrometer kombiniert mit einem *Standard Resonator ER 4102ST* von *Bruker* aufgenommen. Alle bei 77 K durchgeführten Messungen erfolgten in gefrorener Toluollösung ("*toluene glass*") ($c = 400 \mu\text{mol}$), wobei ein Quarzglasröhrchen als Probengefäß diente, das in einen stickstoffgekühlten *finger dewar* platziert wurde. Die Messungen bei Raumtemperatur wurden in einer Flachzelle durchgeführt, deren Orientierung für jede Messung gleich eingestellt wurde, sodass diese orthogonal zum Magnetfeld ausgerichtet war. Die Simulationen, die zur Anpassung der experimentellen Daten und somit zur Bestimmung der g-Werte beitrugen, erfolgten unter Verwendung des Programms *EasySpin* (Version 5.2.28).

6.2.3. Elementaranalyse (CHNS)

Alle Elementaranalysen wurden innerhalb der Analytikabteilung des Fachbereiches der Organischen Chemie an einem *vario MICRO Cube* der *Elementaranalysetechnik/Hanau* durchgeführt. Vorbereitend wurden alle empfindlichen Substanzen unter Argonatmosphäre in vorgewogene Zinnkapseln gefüllt und diese dicht verschlossen.

6.2.4. Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an einem *Hewlett Packard HP 5890 Series* Gaschromatographen. Die Ansteuerung des Gaschromatographen sowie die Einstellung und Überwachung der Messungen erfolgte mittels der Software *Chemstation* (Version: A.05.02 [273]). Hierbei wurde zur Trennung eine *OPTIMA-1* Säule verwendet (temperaturstabil bis 340 °C), die aus 100 % Polydimethylsiloxan besteht. Bei Injektion der Probe betrug die Injektortemperatur 90 °C, wobei die Säule mit einer Heizrate von 7 °C·min⁻¹ auf insgesamt 280 °C (Detektortemperatur) erhöht wurde. Die Säulenlänge betrug 50 m mit einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Filmdicke von 0.5 μm .

6.2.5. Infrarotspektroskopie (IR)

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte an einem *FT/IR-6100* der Firma *JASCO*, wobei standardmäßig ein Messbereich von 400-4000 cm⁻¹ gewählt wurde. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre vorbereitet und das Presswerkzeug mit der pulvrigen Probe anschließend in einem mit Argon gefüllten Latexhandschuh zur Presse getragen. Nachdem die Probe für fünf Minuten unter vermindertem Druck mit ca. zehn Tonnen gepresst wurde, erfolgte die Messung des Presslings bei Raumtemperatur. Die Referenzmessung erfolgte anhand der Umgebungsluft. Das verwendete Kaliumbromid wurde zuvor für mehrere Tage bei ca. 150 °C getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre in der Glovebox gelagert.

6.2.6. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an *Puls-FT-NMR* Spektrometern der Firma *Bruker* mit den Spezifikationen *Avance III* (400 MHz) und *Avance I* (600 MHz). Bis auf wenige Ausnahmen erfolgten die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren bei 400 MHz und die Aufnahme der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren bei 101 MHz. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt anhand der δ -Skala in ppm, wobei die Kopplungskonstante J in Hertz (Hz) angegeben wird. Als Referenz diente hierfür Benzol- d_6 , wobei die Signale der Restprotonen beziehungsweise der natürlich vorkommenden ^{13}C -Atome als interner Standard herangezogen wurden (^1H : $\delta_H = 7.16$ ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: $\delta_C = 128.06$ ppm). Sämtliche Proben wurden innerhalb der Glovebox unter Argonatmosphäre in "Young tubes" eingefüllt und anschließend in deuteriertem Solvenz gelöst. Die beobachteten Multiplizitäten wurden mit den folgenden Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), sept (Septett), m (Multiplett), br (breites Signal ohne erkennbare Aufspaltung). Für breite Signale, welche durch den paramagnetischen Charakter einer Substanz verursacht wurden, erfolgt die zusätzliche Angabe der Halbwertsbreiten " $\Delta\nu_{1/2}$ " in Hertz (Hz). Bei der partiellen Überlagerung von zwei verbreiterten Signalen wurde bei halber Höhe der Abstand der nicht überlagerten Außenseite des Signals bis zum Zentrum ermittelt und dieser Wert verdoppelt. Die Messungen von charakteristischen ^{13}C -Signalen zeigten für paramagnetische Verbindungen zwar Resonanzen, allerdings konnten diese aufgrund nicht detektierbarer Kreuzsignale im Zuge von 2D-NMR Experimenten nicht zugeordnet werden, weshalb auf deren Angabe verzichtet wurde.

6.2.7. Röntgenstrukturanalyse (RSA)

Die röntgenstrukturanalytischen Messungen wurden an zwei verschiedenen Diffraktometern durchgeführt. Innerhalb der Technischen Universität Kaiserslautern wurden die Messungen an einem *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* Diffraktometer durch, das mit einer Molybdän und Kupfer Mikrofocusquelle ausgestattet war. Die Messung und Datenreduktion wurde mit *CrysAlisPro*^[137] (Versionen: 1.171.40.67a–1.171.41.93a) durchgeführt. Das Lösen der Strukturen erfolgte mit dem Programm *SIR92*^[138] und die anschließende Verfeinerung durch das Programm *SHELXL*.^[139] An der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen wurden die Messungen im Fachbereich Chemie und Pharmazie an einem *Agilent Supernova* Diffraktometer, ausgestattet mit einem *Atlas S2* Detektor und einer MoK α oder CuK α Mikrofocusquelle, durchgeführt. Zur Messung und Datenreduktion wurde das Programm *CrysAlisPro*^[140] (Versionen: 1.171.40.67a–1.171.41.113a) verwendet. Unter Nutzung von *Olex2*,^[141] wurde das Lösen der Strukturen mit *SHELXT*^[142] und das Verfeinern mit *SHELXL*^[139] durchgeführt. Vorbereitend wurden alle Kristallproben mit Perfluoropolyalkylether (Viskosität: 1800 cSt) benetzt, um den Ausschluss von Luftsauerstoff zu gewährleisten.

6.2.8. Schmelzpunktmessung

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte an einer *SMP-20* Apparatur von *Büchi*. Die empfindlichen Substanzen wurden zunächst unter Argonatmosphäre in einer Glaskapillare vorgelegt, die anschließend unter vermindertem Druck abgeschmolzen wurde. Die Messungen wurde in *Rotitherm-H-Öl* durchgeführt, wobei die Messungen in einem Temperaturbereich von 23-180 °C erfolgten.

6.2.9. Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) Magnetometry

Alle Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen erfolgten an einem *Quantum Design MPMS3 Evercool* SQUID Magnetometer, das ein Magnetfeld von bis zu 7 Tesla erzeugen konnte. Der Temperaturbereich der Suszeptibilitätsmessungen erstreckte sich hierbei von 2-300 K bei entweder 200 oder 500 mT. Für die Magnetisierungsmessungen wurde eine konstante Temperatur eingestellt und das Magnetfeld von 0.1-7 Tesla erhöht. Da die verwendeten *VSM Powder Sample Holder (Quantum Design)* durch einen intrinsischen diamagnetischen Charakter die Messung geringfügig verfälschten, beinhalten die Rohdaten bereits eine magnetische Korrektur. Die Korrektur ist für die Magnetisierung definiert als: $M = \chi_g \cdot m \cdot H \cdot N_A \mu_B$ und für die Suszeptibilität als: $\chi_D = -0.5 \cdot M_{rel} \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.^[130] Sämtliche Anpassungen wurden mithilfe des Programms *PHI* der *Chilton Group*^[143] durchgeführt.

6.3. Synthesevorschriften der Ausgangsverbindungen

Die folgend genannten Verbindungen wurden entweder nach den literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt oder standen bereits im Arbeitskreis vorrätig zur Verfügung:

- 2,5-Di-*tert*-butylcyclopentadien (HCp'')^[144]
- *rac*-1,3-Di-*tert*-butyl-5-trimethylsilylcyclopentadien ($\text{Cp}''\text{TMS}$)^[52]
- Tribromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), (**1a**: $\text{Cp}''\text{TiBr}_3$)^[47]
- 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien (HCp''')^[53]
- Natrium-1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienid (NaCp''')
- Thallium-1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienid (TlCp''')^[47]
- Tribromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), (**1b**: $\text{Cp}''' \text{TiBr}_3$)^[47]
- Trichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), (**1c**: $\text{Cp}'' \text{TiCl}_3$)^[50]
- Trichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium(IV) (**2**: $\text{Cp}'' \text{ZrCl}_3$)^[50]
- Trichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium(IV) (**3**: $\text{Cp}'' \text{HfCl}_3$)^[51]
- Triisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch (H^3Cp)^[70]
- Natrium-1,2,4-triisopropylcyclopentadienid und Na-1,2,3-triisopropylcyclopentadienid (Na^3Cp)^[70]
- Tetraisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch (H^4Cp)^[70]

- Natrium-1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienid (Na^4Cp)^[70]
- Thallium-1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienid (Tl^4Cp)^[145]
- Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]titan(IV)
(**29**: $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$)^[47]
- Trichloridotris(tetrahydrofuran)titan(III)^[109]
- Tris[di(μ -chlorido)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium(III)]^[76]

Zu den Ausgangskomplexen Cp^*TiBr_3 **1a**, Cp^*TiBr_3 **1b**, Cp^*ZrCl_3 **2** und Cp^*HfCl_3 **3** wurden ergänzend zur Literatur ausführliche Charakterisierungen mithilfe von Infrarotspektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie und Schmelzpunktanalyse durchgeführt. Diese ermittelten Daten werden in Kapitel 3.1 detailliert behandelt.

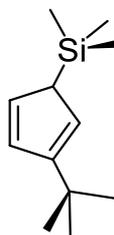
6.4. Anmerkungen zu den Produktausbeuten

Innerhalb der Synthesevorschriften werden im folgenden Kapitel drei Ausbeutearten angegeben. Die deklarierte "Ausbeute" bezeichnet die Produktmenge unmittelbar nach der Aufreinigung durch Extraktion oder Waschen mit Lösungsmittel. Die NMR-spektroskopisch detektierten Verunreinigungen wurden in diesem Fall bereits angelehnt an die 100 % Methode, wie sie auch für gaschromatographische Auswertungen verwendet wird, berücksichtigt. Anorganische Salze, die keine Protonen in ihrer Struktur aufzeigen, können bei dieser Methode nicht berücksichtigt werden. Da beispielsweise die Ti(III)-Folgeprodukte **49-52 a/b** durch eine Diethyletherextraktion nicht von den im Zuge der Synthese entstandenen Mangansalzen befreit werden konnten, wäre die Angabe der "Ausbeute" nicht repräsentativ, weshalb auf deren Angabe verzichtet wurde. Sonstige Verbindungen, deren Ausbeute nicht angegeben wurden, zeigten NMR-spektroskopisch starke Verunreinigungen, weshalb eine Ausbeutenbestimmung in Anlehnung an die 100 %-Methode nicht möglich war. Die „Kristallausbeute“ gibt die Produktmenge nach der entsprechend durchgeführten Kristallisationsmethode an, wobei auch hier NMR-spektroskopisch detektierte Verunreinigungen bereits berücksichtigt wurden. Für die Synthesen der TEMPO-Komplexe **46** und **47** wurden „Rohausbeuten“ angegeben, welche lediglich die erhaltene Feststoffmenge ohne Berücksichtigung von Verunreinigungen beschreibt, da NMR-spektroskopisch weder die eindeutige Bestimmung des Produktes noch von Verunreinigungen möglich war.

Falls vorhanden, befinden sich weitere verbindungsspezifische Anmerkungen am Fuße der jeweiligen Seite. Die kommentierte Analysemethode ist entsprechend mit Sternchen gekennzeichnet (*).

6.5. Synthesevorschriften neuer Komplexe und Liganden

(3-*tert*-Butylcyclopentadien-1-yl)trimethylsilan, 4



Diese Durchführung wurde an der Vorschrift von *Abu-Orabi* orientiert.^[52]

In THF (20 mL) gelöstes LiCp'(Et₂O) (3.78 g, 18.9 mmol) wurde bei Eisbadtemperatur tropfenweise mit Trimethylchlorsilan (5.03 mL, 4.30 g, 39.5 mmol) versetzt, danach auf Raumtemperatur angleichen gelassen und für 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die gelbe Lösung filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Die gelbe viskose Flüssigkeit wurde zuletzt unter vermindertem Druck destillativ aufgereinigt.

Ausbeute: 1.54 g (7.92 mmol, 42 %), gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR* (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.69 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, **H**-Ring), 6.45 (d, ³J_{HH} = 3.0 Hz, 1H, **H**-Ring), 6.11 (s, 1H, **H**-Ring), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), -0.08 (s, 9H, Si(CH₃)₂), ppm.

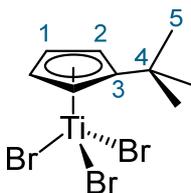
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 155.92 (s, **C**-Ring), 133.94 (s, **C**-Ring), 130.58 (s, **C**-Ring), 125.39 (s, **C**-Ring), 50.44 (s, C(CH₃)₃), 30.71 (s, C(CH₃)₃), -2.01 (s, Si(CH₃)₂), ppm.

Sdp.: 25-26 °C (1.4·10⁻² mbar)

t_R: 8.738-8.739 min (Cp'TMS, 91 %).

UV-Vis (Pentan, 400 μM): λ_{\max} (ε_M) = 239 (2414), 248 (2513) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

***Anmerkung:** Die eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung war aufgrund mangelnder Kreuzsignale im Zuge eines 2D-NMR Experimentes nicht möglich. Zudem liegt eine Protonenresonanz weniger vor als erwartet oder kann aufgrund von Überlagerungen nicht ermittelt werden.

Tribromido(1-mono-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), 5

Cp'TMS **4** (1.30 g, 6.69 mmol) wurde in Toluol (15 mL) vorgelegt, unter Rühren mit in Toluol (10 mL) gelöstem Titan-tetrabromid (2.37 g, 6.45 mmol) versetzt und anschließend für 70 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem die dunkelkarminrote Lösung auf Raumtemperatur abkühlte, wurde diese vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der ölige dunkelrotbraune Rückstand fünfmal mit kaltem Pentan (je 3 mL) gewaschen und die Lösungsmittelreste unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 2.17 g (5.31 mmol, 79 %), rostrotbrauner Feststoff.

Kristallausbeute: 668 mg (1.63 mmol, 39 %), dunkelkarminrote Kristalle.

Schmp.: 90-92 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.36-6.35 (m, 2H, **H-2**), 6.10-6.08 (m, 2H, **H-1**), 1.02 (s, 9H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 156.59 (s, **C-3**), 123.25 (s, **C-1**), 119.80 (s, **C-2**), 34.00 (s, **C-4**), 30.72 (s, **C-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2954 (s), 2925 (m), 2903 (m), 2867 (m), 1634 (w), 1576 (w), 1487 (w), 1458 (w), 1388 (m), 1363 (w), 1257 (m), 1211 (m), 1187 (s), 1114 (m), 1046 (w), 1027 (w), 889 (s), 840 (s), 792 (m), 745 (m), 692 (w), 476 (w), 421 (w) cm⁻¹.

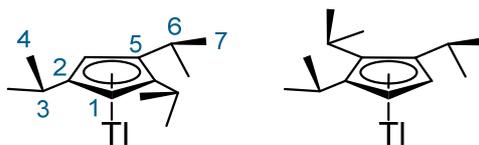
UV-Vis (Pentan, 50 μ M): λ_{\max} (ϵ_M) = 244 (16521), 272 (22054), 299 (9189), 352 (7989), 431 (5177) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₉H₁₃TiBr₃ (M = 408.78 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 26.44 % H: 3.21 %

Messwerte: C: 26.67 % H: 3.18 %

Thallium(I)-triisopropylcyclopentadienid-Isomere, 6



Natrium-triisopropylcyclopentadienid (2.01 g, 9.38 mmol) wurde in THF (25 mL) suspendiert, mit Thalliumsulfat (2.37 g, 4.69 mmol) versetzt und anschließend für 20 Stunden bei 90 °C gerührt. Nachdem das dunkelgelbe Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlte, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche Feststoffrückstand wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der dunkelgelbe Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: * 1.87 g (4.73 mmol, 50 %), dunkelgelber bis orangegelber Feststoff.

Kristallausbeute: 707 mg (1.79 mmol, 19 %), gelber plättchenartiger Feststoff.

Schmp.: 118-120 °C.

¹H-NMR* (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): $\delta_H = 5.80$ (d, $^4J_{HTl} = 101$ Hz, 2H, **H-1**), 3.08-2.94 (m, 1H, **H-3**), 2.94-2.83 (m, 2H, **H-6**), 1.31 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 12H, **H-7**), 1.21-1.16 (m, 6H, **H-4**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067$ (w), 2951 (s), 2916 (m), 2858 (m), 1631 (w), 1541 (w), 1456 (m), 1374 (m), 1353 (m), 1262 (m), 1177 (w), 1099 (m), 1027 (m), 785 (s), 651 (m), 575 (w), 494 (w), 411 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μ M): λ_{max} (ϵ_M) = 237 (5493), 265 (6080), 296 (3119), 361 (784) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₂₃Tl (M = 395.72 g·mol⁻¹):

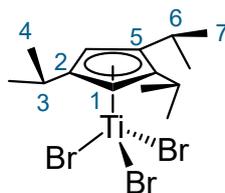
Theoriewerte: C: 42.49 % H: 5.86 %

Messwerte: C: 42.85 % H: 5.77 %

***Anmerkung 1:** Angelehnt an dem literaturbekanntem Isomerenverhältnis von 4 : 1 (1,2,4- und 1,2,3-Isomer) wurde Thallium-1,2,4-triisopropylcyclopentadienid als Hauptprodukt angenommen.^[71]

***Anmerkung 2:** Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Resonanzen war zum einen aufgrund der Signalverdopplung im aromatischen Bereich durch zusätzliche Kopplung mit dem ²⁰⁵Tl-Isotop (Kernspin: I = 1/2, natürliche Häufigkeit 70.5 %)^[72] erschwert. Zum anderen überlagerten besonders im ¹³C-Spektrum die Signale im aliphatischen Bereich. Darüber hinaus liegen die Isopropylgruppen in Form von drei möglichen Konformationsisomeren vor, deren Rotationen selbst bei tiefen Temperaturen für eine NMR-spektroskopische Zuordnung nicht ausreichend unterbunden werden können. Die genaue Zuordnung der diastereotopen Methylfragmente ist nicht möglich.^[73, 74]

Tribromido(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)titan(IV), 7



In Toluol (20 mL) gelöstes Titantetrabromid (499 mg, 1.36 mmol) wurde unter Rühren mit Thallium-triisopropylcyclopentadienid **6** (538 mg, 1.36 mmol) versetzt und anschließend für 46 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem die dunkelbraunrote Lösung auf Raumtemperatur abkühlte, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert und vom Lösungsmittel befreit. Der unlösliche braune Feststoff wurde verworfen und das dunkelbraune Öl aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert. Die erhaltenen dunkelbraunroten Kristalle wurden zwei weitere Male aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C kristallisiert.

Kristallausbeute: 79.2 mg (165 µmol, 12 %), dunkelbraunrote Kristalle.

Schmp.: 125-127 °C.

¹H-NMR* (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.78 (s, 2H, **H-1**), 3.04 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, **H-6**), 2.79 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, **H-3**), 1.20 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, **H-7**), 1.04 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, **H-4**), 0.82 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, **H-7**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR* (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 153.41 (s, **C-2**), 149.35 (s, **C-5**), 117.09 (s, **C-1**), 31.80 (s, **C-3**), 29.55 (s, **C-6**), 25.77 (s, **C-7**), 22.34 (s, **C-4**), 22.29 (s, **C-7**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3103 (w), 2964 (s), 2927 (m), 2870 (m), 1635 (w), 1496 (w), 1461 (w), 1384 (w), 1366 (w), 1261 (m), 1179 (w), 1101 (m), 1063 (m), 1024 (m), 887 (m), 802 (s), 767 (m), 670 (w), 466 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 25 µM): λ_{max} (ε_M) = 240 (13190), 270 (19909), 290 (10303), 349 (5570), 444 (3178) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

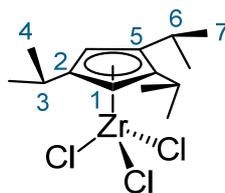
Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₂₃TiBr₃ (M = 478.92 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 35.11 % H: 4.84 %

Messwerte: C: 36.17 % H: 5.16 %

***Anmerkung:** NMR-spektroskopisch können die diastereotopen Methylfragmente nicht eindeutig bestimmt werden, weil die Isopropylgruppen dynamisch in Form drei möglicher Konformationsisomere vorliegen. Die Bestimmung des Konformers ist selbst durch Messungen bei tiefen Temperaturen nicht möglich.^[73, 74]

Trichlorido(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)zirconium(IV), 8



Zirconiumtetrachlorid (500 mg, 2.15 mmol) wurde in Toluol (25 mL) gelöst, unter Rühren mit Natrium-triisopropylcyclopentadienid (463 mg, 2.16 mmol) versetzt und anschließend für 47 Stunden bei 90 °C gerührt. Nachdem die hellbraune Lösung auf Raumtemperatur abkühlte, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert und vom Lösungsmittel befreit. Der unlösliche braune Feststoffrückstand wurde verworfen und der farblose bis blasspinke Feststoff dreimal aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 464 mg (1.19 mmol, 56 %), farbloser Feststoff.

Kristallausbeute: 24.4 mg (62.7 µmol, 3 %), blasspinke nadelförmige Kristalle.

Schmp.: 79-81 °C.

¹H-NMR* (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.30 (s, 2H, **H-1**), 2.90 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, **H-6**), 2.77 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, **H-3**), 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, **H-7**), 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, **H-4**), 0.86 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, **H-7**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR* (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 144.40 (s, **C-2**), 141.58 (s, **C-5**), 111.76 (s, **C-1**), 29.54 (s, **C-3**), 27.33 (s, **C-6**), 25.80 (s, **C-7**), 22.84 (s, **C-4**), 22.25 (s, **C-7**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077 (w), 2964 (s), 2928 (m), 2871 (m), 1623 (m), 1496 (w), 1463 (m), 1385 (m), 1364 (m), 1279 (w), 1179 (w), 1123 (w), 1060 (w), 1027 (w), 867 (m), 802 (w), 719 (w), 700 (w), 665 (w), 450 (w) cm⁻¹.

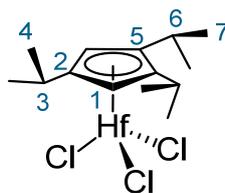
UV-Vis (Pentan, 200 µM): λ_{max} (ε_M) = 233 (3109), 241 (2823), 260 (2685), 280 (4320), 302 (3399) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₂₃ZrCl₃ (M = 388.91 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 43.24 %	H: 5.96 %
Messwerte:	C: 44.59 %	H: 6.08 %

****Anmerkung:** NMR-spektroskopisch können die diastereotopen Methylfragmente nicht eindeutig bestimmt werden, weil die Isopropylgruppen dynamisch in Form drei möglicher Konformationsisomere vorliegen. Die Bestimmung des Konformers ist selbst durch Messungen bei tiefen Temperaturen nicht möglich.^[73, 74]

Trichlorido(1,2,4-triisopropylcyclopentadienyl)hafnium(IV), 9



In Toluol (25 mL) gelöstes Hafniumchlorid (500 mg, 1.56 mmol) wurde mit Natrium-triisopropylcyclopentadienid (336 mg, 1.57 mmol) versetzt und für 47 Stunden bei 90 °C gerührt. Die dunkelbraune Suspension wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert und der unlösliche dunkelbraune Feststoff verworfen. Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand dreimal aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 367 mg (771 μ mol, 49 %), blassgelber Feststoff.

Kristallausbeute: 160 mg (336 μ mol, 22 %), blassgelbe bis blasspinke Kristalle.

Schmp.: 124-126 °C.

$^1\text{H-NMR}^*$ (400 MHz, 296 K, Benzol- d_6): δ_{H} = 6.20 (s, 2H, **H-1**), 2.91 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, **H-6**), 2.84 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 1H, **H-3**), 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, **H-7**), 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 6H, **H-4**), 0.88 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 6H, **H-7**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^*$ (101 MHz, 297 K, Benzol- d_6): δ_{C} = 141.29 (s, **C-2**), 138.96 (s, **C-5**), 110.25 (s, **C-1**), 29.20 (s, **C-3**), 27.02 (s, **C-6**), 26.24 (s, **C-7**), 23.15 (s, **C-4**), 22.32 (s, **C-7**) ppm.

UV-Vis (Pentan, 300 μ M): λ_{max} (ϵ_{M}) = 246 (3266), 247 (3507), 253 (4138), 259 (3919), 283 (2319) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

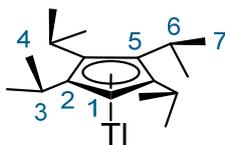
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 2965 (s), 2929 (m), 2872 (m), 1618 (m), 1495 (w), 1464 (m), 1386 (m), 1365 (m), 1261 (m), 1180 (w), 1123 (m), 1101 (m), 1059 (m), 1029 (m), 866 (m), 827 (s), 697 (w), 674 (w), 519 (w), 432 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{HfCl}_3$ ($M = 476.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte:	C: 35.31 %	H: 4.87 %
Messwerte:	C: 35.91 %	H: 4.99 %

****Anmerkung:** NMR-spektroskopisch können die diastereotopen Methylfragmente nicht eindeutig bestimmt werden, weil die Isopropylgruppen dynamisch in Form drei möglicher Konformationsisomere vorliegen. Die Bestimmung des Konformers ist selbst durch Messungen bei tiefen Temperaturen nicht möglich [73, 74]

Thallium(I)-1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienid, 10



Diese Durchführung wurde an der Vorschrift von *Ehleiter*^[145] orientiert.

Natrium-1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienid (2.00 g, 7.80 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert, mit Thalliumsulfat (2.50 g, 4.95 mmol) versetzt und für 67 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem die dunkelolivgrüne Suspension auf Raumtemperatur abkühlte, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Anschließend wurde der unlösliche dunkelgraue Feststoffrückstand verworfen sowie der braunrote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Feststoffrückstand wurde zuletzt aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C kristallisiert.

Kristallausbeute: 1.72 g (3.93 mmol, 50 %), gelbe nadelförmige Kristalle.

Schmp.: 82-84 °C.

¹H-NMR* (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 5.65 (d, $^2J_{HTl}$ = 113 Hz, 1H, **H-1**), 3.09 (sept, $^3J_{HTl}$ = 47 Hz, 2H, **H-6**), 2.96 (sept, $^3J_{HTl}$ = 34 Hz, 2H, **H-3**), 1.39-1.35 (m, 12H, **H-7**), 1.29 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz, 6H, **H-4**), 1.15 (m, 6H, **H-4**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2953 (s), 2918 (s), 2860 (s), 1636 (w), 1523 (w), 1459 (m), 1370 (m), 1357 (m), 1181 (w), 1088 (w), 1050 (w), 981 (w), 761 (s), 673 (w), 487 (s) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μ M): λ_{max} (ϵ_M) = 240 (5208), 271 (6123), 287 (4902), 358 (856) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

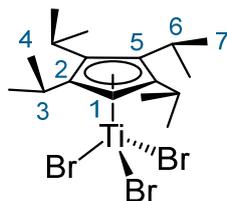
Elementaranalyse berechnet für C₁₇H₂₉Tl (M = 437.80 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 46.64 % H: 6.68 %

Messwerte: C: 46.77 % H: 6.63 %

***Anmerkung:** NMR-spektroskopisch können die diastereotopen Methylfragmente nicht eindeutig bestimmt werden, weil die Isopropylgruppen dynamisch in Form drei möglicher Konformationsisomere vorliegen. Die Bestimmung des Konformers ist selbst durch Messungen bei tiefen Temperaturen nicht möglich ^[73, 74]

Tribromido(1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienyl)titan(IV), 11



In Toluol (20 mL) vorgelegtes Titantetrabromid (500 mg, 1.36 mmol) wurde mit Thallium-1,2,3,4-tetraisopropylcyclopentadienid **10** (596 mg, 1.36 mmol) versetzt und für 44 Stunden bei 80 °C gerührt. Die orange- bis beigefarbene Suspension wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand dreimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der hellgraue unlösliche Feststoff wurde verworfen und der orangerote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der ölige Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C kristallisiert.

Kristallausbeute: 171 mg (328 μ mol, 24 %), karminrote Kristalle.

Schmp.: 158-160 °C.

$^1\text{H-NMR}^*$ (400 MHz, 296 K, Benzol- d_6): δ_{H} = 6.82 (s, 1H, **H-1**), 3.45 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 2H, **H-6**), 3.17 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, **H-3**), 1.36-1.33 (m, 12H, **H-4/H-7**), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 6H, **H-7**), 0.88 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, **H-4**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, 297 K, Benzol- d_6): δ_{C} = 152.01 (s, **C-2**), 147.50 (s, **C-5**), 118.04 (s, **C-1**), 30.40 (s, **C-3** oder **C-6**), 30.32 (s, **C-6** oder **C-3**), 25.87 (s, **C-4**), 24.48 (s, **C-7**), 23.02 (s, **C-4** oder **C-7**), 22.97 (s, **C-7** oder **C-4**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 2969 (s), 2935 (s), 2873 (m), 1636 (w), 1461 (m), 1384 (m), 1365 (m), 1309 (w), 1188 (w), 1171 (w), 1148 (w), 1069 (w), 975 (w), 859 (w), 742 (m), 553(w), 446 (w) cm^{-1} .

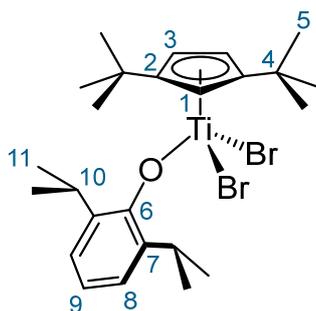
UV-Vis (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 243 (11233), 272 (21684), 290 (10906), 356 (4652), 461 (2966) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{TiBr}_3$ ($M = 521.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte: C: 39.19 % H: 5.61 %

Messwerte: C: 39.38 % H: 5.50 %

***Anmerkung:** NMR-spektroskopisch können die diastereotopen Methylfragmente nicht eindeutig bestimmt werden, weil die Isopropylgruppen dynamisch in Form drei möglicher Konformationsisomere vorliegen. Die Bestimmung des Konformers ist selbst durch Messungen bei tiefen Temperaturen nicht möglich.^[73, 74]

Dibromido(2,6-diisopropylphenolato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), **12a**

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes Cp^{tt}TiBr₃ **1a** (250 mg, 538 μmol) wurde unter Rühren mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat (119 mg, 594 μmol) versetzt und für 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel des dunkelroten Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoffrückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Danach wurde der unlösliche beigefarbene Feststoffrückstand verworfen und der rote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde das orangefarbene Öl aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 211 mg (375 μmol, 70 %), orangefarbenes starres Öl.

Kristallausbeute: 108 mg (192 μmol, 36 %), dunkelrote Kristalle.

Schmp.: 112-114 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.12 (t, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, **H-1**), 7.03-7.01 (m, 2H, **H-8**), 6.97-6.93 (m, 1H, **H-9**), 6.32 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, **H-3**), 3.74 (sept, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, **H-10**), 1.31 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, **H-11**) 1.20 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 164.24 (s, **C-6**), 151.39 (s, **C-2**), 139.88 (s, **C-7**), 124.71 (s, **C-9**), 124.17 (s, **C-8**), 119.71 (s, **C-1**), 115.14 (s, **C-3**), 34.45 (s, **C-4**), 31.00 (s, **C-5**), 27.20 (s, **C-10**), 24.48 (s, **C-11**) ppm.

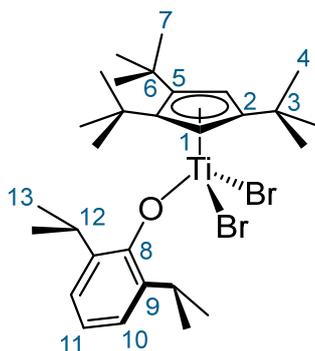
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3093 (w), 3060 (w), 2958 (s), 2925 (m), 2902 (m), 2868 (m), 1651 (w), 1496 (w), 1463 (m), 1432 (m), 1364 (m), 1324 (m), 1250 (s), 1195 (s), 1170 (m), 1102 (m), 921 (s), 882 (m), 828 (m), 795 (m), 749 (m), 722 (w), 682 (w), 614 (w), 449 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 236 (5631), 245 (6562), 260 (7155), 274 (6142), 283 (5702), 336 (3721), 417 (4041) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₃₈OTiBr₂ (M = 562.25 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 53.41 % H: 6.81 %

Messwerte: C: 53.47 % H: 6.75 %

Dibromido(2,6-diisopropylphenolato)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), 12b

Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (251 mg, 482 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst, mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat (103 mg, 514 μmol) versetzt und für 42 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde das dunkelkarminrote Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert und der blass beigefarbene unlösliche Feststoffrückstand verworfen. Der karminrote Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit und der Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 211 mg (341 μmol, 71 %), dunkelkarminroter ölicher Feststoff.

Kristallausbeute: 127 mg (205 μmol, 43 %), rotes Pulver.

Schmp.: 157-159 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.06-7.04 (m, 2H, **H-10**), 6.98-6.94 (m, 1H, **H-11**), 6.86 (s, 2H, **H-1**), 3.93 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, **H-12**), 1.62 (s, 18H, **H-7**), 1.32 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, **H-13**), 0.96 (s, 9H, **H-4**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 164.44 (s, **C-8**), 149.00 (s, **C-5**), 147.92 (s, **C-2**), 140.35 (s, **C-9**), 124.63 (s, **C-11**), 124.39 (s, **C-10**), 119.39 (s, **C-1**), 36.54 (s, **C-6**), 34.56 (s, **C-3**), 32.67 (s, **C-7**), 30.57 (s, **C-4**), 26.87 (s, **C-12**), 24.66 (s, **C-13**) ppm.

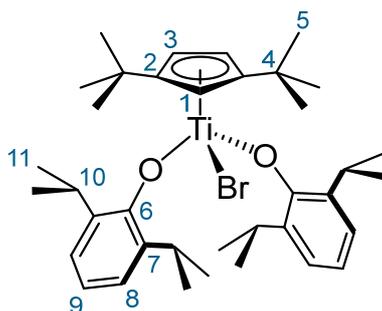
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3033 (w), 2963 (s), 2924 (m), 2867 (m), 1635 (w), 1459 (m), 1430 (m), 1361 (m), 1325 (m), 1248 (m), 1197 (s), 1171 (m), 1100 (w), 916 (s), 874 (w), 793 (w), 750 (m), 720 (w), 610 (w), 467 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ε_M) = 233 (12815), 245 (12525), 263 (12946), 277 (11883), 282 (11547), 340 (6770), 427 (6063) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₉H₄₆OTiBr₂ (M = 618.36 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 56.33 % H: 7.50 %

Messwerte: C: 56.67 % H: 7.60 %

Bromidodi(2,6-diisopropylphenolato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), 13

Cp[∞]TiBr₃ **1a** (205 mg, 441 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöst, mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat (178 mg, 889 μmol) versetzt und für 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel der dunkelroten Lösung entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der blass beigefarbene Feststoffrückstand wurde verworfen und der rote Extrakt unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der Rückstand aus einer gesättigten Pentan-/Diethyletherlösung (1 : 1) in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 191 mg (290 μmol, 67 %), rotes starres Öl.

Kristallausbeute: 157 mg (238 μmol, 55 %), orangeroter kristalliner Feststoff.

Schmp.: 141-143 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.03-6.99 (m, 5H, **H-1/H-8**), 6.91-6.88 (m, 2H, **H-9**), 6.57 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, **H-3**), 3.83 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, **H-10**), 1.26-1.24 (m, 28H, **H-11/H-5**), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H, **H-11**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 163.68 (s, **C-6**), 147.18 (s, **C-2**), 138.49 (s, **C-7**), 124.06 (s, **C-8**), 123.38 (s, **C-9**), 116.63 (s, **C-1**), 115.25 (s, **C-3**), 34.23 (s, **C-4**), 31.24 (s, **C-5**), 26.70 (s, **C-10**), 24.69 (s, **C-11**), 24.47 (s, **C-11**) ppm.

