

**Ungewöhnliche Hafnacyclen im Vergleich mit
deren Titan- und Zirconiumanaloga**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Wissenschaften“ (Dr. rer. nat.)
vorgelegt an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

eingereicht von

Dipl. Chem. Torsten Beweries
aus Rostock

Rostock, den 28. Mai 2008

[urn:nbn:de:gbv:28-diss2008-0077-1](http://urn.nbn.de/urn:nbn:de:gbv:28-diss2008-0077-1)

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock
2. Gutachter: PD Dr. habil. Detlef Heller, Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock
3. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz, Institut für Chemie, Universität Rostock
4. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg

Prüfungsfächer – Prüfer:

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| Anorganische Chemie | Prof. Dr. Uwe Rosenthal |
| Zoologie | Prof. Dr. Stefan Richter |

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 2008**Tag der Verteidigung:** 5. August 2008

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von
Prof. Dr. Uwe Rosenthal als Haupt- und PD Dr. habil Detlef Heller als Teilbetreuer
vom September 2006 bis Mai 2008 am
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock.

Mein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal für die sehr interessante Aufgabenstellung und die stete Gewährung von Freiraum bei der Ausgestaltung des Themas.
Außerdem danke ich ihm für die vielen fruchtbaren Anregungen und freundlichen Diskussionen sowie alle anderen – völlig unkomplizierten – Unterstützungen während der Promotion.

Bei PD Dr. habil. Detlef Heller und besonders bei Christian Fischer bedanke ich mich für die Durchführung und Auswertung der UV/Vis-Messungen sowie für die vielen angeregten Diskussionen der Ergebnisse.

Als nächstes möchte ich drei Personen besonders danken, die durch ihre Unterstützung sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dr. Anke Spannenberg danke ich für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen sowie die „Lehrzeit“ am Computer bei der Auswertung der Messungen. Dr. Vladimir V. Burlakov danke ich für die äußerst konstruktive Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Hafnocenkomplexe – auch während seiner Moskauer Zeit. PD Dr. habil. Wolfgang Baumann bin ich sehr verbunden für die vielen NMR-Sondermessungen sowie deren Auswertung.

Der Arbeitsgruppe Rosenthal – Dr. Perdita Arndt, Petra Bartels, Beate Friedrich, Dr. Marko Hapke, Regina Jesse, Karolin Kral, Marcus Klahn, Dr. Bernd Müller, Stephan Peitz, Dr. Normen Peulecke und Dr. Dmitry Redkin sowie allen ehemaligen Mitgliedern – danke ich für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Wichtiger erscheint es mir jedoch, mich auch für die tolle Arbeitsatmosphäre zu bedanken: ohne den einen oder anderen lockeren Spruch oder das tägliche Mensagespräch wäre das Arbeiten sicher ein anderes gewesen.

Der analytischen Abteilung des Instituts danke ich für die Durchführung der zahlreichen Routine-Messungen.

Für die quantenchemischen Rechnungen danke ich Biswarup Pathak und Prof. Dr. Eluvathingal D. Jemmis vom Indian Institute of Science in Bangalore, Indien.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Richard F. Jordan und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe an der University of Chicago für die sehr interessanten und lehrreichen Monate in den USA bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Dissertationsprojekts im Rahmen des Graduiertenkollegs 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Abschließend gebührt mein ganzer besonderer Dank meinen Eltern und meinem Bruder sowie Leah und Johanna, meiner Familie für ihre allseits gewährte Unterstützung.

Meinen Eltern und Leah & Johanna.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	UNTERSUCHUNGEN DIESER ARBEIT	5
2.1	Ringöffnung von THF als Problem bei der Synthese von Alkinkomplexen	5
2.1.1	Ringöffnungsreaktion von THF durch Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ unter Ausbildung von 5-Hf und 6-Hf	7
2.2	Hafnocen-Alkinkomplexe	11
2.2.1	Kenntnisstand	11
2.2.2	Reaktion des Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit Pyrrol	13
2.2.3	Darstellung des Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^1\text{-CN-}t\text{-Bu})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (11-Hf)	14
2.2.4	Umsetzung des Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit Wasser	15
2.2.5	Darstellung des unsymmetrischen Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (14-Hf)	17
2.2.6	Darstellung des Pyridin-stabilisierten Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (15-Hf)	18
2.2.7	Darstellung des ersten Zusatzligand-freien Hafnocen-Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (4-Hf) und Si-C- und C-H-Aktivierung unter Ausbildung von 16 und 17	21
2.2.8	Umsetzung des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (4-Hf) mit Kohlendioxid zum Hafnafuranon 18-Hf	28
2.2.9	Darstellung des unsymmetrischen Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf)	30
2.2.10	Reaktion des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf) mit <i>t</i> -Butylisonitril zum Alkinkomplex 21	33
2.2.11	Umsetzung des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf) mit Kohlendioxid zum Hafnafuranon 22-Hf	35
2.2.12	Reaktion des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf) mit Wasser zu 24-Hf und Vergleich mit den analogen Titan- und Zirconiumverbindungen 24-Ti und 24-Zr	38
2.2.13	Darstellung des <i>ansa</i> -verbrückten Hafnocen-Alkinkomplexes <i>rac</i> -(ebthi)Hf($\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) (2-Hf)	43
2.2.14	Reaktion von <i>rac</i> -(ebthi)Hf($\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) (2-Hf) mit Ethylen bzw. Styrol zu den Hafnacyclopantanen 25-Hf bzw. 26-Hf	45
2.2.15	Untersuchung der Reaktion von <i>rac</i> -(ebthi)M($\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) (2-M , M = Zr, Hf) mit Ethylen mittels der UV/Vis-Spektroskopie	50

2.2.16	Aktivierung der Hafnacyclopentane 25-Hf und 26-Hf mit Tris(pentafluorphenyl)boran zur Polymerisation von Ethylen	55
2.3	Suche nach alternativen Hafnocenquellen	56
2.3.1	Darstellung der Bipyridyl-Komplexe 29 und 30	56
2.3.2	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$	60
2.3.3	Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{HfPh}_2$	62
2.4	Hafnacyclocumulene	66
2.4.1	Kenntnisstand	66
2.4.2	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-}t\text{-BuC}_4t\text{-Bu})$ (33-Hf) ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$	68
2.4.3	Bildung von Verbindung 34 durch Kupplung von Bis(<i>t</i> -butyl)butadiin	70
2.4.4	Koordinierung von 1,3-Butadiinen an Decamethylhafnocen – Bildung der Hafnacyclocumulene 35-Hf und 36-Hf	72
2.4.5	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3)$ (35-Hf) mit <i>t</i> -Butylisonitril	73
2.4.6	Reaktion von Decamethylhafnocen mit Bis(<i>t</i> -butyl)butadiin – Ausbildung von Komplex 38 unter C-H-Aktivierung und C-C-Kupplung	75
2.4.7	Umsetzung von 38 mit <i>t</i> -Butylisonitril – Kupplung von Isonitrilen am Hafnocenfragment	77
3	ZUSAMMENFASSUNG	81
4	EXPERIMENTELLER TEIL	86
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	86
4.2	Analytische Methoden	86
4.2.1	Elementaranalyse	86
4.2.2	IR-Spektroskopie	87
4.2.3	Massenspektroskopie	87
4.2.4	NMR-Spektroskopie	87
4.2.5	Röntgenkristallstrukturanalyse	87
4.2.6	Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte	87
4.2.7	UV/Vis-Spektroskopie	87
4.3	Komplexsynthesen	88
4.3.1	Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ in Gegenwart von THF zu 6-Hf	88
4.3.2	NMR-Untersuchung der Ausbildung von 5-Hf	88
4.3.3	Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit Pyrrol	89
4.3.4	Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit <i>t</i> -Butylisonitril	89
4.3.5	Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit Wasser	90
4.3.6	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (14)	90

4.3.7	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (15-Hf)	91
4.3.8	Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (4-Hf)	92
4.3.9	Darstellung des Vinylkomplexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Hf-CH=CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (16)	92
4.3.10	Darstellung des Hafniasilacyclopentens $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Hf}[-\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-C}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}-]$ (17)	93
4.3.11	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (4-Hf) mit Kohlendioxid	93
4.3.12	Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf)	94
4.3.13	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf) mit <i>t</i> -Butylisonitril	94
4.3.14	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf) mit Kohlendioxid	95
4.3.15	Hydrolyse zu den Carboxylaten $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{OH})\text{OC}(=\text{O})\text{-C}(\text{SiMe}_3)=\text{CHPh}$ (23a) und $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{OH})\text{OC}(=\text{O})\text{-CPh}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)$ (23b)	96
4.3.16	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf) mit Wasser	96
4.3.17	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Ti) mit Wasser	97
4.3.18	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Zr) mit Wasser	97
4.3.19	Darstellung von <i>rac</i> -(ebthi)Hf($\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) (2-Hf)	98
4.3.20	Umsetzung von <i>rac</i> -(ebthi)Hf($\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) (2-Hf) mit Ethylen	99
4.3.21	Umsetzung von <i>rac</i> -(ebthi)Hf($\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) (2-Hf) mit Ethylen bei 100 °C zu 25-Hf	100
4.3.22	Umsetzung von <i>rac</i> -(ebthi)Hf($\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$) (2-Hf) mit Styrol zu 26-Hf	101
4.3.23	Polymerisation von Ethylen mit <i>rac</i> -(ebthi)Hf(C_4H_8) (25-Hf) und Tris(pentafluorphenyl)boran	103
4.3.24	Polymerisation von Ethylen mit <i>rac</i> -(ebthi)Hf[$\text{CHC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})$] (26-Hf) und Tris(pentafluorphenyl)boran	103
4.3.25	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ mit Lithium und 2,2'-Bipyridin zu 29	103
4.3.26	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ mit Lithium und 4,4'-Di- <i>t</i> -butyl-2,2'-bipyridin zu 30	104
4.3.27	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$ (31)	105
4.3.28	Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{HfPh}_2$ (32-Hf)	106
4.3.29	Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-}t\text{-BuC}_4t\text{-Bu})$ (33-Hf)	106
4.3.30	Darstellung des Hafnacyclopentadiens 34	107
4.3.31	Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3)$ (35-Hf)	108
4.3.32	Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})$ (36-Hf)	108
4.3.33	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3)$ mit <i>t</i> -Butylisonitril zu 37	109
4.3.34	Darstellung von Komplex 38	110
4.3.35	Umsetzung von Komplex 38 mit <i>t</i> -Butylisonitril zu 39	112

5 LITERATURVERZEICHNIS 113

6 ANHANG 120

Verwendete Abkürzungen

ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
biq	2,2'-Bischinolin
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl
C ₂	C≡C
C ₄	C≡C-C≡C
CI	chemische Ionisation
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	Cyclopentadienyl - substituiert
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett / Tage
dd	doppeltes Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elementaranalyse
EI	elektronische Ionisation
ebthi	1,2-Ethylen-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)
gef.	gefunden
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie
IR	Infrarot
L	Ligand
m	Multiplett
M	Metall
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
q	Quartett
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch

RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Triplet
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	ultraviolettes/sichtbares Licht
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

1 Einleitung und Problemstellung

Hafnium ist das Element mit der Ordnungszahl 72. Sein Name leitet sich von dem lateinischen Namen der Stadt Kopenhagen (Hafnia) ab, in der es 1923 von D. Coster und G. de Hevesy durch Röntgenbeugung in Zirconiummineralien entdeckt wurde.

Hafnium kommt in der Natur nie gediegen, sondern immer vergesellschaftet mit Zirconium vor – von allen Elementen zählen beide zu denen, die am schwersten zu trennen sind. Die ähnlichen Metallatom- und Ionenradien des Hafniums im Vergleich zum Zirconium werden durch die Lanthanidenkontraktion verursacht (Atomradien: Hf: 1.56 Å, Zr: 1.59 Å).¹ Chemisch gesehen sollten sich Zirconium und Hafnium also nicht allzu sehr unterscheiden. Betrachtet man z. B. die Eigenschaften der Tetrachloride MCl_4 , so fällt auf, dass diese in beiden Fällen als weiße kristalline Feststoffe vorliegen. Im Vergleich dazu ist das entsprechende Titanetetrachlorid eine rauchende farblose Flüssigkeit. Aufgrund der annähernd gleichen Größe ergeben sich darüber hinaus ähnliche Lewis-Säure-Eigenschaften für Zirconium- und Hafniumverbindungen.

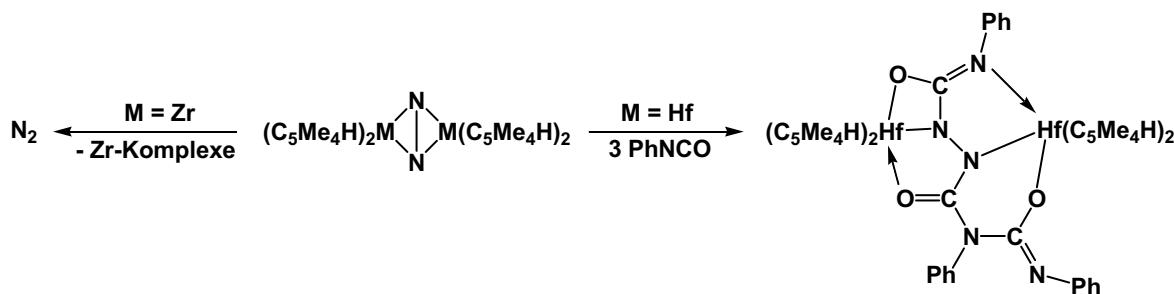
Hafniumverbindungen, im Speziellen Hafnocenverbindungen wurden bisher im Vergleich zu denen der leichteren Homologen Titan und Zirconium relativ wenig untersucht², was ein einfacher Blick auf die Statistik beweist. So gibt der SciFinder^{®3} bei der Suchanfrage nach Metallocenen der vierten Gruppe beispielsweise folgende Trefferanzahlen aus (Stand 27.5.2008):

Titanocene	4055
Zirconocene	5289
Hafnocene	611

Demzufolge liegen derzeit relativ wenige Kenntnisse zur Metallorganik dieser Verbindungen vor. Untersuchungen auf diesem Gebiet versprechen deshalb neue und faszinierende Ergebnisse.

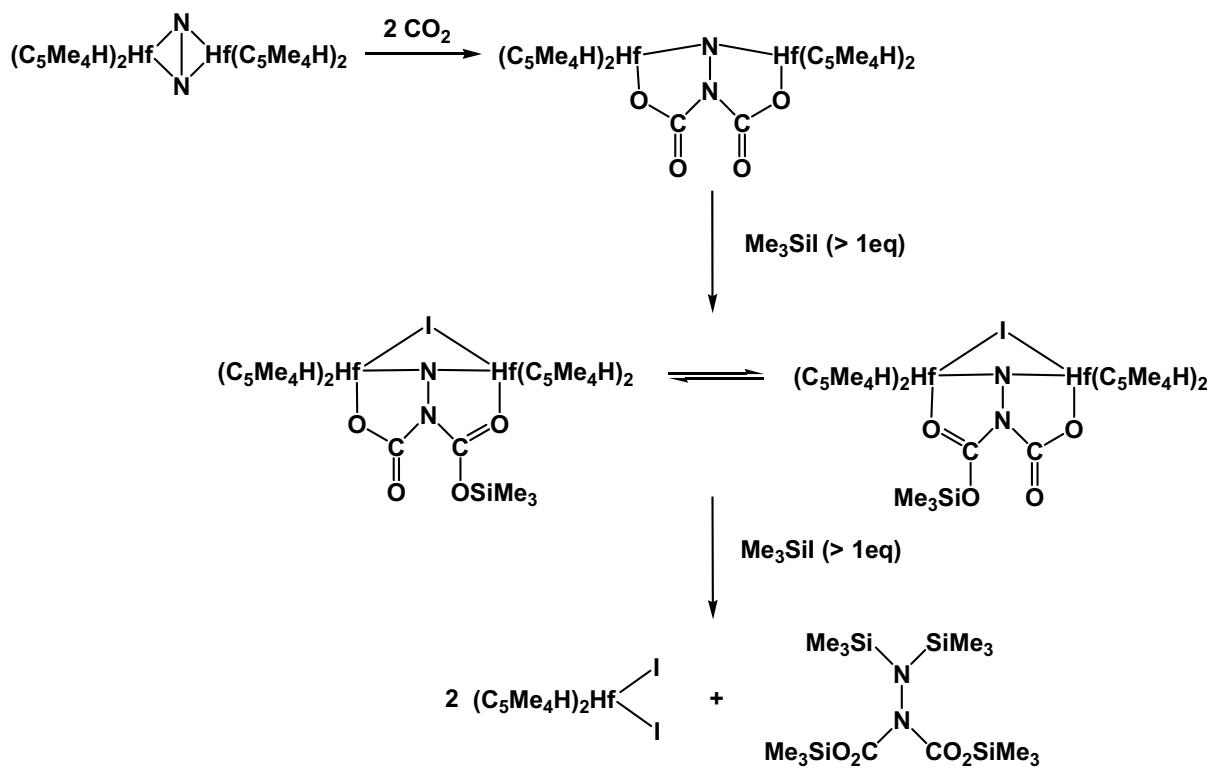
In den letzten Jahren zeigte vor allem die Arbeitsgruppe um P. J. Chirik das besondere Potential von Hafnocenverbindungen im Vergleich zu deren Zirconiumanalogia. So gelang unter anderem die Verknüpfung von am Hafnocenrumpf gebundenem Distickstoff mit Arylisocyanaten. Führt man diese Reaktion mit dem entsprechenden Zirconiumkomplex

durch, so erfolgt lediglich die Freisetzung von Stickstoff und die Bildung verschiedener Zirconocenkomplexe (Schema 1).⁴



Schema 1: Derivatisierung von Distickstoff durch PhNCO am Hafnocen-Fragment.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass zwei besonders reaktionsträge Verbindungen wie Stickstoff und Kohlendioxid am Hafniumzentrum miteinander verknüpft werden und anschließend durch Umsetzen mit einem Überschuss an Trimethylsilyliodid ein substituiertes Hydrazin ergeben (Schema 2).⁵ Solche Kupplungsreaktionen von einfachen Molekülen zu höher funktionalisierten neuen Verbindungen zeigen exemplarisch das Potential dieser vergleichsweise wenig erforschten Hafnocenverbindungen.



Schema 2: Aktivierung von Distickstoff und Kohlendioxid.

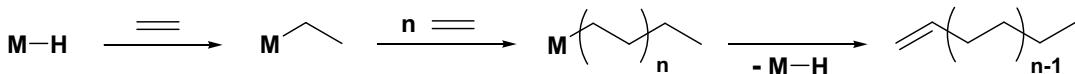
In unserem Arbeitskreis wurde in den letzten Jahren die Chemie der Alkinkomplexe des Typs $Cp'_2M(L)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Cp' = substituiertes oder unsubstituiertes Cyclopentadienyl) des Titans und des Zirconiums eingehend untersucht.⁶ Diese Verbindungen sind in der Lage, das hochreaktive 14-Elektronenfragment „ Cp_2M “ zu stabilisieren und es unter milden Bedingungen unter Freisetzung des Alkins zu generieren. Die Komplexierung und Kupplung von ungesättigten Substraten wie Olefinen, Alkinen, Diinen oder deren Heteroanaloga an solchen Metallocenfragmenten sowie der Einsatz der dabei entstehenden Metallacyclen in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen wurde ausführlich beschrieben. Überraschenderweise waren bis vor kurzem die entsprechenden Hafnocen-Alkinkomplexe nicht bekannt, die Darstellung des ersten Vertreters $Cp_2Hf(PMe_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ gelang im Rahmen meiner Diplomarbeit.⁷

Titanverbindungen unterscheiden sich in ihren strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften sowie in ihrer Reaktivität stark von denen der schwereren Homologen Zirconium und Hafnium. Dieser Trend wurde unter anderem von R. Beckhaus am Beispiel von σ -Vinylverbindungen der vierten Gruppe beschrieben: je nach Metall, Ligand und Substituent bilden sich aus diesen Komplexen Dien-Komplexe oder Metallacyclopentene. Besonders bemerkenswert ist die Reaktion von $Cp^*_2Ti(CH=CH_2)_2$ zum Methylentitanacyclobutan, welches sich über eine für diese Verbindungsklasse eher untypische α -H-Eliminierung bildet.⁸ Hf-C-Bindungen sind etwas kürzer als die entsprechenden Zr-C-Bindungen und verwandte Komplexe zeigen häufig ähnliche strukturelle Eigenschaften. Dennoch bestehen aufgrund des etwas kleineren Atomradius und der thermodynamisch etwas stärkeren σ -Bindungen der Hafniumkomplexe geringe Unterschiede in der Reaktivität, die zu interessanten Resultaten führen können.⁹

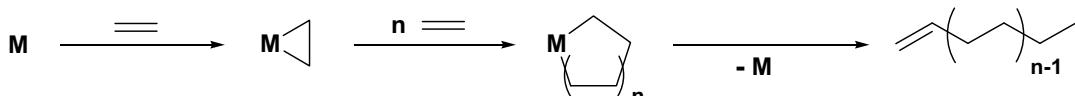
Ein sehr aktueller Aspekt ergibt sich daraus, dass Metallacyclen vor allem bei der Oligomerisierung von Olefinen eine entscheidende Rolle spielen.¹⁰ Die bei der Oligomerisierung von Ethylen entstehenden linearen α -Olefine (1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen usw.) sind gesuchte Grundstoffe in der chemischen Industrie (z. B. als Co-Monomere bei der Herstellung von Polyethylenen, Weichmachern, synthetischen Schmierstoffen usw.).

Für die Verknüpfung von Ethylen an einem Metallfragment werden im Wesentlichen zwei Möglichkeiten diskutiert (Schema 3). Früher wurde oft der von P. Cossee und E. J. Arlman vorgeschlagene Mechanismus herangezogen, der ausgehend von Metallhydriden bzw. -alkylen über die Ausbildung von Ketten am Metallfragment abläuft.¹¹ Daneben wird heute

im Hinblick auf die Selektivoligomerisierung von Ethylen wieder verstärkt ein alternativer Reaktionsweg über Metallacyclen vorgeschlagen.



Kettenbildung



Ringbildung

Schema 3: Reaktionswege für die Oligomerisierung von Ethylen.

Dabei geht man davon aus, dass Metallacyclen als reaktive Zwischenstufen für die Oligomerisierung von Ethylen entscheidend sind und durch die Begrenzung ihrer Ringgröße die Selektivität verursachen. Ausgehend von elektronisch und koordinativ ungesättigten Rumpfkomplexen wird aus diesen beim Erreichen einer bestimmten Ringgröße das gebildete höhere Olefin abgespalten, wobei der Rumpfkomplex zurückgebildet wird. Hinweise auf diesen Mechanismus wurden erstmals von R. M. Manyik und Mitarbeitern bei der Untersuchung der Chrom-katalysierten Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen gefunden,¹² eine Ringerweiterungsreaktion wurde jedoch zunächst nicht diskutiert. Stattdessen nahm man an, dass die Bildung von 1-Hexen über eine reduktive Eliminierung aus einer Chrom-Dialkylspezies abläuft. J. R. Briggs und Mitarbeiter erweiterten diesen Ansatz später um die Bildung eines Metallacycloheptans durch Insertion eines weiteren Ethylen-Moleküls in das intermediär gebildete Metallacyclopentan mit anschließender Ringöffnung und reduktiver Eliminierung von 1-Hexen¹³, insgesamt ist der Mechanismus aber noch unklar.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die bereits vorhandenen Kenntnisse auf dem Gebiet der Alkinkomplexe der Gruppe 4 um die neuartigen Hafnocen-Alkinkomplexe zu erweitern und in den Zusammenhang der bekannten Verbindungen einzuordnen. Dazu erfolgt sowohl die Synthese neuer Hafnocen-Alkinkomplexe als auch deren Umsetzung mit verschiedenen Substraten. Aus diesen Untersuchungen kann man das Potential dieser Verbindungen für die Bildung von Metallacyclen abschätzen. Darüber hinaus sollten Probleme bei der Darstellung der Hafnocenverbindungen erfasst und im Kontext der Chemie der Metallocene der vierten Gruppe betrachtet werden.

2 Untersuchungen dieser Arbeit

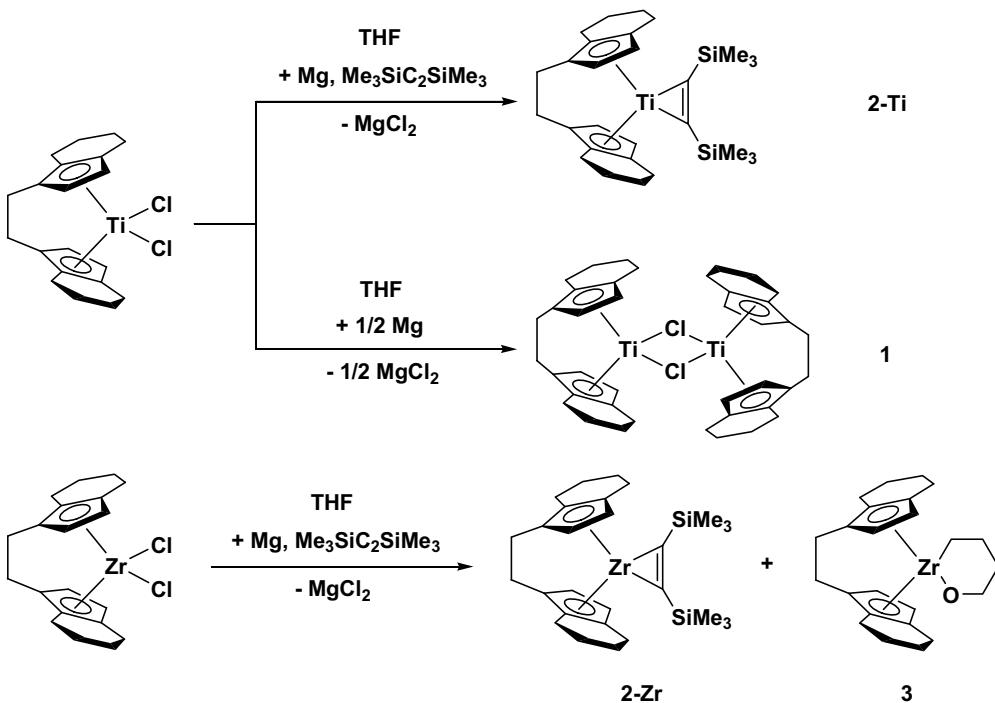
2.1 Ringöffnung von THF als Problem bei der Synthese von Alkinkomplexen

THF ist ein für die organische Synthese hervorragend geeignetes Lösungsmittel. Trotzdem verhält es sich in einigen Reaktionen unter Beteiligung von Übergangsmetallen nicht inert. So gibt es in der Literatur eine Vielzahl an stöchiometrischen und katalytischen Ringöffnungsreaktionen – unter anderem die Ringöffnungspolymerisation von THF – an denen Komplexe der Gruppe 4 beteiligt sind.