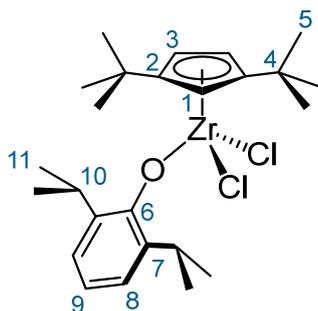
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 2964 (s), 2927 (m), 2906 (m), 2865 (m), 1636 (w), 1456 (m), 1431 (m), 1361 (w), 1324 (m), 1252 (s), 1198 (s), 1186 (s), 1100 (m), 911 (s), 896 (m), 875 (m), 820 (m), 741 (m), 713 (w), 604 (w), 446 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 100 μM): λ_{max} (ε_M) = 234 (9199), 245 (11725), 260 (11993), 270 (9265), 289 (6206), 363 (6742), 431 (4003) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₃₇H₅₅O₂TiBr (M = 659.62 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 67.37 % H: 8.40 %

Messwerte: C: 67.67 % H: 8.01 %

Dichlorido(2,6-diisopropylphenolato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium(IV), 14

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes Cp⁺ZrCl₃ **2** (250 mg, 667 μmol) wurde mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat (144 mg, 719 μmol) versetzt und für 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde der goldbraune ölige Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche blasspinke Feststoffrückstand wurde verworfen und der goldgelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der ölige Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 221 mg (428 μmol, 64 %) goldbraunes Öl.

Kristallausbeute: 94.1 mg (182 μmol, 27 %), blass beigefarbene Kristalle.

Schmp.: 81-83 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 294 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.05-7.02 (m, 2H, **H-8**), 6.96-6.93 (m, 1H, **H-9**), 6.64 (t, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 6.27 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 3.55 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, **H-10**), 1.29 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, **H-11**), 1.18 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 157.38 (s, **C-6**), 147.41 (s, **C-2**), 138.09 (s, **C-7**), 123.86 (s, **C-8**), 123.47 (s, **C-9**), 113.42 (s, **C-1**), 111.67 (s, **C-3**), 33.47 (s, **C-4**), 31.11 (s, **C-5**), 27.39 (s, **C-10**), 23.96 (s, **C-11**) ppm.

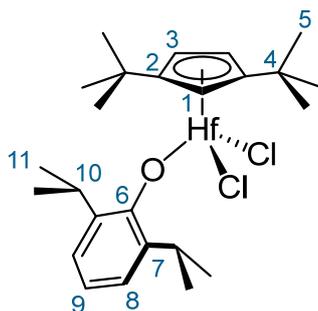
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3088 (w), 3067 (w), 2961 (s), 2928 (m), 2904 (m), 2870 (m), 1587 (w), 1495 (w), 1464 (m), 1438 (m), 1364 (m), 1328 (m), 1260 (s), 1200 (m), 1169 (w), 1103 (w), 910 (m), 866 (m), 810 (m), 748 (m), 713 (w), 603 (w), 437 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ε_M) = 234 (3409), 240 (3779), 266 (4432), 271 (4637), 278 (4637), 308 (2228), 324 (1342) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₃₈OZrCl₂ (M = 516.70 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 58.11 % H: 7.41 %

Messwerte: C: 58.26 % H: 7.61 %

Dichlorido(2,6-diisopropylphenolato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium(IV), 15

Cp⁺HfCl₃ **3** (250 mg, 541 μmol) wurde unter Rühren mit Natrium-2,6-diisopropylphenolat (112 mg, 559 μmol) versetzt und für 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel des goldgelben Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Öl zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Danach wurde der unlösliche beigefarbene Feststoffrückstand verworfen und der blassgelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde das blassgelbe Öl aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 242 mg (401 μmol, 74 %) blassgelbes Öl.

Kristallausbeute: 77.1 mg (128 μmol, 24 %), blass beigefarbene Kristalle.

Schmp.: 95-96 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.08-7.06 (m, 2H, **H-8**), 6.96-6.92 (m, 1H, **H-9**), 6.57 (t, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 6.21 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 3.53 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, **H-10**), 1.29 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, **H-11**), 1.19 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 156.54 (s, **C-6**), 145.26 (s, **C-2**), 138.11 (s, **C-7**), 123.84 (s, **C-8**), 123.24 (s, **C-9**), 112.09 (s, **C-1**), 110.18 (s, **C-3**), 33.28 (s, **C-4**), 31.27 (s, **C-5**), 27.21 (s, **C-10**), 24.03 (s, **C-11**) ppm.

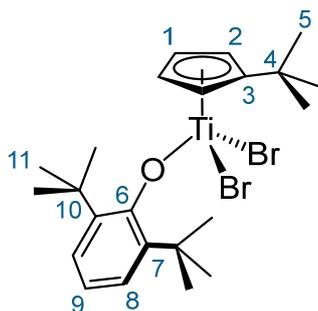
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3091 (w), 2961 (s), 2905 (m), 2870 (m), 1634 (w), 1464 (m), 1439 (m), 1363 (m), 1262 (m), 1250 (m), 1202 (m), 1103 (m), 1059 (w), 929 (m), 914 (m), 865 (m), 810 (m), 747 (m), 667 (w), 514 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ε_M) = 235 (2896), 248 (3628), 269 (3621), 271 (3608), 273 (3520), 276 (3439), 277 (3310) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₃₈OHfCl₂ (M = 603.97 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 49.72 % H: 6.34 %

Messwerte: C: 49.91 % H: 6.56 %

Dibromido(1-mono-*tert*-butylcyclopentadienyl)(2,6-di-*tert*-butylphenolato)titan(IV), 16

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes Cp'TiBr₃ **5** (300 mg, 734 μmol) wurde unter Rühren mit Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolat (173 mg, 758 μmol) versetzt und für 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel des dunkelrotbraunen Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoffrückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Danach wurde der unlösliche beigefarbene bis graue Feststoffrückstand verworfen und der hellbraune Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der braune Feststoffrückstand in einem Pentan/Toluol-Gemisch (7 : 1) aufgenommen und zweimal in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Kristallausbeute: 77.1 mg (144 μmol, 23 %), brauner pulveriger Feststoff.

Schmp.: > 180 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.20-7.19 (m, 2H, **H-8**), 6.86-6.82 (m, 1H, **H-9**), 6.54 (t, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H, **H-1**), 5.65 (t, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H, **H-2**), 1.50 (s, 18H, **H-11**), 1.33 (s, 9H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 171.85 (s, **C-6**), 152.13 (s, **C-3**), 139.11 (s, **C-7**), 126.01 (s, **C-8**), 122.86 (s, **C-9**), 120.48 (s, **C-2**), 119.84 (s, **C-1**), 36.24 (s, **C-10**), 34.29 (s, **C-4**), 32.31 (s, **C-11**), 31.30 (s, **C-5**) ppm.

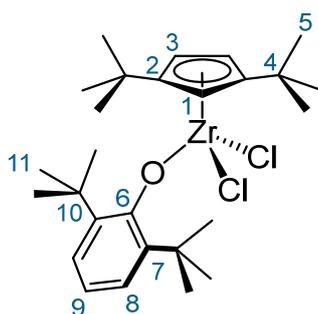
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2954 (s), 2902 (m), 2868 (m), 1634 (w), 1577 (w), 1487 (w), 1458 (w), 1388 (m), 1363 (w), 1258 (m), 1211 (m), 1187 (s), 1114 (m), 1045 (w), 889 (s), 841 (m), 791 (m), 745 (m), 692 (w), 475 (w), 421 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 245 (3978), 263 (6567), 276 (5945), 286 (4763), 299 (2909), 342 (1416), 438 (2682) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₃₄OTiBr₂ (M = 534.20 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 51.71 % H: 6.42 %

Messwerte: C: 51.48 % H: 6.50 %

Dichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(2,6-di-*tert*-butylphenolato)zirconium(IV), 17

Cp⁺ZrCl₃ **2** (250 mg, 667 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst, mit Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolat (160 mg, 701 μmol) versetzt und für 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel des klaren gelben Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe ölige Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der blass beigefarbene Feststoffrückstand wurde verworfen und der gelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der blassgelbe Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 246 mg (452 μmol, 68 %) blassgelber Feststoff.

Kristallausbeute: 157 mg (288 μmol, 43 %), blassgelber kristalliner Feststoff.

Schmp.: 104-106 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.23-7.21 (m, 2H, **H-8**), 6.87-6.83 (m, 1H, **H-9**), 6.81 (t, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 6.32 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 1.53 (s, 18H, **H-11**), 1.25 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 163.20 (s, **C-6**), 148.40 (s, **C-2**), 139.46 (s, **C-7**), 125.92 (s, **C-8**), 122.19 (s, **C-9**), 117.57 (s, **C-1**), 111.63 (s, **C-3**), 35.62 (s, **C-10**), 33.95 (s, **C-4**), 32.54 (s, **C-11**), 31.21 (s, **C-5**) ppm.

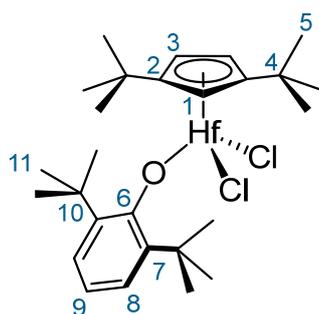
UV-Vis (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (2646), 248 (1994), 255 (1838), 269 (2063), 277 (1977), 290 (1333), 307 (1171) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3643 (w), 3098 (w), 3082 (w), 3060 (w), 3008 (m), 2956 (s), 2907 (m), 2872 (m), 1612 (w), 1580 (w), 1494 (w), 1464 (m), 1462 (m), 1403 (m), 1361 (m), 1252 (m), 1216 (m), 1195 (s), 1168 (m), 1115 (m), 1055 (m), 888 (s), 844 (s), 819 (m), 746 (m), 682 (m), 668 (w), 605 (w), 515 (w), 463 (w), 433 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₄₂OZrCl₂ (M = 544.76 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 59.53 % H: 7.77 %

Messwerte: C: 59.38 % H: 7.86 %

Dichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(2,6-di-*tert*-butylphenolato)hafnium(IV), 18

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes Cp''HfCl₃ **3** (251 mg, 543 μmol) wurde unter Rühren mit Natrium-2,6-di-*tert*-butylphenolat (132 mg, 578 μmol) versetzt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel des goldgelben Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene gelbe Öl zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Danach wurde der unlösliche farblose Feststoffrückstand verworfen und der goldgelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der blassgelbe Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 197 mg (312 μmol, 58 %) orangegelbes Öl.

Kristallausbeute: 95.9 mg (152 μmol, 28 %), blassgelber kristalliner Feststoff.

Schmp.: 111-113 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.26-7.24 (m, 2H, **H-8**), 6.86-6.82 (m, 1H, **H-9**), 6.69 (t, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 6.24 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 1.52 (s, 18H, **H-11**), 1.25 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 162.51 (s, **C-6**), 146.34 (s, **C-2**), 139.52 (s, **C-7**), 125.92 (s, **C-8**), 121.95 (s, **C-9**), 115.64 (s, **C-1**), 110.09 (s, **C-3**), 35.60 (s, **C-10**), 33.76 (s, **C-4**), 32.63 (s, **C-11**), 31.34 (s, **C-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3643 (w), 3104 (w), 3083 (w), 3062 (w), 3012 (m), 2957 (s), 2908 (m), 2872 (m), 1636 (w), 1581 (w), 1494 (w), 1465 (m), 1426 (m), 1404 (m), 1361 (m), 1253 (m), 1218 (s), 1199 (s), 1124 (m), 1053 (m), 891 (s), 844 (s), 818 (m), 746 (m), 684 (m), 668 (w), 518 (w), 461 (w) cm⁻¹.

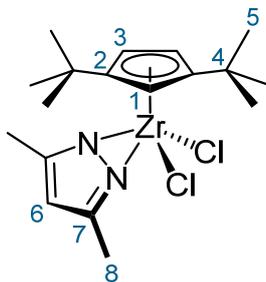
UV-Vis (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 234 (3948), 239 (4651), 250 (5189), 263 (5458), 268 (5447), 277 (4889), 293 (2701) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₄₂OHfCl₂ (M = 632.02 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 51.31 % H: 6.70 %

Messwerte: C: 51.51 % H: 6.79 %

Dichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^2 -*N,N'*-3,5-dimethylpyrazol-1-ido) zirconium(IV), 19



In Toluol (10 mL) gelöstes Cp^{zr}ZrCl₃ **2** (251 mg, 670 μ mol) wurde mit Lithium-3,5-dimethylpyrazol-1-id (92 mg, 901 μ mol) versetzt und für 71 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das milchige, trübe Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der farblose Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der farblose Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Feststoffrückstand wurde zuletzt aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 144 mg (331 μ mol, 50 %), öliger farbloser Feststoff.

Kristallausbeute: 117 mg (269 μ mol, 40 %), farblose Kristalle.

Schmp.: 106-108 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.41 (t, ⁴*J*_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 6.31 (d, ³*J*_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 5.91 (s, 1H, **H-6**), 2.01 (s, 6H, **H-8**), 1.15 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 147.69 (s, **C-7**), 145.14 (s, **C-2**), 117.69 (s, **C-6**), 112.48 (s, **C-3**), 112.25 (s, **C-1**), 33.26 (s, **C-4**), 31.12 (s, **C-5**), 12.49 (s, **C-8**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3633 (w), 3110 (w), 3081 (w), 2955 (s), 2904 (m), 2870 (m), 1602 (w), 1572 (w), 1524 (m), 1461 (m), 1439 (m), 1366 (m), 1252 (m), 1169 (w), 1062 (w), 1026 (w), 1002 (w), 951 (w), 872 (m), 819 (s), 724 (w), 669 (w), 441 (w) cm⁻¹.

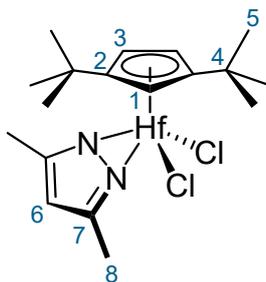
UV-Vis (Pentan, 400 μ M): λ_{\max} (ϵ_M) = 232 (1882), 238 (2352), 246 (1998), 268 (1127), 309 (669), 339 (318) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₈H₂₈N₂ZrCl₂ (M = 434.56 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 49.75 % H: 6.49 % N: 6.45 %

Messwerte: C: 49.88 % H: 6.23 % N: 6.49 %

Dichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(η^2 -*N,N'*-3,5-dimethylpyrazol-1-ido)hafnium(IV), 20



Cp^{''}HfCl₃ **3** (250 mg, 541 μ mol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst, mit Lithium-3,5-dimethylpyrazol-1-id (78 mg, 764 μ mol) versetzt und für 45 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel des milchig, trüben Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der farblose Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 98 mg (188 μ mol, 35 %), öliger farbloser Feststoff.

Kristallausbeute: 23.2 mg (44.5 μ mol, 8 %), farblose Kristalle.

Schmp.: 140-142 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_{H} = 6.29 (t, ⁴*J*_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 6.22 (d, ³*J*_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 6.01 (s, 1H, **H-6**), 1.99 (s, 6H, **H-8**), 1.18 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_{C} = 147.40 (s, **C-7**), 142.85 (s, **C-2**), 117.57 (s, **C-6**), 110.98 (s, **C-3**), 110.88 (s, **C-1**), 33.09 (s, **C-4**), 31.26 (s, **C-5**), 12.43 (s, **C-8**) ppm.

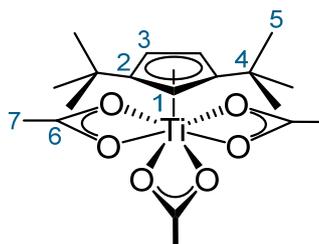
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3646 (w), 3112 (w), 3082 (w), 2955 (s), 2904 (m), 2869 (m), 1602 (w), 1572 (w), 1525 (m), 1461 (m), 1440 (m), 1366 (m), 1252 (m), 1201 (w), 1169 (w), 1061 (w), 1022 (w), 1003 (w), 953 (w), 872 (m), 819 (s), 767 (m), 725 (w), 669 (w), 450 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 1.6 mM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 228 (231), 234 (397), 243 (333), 249 (273), 273 (229), 293 (145) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₈H₂₈N₂HfCl₂ (M = 521.83 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 41.43 % H: 5.41 % N: 5.37 %

Messwerte: C: 41.72 % H: 5.29 % N: 5.37 %

Tris(acetato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), 21a

Cp⁺TiBr₃ **1a** (202 mg, 435 μmol) wurde in Toluol (10 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und mit Natriumacetat (117 mg, 1.43 mmol) versetzt. Die rote Lösung wurde für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel des ockerfarbenen Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und der orangegelbe ölige Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der gelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde das orangegelbe Öl aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 93.4 mg (232 μmol, 53 %), orangegelbes Öl.

Kristallausbeute: 68.9 mg (171 μmol, 39 %), orangegelbe Kristalle.

Schmp.: 133-135 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.34 (t, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, **H-1**), 6.24 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, **H-3**), 1.81 (s, 9H, **H-7**), 1.36 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 185.36 (s, **C-6**), 150.52 (s, **C-2**), 119.08 (s, **C-3**), 118.82 (s, **C-1**), 34.67 (s, **C-4**), 30.58 (s, **C-5**), 22.75 (s, **C-7**) ppm.

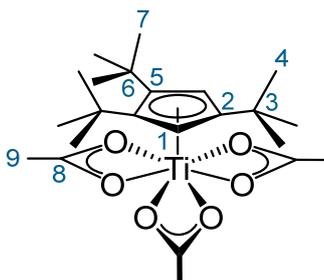
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2956 (s), 2904 (m), 2869 (m), 1683 (m), 1540 (m), 1498 (m), 1466 (m), 1360 (m), 1254 (s), 1202 (w), 1058 (w), 1019 (w), 849 (m), 804 (s), 782 (s), 716 (m), 660 (m), 554 (w), 438 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (5550), 248 (5900), 236 (5332), 323 (3953), 388 (1232) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₃₀TiO₆ (M = 402.30 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 56.72 % H: 7.52 %

Messwerte: C: 56.52 % H: 7.57 %

Tris(acetato)(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV), 21b

In Toluol (14 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (302 mg, 580 μmol) wurde mit Natriumacetat (144 mg, 1.76 mmol) versetzt und für 68 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der orangebraunen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der farblose unlösliche Feststoffrückstand wurde verworfen und der orangegelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der pulvrige sandfarbene Feststoffrückstand wurde zuletzt aus einer leicht untersättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C für mehrere Tage kristallisiert.

Ausbeute: 126.7 mg (276 μmol, 48 %), orangegelbes Pulver.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.53 (s, 2H, **H-1**), 1.85 (s, 9H, **H-9**), 1.57 (s, 18H, **H-7**), 1.31 (s, 9H, **H-4**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR* (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 147.77 (s, **C-2**), 146.55 (s, **C-5**), 123.20 (s, **C-1**), 36.26 (s, **C-6**), 34.55 (s, **C-3**), 32.80 (s, **C-7**), 30.51 (s, **C-4**), 22.81 (s, **C-9**) ppm.

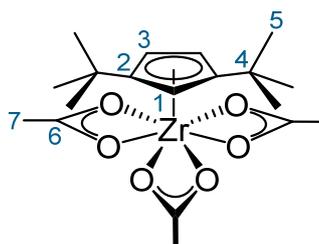
Elementaranalyse* berechnet für C₂₃H₃₈TiO₆ (M = 458.42 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 60.26 % H: 8.56 %

Messwerte: C: 60.45 % H: 8.70 %

***Anmerkung 1:** Trotz hoch konzentrierter Lösung konnten keine ¹³C-Resonanzen für **C-8** detektiert werden.

***Anmerkung 2:** Die angegebene Reinheit gelang nur einmalig für eine geringe Probenmenge, die nicht zur Anfertigung einer Schmelzpunktmessung, eines IR-Spektrums oder eines UV-Vis-Spektrums ausreichte.

Tris(acetato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium(IV), 22

Cp⁺ZrCl₃ **2** (250 mg, 667 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und mit Natriumacetat (164 mg, 2.00 mmol) versetzt. Die blassgelbe Lösung wurde für 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der blassgelbe bis farblose Feststoffrückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der farblose ölige Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 193 mg (433 μmol, 65 %), farbloser Feststoff.

Kristallausbeute: 144 mg (323 μmol, 48 %), farblose Kristalle.

Schmp.: 87-89 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.14 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 6.07 (t, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, **H-1**), 1.70 (s, 9H, **H-7**), 1.44 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 190.43 (s, **C-6**), 143.96 (s, **C-2**), 111.99 (s, **C-3**), 109.60 (s, **C-1**), 34.00 (s, **C-4**), 31.02 (s, **C-5**), 22.93 (s, **C-7**) ppm.

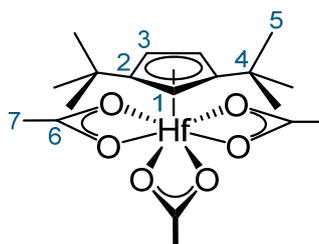
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3104 (w), 3093 (w), 2991 (m), 2953 (s), 2905 (m), 2873 (m), 1646 (m), 1587 (m), 1540 (vs), 1471 (vs), 1414 (vs), 1356 (m), 1254 (m), 1171 (m), 1055 (w), 1015 (w), 948 (m), 855 (s), 815 (m), 693 (vs), 616 (w), 436 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 232 (2803), 238 (3063), 242 (2837), 250 (2319), 257 (1916) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₃₀ZrO₆ (M = 445.67 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 51.21 % H: 6.79 %

Messwerte: C: 51.34 % H: 6.81 %

Tris(acetato)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium(IV), 23

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes Cp^{''}HfCl₃ **3** (251 mg, 543 μmol) wurde unter Rühren mit Natriumacetat (137 mg, 1.67 mmol) versetzt und für 46 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel der blassgelben Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der blassgelbe trübe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 207 mg (388 μmol, 72 %), farbloser Feststoff.

Kristallausbeute: 159 mg (298 μmol, 55 %), farblose Kristalle.

Schmp.: 90-92 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.04 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H, **H-3**), 5.96 (t, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, **H-1**), 1.66 (s, 9H, **H-7**), 1.46 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 190.26 (s, **C-6**), 141.55 (s, **C-2**), 109.96 (s, **C-3**), 107.89 (s, **C-1**), 33.80 (s, **C-4**), 31.22 (s, **C-5**), 23.10 (s, **C-7**) ppm.

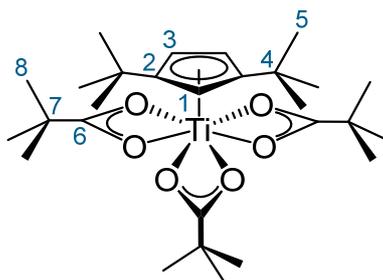
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3106 (w), 3093 (w), 2991 (m), 2954 (s), 2905 (m), 2873 (m), 1595 (m), 1546 (s), 1476 (vs), 1415 (s), 1254 (m), 1201 (w), 1057 (w), 1019 (w), 950 (w), 856 (m), 815 (w), 716 (m), 698 (s), 669 (w), 619 (w), 567 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 1.6 mM): λ_{max} (ε_M) = 231 (294), 236 (358), 250 (334), 250 (336), 269 (253) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₃₀HfO₆ (M = 532.93 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 42.82 % H: 5.67 %

Messwerte: C: 42.89 % H: 5.71 %

(1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)tris(pivalato)titan(IV), 24a

Cp⁺TiBr₃ **1a** (403 mg, 867 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und Kaliumpivalat (366 mg, 2.61 mmol) zugegeben. Die zunächst rote Lösung wurde für 46 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich diese über orangerot bis hin zu orangegelb verfärbte. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der ölige orangerote Feststoffrückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der farblose unlösliche Feststoffrückstand wurde verworfen und der orangegelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoffrückstand wurde aus einer leicht untersättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) für mehrere Wochen kristallisiert.

Ausbeute: 205 mg (388 μmol, 45 %), orangegelber ölicher Feststoff.

Kristallausbeute: 88.6 mg (168 μmol, 19 %), orangerote Kristalle.

Schmp.: 81-83 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.20 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, **H-3**), 6.14 (t, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, **H-1**), 1.43 (s, 18H, **H-5**), 1.18 (s, 27H, **H-8**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 193.83 (s, **C-6**), 149.82 (s, **C-2**), 118.90 (s, **C-3**), 116.79 (s, **C-1**), 38.93 (s, **C-7**), 35.00 (s, **C-4**), 30.76 (s, **C-5**), 26.51 (s, **C-8**) ppm.

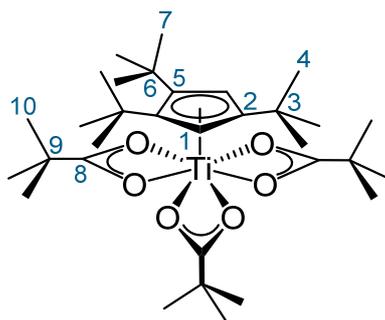
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3099 (m), 2961 (s), 2905 (s), 2870 (m), 1703 (s), 1586 (m), 1529 (m), 1491 (s), 1449 (s), 1363 (s), 1305 (m), 1229 (m), 1201 (m), 1173 (m), 1058 (w), 1029 (w), 908 (s), 849 (m), 814 (m), 706 (m), 685 (m), 667 (m), 612 (s), 549 (w), 458 (m), 427 (m) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (3158), 252 (2920), 278 (1903), 321 (2279), 394 (353) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₄₈TiO₆ (M = 528.54 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 63.63 % H: 9.15 %

Messwerte: C: 63.52 % H: 9.17 %

(1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)tris(pivalato)titan(IV), 24b

Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (250 mg, 480 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und mit Kaliumpivalat (205 mg, 1.46 mmol) versetzt. Die orangerote Lösung wurde für 43 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck entfernt und der orangegelbe Feststoffrückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der gelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der orangegelbe Feststoffrückstand aus einer leicht untersättigten Pentanlösung für mehrere Tage in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 223 mg (381 μmol, 80 %), orangegelber Feststoff.

Kristallausbeute: 21 mg (35.9 μmol, 7 %), orangerote Kristalle.

Schmp.: > 180 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.56 (s, 2H, **H-1**), 1.60 (s, 18H, **H-7**), 1.34 (s, 9H, **H-4**), 1.23 (s, 27H, **H-10**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 190.50 (s, **C-8**), 147.42 (s, **C-2**), 146.67 (s, **C-5**), 122.32 (s, **C-1**), 39.07 (s, **C-9**), 36.48 (s, **C-6**), 34.56 (s, **C-3**), 32.88 (s, **C-7**), 30.73 (s, **C-4**), 26.75 (s, **C-10**) ppm.

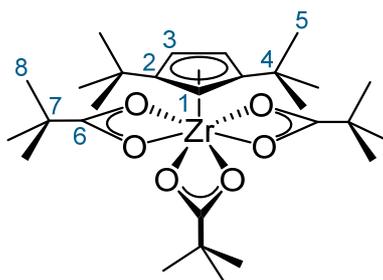
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 2965 (s), 2926 (m), 2871 (m), 1665 (s), 1552 (m), 1508 (m), 1490 (m), 1448 (s), 1408 (m), 1363 (m), 1281 (m), 1227 (m), 1154 (s), 1030 (w), 909 (m), 884 (w), 815 (m), 793 (w), 627 (m), 574 (m), 450 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ε_M) = 242 (4482), 256 (3746), 275 (3171), 330 (2544), 408 (469) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₃₂H₅₆TiO₆ (M = 584.66 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 65.74 % H: 9.65 %

Messwerte: C: 65.44 % H: 9.44 %

(1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)tris(pivalato)zirconium(IV), 25

Diese Durchführung wurde an der Vorschrift von *Scheibel*^[76] orientiert.

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes Cp^{zr}ZrCl₃ **2** (250 mg, 667 μmol) wurde mit Kaliumpivalat (316 mg, 2.25 mmol) versetzt und für 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel der blassgelben Lösung wurde danach unter vermindertem Druck entfernt und der ölige farblose Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der farblose unlösliche Feststoffrückstand wurde verworfen und der farblose Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoffrückstand wurde aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 332 mg (581 μmol, 87 %), farbloser Feststoff.

Kristallausbeute: 264 mg (462 μmol, 69%), farblose Kristalle.

Schmp.: 106-108 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.11 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H, **H-3**), 5.98 (t, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, **H-1**), 1.45 (s, 18H, **H-5**), 1.14 (s, 27H, **H-8**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 196.25 (s, **C-6**), 144.08 (s, **C-2**), 111.94 (s, **C-3**), 109.27 (s, **C-1**), 39.09 (s, **C-7**), 34.12 (s, **C-4**), 31.16 (s, **C-5**), 26.36 (s, **C-8**) ppm.

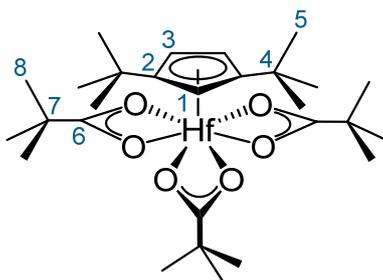
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3089 (w), 2960 (s), 2932 (m), 2905 (m), 2870 (m), 1589 (w), 1521 (s), 1489 (s), 1440 (s), 1363 (m), 1254 (m), 1225 (m), 1202 (w), 1171 (w), 1056 (w), 1029 (w), 906 (m), 854 (m), 814 (m), 794 (w), 688 (w), 671 (w), 617 (m), 435 (w), 418 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 231 (1603), 237 (1678), 240 (1560), 248 (1252), 259 (887) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₄₈ZrO₆ (M = 571.91 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 58.80 % H: 8.46 %

Messwerte: C: 58.96 % H: 8.50 %

(1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)tris(pivalato)hafnium(IV), 26

Cp^{''}HfCl₃ **3** (250 mg, 541 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst und Kaliumpivalat (256 mg, 1.83 mmol) zugegeben. Die blaugelbe Lösung wurde für 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoffrückstand wurde zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert und der farblose unlösliche Feststoffrückstand verworfen. Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit und der Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 262 mg (397 μmol, 74 %), farbloser Feststoff.

Kristallausbeute: 50 mg (75.9 μmol, 14 %), farblose Kristalle.

Schmp.: 109-111 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.02 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H, **H-3**), 5.88 (t, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, **H-1**), 1.47 (s, 18H, **H-5**), 1.13 (s, 27H, **H-8**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 298 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 196.06 (s, **C-6**), 141.74 (s, **C-2**), 109.99 (s, **C-3**), 107.63 (s, **C-1**), 39.30 (s, **C-7**), 33.94 (s, **C-4**), 31.37 (s, **C-5**), 26.31 (s, **C-8**) ppm.

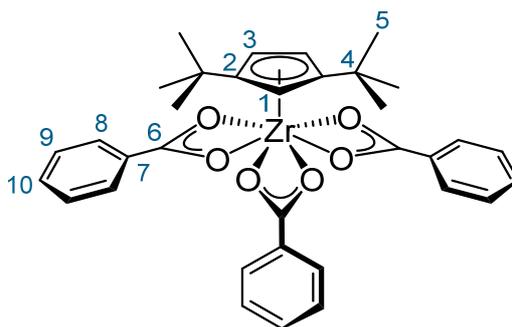
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3090 (w), 2960 (s), 2929 (m), 2905 (m), 2870 (m), 1590 (w), 1525 (s), 1492 (vs), 1447 (s), 1364 (m), 1254 (m), 1227 (m), 1056 (w), 1028 (w), 909 (m), 854 (m), 816 (m), 795 (m), 619 (m), 412 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 600 μM): λ_{max} (ε_M) = 232 (1183), 235 (1452), 239 (1538), 246 (1145), 254 (474) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₄₈HfO₆ (M = 659.18 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 51.02 % H: 7.34 %

Messwerte: C: 51.47 % H: 7.40 %

(1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)tris(benzoato)zirconium(IV), 27

In Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{zr}ZrCl₃ **2** (250 mg, 667 μmol) wurde mit Lithiumbenzoat (285 mg, 2.23 mmol) versetzt und für 42 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel der milchig, trüben Lösung entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der trübe Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde versucht den Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) zu kristallisieren.

Ausbeute: 208 mg (329 μmol, 49 %), farbloses Pulver.

Schmp.: 110-112 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 8.14-8.13 (m, 6H, **H-8**), 7.01-6.96 (m, 3H, **H-10**), 6.92-6.90 (m, 6H, **H-9**), 6.37 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H, **H-3**), 6.22 (t, ⁴J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, **H-1**), 1.57 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR^{*} (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 144.53 (s, **C-2**), 133.54 (s, **C-10**), 129.94 (s, **C-8**), 128.44 (s, **C-9**), 112.56 (s, **C-3**), 110.17 (s, **C-1**), 34.32 (s, **C-4**), 31.23 (s, **C-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2956 (m), 2905 (m), 2871 (w), 1603 (m), 1521 (s), 1498 (s), 1449 (vs), 1429 (vs), 1368 (m), 1307 (w), 1253 (m), 1175 (m), 1069 (w), 1025 (m), 938 (w), 868 (m), 814 (w), 719 (vs), 693 (m), 669 (w), 469 (m) cm⁻¹.

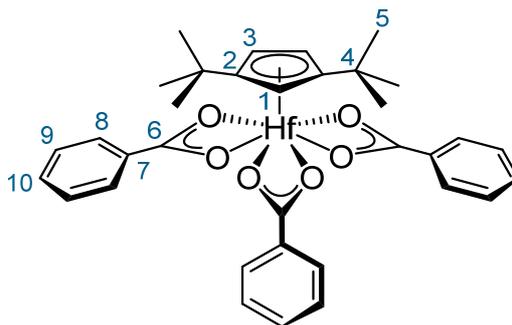
UV-Vis (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ε_M) = 235 (24370), 242 (29396), 243 (28406), 254 (13020), 256 (12015), 271 (7218), 281 (4584) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₃₆ZrO₆ (M = 631.88 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 64.63 % H: 5.74 %

Messwerte: C: 64.36 % H: 5.98 %

***Anmerkung:** Trotz hoch konzentrierter Lösung konnten keine ¹³C-Resonanzen für **C-6** und **C-7** detektiert werden.

(1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)tris(benzoato)hafnium(IV), 28

Cp^{''}HfCl₃ **3** (203 mg, 439 μmol) wurde in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöst und mit Lithiumbenzoat (170 mg, 1.33 mmol) versetzt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel der milchig, trüben Lösung entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der Extrakt unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde versucht den Rückstand aus einer gesättigten Pentan-/Diethyletherlösung (1 : 1) in der Kälte (-30 °C) zu kristallisieren.

Ausbeute: 89.9 mg (125 μmol, 28 %), farbloses Pulver.

Schmp.: 117-119 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 8.12 (br, 6H, **H-8**), 7.00 (br, 3H, **H-10**), 6.91 (br, 6H, **H-9**), 6.28 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 2H, **H-3**), 6.12 (t, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 1.59 (s, 18H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 298 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 142.10 (s, **C-2**), 133.65 (s, **C-10**), 129.93 (s, **C-8**), 128.43 (s, **C-9**), 110.53 (s, **C-3**), 108.46 (s, **C-1**), 34.13 (s, **C-4**), 31.45 (s, **C-5**) ppm.

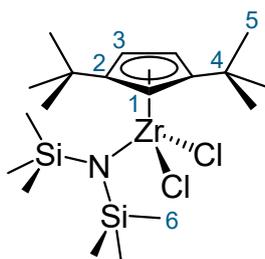
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2956 (m), 2905 (m), 2869 (m), 1603 (m), 1524 (s), 1500 (s), 1451 (vs), 1432 (vs), 1369 (m), 1254 (m), 1176 (m), 1069 (w), 1025 (m), 872 (m), 815 (w), 719 (s), 695 (m), 670 (w), 460 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (23365), 242 (26758), 239 (26042), 248 (19342), 256 (14621), 281 (7869), 291 (4068) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₃₆HfO₆ (M = 719.15 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 56.79 %	H: 5.05 %
Messwerte:	C: 56.67 %	H: 5.34 %

*Anmerkung: Trotz hoch konzentrierter Lösung konnten keine ¹³C-Resonanzen für **C-6** und **C-7** detektiert werden.

Dichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]zirconium(IV), 30

Cp^*ZrCl_2 **2** (251 mg, 670 μmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst, mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (127 mg, 691 μmol) versetzt und für 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das klare gelbe Gemisch vom Lösungsmittel befreit und der dunkelbraune ölige Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche blassbeigefarbene Feststoff wurde verworfen und der blassbraune Extrakt vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 284 mg (568 μmol , 85 %), hellbraunes Öl.

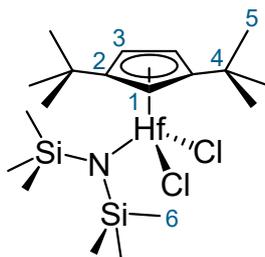
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6): δ_{H} = 6.58 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, **H-1**), 6.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H, **H-3**), 1.28 (s, 18H, **H-5**), 0.39 (s, 18H, **H-6**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, 297 K, Benzol- d_6): δ_{C} = 147.94 (s, **C-2**), 115.96 (s, **C-1**), 109.16 (s, **C-3**), 33.26 (s, **C-4**), 31.28 (s, **C-5**), 5.75 (s, **C-6**) ppm.

Elementaranalyse^{*} berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{NSi}_2\text{ZrCl}_2$ ($M = 499.82$ g·mol $^{-1}$):

Theoriewerte:	C: 45.66 %	H: 7.87 %	N: 2.80 %
Messwerte:	C: 46.57 %	H: 7.94 %	N: 2.93 %

^{**}**Anmerkung:** Das Produkt wurde in Form eines Öles erhalten, das nach unbestimmter Zeit zu einem Feststoff erstarrte, sodass die Messung einer Elementaranalyse möglich war. Da keine gezielte Kristallisation möglich war gelang keine weitere Aufreinigung der Substanz.

Dichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]hafnium(IV), 31

In Toluol (10 mL) gelöstes Cp*HfCl₃ **3** (103 mg, 223 μmol) wurde mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (46 mg, 250 μmol) versetzt und für 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel des blassgelben Gemisches unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche hellbraune Feststoffrückstand wurde verworfen und der blassgelbe Extrakt vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 60 mg (102 μmol, 47 %), gelber klebriger Feststoff bis erstarrtes Öl.

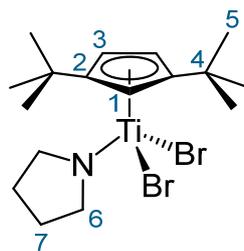
¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.53 (t, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 5.99 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 1.29 (s, 18H, **H-5**), 0.39 (s, 18H, **H-6**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 145.86 (s, **C-2**), 114.94 (s, **C-1**), 108.18 (s, **C-3**), 33.06 (s, **C-4**), 31.40 (s, **C-5**), 6.00 (s, **C-6**) ppm.

Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₃₉NSi₂HfCl₂ (M = 587.09 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 38.87 % H: 6.70 % N: 2.39 %

Messwerte: C: 39.05 % H: 6.65 % N: 2.32 %

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(pyrrolidido)titan(IV), 32

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** (214 mg, 392 μmol) wurde mit Pyrrolidin (62 μL , 53.3 mg, 750 μmol) versetzt und für 68 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel des dunkelrotbraunen Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck entfernt. Der hellbraune bis braune Feststoffrückstand wurde einmal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche blassbeigefarbene Feststoffrückstand wurde verworfen und der hellbraune Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der orangebraune Feststoffrückstand wurde in Pentan aufgenommen, filtriert und zuletzt aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) kristallisiert.

Kristallausbeute: 86.7 mg (191 μmol , 49 %), karminroter kristalliner Feststoff.

Schmp.: 132-134 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6): δ_{H} = 6.51 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$, 1H, **H-1**), 6.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$, 2H, **H-3**), 4.37-4.34 (m, 4H, **H-6**), 1.26-1.23 (m, 4H, **H-7**), 1.19 (s, 18H, **H-5**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, 296 K, Benzol- d_6): δ_{C} = 149.08 (s, **C-2**), 114.37 (s, **C-1**), 114.32 (s, **C-3**), 63.67 (s, **C-6**), 34.17 (s, **C-4**), 31.11 (s, **C-5**), 25.54 (s, **C-7**) ppm.

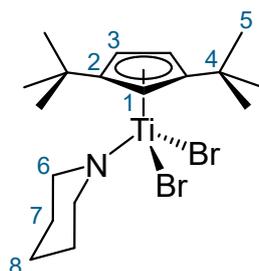
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3105 (w), 2960 (s), 2904 (m), 2869 (m), 1618 (w), 1495 (m), 1462 (m), 1367 (m), 1323 (m), 1252 (m), 1171 (m), 1069 (m), 1026 (w), 921 (w), 868 (m), 836 (w), 772 (m), 667 (w), 636 (w), 454 (w) cm^{-1} .

UV-Vis (Pentan, 100 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 233 (6064), 240 (6862), 263 (6675), 340 (3442), 405 (1652) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NTiBr}_2$ ($M = 455.10\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte: C: 44.87 % H: 6.42 % N: 3.08 %

Messwerte: C: 44.87 % H: 6.45 % N: 3.07 %

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(piperidido)titan(IV), 33

Zu Cp^{tt}TiBr₂N(TMS)₂ **29** (173 mg, 317 μmol) gelöst in Toluol (9 mL) und Tetrahydrofuran (1 mL) wurde Piperidin (74 μL, 63.6 mg, 747 μmol) gegeben und für 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel von dem rotbraunen Reaktionsgemisch entfernt und der orangerote Rückstand einmal mit Pentan (20 mL) extrahiert. Der farblose Feststoff wurde verworfen und der hellbraune Extrakt unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der rotbraune Feststoffrückstand aus einer gesättigten Pentan/Toluol-Lösung (3 : 1) in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Kristallausbeute: 53.9 mg (115 μmol, 36 %), brauner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 135-137 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.37 (d, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, **H-3**), 6.32 (t, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, **H-1**), 4.22 (br, 4H, **H-6**), 1.43-1.37 (m, 4H, **H-7**), 1.19 (s, 18H, **H-5**), 1.16-1.10 (m, 2H, **H-8**) ppm.

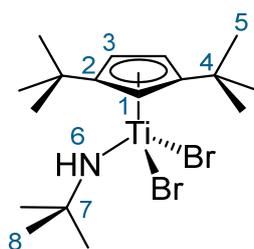
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 148.95 (s, **C-2**), 115.41 (s, **C-1**), 115.18 (s, **C-3**), 61.49 (s, **C-6**), 34.12 (s, **C-4**), 31.24 (s, **C-5**), 26.49 (s, **C-7**), 23.63 (s, **C-8**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3099 (w), 2956 (s), 2867 (m), 2830 (m), 1585 (w), 1496 (m), 1464 (m), 1447 (m), 1362 (m), 1251 (m), 1172 (m), 1087 (m), 1062 (m), 1017 (m), 903 (m), 865 (m), 821 (s), 772 (m), 666 (w), 634 (w), 552 (w), 492 (w), 455 (w), 437 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ε_M) = 235 (3961), 244 (4685), 274 (4151), 343 (3594), 417 (1225) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₈H₃₁NTiBr₂ (M = 469.13 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 46.09 %	H: 6.66 %	N: 2.99 %
Messwerte:	C: 46.12 %	H: 6.50 %	N: 2.97 %

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(*tert*-butylamido)titan(IV), 34

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2\text{N}(\text{TMS})_2$ **29** (200 mg, 367 μmol) wurde mit frisch destilliertem *tert*-Butylamin (58 μL , 40.4 mg, 552 μmol) versetzt und für 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vom dunkelrotbraunen Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelorangebraune Feststoffrückstand wurde zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert und der unlösliche beigefarbene Feststoffrückstand verworfen. Danach wurde der hellbraune Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der orangebraune Feststoffrückstand in Pentan aufgenommen, filtriert und die gesättigte Pentanlösung in der Kälte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert.

Ausbeute: 122 mg (267 μmol , 73 %), hellbrauner Feststoff.

Kristallausbeute: 59 mg (129 μmol , 35 %), hellbraunrote Kristalle.

Schmp.: 128-130 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}^*$ (400 MHz, 299 K, Benzol- d_6): $\delta_{\text{H}} = 6.33$ (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, **H-1**), 6.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H, **H-3**), 1.48 (s, 9H, **H-8**), 1.19 (s, 18H, **H-5**) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, 300 K, Benzol- d_6): $\delta_{\text{C}} = 148.52$ (s, **C-2**), 115.00 (s, **C-1**), 113.82 (s, **C-3**), 63.58 (s, **C-7**), 33.73 (s, **C-4**), 31.85 (s, **C-8**), 31.45 (s, **C-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3306$ (m), 3073 (w), 2964 (s), 2903 (m), 2865 (m), 1637 (w), 1495 (m), 1464 (m), 1394 (w), 1361 (m), 1249 (m), 1196 (m), 1171 (m), 1063 (w), 1021 (w), 949 (w), 823 (m), 783 (m), 636 (m), 610 (w), 464 (w), 445 (w) cm^{-1} .

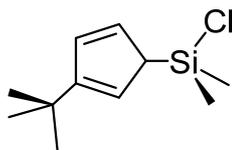
UV-Vis (Pentan, 50 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 237$ (17224), 256 (17258), 289 (12872), 334 (8785), 402 (5143) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NTiBr}_2$ ($M = 457.12$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte: C: 44.67 % H: 6.84 % N: 3.06 %

Messwerte: C: 44.69 % H: 6.88 % N: 3.06 %

***Anmerkung:** Das Proton der Amidofunktion (**H-6**) konnte nicht NMR-spektroskopisch detektiert werden.

(3-*tert*-Butylcyclopentadien-1-yl)chlordimethylsilan, 35

Diese Durchführung wurde an den Vorschriften von *Staal* orientiert.^[48]

LiCp'(Et₂O) (8.5 g, 42.4 mmol) wurde in Diethylether (150 mL) vorgelegt, langsam mit frisch destilliertem Dichlordimethylsilan (8 mL, 8.56 g, 66.3 mmol) versetzt und anschließend für 20 h bei 50 °C gerührt. Nachdem die gelbe Suspension auf Raumtemperatur abkühlte, wurde diese filtriert und das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde zuletzt unter vermindertem Druck (96 mbar) destillativ aufgereinigt.

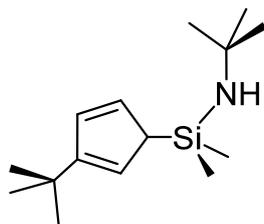
Ausbeute: 5.4 g (25.1 mmol, 59 %), gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR* (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.64-6.62 (m, 1H, **H-ring**), 6.42-6.41 (m, 1H, **H-ring**), 6.07 (m, 1H, **H-ring**), 1.14 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.08 (d, ²*J*_{H_{Si}} = 10.5 Hz, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

Sdp.: 109 °C (96 mbar).

t_R: 10.455 min (Cp'(Me₂SiCl), 82 %).

***Anmerkung:** Die eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung war aufgrund mangelnder Kreuzsignale im Zuge eines 2D-NMR Experimentes nicht möglich. Zudem liegt eine Protonenresonanz weniger vor als erwartet oder kann aufgrund von Überlagerungen nicht ermittelt werden.

N-tert-Butyl-1-(3-tert-butylcyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilylamin, 36

Diese Durchführung wurde an den Vorschriften von *Staal* orientiert.^[48] Das benötigte Lithium-*tert*-butylamid wurde zuvor in einer unabhängigen Synthese ausgehend von frisch destilliertem *tert*-Butylamin und *n*-Butyllithiumlösung in THF hergestellt.

In Diethylether (100 mL) gelöstes Lithium-*tert*-butylamid (3.15 g, 39.8 mmol) wurde mit Cp'(Me₂SiCl) **35** (8.34 g, 38.8 mmol) versetzt und anschließend bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt. Anschließend wurde die gelbe Suspension zentrifugiert und der unlösliche farblose Feststoffrückstand verworfen. Das Lösungsmittel wurde im Membranpumpenvakuum (12-15 mbar) entfernt und der Rückstand schließlich unter vermindertem Druck (34 mbar) destilliert.

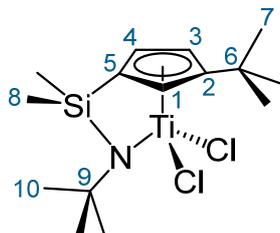
Ausbeute: 5.39 g (21.4 mmol, 55 %), strahlend gelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR* (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.73-6.72 (m, 1H, **H-ring**), 6.57-6.56 (m, 1H, **H-ring**), 6.21-6.20 (m, 1H, **H-ring**), 6.07 (s, 1H, **H-ring**), 1.28 (s, 9H, HNC(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.08 (d, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

Sdp.: 115 °C (34 mbar).

t_R: 14.194 min (Cp'(Me₂SiⁱBuNH), 74 %).

***Anmerkung:** Die eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung von ¹H oder ¹³C-Resonanzen war aufgrund mangelnder Kreuzsignale im Zuge eines 2D-NMR Experimentes nicht möglich. Zudem liegt eine Protonenresonanz weniger vor als erwartet oder kann aufgrund von Signalüberlagerungen nicht eindeutig bestimmt werden. Zudem konnte das Proton der Aminofunktion nicht detektiert werden.

Dichlorido-ansa-[*N*-*tert*-butyl-1-(3-*tert*-butylcyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanamido-κ*N*]titan(IV), 37

Diese Durchführung wurde an den Vorschriften von *Staal* orientiert.^[48]

Cp'(Me₂SiHN*t*Bu) **36** (5.05 g, 20.1 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (100 mL) vorgelegt, bei -60 °C mit 1.6 molarem *n*-Butyllithium in Hexan (25.1 mL, 40.2 mmol) versetzt und nach Angleichen auf Raumtemperatur für weitere 24 Stunden gerührt. Die dunkelgelbe Lösung wurde anschließend mit in THF (40 mL) suspendiertem [TiCl₃(THF)₃] (7.39 g, 20.1 mmol) versetzt und anschließend für 22 Stunden bei 80 °C gerührt. Die tief dunkelbraune Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und ca. dreiviertel des Reaktionsvolumens durch Einengen entfernt. Das Gemisch wurde anschließend mit in THF (10 mL) suspendiertem Silberchlorid (2.88 g, 20.1 mmol) versetzt und für 21 Stunden bei 60 °C gerührt. Nachdem die hellbraun verfärbte Lösung auf Raumtemperatur abkühlte, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der braune ölige Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche beigefarbene Feststoff wurde verworfen und der dunkelrote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelrote ölige Rückstand wurde aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Kristallausbeute: 741 mg (2.01 mmol, 10 %), orangebraune Kristalle.

Schmp.: 119-121 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.77-6.76 (m, 1H, **H-1**), 6.19-6.18 (m, 1H, **H-3**), 6.17-6.16 (m, 1H, **H-4**), 1.41 (s, 9H, **H-10**), 1.27 (s, 9H, **H-7**), 0.25 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 6H, **H-8**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 156.57 (s, **C-2**), 127.74 (s, **C-3**), 125.10 (s, **C-1**), 120.57 (s, **C-4**), 108.29 (s, **C-5**), 63.81 (s, **C-9**), 33.73 (s, **C-6**), 32.37 (s, **C-10**), 30.63 (s, **C-7**), 0.22 (d, ²J_{SiC} = 44.1 Hz, **C-8**) ppm.

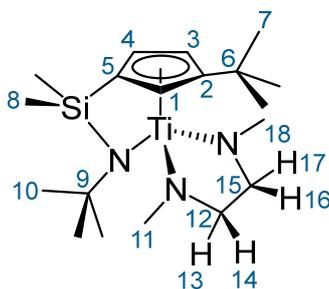
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3108 (w), 3079 (m), 2960 (s), 2903 (s), 2871 (m), 1610 (w), 1515 (w), 1489 (w), 1464 (m), 1404 (m), 1365 (s), 1306 (m), 1252 (s), 1217 (m), 1182 (s), 1089 (m), 1063 (w), 984 (s), 940 (m), 889 (s), 874 (s), 838 (s), 810 (s), 787 (s), 768 (s), 689 (w), 674 (m), 657 (m), 627 (w), 543 (w), 499 (m), 461 (m), 422 (m) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 242 (7311), 235 (6021), 255 (5013), 274 (3816), 346 (4075) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{SiNTiCl}_2$ ($M = 368.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte:	C: 48.93 %	H: 7.39 %	N: 3.80 %
Messwerte:	C: 49.33 %	H: 7.53 %	N: 3.70 %

(*N,N'*-Dimethylethylen-1,2-diamido- κ^2N,N')-ansa-[*N''*-*tert*-butyl-1-(3-*tert*-butylcyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanamido- $\kappa N''$]titan(IV), **38**



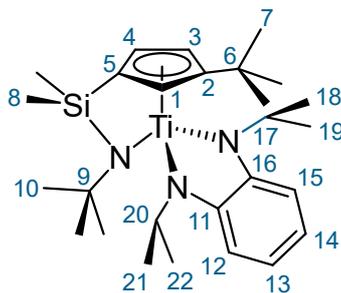
In Toluol (10 mL) gelöstes *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN- κN)TiCl₂ **37** (100 mg, 272 μmol) wurde mit Dilithium-*N,N'*-dimethylethylendiamid (30 mg, 300 μmol) versetzt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die tief dunkelolivgrüne Lösung wurde anschließend vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand einmal mit Pentan (20 mL) extrahiert. Der unlösliche beigefarbene Feststoff wurde verworfen und der dunkelgrüne Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde versucht das dunkelgrüne Öl aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C zu kristallisieren.

Ausbeute: 44.9 mg (117 μmol , 43 %), dunkelgrünes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_{H} = 6.59-6.57 (m, 1H, **H-3**), 5.95-5.93 (m, 1H, **H-4**), 5.72-5.71 (m, 1H, **H-1**), 4.05-3.98 (m, 1H, **H-13**), 3.66-3.60 (m, 1H, **H-16**), 3.43-3.37 (m, 1H, **H-17**), 3.27-3.21 (m, 1H, **H-14**), 2.78 (s, 3H, **H-18**), 2.60 (s, 3H, **H-11**), 1.29 (s, 9H, **H-10**), 1.21 (s, 9H, **H-7**), 0.62 (d, $^2J_{\text{HSi}} = 14.9 \text{ Hz}$, 6H, **H-8**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_{C} = 146.27 (s, **C-2**), 121.99 (s, **C-4**), 118.73 (s, **C-3**), 117.26 (s, **C-1**), 106.73 (s, **C-5**), 58.72 (s, **C-9**), 58.36 (s, **C-12**), 58.13 (s, **C-15**), 47.50 (s, **C-18**), 45.37 (s, **C-11**), 34.78 (s, **C-10**), 33.10 (s, **C-6**), 31.62 (s, **C-7**), 2.83 (d, $^2J_{\text{SiC}} = 51 \text{ Hz}$, **C-8**) ppm.

(*N,N'*-Diisopropylphenylen-1,2-diamido- κ^2N,N')-ansa-[*N''*-*tert*-butyl-1-(3-*tert*-butylcyclopentadien-1-yl)-1,1-dimethylsilanamido- $\kappa N''$]*titan*(IV), 39



In Toluol (10 mL) gelöstes *ansa*-Cp'(Me₂Si*t*BuN- κN)TiCl₂ **37** (102 mg, 277 μ mol) wurde mit Dilithium-*N,N'*-diisopropyl-*o*-phenylendiamid (63 mg, 309 μ mol) versetzt und für 45 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die tief dunkelgrüne Lösung wurde anschließend vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoff wurde verworfen und der dunkelgrüne Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Ausbeute: 102 mg (209 μ mol, 76 %), dunkelgrüner Feststoff.

Kristallausbeute: 84.5 mg (173 μ mol, 63 %), hexagonale dunkelgrüne Kristalle.

Schmp.: 140-142 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.23-7.19 (m, 2H, **H-13/H-14**), 6.95-6.92 (m, 1H, **H-15**), 6.90-6.88 (m, 1H, **H-12**), 6.31-6.30 (m, 1H, **H-4**), 6.09-6.08 (m, 1H, **H-1**), 5.74-5.72 (m, 1H, **H-3**), 4.06 (sept, ³*J*_{HH} = 6.5 Hz, 1H, **H-17**), 3.94 (sept, ³*J*_{HH} = 6.4 Hz, 1H, **H-20**), 1.51 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, **H-21**), 1.45 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, **H-18**), 1.29 (s, 9H, **H-10**), 1.25 (d, ³*J*_{HH} = 6.5 Hz, 3H, **H-19**), 1.12 (d, ³*J*_{HH} = 6.3 Hz, 3H, **H-22**), 0.71 (s, 9H, **H-7**), 0.67 (d, ²*J*_{HSi} = 8.60 Hz, 6H, **H-8**) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 147.60 (s, **C-2**), 128.35 (s, **C-16**), 126.71 (s, **C-11**), 122.87 (s, **C-13** oder **C-14**), 121.92 (s, **C-14** oder **C-13**), 117.81 (s, **C-4**), 115.81 (s, **C-12** oder **C-15**), 15.60 (s, **C-15** oder **C-12**), 114.10 (s, **C-3**), 111.81 (s, **C-1**), 104.76 (s, **C-5**), 60.52 (**C-9**), 53.09 (s, **C-17**), 51.95 (s, **C-20**), 34.84 (s, **C-10**), 32.61 (s, **C-6**), 30.48 (s, **C-7**), 25.32 (s, **C-21**), 23.99 (s, **C-18**), 23.21 (s, **C-19**), 21.65 (s, **C-22**), 2.52 (d, ²*J*_{SiC} = 44.1 Hz, **C-8**) ppm.

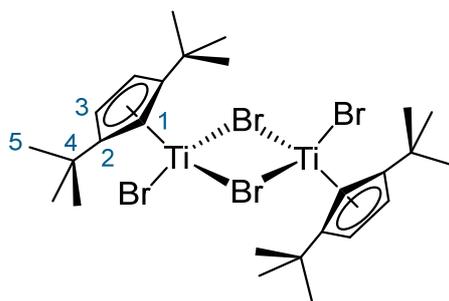
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3087 (w), 3042 (w), 2964 (s), 2927 (m), 2898 (m), 2865 (m), 1636 (w), 1458 (m), 1382 (w), 1362 (m), 1312 (w), 1291 (m), 1245 (s), 1172 (m), 1150 (m), 1078 (m), 999 (m), 834 (s), 811 (m), 757 (s), 735 (s), 686 (w), 669 (w), 616 (w), 544 (w), 491 (w), 418 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (5698), 259 (5031), 269 (4703), 280 (3244), 302 (2359), 355 (5551), 431 (2330), 644 (334) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{TiSiN}_3$ ($M = 487.63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte:	C: 66.50 %	H: 9.30 %	N: 8.62 %
Messwerte:	C: 66.64 %	H: 9.26 %	N: 8.62 %

Bis[(μ -bromido)bromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(III)], 40a



Cp^*TiBr_3 **1a** (250 mg, 538 μmol) wurde in Toluol (4 mL) sowie THF (1 mL) gelöst, mit Mangan (36 mg, 655 μmol) versetzt und für 69 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel der aquamarinblauen Lösung entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche hellgraue Feststoffrückstand wurde verworfen und der dunkelgrüne Extrakt unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) kristallisiert.

Kristallausbeute: 98 mg (127 μmol , 47 %), dunkelgrüne Kristalle.

Schmp.: 174-176 $^\circ\text{C}$.

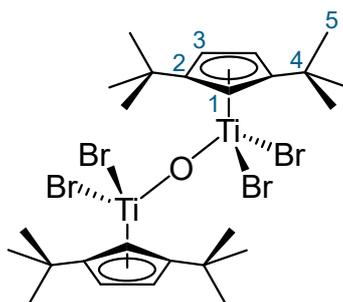
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6): δ_{H} = 11.11 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 80 Hz, 2H, **H-1**), 9.23 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 100 Hz, 4H, **H-3**), 1.30 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 14 Hz, 36H, **H-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3081 (m), 2959 (s), 2903 (s), 2864 (s), 1746 (w), 1719 (w), 1685 (w), 1625 (w), 1490 (m), 1463 (s), 1368 (s), 1250 (s), 1169 (m), 1054 (m), 1024 (w), 922 (w), 861 (s), 827 (m), 813 (m), 762 (m), 683 (w), 662 (m), 487 (w), 445 (m) cm^{-1} .

UV-Vis (Pentan, 25 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (26007), 254 (24876), 327 (9825), 330 (9752), 425 (8046), 472 (3069), 590 (142) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Ti}_2\text{Br}_4$ ($M = 769.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte:	C: 40.56 %	H: 5.50 %
Messwerte:	C: 41.11 %	H: 5.59 %

(μ -Oxo)bis[dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV)], 41a

In Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) gelöstes Cp^oTiBr₃ **1a** (200 mg, 430 μ mol) wurde mit Kaliumhydroxid (26 mg, 463 μ mol) versetzt und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der rote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Kristallausbeute: 104 mg (132 μ mol, 62 %), rubinrote Kristalle.

Schmp.: 161-163 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_{H} = 7.07 (t, ⁴*J*_{HH} = 2.5 Hz, 2H, **H-1**), 6.67 (d, ³*J*_{HH} = 2.5 Hz, 4H, **H-3**), 1.35 (s, 36H, **H-5**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_{C} = 155.55 (s, **C-2**), 118.90 (s, **C-3**), 118.66 (s, **C-1**), 34.96 (s, **C-4**), 31.26 (s, **C-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3116 (w), 3096 (w), 3081 (w), 2962 (s), 2928 (m), 2905 (w), 2868 (w), 1636 (w), 1493 (m), 1463 (m), 1368 (m), 1250 (m), 1097 (m), 1068 (w), 1024 (m), 876 (m), 843 (m), 799 (m), 753 (s), 678 (m), 662 (m), 451 (w) cm⁻¹.

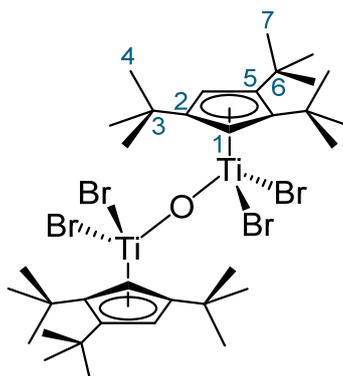
UV-Vis (Pentan, 50 μ M): λ_{max} (ϵ_{M}) = 241 (12114), 262 (15797), 278 (12887), 318 (7773), 412 (3187), 466 (3356) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse^{*} berechnet für C₂₆H₄₂OTi₂Br₄ (M = 785.97 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 39.73 % H: 5.39 %

Messwerte: C: 41.66 % H: 5.94 %

***Anmerkung:** Unter der Berücksichtigung eines 0.5-fachen Anteils von Pentan, das im Kristallgefüge eingeschlossen ist, stimmen die Messwerte mit C: 41.64 % und H: 5.89 % mit der Theorie überein.

(μ -Oxo)bis[dibromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(IV)], 41b

Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (200 mg, 384 μ mol) gelöst in Toluol (9 mL) sowie Tetrahydrofuran (1 mL) wurde mit Kaliumhydroxid (22 mg, 384 mmol) versetzt und für 46 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der rote Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der rote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Zuletzt wurde der Rückstand aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Kristallausbeute: 125 mg (139 μ mol, 73 %), rubinrote Kristalle.

Schmp.: > 180 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.20 (s, 4H, **H-1**), 1.56 (s, 36H, **H-7**), 1.45 (s, 18H, **H-4**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 155.35 (s, **C-2**), 151.33 (s, **C-5**), 121.62 (s, **C-1**), 36.92 (s, **C-6**), 35.65 (s, **C-3**), 33.48 (s, **C-7**), 31.80 (s, **C-4**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3107 (w), 2960 (m), 2921 (m), 2869 (m), 1636 (w), 1485 (w), 1461 (m), 1363 (m), 1243 (m), 1175 (w), 1102 (w), 1026 (w), 999 (w), 882 (m), 859 (w), 737 (s), 666 (m), 571 (w), 466 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 50 μ M): λ_{\max} (ϵ_M) = 236 (1565), 268 (21569), 304 (12837), 332 (10718), 425 (4078), 481 (4553) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

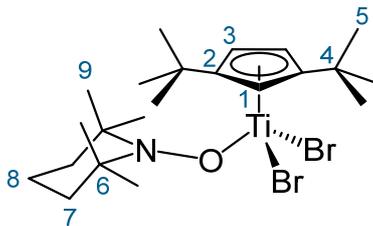
Elementaranalyse* berechnet für C₃₄H₅₈OTi₂Br₄ (M = 898.19 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 45.47 % H: 6.51 %

Messwerte: C: 46.36 % H: 6.67 %

***Anmerkung:** Unter der Berücksichtigung eines 0.3-fachen Anteils von Pentan, das im Kristallgefüge eingeschlossen ist, stimmen die Messwerte mit C: 46.36 % und H: 6.75 % mit der Theorie überein.

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)titan(IV),
44a



In Toluol (5 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{''}TiBr₃ **1a** (202 mg, 435 μmol) wurde zuerst mit Mangan (18 mg, 328 μmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelrotbraune Lösung bei -74 °C mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (68 mg, 435 μmol) versetzt und weitere 9 mL Toluol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von ca. 4 Stunden an Raumtemperatur angleichen gelassen und für weitere 42 Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der dunkelbraunen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der beigefarbene Feststoffrückstand wurde verworfen und der dunkelbraunrote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der ölige dunkelbraune Rückstand wurde zuletzt aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C kristallisiert.

Kristallausbeute: 117 mg (216 μmol, 50 %), dunkelgrüne Kristalle.

Schmp.: 118-120 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 7.06 (t, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, **H-1**), 6.13 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 2H, **H-3**), 1.47 (s, 12H, **H-9**), 1.35 (s, 18H, **H-5**), 1.27-1.24 (m, 4H, **H-7**), 1.15-1.10 (m, 2H, **H-8**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 148.88 (s, **C-2**), 119.69 (s, **C-1**), 114.31 (s, **C-3**), 65.09 (s, **C-6**), 40.49 (s, **C-7**), 34.55 (s, **C-4**), 31.33 (s, **C-5**), 27.90 (s, **C-9**), 16.82 (s, **C-8**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3125 (w), 3002 (m), 2960 (s), 2929 (s), 2870 (m), 1636 (w), 1498 (m), 1462 (m), 1362 (m), 1252 (m), 1172 (m), 1129 (w), 969 (m), 877 (m), 824 (m), 773 (s), 713 (m), 623 (w), 572 (w), 522 (w) cm⁻¹.

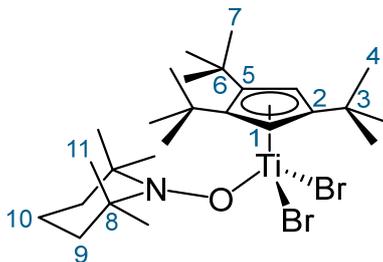
UV-Vis (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ε_M) = 235 (19251), 250 (23421), 284 (19749), 321 (13823), 403 (10904) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₃₉NOTiBr₂ (M = 541.24 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 48.82 % H: 7.26 % N: 2.59 %

Messwerte: C: 48.89 % H: 7.36 % N: 2.54 %

Dibromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)titan(IV),
44b



In Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (201 mg, 386 μmol) wurde zuerst mit Mangan (18 mg, 328 μmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der dunkelkarminroten Lösung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (113 mg, 723 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der braunroten Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der braune unlösliche Feststoffrückstand wurde verworfen und der braune Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune ölige Feststoff wurde zuletzt aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte (-30 °C) kristallisiert.

Kristallausbeute: 22.8 mg (38.2 μmol, 10 %), dunkelbraune Kristalle.

Schmp.: 126-128 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.74 (s, 2H, **H-1**), 1.62 (s, 18H, **H-7**), 1.56 (s, 12H, **H-11**), 1.30-1.27 (m, 4H, **H-9**), 1.25 (s, 9H, **H-4**), 1.16-1.11 (m, 2H, **H-10**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 146.99 (s, **C-5**), 145.42 (s, **C-2**), 118.59 (s, **C-1**), 65.53 (s, **C-8**), 41.03 (s, **C-9**), 36.50 (s, **C-6**), 35.26 (s, **C-3**), 33.17 (s, **C-7**), 31.17 (s, **C-4**), 27.84 (s, **C-11**), 16.79 (s, **C-10**) ppm.

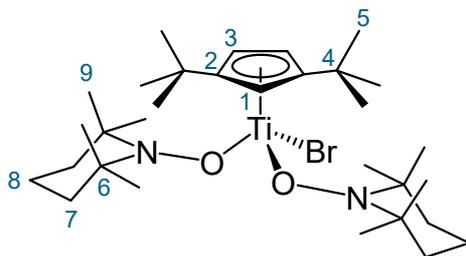
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3113 (w), 2997 (m), 2971 (s), 2947 (s), 2928 (s), 2871 (m), 1626 (w), 1487 (m), 1464 (m), 1382 (m), 1365 (m), 1242 (m), 1173 (m), 1131 (w), 1046 (w), 1020 (w), 969 (w), 875 (m), 813 (m), 712 (m), 630 (w), 573 (w), 520 (w), 459 (w), 410 (m) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ε_M) = 234 (12808), 253 (15761), 291 (11517), 326 (8938), 403 (6881) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₆H₄₇NOTiBr₂ (M = 597.34 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 52.28 %	H: 7.93 %	N: 2.34 %
Messwerte:	C: 52.25 %	H: 7.80 %	N: 2.32 %

Bromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)di(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)titan(IV),
45



Cp^{*}TiBr₃ **1a** (250 mg, 538 μmol) gelöst in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) wurde zuerst mit Mangan (36 mg, 655 μmol) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde zu der dunkelrotbraunen Lösung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (169 mg, 1.08 mmol) sowie Toluol (5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der karminrot/braunen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der orangerote bis beigefarbene Feststoffrückstand wurde verworfen und der braunrote Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der ölige, dunkelbraune Rückstand wurde zuletzt aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C kristallisiert.

Kristallausbeute: 93 mg (151 μmol, 28 %), braunroter kristalliner Feststoff.

Schmp.: 157-159 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 6.29 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 2H, **H-3**), 6.09 (t, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 1H, **H-1**), 1.46 (s, 30H, **H-5/H-9**), 1.45 (s, 12H, **H-9**), 1.43-1.37 (m, 8H, **H-7**), 1.26-1.21 (m, 4H, **H-8**) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, 297 K, Benzol-*d*₆): δ_C = 148.82 (s, **C-2**), 112.50 (s, **C-3**), 109.02 (s, **C-1**), 62.99 (s, **C-6**), 41.09 (s, **C-7**), 35.37 (s, **C-4**), 31.36 (s, **C-5** und **C-9**), 31.32 (s, **C-9**) 16.95 (s, **C-8**) ppm.

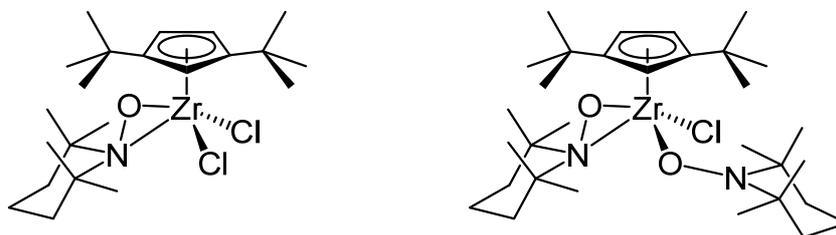
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3016 (w), 2990 (m), 2960 (s), 2871 (m), 1635 (w), 1495 (w), 1462 (m), 1360 (m), 1243 (m), 1172 (m), 1131 (m), 1059 (w), 1021 (w), 941 (m), 844 (m), 800 (s), 705 (m), 646 (m), 577 (w), 515 (w), 424 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ε_M) = 235 (17190), 248 (17075), 280 (12792), 326 (11017), 389 (9093) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₃₁H₅₇N₂O₂TiBr (M = 617.58 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 60.29 %	H: 9.30 %	N: 4.54 %
Messwerte:	C: 60.38 %	H: 9.14 %	N: 4.74 %

Dichlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)-zirconium(IV), 46; Chlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)di(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)zirconium(IV), 47



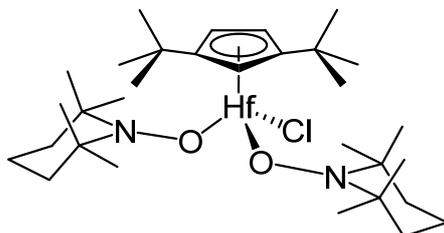
Cp^zZrCl₃ **2** (250 mg, 667 μmol) gelöst in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) wurde zuerst mit Mangan (43 mg, 783 μmol) versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde zu der hellbraunen Lösung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (104 mg, 667 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der orangebraunen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche beigefarbene Feststoffrückstand wurde verworfen und der blass orangebraune Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der ölige dunkelbraune Rückstand wurde zuletzt versucht aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C zu kristallisieren.