D. W. Stephan und Mitarbeiter beschreiben z. B. die Ringöffnung von THF ausgehend von Zirconiumhalogeniden in Gegenwart von PCy_3 , die zu einer Funktionalisierung der gebildeten $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ -Kette durch das Phosphin unter Ausbildung des zweikernigen Komplexes $[\text{ZrCl}_4]_2[\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_4\text{PCy}_3]_2$ führt.¹⁴ Die Arbeitsgruppe um R. F. Jordan berichtet von einer durch Zirconocen-Hydrid vermittelten THF-Ringöffnung, bei der die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{THF})[-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3]$ entsteht.¹⁵ Kürzlich publizierten darüber hinaus P. J. Chirik und Mitarbeiter, dass $\eta^6,\eta^5\text{-Bis(indenyl)zirconium-THF-Komplexe}$ bei Thermolyse unter C-O-Bindungsspaltung die entsprechenden 1-Oxa-2-zirconacyclohexane ergeben.¹⁶ Eine Vielzahl von Artikeln befasst sich außerdem mit der Bildung von ungewöhnlichen Produkten, wie zum Beispiel Octandiol und Butadien in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen ausgehend vom THF.^{17,18}

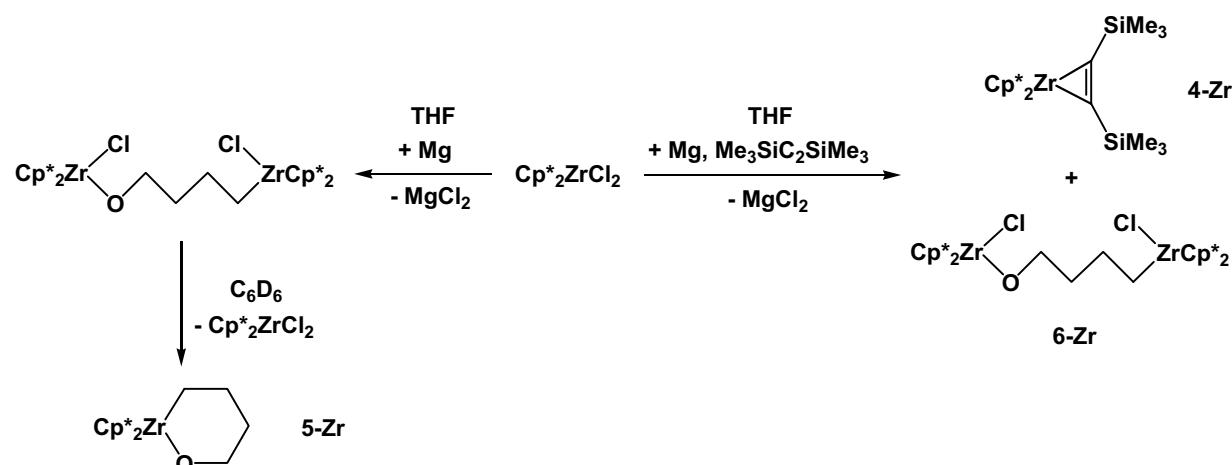
In unserem Arbeitskreis erfolgte in den letzten Jahren die Synthese der in Schema 4 dargestellten Titanocen- und Zirconocen-Alkinkomplexe.¹⁹ Dabei wurde gefunden, dass sich für den Titankomplex bei Verwendung eines Unterschusses an Magnesium die zweikernige, über zwei Chloratome verbrückte Ti(III) -Spezies **1** bildet.²⁰ Im Falle des Zirconocen-Alkinkomplexes **2-Zr** tritt durch Wechselwirkung des THF mit dem Lewis-sauren Metallocen-Fragment die Bildung des THF-Ringöffnungsprodukts **3** als Nebenreaktion auf.²⁰ Dieses stellt ein Problem bei der Synthese des Alkinkomplexes dar, da anschließend eine Abtrennung des 1-Oxa-2-zirconacyclohexans **3** erfolgen muss. Das Nebenprodukt konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Darüber hinaus gelang die gezielte Synthese dieser Verbindung durch Reaktion des Zirconocen-Alkinkomplexes **2-Zr** mit THF sowohl

unter Normalbedingungen ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 Wochen), als auch bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Mikrowelle unter Verkürzung der Reaktionszeit auf eine Stunde.



Schema 4: Nebenreaktionen bei der Darstellung von *ansa*-verbrückten Metallocen-Alkinkomplexen des Titans und des Zirconiums.

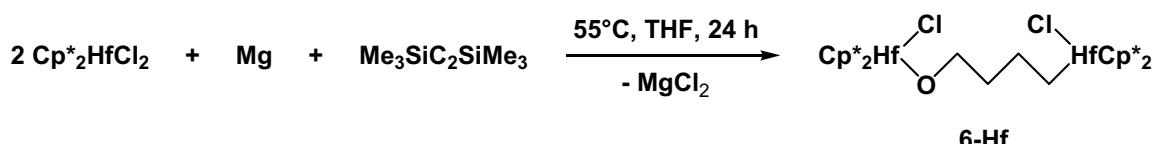
Bei der Synthese des Zirconocen-Alkinkomplexes Cp^{*}₂Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**4-Zr**) tritt dieses Problem ebenfalls auf: Neben der Zielverbindung bildet sich das Ringöffnungsprodukt **5-Zr** (Schema 5).²⁰ Genauere Untersuchungen dieser Reaktion zeigten, dass sich dabei in einer ersten Reaktion der zweikernige, über das geöffnete THF-Molekül verknüpfte Komplex **6-Zr** bildet. Dieser reagiert in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol-*d*₆ oder im Zuge der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Extraktion mit *n*-Hexan weiter zum 1-Oxa-2-zirconacyclohexan **5-Zr**. Komplex **5-Zr** wurde bereits früher von H. Takaya und Mitarbeitern durch Reaktion des Dichlorids Cp^{*}₂ZrCl₂ mit Grignard-Reagenzien XMg-(CH₂)₄O-MgX dargestellt.²¹



Schema 5: THF-Ringöffnung an Decamethylzirconocen.

2.1.1 Ringöffnungsreaktion von THF durch Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ unter Ausbildung von 5-Hf und 6-Hf

Reduziert man Decamethylhafnocendichlorid mit Magnesium in THF in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen, so erfolgt ausschließlich die Bildung des Ringöffnungsproduktes **6-Hf** (Gleichung 1). Die Synthese des entsprechenden Alkinkomplexes ist auf diesem Weg nicht möglich. Diese Verbindung fällt nur in Anwesenheit von Magnesium als Reduktionsmittel an; beim Erhitzen von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ in THF tritt keine Reaktion ein. Darüber hinaus spielt es keine Rolle, ob Bis(trimethylsilyl)acetylen in der Reaktionsmischung vorhanden ist, Komplex **6-Hf** bildet sich unabhängig davon.



Gleichung 1.

Komplex **6-Hf** kristallisiert aus Toluol in Form farbloser Kristalle, die bei 249-251 °C schmelzen. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung in THF über längere Zeit stabil, in unpolaren Lösungsmitteln erfolgt innerhalb weniger Tage die Umwandlung in $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ und **5-Hf** (Gleichung 2.).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei hohem Feld bei 0.50 ppm ein charakteristisches Multiplett für die in Nachbarschaft zum Hafniumzentrum liegende CH_2 -Gruppe. Das Signal für das entsprechende Kohlenstoffatom wird bei 56.6 ppm beobachtet. Die Protonen der OCH_2 -Gruppe treten bei 4.31 ppm in Resonanz, im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum befindet sich das

dazugehörige Signal stark tieffeldverschoben bei 72.3 ppm. Diese Werte ähneln denen der analogen Zirconiumverbindung **6-Zr**.²⁰

Neben dem zweikernigen Komplex **6-Hf** liegt im Reaktionsgemisch noch eine weitere Verbindung vor. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein Singulett für die Cp*-Protonen bei 1.94 ppm sowie ein Triplet bei 0.93 ppm, das einer Methylgruppe zugeordnet werden kann. Darüber hinaus befinden sich zwischen 1.2 und 2.2 ppm eine Reihe weiterer Signale, die durch CH₂-Gruppen hervorgerufen sein könnten, die jedoch auf Grund der Vielzahl an Resonanzen in diesem Bereich nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Vermutlich bildet sich bei der Reduktion des Dichlorids in THF neben dem isolierten Komplex **6-Hf** eine der in Abbildung 1 dargestellten Verbindungen. Die Existenz einer solchen Verbindung im Reaktionsgemisch wäre überraschend, da diese sich durch Ringkontraktion im Sinne einer Lewis-Säure-katalysierten Wagner-Meerwein-Umlagerung²² bzw. aus **5-Hf** durch β-Hydrid-Abspaltung gefolgt von anschließender Insertion bilden müsste. **5-Hf** wurde jedoch im NMR-Spektrum nach der Reaktion mit THF nicht beobachtet.

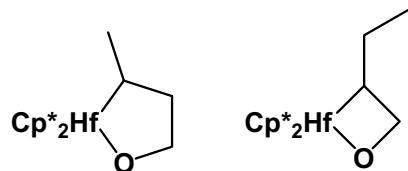
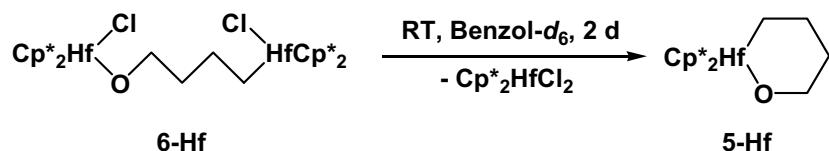


Abbildung 1: Mögliche Nebenprodukte der THF-Ringöffnung.

Löst man den zweikernigen Komplex **6-Hf** für NMR-Untersuchungen in Benzol-d₆, so beobachtet man die langsame Disproportionierung in das 1-Oxa-2-hafnacyclohexan **5-Hf** und Cp*₂HfCl₂ (Gleichung 2).

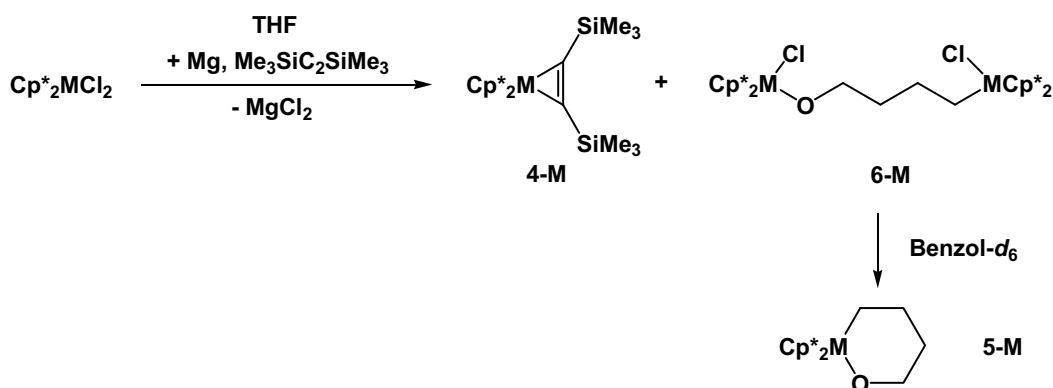


Gleichung 2.

Auf eine Isolierung von Komplex **5-Hf** wurde verzichtet, da die NMR-spektroskopischen Daten auch im Vergleich mit denen der entsprechenden Zirconiumverbindung seine Existenz zweifelsfrei belegen. Charakteristisch für diesen Metallacyclus ist das Triplet für die CH₂-Gruppe in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom bei 4.32 ppm mit einer

Kopplungskonstante von 5.9 Hz sowie das stark zu hohem Feld verschobene Signal für die CH₂-Gruppe in α -Position zum Hafniumzentrum bei 0.64 ppm. Ähnlich wie schon für die zweikernige Vorstufe **6-Hf** gefunden, befindet sich die Resonanz für das entsprechende α -CH₂-Kohlenstoffatom tieffeldverschoben bei 71.5 ppm. Neben Verbindung **5-Hf** konnte in der Probenlösung Cp*₂HfCl₂ identifiziert werden, was eindeutig auf eine Disproportionierung von **6-Hf** hinweist.

Die in Schema 6 dargestellte Reaktionssequenz ist für die Synthese von Decamethylmetallocen-Alkinkomplexen der vierten Gruppe allgemein gültig. Abhängig vom Metall tritt dabei die THF-Ringöffnung mehr oder weniger stark auf (Tabelle 1). Während für M = Ti lediglich der Alkinkomplex **4-Ti** in hohen Ausbeuten entsteht²³, erfolgt für M = Zr und M = Hf die C-O-Bindungsspaltung im Lösungsmittel als Nebenreaktion. Bei der Reduktion von Cp*₂HfCl₂ wird diese Reaktion zur ausschließlichen Hauptreaktion; die Bildung des Alkinkomplexes **4-Hf** wird in diesem Fall nicht beobachtet. Offensichtlich ist die Koordinierung und anschließende C-O-Bindungsaktivierung in diesem Fall gegenüber der Komplexierung des Alkins bevorzugt. Aus diesem Grund gelingt unter diesen Bedingungen die Synthese des Alkinkomplexes **4-Hf** nicht.



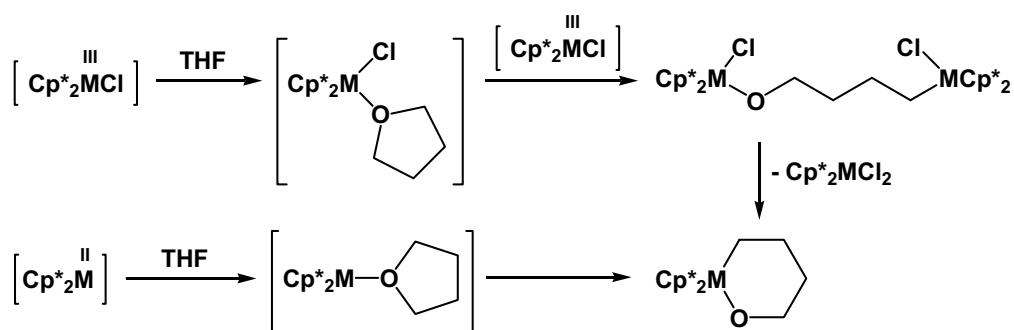
Schema 6: Darstellung von Decamethylmetallocen-Alkinkomplexen der vierten Gruppe vs. THF-Ringöffnung.

Tabelle 1: Reaktionsprodukte bei der Darstellung von Decamethylmetallocen-Alkinkomplexen der vierten Gruppe mit THF als Lösungsmittel.

	M = Ti	M = Zr	M = Hf
4-M	+	+	-
6-M	-	+	+
5-M	-	+	+

K. Dehnicke und Mitarbeiter diskutieren für die THF-Ringöffnung an Metallen der vierten Gruppe die Koordinierung von THF, gefolgt von einer oxidativen Addition.²⁴ Für Zirconocenkomplexe wurde dieser Mechanismus von der Arbeitsgruppe um P. J. Chirik untersucht und sowohl experimentell als auch durch DFT-Rechnungen belegt.¹⁶

Vermutlich verläuft die innerhalb dieser Arbeit beschriebene THF-Ringöffnung über zwei- oder dreiwertige Metallocenkomplexe. Eine zweifelsfreie Entscheidung für eine Möglichkeit gelang jedoch aufgrund der hohen Reaktivität solcher Spezies nicht. Als Hinweis dient lediglich der durch unterstöchiometrische Reduktion des entsprechenden Dichlorids dargestellte Titankomplex $[rac\text{-(ebthi)Ti}(\mu\text{-Cl})]_2$. Es ist anzunehmen, dass die Reaktivität der M(III)-Spezies zu den schweren Homologen Zirconium und Hafnium zunimmt, so dass diese nur kurz im Reaktionssystem vorhanden sind und schnell zu stabileren Komplexen weiterreagieren.



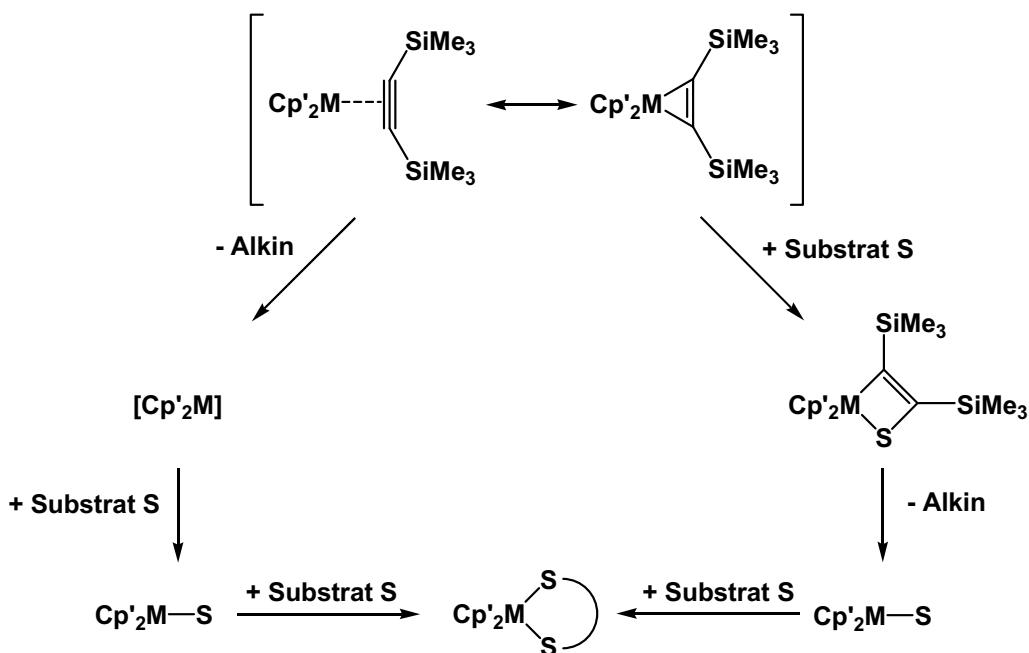
Schema 7: THF-Ringöffnung durch zwei- und dreiwertige Metallocene.

Die aus dem Umstand der THF-Ringöffnung resultierende Veränderung des bisherigen Reaktionssystems (Magnesium als Reduktions- und THF als Lösungsmittel) für die Darstellung von Hafnocen-Alkinkomplexen sowie die Reduktion von Hafnocendichloriden in Gegenwart anderer Substrate soll ein wesentlicher Bestandteil der folgenden Kapitel sein.

2.2 Hafnocen-Alkinkomplexe

2.2.1 Kenntnisstand

In der vierten Gruppe führt die Komplexierung von Bis(trimethylsilyl)acetylen an Metallocenen zu Alkinkomplexen des Typs $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$. Diese können in Abhängigkeit von den Metallen und Liganden sowohl als π -Komplex als auch als Metallacyclopren betrachtet werden. Solche Verbindungen des Titans und des Zirconiums zeigen eine sehr reichhaltige Chemie und sind hervorragend zur Einführung von Metallocenfragmenten in organische Moleküle und somit zu deren Funktionalisierung geeignet. Dabei kann die Reaktion mit Substraten entweder nach einem dissoziativen oder nach einem assoziativen Mechanismus erfolgen (Schema 8).⁶



Schema 8: Kupplung von Substratmolekülen am Metallocenfragment nach dissoziativem (linke Seite) und assoziativem Mechanismus (rechte Seite).

Nach diesem allgemeinen Reaktionsschema reagieren prinzipiell alle Metallocen-Alkinkomplexe der vierten Gruppe. Dabei neigen vor allem die entsprechenden Titanverbindungen auf Grund der eher schwachen Komplexierung des Alkins zu Reaktionen nach dem dissoziativen Mechanismus. Zirconocen-Alkinkomplexe reagieren ebenfalls auf diese Weise, die Tendenz zu Reaktionen unter vorheriger Assoziation des Substrats mit anschließender Abspaltung des Alkins ist jedoch stärker ausgeprägt als beim Titan.

Oft zitierte Beispiele für solche Reaktionen sind die einfachen Umsetzungen der Alkinkomplexe $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit Wasser bzw. Kohlendioxid, auf die später in diesem Kapitel vergleichend mit den neuen Hafniumverbindungen näher eingegangen werden soll.

Die beiden bis vor kurzem einzigen Beispiele für Hafnocen-Alkinkomplexe sind in Abbildung 2 dargestellt. G. Erker und Mitarbeiter beschreiben die Synthese der zwitterionischen Verbindung **7** ausgehend vom Bisacetylid $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}_2\text{Me})_2$ durch Umsetzung mit Tris(pentafluorphenyl)boran.²⁵ Die Verbindung **8**, in der ein Komplex des Hafnocenyl-substituierten Alkins „ $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)(\text{H})$ “ vorliegt, wurde von der Arbeitsgruppe um V. B. Shur durch Reaktion von Cp_2HfH_2 mit Bis(trimethylsilyl)acetylen erhalten.²⁶

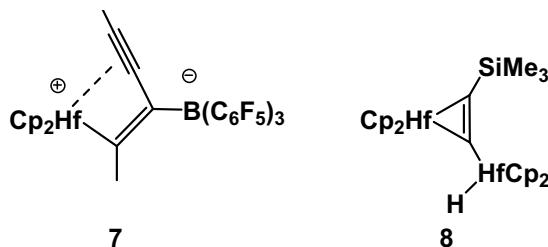
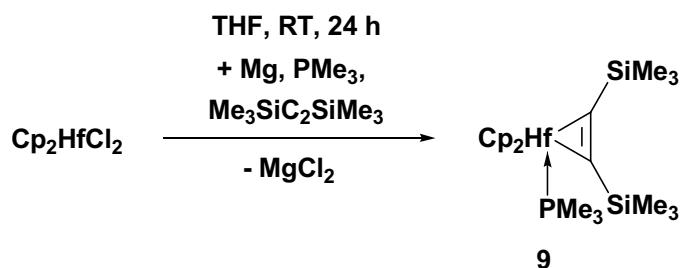


Abbildung 2: Bekannte Hafnocen-Alkinkomplexe.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte **8** auch durch Umsetzung von Cp_2HfCl_2 mit Lithium und dem Alkin in Toluol synthetisiert werden. Die Herkunft des direkt an das Hafniumzentrum gebundenen Wasserstoffatoms ist nicht klar – der Komplex bildet sich auch in Toluol-*d*₈ – die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits früher von V. B. Shur beschriebenen.

Die Darstellung des ersten Hafnocen-Alkinkomplexes mit intaktem Alkin (**9**) gelang kürzlich durch Reaktion von Cp_2HfCl_2 mit Bis(trimethylsilyl)acetylen und Magnesium in Anwesenheit von Trimethylphosphin als zusätzlichem Donor (Gleichung 3).⁷ Dieser ist notwendig zur Stabilisierung des Hafnocen-Fragments. Dementsprechende Versuche mit Pyridin und THF – den zur Stabilisierung der analogen Zirconiumkomplexe eingesetzten Donoren – waren anfangs nicht erfolgreich.²⁷ Anders als im vorangegangenen Abschnitt für Decamethylhafnocenverbindungen beschrieben, erfolgt bei der Synthese von unsubstituierten Hafnocen-Alkinkomplexen keine C-O-Bindungsaktivierung im THF; die Darstellung solcher Komplexe ist möglich in Anwesenheit von Donoren.

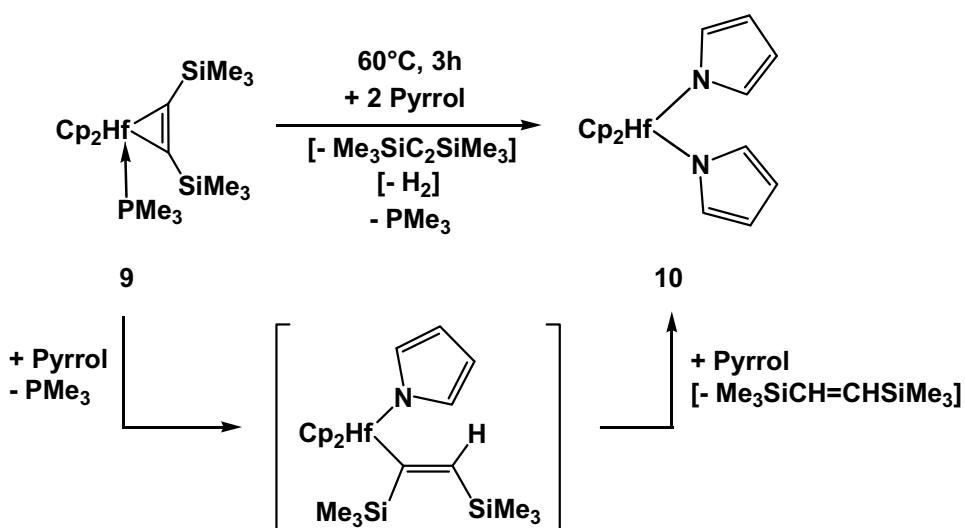


Gleichung 3.

Erste Versuche zur Koordinierung von Substraten am Hafnocenfragment unter Abspaltung der Platzhalterliganden Trimethylphosphin und Bis(trimethylsilyl)acetylen schlugen jedoch fehl. Ursache dafür könnte die vergleichsweise starke Komplexierung des Alkins an das Metall sein. Stattdessen konnte in Reaktionen mit Kohlendioxid und Aceton gezeigt werden, dass der Komplex in Bezug auf Insertionen ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigt wie verwandte Zirconocen-Alkinkomplexe.⁷

2.2.2 Reaktion des Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit Pyrrol

Der Phosphin-stabilisierte Alkinkomplex **9** reagiert mit Pyrrol nicht wie erwartet zum σ -Alkenylkomplex mit koordiniertem Pyrrolyl-Liganden, sondern unter Eliminierung des Phosphins sowie vermutlich unter Abspaltung von Wasserstoff und Alkin zum Bispyrrolyl-Komplex **10** (Gleichung 4). Dabei spielt es keine Rolle, ob das Pyrrol in äquimolaren Mengen oder im Überschuss zugegeben wird, es bildet sich jeweils der Bispyrrolyl-Komplex.



Gleichung 4.

Die Verbindung kristallisiert in Form blass gelber Nadeln (72 % Ausbeute), die bei 169 °C schmelzen. Dieser Komplex ist schon früher von R. D. Rogers und Mitarbeitern beschrieben worden, obwohl eine vollständige Charakterisierung bisher nicht erfolgte.²⁸ Darüber hinaus geht aus der Literaturstelle nicht hervor, wie der Komplex synthetisiert wurde. Die analoge Zirconiumverbindung hatten die gleichen Autoren durch Umsetzung von Cp₂ZrCl₂ mit Pyrrolylnatrium erhalten²⁹; vermutlich erfolgte die Darstellung der Hafniumverbindung auf dem gleichen Weg.

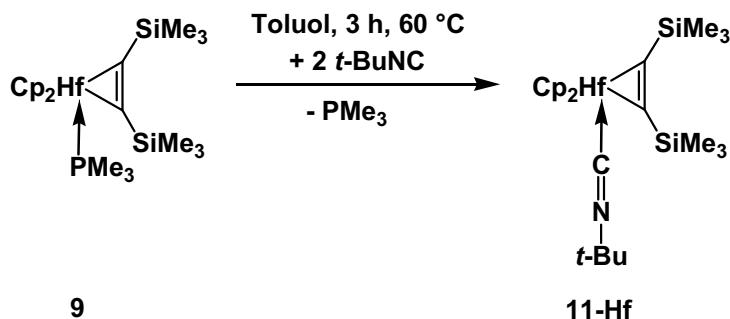
Das ¹H-NMR-Spektrum für **10** ergibt ein Singulett für die Cp-Protonen bei 5.66 ppm. Die Protonen der Pyrrolringe treten bei 6.55 und 6.62 ppm in Resonanz und sind somit im Vergleich zum neutralen Pyrrol leicht zu tiefem Feld verschoben. Im IR-Spektrum erkennt man drei charakteristische Banden für die koordinierten Pyrrolringe bei 1013, 1028 und 1057 cm⁻¹.