Rohausbeute: 383 mg, hellbrauner öliger Feststoff.

¹H-NMR* (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = nicht bestimmbar.

***Anmerkung:** ¹H-NMR-spektroskopisch können die Resonanzen zweier Cp^z-Liganden mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung identifiziert werden, die nicht dem Edukt entsprechend. Eine weitere Zuordnung war aufgrund von starken Signalüberlagerung nicht möglich. Die Existenz des Mischproduktes wurde mittels Röntgenstrukturanalyse belegt.

Chlorido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)di(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)
hafnium(IV), 48

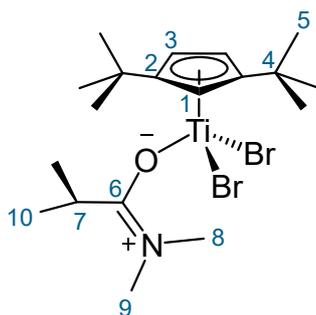


Cp^{*}HfCl₃ **3** (198 mg, 428 μmol) gelöst in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) wurde zuerst mit Mangan (22 mg, 400 μmol) versetzt und für eine Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde zu der blassgrauen klaren Lösung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (66.9 mg, 428 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel der orangebraunen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche beigefarbene Feststoffrückstand wurde verworfen und der blass orangebraune Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der ölige dunkelbraune Rückstand wurde zuletzt versucht aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C zu kristallisieren.

Rohausbeute: 271.8 mg, hellbrauner öliges Feststoff.

¹H-NMR* (400 MHz, 296 K, Benzol-*d*₆): δ_H = nicht bestimmbar.

Anmerkung: ¹H-NMR-spektroskopisch können zwar die Resonanzen eines Cp^{}-Liganden vermutet werden, allerdings war eine weitere Zuordnung aufgrund von Signalüberlagerung nicht möglich. Die Existenz des Produktes wurde mittels Röntgenstrukturanalyse belegt.

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(*N,N*-dimethylisobutyramid)titan(III), 49a

Zuerst wurde Cp^*TiBr_3 **1a** (400 mg, 860 μmol) in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöst, mit Mangan (61 mg, 1.11 mmol) versetzt und für eine Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelrotbraune Lösung mit frisch destilliertem *N,N*-Dimethylisobutyramid (113 μL , 101 mg, 875 μmol) versetzt und für weitere 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der tief dunkelgrünen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche hellgraue Feststoffrückstand wurde verworfen und der dunkelgrüne Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der grüne bis dunkelgrüne Feststoffrückstand wurde schließlich durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 161 mg (322 μmol , 37 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 133-135 °C.

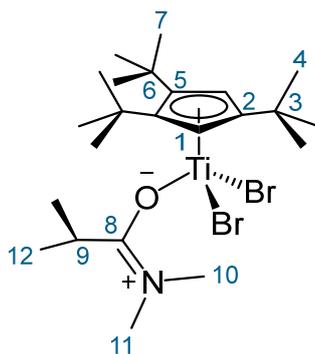
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6): $\delta_{\text{H}} = 33.73$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 328$ Hz, 1H, **H-1**), 28.94 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 280$ Hz, 2H, **H-3**), 15.47 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 56$ Hz, 3H, **H-9**), 14.36 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 106$ Hz, 3H, **H-8**), 9.45 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 62$ Hz, 1H, **H-7**), 3.55 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 56$ Hz, 18H, **H-5**), 2.77 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 75$ Hz, 6H, **H-10**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3101$ (w), 2959 (s), 2903 (m), 2871 (m), 1595 (s), 1499 (m), 1448 (m), 1408 (m), 1365 (m), 1251 (m), 1201 (w), 1171 (w), 1092 (m), 1059 (w), 858 (m), 798 (m), 766 (m), 733 (w), 683 (w), 660 (w), 526 (w), 441 (w) cm^{-1} .

UV-Vis (Diethylether, 150 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 237$ (7926), 255 (6921), 260 (6319), 319 (2919), 427 (822), 709 (62) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{NOTiBr}_2$ ($M = 500.16$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte:	C: 45.63 %	H: 6.85 %	N: 2.80 %
Messwerte:	C: 45.79 %	H: 6.91 %	N: 2.80 %

Dibromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)(*N,N*-dimethylisobutyramid)titan(III), 49b

Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (398 mg, 764 μmol) wurde zuerst in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöst, mit Mangan (54 mg, 983 μmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelrotbraune Lösung mit frisch destilliertem *N,N*-Dimethylisobutyramid (119 μL, 106 mg, 922 μmol) versetzt und für weitere 45 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der dunkelgrünen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche hellgraue Feststoffrückstand wurde verworfen und der waldmeistergrüne Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der grüne Feststoffrückstand wurde schließlich durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 210 mg (378 μmol, 50 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 148-150 °C.

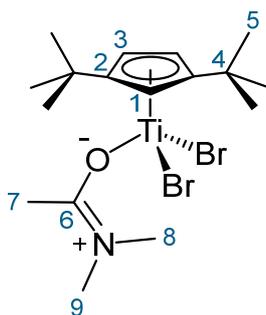
¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 20.00 (br, Δ*v*_{1/2} = 259 Hz, 2H, **H-1**), 15.66 (br, Δ*v*_{1/2} = 17 Hz, 3H, **H-11**), 13.37 (br, Δ*v*_{1/2} = 47 Hz, 3H, **H-10**), 9.55 (br, Δ*v*_{1/2} = 46 Hz, 1H, **H-9**), 3.61 (br, Δ*v*_{1/2} = 37 Hz, 6 H, **H-12**), 2.50 (br, Δ*v*_{1/2} = 52 Hz, 27H, **H-7/H-4**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3022 (w), 3002 (m), 2959 (s), 2916 (m), 2871 (m), 1590 (s), 1499 (m), 1455 (m), 1412 (m), 1386 (m), 1364 (m), 1243 (m), 1200 (w), 1094 (m), 1059 (w), 1000 (w), 855 (m), 768 (m), 674 (w), 525 (w), 453 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 240 (7826), 252 (7924), 283 (3067), 330 (2546), 447 (443), 725 (89) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₄₂NOTiBr₂ (M = 556.27 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 49.66 %	H: 7.61 %	N: 2.52 %
Messwerte:	C: 49.45 %	H: 7.68 %	N: 2.53 %

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(*N,N*-dimethylacetamid)titan(III), 50a

Zuerst wurde Cp^*TiBr_3 **1a** (401 mg, 863 μmol) in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöst, mit Mangan (59 mg, 1.07 mmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelrotbraune Lösung mit frisch destilliertem *N,N*-Dimethylacetamid (95.8 μL , 90.1 mg, 1.03 mmol) versetzt und für weitere 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der dunkelsmaragdgrünen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche hellgraue Feststoffrückstand wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelgrüne Feststoffrückstand wurde schließlich durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 73.5 mg (156 μmol , 18 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 158-160 °C.

$^1\text{H-NMR}^*$ (400 MHz, 297 K, Benzol- d_6): δ_{H} = 31.54 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 222 Hz, 1H, **H-1**), 26.95 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 269 Hz, 2H, **H-3**), 16.63 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 929 Hz, 3H, **H-8/H-9/H-7**), 12.84 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 689 Hz, 3H, **H-9/H-7/H-8**), 11.86 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 737 Hz, 3H, **H-7/H-8/H-9**), 3.11 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 72 Hz, 18H, **H-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s), 2904 (m), 2870 (m), 2359 (w), 1608 (s), 1497 (m), 1463 (m), 1426 (m), 1405 (m), 1365 (m), 1260 (m), 1201 (w), 1171 (w), 1099 (m), 1026 (m), 977 (m), 928 (w), 859 (w), 804 (m), 666 (w), 608 (w), 485 (w), 446 (w), 417 (w) cm^{-1} .

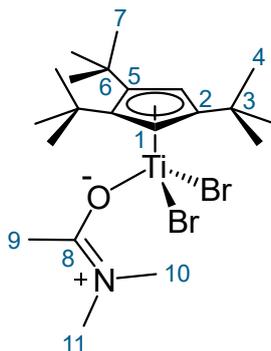
UV-Vis (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 241 (5889), 249 (5580), 264 (4478), 305 (2784), 429 (739), 710 (55) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{NOTiBr}_2$ ($M = 472.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte: C: 43.25 % H: 6.41 % N: 2.97 %

Messwerte: C: 43.45 % H: 6.42 % N: 3.05 %

***Anmerkung:** Die genaue NMR-spektroskopische Zuordnung der Methylfragmente (**H-7**, **H-8** und **H-9**) war aufgrund nicht gegebener Kreuzsignale im Zuge eines HMQC- oder H,H-COSY-Experimentes nicht möglich.

Dibromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)(*N,N*-dimethylacetamid)titan(III), 50b

In Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (402 mg, 772 μmol) wurde mit Mangan (51 mg, 928 μmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelrotbraune Lösung mit frisch destilliertem *N,N*-Dimethylacetamid (85.4 μL, 80.3 mg, 921 μmol) versetzt und für weitere 47 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der dunkelsmaragdgrünen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche hellgraue Feststoffrückstand wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelgrüne Feststoffrückstand wurde schließlich durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 253 mg (479 μmol, 62 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 138-140 °C.

¹H-NMR* (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 24.43 (br, Δ*v*_{1/2} = 297 Hz, 2H, **H-1**), 17.25 (br, Δ*v*_{1/2} = 103 Hz, 3H, **H-11/H-10/H-9**), 12.63 (br, Δ*v*_{1/2} = 66 Hz, 3H, **H-10/H-9/H-11**), 11.15 (br, Δ*v*_{1/2} = 89 Hz, 3H, **H-9/H-11/H-10**), 4.39 (br, Δ*v*_{1/2} = 83 Hz, 9H, **H-4**), 1.36 (br, Δ*v*_{1/2} = 82 Hz, 18H, **H-7**) ppm.

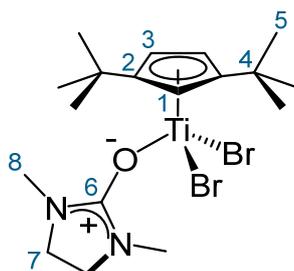
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3015 (w), 3006 (m), 2961 (s), 2925 (m), 2871 (m), 1609 (s), 1499 (m), 1462 (m), 1427 (m), 1407 (s), 1364 (m), 1242 (m), 1197 (m), 1170 (w), 1025 (m), 973 (w), 855 (m), 822 (w), 754 (m), 676 (w), 660 (w), 610 (w), 485 (w), 453 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Diethylether, 100 μM): λ_{max} (ε_M) = 236 (9231), 248 (9180), 279 (3993), 326 (2585), 434 (785), 725 (31) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₁H₃₈NOTiBr₂ (M = 528.22 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 47.75 %	H: 7.25 %	N: 2.65 %
Messwerte:	C: 47.70 %	H: 7.23 %	N: 2.71 %

***Anmerkung:** Die genaue NMR-spektroskopische Zuordnung der Methylfragmente (**H-7**, **H-8** und **H-9**) war aufgrund nicht gegebener Kreuzsignale im Zuge eines HMQC- oder H,H-COSY-Experimentes nicht möglich.

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(1,3-dimethylimidazolidinon)titan(III), 51a

In Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{''}TiBr₃ **1a** (401 mg, 863 μmol) wurde zuerst mit Mangan (57 mg, 1.04 mmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der dunkelrotbraunen Lösung 1,3-Dimethylimidazolidinon (111 μL, 117 mg, 1.03 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der türkisblauen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der dunkelgrüne Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der hellgraue bis farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der blaugrüne Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der blaue kristalline Feststoffrückstand wurde zuletzt durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 94.2 mg (188 μmol, 22 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 158-160 °C.

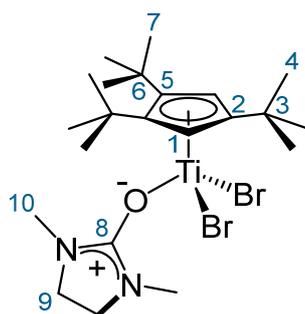
¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 31.67 (br, Δ*v*_{1/2} = 343 Hz, 1H, **H-1**), 27.19 (br, Δ*v*_{1/2} = 332 Hz, 2H, **H-3**), 5.23 (br, Δ*v*_{1/2} = 72 Hz, 4H, **H-7**), 4.67 (br, Δ*v*_{1/2} = 84 Hz, 6H, **H-8**), 3.36 (br, Δ*v*_{1/2} = 65 Hz, 18H, **H-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 2959 (s), 2902 (m), 2871 (m), 2800 (w), 1702 (m), 1621 (s), 1561 (m), 1464 (m), 1415 (m), 1394 (m), 1361 (m), 1299 (m), 1250 (m), 1202 (w), 1171 (w), 1045 (w), 1028 (w), 851 (m), 796 (m), 763 (m), 739 (m), 661 (w), 597 (w), 507 (w), 445 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Diethylether, 150 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (7601), 251 (7683), 281 (4399), 313 (3450), 435 (982), 720 (86) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₈H₃₁N₂OTiBr₂ (M = 499.13 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 43.31 %	H: 6.26 %	N: 5.61 %
Messwerte:	C: 43.34 %	H: 6.53 %	N: 5.59 %

Dibromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)(1,3-dimethylimidazolidinon)titan(III), 51b

In Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{'''}TiBr₃ **1b** (402 mg, 772 μmol) wurde zuerst mit Mangan (50 mg, 910 μmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der dunkelrotbraunen Lösung 1,3-Dimethylimidazolidinon (99.4 μL, 105 mg, 921 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der dunkelgrünen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der hellgraue bis farblose Feststoffrückstand wurde verworfen und der türkisblaue Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der aquamarinblaue, kristalline Feststoffrückstand wurde zuletzt durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 51.8 mg (93.3 μmol, 12 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 176-178 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 21.10 (br, Δ*v*_{1/2} = 244 Hz, 2H, **H-1**), 6.20 (br, Δ*v*_{1/2} = 24 Hz, 4H, **H-9**), 5.07 (br, Δ*v*_{1/2} = 28 Hz, 6H, **H-10**), 3.39 (br, Δ*v*_{1/2} = 56 Hz, 9H, **H-4**), 1.88 (br, Δ*v*_{1/2} = 52 Hz, 18H, **H-7**) ppm.

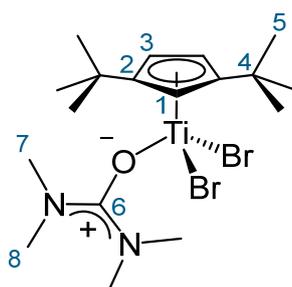
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3117 (w), 2960 (m), 2921 (m), 2873 (m), 1619 (s), 1558 (m), 1483 (m), 1456 (m), 1393 (m), 1365 (m), 1294 (m), 1242 (m), 1201 (w), 1170 (w), 1001 (w), 856 (w), 796 (m), 736 (w), 673 (w), 596 (w), 565 (w), 455 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (5868), 252 (6684), 285 (2676), 319 (1853), 414 (658), 712 (55) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₃₉N₂OTiBr₂ (M = 555.24 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 47.59 % H: 7.08 % N: 5.05 %

Messwerte: C: 47.83 % H: 7.24 % N: 5.11 %

Dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(*N,N,N',N'*-tetramethylharnstoff)titan(III), 52a

Zuerst wurde Cp^*TiBr_3 **1a** (402 mg, 865 μmol) in Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöst, mit Mangan (61. mg, 1.11 mmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelrotbraune Lösung mit frisch destilliertem *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (124 μL , 120 mg, 1.03 mmol) versetzt und für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der tief dunkelaquamarinblauen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche hellgraue Feststoffrückstand wurde verworfen und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der aquamarinblaue Feststoffrückstand wurde schließlich durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 105 mg (210 μmol , 24 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 148-150 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 295 K, Benzol- d_6): $\delta_{\text{H}} = 33.08$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 312$ Hz, 1H, **H-1**), 28.97 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 304$ Hz, 2H, **H-3**), 5.00 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 56$ Hz, 12H, **H-7/H-8**), 3.56 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 80$ Hz, 18H, **H-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3018$ (w), 2960 (s), 2902 (m), 2869 (m), 2802 (w) 1758 (w), 1620 (m), 1577 (s), 1544 (s), 1470 (m), 1402 (m), 1361 (m), 1328 (m), 1249 (m), 1168 (m), 1070 (m), 913 (w), 854 (m), 800 (m), 769 (s), 684 (w), 662 (w), 583 (w), 442 (w) cm^{-1} .

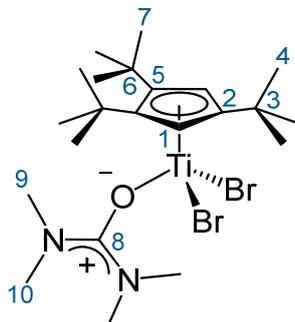
UV-Vis (Diethylether, 100 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 238$ (10719), 248 (9486), 272 (5545), 317 (3551), 435 (770), 729 (81) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OTiBr}_2$ ($M = 501.14$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Theoriewerte: C: 43.14 % H: 6.64 % N: 5.59 %

Messwerte: C: 43.08 % H: 6.45 % N: 5.66 %

Dibromido(1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)(*N,N,N',N'*-tetramethylharnstoff)titan(III),
52b



In Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp^{III}TiBr₃ **1b** (400 mg, 768 μmol) wurde mit Mangan (50 mg, 910 μmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die dunkelrotbraune Lösung mit frisch destilliertem *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (110 μL, 107 mg, 918 μmol) versetzt und für weitere 45 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der dunkelgrünen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Der unlösliche graue Feststoffrückstand wurde verworfen und der smaragdgrüne Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der grüne Feststoffrückstand wurde schließlich durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung bei Raumtemperatur kristallisiert.

Kristallausbeute: 81.2 mg (146 μmol, 19 %), smaragdgrüne Kristalle.

Schmp.: 174-176 °C.

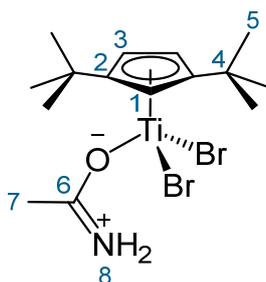
¹H-NMR (400 MHz, 295 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 19.80 (br, Δ*v*_{1/2} = 244 Hz, 2H, **H-1**), 5.88 (br, Δ*v*_{1/2} = 32 Hz, 12H, **H-9/H-10**), 2.73 (br, Δ*v*_{1/2} = 53 Hz, 9H, **H-4**), 2.32 (br, Δ*v*_{1/2} = 33 Hz, 18H, **H-7**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3024 (w), 3003 (m), 2960 (s), 2908 (m), 2874 (m), 1616 (m), 1573 (s), 1545 (s), 1476 (m), 1410 (m), 1364 (w), 1327 (w), 1246 (w), 1166 (w), 1067 (w), 859 (w), 770 (m), 660 (w), 582 (w), 562 (w), 457 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (6152), 251 (7106), 284 (3515), 320 (2182), 409 (1037), 717 (30) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₄₁N₂OTiBr₂ (M = 557.26 g·mol⁻¹):

Theoriewerte:	C: 47.42 %	H: 7.42 %	N: 5.03 %
Messwerte:	C: 47.64 %	H: 7.37 %	N: 5.05 %

(Acetamid)dibromido(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)titan(III), 53

In Toluol (9 mL) sowie THF (1 mL) gelöstes Cp⁺TiBr₃ **1a** (300 mg, 645 μmol) wurde zuerst mit Mangan (43 mg, 783 μmol) versetzt und für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der aquamarinblauen Lösung Acetamid (43 mg, 728 μmol) sowie Toluol (5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel der dunkelolivgrünen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit Pentan (je 20 mL) extrahiert. Der graue unlösliche Feststoffrückstand wurde verworfen und der schwarze ölige Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus einer gesättigten Pentanlösung in der Kälte bei -30 °C kristallisiert und die Kristalle nach Isolieren mit kaltem Pentan (1 mL) gewaschen.

Kristallausbeute: 67 mg (151 μmol, 23 %), dunkelgrüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 96-98 °C.

¹H-NMR (400 MHz, 294 K, Benzol-*d*₆): δ_H = 33.77 (br, Δ_{v1/2} = 204 Hz, 1H, **H-1**), 32.73 (br, Δ_{v1/2} = 192 Hz, 2H, **H-3**), 24.12 (br, Δ_{v1/2} = 178 Hz, 3H, **H-7**), 1.89 (br, Δ_{v1/2} = 35 Hz, 18H, **H-5**) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3378 (m), 3315 (m), 3252 (m), 3204 (m), 2961 (s), 2904 (m), 2867 (m), 2361 (w), 1646 (vs), 1587 (s), 1462 (m), 1395 (w), 1366 (m), 1251 (m), 1202 (w), 1171 (w), 1125 (m), 1051 (w), 866 (w), 816 (m), 772 (m), 665 (w), 631 (m), 553 (w), 481 (w), 444 (w) cm⁻¹.

UV-Vis (Pentan, 140 μM): λ_{max} (ε_M) = 238 (9207), 251 (8669), 296 (3678), 334 (3644), 444 (815), 716 (155) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₂₆NOTiBr₂ (M = 444.05 g·mol⁻¹):

Theoriewerte: C: 40.57 % H: 5.90 % N: 3.15 %

Messwerte: C: 40.41 % H: 5.97 % N: 3.19 %

7. Anhang

In der hinteren Umschlagseite dieser Dissertation befindet sich eine CD, auf der alle zur Auswertung benötigten Rohdaten enthalten sind. Dies umfasst die experimentellen Daten der NMR-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse, ESR-Spektroskopie und SQUID-Magnetometrie.

7.1. Graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen von UV-Vis-Spektren gemessen in Lösung

7.1.1. Komplexe **1b**, **1c**, **2**, **3** und **5**

Die graphischen Approximationen mittels Gauß-Verteilungen sind für Cp^{'''}TiBr₃ **1a** und Cp^{'''}TMS aus Kapitel 3.1 (Seite 24) zu entnehmen.

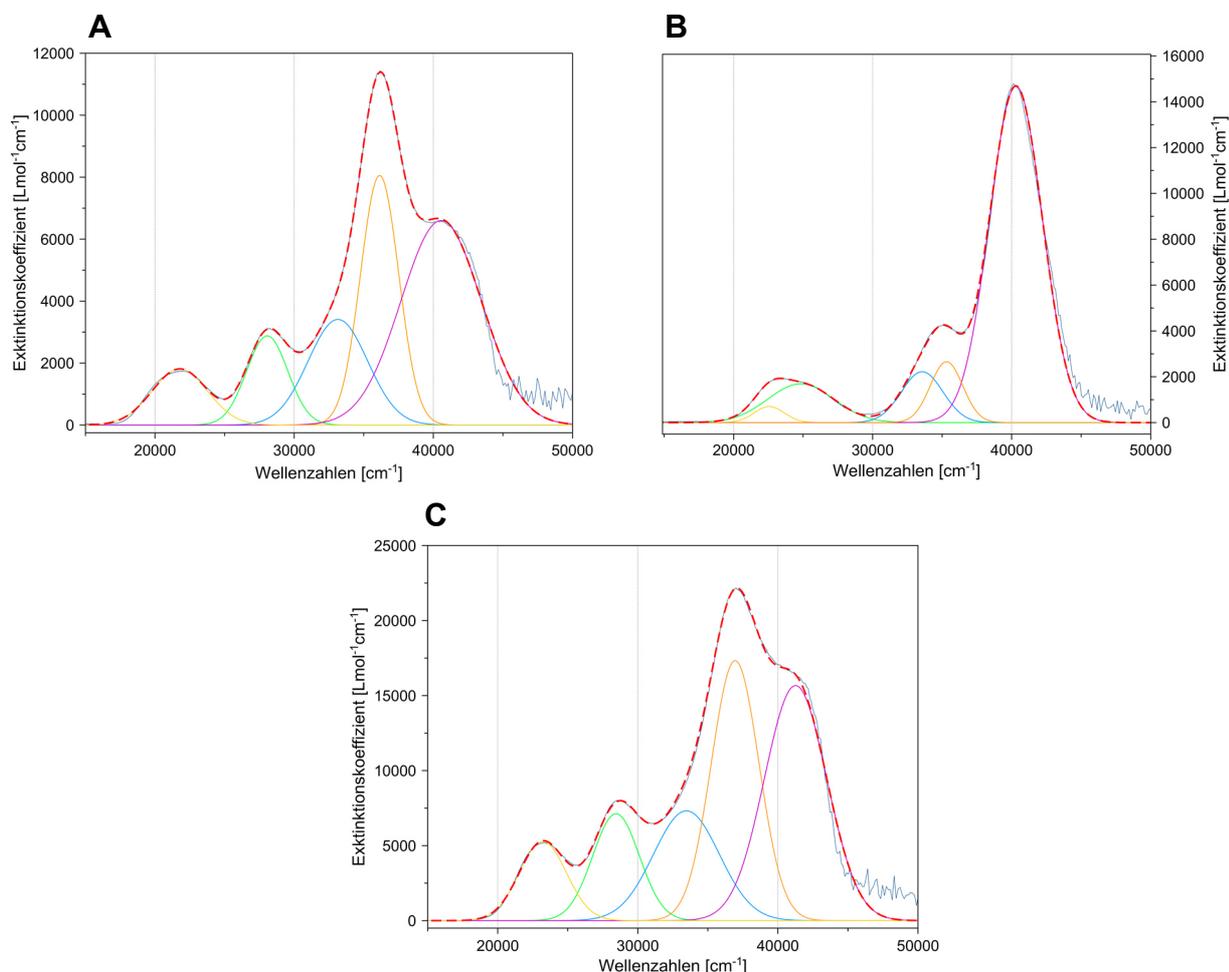


Abbildung 84: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von Cp^{'''}TiBr₃ **1b**, Cp^{'''}TiCl₃ **1c** und Cp^{'''}TiBr₃ **5** gemessen in Pentan. **A:** **1b** (Pentan, 100 µM): λ_{\max} (ϵ_M) = 247 (6580), 277 (11415), 302 (4397), 356 (3106), 459 (1734) nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$); **B:** **1c** (Pentan, 100 µM): λ_{\max} (ϵ_M) = 245 (13830), 250 (14572), 288 (4192), 403 (1771), 444 (1734) nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$); **C:** **5** (Pentan, 50 µM) λ_{\max} (ϵ_M) = 244 (16521), 272 (22054), 299 (9189), 352 (7989), 431 (5177) nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

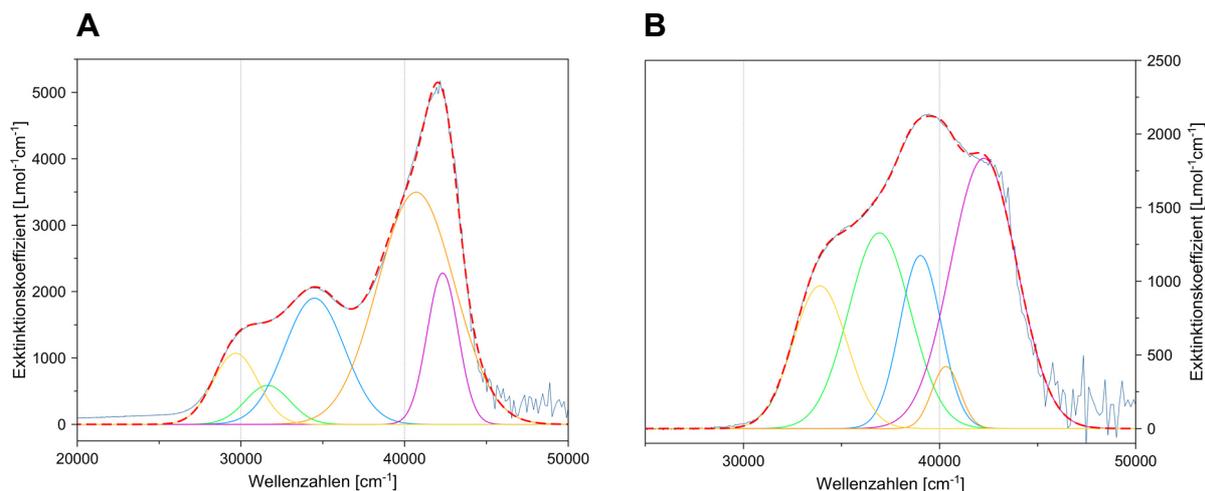


Abbildung 85: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von Cp^*ZrCl_3 **2** und Cp^*HfCl_3 **3** gemessen in Pentan. **A:** **2** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 236 (5051), 246 (4137), 286 (2026), 316 (1548), 337 (1330) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **3** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (1806), 248 (2052), 256 (2106), 271 (1591), 295 (1166) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.2. Komplexe 6 und 10

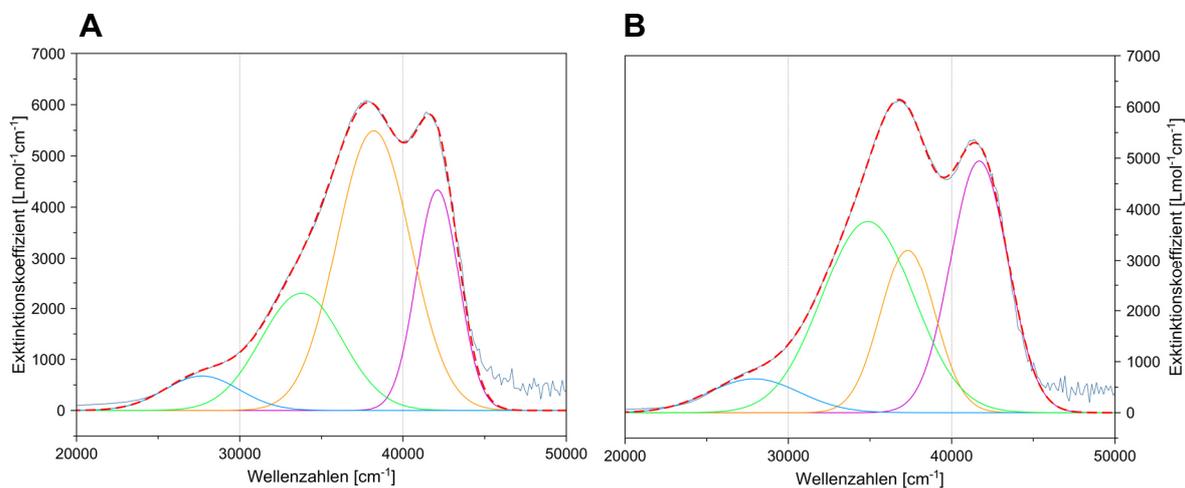


Abbildung 86: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von Ti^3Cp **6** und Ti^4Cp **10** gemessen in Pentan. **A:** **6** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (5493), 265 (6080), 296 (3119), 361 (784) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **10** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 240 (5208), 271 (6123), 287 (4902), 358 (856) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.3. Komplexe 7, 8, 9 und 11

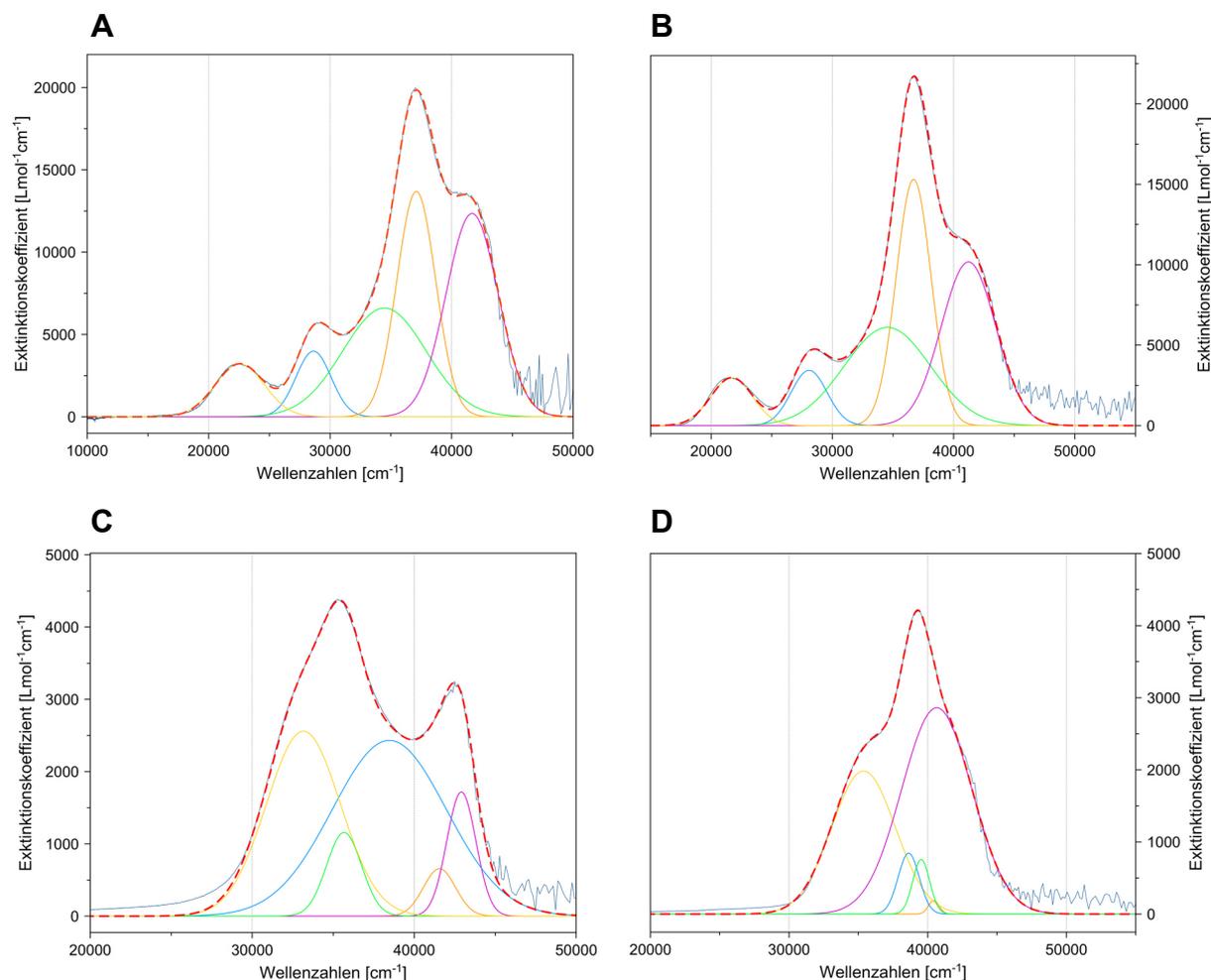


Abbildung 87: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von ${}^3\text{CpTiBr}_3$ **7**, ${}^4\text{CpTiBr}_3$ **11**, ${}^3\text{CpZrCl}_3$ **8** und ${}^3\text{CpHfCl}_3$ **9** gemessen in Pentan. **A:** **7** (Pentan, 25 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 240 (13190), 270 (19909), 290 (10303), 349 (5570), 444 (3178) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **11** (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 243 (11233), 272 (21684), 290 (10906), 356 (4652), 461 (2966) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **C:** **8** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 233 (3109), 241 (2823), 260 (2685), 280 (4320), 302 (3399) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **D:** **9** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 246 (3266), 247 (3507), 253 (4138), 259 (3919), 283 (2319) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.4. Komplexe 12a, 12b, 13, 14 und 15

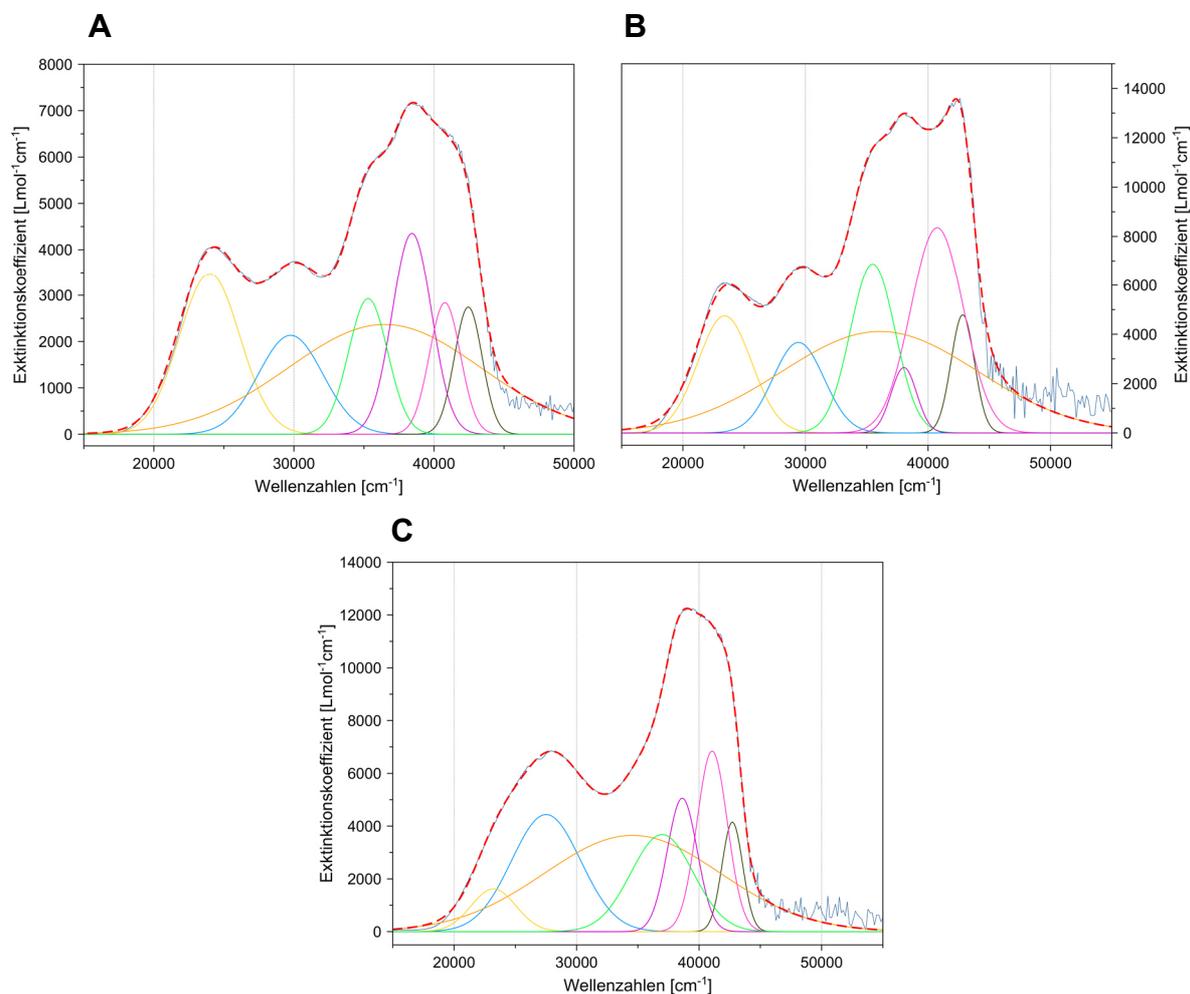


Abbildung 88: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **12b** und $\text{Cp}''\text{TiBr}(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})_2$ **13** gemessen in Pentan. **A:** **12a** (Pentan, 200 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 236 (5631), 245 (6562), 260 (7155), 274 (6142), 283 (5702), 336 (3721), 417 (4041) \text{ nm} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$. **B:** **12b** (Pentan, 50 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 233 (12815), 245 (12525), 263 (12946), 277 (11883), 282 (11547), 340 (6770), 427 (6063) \text{ nm} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$. **C:** **13** (Pentan, 100 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 234 (9199), 245 (11725), 260 (11993), 270 (9265), 289 (6206), 363 (6742), 431 (4003) \text{ nm} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.

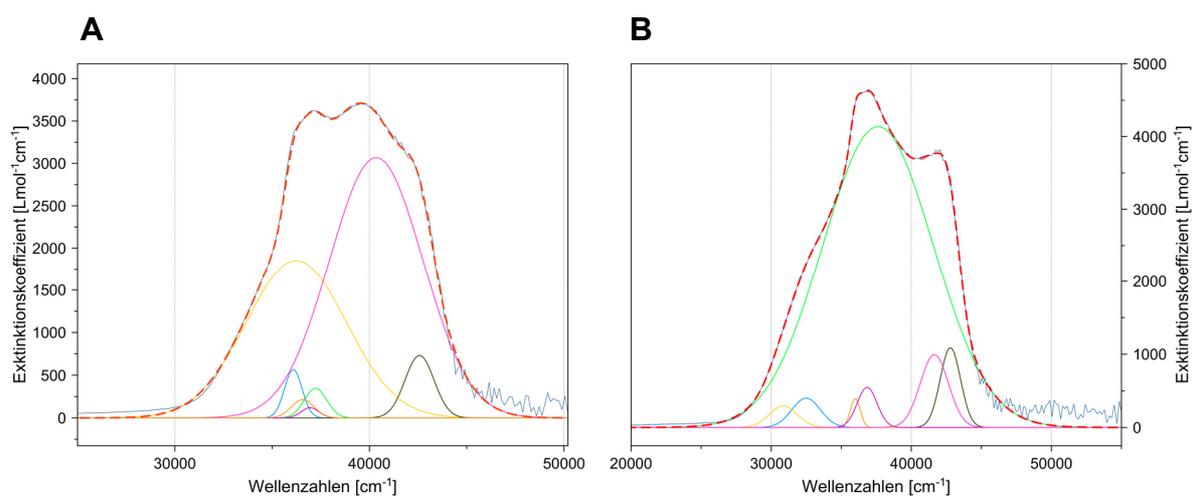


Abbildung 89: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **14** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(2,6\text{-iPr}_2\text{OPh})$ **15** gemessen in Pentan. **A:** **14** (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 234 (3409), 240 (3779), 266 (4432), 271 (4637), 278 (4637), 308 (2228), 324 (1342) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **15** (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 235 (2896), 248 (3628), 269 (3621), 271 (3608), 273 (3520), 276 (3439), 277 (3310) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.5. Komplexe 16, 17 und 18

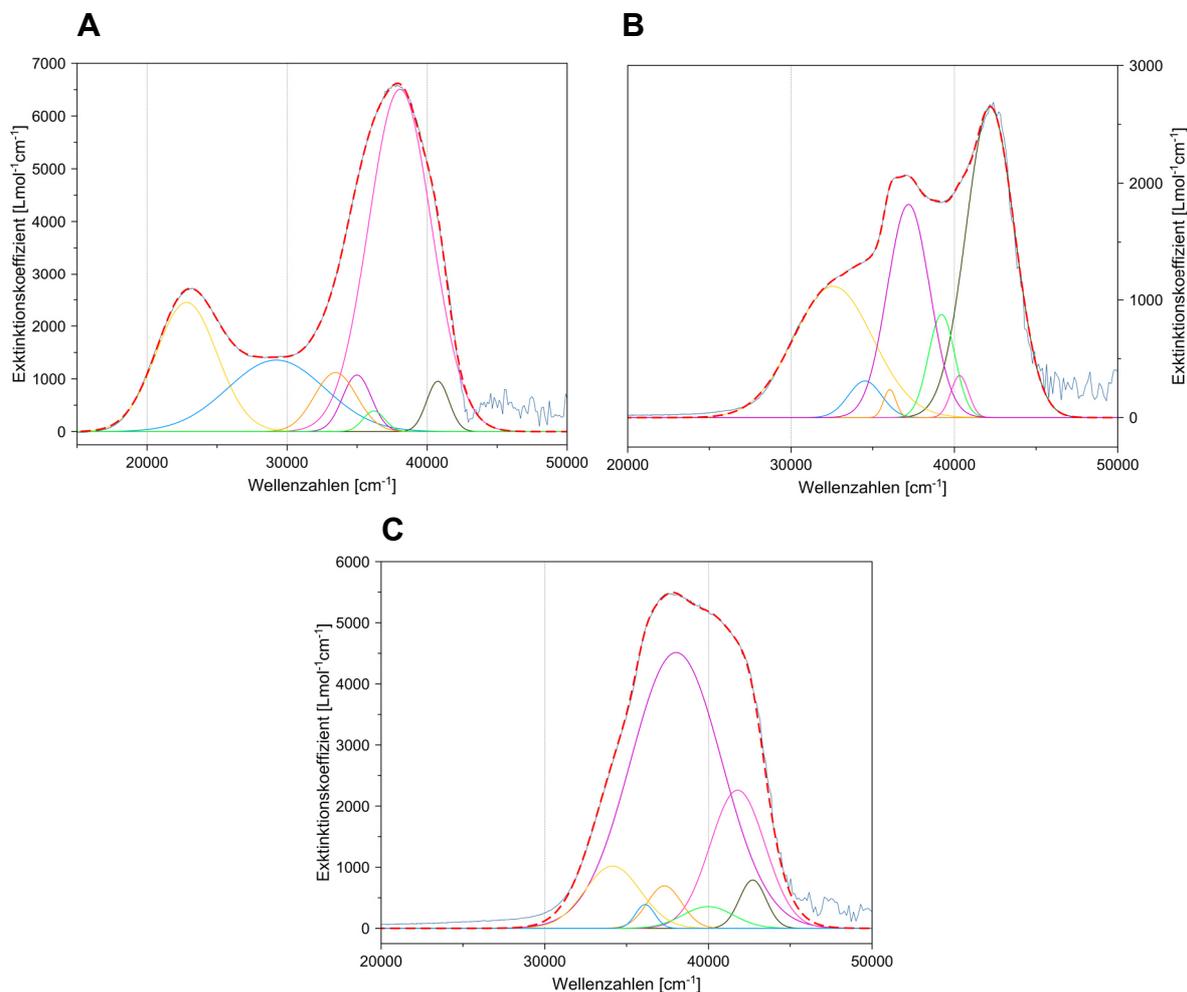


Abbildung 90: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von Cp⁺TiBr₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **16**, Cp⁺ZrCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **17** und Cp⁺HfCl₂(2,6-*t*Bu₂OPh) **18** gemessen in Pentan oder Diethylether. **A:** **16** (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 245 (3978), 263 (6567), 276 (5945), 286 (4763), 299 (2909), 342 (1416), 438 (2682) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹). **B:** **17** (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (2646), 248 (1994), 255 (1838), 269 (2063), 277 (1977), 290 (1333), 307 (1171) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹). **C:** **18** (Pentan, 1600 μM): λ_{max} (ε_M) = 234 (3948), 239 (4651), 250 (5189), 263 (5458), 268 (5447), 277 (4889), 293 (2701) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

7.1.6. Komplexe 19 und 20

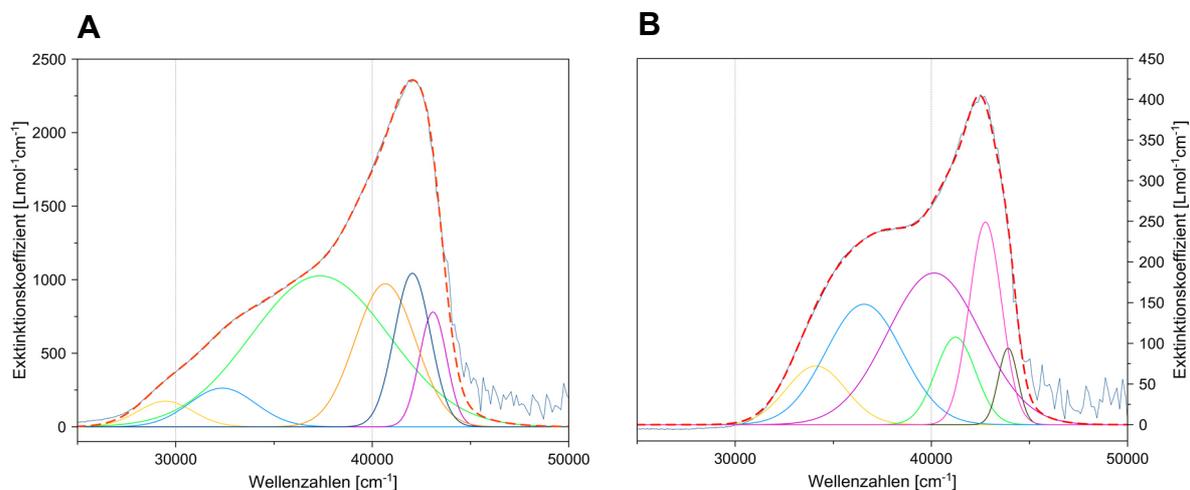


Abbildung 91: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **19** und $\text{Cp}^*\text{HfCl}_2(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)$ **20** gemessen in Pentan. **A:** **19** (Pentan, 400 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 232 (1882), 238 (2352), 246 (1998), 268 (1127), 309 (669), 339 (318) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **20** (Pentan, 400 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 228 (231), 234 (397), 243 (333), 249 (273), 273 (229), 293 (145) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.7. Komplexe 21a, 22 und 23

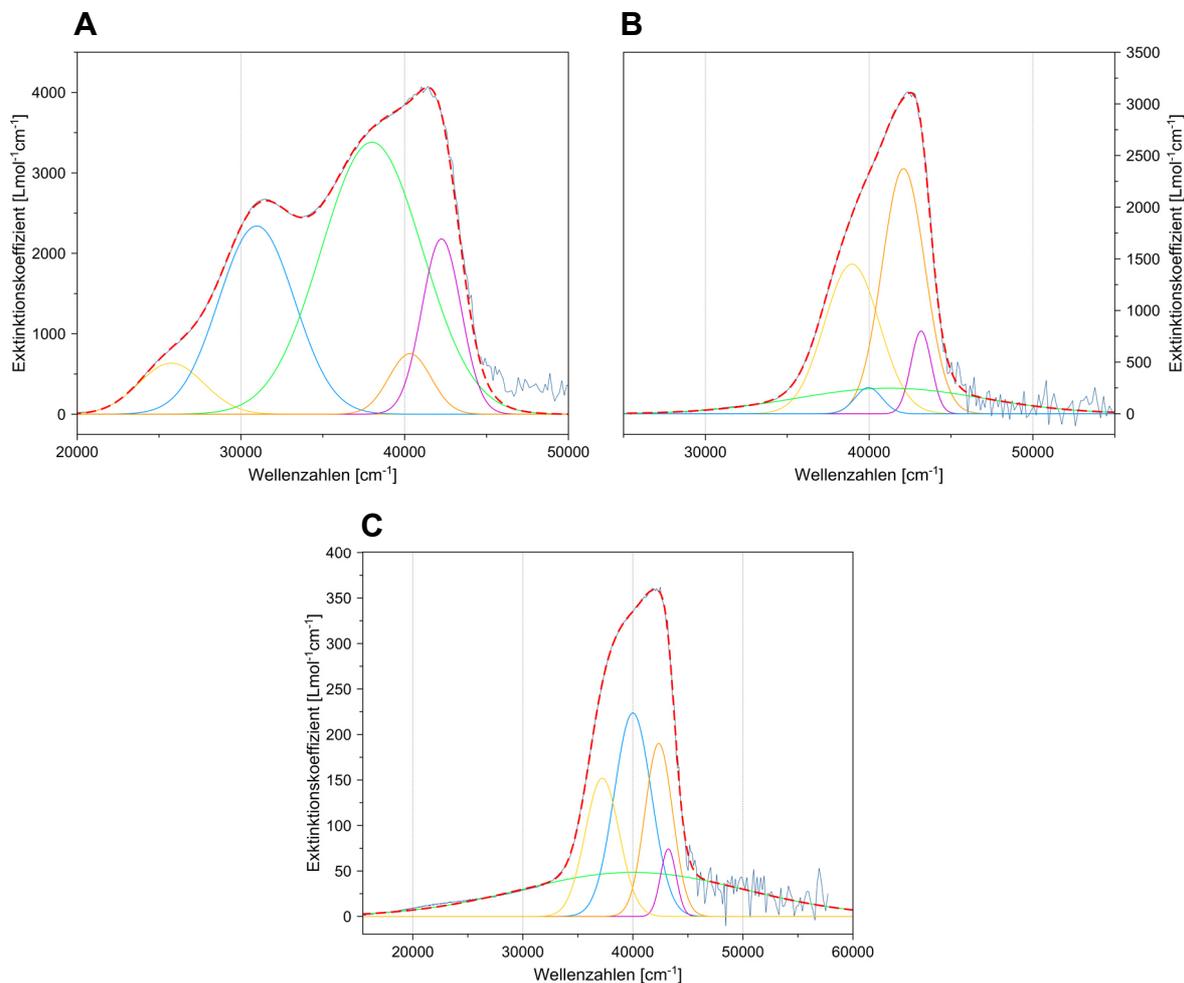


Abbildung 92: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von Cp*Ti(OAc) **21a**, Cp*Zr(OAc) **22** und Cp*Hf(OAc) **23** gemessen in Pentan. **A:** **21a** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (5550), 248 (5900), 236 (5332), 323 (3953), 388 (1232) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **22** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 232 (2803), 238 (3063), 242 (2837), 250 (2319), 257 (1916) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **C:** **23** (Pentan, 1600 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 231 (294), 236 (358), 250 (334), 250 (336), 269 (253) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.8. Komplexe 24a, 24b, 25 und 26

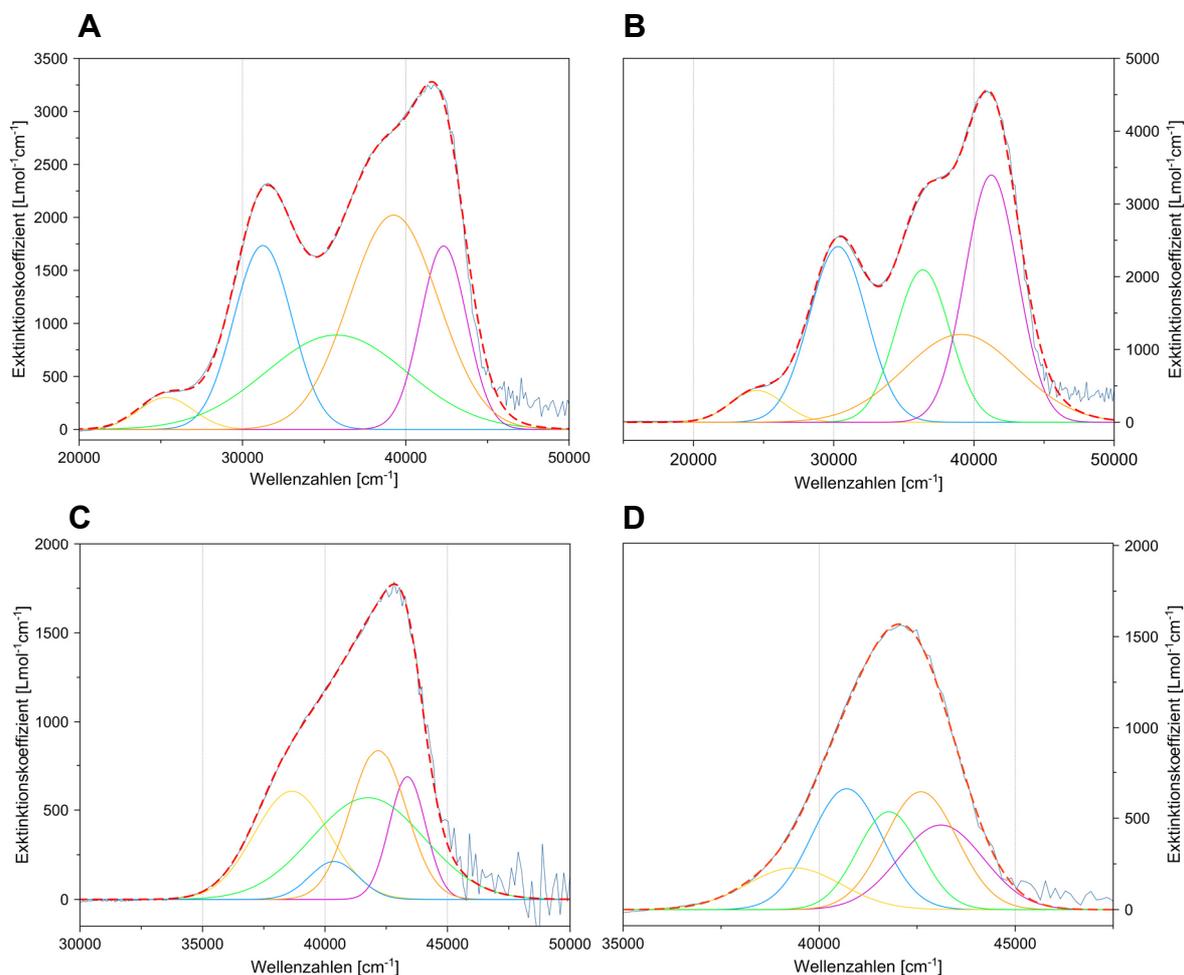


Abbildung 93: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPiv})$ **24a**, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPiv})$ **24b**, $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{OPiv})$ **25** und $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{OPiv})$ **26** gemessen in Pentan. **A:** **24a** (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (3158), 252 (2920), 278 (1903), 321 (2279), 394 (353) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **24b** (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 242 (4482), 256 (3746), 275 (3171), 330 (2544), 408 (469) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **C:** **25** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 231 (1603), 237 (1678), 240 (1560), 248 (1252), 259 (887) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **D:** **26** (Pentan, 600 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 232 (1183), 235 (1452), 239 (1538), 246 (1145), 254 (474) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.9. Komplexe 27 und 28

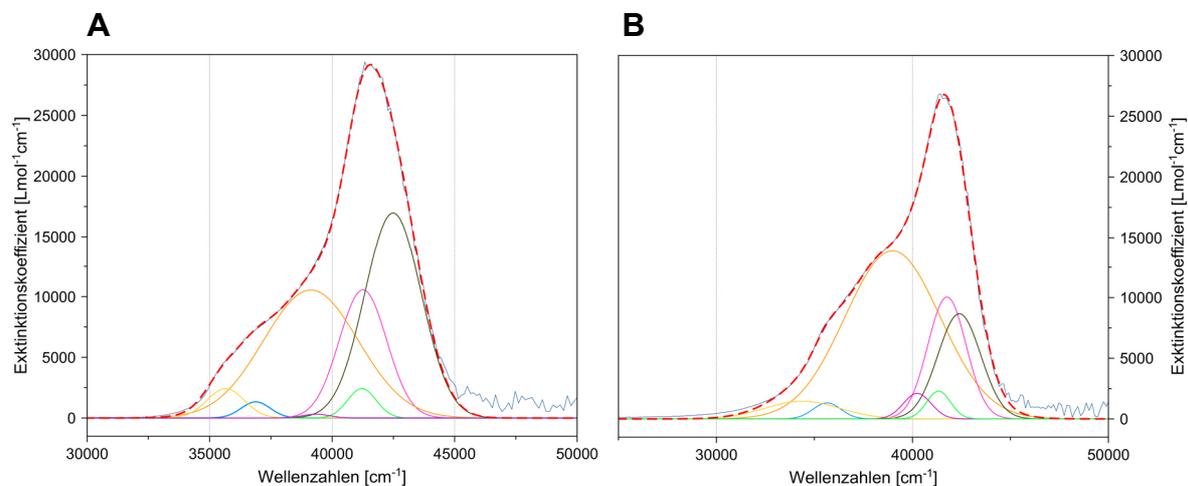


Abbildung 94: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von Cp"Zr(OBz) **27** und Cp"Hf(OBz) **28** gemessen in Pentan. **A:** **27** (Pentan, 50 μ M): λ_{\max} (ϵ_M) = 235 (24370), 242 (29396), 243 (28406), 254 (13020), 256 (12015), 271 (7218), 281 (4584) nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **B:** **28** (Pentan, 50 μ M): λ_{\max} (ϵ_M) = 237 (23365), 242 (26758), 239 (26042), 248 (19342), 256 (14621), 281 (7869), 291 (4068) nm ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

7.1.10. Komplexe 32, 33 und 34

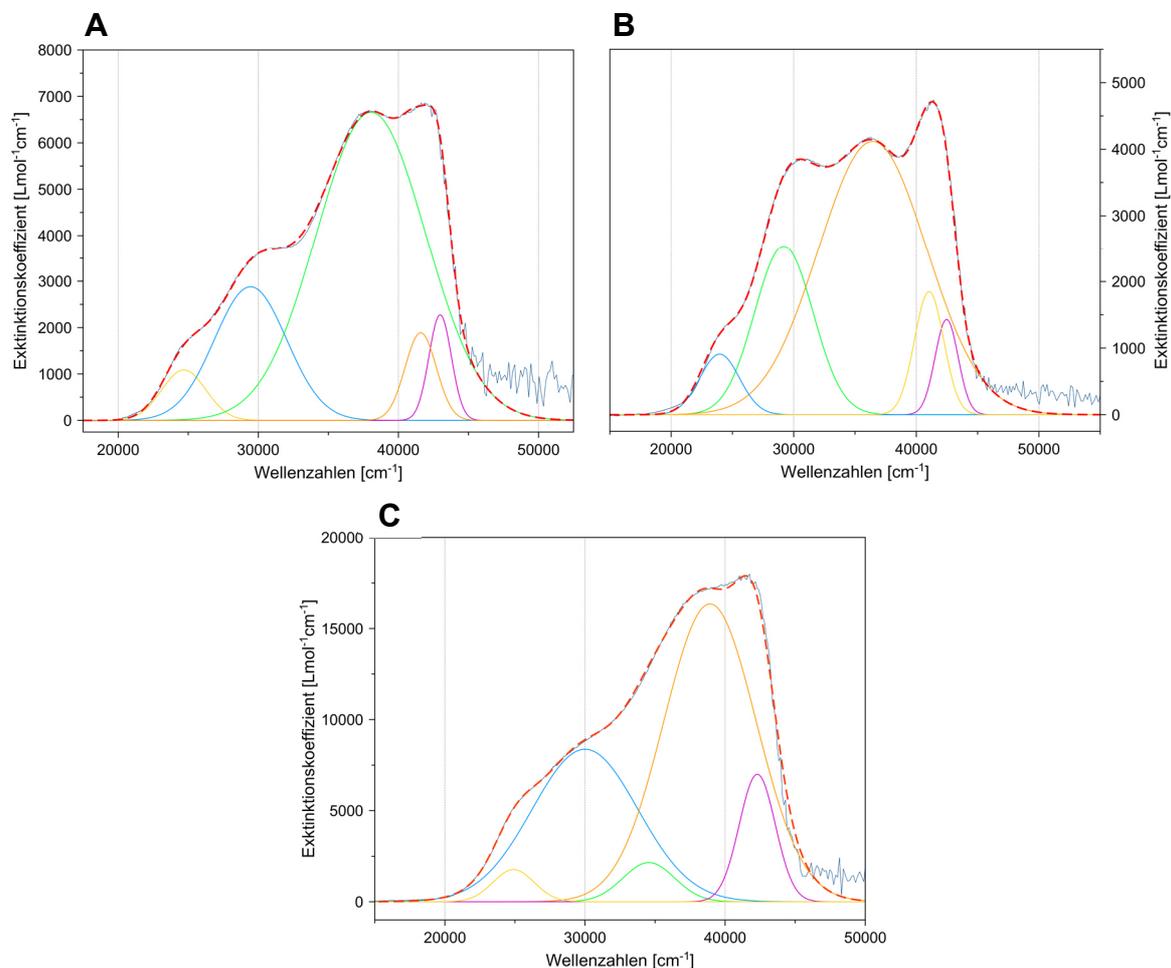


Abbildung 95: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{pyrrolidido})$ **32**, $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{piperidido})$ **33** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{tert-butylamido})$ **34** gemessen in Pentan. **A:** **32** (Pentan, 100 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 233 (6064), 240 (6862), 263 (6675), 340 (3442), 405 (1652) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **33** (Pentan, 300 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 235 (3961), 244 (4685), 274 (4151), 343 (3594), 417 (1225) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **C:** **34** (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (17224), 256 (17258), 289 (12872), 334 (8785), 402 (5143) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.11. Komplexe 37 und 39

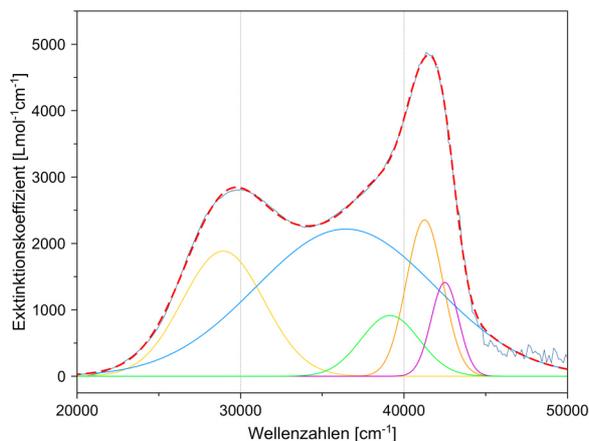


Abbildung 96: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen des UV-Vis-Spektrums von *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)TiCl₂ **37** gemessen in Pentan ohne die Berücksichtigung des n→σ*-Überganges der *tert*-Butylamidogruppe mit Silylsubstituent: (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 242 (7311), 235 (6021), 255 (5013), 274 (3816), 346 (4075) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

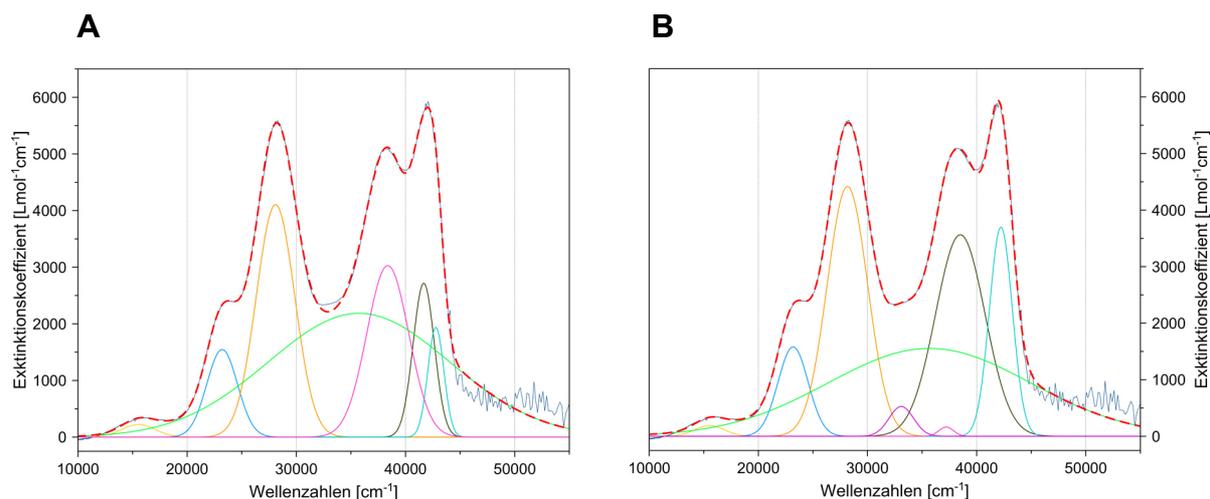


Abbildung 97: Unterschiedliche graphische Anpassung des UV-Vis-Spektrums von *ansa*-Cp'(Me₂SiBuN-κN)Ti(N,N'-iPr₂OPD) **39** gemessen in Pentan durch Approximationen mit Gauß-Verteilungen. **A:** Die Approximation wurde mit insgesamt sieben Gauß-Verteilungen durchgeführt ohne die Berücksichtigung der n→σ*-Übergänge der Amidofunktionen, wobei im Bereich von 32154-34130 cm⁻¹ (311-293 nm) keine gute Näherung erhalten werden konnte. **B:** Approximation mit acht Gauß-Verteilungen unter Berücksichtigung der n→σ*-Übergänge der Amidofunktionen mit einer Gauß-Verteilung: (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 237 (5698), 259 (5031), 269 (4703), 280 (3244), 302 (2359), 355 (5551), 431 (2330), 644 (334) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

7.1.12. Komplexe 40a, 41a und 41b

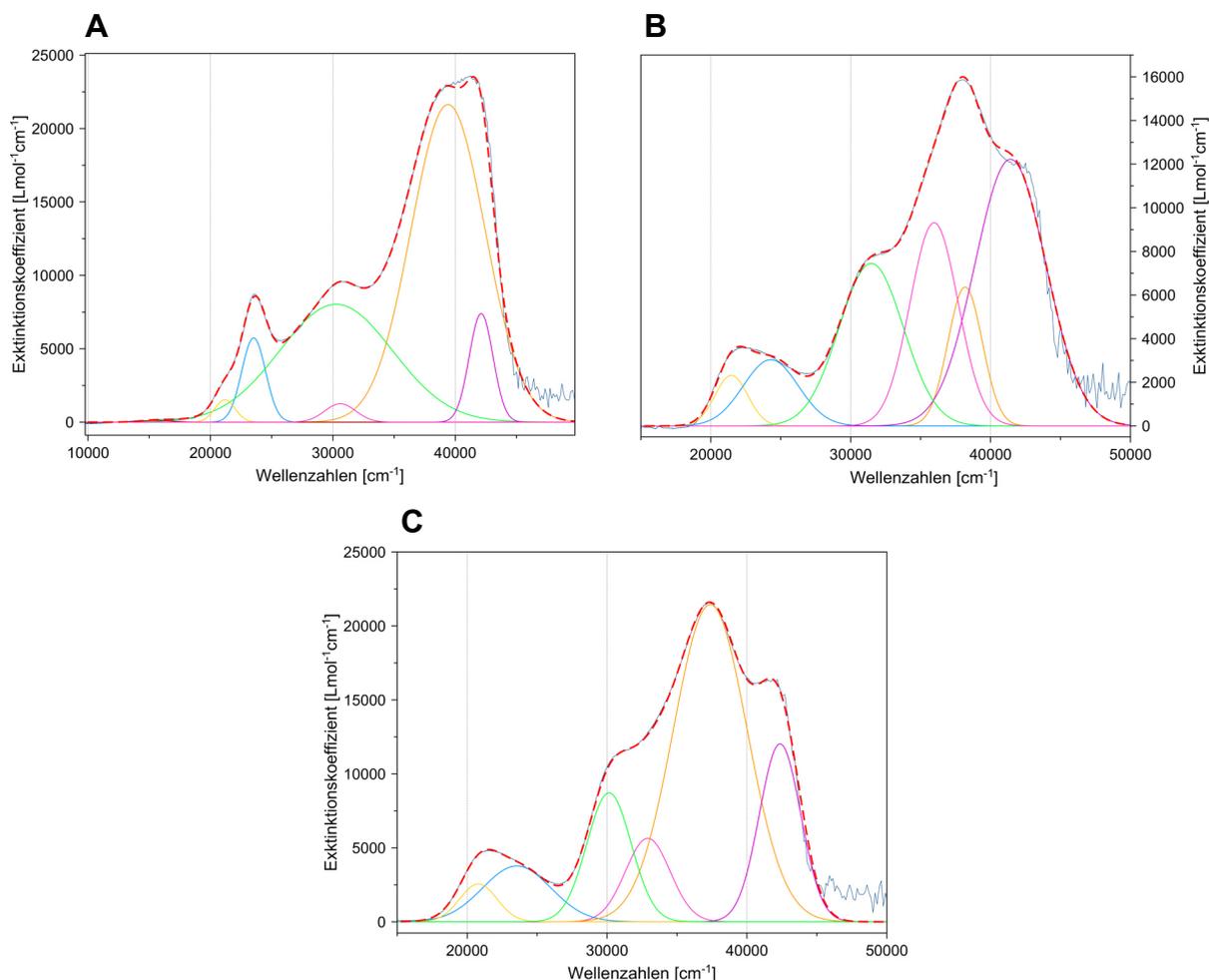


Abbildung 98: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $[\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}(\mu\text{-Br})_2]_2$ **40a**, $[(\text{Cp}^{\text{II}}\text{TiBr}_2)_2(\mu\text{-O})]$ **41a** und $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2)_2(\mu\text{-O})]$ **41b** gemessen in Pentan. **A: 40a** (Pentan, 25 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (26007), 254 (24876), 327 (9825), 330 (9752), 425 (8046), 472 (3069), 590 (142) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B: 41a** (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 241 (12114), 262 (15797), 278 (12887), 318 (7773), 412 (3187), 466 (3356) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **C: 41b** (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 236 (1565), 268 (21569), 304 (12837), 332 (10718), 425 (4078), 481 (4553) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.13. Komplexe 44a, 44b und 45