Die Tatsache, dass auch bei Verwendung nur eines Äquivalents Pyrrol lediglich der Bispyrrolyl-Komplex **10** gebildet wird, könnte ein Hinweis auf die erhöhte Reaktivität von Hafnocenverbindungen gegenüber den entsprechenden Titan- und Zirconiumkomplexen sein: Während der Titanocen-Alkinkomplex Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) mit zwei Äquivalenten Pyrrol zum dreiwertigen Monopyrrolylkomplex Cp₂Ti(NC₄H₄) reagiert³⁰, bildet sich ausgehend vom Zirconocen-Alkinkomplex Cp₂Zr(THF)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) zuerst der σ-Alkenylkomplex Cp₂Zr(NC₄H₄)[-C(SiMe₃)=CH(SiMe₃)] und erst bei Zugabe eines weiteren Äquivalents Pyrrol die zu **10** analoge Verbindung Cp₂Zr(NC₄H₄)₂.³⁰

2.2.3 Darstellung des Alkinkomplexes Cp₂Hf(η¹-CN-*t*-Bu)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**11-Hf**)

Durch die in diesem Abschnitt beschriebene Reaktion sollte die Möglichkeit einer Insertion von Substraten in die Hafnium-Kohlenstoffbindung unter Ringerweiterung untersucht werden. Der bereits im Alkinkomplex vorhandene Zusatzligand könnte dabei die noch freie Koordinationsstelle am Metall für etwaige Nebenreaktionen blockieren und nach seiner Substitution zur Insertion des Isonitrils führen.

Anders als erwartet reagiert jedoch der Hafnocen-Alkinkomplex **9** mit einem Äquivalent *t*-Butylisonitril nicht unter Insertion, sondern lediglich im Sinne einer Substitutionsreaktion zum Isonitril-stabilisierten Hafnocen-Alkinkomplex **11-Hf** (Gleichung 5).



Gleichung 5.

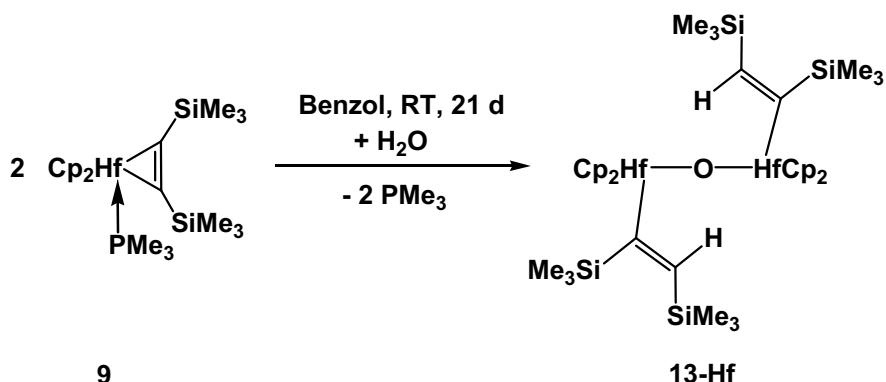
Die Verbindung kristallisiert in Form orangefarbener Nadeln (66 % Ausbeute), die luftstabil sind und bei 128-133 °C unter Zersetzung schmelzen.

Die Existenz dieses Isonitril-Addukts konnte zweifelsfrei über spektroskopische Methoden sowie durch eine Elementaranalyse abgesichert werden. Ein Vergleich dieser Daten mit denen der bereits bekannten Isonitril-Addukte $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-CN-t-Bu})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**11-Zr**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\eta^1\text{-CN-t-Bu})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**12**) belegt das gleiche Strukturprinzip wie bereits beobachtet.³¹ Der zusätzliche Donor Trimethylphosphin wird aus der Koordinationssphäre des Hafniums verdrängt und durch den stärkeren Donor *t*-Butylisonitril substituiert.

Die unsymmetrische Koordinierung des Alkins an das Metall wird verdeutlicht durch die chemischen Verschiebungen der Alkinkohlenstoffatome bei 171.7 und 186.7 ppm. Für den terminalen Kohlenstoff des Isonitrils wurde kein Signal beobachtet. Die schwächere Wechselwirkung des Alkins mit dem Metall im Vergleich zum Ausgangskomplex **9** wird an der durch IR-spektroskopische Messungen erhaltenen Wellenzahl von $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1632 \text{ cm}^{-1}$ deutlich (**9**: $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1551 \text{ cm}^{-1}$).

2.2.4 Umsetzung des Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**9**) mit Wasser

Bei der kontrollierten Hydrolyse von Komplex **9** mit einem halben Äquivalent Wasser erfolgt die Abspaltung des Phosphins und die Öffnung des Hafnacyclopren-Rings unter Ausbildung eines zweikernigen, über ein Sauerstoffatom verbrückten σ -Alkenyl-Hafnocenkomplexes (Gleichung 6).



Gleichung 6.

Die Verbindung **13-Hf** wurde mit einer Ausbeute von 55 % in Form farbloser Prismen isoliert, die bei 140-142 °C unter Zersetzung schmelzen. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle fallen aus deuteriertem Lösungsmittel (Benzol-*d*₆) an. Die Molekülstruktur von **13-Hf** ist in Abbildung 3 dargestellt.

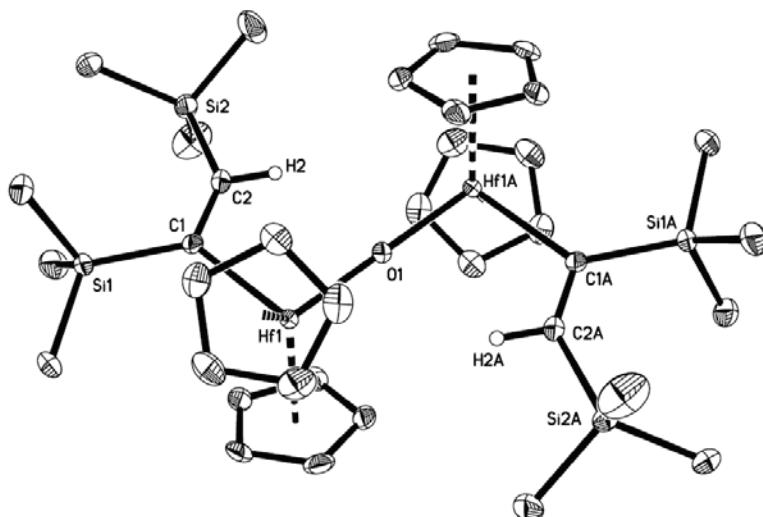


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 13-Hf im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome (außer H2 und H2A) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

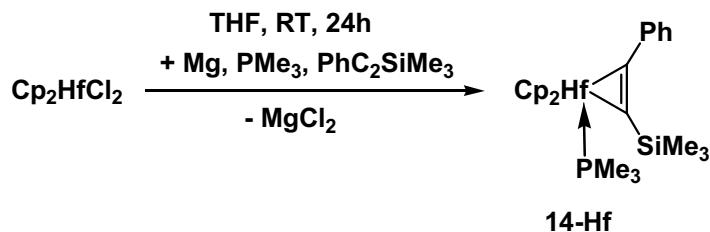
Wie im analogen Zirconiumkomplex **13-Zr**³² ist in **13-Hf** jedes Metallzentrum des dinuklearen Komplexes umgeben von zwei Cp-Liganden, einer σ -Alkenyl-Gruppe und dem Sauerstoffatom, das die Brücke zum benachbarten Metallatom bildet. Der große Winkel Hf1-C1-C2 von 114.1(2) ° spricht gegen das Vorliegen einer agostischen Wechselwirkung des Wasserstoffatoms in β -Position mit dem Metallzentrum. Auch der Abstand Hf1-H2 liegt mit 3.027(1) Å außerhalb des Bereichs einer solchen Interaktion. Der Hf-O-Bindungsabstand von

1.9537(2) Å ist vergleichbar mit den in anderen ähnlichen Komplexen gefundenen Werten (z. B. $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Me})]_2\text{O}$: 1.941(3)³³ und $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Cl})]_2\text{O}$: 1.945(1) Å³⁴).

Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die beiden Wasserstoffatome in β -Stellung an den Alkenyleinheiten ein für olefinische Protonen untypisch stark tieffeldverschobenes breites Singulett bei 7.96 ppm. Hinweise auf das Vorliegen einer agostischen Wechselwirkung im Komplex in Lösung wurden nicht gefunden; die Kopplungskonstante des Signals bei 158.5 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum ist mit 127 Hz zu groß für das Vorliegen einer Metall-Wasserstoff-Agostik, bei der Werte von 70 bis 100 Hz typisch sind.³⁵

2.2.5 Darstellung des unsymmetrischen Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (**14-Hf**)

Das Dichlorid Cp_2HfCl_2 reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden mit Magnesium, Phenyl(trimethylsilyl)acetylen und Trimethylphosphin zum Phosphinstabilisierten Alkin-Komplex **14-Hf** (Gleichung 7).



Gleichung 7.

Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei langsam von farblos nach rot. Eine anschließende Extraktion des Rohprodukts mit *n*-Hexan und Kristallisation ergibt die Zielverbindung in einer moderaten Ausbeute von 51 % als gelbe Prismen, die bei 165-169 °C unter Zersetzung schmelzen.

Komplex **14-Hf** ist sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Das könnte der Grund dafür sein, dass auch nach mehrmaligem Umkristallisieren keine genaue Elementaranalyse erhalten werden konnte. Dennoch konnte die Existenz von **14-Hf** zweifelsfrei über NMR- und IR-spektroskopische Messungen und durch den Molekülpeak im Massenspektrum bei $m/z = 560$ nachgewiesen werden.

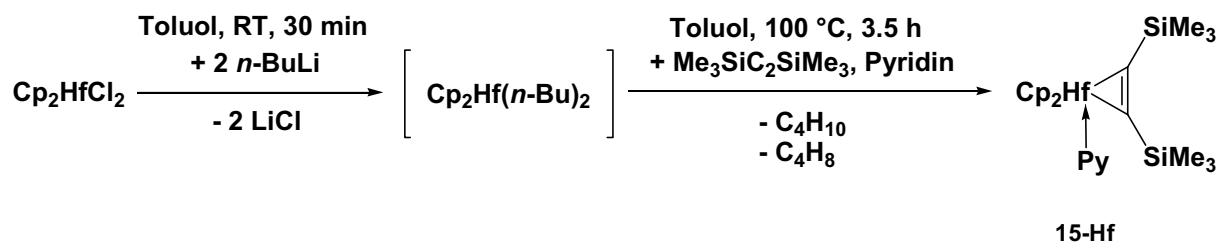
Das koordinierte Phosphin ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei -9.4 ppm sowie ein Dublett im ^1H -NMR bei 0.82 ppm. Diese Werte sind vergleichbar mit denen des bereits bekannten Komplexes **9** (^{31}P : -8.9, ^1H : 1.11 ppm). Die Signale für die Dreifachbindung des

Alkins liegen bei 183.1 und 187.7 ppm, was verglichen mit **9** (182.6 und 212.8 ppm) auf eine weniger starke Komplexierung des Alkins hindeuten könnte. Die Tatsache, dass unterschiedliche Alkinsubstituenten vorliegen, erschwert jedoch den Vergleich der Hafniumverbindungen untereinander. Sinnvoller ist es, mit anderen entsprechenden Alkinkomplexen früher Übergangsmetalle zu vergleichen: Im Niobkomplex $\text{CpNb}(\text{PMe}_3)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ ³⁶ treten die alkinischen Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum bei 151.7 und 163.6 ppm in Resonanz. Die zu **14-Hf** analoge Verbindung $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (**14-Zr**)³⁷ weist Signale bei 177.4 und 181.0 ppm auf. Im Vergleich zu beiden Beispielen befinden sich die entsprechenden Signale für **14-Hf** zu tiefem Feld verschoben, was auf eine stärkere Komplexierung des Alkins an das Metall zurückzuführen ist.

2.2.6 Darstellung des Pyridin-stabilisierten Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**15-Hf**)

Erste Versuche zur Darstellung eines Pyridin-stabilisierten Hafnocen-Alkinkomplexes ausgehend von Cp_2HfCl_2 durch Reduktion mit Magnesium in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetylen und Pyridin zeigten uneinheitliche und nicht zu trennende Produktgemische.²⁷ Die herkömmliche und vielfach zur Synthese von Titanocen- und Zirconocen-Alkinkomplexen genutzte Methode ist also für die Darstellung eines entsprechenden Hafnocen-Alkinkomplexes nicht geeignet.

Aus diesem Grund wurde eine alternative Variante ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$ als Hafnocenquelle eingesetzt (siehe Kapitel 2.3.2). Das *in situ* gebildete Dialkyl reagiert unter Freisetzung von Butan und 1-Buten mit Bis(trimethylsilyl)acetylen und Pyridin unter Ausbildung der Zielverbindung **15-Hf** (Gleichung 8). Dabei spielt die Reaktionszeit nach Zugabe des Alkins und des Pyridins eine entscheidende Rolle. Führt man die Reaktion wesentlich länger als die optimierten 3.5 Stunden durch, so erfolgt langsame Zersetzung des Alkinkomplexes in bisher nicht identifizierte Produkte. Diese Beobachtung wurde auch durch NMR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen bestätigt und ist ein Grund für die niedrige Ausbeute von 32 %.

**Gleichung 8.**

Komplex **15-Hf** kristallisiert in Form dunkelvioletter Prismen, die hochempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sind und bei 121-123 °C schmelzen.

IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine intensitätsstarke Bande bei 1548 cm⁻¹. Eine eindeutige Zuordnung dieser Bande zur Stretschwung der Dreifachbindung des komplexierten Alkins ist auf Grund der ebenfalls in diesem Bereich liegenden Banden für das Pyridin nicht möglich. Ein Vergleich mit den Werten, die früher für andere Komplexe erhalten wurden (Tabelle 2) lässt jedoch vermuten, dass diese Zuordnung sinnvoll ist:

Tabelle 2: Vergleich charakteristischer spektroskopischer Daten für die komplexierte Dreifachbindung von Zusatzligand-stabilisierten Alkinkomplexen der vierten Gruppe.

Verbindung	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})/\text{ppm}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})/\text{cm}^{-1}$
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$	212.9	1581
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (15-Zr)	195.3/220.5	1579/1599
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (15-Hf)	207.0/233.0	1548
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9)	182.6/212.8	1551

An den Werten ist zu erkennen, dass für den Hafniumkomplex **15-Hf** verglichen mit der analogen Zirconiumverbindung **15-Zr** eine etwas stärkere Komplexierung des Alkins an das Metall vorliegt.

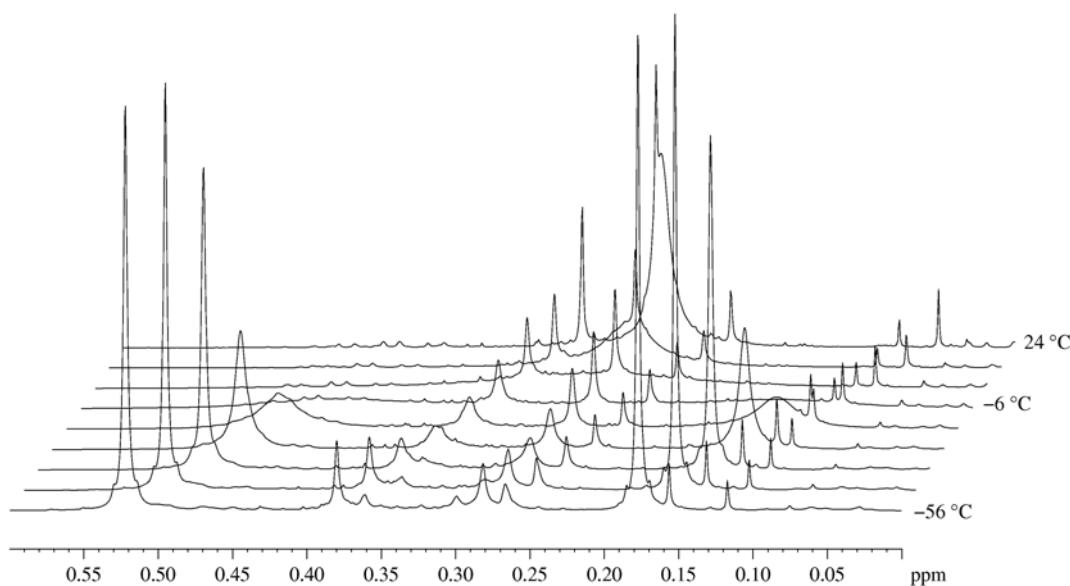


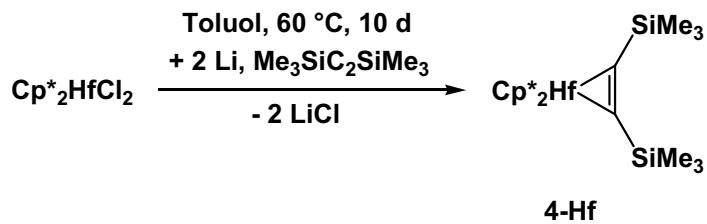
Abbildung 4: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **15-Hf** (Silylbereich).

Die starke Ähnlichkeit zu **15-Zr** wird darüber hinaus durch NMR-spektroskopische Untersuchungen deutlich (Abbildung 4). Bei Raumtemperatur ist im ^1H -NMR-Spektrum lediglich ein Signal für die SiMe_3 -Gruppen des Alkins zu erkennen, was auf eine schnelle Rotation des Alkins am Metallzentrum hinweist. Die dadurch vorgetäuschte Symmetrie im Molekül wird durch die Aufnahme von Spektren bei tieferen Temperaturen widerlegt: Bei $-6\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt Koaleszenz und aus dem bei Raumtemperatur breiten Signal bilden sich zwei einzelne Signale für die SiMe_3 -Gruppen, die die unsymmetrische Koordinierung des Alkins verdeutlichen. Bei $-56\text{ }^\circ\text{C}$ liegen diese bei 0.18 bzw. 0.52 ppm . Auch die unterschiedlichen Resonanzen für die Alkin-Kohlenstoffatome treten erst beim Abkühlen der Probe ab $-16\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Bei $-56\text{ }^\circ\text{C}$ liegen diese zu tiefem Feld verschoben bei 207.0 und 233.0 ppm , was auf eine starke Komplexierung des Alkins an das Metall und das Vorliegen eines Metallacycloprens hinweist. Verglichen mit einigen bekannten Zusatzligand-stabilisierten Metallocen-Alkinkomplexen der vierten Gruppe zeigt sich, dass diese Werte im zu erwartenden Bereich liegen. Darüber hinaus erkennt man an der chemischen Verschiebung der Alkin-Kohlenstoffatome gut den unterschiedlichen elektronischen Einfluss der Zusatzliganden: Während der weiche Donor Pyridin einen vergleichsweise geringen Elektronenschub auf das Metallzentrum ausübt, bewirkt der harte Donor Trimethylphosphin eine starke Erhöhung der Elektronendichte am Metall. Der elektronische Anteil des Alkins ist also vergleichsweise

gering, was an der niedrigeren chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome des koordinierten Alkins im Komplex $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ zu erkennen ist.

2.2.7 Darstellung des ersten Zusatzligand-freien Hafnocen-Alkinkomplexes $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**4-Hf**) und Si-C- und C-H-Aktivierung unter Ausbildung von **16** und **17**

Bei der Reduktion von $\text{Cp}_2^*\text{HfCl}_2$ mit Lithium in Toluol in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen bildet sich nach 10 Tagen bei 60 °C der Zusatzligand-freie Hafnocen-Alkinkomplex $\text{Cp}_2^*\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**4-Hf**) (Gleichung 9). Nach Aufarbeitung durch Extraktion mit *n*-Hexan fällt **4-Hf** bei -78 °C in Form blauer, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle in einer Ausbeute von 45 % an. Wie bereits im vorangehenden Kapitel gezeigt, ist die Synthese von **4-Hf** durch die bisher für die Darstellung von Alkinkomplexen gängige Methode (Reduktion mit Magnesium in THF) nicht möglich. Erst nach Wechsel des Reduktionsmittels von Magnesium zu Lithium sowie des Lösungsmittels von THF zu Toluol gelingt die Synthese des Alkinkomplexes. Diese Methode wird im Folgenden für die Darstellung aller Zusatzligand-freier Hafnocen-Alkinkomplexe verwendet.



Gleichung 9.

Das Alkin ist symmetrisch am Hafnocen-Rumpf koordiniert. Die starke Wechselwirkung des Alkins mit dem Metall wird durch die spektroskopischen Daten belegt. Die durch IR-spektroskopische Messungen erhaltene Wellenzahl von $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1470 \text{ cm}^{-1}$ zeigt die starke Absenkung der Bindungsordnung im Alkin in Richtung einer Doppelbindung; die Verbindung **4-Hf** kann am Besten als Hafnacyclopropen charakterisiert werden. Verglichen mit den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen (**4-Ti**: $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1563/1596^{23b}$, **4-Zr**: $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1516 \text{ cm}^{-1}$ ³⁸) zeigt sich ein Trend zur zunehmenden Wechselwirkung des Alkins mit dem Metall, erkennbar an der Abnahme der Wellenzahlen für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung hin zum Hafnium-Komplex. Auch die ^{13}C -NMR-Signale verdeutlichen

diese Beobachtung: Die Alkinkohlenstoffe von **4-Hf** treten stark zu tiefem Feld verschoben bei 283.4 ppm in Resonanz (**4-Ti**: 248.5^{23b}; **4-Zr**: 260.5 ppm³⁸). Die diskutierte Hafnacyclopropen-Struktur ist darüber hinaus belegt durch den C1-C2-Bindungsabstand (Abbildung 5); dieser liegt mit 1.337(4) Å im Bereich einer Doppelbindung³⁹ (**4-Ti**: 1.309(4)^{23b}, **4-Zr**: 1.320(3) Å³⁸). Die starke Aufweitung dieser Bindung im Vergleich zu der im freien Bis(trimethylsilyl)acetylen (1.208 Å⁴⁰) ist auf die Reduzierung der Elektronendichte im π -System des Alkins durch die Wechselwirkung mit dem jeweiligen Metall zurückzuführen. Betrachtet man die M-C(Alkin)-Bindungsabstände (**4-Ti**: Ti-C 2.181(2)/2.170(2)^{23b}, **4-Zr**: Zr-C 2.280(5)/2.273(5)³⁸, **4-Hf**: Hf-C 2.188(3)/2.184(3) Å), so wird der bereits früher in anderen Verbindungen beobachtete Trend bestätigt (z. B. Cp₂MMe₂: Ti-C 2.181(2)/2.170(2)⁴¹, Zr-C 2.280(5)/2.273(5)⁴²; Hf-C 2.240(12)/2.233(12)⁴²).

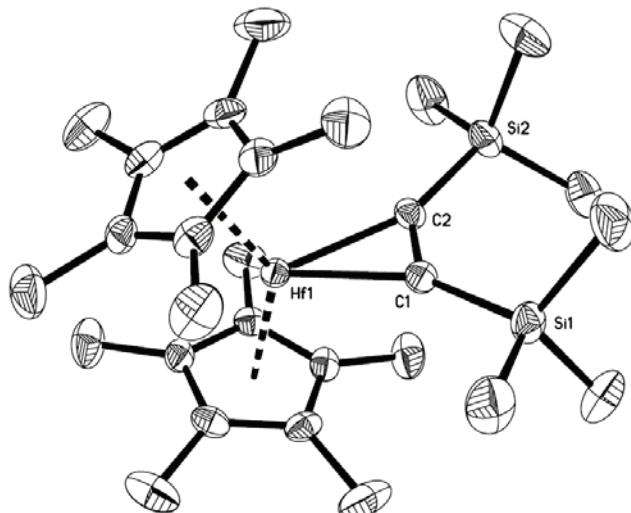
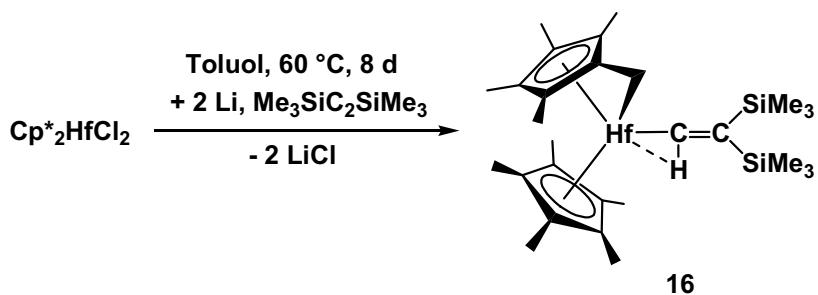


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4-Hf** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Verändert man die Reaktionszeit bei der Synthese des Alkinkomplexes **4-Hf**, so erhält man darüber hinaus den hellgrünen Komplex **16** (16 % Ausbeute), bei dem eine C-H-Bindung einer Methylgruppe des Cp*-Liganden mit dem Metall unter Ausbildung einer Hf-C-Bindung reagiert hat (Gleichung 10). Dieser Komplex enthält einen Vinylliganden, der formal aus dem Bis(trimethylsilyl)acetylen durch Wanderung einer Me₃Si-Gruppe vom einen zum anderen C-Atom (evtl. via Vinylidenkomplex **A**, siehe Schema 9, S. 26) gebildet wird. Diesen Prozess kann man als Tandem-Aktivierung der C-H-Bindung einer Methylgruppe eines Cp*-Liganden und einer Si-C-Bindung des Alkins am Hf-Zentrum auffassen.

**Gleichung 10.**

Das Strukturprinzip der nahezu linearen Hf-C α -C β -Einheit (174.8°) und die α -agostische C-H-Wechselwirkung mit dem Hafniumzentrum (Hf1-H1 Abstand von $2.08(5)$ Å) in **16** (Abbildung 6) wurden bereits früher im Komplex $[\eta^5\text{C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\text{Hf=CHPh(Cl)}$ (Hf-H 1.93(3) Å, Hf-C α -C β $167.8(4)^\circ$)⁴³ gefunden.

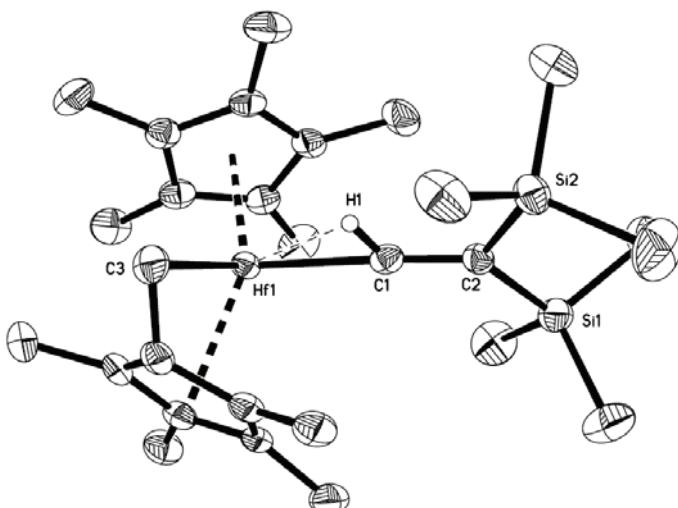
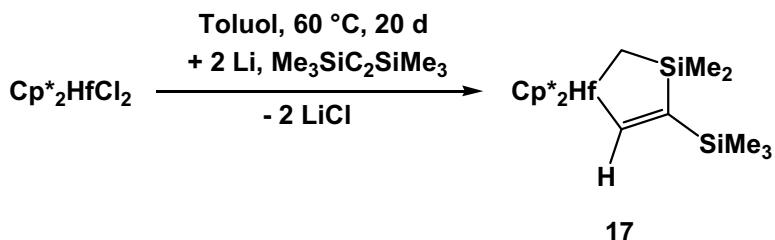


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **16** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome (außer H1) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Das vinylische H-Atom erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett bei 2.51 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz. Das Signal für das α -C-Atom befindet sich im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum extrem tieffeldverschoben bei 261.5 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $J_{\text{C,H}} = 62$ Hz.

Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit bildet sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Bildung von **4-Hf** und **16** der Komplex **17**. Dabei erfolgt eine Rückführung des H-Atoms zum Cp*-Liganden, was mit der Aktivierung einer

C-H-Bindung einer Methylgruppe des Me_3Si -Substituenten verbunden ist und zum Metallacyclus **17** führt (Gleichung 11).



Gleichung 11.

Verbindung **17** fällt als hellgelber, kristalliner Feststoff in moderaten Ausbeuten (64 %) an. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -78 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist drei Singulets auf (Me_3Si 0.27, SiMe_2 0.45 und CH_2 0.41 ppm). Das Signal für C-H findet man tieffeldverschoben bei 8.43 ppm. Die beobachtete Wellenzahl $\nu(\text{C}=\text{C})$ von 1461 cm^{-1} zeigt deutlich den Doppelbindungscharakter der C12-C13-Bindung im fünfgliedrigen Ring, was auch durch die Bindungslänge von $1.381(15)\text{ \AA}$ belegt wird.

Komplex **17** bildet sich in erstaunlicher Weise aus **16**, wobei der Nachweis von **16** als Intermediat für die Bildung von **17** auch experimentell durch direkte Umwandlung von **16** in **17** geführt werden konnte. Während der isolierte Komplex **16** beim Erhitzen in Toluol reinen Komplex **17** ergibt, tritt unter den gleichen Bedingungen keine Umwandlung von **4-Hf** in die anderen Komplexe ein. Die Bildung der Komplexe **4-Hf** und **16** (und daraus von **17**) erfolgt simultan. Die Methylgruppen des Cp^* -Liganden konkurrieren also mit jenen der Me_3Si -Substituenten um eine Wechselwirkung mit dem Hafniumzentrum, wobei alternativ entweder **4-Hf** oder **16** entstehen.

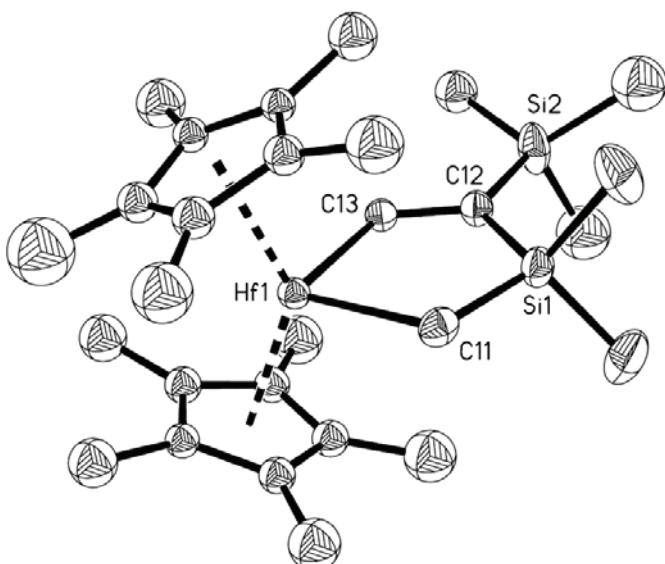
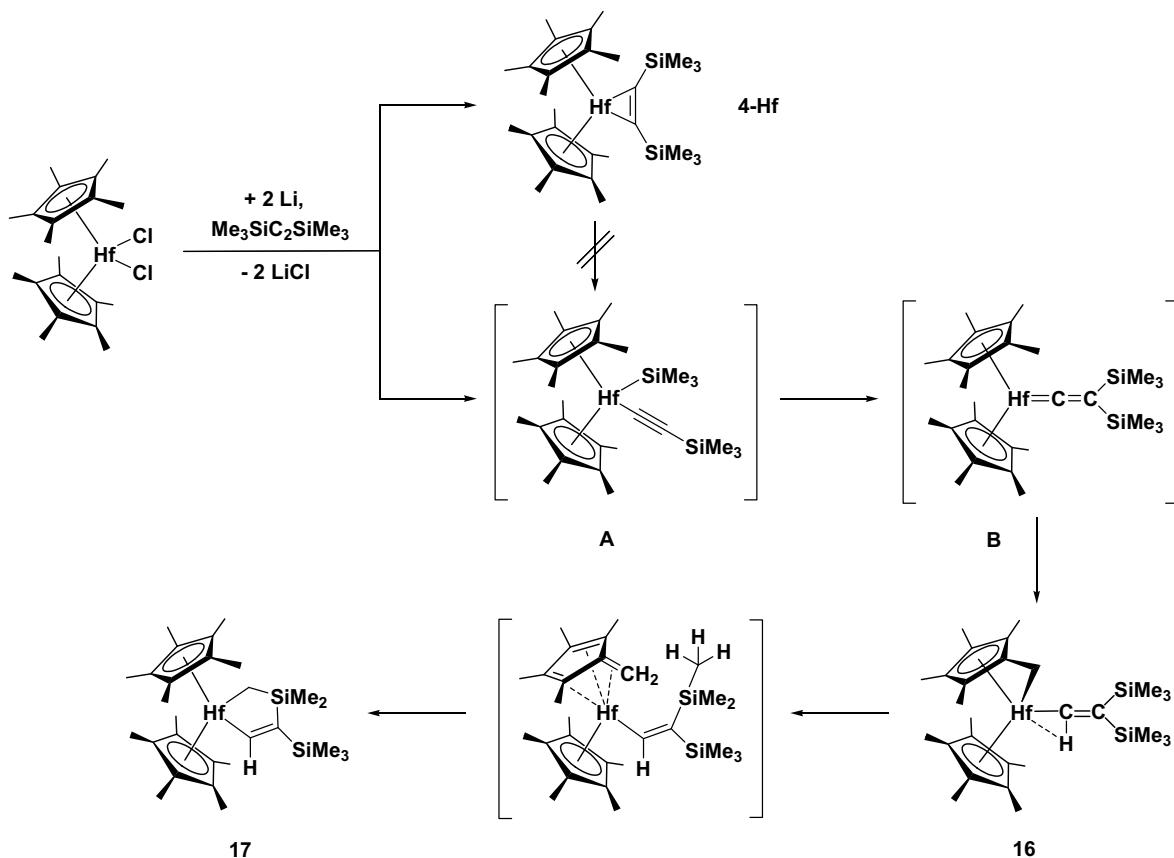


Abbildung 7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **17** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Gruppen sind nur in einer Orientierung abgebildet.

Der Komplex **17** reorganisiert sich unter Rekonstitution der freien Methylgruppe des Cp^* und Rearomatisierung des Cp^* -Rings, was einen H-Transfer von der Methylgruppe der Me_3Si -Gruppe mit Hilfe des Metalls erfordert. Komplex **17** wird mittels C-H-Aktivierung der Methylgruppe des Me_3Si -Substituenten in β -Position zum Metall und Rückbildung des “tucked-in”-Liganden in einen Cp^* -Liganden erhalten. In Bezug auf das Ausgangsalkin wandert eine Me_3Si -Gruppe von einem Alkin-C-Atom zum anderen und eine Methylgruppe unterliegt einer C-H-Aktivierung. Die resultierende CH_2 -Gruppe am Silicium wird am Hf-Zentrum gebunden, und der fünfgliedrige Ring wird ausgebildet. Die Wechselwirkung des Alkins mit dem Hafniumzentrum führt damit zu einer Si-C- und einer C-H-Bindungsaktivierung zu **16** bzw. zu **17**. Vergleichbare Reaktionen treten nicht für Titan und Zirconium auf.

Die Bildung der Komplexe **16** und **17** tritt während der Synthese von **4-Hf** ein. Wahrscheinlich erfolgt dabei in einer parallelen Reaktion unabhängig und gleichzeitig zu dessen Bildung eine C-Si-Bindungsspaltung zum Acetylidkomplex $[\text{Cp}_2^*\text{Hf}(-\text{SiMe}_3)(-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**A**), gefolgt von einer Silylgruppen-Wanderung zum Vinylidenkomplex $[\text{Cp}_2^*\text{Hf}(=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**B**) (Schema 9). Für die postulierten Intermediate **A** und **B** liegen keine experimentellen Beweise vor, ähnliche Reaktionen sind jedoch bereits bekannt. So haben beispielsweise W. Jones und Mitarbeiter solche

C-Si-Bindungsspaltungen für Platin und Nickel beschrieben⁴⁴ und H. Werner *et al.* berichteten über die Bildung von Vinylidenkomplexen ausgehend von Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexen des Rhodiums.⁴⁵



Schema 9: C-H- und Si-C-Bindungsaktivierungen während der Bildung von **16** und **17**.

Die Alternative einer C-Si-Bindungsspaltung⁴⁶ aus Bis(trimethylsilyl)acetylen durch Reaktion mit Lithium unter Bildung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CLi}$ und LiSiMe_3 konnte experimentell ausgeschlossen werden. Weder die nachfolgende Reaktion mit $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ unter Salzeliminierung zum $[\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\text{-SiMe}_3)(-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**A**), noch die Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ mit LiSiMe_3 und evtl. gebildetem $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ zu **17** (in Analogie zu Untersuchungen von M. Mori *et al.* an Zirconium-Komplexen⁴⁷) kommen damit als Bildungswege in Frage.

Im angenommenen Vinyliden-Intermediat (**B**) konkurrieren die Methylgruppen des Cp^* -Liganden mit jenen der Me_3Si -Gruppen um die Wechselwirkung mit dem Hf-Zentrum. Die C-H-Bindungsaktivierung zu **16** ist höchstwahrscheinlich kinetisch begünstigt und gibt mit der Zeit den thermodynamisch stabileren Komplex **17**.

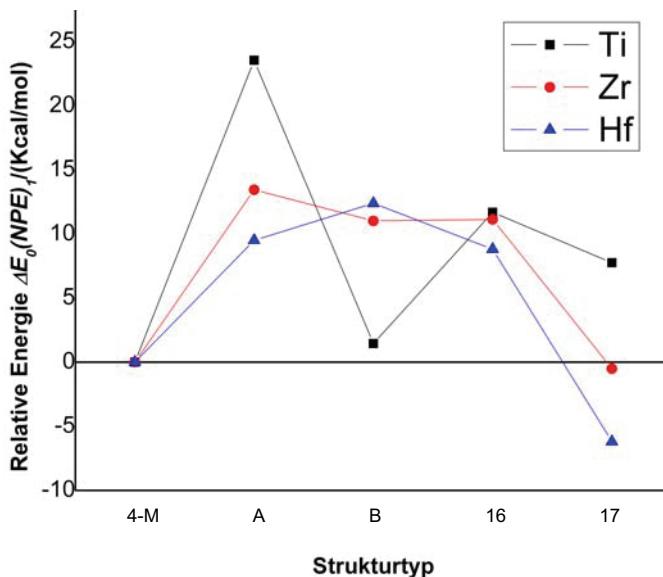


Abbildung 8: Relative Energieniveaus der Strukturen in Schema 9 für Hf- als auch Ti- und Zr-Analoga.

DFT-Untersuchungen (B3LYP/LANL2DZ)⁴⁸ an analogen Strukturen für Titan, Zirconium und Hafnium stützen diese mechanistischen Vorstellungen (Schema 9). Die berechneten strukturellen Parameter sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Strukturen, welche durch Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen als lokale Minima der Energiehyperfläche bestätigt wurden.

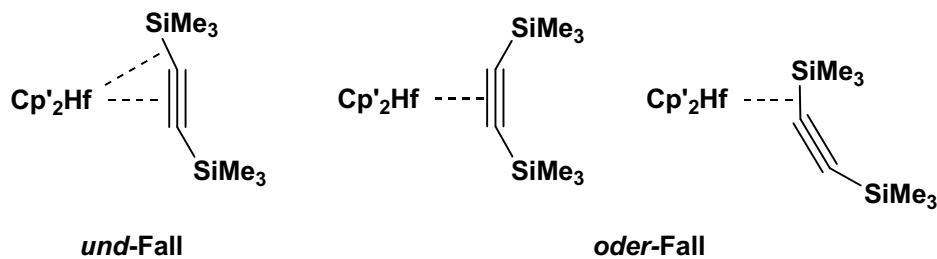
Tabelle 3: Zu $E_0(NPE)_1$ relative Energieniveaus der Strukturen in Schema 9 für Hf- sowie für Ti- und Zr-Analoga in $\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Energie	Ti-	Zr-	Hf-
$\Delta E_0(NPE)_{1-4-\text{Hf}}$	0.00	0.00	0.00
$\Delta E_0(NPE)_{1-\text{A}}$	23.55	13.45	9.51
$\Delta E_0(NPE)_{1-\text{B}}$	1.45	11.02	12.39
$\Delta E_0(NPE)_{1-16}$	11.69	11.14	8.81
$\Delta E_0(NPE)_{1-17}$	7.76	-0.51	-6.20

In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ist die zu Struktur **4-Hf** relative Energie des Strukturtyps **17** $\Delta E_0(NPE)_{1-17}$ für Hafnium am niedrigsten (Abbildung 8 und Tabelle 3). Die hohe relative Energie $\Delta E_0(NPE)_{1-\text{A}}$ von Struktur **A** (Schema 9) für Titan und Zirconium behindert deren Bildung und darauf aufbauende Folgereaktionen. Die Ergebnisse aus weiterführenden Rechnungen an verwandten Systemen mit einer variierenden Anzahl von

Methylgruppen am Cyclopentadienyl-Liganden sowie am Si-Atom entsprechen weitgehend denen der permethylierten Strukturen.

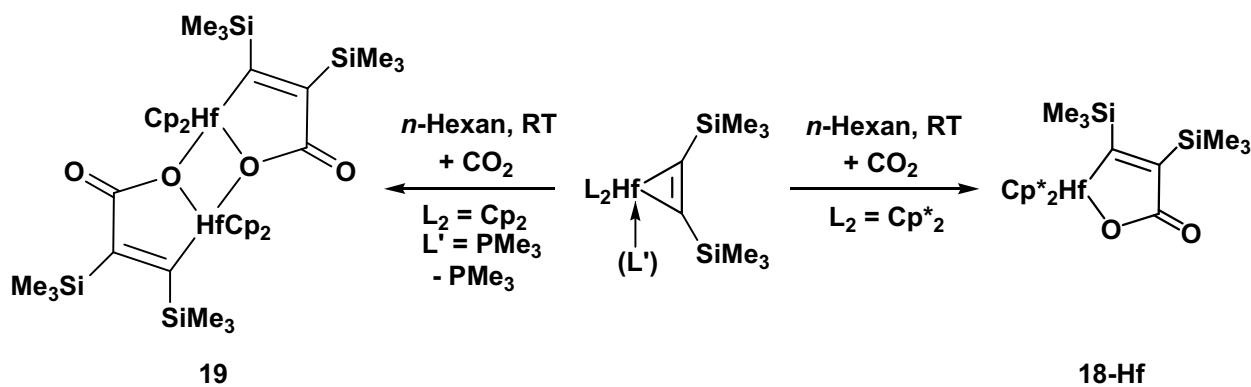
Das Fragment $[\text{Cp}^*_2\text{Hf}]$ kann als reaktive Spezies während der Reaktion zwei unterschiedliche Bindungen des Bis(trimethylsilyl)acetylen, nämlich die Dreifachbindung und die Silicium-Kohlenstoff-Bindung, gleichzeitig oder getrennt alternativ angreifen (Schema 10). Hinsichtlich dieser Selektion beider Möglichkeiten kann man darüber spekulieren, ob die Bildung von **A** über einen *trans*-koordinierten Alkinkomplex erfolgt. Eine ähnliche Situation für eine solche Selektion wurde in den Komplexen des Typs $[\text{Cp}_2\text{M}(\eta^2\text{-trans-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_2\text{-H})]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) gefunden. Dort konkurrieren beim $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_2\text{-H}$ die Dreifachbindung und die Si-H-Bindung um eine Koordinierung am Metallzentrum.⁴⁹ In beiden Fällen verhindern die sterisch anspruchsvollen Cp^* -Liganden die *trans*-Koordinierung (“*und*”-Fall mit Komplexierung beider Funktionalitäten) und begünstigen die *cis*-Koordinierung (“*oder*”-Fall mit selektiver Komplexierung nur einer der zwei Funktionalitäten).



Schema 10: Variable Wechselwirkungen der Hf-Zentren mit zwei funktionellen Gruppen.

2.2.8 Umsetzung des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (4-Hf) mit Kohlendioxid zum Hafnafuranon 18-Hf

Setzt man diesen neuen Hafnocen-Alkinkomplex mit Kohlendioxid um, so bildet sich durch Insertion und C-C-Knüpfung das Hafnafuranon **18-Hf** (Gleichung 12). Im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion des Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**9**) mit Kohlendioxid erfolgt in diesem Fall keine Dimerisierung des Produkts⁷; Ursache dafür ist der hohe sterische Anspruch der Cp^* -Liganden.

**Gleichung 12.**

Beim Einleiten von trockenem Kohlendioxid in eine Lösung des Alkinkomplexes erfolgt ein langsamer Farbumschlag von blau nach gelb. Nach längerem Stehen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur fällt Komplex **18-Hf** in Form gelber Nadeln an (59 % Ausbeute), die bei 172 °C unter Zersetzung schmelzen. Auf Grund der sehr schlechten Löslichkeit der Verbindung in den gängigen organischen Lösungsmitteln können die ohnehin Intensitätsschwachen Signale des inkorporierten Alkins im ^{13}C -NMR nicht beobachtet werden. Die unterschiedlichen SiMe₃-Gruppen treten durch Signale bei 0.23 und 0.26 ppm (^1H) sowie 0.8 und 1.6 ppm (^{13}C) in Resonanz. Für die analoge Zirconiumverbindung **18-Zr** findet sich bei Raumtemperatur im ^1H -NMR für die SiMe₃-Gruppe in α -Position lediglich ein sehr breites Signal, welches beim Abkühlen ein Signalpaar mit der Intensität 2:1 ergibt.⁵⁰ Als Erklärung dafür wurde die eingeschränkte Rotation dieser Gruppe auf Grund der Nachbarschaft zu anderen sterisch anspruchsvollen Substituenten (SiMe₃ und Cp*) herangezogen. Im Falle von **18-Hf** erfolgt also offensichtlich eine freie Rotation der α -SiMe₃-Gruppe um die C-Si-Bindung.

Charakteristisch für diese Verbindung ist die Schwingungsbande für die C-O-Doppelbindung bei 1626 cm⁻¹. Verglichen mit dem durch Umsetzung von **9** mit Kohlendioxid erhaltenen zweikernigen Komplex **19** liegt dieser Wert im gleichen Bereich (1651 cm⁻¹).

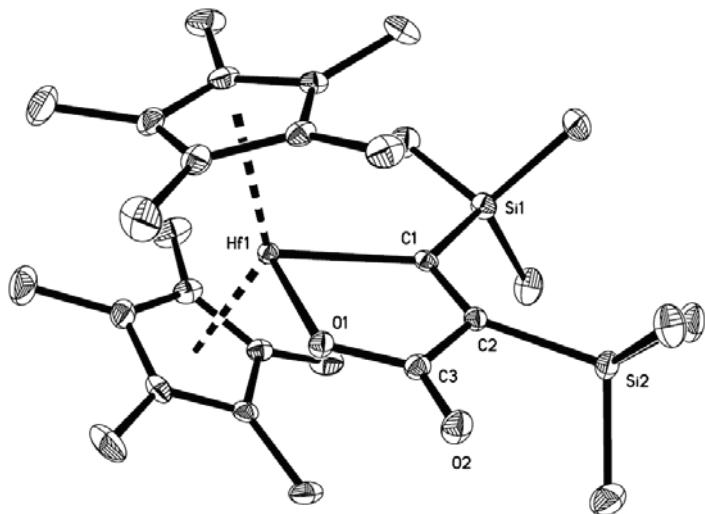


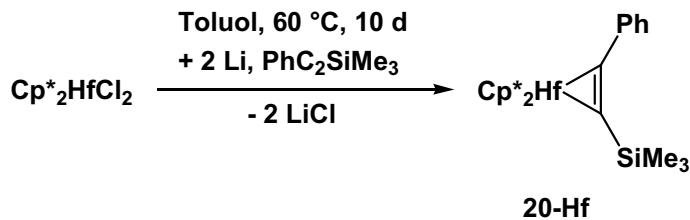
Abbildung 9: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 18-Hf im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Von Verbindung **18-Hf** konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden, das Ergebnis ist in Abbildung 9 dargestellt. Alle Bindungslängen und -winkel liegen in den erwarteten Größenordnungen. Der Abstand zwischen C1 und C2 entspricht mit 1.373(6) Å dem einer Doppelbindung. Die hohe strukturelle Ähnlichkeit zur analogen Zirconiumverbindung **18-Zr** wird auch durch eine vergleichbare Abwinklung der SiMe₃-Gruppen des Alkins verdeutlicht (**18-Hf**: Si1-C1-C2 121.1(3), Si2-C2-C1 137.6(3); **18-Zr**: Si1-C13-C12 123.0(4), Si2-C12-C13 137.2(4) $^{\circ}$).

Das dargestellte Reaktionsmuster zeigt die auch im Folgenden noch zu diskutierende Tendenz von Hafnocen-Alkinkomplexen zu Kupplungsreaktionen, welche gut mit den für Titan- und Zirconiumverbindungen gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Dabei verhindert der Cp*-Ligand die Dimerisierung des Produkts.

2.2.9 Darstellung des unsymmetrischen Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (20-Hf)

Setzt man unter analogen, wie im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Bedingungen das unsymmetrische Alkin Phenyl(trimethylsilyl)acetylen mit $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ und Lithium um, so erfolgt die Bildung des Alkinkomplexes **20-Hf**. Dabei treten keine Nebenreaktionen auf, es wird nur der Alkinkomplex erhalten (Gleichung 13).

**Gleichung 13.**

Verbindung **20-Hf** fällt aus *n*-Hexan in moderater Ausbeute (49 %) in Form blaugrüner Kristalle an, die bei 187-189 °C schmelzen und als Feststoff für einige Minuten ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden können. Die Molekülstruktur von **20-Hf** ist in Abbildung 10 dargestellt.

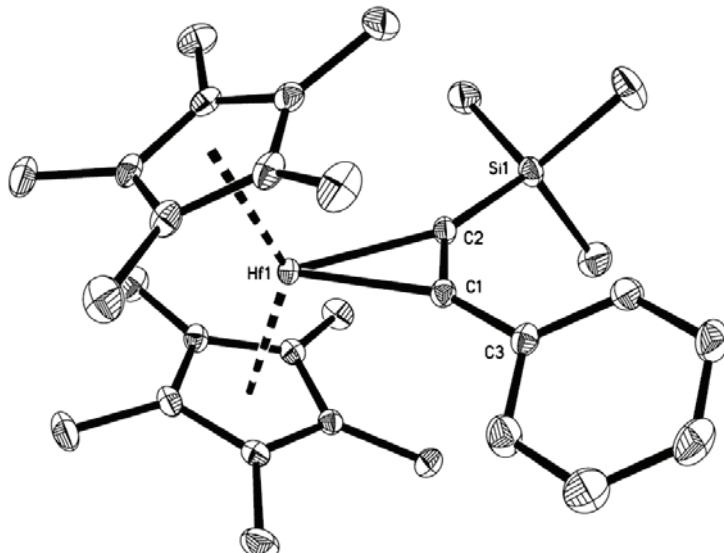
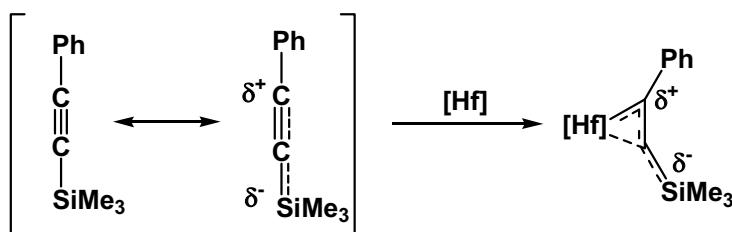


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **20-Hf** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Basierend auf den spektroskopischen Daten kann auch **20-Hf** als Hafnacyclopropen aufgefasst werden. Sowohl die Wellenzahl von $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1528 \text{ cm}^{-1}$ als auch die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der Dreifachbindung des Alkins (246.8 für CSiMe₃ und 259.2 ppm für CPh) sowie der im Vergleich zum freien Alkin aufgeweitete Bindungsabstand C1-C2 von 1.334(3) Å weisen auf die starke Komplexierung und die damit verbundene Absenkung der Bindungsordnung im Alkin hin. Die unsymmetrische Koordinierung ist neben den NMR-spektroskopischen Daten auch an den Hf-C-Bindungsabständen zu erkennen (Hf1-C1 2.155(2) und Hf1-C2 2.197(2) Å). Ursache dafür ist die elektronische Polarisation

im Alkin, die zu einer Positivierung des Phenyl-substituierten Kohlenstoffatoms und zu einer partiell negativen Ladung am Silicium führt (Schema 11). Aus diesem Grund steigt die Bindungsordnung der Hf-C(Ph)-Bindung, was zu einer Verkürzung des Bindungsabstands verglichen mit der M-C(SiMe₃)-Bindung führt. Solche Effekte wurden schon früher beobachtet: Vor allem für elektronenreiche Metallzentren später Übergangsmetalle verstärken sich diese durch die hohe s-Elektronendichte am Metall, die zum partiell positiv geladenen Kohlenstoffatom des Alkins hingezogen wird.⁵¹



Schema 11: Komplexierung von PhC₂SiMe₃ am Hafnocen-Fragment.

Verglichen mit den entsprechenden Titan- (**20-Ti**)⁵² und Zirconiumverbindungen (**20-Zr**)⁵³ weisen alle für Komplex **20-Hf** erhaltenen spektroskopischen Daten (Tabelle 4) auf eine stärkere Komplexierung der Dreifachbindung des Alkins an das Metallzentrum hin. Dies ist erkennbar an den im Vergleich zum Ausgangsalkin größer werdenden Differenzen Δv(C≡C), Δδ(CPh) und Δδ(CSiMe₃).

Tabelle 4: Vergleich ausgewählter spektroskopischer Daten von Alkinkomplexen des Typs Cp^{*}₂M(η²-PhC₂SiMe₃) (M = Ti, Zr, Hf) bzw. (Ph₃P)₂M(η²-PhC₂SiMe₃) (M = Ni). Freies Alkin: v(C≡C) 2160 cm⁻¹, ¹³C-NMR: δ(CSiMe₃) = 94.0 ppm, δ(CPh) = 106.0 ppm.