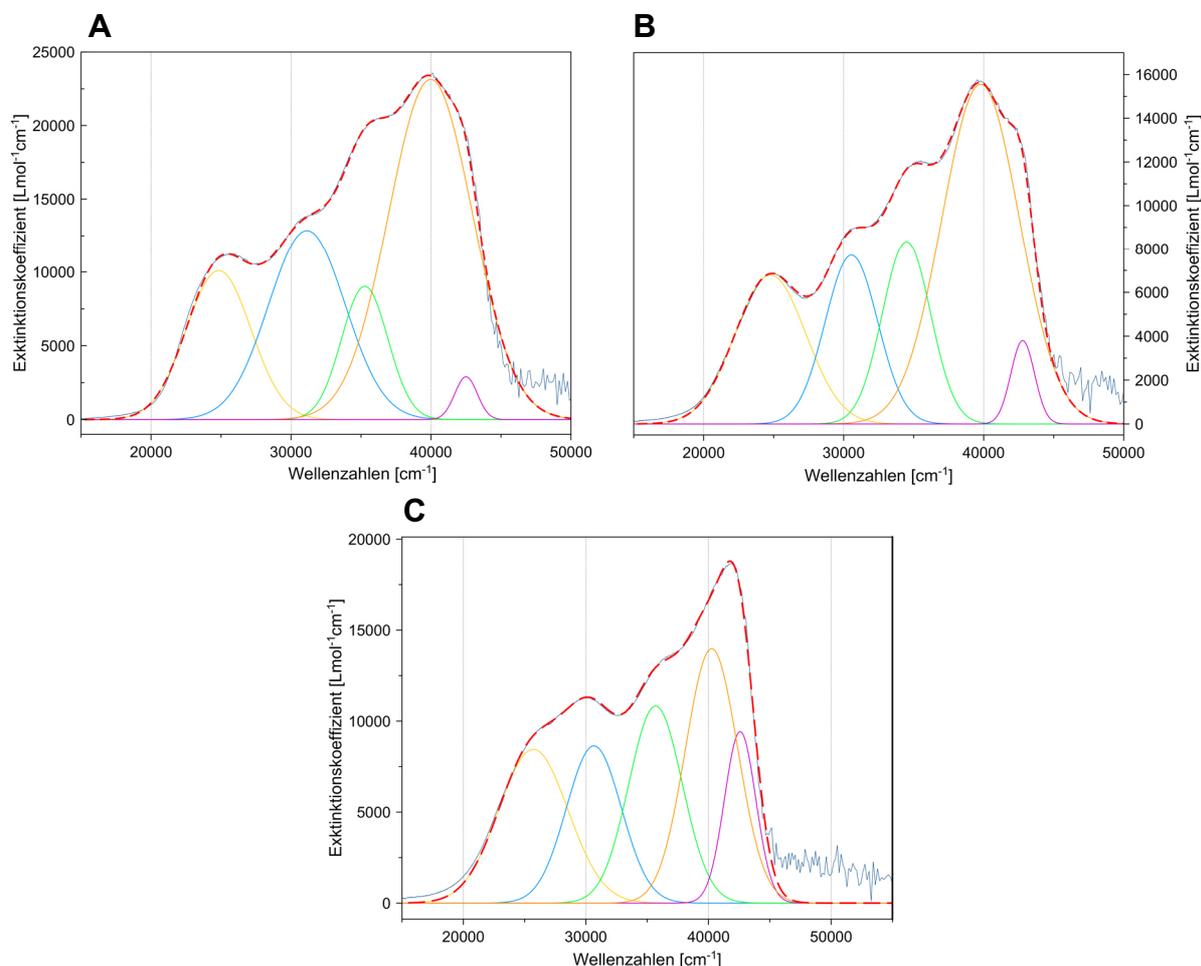


Abbildung 99: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**, $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44b** und $\text{Cp}''\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45** gemessen in Pentan. **A:** **44a** (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 235 (19251), 250 (23421), 284 (19749), 321 (13823), 403 (10904) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **44b** (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 234 (12808), 253 (15761), 291 (11517), 326 (8938), 403 (6881) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **C:** **45** (Pentan, 50 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 235 (17190), 248 (17075), 280 (12792), 326 (11017), 389 (9093) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.14. Komplexe 49a, 49b, 50a und 50b

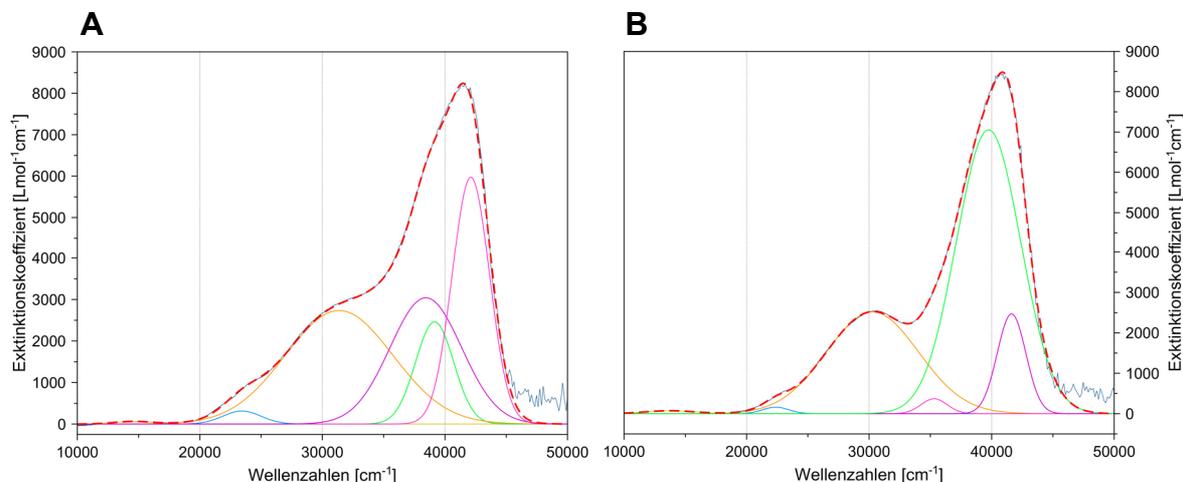


Abbildung 100: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49a** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49b** gemessen in Diethylether. **A:** **49a** (Diethylether, 150 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 237 (7926), 255 (6921), 260 (6319), 319 (2919), 427 (822), 709 (62) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **49b** (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 240 (7826), 252 (7924), 283 (3067), 330 (2546), 447 (443), 725 (89) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

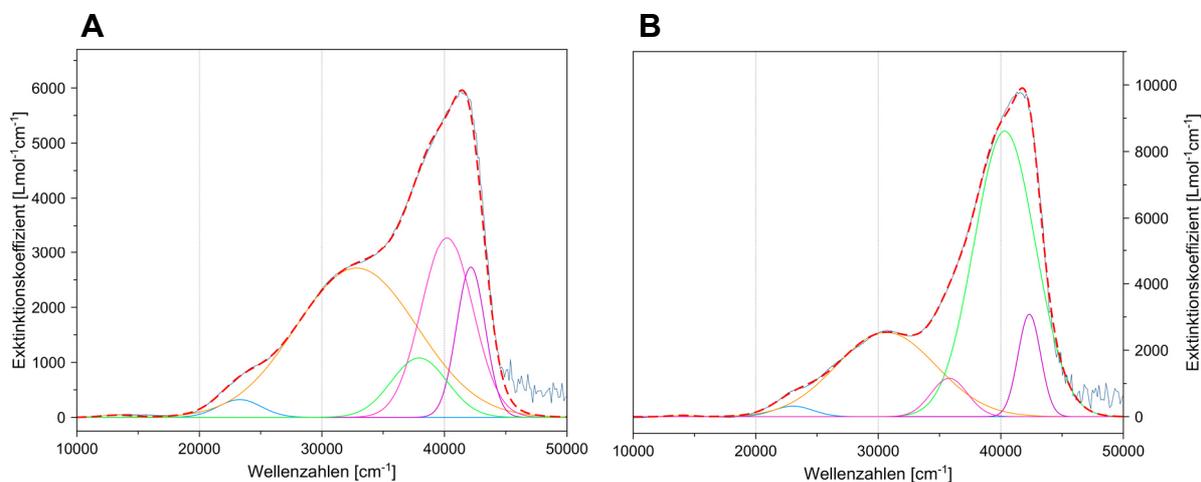


Abbildung 101: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50a** und $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50b** gemessen in Diethylether. **A:** **50a** (Diethylether, 200 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 241 (5889), 249 (5580), 264 (4478), 305 (2784), 429 (739), 710 (55) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). **B:** **50b** (Diethylether, 100 μM): λ_{max} (ϵ_{M}) = 236 (9231), 248 (9180), 279 (3993), 326 (2585), 434 (785), 725 (31) nm ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

7.1.15. Komplexe 51a, 51b, 52a und 52b

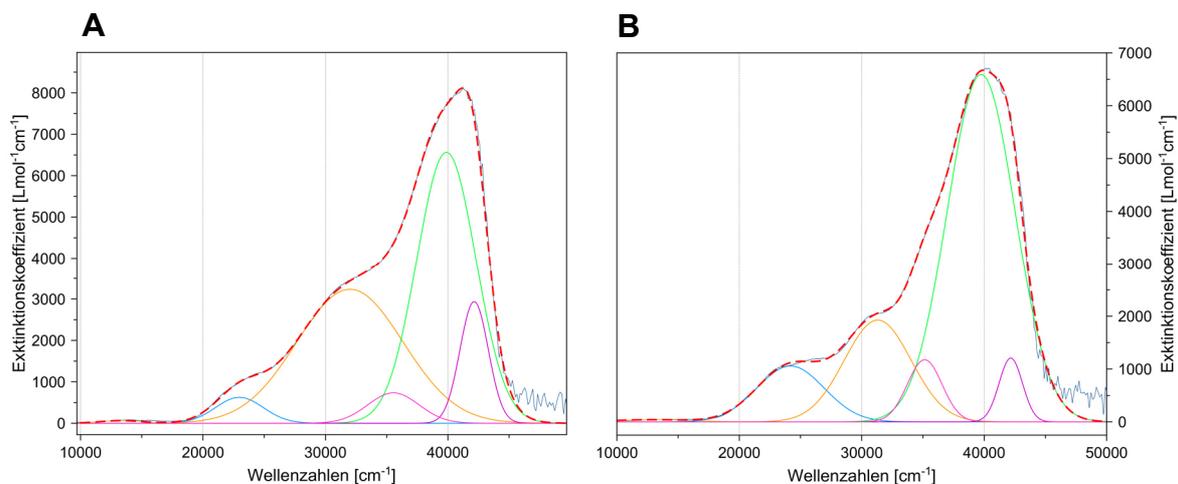


Abbildung 102: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ **51b** gemessen in Diethylether. **A: 51a** (Diethylether, 150 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 237 (7601), 251 (7683), 281 (4399), 313 (3450), 435 (982), 720 (86) \text{ nm} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$. **A: 51b** (Diethylether, 200 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 237 (5868), 252 (6684), 285 (2676), 319 (1853), 414 (658), 712 (55) \text{ nm} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.

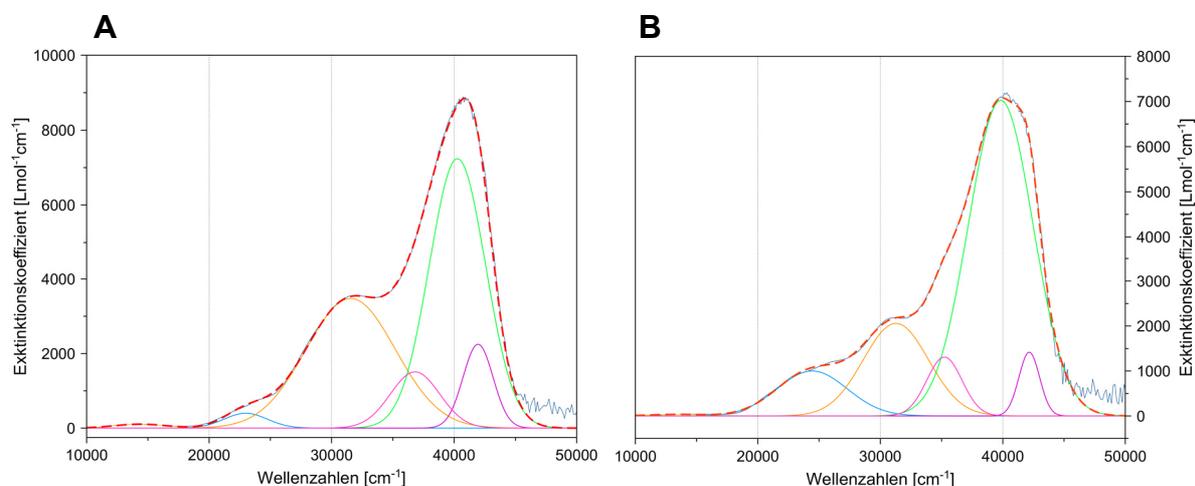


Abbildung 103: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen der UV-Vis-Spektren von $\text{Cp}''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52a** und $\text{Cp}'''\text{TiBr}_2(\text{tetramethylharnstoff})$ **52b** gemessen in Diethylether. **A: 52a** (Diethylether, 100 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 238 (10719), 248 (9486), 272 (5545), 317 (3551), 435 (770), 729 (81) \text{ nm} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$. **B: 52b** (Diethylether, 100 μM): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 237 (6152), 251 (7106), 284 (3515), 320 (2182), 409 (1037), 717 (30) \text{ nm} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.

7.1.16. Komplex 53

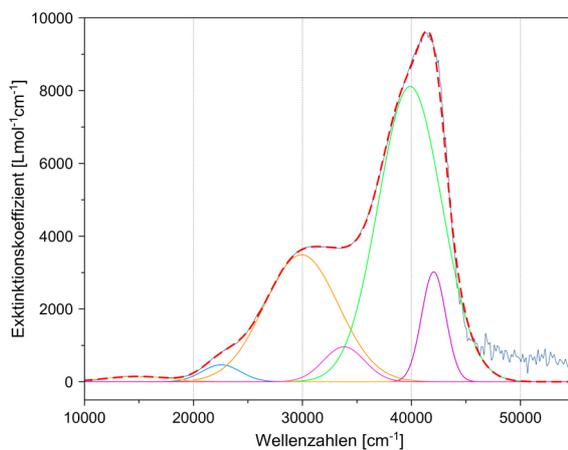


Abbildung 104: Graphische Anpassung mit Gauß-Verteilungen des UV-Vis-Spektrums von Cp[∞]TiBr₂(acetamid) **53** gemessen in Pentan. **53** (Pentan, 200 μM): λ_{max} (ε_M) = 238 (9207), 251 (8669), 296 (3678), 334 (3644), 444 (815), 716 (155) nm (L·mol⁻¹·cm⁻¹).

7.2. Graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen von UV-Vis-Spektren gemessen im Festkörper

7.2.1. Komplexe 44a und 45, Festkörper UV-Vis-NIR

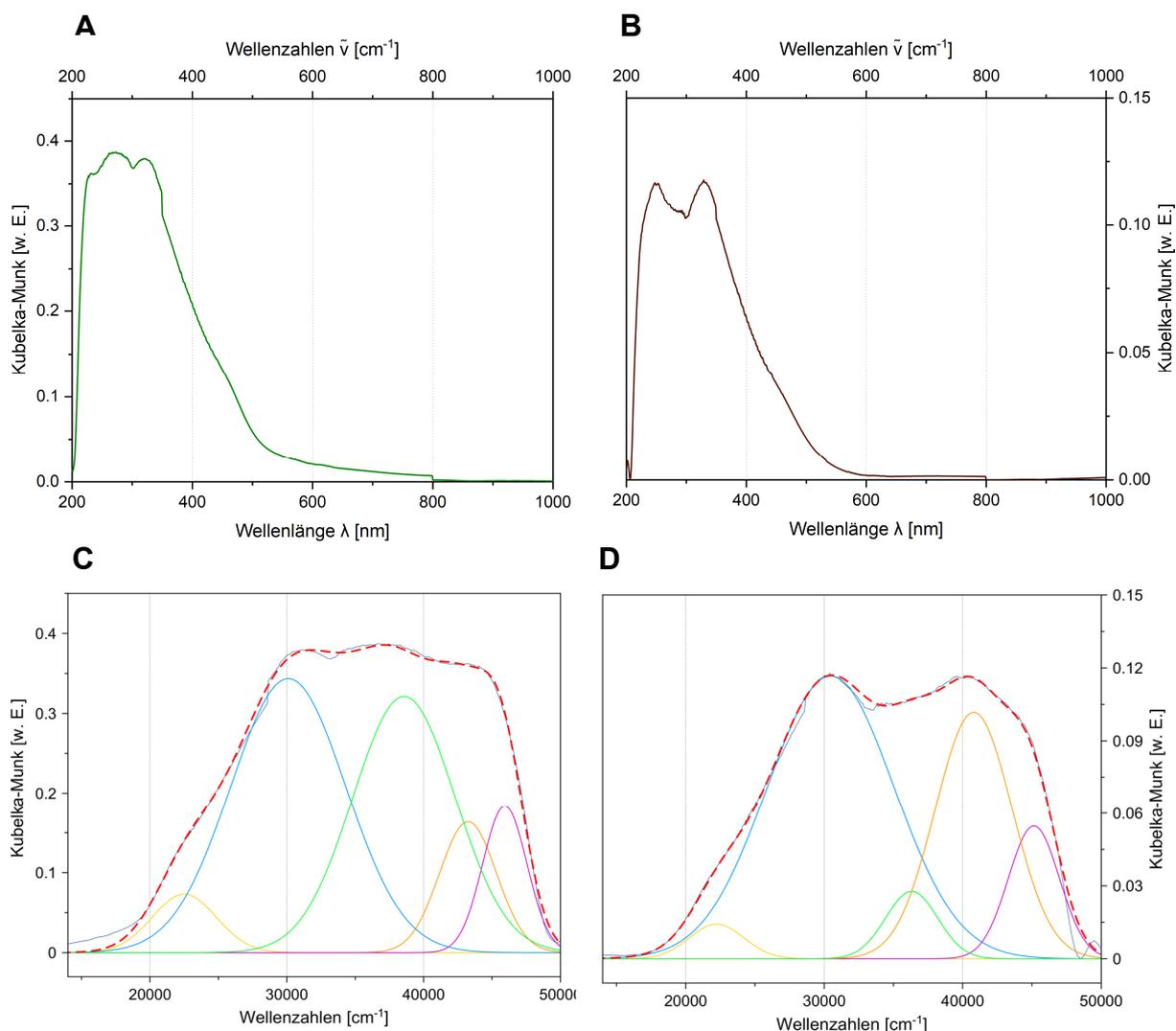


Abbildung 105: UV/Vis-NIR Festkörper Spektren aufgenommen in KBr. **A:** $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**: λ_{max} (Kubelka-Munk) = 217 (0.288), 231 (0.362), 259 (0.382), 332 (0.373), 444 (0.140) nm (w. E.). **B:** $\text{Cp}^*\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**: λ_{max} (Kubelka-Munk) = 222 (0.089), 245 (0.116), 275 (0.107), 328 (0.117), 450 (0.038) nm (w. E.). **C:** Graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen zur Ermittlung der Absorptionsmaxima von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{TEMPO})$ **44a**. **D:** Graphische Approximation mit Gauß-Verteilungen zur Ermittlung der Absorptionsmaxima von $\text{Cp}^*\text{TiBr}(\text{TEMPO})_2$ **45**.

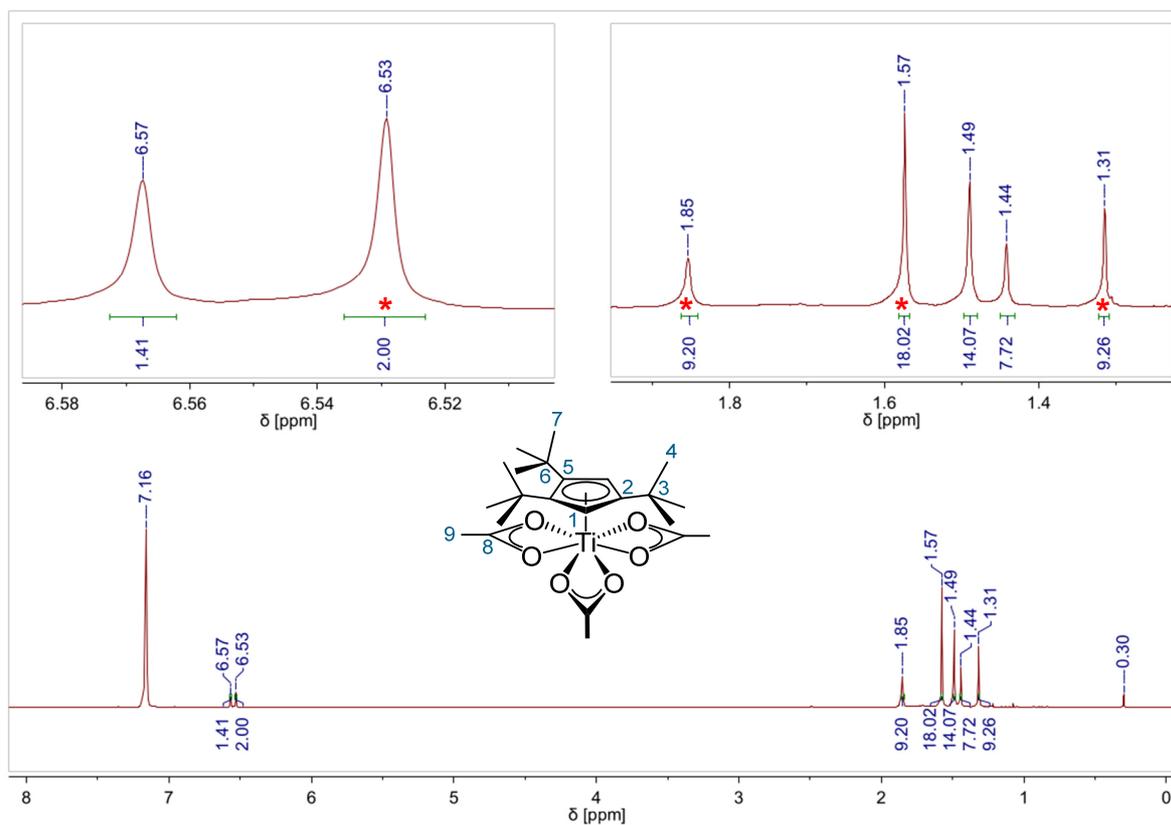
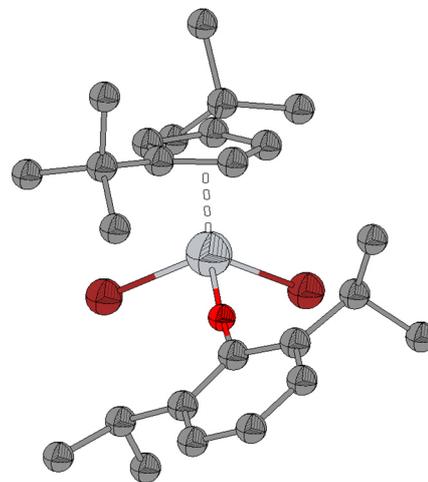
7.3. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren7.3.1. $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$, **21b**

Abbildung 106: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b** nach vierfacher Kristallisation. Die Signale des Produktes **21b** wurde zur besseren Übersicht mit einem roten Stern markiert. $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAc})_3$ **21b**: $\delta_{\text{H}} = 6.53$ (s, 2H, **H-1**), 1.85 (s, 9H, **H-9**), 1.57 (s, 18H, **H-7**), 1.31 (s, 9H, **H-4**) ppm (400 MHz, 294 K, Benzol-d_6).

7.4. Allgemeine Daten zur Röntgenstrukturanalyse

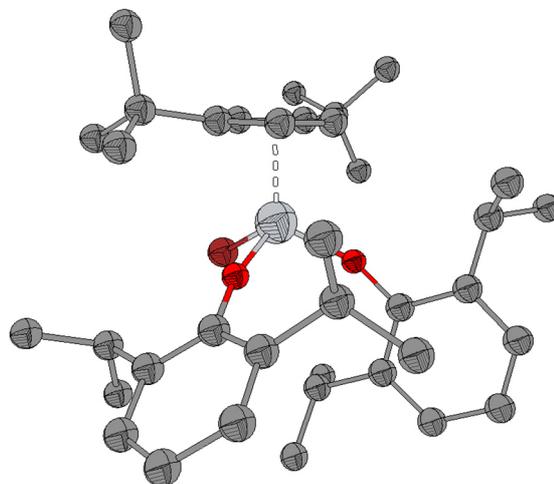
7.4.1. Cp[∞]TiBr₂(2,6-iPr₂OPh), 12a

Identification code	hasj210814a_twin1_hklf5
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₈ Br ₂ OTi
Formula weight	562.27
Temperature/K	100.0(6)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.7835(5)
b/Å	12.4777(2)
c/Å	19.8955(5)
α/°	90.417(2)
β/°	101.151(3)
γ/°	91.072(3)
Volume/Å ³	2625.84(15)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.422
μ/mm ⁻¹	6.410
F(000)	1152.0
Crystal size/mm ³	0.256 × 0.146 × 0.087
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.086 to 144.96
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	17856
Independent reflections	17856 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.0300]
Data/restraints/parameters	17856/0/596
Goodness-of-fit on F ²	0.946
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0287, wR ₂ = 0.0698
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0342, wR ₂ = 0.0710
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.54/-0.58



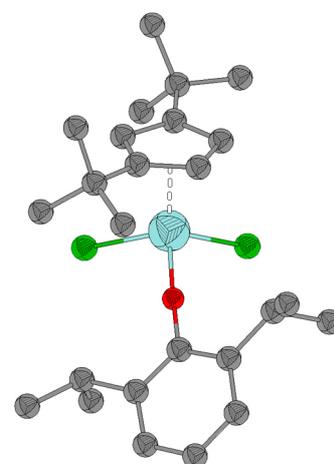
7.4.2. Cp[∞]TiBr(2,6-iPr₂OPh)₂, 13

Identification code	hasj210813b
Empirical formula	C ₃₇ H ₅₅ BrO ₂ Ti
Formula weight	659.62
Temperature/K	100.0(6)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	10.4594(2)
b/Å	14.9204(3)
c/Å	22.8821(6)
α/°	90
β/°	101.863(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	3494.68(14)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.254
μ/mm ⁻¹	3.625
F(000)	1400.0
Crystal size/mm ³	0.179 × 0.09 × 0.072
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.12 to 144.746
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -27 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	26124
Independent reflections	6782 [R _{int} = 0.0429, R _{sigma} = 0.0409]
Data/restraints/parameters	6782/0/384
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indexes [I] ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0371, wR ₂ = 0.0736
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0489, wR ₂ = 0.0774
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.44/-0.43



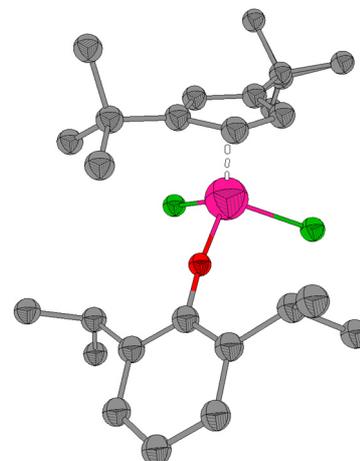
7.4.3. Cp[∞]ZrCl₂(2,6-iPr₂OPh), 14

Identification code	hasj210225d_twin1_hklf5
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₈ Cl ₂ OZr
Formula weight	516.67
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	11.42450(10)
b/Å	18.2870(2)
c/Å	12.56700(10)
α/°	90
β/°	93.3500(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	2621.01(4)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.309
μ/mm ⁻¹	5.396
F(000)	1080.0
Crystal size/mm ³	0.228 × 0.195 × 0.13
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	8.548 to 144.832
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	9803
Independent reflections	9803 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.0197]
Data/restraints/parameters	9803/0/273
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0253, wR ₂ = 0.0666
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0677
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.71/-0.45



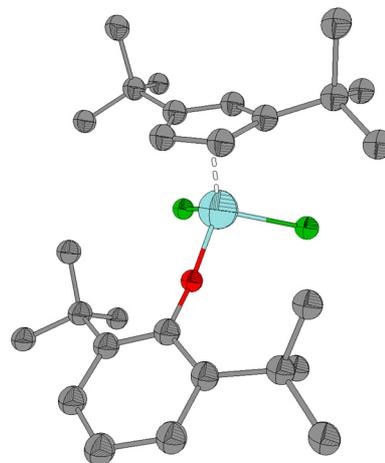
7.4.4. Cp⁺HfCl₂(2,6-iPr₂OPh), 15

Identification code	hasj220305d
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₈ Cl ₂ HfO
Formula weight	603.94
Temperature/K	100.1(4)
Crystal system	monoclinic
Space group	I2/a
a/Å	23.163(3)
b/Å	9.9742(6)
c/Å	25.987(3)
α/°	90
β/°	119.505(15)
γ/°	90
Volume/Å ³	5225.2(11)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.535
μ/mm ⁻¹	4.210
F(000)	2416.0
Crystal size/mm ³	0.311 × 0.202 × 0.179
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.464 to 59.44
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 30, -12 ≤ k ≤ 13, -35 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	17698
Independent reflections	6357 [R _{int} = 0.0499, R _{sigma} = 0.0701]
Data/restraints/parameters	6357/389/342
Goodness-of-fit on F ²	1.285
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.0948
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0701, wR ₂ = 0.1022
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.31/-1.59



7.4.5. Cp⁺ZrCl₂(2,6-tBu₂OPh), 17

Identification code	21125o
Empirical formula	C ₂₇ H ₄₂ Cl ₂ OZr
Formula weight	544.72
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 22.6479(5) Å α = 90° B = 18.7009(5) Å β = 90° C = 6.5312(2) Å γ = 90°
Volume	2766.20(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.308 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.607 mm ⁻¹
F(000)	1144
Crystal colour and habit	Colorless block
Crystal size	0.474 x 0.318 x 0.161 mm ³
Theta range for data collection	2.825 to 32.349°
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 33, -27 ≤ k ≤ 23, -9 ≤ l ≤ 6
Reflections collected	17834
Independent reflections	4760 [R(int) = 0.0245]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.88621
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4760 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F ²	1.211
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0882
R indices (all data)	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0916
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.504 and -0.488 e.Å ⁻³

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

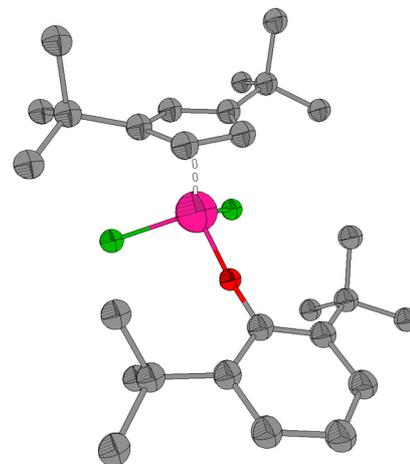
Notes on the refinement of 21125o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.4.6. Cp''HfCl₂(2,6-tBu₂OPh), 18

Table 1. Crystal data and structure refinement for 21209o.

Identification code	21209o
Empirical formula	C ₂₇ H ₄₂ Cl ₂ HfO
Formula weight	631.99
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 22.6288(3) Å α = 90° b = 18.7162(2) Å β = 90° c = 6.5266(1) Å γ = 90°
Volume	2764.18(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.519 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.862 mm ⁻¹
F(000)	1272
Crystal colour and habit	Colorless block
Crystal size	0.404 x 0.306 x 0.255 mm ³
Theta range for data collection	3.907 to 62.674°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 25, -21 ≤ k ≤ 19, -6 ≤ l ≤ 7
Reflections collected	18847
Independent reflections	2296 [R(int) = 0.0546]
Completeness to theta = 62.674°	99.9 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.293 and 0.107
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2296 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1052
R indices (all data)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1059
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.666 and -1.384 e.Å ⁻³

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

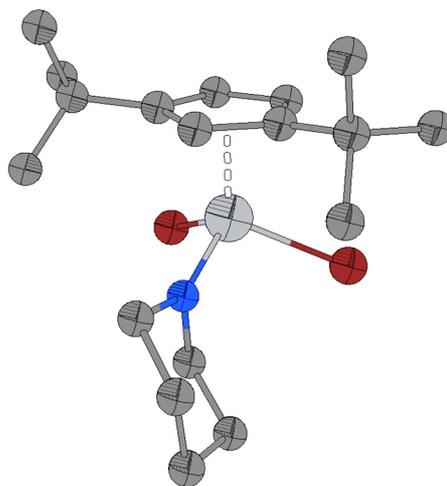
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 21209o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

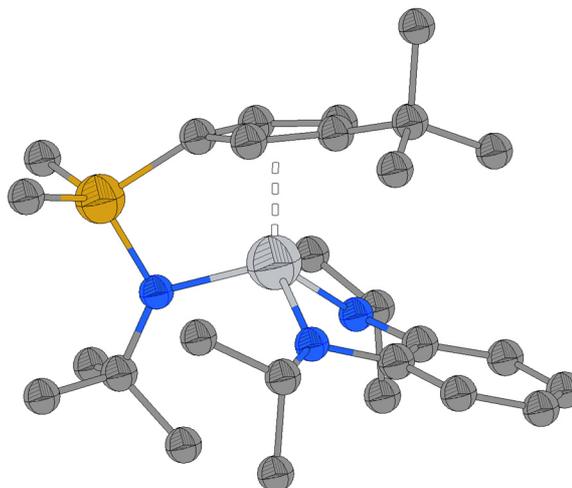
7.4.7. Cp⁺TiBr₂(piperidido), 33

Identification code	hasj200823b
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₁ Br ₂ NTi
Formula weight	469.16
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.1618(2)
b/Å	15.1491(3)
c/Å	15.6287(3)
α/°	108.637(2)
β/°	104.8870(10)
γ/°	106.492(2)
Volume/Å ³	2019.63(8)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.543
μ/mm ⁻¹	8.182
F(000)	952.0
Crystal size/mm ³	0.533 × 0.149 × 0.085
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	6.46 to 145.504
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	30068
Independent reflections	7917 [R _{int} = 0.0280, R _{sigma} = 0.0219]
Data/restraints/parameters	7917/404/491
Goodness-of-fit on F ²	1.082
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0247, wR ₂ = 0.0656
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0256, wR ₂ = 0.0663
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.51/-0.50



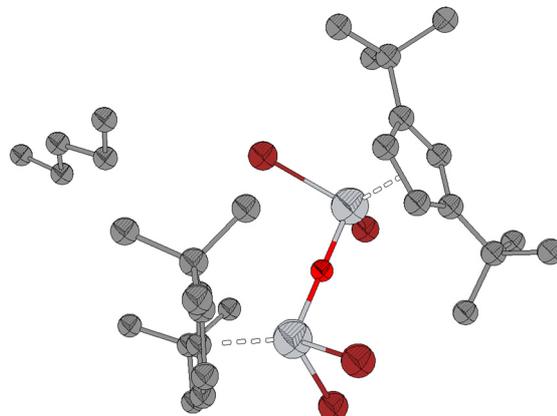
7.4.8. Ansa-Cp'(Me₂Si*t*BuN-κ*N*)Ti(*N,N'*-iPr₂OPD), 39

Identification code	hasj220305a
Empirical formula	C ₂₇ H ₄₅ N ₃ SiTi
Formula weight	487.65
Temperature/K	100.0(4)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
<i>a</i> /Å	9.2693(3)
<i>b</i> /Å	9.4558(4)
<i>c</i> /Å	16.4599(7)
α /°	97.619(4)
β /°	99.845(3)
γ /°	106.004(4)
Volume/Å ³	1341.53(10)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} /cm ³	1.207
μ /mm ⁻¹	3.257
<i>F</i> (000)	528.0
Crystal size/mm ³	0.369 × 0.192 × 0.142
Radiation	Cu K α (λ = 1.54184)
2 θ range for data collection/°	5.55 to 144.732
Index ranges	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	8359
Independent reflections	5124 [<i>R</i> _{int} = 0.0210, <i>R</i> _{sigma} = 0.0314]
Data/restraints/parameters	5124/0/302
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0322, <i>wR</i> ₂ = 0.0803
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0336, <i>wR</i> ₂ = 0.0814
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.35/-0.44



7.4.9. [(Cp''TiBr₂)₂(μ-O)], 41a

Identification code	2245o
Empirical formula	C _{28.50} H ₄₈ Br ₄ OTi ₂
Formula weight	822.11
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.3594(5) Å α = 89.638(3)° b = 12.9228(4) Å β = 74.898(4)° c = 14.2627(6) Å γ = 69.566(4)°
Volume	1719.86(13) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.587 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.524 mm ⁻¹
F(000)	822
Crystal colour and habit	Orange plate
Crystal size	0.326 x 0.253 x 0.114 mm ³
Theta range for data collection	3.224 to 62.692°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	12665
Independent reflections	5454 [R(int) = 0.0404]
Completeness to theta = 62.692°	98.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.552 and 0.250
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5454 / 44 / 357
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1207
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1233
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.841 and -0.995 e.Å ⁻³

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

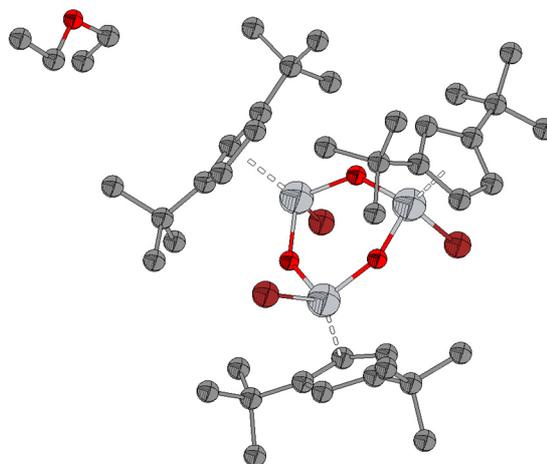
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 2245o.