	20-Ti ⁵²	20-Zr ⁵³	20-Hf	20a-Ni ^{54b}
v(C≡C)/cm ⁻¹	1625	1618	1528	1768
Δv(C≡C)/cm ⁻¹	535	542	632	392
δC(Ph)/ppm	224.9	235.1	259.2	157.1
δC(SiMe ₃)/ppm	213.2	222.5	246.8	128.2
Δδ/ppm	11.7	12.6	12.4	28.9
Δδ(CPh)/ppm	118.9	129.1	153.2	51.1
Δδ(CSiMe ₃)/ppm	119.2	128.5	152.8	34.8

Betrachtet man die Differenzen der chemischen Verschiebung der unterschiedlich substituierten Alkinkohlenstoffe, so ist überraschenderweise kein Trend zu erkennen – die Differenz $\Delta\delta = \delta(\text{Ph}) - \delta(\text{SiMe}_3)$ ändert sich innerhalb der Gruppe 4 nicht wesentlich. Es fällt aber auf, dass diese Differenz für späte Übergangsmetalle wesentlich größer ist, was an der oben erwähnten höheren s-Elektronendichte am Metall und der damit verbundenen stärkeren Polarisierung des Alkins liegt.

Tabelle 5: Vergleich ausgewählter struktureller Daten von Alkinkomplexen des Typs $\text{Cp}^*_2\text{M}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$).

	20-Ti⁵²	20-Zr⁵³	20-Hf
d(C≡C)/Å	1.308(3)	1.340(9)	1.334(3)
d[M-C(SiMe ₃)]/Å	2.139(2)	2.219(5)	2.197(3)
d[M-C(Ph)]/Å	2.089(2)	2.178(6)	2.155(3)
Δd[M-C(SiMe ₃ /Ph)]	0.050	0.041	0.042
C-C-SiMe ₃ /°	140.5(2)	141.0(5)	140.1(2)
C-C-Ph/°	138.1(2)	135.5(5)	134.8(2)
Δ(Winkel)	2.4	5.5	5.3

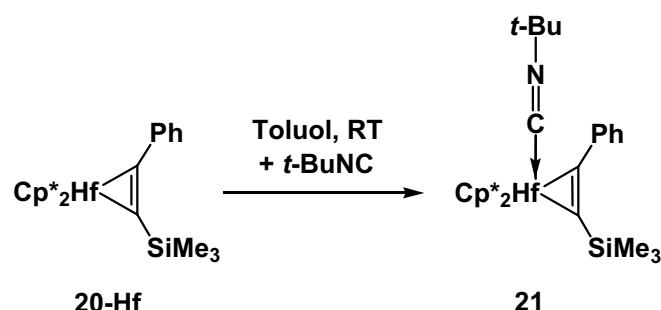
Ein Vergleich der strukturellen Daten der Komplexe **20-Ti**, **20-Zr** und **20-Hf** (Tabelle 5) ergibt bezüglich der Komplexierung des Phenyl(trimethylsilyl)acetylen die gleiche Tendenz wie zuvor beschrieben: Die M-C(Ph)-Bindungen sind kürzer als die M-C(SiMe₃)-Bindungen und die C-C-Si-Winkel sind größer als die entsprechenden C-C-C_{ipso}(Ph)-Winkel.⁵⁴ Bezuglich der Differenz der M-C-Bindungsabstände in der Metallacyclopropen-Einheit Δd[M-C(SiMe₃/Ph)] = d[M-C(Ph)]-d[M-C(SiMe₃)] ist überraschenderweise kein Trend, der auf eine stärkere Komplexierung in der Hafniumverbindung verglichen mit der Zirconiumverbindung hindeutet, zu erkennen. Die stärkere Wechselwirkung in **20-Hf** verglichen mit **20-Ti** spiegelt sich im Bindungsabstand C1-C2 wieder – zwischen **20-Zr** und **20-Hf** besteht kein Unterschied.

2.2.10 Reaktion des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (**20-Hf**) mit *t*-Butylisonitril zum Alkinkomplex **21**

Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete starke Komplexierung des Alkins kann durch Insertionsreaktionen in die Metall-Kohlenstoff-Bindung veranschaulicht werden. Das

Vorliegen einer echten Hf-C- σ -Bindung lässt vermuten, dass Substrate wie Isonitrile und Kohlendioxid in diese insertieren könnten.

Der Alkinkomplex **20-Hf** reagiert bei Raumtemperatur in Toluol mit *t*-Butylisonitril unter Ausbildung von Komplex **21** (Gleichung 14). Dabei erfolgt überraschenderweise auch in diesem Fall keine Insertion unter Ringerweiterung, sondern lediglich eine Koordinierung des Isonitrils an das Hafniumzentrum. Aus dem 16-Elektronen-Ausgangskomplex wird dabei durch die Wechselwirkung des Metalls mit dem freien Elektronenpaar des terminalen Kohlenstoffs des Isonitrils ein 18-Elektronen-Komplex. Solche Komplexierungen wurden kürzlich auch für die Zirconium-Alkinkomplexe $Cp_2Zr(\eta^1\text{-CN-}t\text{-Bu})(\eta^2\text{-Me}_3SiC_2SiMe_3)$ (**11-Zr**) und $Me_2Si(\eta^5\text{-C}_5H_4)_2Zr(\eta^1\text{-CN-}t\text{-Bu})(\eta^2\text{-Me}_3SiC_2SiMe_3)$ (**12**) beobachtet.³¹



Gleichung 14.

Verbindung **21** kristallisiert als luftbeständiger gelber Feststoff (58 % Ausbeute). Abbildung 11 zeigt die Molekülstruktur des Metallocen-Alkinkomplexes **21**. Obwohl große Bereiche der Struktur stark fehlgeordnet sind, konnte das bereits früher beobachtete Strukturprinzip eines Zusatzligand-stabilisierten Metallocen-Alkinkomplexes bestätigt werden. Die Koordinierung des Isonitrils an das Metall erfolgt an der sterisch weniger stark beanspruchten Seite. Diese Beobachtung wird später auch bei der Reaktion von Komplex **20-Hf** mit Wasser näher diskutiert.

Die Auswirkungen der Koordinierung des Isonitrils an das Metall sind an den NMR- und IR-spektroskopischen Daten zu erkennen. Die ^{13}C -NMR-Signale befinden sich verglichen mit denen des Alkinkomplexes **20-Hf** zu hohem Feld verschoben bei 172.1 ($CSiMe_3$) und 195.4 ppm (CPh). Die C-C-Streckschwingung für das komplexierte Alkin bei 1604 cm^{-1} weist ebenfalls auf eine leichte Erhöhung der Bindungsordnung hin. Die Bande für die C-N-Schwingung im Isonitril befindet sich bei 2124 cm^{-1} und liegt im selben Bereich wie zuvor auch für die entsprechenden Zirconiumverbindungen beobachtet (**11-Zr**: 2124, **12**: 2116 cm^{-1}).³¹

Dieser Befund zeigt – zusammen mit dem bereits beschriebenen Reaktionsverhalten für Komplex **11-Hf** – dass die Insertion in die Hf-C-Bindung von Hafnocen-Alkinkomplexen ähnlich wie schon bei den Zirconocen-Alkinkomplexen **11-Zr** und **12** nicht abläuft. Trotz der vergleichsweise starken Komplexierung des Alkins an das Metall, was zu M-C- σ -Bindungen im Sinne eines Metallacyclopropens führt, sind *end-on*-Koordinierungen von Isonitrilen an das Metallzentrum bevorzugt.

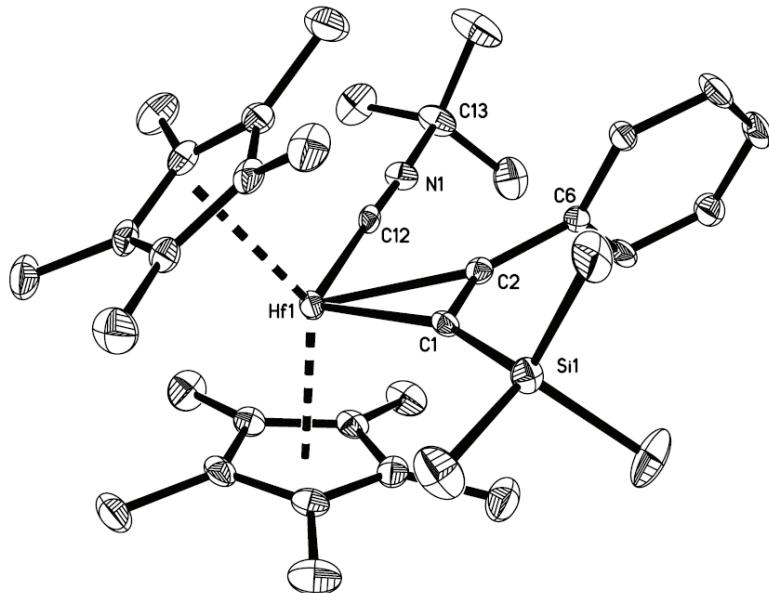


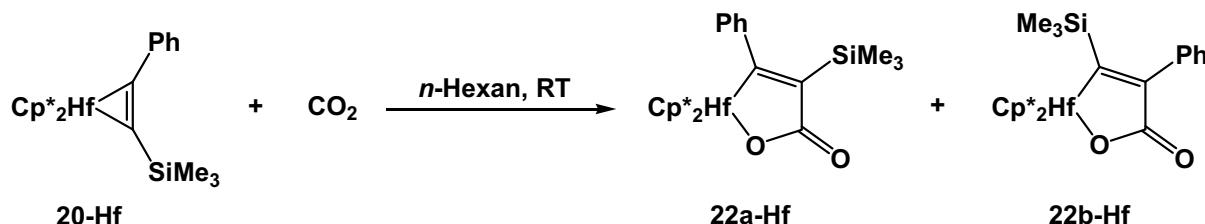
Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **21** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Bereiche des Moleküls sind nur in einer Orientierung abgebildet.

Führt man diese Umsetzungen mit Isonitrilen mit Titanocen-Alkinkomplexen durch, so erfolgt in allen Fällen eine Eliminierung des Alkins unter Ausbildung tiefblau gefärbter Komplexe, die zum Teil auf Grund ihres Paramagnetismus nicht näher untersucht werden konnten. Dennoch zeigt sich in diesem Fall ein klarer Trend in der Reaktivität: Während Titanverbindungen eher zur Dissoziation des Alkins neigen, reagieren Zirconium- und Hafniumkomplexe ähnlich, nämlich unter Assoziation eines Substrats.

2.2.11 Umsetzung des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (**20-Hf**) mit Kohlendioxid zum Hafnafuranon **22-Hf**

Bei der Reaktion von **20-Hf** mit Kohlendioxid erfolgt in ähnlicher Weise wie schon für Verbindung **18-Hf** beschrieben die Kupplung des Substrates mit dem koordinierten Alkin unter Ausbildung des substituierten Hafnafuranons **22-Hf** (Gleichung 15). Dabei entsteht

bedingt durch die beiden Möglichkeiten der Insertion des Kohlendioxid ein Gemisch zweier Isomere, die sich durch die Anordnung der Alkin-Substituenten unterscheiden (**22a-Hf**: α -Ph, **22b-Hf**: β -Ph; in Lösung Verhältnis 1:2).



Gleichung 15.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den bereits bekannten entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen, so fällt auf, dass der Einfluss des sterisch anspruchsvollen Cp^{*}-Liganden auf die Regioselektivität der Kohlendioxid-Insertion vom Titan über Zirconium hin zum Hafnium weniger stark ins Gewicht fällt. Während bei der Reaktion von Cp^{*}₂Ti(η^2 -PhC₂SiMe₃) (**20-Ti**) mit Kohlendioxid auf Grund der Wechselwirkung der Methylgruppen der SiMe₃-Gruppe mit denen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden der SiMe₃-Substituent in die β -Position gedrängt wird⁵⁵, entsteht bei der Reaktion der analogen Zirconiumverbindung **20-Zr** ein äquimolares Gemisch der beiden regiosomeren Zirconafuranone mit SiMe₃-Gruppen in α - bzw. in β -Position zum Metall.⁵⁶

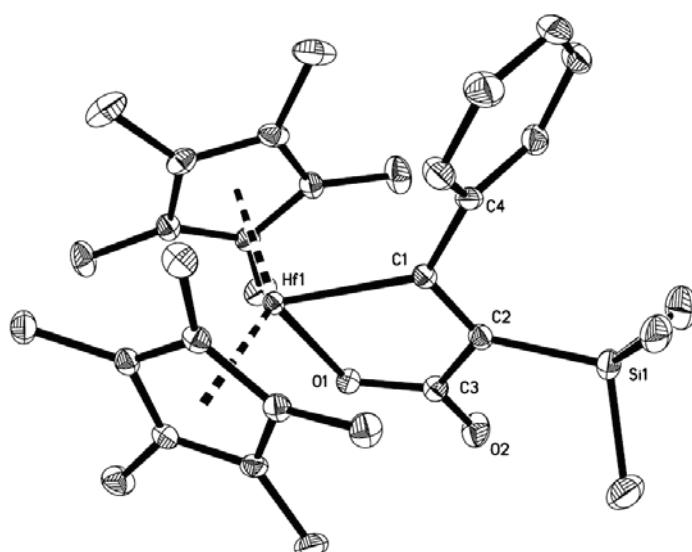
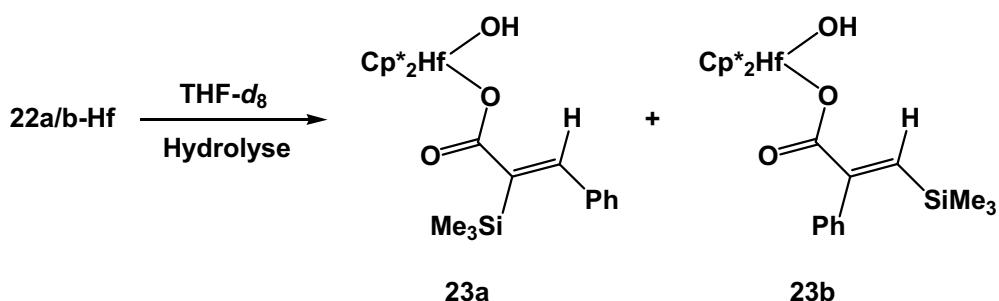


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22a-Hf** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Reaktionslösung erhalten. Die Molekülstruktur von **22a-Hf** konnte auf diesem Weg bestätigt werden und ist in Abbildung 12 dargestellt. Im Hafnafuranon-Ring besitzt die Bindung C1-C2 (1.363(3) Å) Doppelbindungscharakter.

Die NMR-Spektren des Gemisches aus **22a/b-Hf** weisen große Ähnlichkeit zu denen der analogen Zirconiumverbindungen **22a/b-Zr** auf. Auffällig ist die eingeschränkte Rotation der SiMe₃-Gruppe in **22b-Hf**, welche durch temperaturabhängige ¹H- und ¹³C-NMR-Signale zu Tage tritt. Selbst bei Raumtemperatur tritt eine Linienverbreiterung auf. Bei Temperaturen unterhalb von -33 °C werden zwei Signale mit der Intensität 1:2 für die drei SiMe₃-Methylgruppen detektiert. Der sterisch anspruchsvolle SiMe₃-Substituent in α -Position ist zwischen den sperrigen Cp*-Liganden blockiert; aus diesem Grund kann er nicht frei rotieren und ist „eingeklemmt“ mit einer Methylgruppe, die in die Ebene des Metallacyclus zeigt.



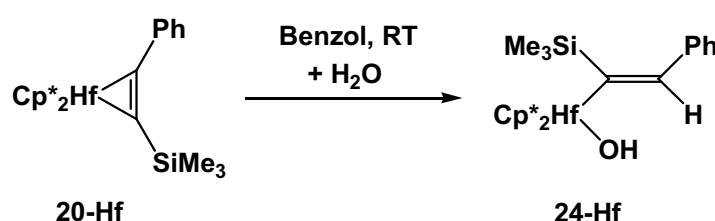
Gleichung 16.

Die Komplexe **22a/b-Hf** unterliegen der Hydrolyse und wandeln sich langsam in die Hafnocen-Carboxylate $\text{Cp}_2^*\text{Hf(OH)OC(=O)-CSiMe}_3=\text{CHPh}$ (**23a**) und $\text{Cp}_2^*\text{Hf(OH)OC(=O)-CPh=CHSiMe}_3$ (**23b**) um (Gleichung 16.). Auf eine Isolierung dieser Verbindungen wurde verzichtet; die Charakterisierung erfolgte in der Reaktionsmischung durch NMR-spektroskopische Untersuchungen. Das in diesem Abschnitt beschriebene Verhalten der Insertion von Kohlendioxid in Komplex **20-Hf** sowie der Hydrolyse der Insertionsprodukte **22a/b-Hf** entspricht weitgehend dem der entsprechenden Zirconiumverbindungen.

2.2.12 Reaktion des Alkinkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (**20-Hf**) mit Wasser zu **24-Hf** und Vergleich mit den analogen Titan- und Zirconiumverbindungen **24-Ti** und **24-Zr**

Um zu untersuchen, welche der Hf-C-Bindungen die reaktivere ist, eignen sich auch Umsetzungen mit Wasser. Solche einfachen Reaktionen wurden auch schon früher genutzt, um die Einflüsse verschiedener Liganden sowie der Substituenten am Alkin zu untersuchen.^{50,55,57} Die dabei gewonnenen Kenntnisse trugen maßgeblich zum Verständnis der Reaktivität der Metallocen-Alkinkomplexe bei.

Reagiert der Alkinkomplex **20-Hf** mit einem Äquivalent Wasser, so bildet sich das einkernige Decamethylhafnocen- σ -alkenylhydroxid **24-Hf** (Gleichung 17). Die Verbindung fällt in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 71 % an; die Molekülstruktur ist in Abbildung 13 dargestellt.



Gleichung 17.

Anders als in verwandten Titan- und Zirconiumkomplexen zeigt Verbindung **24-Hf** keine β -agostische Wechselwirkung vom Wasserstoffatom zum Metall. Der C1-C2-Abstand von 1.355(5) Å liegt im Bereich einer Doppelbindung; diese Aussage wird auch durch die durch IR-spektroskopische Messungen erhaltene Wellenzahl von $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1593 \text{ cm}^{-1}$ belegt.

Ähnlich wie in Verbindung **21** erfolgt offensichtlich auch in diesem Fall die Koordinierung des Wassers zunächst an der Ph-substituierten, besser zugänglichen Seite des Alkinkomplexes. Anschließend erfolgt die Ringöffnung durch Protolyse in dieser Position und die Ausbildung von Komplex **24-Hf**.

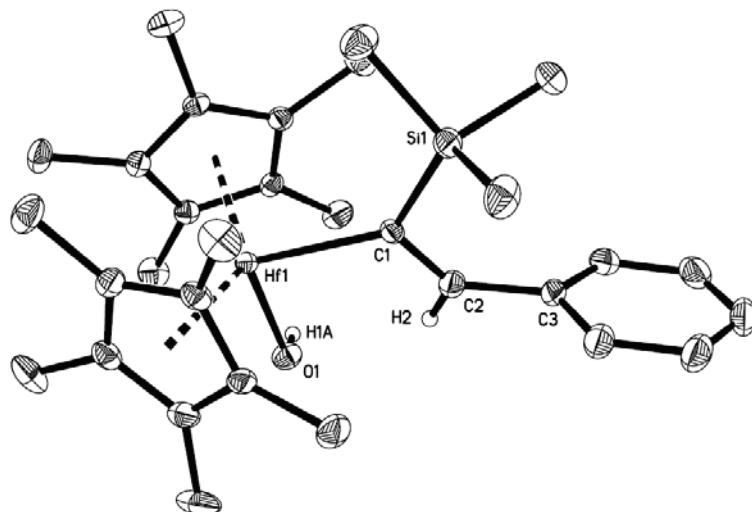
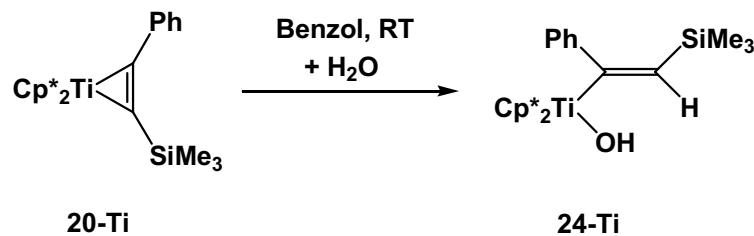


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 24-Hf im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome (außer H1A und H2) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei charakteristische Signale für die OH-Gruppe bei 4.25 ppm sowie für das Wasserstoffatom in β -Position bei 8.40 ppm. Verglichen mit dem analogen, ebenfalls in dieser Arbeit beschriebenen Komplex $\{\text{Cp}_2\text{Hf}[-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}(\text{SiMe}_3)]\}_2\text{O}$ (**13-Hf**) befindet sich dieser Wert in einem ähnlichen Bereich – dennoch liegt auf Grund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Alkin eine leichte Verschiebung zu tiefem Feld vor.

Die zu Vergleichszwecken ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit dargestellte analoge Titanverbindung **24-Ti** weist erwartungsgemäß Parallelen zum Hafniumkomplex **24-Hf** auf. Durch Reaktion des Alkinkomplexes⁵² mit einem Äquivalent Wasser erfolgt auch in diesem Fall eine Ringöffnung am Metallacyclopren unter Ausbildung eines σ -Alkenylkomplexes (Gleichung 18). Dennoch besteht ein augenfälliger Unterschied in der Art und Weise der Ringöffnung: Während bei der oben beschriebenen Hafniumverbindung die Reaktion an der M-C(Ph)-Bindung abläuft, geht die Ringöffnung im Falle von **24-Ti** an der M-C(SiMe₃)-Bindung vonstatten. Wahrscheinlich erfolgt die Koordinierung des Wassers auch in diesem Fall an der Ph-substituierten Seite der Ausgangsverbindung. Die anschließende Ringöffnung findet dann jedoch an der anderen, SiMe₃-substituierten Seite statt. Diese Beobachtung kann mit dem Platzanspruch der SiMe₃-Gruppe erklärt werden: Diese rückt für das kleine Titan näher an das ohnehin schon sterisch anspruchsvolle Metallocenfragment und zwingt die relativ große SiMe₃-Gruppe in β -Position. Liegen zwei

SiMe₃-Substituenten im Alkin vor, so erfolgt sogar eine vollständige Eliminierung des Alkins unter Ausbildung des Dihydroxy-Komplexes Cp*₂Ti(OH)₂.⁵⁰



Gleichung 18.

Verbindung **24-Ti** wird nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan in Form gelber Prismen (53 % Ausbeute), die bei 124-126 °C unter Zersetzung schmelzen, erhalten.

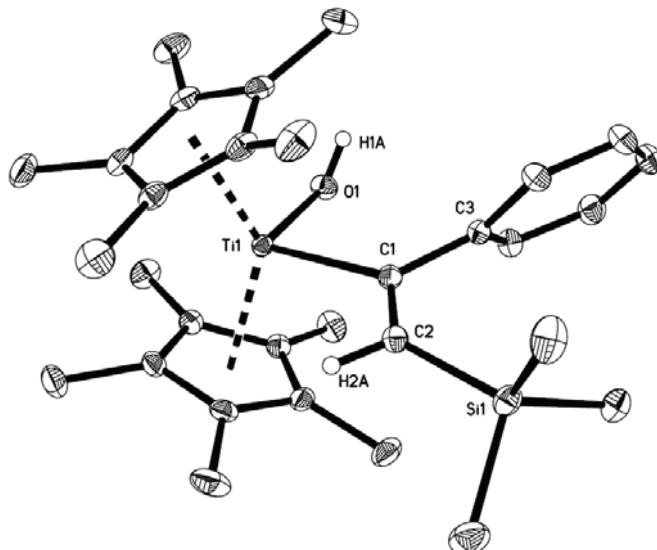
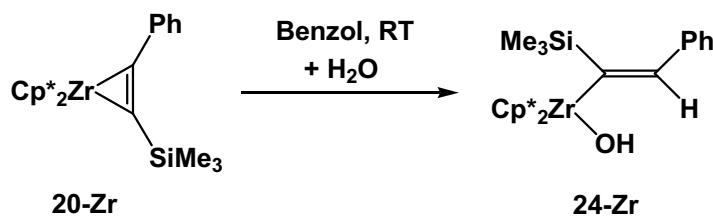


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **24-Ti** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome (außer H1A und H2A) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Abbildung 14 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **24-Ti** im Kristall. Die kristallographischen Daten weisen auch in diesem Fall auf das Vorliegen einer Doppelbindung zwischen C1 und C2 hin (C1-C2 1.347(2) Å). Das Proton der OH-Gruppe tritt im ¹H-NMR bei 7.98 ppm in Resonanz; das Signal für das Wasserstoffatom in β-Position liegt bei 4.72 ppm.

Im Gegensatz zur Titanverbindung **24-Ti** entsteht die Zirconiumverbindung **24-Zr** in analoger Weise wie **24-Hf** durch Ringöffnung an der M-C(Ph)-Bindung (Gleichung 19). Dabei erfolgt

wie oben beschrieben die Ausbildung eines Decamethylzirconocen- σ -alkenylhydroxids in einer Ausbeute von 67 %. Verbindung **24-Zr** kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 173 °C schmelzen. Die Existenz von **24-Zr** konnte sowohl mit Hilfe der Elementaranalyse als auch durch Massenspektroskopie und NMR-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen werden.



Gleichung 19.

Die ^1H -NMR-Signale für die OH-Gruppe sowie für das Wasserstoffatom der Alkenyl-Einheit liegen bei 4.58 bzw. 8.40 ppm. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristische OH-Bande bei 3676 cm $^{-1}$.

Tabelle 6: NMR-Parameter zur Bestimmung der Regioselektivität der Protonierung des am Metallzentrum koordinierten Phenyl(trimethylsilyl)acetylenes.

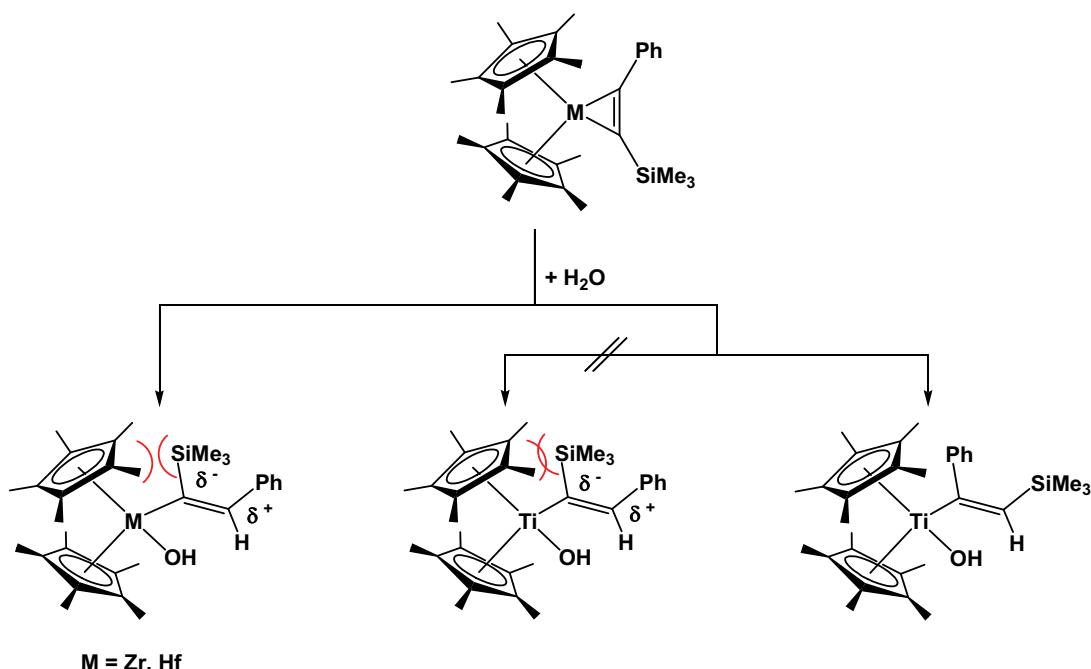
Verbindung	^1H $\delta(\text{=CH})/$ ppm	$=\text{CH}$ $^1J(\text{C},\text{H})/$ Hz	^1H $\delta(\text{OH})/$ ppm	^{13}C $\delta(\text{SiMe}_3)/$ ppm	$J(\text{Si},\text{H}_{\text{vinyl}})/$ Hz
24-Ti	4.72	131	7.98	1.1	6.0 (2J)
24-Zr	8.40	153	4.58	7.3	22 (3J)
24-Hf	8.40	155	4.25	7.7	22 (3J)
Cp ₂ Ti(OMe)- C(Ph)=CH(SiMe ₃) ^{57b}	5.51	134	-	0.7	6.4 (2J)

Der Komplex **24-Zr** weist im Vergleich zur analogen Hafniumverbindung **24-Hf** keine signifikanten Unterschiede auf. Sowohl die NMR- als auch die IR-Spektren sind annähernd gleich. Dennoch unterscheiden sich beide Verbindungen eindeutig von der entsprechenden Titanverbindung **24-Ti**: Wie beschrieben, erfolgt die Hydrolyse für diesen Fall durch Spaltung der M-C(SiMe₃)-Bindung. Dieser signifikante Unterschied wird unter anderem bei Betrachtung der chemischen Verschiebung der SiMe₃-Kohlenstoffatome deutlich: Für **24-Zr** und **24-Hf** treten diese auf Grund der Nachbarschaft zum Metall tieffeldverschoben bei 7.3

bzw. 7.7 ppm in Resonanz, das Signal für die Titanverbindung **24-Ti** liegt dagegen bei 1.1 ppm. Am besten ist die Position der SiMe₃-Gruppe jedoch an den Kopplungskonstanten zwischen dem vinylischen Wasserstoffatom und dem Siliciumatom zu erkennen: diese ist groß für **24-Zr** und **24-Hf** (je $^3J = 22.0$ Hz) und klein für **24-Ti** ($^2J = 6.0$ Hz) (Tabelle 6).

Versuch der Erklärung des Reaktionsverhaltens

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich bezüglich der in diesem Kapitel vorgestellten Insertionen und Ringöffnungen an Alkinkomplexen des Typs Cp*₂M(η^2 -PhC₂SiMe₃) große Unterschiede zwischen der Titanverbindung einerseits und ihren Zirconium- und Hafniumanaloga andererseits ergeben. Dahingegen verhalten sich die verwandten Zirconium- und Hafniumverbindungen praktisch gleich, was gut an den spektroskopischen Daten sowohl der Ausgangsstoffe **20-M**, als auch der Reaktionsprodukte **22-M**, **23-M** und **24-M** zu erkennen ist. Anders als z. B. in den Kapiteln 2.1 und 2.2.7 beschrieben führen also die geringen Unterschiede in diesem Fall nicht zu einem signifikant anderen Reaktionsverhalten. Diese Beobachtung des deutlichen Unterschieds Titan – Zirconium/Hafnium kann auf verschiedene Weisen interpretiert werden. Ausschlaggebend scheint der elektronische Effekt der SiMe₃-Gruppe, die in den Verbindungen **24-M** durch Elektronenschub die partiell negative Ladung am metallierten α -Kohlenstoffatom der σ -Alkenyleinheit zu stabilisieren vermag (Schema 12).⁵⁸



Schema 12: Regioselektivität bei der Bildung der Verbindungen **24-M**.

Unterstützt wird dieser Erklärungsversuch durch den Vergleich von *rac*-(ebthi)Ti(η^2 -PhC₂SiMe₃) und *meso*-(ebthi)Ti(η^2 -PhC₂SiMe₃) bei der Reaktion mit Kohlendioxid. Während im ersten Fall sterische Gegebenheiten zu einer Insertion in die M-C(SiMe₃)-Bindung führen erfolgt für den zweiten Fall der Einschub in die M-C(Ph)-Bindung.⁵⁵

Für **24-Zr** und **24-Hf** beobachtet man genau diesen Effekt; die isolierten Verbindungen weisen SiMe₃-Gruppen in α -Position auf. Dahingegen wird in **24-Ti** die SiMe₃-Gruppe in β -Position gedrängt, was an der Überlagerung des elektronischen Effekts durch sterische Einflüsse liegt. Das kleine, kompakte Decamethyltitanocen-Fragment verhindert die Ringöffnung am C(Ph) – stattdessen erfolgt der Angriff des Protons am C(SiMe₃) wodurch sich der sterisch weniger stark beanspruchte Komplex **24-Ti** mit SiMe₃-Gruppe in β -Position bildet.

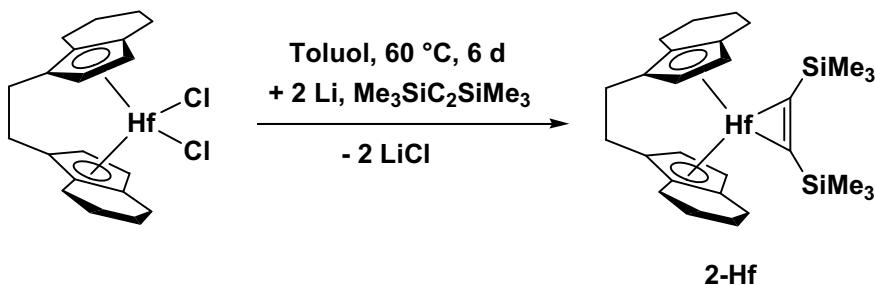
Darüber hinaus wäre für Reaktionen an unsymmetrisch substituierten Titanocen-Alkinkomplexen auch ein Mechanismus unter Beteiligung eines zweiten Metallzentrums bzw. eines freien Metallocens denkbar. Hinweise dafür liegen vor; so konnte z. B. bei der Insertion von Kohlendioxid in den Alkinkomplex Cp₂Ti(η^2 -PhC₂SiMe₃) ein dinuklearer Komplex bestehend aus einem β -SiMe₃-substituierten Titanafuranon mit einem koordinierten Titanocen isoliert werden.^{57b}

Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Punkt könnte sein, dass in vielen Fällen das Wechselspiel aus Kinetik und Thermodynamik eine wichtige Rolle spielt. Womöglich sind einige der isolierten Verbindungen lediglich kinetisch bedingt und würden sich bei weiterem Vorliegen in Lösung in die thermodynamisch stabilen Produkte umwandeln. Wenn diese allerdings wegen ihrer begrenzten Löslichkeit anfallen, findet dieser Prozess nicht statt. Da jedoch in vielen Fällen die Isolierung der Komplexe im Vordergrund stand, ist dieser Punkt rein spekulativ und soll hier nur am Rande erwähnt werden.

2.2.13 Darstellung des *ansa*-verbrückten Hafnocen-Alkinkomplexes

rac-(ebthi)Hf(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2-Hf**)

Reduziert man das *ansa*-verbrückte Dichlorid *rac*-(ebthi)HfCl₂ mit Lithium in Toluol in Gegenwart äquimolarer Mengen Bis(trimethylsilyl)acetylen, so gelangt man zum Alkinkomplex *rac*-(ebthi)Hf(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2-Hf**) (Gleichung 20).



Gleichung 20.

Verbindung **2-Hf** kristallisiert aus THF in Form blaugrüner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Prismen (65 % Ausbeute), die bei 101-103 °C unter Zersetzung schmelzen. Im koordinierenden Lösungsmittel THF erfolgt auch nach längerer Zeit erstaunlicherweise keine Umwandlung in eine andere Spezies unter Koordinierung des Sauerstoffs oder etwa sogar unter Ringöffnung des THF. Für die entsprechende Zirconiumverbindung **2-Zr** tritt nach längerer Reaktionszeit in THF unter Abspaltung des Alkins die Ringöffnung zum 1-Oxa-2-zirconacyclohexan *rac*-(ebthi)Zr[-O(CH₂)₄-] ein (siehe Kapitel 1).

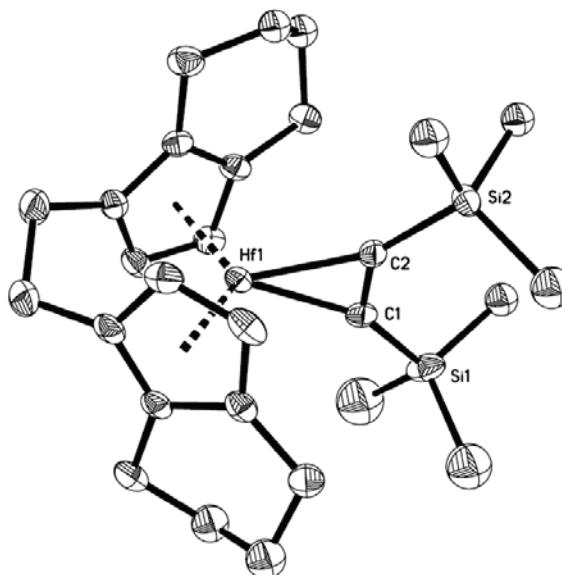


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der asymmetrischen Einheit von **2-Hf** (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Bereiche sind nur in einer Orientierung abgebildet.

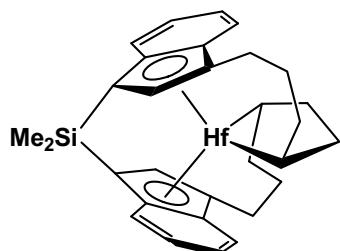
Die Röntgenkristallstrukturanalyse belegt die Struktur des verbrückten Hafnocen-Alkinkomplexes **2-Hf** (Abbildung 15). Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit liegen

stark fehlgeordnet vor; auf eine detaillierte Diskussion der Bindungsparameter wird daher verzichtet. Die Molekülstruktur zeigt die nahezu symmetrische *cis*-Konformation des komplexierten Alkins am Metallzentrum.

Ähnlich wie bei den bereits in dieser Arbeit beschriebenen Hafnocen-Alkinkomplexen liegt auch in **2-Hf** eine starke Komplexierung der Dreifachbindung des Alkins an das Hafniumzentrum vor. Vor allem die starke Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale des Alkins bei 281.2 ppm und die langwellig verschobene Wellenzahl der C-C-Streckschwingung im Alkin von 1439 cm^{-1} weisen darauf hin. Verglichen mit den bereits beschriebenen Titan- und Zirconiumverbindungen **2-Ti** und **2-Zr**¹⁹ ist darüber hinaus bezüglich der Stärke der Alkinkomplexierung auch in diesem Fall ein klarer Trend zu erkennen: Je stärker die Wechselwirkung des Metalls mit der Dreifachbindung, umso stärker tieffeldverschoben liegen die entsprechenden ^{13}C -NMR-Signale und umso stärker langwellig verschoben liegt die Bande der komplexierten Dreifachbindung (**2-Ti**: ^{13}C -NMR: 244.5 ppm, IR: 1594 cm^{-1} ; **2-Zr**: ^{13}C -NMR: 259.7 ppm, IR: 1534 cm^{-1}).

2.2.14 Reaktion von *rac*-(ebthi)Hf(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2-Hf**) mit Ethylen bzw. Styrol zu den Hafnacyclopantanen **25-Hf** bzw. **26-Hf**

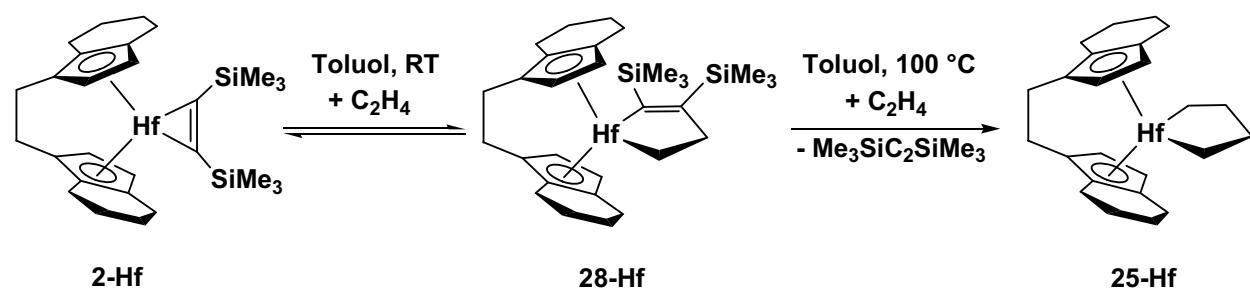
Bei der Reaktion von Metallocen-Alkinkomplexen mit Olefinen entstehen bei Verwendung geeigneter Cp-Liganden Metallacyclopentane. Dabei kommt es zur Kupplung der Olefinmoleküle unter Freisetzung des Platzhalterliganden. So erfolgte in unserem Arbeitskreis die Darstellung der Zirconacyclopentane *rac*-(ebthi)Zr(C₄H₈) (**25-Zr**), *rac*-(ebthi)Zr[CH(Ph)CH₂CH(Ph)CH₂] (**26-Zr**) und Cp₂Zr(C₄H₈).⁵⁹ Darüber hinaus gelang die Kupplung von Norbornadienen am Zirconocen-Fragment zu höher substituierten Zirconacyclopantanen.⁶⁰ Die bislang einzige entsprechende strukturell charakterisierte Hafniumverbindung (**27**) wurde von G. Erker und Mitarbeitern durch intramolekulare Kupplung zweier terminaler Olefinreste am Metallocenrumpf dargestellt und ist in Abbildung 16 gezeigt.⁶¹



27

Abbildung 16: Von G. Erker *et al.* dargestelltes Hafnacyclopentan.

Der Hafnocen-Alkinkomplex **2-Hf** reagiert bei Raumtemperatur mit Ethylen unter Ausbildung des gelbgrünen 1-Hafnacyclopent-2-ens **28-Hf** (Gleichung 21). Dabei erfolgt die Insertion eines Ethylen-Moleküls in die Hf-C-Bindung des dreigliedrigen Rings. Der Komplex ist in Toluol über mehrere Tage stabil, kann jedoch leider nicht isoliert werden. Ursache dafür ist das Gleichgewicht mit dem Alkinkomplex **2-Hf**, der sich im Laufe der Aufarbeitung beim Entfernen der Ethylenatmosphäre wieder zurückbildet.



Das Vorhandensein eines insertierten Alkins wird an den ^{13}C -NMR-Signalen bei 174.3 ppm für C8 und 222.4 ppm für C-10 deutlich.

Aus dieser Verbindung wird unter Ethylen-Atmosphäre bei 100 °C das Alkin eliminiert und es bildet sich das Hafnacyclopentan **25-Hf**. Der Komplex kristallisiert aus *n*-Hexan in guter Ausbeute von 70 % als gelbe Prismen, die ab 106 °C unter Zersetzung schmelzen und für einige Minuten ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden können.

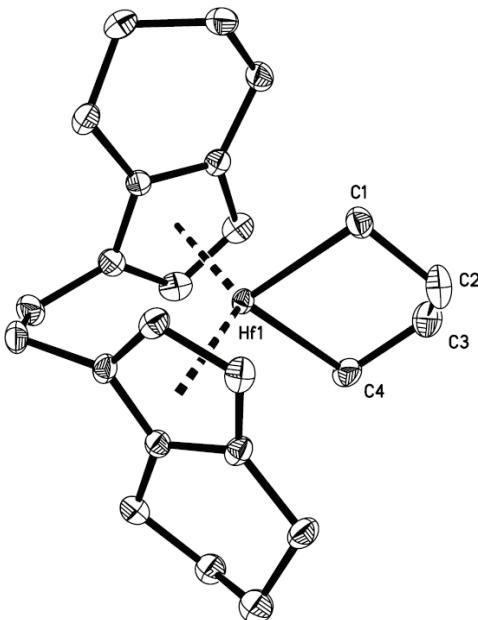


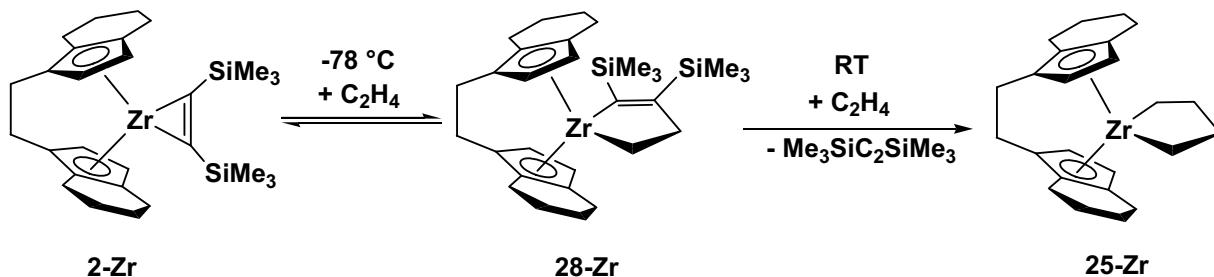
Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **25-Hf** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Bereiche sind nur in einer Orientierung abgebildet.

¹H-NMR-Untersuchungen ergeben Signale für die Cp-Protonen bei 4.79 und 6.20 ppm. Ähnliche Werte wurden auch schon früher für die analoge Zirconiumverbindung **25-Zr** gefunden (4.92 und 6.32 ppm).⁵⁹ Die direkt an das Hafniumzentrum gebundenen Kohlenstoffatome weisen die charakteristische Tieffeldverschiebung auf und sind dementsprechend im Bereich um 50 ppm zu finden.

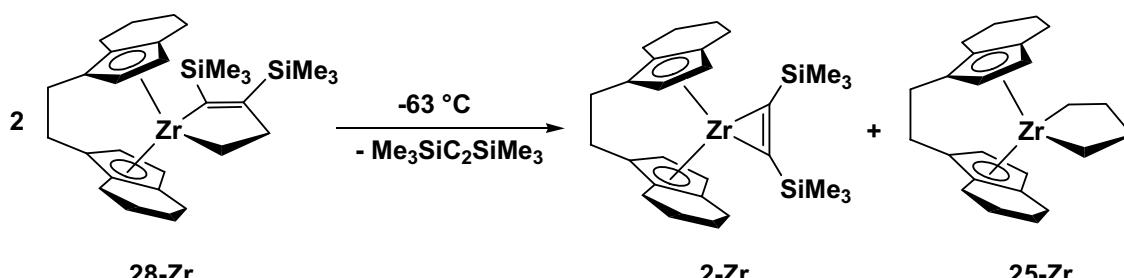
Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 17 dargestellt. Die charakteristischen strukturellen Daten für den Hafnacyclus ($C\beta-C\beta'$ 1.493(5) Å, Hf–Ca 2.258(3) und 2.256(3) Å, Ca-Hf-Ca 84.58(11) $^\circ$) sind ähnlich denen für das von G. Erker beschriebene Hafnacyclopentan **27** ($C\beta-C\beta'$ 1.511(8) Å, Hf–Ca 2.258(5) und 2.282(5) Å, Ca-Hf-Ca 86.2(2) $^\circ$).⁶¹ Verglichen mit dem isostrukturellen Komplex **25-Zr** ($C\beta-C\beta'$ 1.451(9) Å, Zr–Ca 2.289(4) und 2.307(4) Å, Ca-Hf-Ca 84.0(2) $^\circ$) befinden sich die Daten in dem gleichen Bereich wie die schon zuvor für andere strukturell charakterisierte Metallacyclopentane gefundenen. Einziger augenfälliger Unterschied ist der auf Grund einer nicht auflösbaren Fehlordnung im Fünfring des Zirconiumkomplexes **25-Zr** stark verkürzte Bindungsabstand $C\beta-C\beta'$.

Die gefundene Reaktion des Alkinkomplexes **2-Hf** mit Ethylen ist eines der wenigen Beispiele, in denen das Bis(trimethylsilyl)acetylen durch ein Substrat aus der

Koordinationssphäre des Hafniums gedrängt wird und schließlich substituiert wird. Darüber hinaus ist die Bildung von Metallacyclopentanen aus Alkinkomplexen eher ungewöhnlich. Häufiger ist die Substitution von am Metallfragment koordinierten Olefinen durch Alkine unter Ausbildung von Metallacyclopentenen, aus denen dann durch reduktive Eliminierung des Olefins der Alkinkomplex gebildet wird.⁶² Dennoch wurde die gleiche Reaktionssequenz auch schon früher ausgehend vom Zirconium-Alkinkomplex **2-Zr** gefunden (Gleichung 22). Entscheidender Unterschied zu Verbindung **2-Hf** ist, dass die Bildung der Zirconacyclopenten-Zwischenstufe **28-Zr** bei tiefen Temperaturen abläuft, bei Raumtemperatur bildet sich sofort das Zirconacyclopantan **25-Zr**. Auch **28-Zr** steht mit dem Alkinkomplex im Gleichgewicht und disproportioniert beim Erwärmen in Abwesenheit von Ethylen (Gleichung 23).⁵⁹



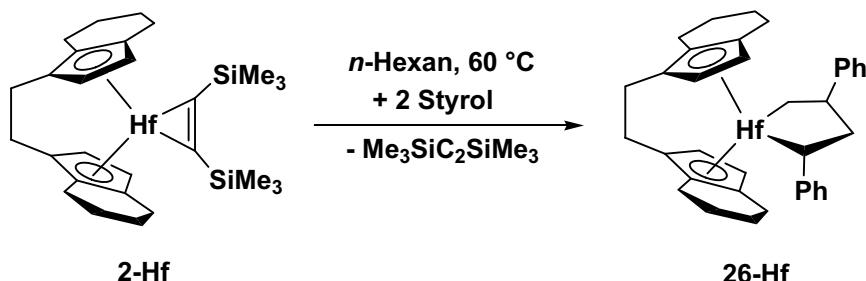
Gleichung 22.



Gleichung 23.

Für beide Fälle erfolgt die Reaktion des Alkinkomplexes mit Ethylen in einem assoziativen Mechanismus. Zuerst erfolgt die Insertion des Substrates und erst im zweiten Schritt tritt die Abspaltung des Alkins ein. Diese Beobachtung steht – vor allem für den Zirconiumkomplex – im Widerspruch zum für Alkinkomplexe beobachteten Verhalten. Diese fungieren in vielen Reaktionen als Metallocengeneratoren, die das Alkin in einem dissoziativen Mechanismus freisetzen.

Bei der Reaktion des Alkinkomplexes **2-Hf** mit Styrol erfolgt die Ausbildung des substituierten Hafnacyclopentans **26-Hf** (Gleichung 24). Die Verbindung kristallisiert in erstaunlicher Weise aus der Reaktionslösung bei 60 °C aus *n*-Hexan in Form gelber Prismen (62 % Ausbeute), die bei 209 °C unter Zersetzung schmelzen.



Gleichung 24.

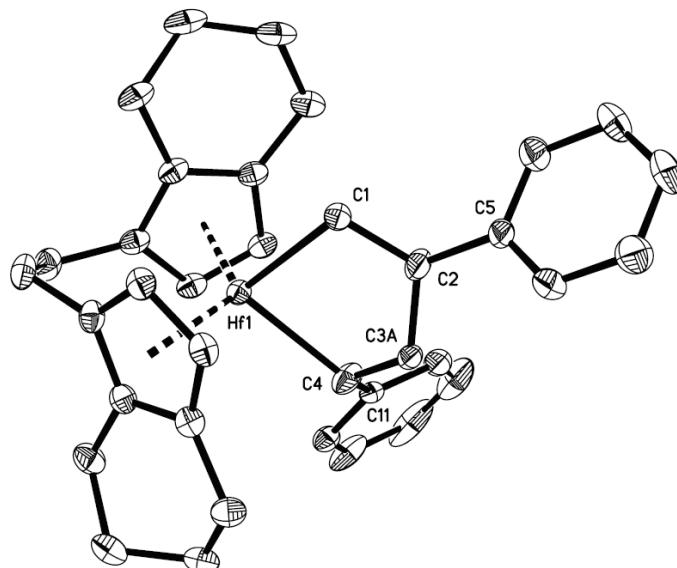


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **26-Hf** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Bereiche sind nur in einer Orientierung abgebildet.

Die Struktur von **26-Hf** konnte durch die Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 dargestellt. Aufgrund der auftretenden Fehlordnung im fünfgliedrigen Ring wird auf die Diskussion der Bindungsparameter verzichtet. Die Phenylringe befinden sich in den aus elektronischer und sterischer Sicht günstigen α - und β -Positionen. Für ähnliche Zirconiumverbindungen beschrieb E. Negishi die Möglichkeit einer benzyllischen oder agostischen Stabilisierung des Substituenten in α -Position⁶³. Der

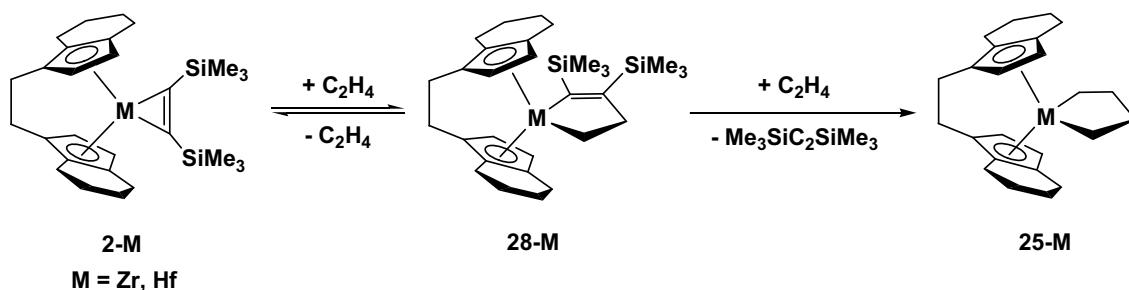
Phenylring am β -C geht sterischer Behinderung durch Wechselwirkung mit dem ebthi-Liganden aus dem Weg.⁶⁴

Löst man Kristalle von **26-Hf**, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurden, für NMR-Untersuchungen erneut auf, so zeigt sich, dass in Lösung zwei Komplexe vorliegen. Durch Cycloreversion erfolgt die Öffnung des fünfgliedrigen Rings und eine Reorientierung der Styrol-Moleküle. Solche Reorientierungen wurden auch schon für Verbindung **26-Zr** beobachtet, auf Grund der Vielzahl der in Lösung vorliegenden Verbindungen konnten die Produkte dieser Umlagerungen nicht charakterisiert werden.