One target complex molecule co-crystallized with half of n-pentane, which was treated as disorder about a special position. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

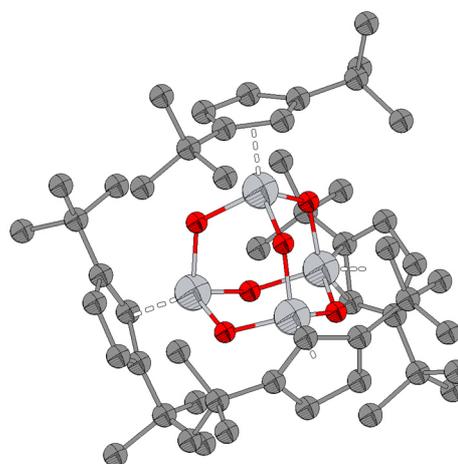
7.4.10. [(Cp*TiBr)(μ -O)]₃, 42

Identification code	hasj210815b
Empirical formula	C ₄₃ H ₇₃ Br ₃ O ₄ Ti ₃
Formula weight	1037.44
Temperature/K	100.0(6)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
a/Å	26.2062(3)
b/Å	12.11770(10)
c/Å	30.4116(2)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volume/Å ³	9657.47(15)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.427
μ/mm^{-1}	7.309
F(000)	4272.0
Crystal size/mm ³	0.248 × 0.11 × 0.088
Radiation	Cu K α (λ = 1.54184)
2 θ range for data collection/°	5.812 to 145.414
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 31, -10 ≤ k ≤ 14, -37 ≤ l ≤ 36
Reflections collected	28753
Independent reflections	9329 [R _{int} = 0.0288, R _{sigma} = 0.0277]
Data/restraints/parameters	9329/0/498
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0744
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0334, wR ₂ = 0.0778
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.44/-0.69



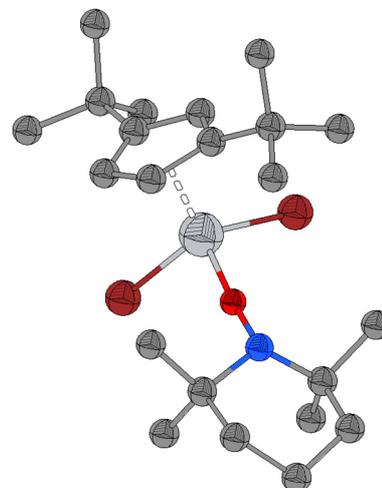
7.4.11. [(Cp*TiBr)₄(μ-O)₆], 43

Identification code	hasj210815c_twin1_hklf5
Empirical formula	C ₅₂ H ₈₄ O ₆ Ti ₄
Formula weight	996.79
Temperature/K	100.0(6)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.7642(2)
b/Å	10.7704(3)
c/Å	23.8245(8)
α/°	78.754(3)
β/°	83.069(2)
γ/°	89.922(2)
Volume/Å ³	2688.56(13)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.231
μ/mm ⁻¹	5.219
F(000)	1064.0
Crystal size/mm ³	0.184 × 0.134 × 0.067
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.624 to 144.888
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	13147
Independent reflections	13147 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.0303]
Data/restraints/parameters	13147/0/584
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0562, wR ₂ = 0.1550
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0615, wR ₂ = 0.1570
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.09/-0.63



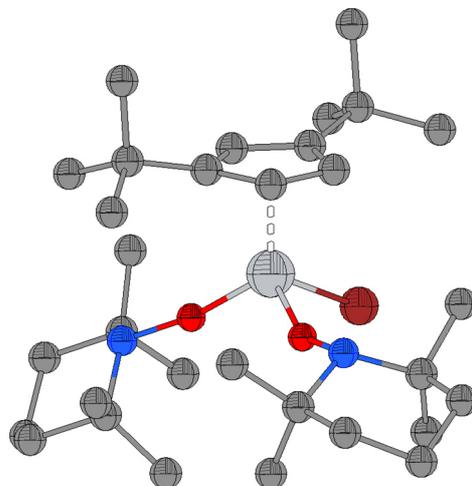
7.4.12. Cp[∞]TiBr₂(TEMPO), 44a

Identification code	hasj200725c
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₉ Br ₂ NOTi
Formula weight	541.26
Temperature/K	100.0(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	11.4086(2)
b/Å	10.6179(2)
c/Å	20.3455(4)
α/°	90
β/°	90.680(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	2464.39(8)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.459
μ/mm ⁻¹	6.814
F(000)	1112.0
Crystal size/mm ³	0.321 × 0.232 × 0.075
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.75 to 145.304
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	9406
Independent reflections	4753 [R _{int} = 0.0313, R _{sigma} = 0.0381]
Data/restraints/parameters	4753/0/254
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0358, wR ₂ = 0.0887
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0380, wR ₂ = 0.0907
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.00/-0.96



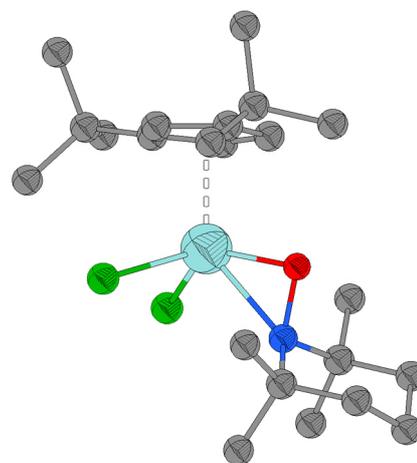
7.4.13. Cp⁺TiBr(TEMPO)₂, 45

Identification code	hasj200725b
Empirical formula	C ₃₁ H ₅₇ BrN ₂ O ₂ Ti
Formula weight	617.59
Temperature/K	100.0(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	15.0297(2)
b/Å	13.55487(17)
c/Å	16.13759(19)
α/°	90
β/°	100.1546(11)
γ/°	90
Volume/Å ³	3236.14(7)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.268
μ/mm ⁻¹	3.891
F(000)	1320.0
Crystal size/mm ³	0.246 × 0.218 × 0.119
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.412 to 145.466
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	12169
Independent reflections	6256 [R _{int} = 0.0218, R _{sigma} = 0.0295]
Data/restraints/parameters	6256/0/348
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0270, wR ₂ = 0.0686
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0303, wR ₂ = 0.0712
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.56/-0.43



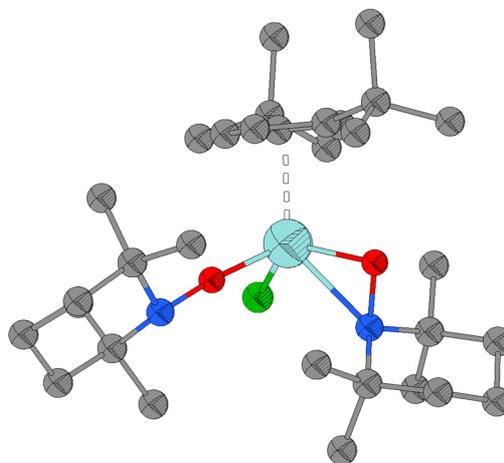
7.4.14. Cp^zZrCl₂(TEMPO), 46

Identification code	hasj210226a
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₉ Cl ₂ NOZr
Formula weight	495.66
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	15.8869(2)
b/Å	12.20050(10)
c/Å	13.5100(2)
α/°	90
β/°	112.830(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	2413.47(6)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.364
μ/mm ⁻¹	5.844
F(000)	1040.0
Crystal size/mm ³	0.455 × 0.347 × 0.185
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	6.036 to 145.368
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	8750
Independent reflections	4651 [R _{int} = 0.0284, R _{sigma} = 0.0338]
Data/restraints/parameters	4651/0/255
Goodness-of-fit on F ²	1.075
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0279, wR ₂ = 0.0728
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0287, wR ₂ = 0.0736
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.93/-0.88



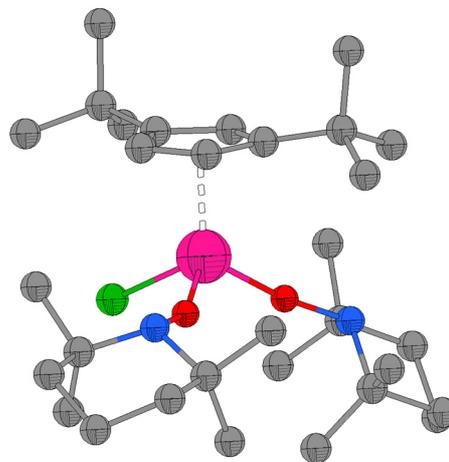
7.4.15. Cp^{zr}ZrCl(TEMPO)₂, 47

Identification code	hasj210226b
Empirical formula	C ₃₁ H ₅₇ ClN ₂ O ₂ Zr
Formula weight	616.45
Temperature/K	100.0(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	16.1984(2)
b/Å	12.29950(16)
c/Å	16.4933(2)
α/°	90
β/°	91.5305(13)
γ/°	90
Volume/Å ³	3284.84(8)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.247
μ/mm ⁻¹	3.692
F(000)	1320.0
Crystal size/mm ³	0.362 × 0.23 × 0.057
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.55 to 144.96
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	11805
Independent reflections	6331 [R _{int} = 0.0216, R _{sigma} = 0.0287]
Data/restraints/parameters	6331/0/348
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0265, wR ₂ = 0.0683
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0697
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.58/-0.82



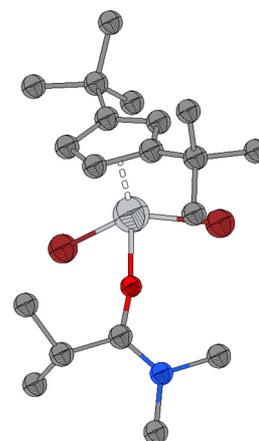
7.4.16. Cp^{''}HfCl(TEMPO)₂, 48

Identification code	hasj220520c
Empirical formula	C ₃₁ H ₅₇ ClHfN ₂ O ₂
Formula weight	703.72
Temperature/K	100.0(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	14.9392(4)
b/Å	13.7058(4)
c/Å	16.3145(5)
α/°	90
β/°	101.036(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	3278.69(16)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.426
μ/mm ⁻¹	3.291
F(000)	1448.0
Crystal size/mm ³	0.397 × 0.158 × 0.125
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.508 to 54.176
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	28388
Independent reflections	7166 [R _{int} = 0.0300, R _{sigma} = 0.0289]
Data/restraints/parameters	7166/0/348
Goodness-of-fit on F ²	1.100
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0250, wR ₂ = 0.0496
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0292, wR ₂ = 0.0509
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.95/-1.25



7.4.17. Cp⁺TiBr₂(*N,N*-dimethylisobutyramid), 49a

Identification code	20249o
Empirical formula	C ₁₉ H ₃₄ Br ₂ NOTi
Formula weight	500.19
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 15.7431(3) Å α = 90° b = 12.6653(2) Å β = 108.882(2)° c = 12.0362(2) Å γ = 90°
Volume	2270.76(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.463 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.347 mm ⁻¹
F(000)	1020
Crystal colour and habit	Green prism
Crystal size	0.296 x 0.257 x 0.146 mm ³
Theta range for data collection	4.583 to 62.748°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	15670
Independent reflections	3631 [R(int) = 0.0222]
Completeness to theta = 62.748°	99.6 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.496 and 0.251
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3631 / 102 / 258
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0192, wR2 = 0.0477
R indices (all data)	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0481
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.245 and -0.394 e.Å ⁻³

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

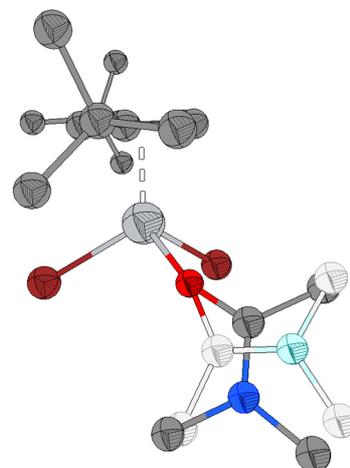
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 20249o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

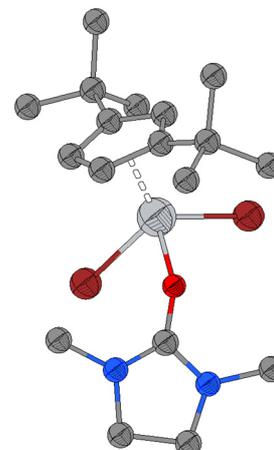
7.4.18. Cp⁺TiBr₂(N,N-dimethylacetamid), 50a

Identification code	hasj210815a
Empirical formula	C ₁₇ H ₃₀ Br ₂ NOTi
Formula weight	472.14
Temperature/K	100.0(4)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	14.2152(3)
b/Å	12.9457(2)
c/Å	12.0235(2)
α/°	90
β/°	111.869(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	2053.41(7)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.527
μ/mm ⁻¹	8.089
F(000)	956.0
Crystal size/mm ³	0.407 × 0.302 × 0.106
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	6.7 to 145.208
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	6805
Independent reflections	3944 [R _{int} = 0.0207, R _{sigma} = 0.0250]
Data/restraints/parameters	3944/341/258
Goodness-of-fit on F ²	1.078
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0257, wR ₂ = 0.0668
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0271, wR ₂ = 0.0677
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.53/-0.44

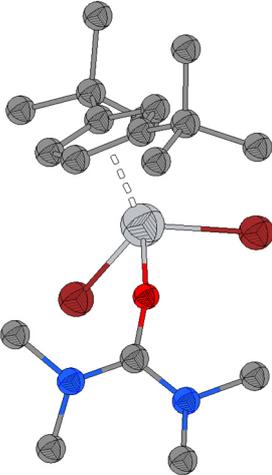


7.4.19. Cp⁺TiBr₂(1,3-dimethylimidazolidinon), 51a

Identification code	hasj210225c
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₁ Br ₂ N ₂ OTi
Formula weight	499.17
Temperature/K	100.0(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	15.1277(5)
b/Å	12.8163(4)
c/Å	11.8496(4)
α/°	90
β/°	109.033(4)
γ/°	90
Volume/Å ³	2171.83(13)
Z	4
ρ _{calc} /mg/mm ³	1.527
μ/mm ⁻¹	7.696
F(000)	1012.0
Crystal size/mm ³	0.562 × 0.247 × 0.061
2θ range for data collection	6.18 to 145.488°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	10452
Independent reflections	4201[R(int) = 0.0443]
Data/restraints/parameters	4201/0/225
Goodness-of-fit on F ²	1.109
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0456, wR ₂ = 0.1421
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0493, wR ₂ = 0.1496
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.21/-0.90



7.4.20. Cp⁺TiBr₂(tetramethylharnstoff), 52a

Identification code	21121o	
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₃ Br ₂ N ₂ OTi	
Formula weight	501.18	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.4418(4) Å α = 90° b = 12.6000(3) Å β = 108.702(3)° c = 12.0064(3) Å γ = 90°	
Volume	2212.70(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.504 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.006 mm ⁻¹	
F(000)	1020	
Crystal colour and habit	Green block	
Crystal size	0.583 x 0.470 x 0.323 mm ³	
Theta range for data collection	2.785 to 32.383°	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	16084	
Independent reflections	7194 [R(int) = 0.0261]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.60187	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7194 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0631	
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.0700	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.647 and -0.781 e.Å ⁻³	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

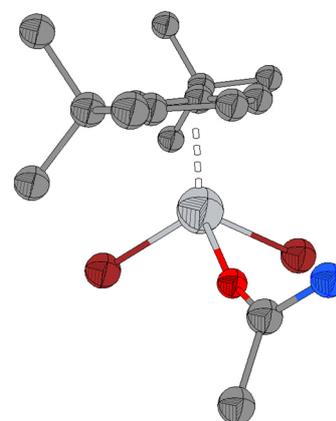
n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 21121o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.4.21. Cp⁺TiBr₂(acetamid), 53

Identification code	hasj220306a
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₆ Br ₂ NOTi
Formula weight	444.09
Temperature/K	100.1(6)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	25.7690(2)
b/Å	12.31040(10)
c/Å	11.80840(10)
α/°	90
β/°	96.0620(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	3724.99(5)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.584
μ/mm ⁻¹	8.879
F(000)	1784.0
Crystal size/mm ³	0.411 × 0.374 × 0.28
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	6.9 to 145.23
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -15 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	13119
Independent reflections	3637 [R _{int} = 0.0321, R _{sigma} = 0.0230]
Data/restraints/parameters	3637/0/196
Goodness-of-fit on F ²	1.163
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0292, wR ₂ = 0.0755
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0297, wR ₂ = 0.0758
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.85/-0.54



7.5. Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen

7.5.1. $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$, 49a

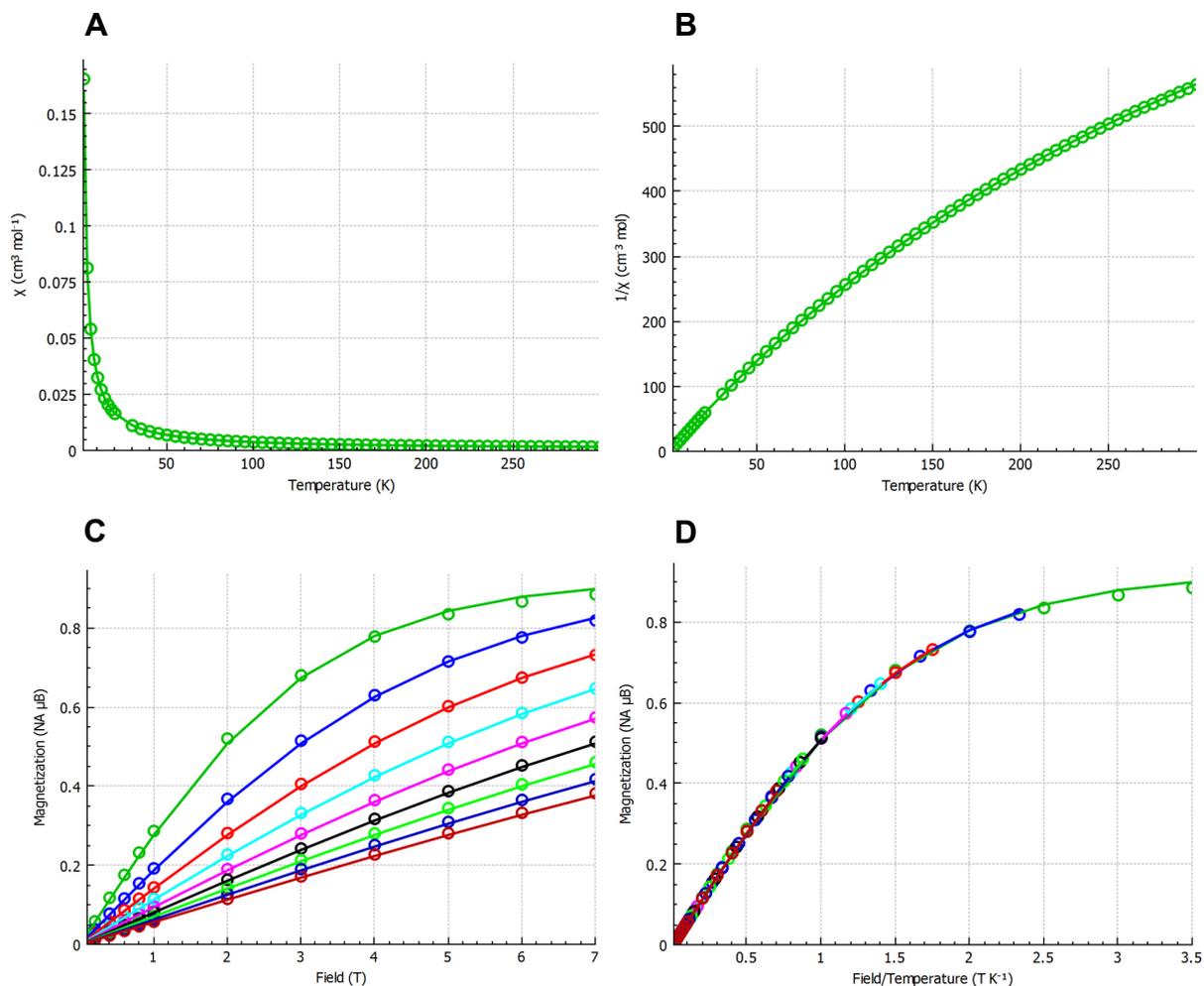


Abbildung 107: Suszeptibilitätsmessungen (**A** und **B**) sowie Magnetisierungsmessungen (**C** und **D**) von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49a**. Auftragung von χ über die Temperatur (**A**) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 200 mT in einem Temperaturbereich von 2-300 K. **C:** Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. **D:** Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

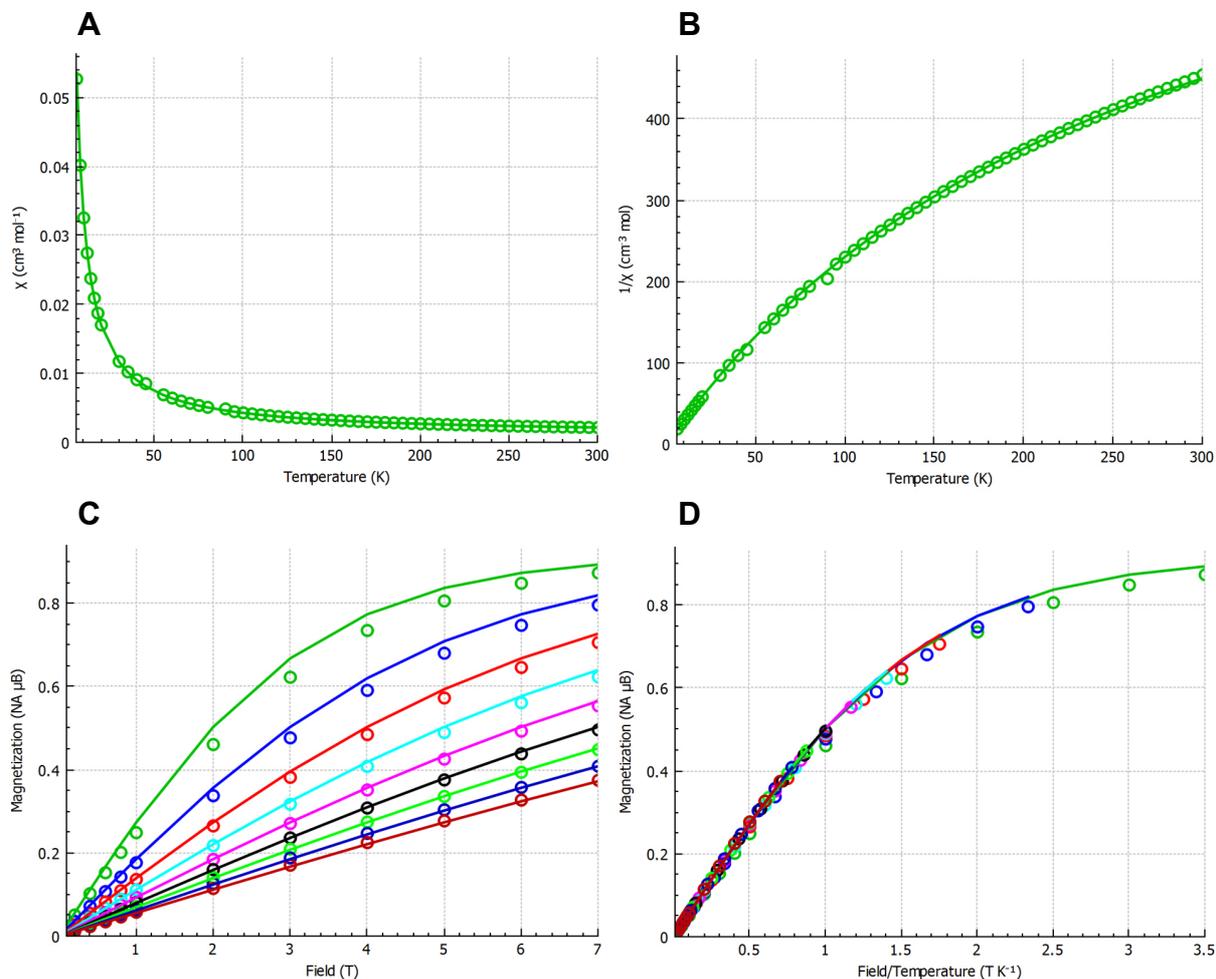
7.5.2. $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$, **49b**

Abbildung 108: Suszeptibilitätsmessungen (**A** und **B**) sowie Magnetisierungsmessungen (**C** und **D**) von $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylisobutyramid})$ **49b**. Auftragung von χ über die Temperatur (**A**) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 1 T in einem Temperaturbereich von 2-300 K. **C:** Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. **D:** Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

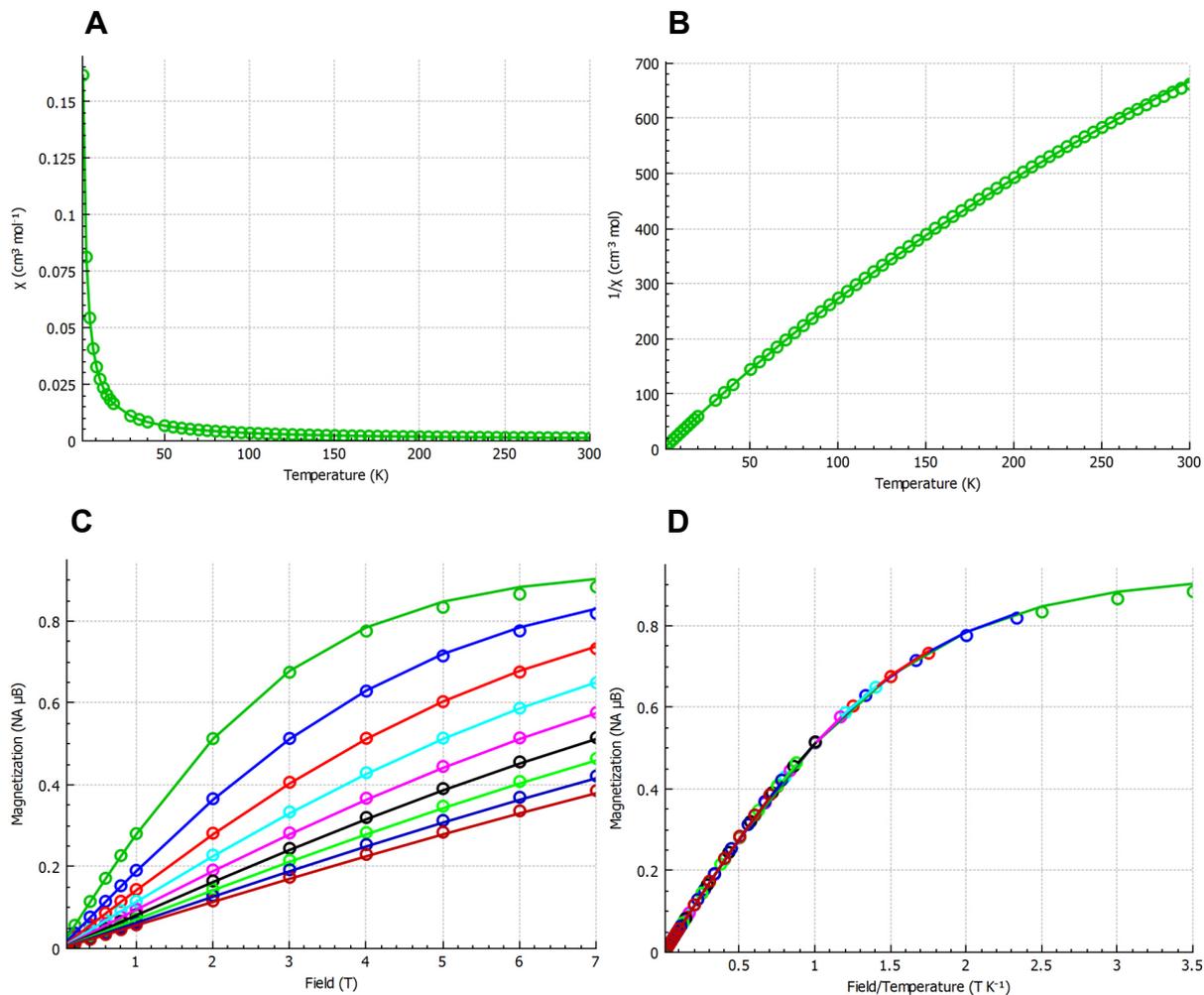
7.5.3. Cp^{II}TiBr₂(N,N-dimethylacetamid), 50a

Abbildung 109: Suszeptibilitätsmessungen (**A** und **B**) sowie Magnetisierungsmessungen (**C** und **D**) von Cp^{II}TiBr₂(N,N-dimethylacetamid) **50a**. Auftragung von χ über die Temperatur (**A**) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 200 mT in einem Temperaturbereich von 2-300 K. **C:** Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. **D:** Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

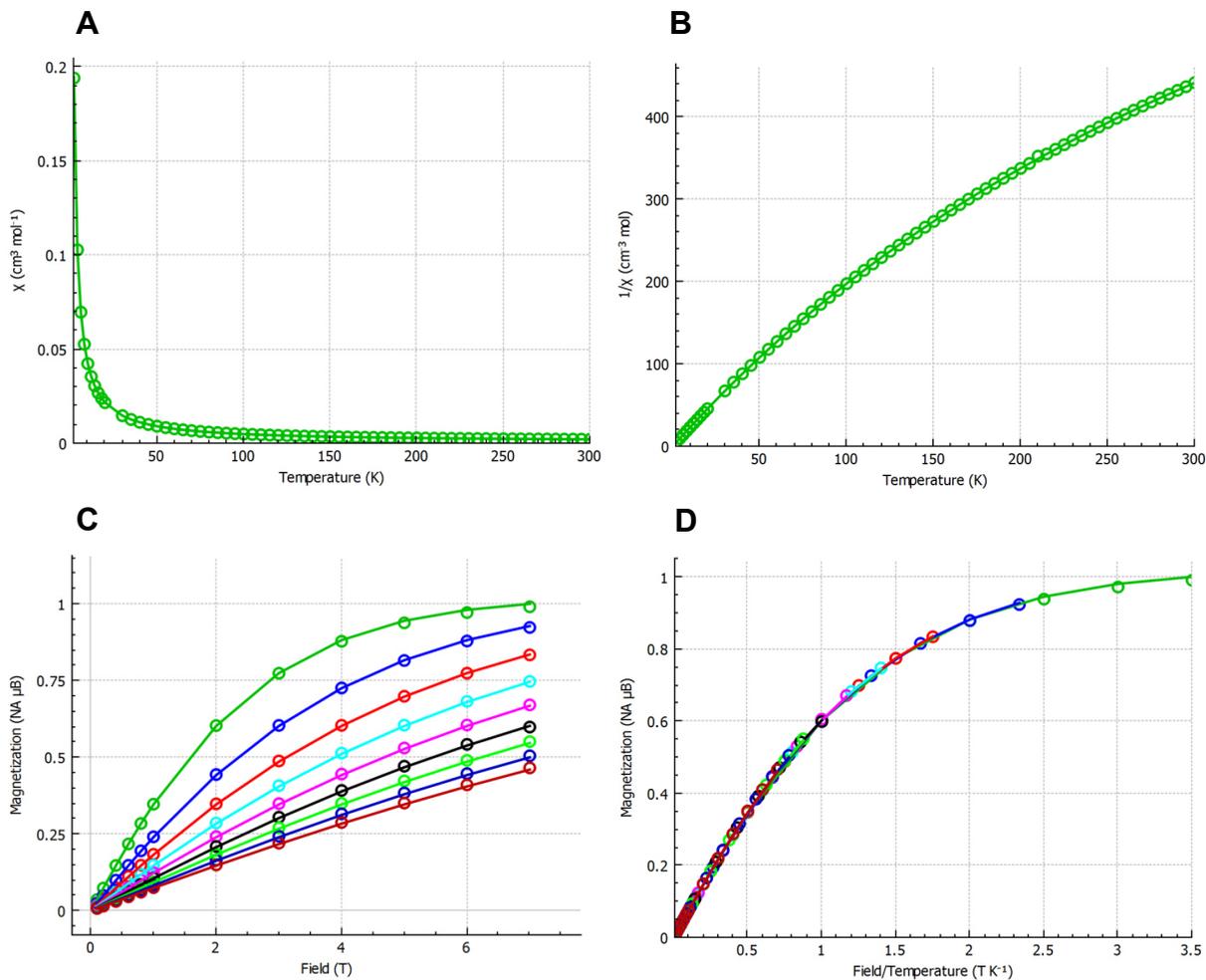
7.5.4. $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$, 50b

Abbildung 110: Suszeptibilitätsmessungen (**A** und **B**) sowie Magnetisierungsmessungen (**C** und **D**) von $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(\text{N,N-dimethylacetamid})$ **50b**. Auftragung von χ über die Temperatur (**A**) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 1 T in einem Temperaturbereich von 2-300 K. **C**: Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. **D**: Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