Die in Lösung vorliegenden Komponenten haben offenbar die gleiche Konstitution. Insbesondere die ^{13}C -NMR-Werte sind sehr ähnlich. In beiden Verbindungen findet man einen Metallacyclus mit der Anordnung Hf-CHPh-CH₂-CHPh-CH₂. Es liegt also jeweils eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung des Styrols vor. Der Unterschied besteht wahrscheinlich in der Konfiguration am β -Kohlenstoffatom des Metallacyclus (C2 in der Röntgenkristallstruktur, siehe Abbildung 18, H und Ph vertauscht). Welche der beiden Verbindungen in der Kristallstruktur vorliegt, ist unklar und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

2.2.15 Untersuchung der Reaktion von *rac*-(ebthi)M(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2-M**, M = Zr, Hf) mit Ethylen mittels der UV/Vis-Spektroskopie

In der Organometallchemie ist es immer interessant, Reaktionsgeschwindigkeiten gegeneinander abzuschätzen. Dazu dienen verschiedene spektroskopische Methoden, wobei es wichtig ist, dass die jeweilige Methode schnell genug ist, um im Zeitfenster der ablaufenden Reaktion sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Bildung der Reaktionsprodukte detektieren zu können. Im vorliegenden Fall erfolgt für die Hafniumverbindung **2-Hf** die Reaktion zu **28-Hf** innerhalb von Sekundenbruchteilen. Aus diesem Grund versagt die vergleichsweise langsame NMR-Spektroskopie an dieser Stelle und eignet sich lediglich zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte. Deshalb wurde die UV/Vis-Spektroskopie zur Verfolgung der Reaktion der Alkinkomplexe **2-M** (M = Zr, Hf) mit Ethylen herangezogen.



Der Zirconiumkomplex **2-Zr** reagiert bei Raumtemperatur zur Zwischenstufe **28-Zr** und anschließend in einer Folgeraktion mit Ethylen zum Zirconacyclopentan **25-Zr**. Dieser Reaktionsverlauf wurde bereits früher mit Hilfe der NMR-Spektroskopie aufgeklärt und spiegelt sich in den aufgenommenen UV/Vis-Spektren wider.

Da bei Raumtemperatur das Intermediat **28-Zr** instabil ist, wird eigentlich die Umwandlung von **2-Zr** zu **25-Zr** beobachtet. Ist die Konzentration an Ethylen konstant, sollte wegen der Pseudobedingungen eine Reaktion 1. Ordnung resultieren. Im Falle einer UV/Vis-spektroskopischen Verfolgung wären also isosbestische Punkte zu erwarten. Die Konzentration an Ethylen in Toluol ist durch die Gaslöslichkeit des Ethylens in Toluol determiniert.⁶⁵ Durch Optimierung der Küvetten-Schichtdicke sowie der Konzentration des Zirconocen-Alkinkomplexes **2-Zr** (die Extinktion sollte einen Wert von 1 nicht deutlich überschreiten) lassen sich **2-Zr**/Ethylen-Verhältnisse von etwa 1:10 bis 1:35 realisieren, was etwa den gewünschten Pseudobedingungen entspricht.

In Abbildung 19 sind für das Verhältnis 1:22.5 die Reaktionsspektren dargestellt. Es ist wie zu erwarten ein isosbestischer Punkt zu sehen, die Extinktionsdiagramme* bestätigen die Pseudo-Reaktion 1. Ordnung.⁶⁶ Die Auftragung der Pseudokonstanten gegen die Ethylenkonzentration ist in Abbildung 20 dargestellt. Aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich für 25 °C eine orientierende Geschwindigkeitskonstante von etwa 0.35 s⁻¹.

* Die Extinktionsdiagramme befinden sich im Anhang.

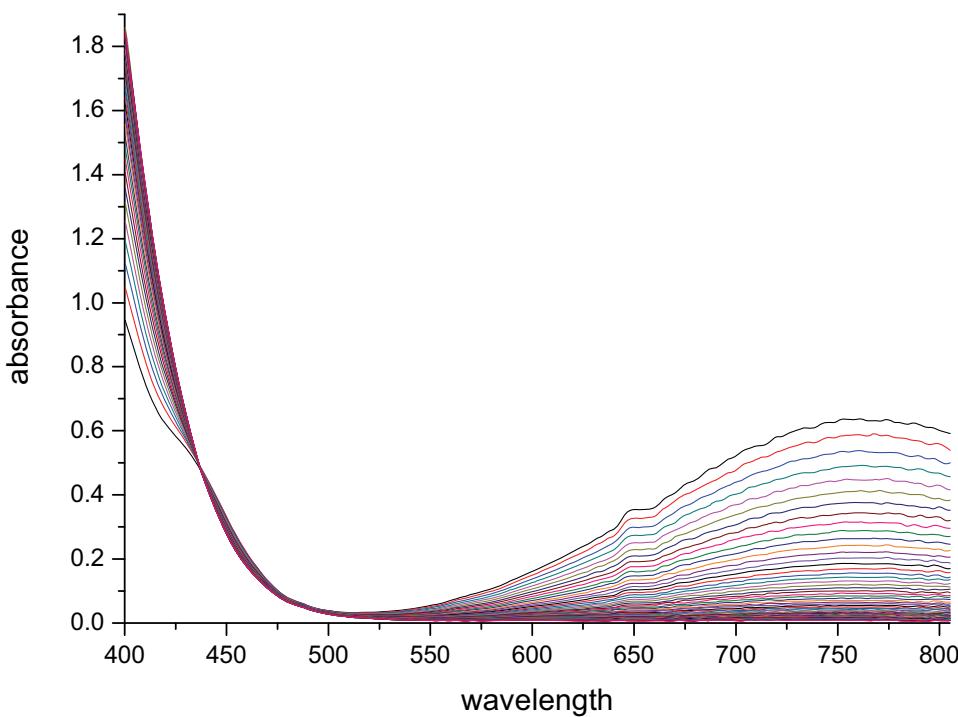


Abbildung 19: Reaktionsspektren für die Umsetzung von 2-Zr mit Ethylen ($0.0051 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 2-Zr, $0.1168 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ethylen; entspricht einem Verhältnis 2-Zr/Ethylen von 1:22.5).

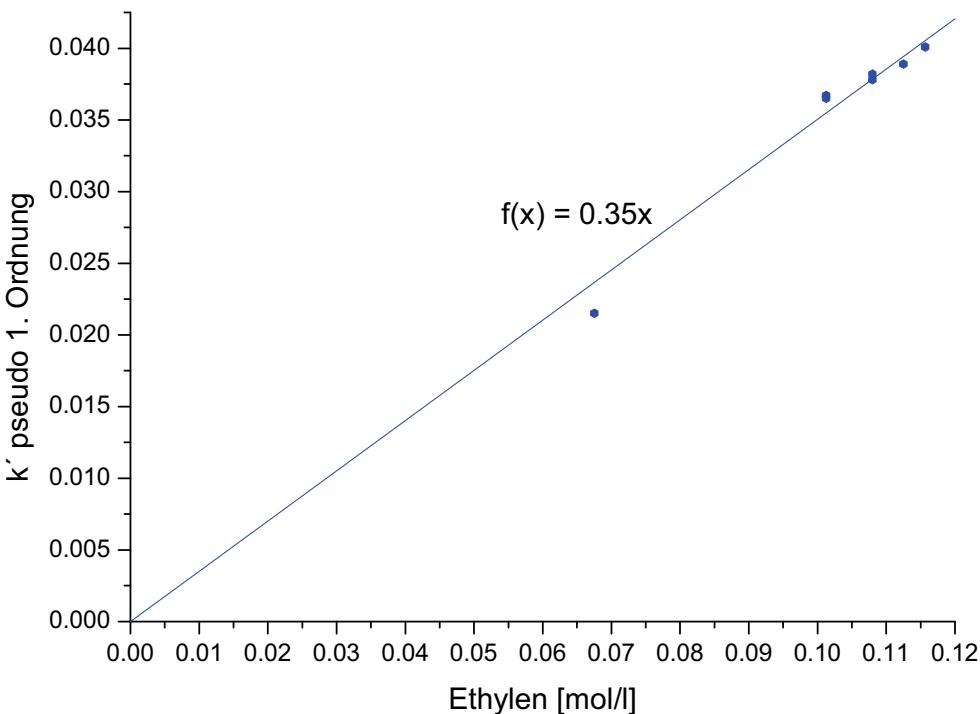


Abbildung 20: Bestimmung der Pseudokonstante für die Umsetzung von 2-Zr mit Ethylen ($0.0051 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 2-Zr, $0.1168 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ethylen; entspricht einem Verhältnis 2-Zr/Ethylen von 1:22.5).

Da die Reaktion von **28-Hf** zu **25-Hf** nicht zu sehen ist, sollte eine einfache Pseudo-1. Ordnung zu erwarten sein, welche durch mindestens einen isosbestischen Punkt charakterisiert ist. Analog zu den Versuchen mit der entsprechenden Zirconiumverbindung wurden Verhältnisse **2-Hf**/Ethylen von 1:10 bis 1:30 realisiert. Die aufgenommenen Spektren sind im Vergleich zu denen der Zirconiumkomplexe ähnlich, jedoch leicht zu niedrigen Wellenlängen verschoben.

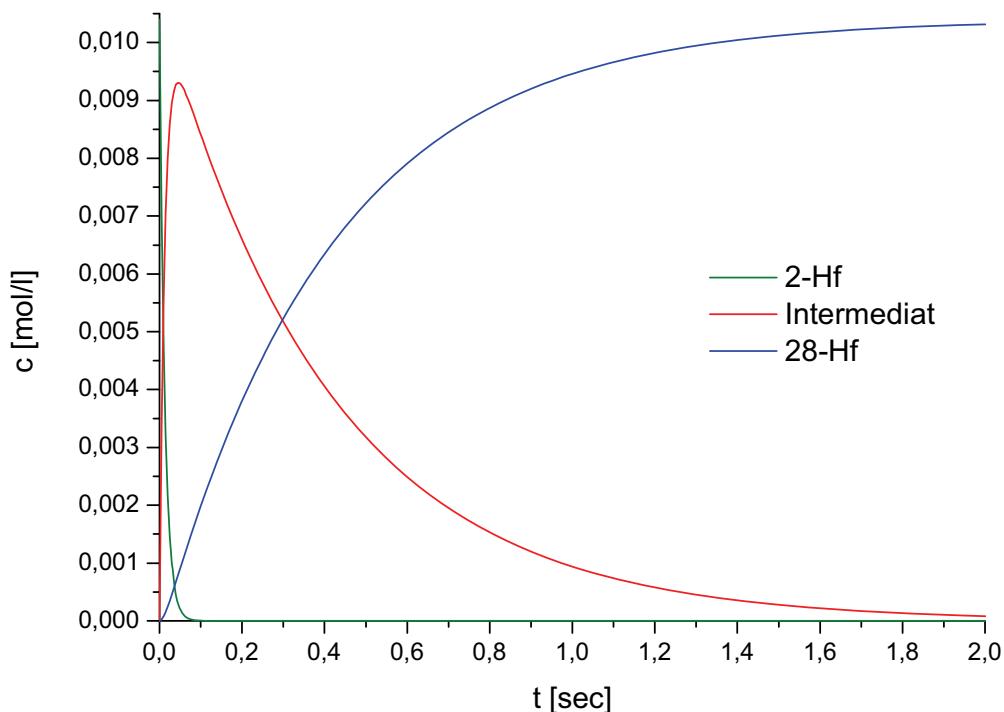


Abbildung 21: Prinzipielles Reaktionsprofil für die Umsetzung von **2-Hf** mit Ethylen.

Es ist kein über die gesamte Reaktionszeit sichtbarer isosbestischer Punkt zu sehen, die zeitliche Abhängigkeit entspricht auch keiner Reaktion erster Ordnung. Vielmehr lassen sich die experimentellen Befunde als eine einfache Folgereaktion beschreiben, deren Geschwindigkeitskonstanten sich jedoch erheblich unterscheiden, dabei ist der erste Schritt extrem schnell (Abbildung 21, $k_1 = 929 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 32 \text{ s}^{-1}$). Offensichtlich wird bei der Reaktion von **2-Hf** zu **28-Hf** ein weiteres Intermediat durchlaufen, das bisher nicht beobachtet werden konnte. Werden die ersten vier bis sechs Spektren nicht in die Auswertung einbezogen, ist für den zweiten Schritt ein isosbestischer Punkt zu beobachten (Abbildung 22). Die Extinktionsdiagramme zeigen den linearen Verlauf und für verschiedene Wellenlängen

resultieren etwa dieselben Geschwindigkeitskonstanten Pseudo-1. Ordnung.* Die Auftragung der mit dem Programm Specfit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die einfache Folgereaktion zeigt nun überraschenderweise, dass beide Konstanten offensichtlich von der Ethylenkonzentration abhängen.

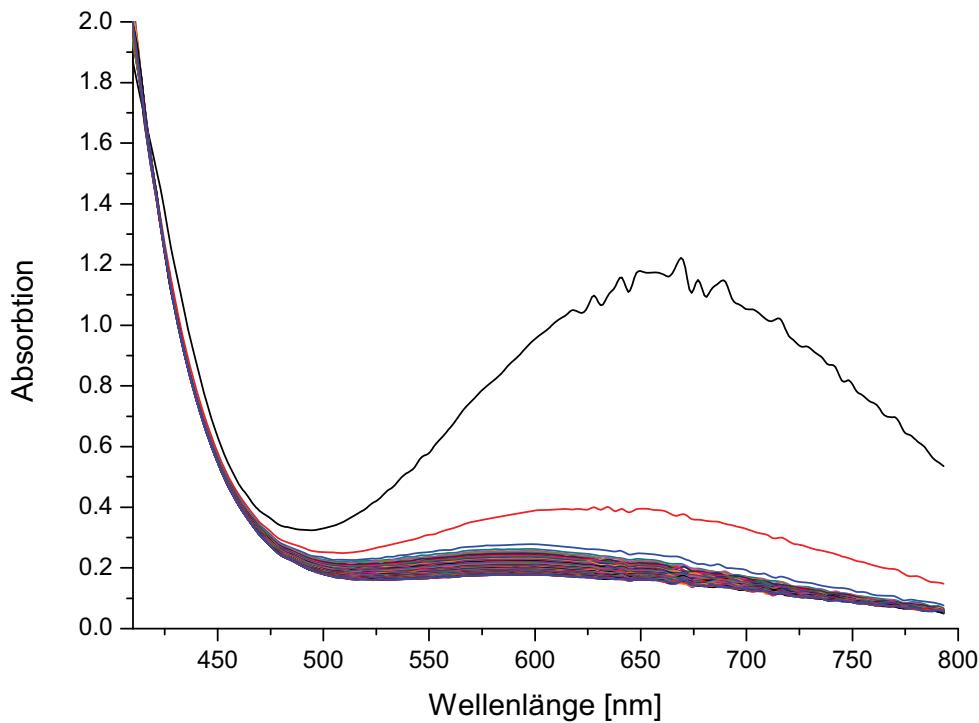


Abbildung 22: Reaktionsspektren für die Umsetzung von **2-Hf** mit Ethylen (0.0104 mol·L⁻¹ **2-Hf**, 0.0104 mol·L⁻¹ Ethylen; entspricht einem Verhältnis **2-Hf/Ethylen** von 1:7.7).

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung der Metallocen-Alkinkomplexe **2-M** mit Ethylen zu treffen ist. Eine solche Aussage war bisher mit Hilfe der NMR-Spektroskopie auf Grund der vergleichsweise langen Messzeit nicht möglich. Darüber hinaus gelang es mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie, eine zusätzliche Zwischenstufe bei der Reaktion von **2-Hf** mit Ethylen zu beobachten, die schnell zum Hafnacyclopenten **28-Hf** weiterreagiert. Die Natur der Zwischenstufe bleibt weitgehend unklar, obwohl ein π -Komplex des Typs *rac*-(ebthi)Hf(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃)(η^2 -C₂H₄) zu vermuten ist. Die wesentlich schnellere Reaktion des Hafniumkomplexes im Vergleich mit der entsprechenden Zirconiumverbindung ist konsistent mit der in vielen Fällen erhöhten Reaktivität von Hafnocenverbindungen.

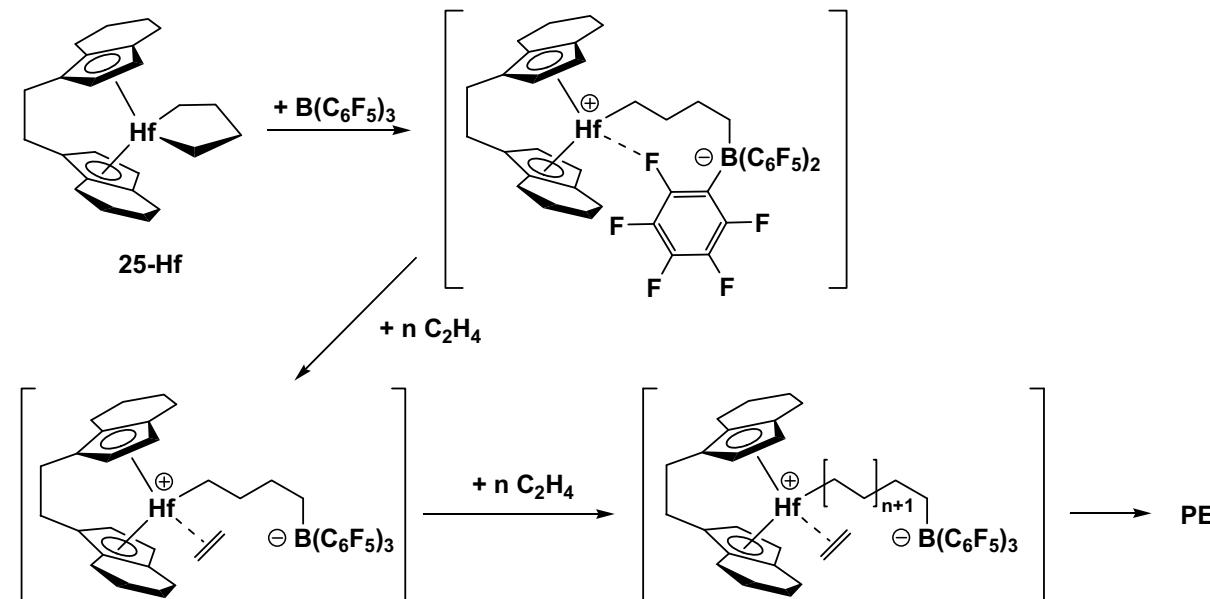
* Die Auftragungen für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sowie die Extinktionsdiagramme befinden sich im Anhang.

2.2.16 Aktivierung der Hafnacyclopentane 25-Hf und 26-Hf mit Tris(pentafluorphenyl)boran zur Polymerisation von Ethylen

Durch Wechselwirkung von Metallocen-Dialkylverbindungen mit Lewis-Säuren entstehen zwitterionische Verbindungen, die aktive Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen darstellen können. Die aktive Spezies Cp_2MR^+ koordiniert dabei das Olefin und ist nach dessen anschließender Insertion in die M-Alkyl-Bindung in der Lage, weitere Substratmoleküle zu aktivieren.⁶⁷

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von Fünfring-Metallacylen mit Lewis-Säuren wie Tris(pentafluorphenyl)boran umgesetzt. Die resultierenden zwitterionischen Ringöffnungskomplexe wurden charakterisiert und in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt.⁶⁸

Nach Aktivierung von **25-Hf** durch Reaktion mit Tris(pentafluorphenyl)boran entsteht ein System, das aktiv in der Polymerisation von Ethylen ist ($T = 40^\circ\text{C}$, Aktivität: $204 \text{ kg Polymer}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). Wahrscheinlich wird durch die Wechselwirkung mit der Lewis-Säure der Metallacyclus geöffnet und eine zwitterionische Spezies mit einem Hafnocenium-Kation und einem Boranat-Anion entsteht (Gleichung 25).



Gleichung 25.

In analoger Weise ist auch Verbindung **26-Hf** nach Aktivierung mit Tris(pentafluorphenyl)boran ein aktiver Katalysator für die Polymerisation von Ethylen (Aktivität: $271 \text{ kg Polymer}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). Eine Isolierung des reaktiven Intermediats gelang in beiden Fällen nicht.

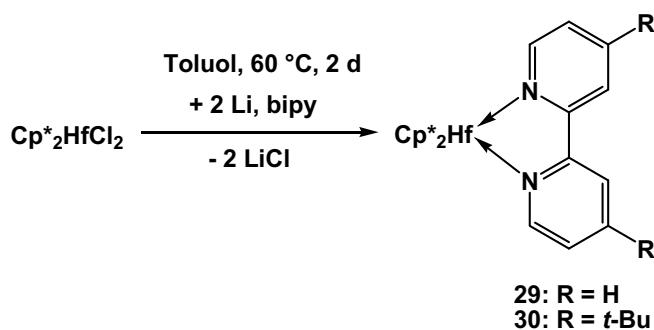
2.3 Suche nach alternativen Hafnocenquellen

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass die neuen Hafnocen-Alkinkomplexe des Typs $\text{Cp}'_2\text{Hf}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ auf Grund der starken Komplexierung des Alkins an das Metall nur in wenigen Fällen als Metallocenquelle eingesetzt werden können. Deshalb sollen in diesem Kapitel Möglichkeiten zur Darstellung alternativer Hafnocenquellen aufgezeigt werden. Dabei soll eine Bewertung des Potentials der jeweiligen Verbindungen sowohl basierend auf spektroskopischen Daten, als auch durch die Reaktivität der Komplexe erfolgen.

2.3.1 Darstellung der Bipyridyl-Komplexe 29 und 30

2,2'-Bipyridine hat man schon lange in der metallorganischen Chemie als Liganden eingesetzt, sie dienen unter anderem zum Aufbau von makromolekularen und insbesondere supramolekularen Strukturen⁶⁹ sowie zur Darstellung von Lumineszenzfarbstoffen.⁷⁰ Darüber hinaus wurde gezeigt, dass chirale Bipyridylkomplexe aktive Katalysatoren z. B. für die Cyclopropanierung von Olefinen oder die Hydrosilylierung von Aldehyden sind.⁷¹ Entsprechende 2,2'-Bipyridin-Komplexe von Metallen der vierten Gruppe haben unter anderem L. B. Kool und Mitarbeitern synthetisiert und als „extrem reaktiv“ beschrieben.⁷² Nähere Ausführungen zur Reaktivität dieser Verbindungen sind jedoch nicht gemacht worden. Allgemein kann gesagt werden, dass vor allem Komplexe später Übergangsmetalle und nur wenige Komplexe früher Übergangsmetalle Anwendung in katalytischen Reaktionen gefunden haben. In diesem Abschnitt sollen Versuche zur Komplexierung von 2,2'-Bipyridinen am Decamethylhafnocen-Fragment dargestellt werden. Auf Grundlage der spektroskopischen Daten sowie an Hand einiger Reaktionen soll das Potential dieser Verbindungen, als Hafnocenquelle zu fungieren, abgeschätzt werden.

Bei der Reduktion von Decamethylhafnocendichlorid mit Lithium in Gegenwart von Bipyridinen erfolgt die Komplexierung des Chelatliganden am Metallzentrum (Gleichung 26.). Dabei entstehen die intensiv blau-violett gefärbten, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **29** und **30** in moderaten Ausbeuten (48 bzw. 45 %).

**Gleichung 26.**

Die Aromatensignale zeigen für beide Komplexe eine starke Verschiebung zu hohem Feld verglichen mit denen der freien Liganden (Tabelle 7). Ursache dafür ist die Erhöhung der Elektronendichte im Liganden durch Verschiebung von Elektronendichte vom Hafnium in die antibindenden π^* -Orbitale der Bipyridyl-Einheit bei gleichzeitiger Absenkung der Elektronendichte am Metall. Diese wird jedoch durch den vergleichsweise guten Donorliganden Cp^* wieder kompensiert, so dass sich verglichen mit anderen Decamethylhafnocenkomplexen kaum ein Unterschied in der Lage der Cp^* -Signale ergibt (**29**: 1.85, **30**: 1.81, $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$: 1.90, **4-Hf**: 1.81 ppm).

Tabelle 7: Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen (ppm) der Aromatenprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des freien Liganden und der Komplexe **29** und **30**

	Ligand	Komplex
R = H (29)	7.28-8.65	5.12-6.72
R = <i>t</i> -Bu (30)	7.32-8.59	5.25-6.79

Einkristalle von Verbindung **30** konnten aus *n*-Hexan erhalten werden, die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 gezeigt. Die strukturellen Daten belegen einen großen Anteil der in Schema 13 auf der rechten Seite dargestellten Resonanzstruktur am Bindungsverhalten. Der Bindungsabstand C5-C6 von 1.387(8) Å weist diese Bindung als Doppelbindung aus. Im freien 4,4'-Di-*t*-butyl-2,2'-bipyridin liegt dieser Wert bei 1.494 Å.⁷³ Dieser stark verkürzte Bindungsabstand und die Abwinklung im gebildeten Metallacyclus (Winkel zwischen den Ebenen N1,Hf1,N2 und N1,C5,C6,N2: 33.78(2) °) erlauben die Diskussion dieser Verbindung als 2,5-Diazametallacyclopent-3-en. Die Aromatizität des Ringsystems ist auf Grund der bereits diskutierten Donation von Elektronendichte vom Hafnium in die antibindenden π^* -Orbitale des Liganden teilweise aufgehoben.