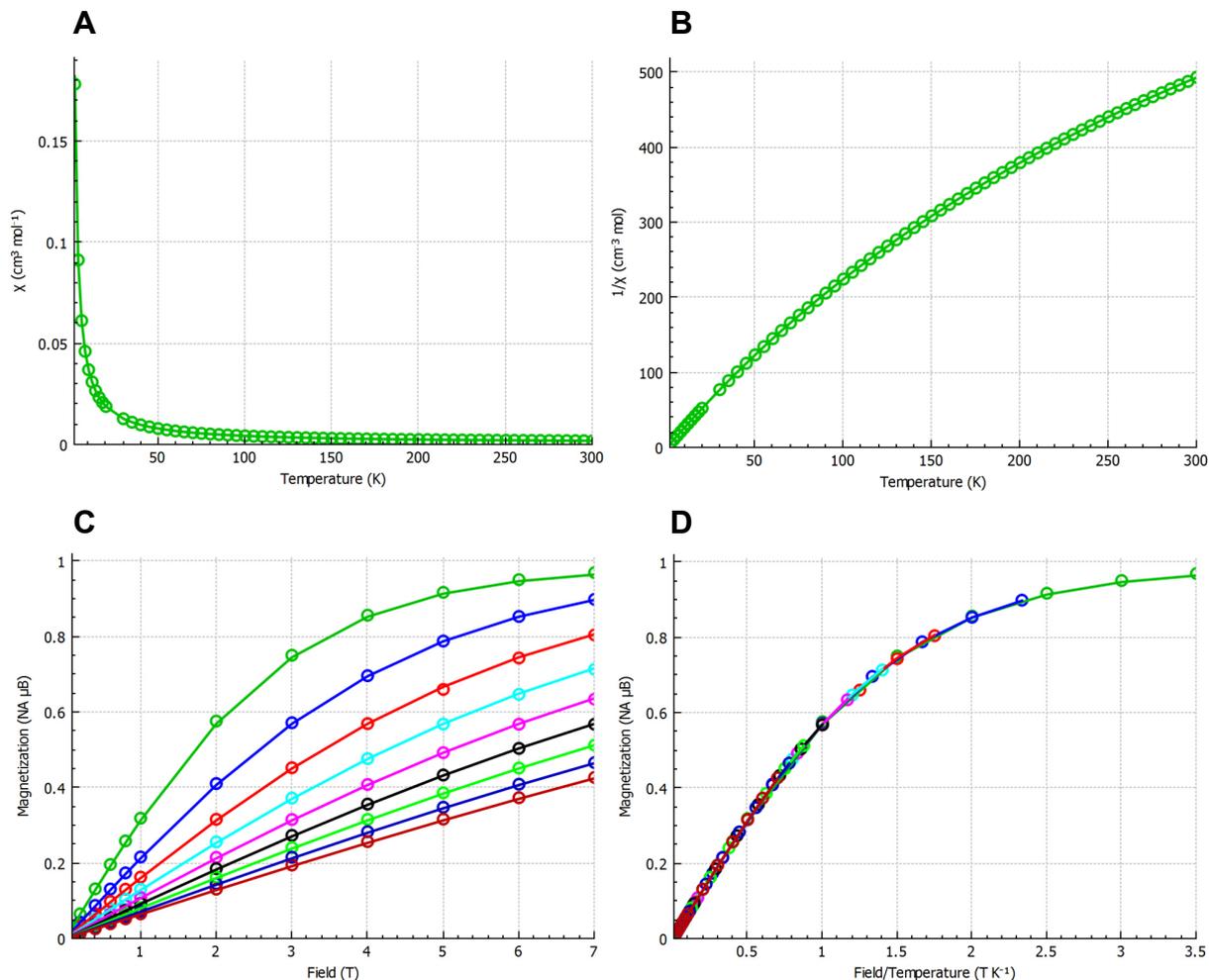
7.5.5. $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$, 51a

Abbildung 111: Suszeptibilitätsmessungen (A und B) sowie Magnetisierungsmessungen (C und D) von $\text{Cp}^*\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ 51a. Auftragung von χ über die Temperatur (A) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 200 mT in einem Temperaturbereich von 2-300 K. C: Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. D: Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

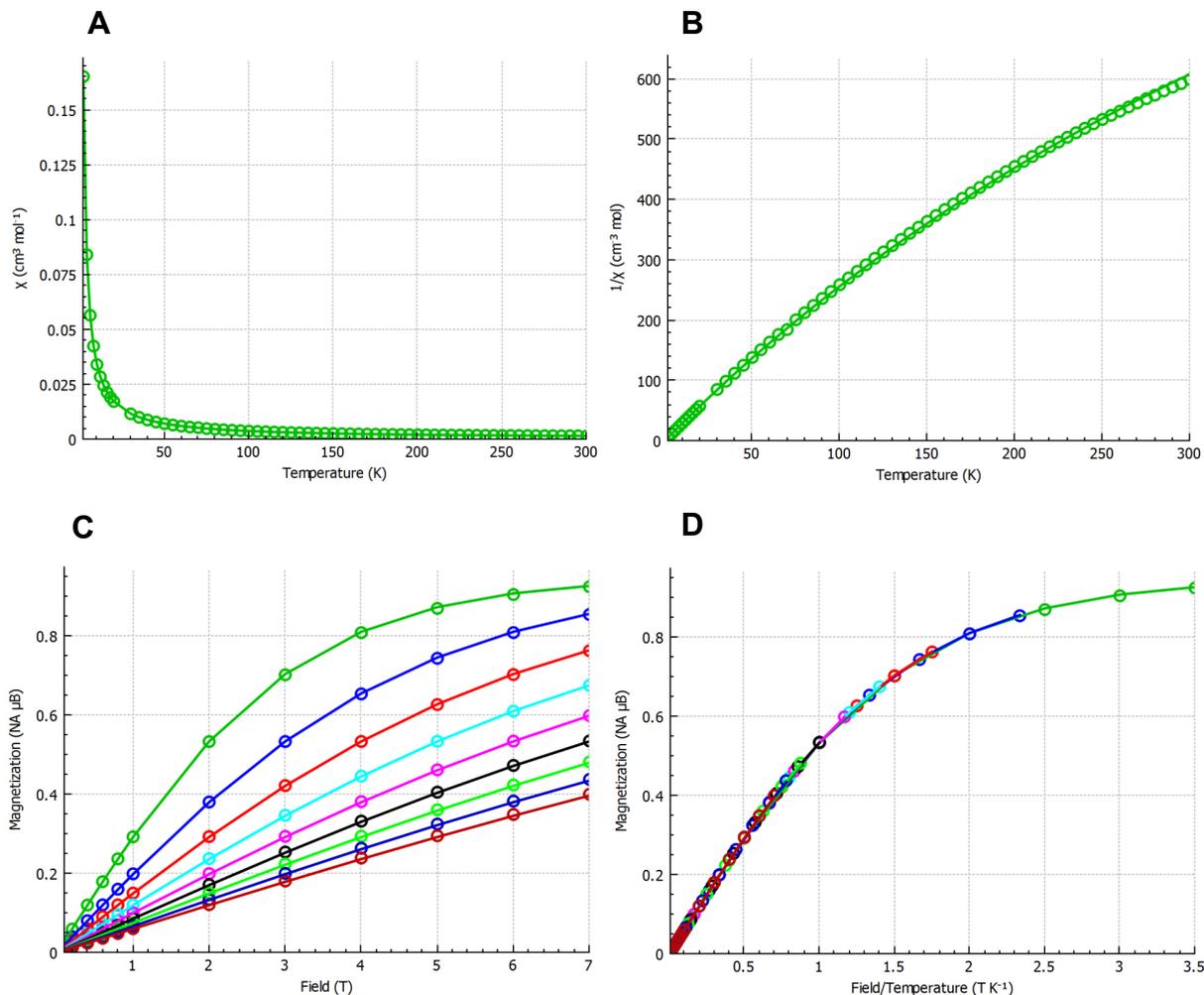
7.5.6. $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$, 51b

Abbildung 112: Suszeptibilitätsmessungen (A und B) sowie Magnetisierungsmessungen (C und D) von $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2(1,3\text{-dimethylimidazolidinon})$ 51b. Auftragung von χ über die Temperatur (A) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 1 T in einem Temperaturbereich von 2-300 K. C: Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. D: Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

7.5.7. Cp"TiBr₂(tetramethylharnstoff), 52a

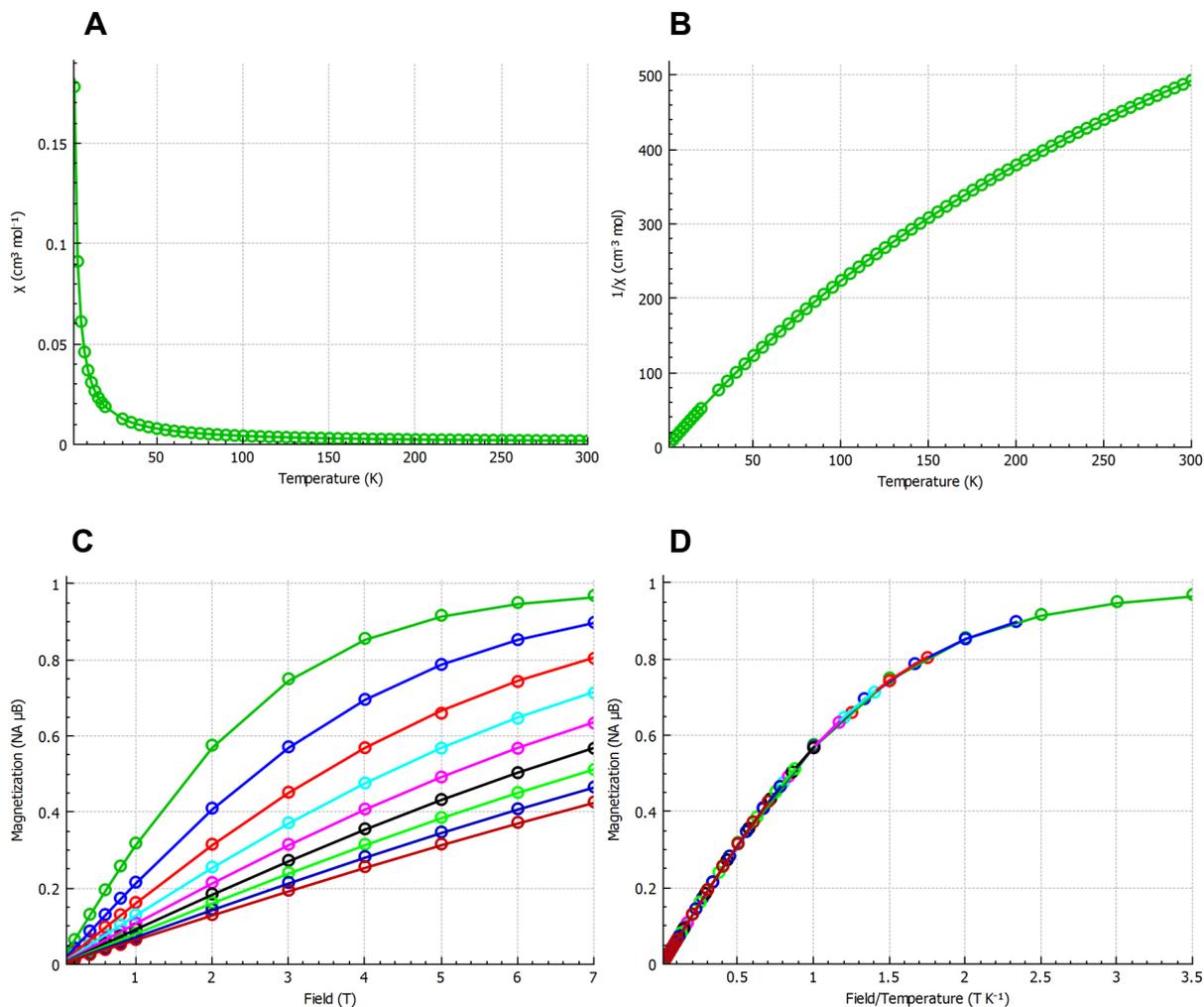


Abbildung 113: Suszeptibilitätsmessungen (**A** und **B**) sowie Magnetisierungsmessungen (**C** und **D**) von Cp"TiBr₂(tetramethylharnstoff) **52a**. Auftragung von χ über die Temperatur (**A**) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 200 mT in einem Temperaturbereich von 2-300 K. **C:** Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. **D:** Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

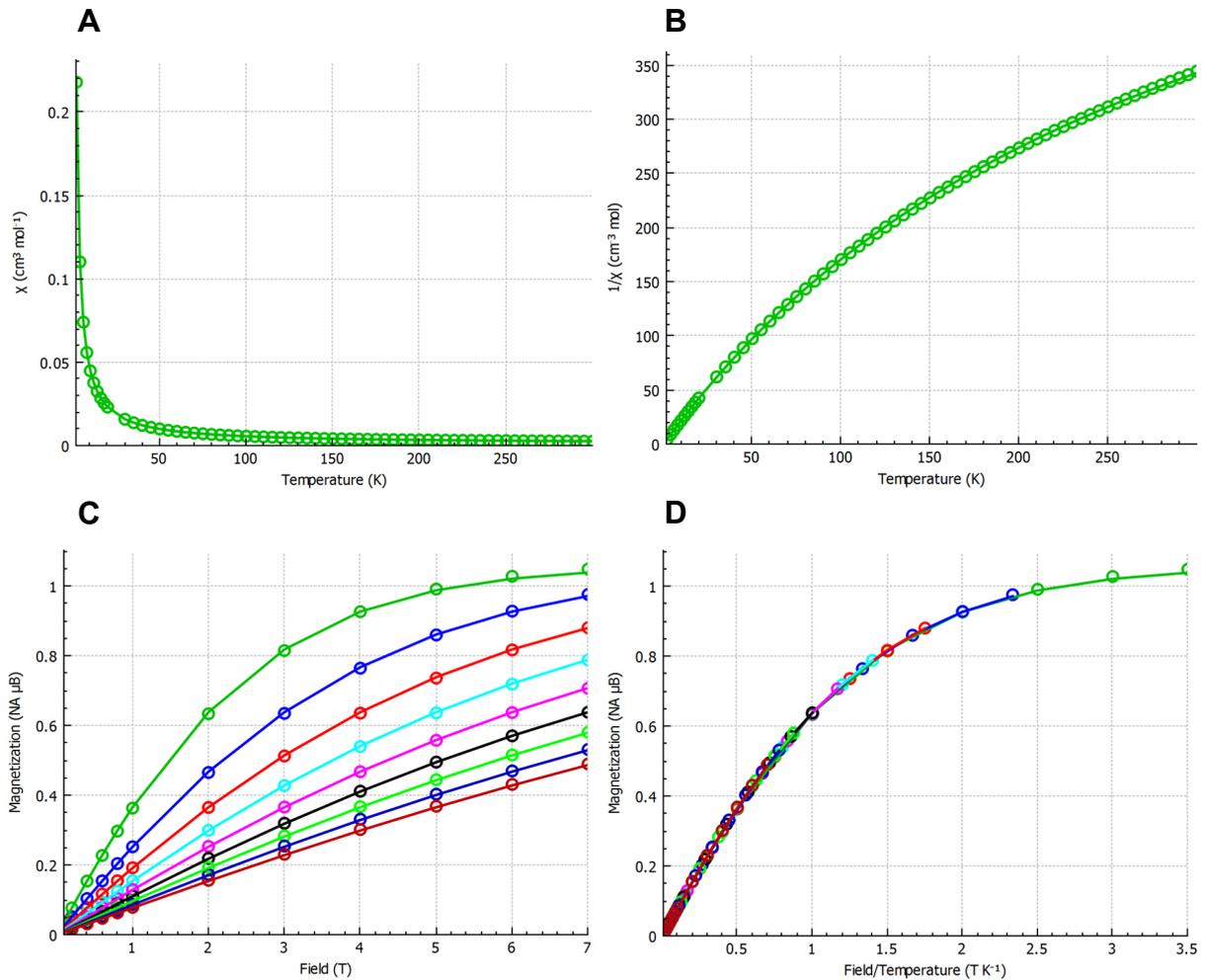
7.5.8. $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2$ (tetramethylharnstoff), 52b

Abbildung 114: Suszeptibilitätsmessungen (**A** und **B**) sowie Magnetisierungsmessungen (**C** und **D**) von $\text{Cp}^{\text{III}}\text{TiBr}_2$ (tetramethylharnstoff) **52b**. Auftragung von χ über die Temperatur (**A**) und von $1/\chi$ über die Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 200 mT in einem Temperaturbereich von 2-300 K. **C:** Auftragung der Magnetisierung über die variable Magnetfeldstärke im Bereich von 0.1-7 Tesla bei konstanter Temperatur. Die Messungen wurden bei 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 K durchgeführt. **D:** Auftragung der Magnetisierung über die Magnetfeldstärke/Temperatur.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, **2015**, De Gruyter, Berlin, Boston. ISBN: 978-3-11-035526-0.
- [2] A. F. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, **2007**, Walter de Gruyter, Berlin, New York. ISBN: 978-3-11-017770-1.
- [3] Imamoto, T., *Product Class 10: Organometallic Complexes of Titanium*, **2003**, Thieme, Stuttgart. DOI: 10.1055/sos-SD-002-00576.
- [4] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, 10. Auflage, **2010**, Thieme, Stuttgart. ISBN: 978-3-13-484310-1.
- [5] H. P. Latscha, H. A. Klein, *Anorganische Chemie*, **2007**, Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-540-69863-0.
- [6] D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, **1998**, Oxford Univ. Press, Oxford. ISBN: 0-19-850108-0.
- [7] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, **2005**, RSC Publishing, Cambridge. ISBN: 0-85404-438-8.
- [8] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, **2008**, Teubner, Wiesbaden. ISBN: 978-3-8351-0167-8.
- [9] M. F. Lappert, D. S. Patil, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 20, 830. DOI: 10.1039/C39750000830.
- [10] Imamoto, T., *Product Class 11: Organometallic Complexes of Zirconium and Hafnium*, **2003**, Thieme, Stuttgart. DOI: 10.1055/sos-SD-002-00797.
- [11] J. M. Birmingham, A. K. Fischer, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1955**, 42, 96. DOI: 10.1007/BF00617242.
- [12] J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. J. K. Thomas, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 6. Auflage, **2000**, Prentice Hall, Harlow. ISBN: 0-582-22628-7.
- [13] R. Coutts, P. C. Wailes, *Organic Complexes of Lower-Valent Titanium*, *Adv. Organomet. Chem.*, 135–193. DOI: 10.1016/s0065-3055(08)60051-9.
- [14] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2192. DOI: 10.1021/ic50151a033.
- [15] A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12849. DOI: 10.1021/ja981635p.
- [16] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 205. DOI: 10.1002/ange.19590710602.
- [17] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81. DOI: 10.1021/ja01510a018.

-
- [18] K. Clauss, H. Bestian, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *654*, 8. DOI: 10.1002/jlac.19626540103.
- [19] W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561. DOI: 10.1021/ja00233a051.
- [20] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4525. DOI: 10.1021/ja00194a073.
- [21] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, M. S. Beattie, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6408. DOI: 10.1021/ja00173a045.
- [22] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986. DOI: 10.1021/ja00082a021.
- [23] Y. Zhang, T. Liu, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 2173. DOI: 10.1080/00397918808068289.
- [24] R. J. Enemaerke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7853. DOI: 10.1021/ja0491230.
- [25] J. Botubol-Ares, M. Durán-Peña, J. Hanson, R. Hernández-Galán, I. Collado, *Synthesis* **2018**, *50*, 2163. DOI: 10.1055/s-0036-1591986.
- [26] S. Ogoshi, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3514. DOI: 10.1021/ja972895u.
- [27] R. J. Enemaerke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Organometallics* **2004**, *23*, 1866. DOI: 10.1021/om034360h.
- [28] M. Castro Rodríguez, I. Rodríguez García, R. N. Rodríguez Maecker, L. Pozo Morales, J. E. Oltra, A. Rosales Martínez, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 911. DOI: 10.1021/acs.oprd.7b00098.
- [29] A. F. Barrero, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, A. Rosales, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2566. DOI: 10.1021/jo016277e.
- [30] S. P. Morcillo, D. Miguel, A. G. Campaña, L. Álvarez de Cienfuegos, J. Justicia, J. M. Cuerva, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 15. DOI: 10.1039/c3qo00024a.
- [31] A. Rosales, I. Rodríguez-García, J. Muñoz-Bascón, E. Roldan-Molina, N. M. Padial, L. P. Morales, M. García-Ocaña, J. E. Oltra, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 4567. DOI: 10.1002/ejoc.201500292.
- [32] M. C. Barden, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5484. DOI: 10.1021/ja9606485.
- [33] J. E. Mc Murry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708. DOI: 10.1021/ja00821a076.
- [34] J. D. Parrish, D. R. Shelton, R. D. Little, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3615. DOI: 10.1021/ol035269c.
- [35] R. E. Estévez, J. L. Oller-López, R. Robles, C. R. Melgarejo, A. Gansäuer, J. M. Cuerva, J. E. Oltra, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5433. DOI: 10.1021/ol0620390.
-

-
- [36] A. Gansäuer, N. Ndene, T. Lauterbach, J. Justicia, I. Winkler, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11839. DOI: 10.1016/j.tet.2008.08.107.
- [37] R. E. Estévez, J. Justicia, B. Bazdi, N. Fuentes, M. Paradas, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. García-Ruiz, R. Robles, A. Gansäuer, J. M. Cuerva et al., *Chemistry* **2009**, *15*, 2774. DOI: 10.1002/chem.200802180.
- [38] P. Keglevich, L. Hazai, G. Kalas, C. Szántay, *Molecules* **2012**, *17*, 5893. DOI: 10.3390/molecules17055893.
- [39] P. D. Bartlett, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 581. DOI: 10.1021/ja01464a020.
- [40] Q. Wu, Y. Lu, Z. Lu *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **2000**, 165–173. DOI: 10.1021/bk-2000-0760.ch010.
- [41] R. S. Coutts, R. L. Martin, P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 2533. DOI: 10.1071/CH9712533.
- [42] J. Nieman, J. W. Pattiasina, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 157. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99139-3.
- [43] E. F. Williams, M. C. Murray, M. C. Baird, *Macromolecules* **2000**, *33*, 261. DOI: 10.1021/ma991006f.
- [44] X. Wu, W. Hao, K.-Y. Ye, B. Jiang, G. Pombar, Z. Song, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14836. DOI: 10.1021/jacs.8b08605.
- [45] M. García-Castro, C. García-Iriepa, E. Del Horno, A. Martín, M. Mena, A. Pérez-Redondo, M. Temprado, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5314. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00437.
- [46] A. Martín, M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2117. DOI: 10.1039/DT9930002117.
- [47] J. Olejnik, *Masterarbeit*, **2019**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [48] O. K. B. Staal, D. J. Beetstra, A. P. Jekel, B. Hessen, J. H. Teuben, P. Štěpnička, R. Gyepes, M. Horáček, J. Pinkas, K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1119. DOI: 10.1135/cccc20031119.
- [49] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.10.022.
- [50] J. Amor, T. Cuenca, M. Galakhov, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 127. DOI: 10.1016/0022-328X(95)00116-8.
- [51] T. Cuenca, C. Montejano, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 93. DOI: 10.1016/0022-328X(95)06020-W.
- [52] S. T. Abu-Orabi, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 169. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99790-0.
- [53] H. Sitzmann, P. Zhou, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 3. DOI: 10.1002/cber.19941270102.
-

-
- [54] L. E. Manxzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock, 31. *Tetrahydrofuran Complexes of Selected Early Transition Metals*, 135–140. DOI: 10.1002/9780470132524.ch31.
- [55] L. W. Pickett, E. Paddock, E. Sackter, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1073. DOI: 10.1021/ja01849a051.
- [56] J. S. Powell, K. C. Edson, *Anal. Chem.* **1948**, 20, 510. DOI: 10.1021/ac60018a004.
- [57] K. Mach, V. Varga, H. Antropiusová, J. Poláček, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 205. DOI: 10.1016/0022-328X(87)85153-7.
- [58] J. Kim, K. H. Kim, J. C. Cho, S. Kwak, K. U. Kim, W. H. Jo, H. S. Yoon, D. S. Lim, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, 36, 1733. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(199808)36:11<1733::AID-POLA6>3.0.CO;2-S.
- [59] G. V. Loukova, V. A. Smirnov, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 437. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00977-5.
- [60] B. Weber, *Koordinationschemie*, **2014**, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-41684-2.
- [61] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 2. Auflage, **2008**, Thieme, Stuttgart. ISBN: 978-3-13-106042-6.
- [62] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 2. Auflage, **2011**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. ISBN: 978-3-8274-2533-1.
- [63] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, **1998**, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester. ISBN: 978-3-527-66392-7.
- [64] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 3-527-31066-5.
- [65] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 0, 1707. DOI: 10.1039/J19660001707.
- [66] S. Schäfer, H. Bauer, J. Becker, Y. Sun, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 5694. DOI: 10.1002/ejic.201300885.
- [67] H. P. Fritz, L. Schäfer, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1829. DOI: 10.1002/cber.19640970708.
- [68] R. Beckert, E. Fanghänel, W.-D. Habicher, H.-J. Knölker, P. Metz, K. Schwetlick, *Organikum*, 24. Auflage, **2015**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim. ISBN: 978-3-527-33968-6.
- [69] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90. Ed., **2009**, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [70] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 203. DOI: 10.1016/0022-328X(88)87046-3.
- [71] D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics* **2011**, 30, 6351. DOI: 10.1021/om200372j.
-

-
- [72] J. F. Hinton, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 659. DOI: 10.1002/mrc.1260250802.
- [73] A. Liden, C. Roussel, T. Liljefors, M. Chanon, R. E. Carter, J. Metzger, J. Sandstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2853. DOI: 10.1021/ja00426a030.
- [74] M. Schär, D. Saurenz, F. Zimmer, I. Schädlich, G. Wolmershäuser, S. Demeshko, F. Meyer, H. Sitzmann, O. M. Heigl, F. H. Köhler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6298. DOI: 10.1021/om400606t.
- [75] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7588. DOI: 10.1021/ma980690f.
- [76] D. Scheibe, *Diplomarbeit*, **2015**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [77] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry, Fourth Edition Organic chemistry*, 4. Auflage, **2004**, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. ISBN: 978-0131407480.
- [78] I. Smytschkow, *Dissertation*, **2019**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [79] M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2653. DOI: 10.1002/ange.200462153.
- [80] D. Weismann, *Dissertation*, **2011**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [81] F. Zimmer, *Dissertation*, **2003**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [82] D. Saurenz, *Dissertation*, **2000**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [83] K. Itagaki, S. Hasumi, M. Fujiki, K. Nomura, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *303*, 102. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.01.001.
- [84] I. Saeed, S. Katao, K. Nomura, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5011. DOI: 10.1021/ic9004246.
- [85] E. Bernarducci, W. F. Schwindinger, J. L. Hughey, K. Krogh-Jespersen, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1686. DOI: 10.1021/ja00397a017.
- [86] N. Sundaraganesan, E. Kavitha, S. Sebastian, J. P. Cornard, M. Martel, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2009**, *74*, 788. DOI: 10.1016/j.saa.2009.08.019.
- [87] P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 413. DOI: 10.1016/s0022-328x(00)80282-x.
- [88] L. Sommer, K. Pliska, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1961**, *26*, 2754. DOI: 10.1135/cccc19612754.
- [89] E.-M. Peligot (Ed.), *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.*, *19*, **1844**, 609-611.
- [90] E.-M. Peligot (Ed.), *Ann. Chim. Phys.*, *12*, **1844**, 528-549.
- [91] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2000**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [92] W. Gidt, I. Smytschkow, Y. Sun, J. Langer, T. Böttcher, D. Kratzert, J. Klingele, B. Oelkers, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 4472. DOI: 10.1002/ejic.201800901.
-

-
- [93] N. V. Karimova, M. Luo, V. H. Grassian, R. B. Gerber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 5046. DOI: 10.1039/C9CP06728K.
- [94] H. Kriegsmann, K. Leicht, *Ber. Bunzengen Phys. Chem.* **1958**, 1163.
- [95] L. H. Jones, E. McLaren, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1796. DOI: 10.1063/1.1739921.
- [96] E. Spinner, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4217. DOI: 10.1039/jr9640004217.
- [97] E. Regulska, M. Samsonowicz, R. Świsłocka, W. Lewandowski, *J. Mol. Struct.* **2005**, 744-747, 353. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.11.061.
- [98] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, 17, 483. DOI: 10.1021/om9707432.
- [99] O. Groß, *Dissertation*, **2015**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [100] O. A. Groß, S. Lauk, C. Müller, W. Gidt, Y. Sun, S. Demeshko, F. Meyer, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 3635. DOI: 10.1002/ejic.201700236.
- [101] I. Schädlich, *Dissertation*, **2015**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [102] J. Kowollik, *Dissertation*, **2021**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [103] D. A. Köse, H. Necefoğlu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 93, 509. DOI: 10.1007/s10973-007-8712-5.
- [104] D. C. BRADLEY, M. H. GITLITZ, *Nature* **1968**, 218, 353. DOI: 10.1038/218353b0.
- [105] V. Tabernero, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 3154. DOI: 10.1002/ejic.200400138.
- [106] W. E. Piers, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 51. DOI: 10.1016/0022-328X(91)83139-U.
- [107] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S. Y. Lai, (The Dow Chemical Company), *Constrained Geometry Addition Polymerization Catalysts, Processes For Their Preparation, Precursors Therefor, Methods of Use, and Novel Polymers Formed Therewith. European Patent Application EP416815A2* **1991**.
- [108] J. A. M. Canich, (Exxon Chemical Co.), *Olefin Polymerization Catalysts. European Patent Application EP420436A1* **1991**.
- [109] N. A. Jones, S. T. Liddle, C. Wilson, P. L. Arnold, *Organometallics* **2007**, 26, 755. DOI: 10.1021/om060486d.
- [110] K. Schlögl *Fortschritte der Chemischen Forschung*, 6/3, Springer, Berlin, Heidelberg, **1966**, 479–514. DOI: 10.1007/BFb0051707.
- [111] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413. DOI: 10.1002/ange.19660780803.
- [112] F. R. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233. DOI: 10.1016/S0022-328X(82)80018-1.
-

-
- [113] B. Arkles, G. L. Larson, *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*, 3. Auflage, **2013**, Gelest, Inc., Morrisville, Pennsylvania.
- [114] D. M. C. Ould, A. C. Rigby, L. C. Wilkins, S. J. Adams, J. A. Platts, S. J. A. Pope, E. Richards, R. L. Melen, *Organometallics* **2018**, *37*, 712. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00564.
- [115] J. Zemánek, P. Štěpnička, K. Fejfarová, R. Gyepes, I. Císařová, M. Horáček, J. Kubišta, V. Varga, K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 605. DOI: 10.1135/CCCC20010605.
- [116] Y. Dwivedi, S. Kant, S. B. Rai, R. N. Rai, *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 1255. DOI: 10.1007/s10895-010-0808-9.
- [117] M. K. Mahanthappa, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2004**, *23*, 836-845. DOI: 10.1021/om034096s.
- [118] K. D. Behringer, J. Blümel, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 729. DOI: 10.1002/MRC.1260330907.
- [119] H. Bauer, D. Weismann, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3072. DOI: 10.1002/ejic.201402143.
- [120] F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. L. Balcázar, I. Fonseca, F. Florencio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 51. DOI: 10.1016/0022-328X(89)85083-1.
- [121] U. Thewalt, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 169. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)89707-7.
- [122] G. Zhang, J. Hou, M. Li, C.-H. Tung, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4704. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01901.
- [123] K.-W. Huang, J. H. Han, A. P. Cole, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3807. DOI: 10.1021/ja044512f.
- [124] V. Gómez-Vidales, G. Granados-Oliveros, A. Nieto-Camacho, M. Reyes-Solís, M. Jiménez-Estrada, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 1371. DOI: 10.1039/c3ra42848f.
- [125] F. Montanari, S. Quici, H. Henry-Riyad, T. T. Tidwell, *2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl*, **2001**, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. DOI: 10.1002/047084289X.rt069.pub2.
- [126] Sebastian Schäfer, *Diplomarbeit*, **2012**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [127] G. Cahiez, C. Duplais, J. Buendia, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1434. DOI: 10.1021/cr800341a.
- [128] G. Brauer (Ed.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3., umgearb. Aufl., **1978**, Enke, Stuttgart.
- [129] R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2. Auflage, **1992**, Saunders College Publ, Ft. Worth. ISBN: 0-03-075176-4.
-

-
- [130] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532. DOI: 10.1021/ed085p532.
- [131] E. Lindner, B. Perdikatsis, A. Thasitis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 67. DOI: 10.1002/zaac.19734020109.
- [132] MaryMartINETTE, SR., S. Mizushima, J. V. Quagliano, *Spectrochim. Acta* **1959**, *15*, 77. DOI: 10.1016/S0371-1951(59)80291-5.
- [133] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62. DOI: 10.1021/ed069p62.1.
- [134] W. Kaim, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8521. DOI: 10.1039/C9DT01411J.
- [135] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6. Auflage, **2009**, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Heidelberg. ISBN: 978-1-85617-567-8.
- [136] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 333. DOI: 10.1002/anie.196303331.
- [137] Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlisPro Software system, versions 1.171.40.67a - 1.171.41.93a*, **2019-2020**, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
- [138] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343. DOI: 10.1107/S0021889892010331.
- [139] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
- [140] Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlisPro Software system, versions 1.171.40.67a - 1.171.41.113a*, **2019-2021**, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
- [141] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
- [142] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
- [143] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *Journal of computational chemistry* **2013**, *34*, 1164. DOI: 10.1002/jcc.23234.
- [144] F. Rudolphi, *Forschungsbericht*, **2005**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [145] Y. Ehleiter, *Dissertation*, **1996**, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn apl. Prof. Dr. H. Sitzmann für das interessante Forschungsthema, welches ich selbstständig und frei gestalten durfte. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Thiel für die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. van Wüllen möchte ich meinen Dank für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes aussprechen.

In chemischer aber auch menschlicher Sicht gilt ein ganz besonderer Dank Johanna Kowollik, die mir von Anfang bis zum Ende in allen Hinsichten Beistand leistete. Mein Dank gilt ebenso Igor Smytschkow, der auch weiterhin jederzeit hilfsbereit zur Seite stand. Beiden danke ich sehr für die Korrektur meiner Arbeit und für die extrem hilfreichen Anmerkungen. Ich möchte mich ebenfalls bei Sergej Lauk und Dan Scheibe bedanken, die mir während meiner Arbeit ebenfalls immer für chemische Diskussionen bereitstanden.

Ich möchte mich ganz besonders bei Emiel Dobbelaar und Markus Schmitz bedanken, die beide viel Zeit investierten, um magnetische Messungen für meine Arbeit anzufertigen. Ich danke auch Herrn Krüger, der einige sehr interessante Anmerkungen besonders in Bezug auf UV-Vis-spektroskopische Aspekte in Meetings äußerte, die mitsamt den magnetischen Messungen meine Dissertation stark bereicherten. Ein besonderer Dank geht ebenso an Harald Kelm, der mir vor allem zu Beginn meiner Promotion bei Fragen und Tipps zur Reparatur diverser Geräte viel half und immer hilfsbereit war.

Im Hinblick auf die UV-Vis-spektroskopischen Auswertungen danke ich Raphael Petrikat und Markus Schmitz, die mir anfänglich viele Hilfestellungen bei der graphischen Approximation mit Gauß-Verteilungen leisteten und für Diskussionen offenstanden.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Jens Langer bedanken, der stets aufopferungsvoll die Messung und Verfeinerung diverser Kristallstrukturen für unseren Arbeitskreis durchführte, die meine Arbeit enorm bereicherten. Zudem danke ich auch Yu Sun für die Messungen und Verfeinerungen von Kristallstrukturen.

Ansonsten bedanke ich mich selbstverständlich bei den Angestellten der Analytikabteilungen, die unsere Analysen stets schnell und zuverlässig anfertigen.

Zuletzt möchte ich von Herzen meinem Freund Sven Schaefer danken, der immer versuchte, mich zu unterstützen und mir besonders gegen Ende der Promotion den Rücken freigehalten hat. Vielen Dank für den letzten kritischen Feinschliff meiner Arbeit! Auch wenn die letzten Jahre leider schwierige Zeiten waren bedeutet es umso mehr, wenn man es schafft sich gemeinsam durchzukämpfen. Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, von denen ich weiß, dass Sie immer für mich da sind.

Lebenslauf

Janina Olejnik



Werdegang

- 11/19 – 12/22 • **Technische Universität Kaiserslautern**
Fachrichtung Anorganische Chemie
Promotion in der Arbeitsgruppe von apl. Prof. Dr. H. Sitzmann
Thema: "Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexe mit sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden"

- 10/16 – 07/19 • **Technische Universität Kaiserslautern**
Masterstudiengang Chemie (mit Auszeichnung)
Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von apl. Prof. Dr. H. Sitzmann
"Di- und Tri-*tert*-butylcyclopentadienylkomplexe des Titans"

- 10/13 – 12/16 • **Technische Universität Kaiserslautern**
Bachelorstudiengang Chemie
Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel
"Synthese von *N*-alkylierten Triazolylpyrimidin-Salzen und deren Komplexierung mit Ruthenium"

- 08/04 – 03/13 • Allgemeine Hochschulreife, IGS Otterberg

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich Janina Olejnik, die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

"Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexe mit
sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden"

gemäß der Promotionsordnung des Fachbereiches Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben. Die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur sowie direkt oder indirekt übernommene Gedanken von Autoren wurden als solche gekennzeichnet. Ich erkläre außerdem, dass die vorliegende Dissertation weder in gleicher noch ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorlag.

Kaiserslautern, den

.....

Janina Olejnik