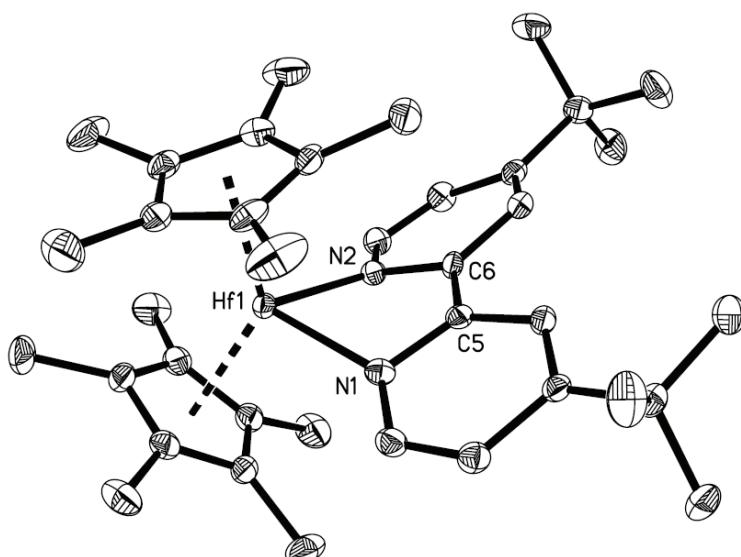
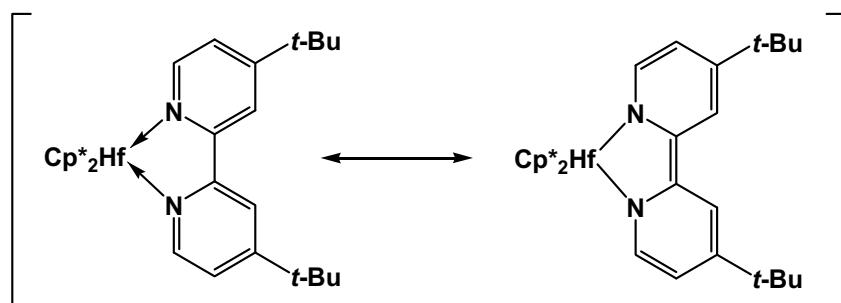
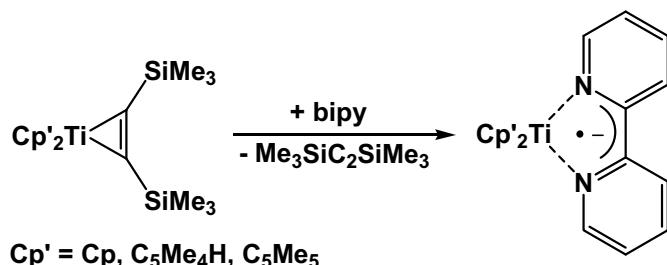


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **30** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

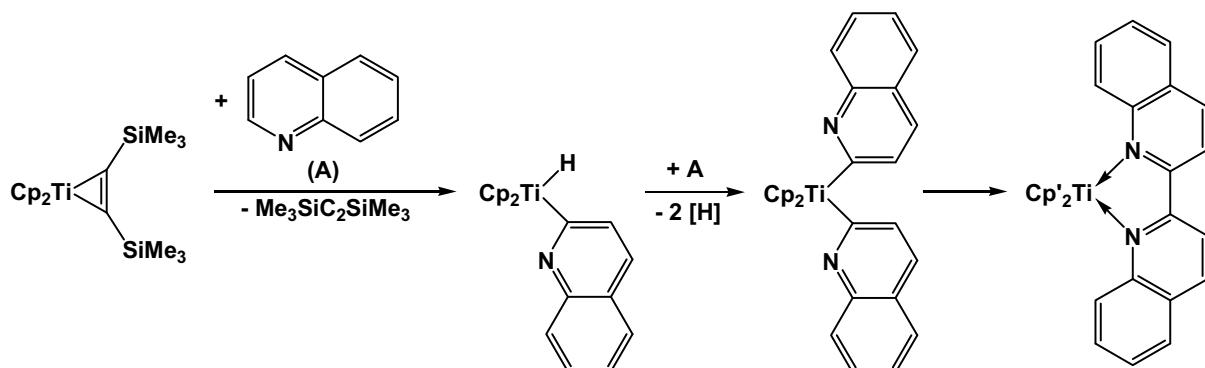


Schema 13: Resonanzstrukturen zur Beschreibung des Bindungsverhaltens in Metallocen-Bipyridyl-Komplexen.

Beispiele für Titanocen-Bipyridyl-Komplexe der vierten Gruppe stammen aus den Arbeitsgruppen um K. Mach und R. Beckhaus. Einfache Komplexe mit unterschiedlichen Substitutionsmustern am Cp-Liganden wurden von K. Mach durch Umsetzung des Alkinkomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit Bipyridinen erhalten (Schema 14).⁷⁴ Durch reduktive Kupplung von zwei Pyridin-Einheiten am Titanocen-Fragment gelang darüber hinaus R. Beckhaus und Mitarbeitern die Darstellung einer analogen Titanocen-bischinolinverbindung (Schema 15).⁷⁵ Alle Komplexe sind durch Transfer eines Elektrons vom Titan zum Liganden paramagnetische Ti(III)-Spezies und unterscheiden sich in dieser Beziehung stark von den Hafniumverbindungen **29** und **30**.

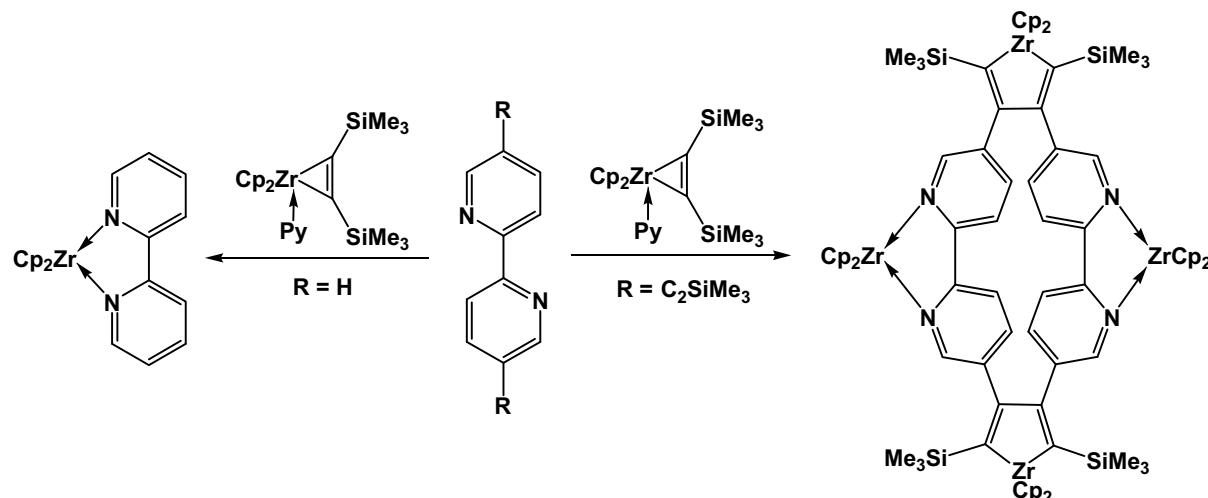


Schema 14: Titanocen-Bipyridyl-Komplexe ausgehend von Alkinkomplexen des Typs $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$.



Schema 15: Titanocen-Bischinolin-Komplex ausgehend vom Alkinkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ durch Kupplung von zwei Pyridinen.

Ähnliche Zirconiumverbindungen wurden von T. D. Tilley und Mitarbeitern beschrieben: Durch Umsetzung des Zirconocen-Alkinkomplexes **15-Zr** mit 2,2'-Bipyridinen erfolgte die Darstellung der in Schema 16 gezeigten Verbindungen.⁷⁶ Auch in diesem Fall gelang durch Röntgenkristallstrukturanalyse der Beweis einer partiellen Aufhebung der Aromatizität. Die Komplexe wurden als Modellverbindungen für Templateffekte in der Makrocyclisierung von substituierten Diinen genutzt; dabei gelang auch die Einführung größerer Linker zwischen den Zirconocen-Einheiten und somit die Vergrößerung der entstehenden Makrocyclen.



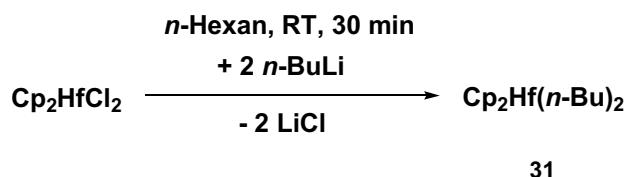
Schema 16: Zirconocene-Bipyridyl-Komplexe ausgehend vom Alkinkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (15-Zr).

Zur Untersuchung der Reaktivität wurden die Verbindungen **29** und **30** mit verschiedenen Substraten umgesetzt. Mit Ethylen erfolgt keine Reaktion, auch nicht mit Bis(trimethylsilyl)acetylen. Eine Dissoziation des Chelatliganden erscheint nur schwer möglich, weshalb diese Verbindungen als Hafnocenquelle ungeeignet sind. Aus diesem Grund wurde versucht, Reaktionen am Liganden selbst durchzuführen. Eine Herausforderung ist z. B. die selektive Bromierung von Bipyridinen. Diese wird bei sehr hohen Temperaturen im Bombenrohr durchgeführt und ist wenig selektiv.⁷⁷ Als Ergebnis der Umsetzung von **29** mit dem Bromierungsreagenz N-Bromsuccinimid erhält man lediglich Cp^*HfBr_2 (Signal im $^1\text{H-NMR}$ bei 1.95 ppm) und den freien Liganden.

2.3.2 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$

Di-*n*-butylhafnocen ist eine schon lange bekannte Verbindung. Die erstmalige Beschreibung lieferten C. H. Brubaker und Mitarbeitern, die die thermische Zersetzung von Dialkylen der vierten Gruppe untersuchten.⁷⁸ Die Arbeitsgruppe um E. Negishi verwendete Di-*n*-butylhafnocen unter anderem als Mediator für die Cyclisierung von Eninen.⁷⁹ Die Isolierung sowie eine vollständige Charakterisierung der Verbindung erfolgten jedoch bisher nicht. E. Negishi und Mitarbeiter berichten im Rahmen ihrer Cyclisierungsreaktionen lediglich von einem Singulett im $^1\text{H-NMR}$ bei 5.89 ppm, das den Cp-Protonen entspricht. Durch Reaktion des Hafnocendichlorids mit *n*-Butyllithium bildet sich bei Raumtemperatur innerhalb von kurzer Zeit Di-*n*-butylhafnocen (Gleichung 27), welches im Gegensatz zur analogen Zirconiumverbindung isoliert werden kann, wodurch eine vollständige

Charakterisierung möglich wird. Komplex **31** fällt in guter Ausbeute von 70 % als blass gelber Feststoff an, der bei 32-33 °C schmilzt.



Gleichung 27.

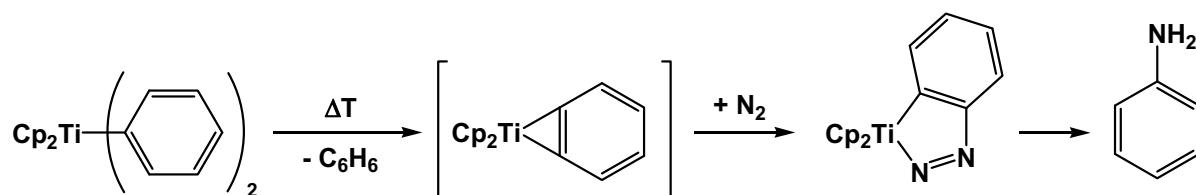
Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Zuordnung aller NMR-Signale. Charakteristisch sind das Triplet für die Methyl-Protonen bei 1.02 ppm sowie das zu hohem Feld verschobene Multiplett für die zum Hafnium α -ständige CH₂-Gruppe bei 0.12 ppm. Das entsprechende ¹³C-NMR-Signal befindet sich bei 58.7 ppm.

Erstaunlich an Verbindung **31** ist ihre Stabilität: Die Bildung erfolgt bei Raumtemperatur. Wie später gezeigt wird, sind Umsetzungen bis zu Temperaturen von 100 °C über mehrere Tage möglich, ohne dass das Dialkyl der Zersetzung unterliegt. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zum Reaktionsverhalten der entsprechenden Zirconiumverbindung: Di-*n*-butylzirconocen bildet sich bei Temperaturen um -40 °C und zersetzt sich beim Erwärmen langsam in eine Reihe von Zirconocenkomplexen. Die Charakterisierung der vielen Zersetzungspprodukte erfolgte durch V. K. Dioumaev und J. F. Harrod.⁸⁰ Das aus dem System Cp₂ZrCl₂/*n*-BuLi durch Abspaltung von Butan generierte Cp₂Zr(1-Buten) hat auf Grund seiner hervorragenden Eignung als Zirconocenquelle als Negishi-Reagenz Eingang in die metallorganische Synthese gefunden.⁸¹ Dennoch besitzt es viele Nachteile, wie z. B. die schlecht einstellbare Stöchiometrie oder die begrenzte Stabilität bei Temperaturen über -40 °C und die Beschränkung auf THF als Lösungsmittel.

In Analogie zur Zirconiumverbindung liegt nun also mit Komplex **31** eine entsprechende isolierte Hafnocenverbindung vor, die – wenn auch unter relativ drastischen Bedingungen (siehe Kapitel 2.4) – als Hafnocenquelle eingesetzt werden kann. Zur Generierung von solchen 14-Elektronen-Fragmenten eignet sich dieser Komplex besser als die in Kapitel 2.2 dargestellten Hafnocen-Alkinkomplexe, in denen das Alkin eine sehr starke Koordinierung an das Metall aufweist und aus diesem Grund in nur wenigen Fällen dissoziiert.

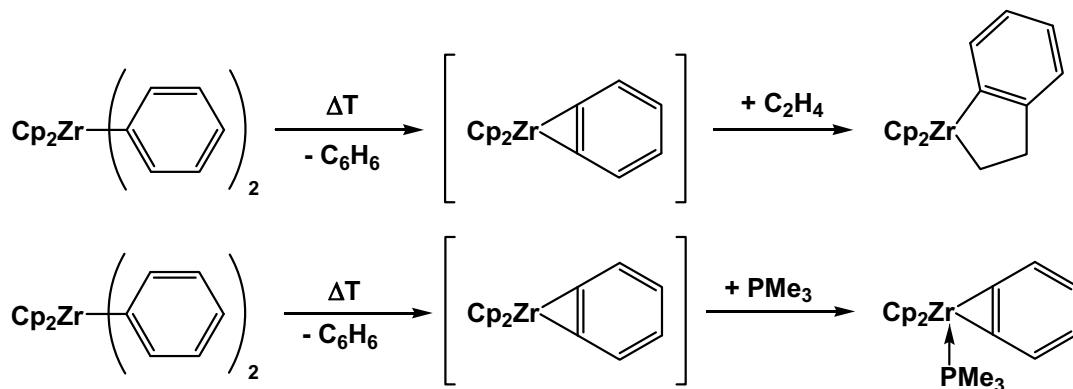
2.3.3 Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{HfPh}_2$

Diarylkomplexe früher Übergangsmetalle wurden schon vor vielen Jahren erstmals von M. E. Vol'pin beschrieben.⁸² Bei der Thermolyse solcher Verbindungen entstehen Arinkomplexe, die durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten. Besonders ungewöhnlich und bemerkenswert ist dabei die Funktionalisierung von Distickstoff zu Anilin bzw. Toluidinen durch Hydrolyse der intermediär gebildeten 2,3-Diazatitanacyclopent-2-ene (Schema 17). Darüber hinaus berichteten dieselben Autoren auch über Insertionsreaktionen des Arinkomplexes mit Kohlendioxid und Alkinen, die ebenfalls zu fünfgliedrigen Titanacyclen führen.



Schema 17: Stickstofffunktionalisierung an Titanocen-Arinkomplexen nach M. E. Vol'pin.

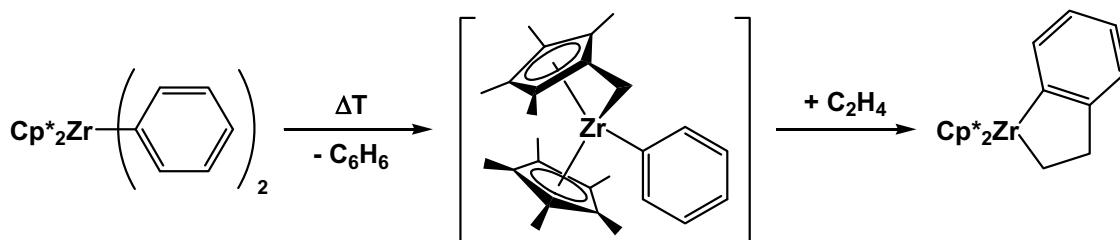
Entsprechende Zirconiumkomplexe wurden erstmals von G. Erker erwähnt: bei der Thermolyse von Diphenylzirconocen kann in Gegenwart von Ethylen ein Zirconaindand abgefangen werden (Schema 18). Als Intermediat tritt auch in diesem Fall ein Arinkomplex auf.⁸³ Später gelang der Arbeitsgruppe um S. L. Buchwald auch die Isolierung eines Phosphin-stabilisierten Zirconocen-Arinkomplexes durch Thermolyse von Diphenylzirconocen in Gegenwart des Phosphins.⁸⁴



Schema 18: Zirconocen-Arinkomplexe nach G. Erker und S. L. Buchwald.

Diese Verbindungen zeigen einerseits die Fähigkeit von frühen Übergangsmetallen zur Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturelemente, andererseits sind sie gute Vorläufermoleküle für die selektive Knüpfung von C-C- sowie C-X-Bindungen (X = Heteroatom).

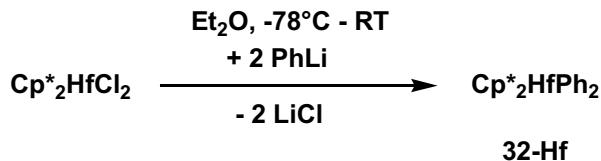
Die entsprechende Hafniumverbindung $\text{Cp}_2^*\text{HfPh}_2$ ist ebenfalls schon lange bekannt⁸⁵, Arinkomplexe wurden jedoch bislang nicht beschrieben. In diesem Zusammenhang sollte untersucht werden, inwieweit auch $\text{Cp}_2^*\text{HfPh}_2$ in der Lage ist, zu einem Arinkomplex zu reagieren. Das Zirconiumanalogon $\text{Cp}_2^*\text{ZrPh}_2$ (**32-Zr**) reagiert beim Erhitzen unter Abspaltung von Benzol zu einem C-H-aktivierten σ -Phenylkomplex mit einem „tuck-in“ einer Cp^* -Methylgruppe. Diese Zwischenstufe insertiert anschließend Ethylen unter Rückbildung des Cp^* -Liganden und Ausbildung eines zu den Beobachtungen von G. Erker analogen Zirconaindans (Schema 19).⁸⁶



Schema 19: C-H-Aktivierung und Insertion von Ethylen beim $\text{Cp}_2^*\text{ZrPh}_2$.

Ähnliche Reaktionen sind auch für den entsprechenden Hafniumkomplex denkbar. Die Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindung soll Gegenstand dieses Abschnitts sein.

Bei der Umsetzung von Decamethylhafnocendichlorid mit Phenyllithium kommt es unter Salzeliminierung zur Bildung von Komplex **32-Hf** (Gleichung 28).



Gleichung 28.

Komplex **32-Hf** kristallisiert in Form farbloser Nadeln (68 % Ausbeute), die bei 146-148 °C unter Zersetzung schmelzen. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 24 dargestellt.

Das Hafniumzentrum ist verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Cp^* - und zwei σ -gebundenen Phenylresten umgeben. Die strukturellen Daten weisen keinerlei Besonderheiten auf und sind

ähnlich denen der analogen Zirconiumverbindung. Die Hf-C α -Bindungsabstände (Hf1-C1 2.278(4), Hf1-C7 2.289(4), Hf2-C33 2.283(4), Hf2-C39 2.285(4) Å) sind vergleichbar mit dem im Komplex (*t*-Bu₂C₅H₃)₂Hf(CH=CH₂)₂ (Hf-C α 2.272(3) Å*).⁸⁷

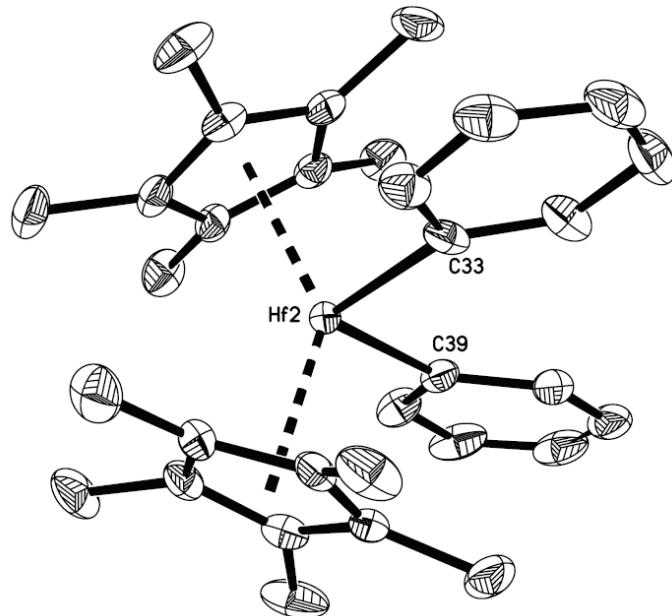


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung eines Moleküls der asymmetrischen Einheit von 32-Hf (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Gruppen sind nur in einer Orientierung abgebildet

Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen. Zu erwähnen ist die für Aromaten ungewöhnlich starke Tieffeldverschiebung für das *ipso*-Kohlenstoffatom bei 201.0 ppm, die aus der Nachbarschaft zum Metall resultiert.

Um das Reaktionsverhalten dieser Verbindung zu untersuchen, wurden Umsetzungen mit Kohlendioxid und Ethylen bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Beide Versuche ergaben jedoch nicht das gewünschte Ergebnis einer Funktionalisierung des Aromaten. Stattdessen konnte in beiden Fällen lediglich der Ausgangsstoff Cp^{*}₂HfPh₂ reisoliert werden. Erwärmte man **32-Hf** in Abwesenheit weiterer Substrate, so erfolgt eine langsame Farbvertiefung nach gelb. NMR-spektroskopische Untersuchungen des gelben, ölichen Rückstands zeigten jedoch keinen eindeutigen Verlauf: das gefundene Singulett bei 1.77 ppm (30 H) und die Aromatensignale bei 6.74-7.30 ppm (gesamt 5 H) konnten weder dem Arinkomplex noch

* Die Autoren postulieren für eine Vinylgruppe eine Fehlordnung, die nicht aufgelöst werden konnte. Der dadurch verkürzte Hf-C α -Abstand wurde in den Vergleich nicht mit einbezogen.

einem Komplex mit C-H-Aktivierung (siehe Zr-Zwischenstufe, Schema 19) sinnvoll zugeordnet werden (Abbildung 25). Auch die Massenspektroskopie lieferte an dieser Stelle keine hilfreichen Informationen. Auf eine weitere Untersuchung dieser Reaktion musste aufgrund des ölichen, nicht kristallisierenden Produkts verzichtet werden.

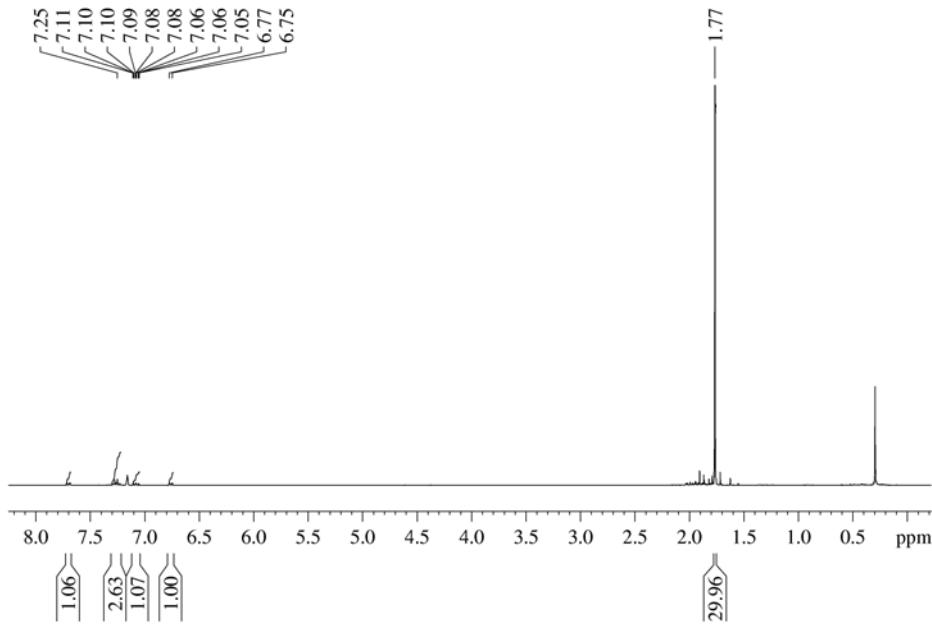


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektrum nach dem Erhitzen von $\text{Cp}^*_2\text{HfPh}_2$ (32-Hf).

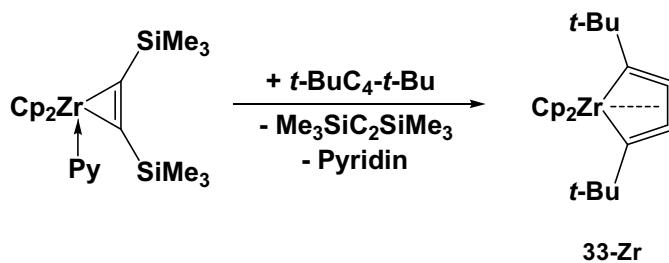
Festzuhalten bleibt also, dass der neue Komplex **32-Hf** trotz nur geringer Unterschiede in den strukturellen Daten bzw. in den elektronischen Eigenschaften in den bisher untersuchten Reaktionen anders reagiert als die entsprechende Zirconiumverbindung. Eine Erklärung dafür wurde bisher nicht gefunden, weitere Untersuchungen dazu stehen noch aus.

2.4 Hafnacyclocumulene

2.4.1 Kenntnisstand

Kleine cyclische, ungesättigte Verbindungen mit Dreifachbindungen oder kumulierten Doppelbindungen sind wegen der Ringspannung für gewöhnlich instabil und oft nur schwer zu isolieren.⁸⁸ Der Einbau von Heteroatomen in das Ringsystem kann jedoch erheblich zur Erhöhung der Stabilität solcher Spezies beitragen.⁸⁹ Vor allem die Verwendung von frühen Übergangsmetallen, im Besonderen Metallen der vierten Gruppe, hat gezeigt, dass Verbindungen mit zum Teil abnormalen Geometrien stabilisiert werden können. So gelang z. B. N. Suzuki und Mitarbeitern die erstmalige Synthese eines 1-Zirconacyclopent-3-ins durch Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-Bu})_2$ mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)butatrien.⁹⁰ Das erste 1-Titanacyclopent-3-in konnte in unserem Arbeitskreis ausgehend vom Titanocen-Alkinkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ durch Umsetzung mit 1,4-Dichlorbut-3-in synthetisiert werden.⁹¹ Die Komplexe dieser Verbindungsklasse stellen die bis dato kleinsten cyclischen Alkine dar.

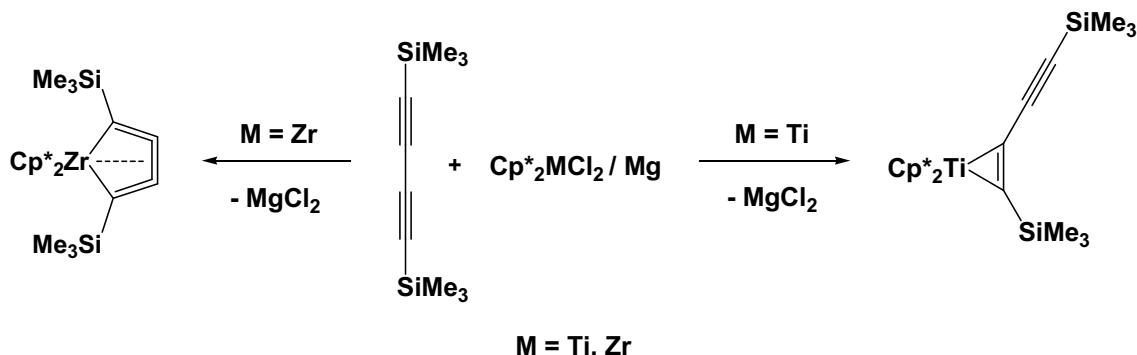
In den letzten Jahren wurden in unserer Arbeitsgruppe auch Reaktionen von 1,3-Butadiinen mit Titanocenen und Zirconocenen untersucht. Die Darstellung des ersten Metallacyclocumulens (**33-Zr**) gelang dabei durch Komplexierung von Bis(*t*-butyl)butadiin am Zirconocenfragment, welches aus dem entsprechenden Alkinkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ durch Freisetzung des Bis(trimethylsilyl)acetylen und des Pyridins generiert wird (Schema 20).⁹²



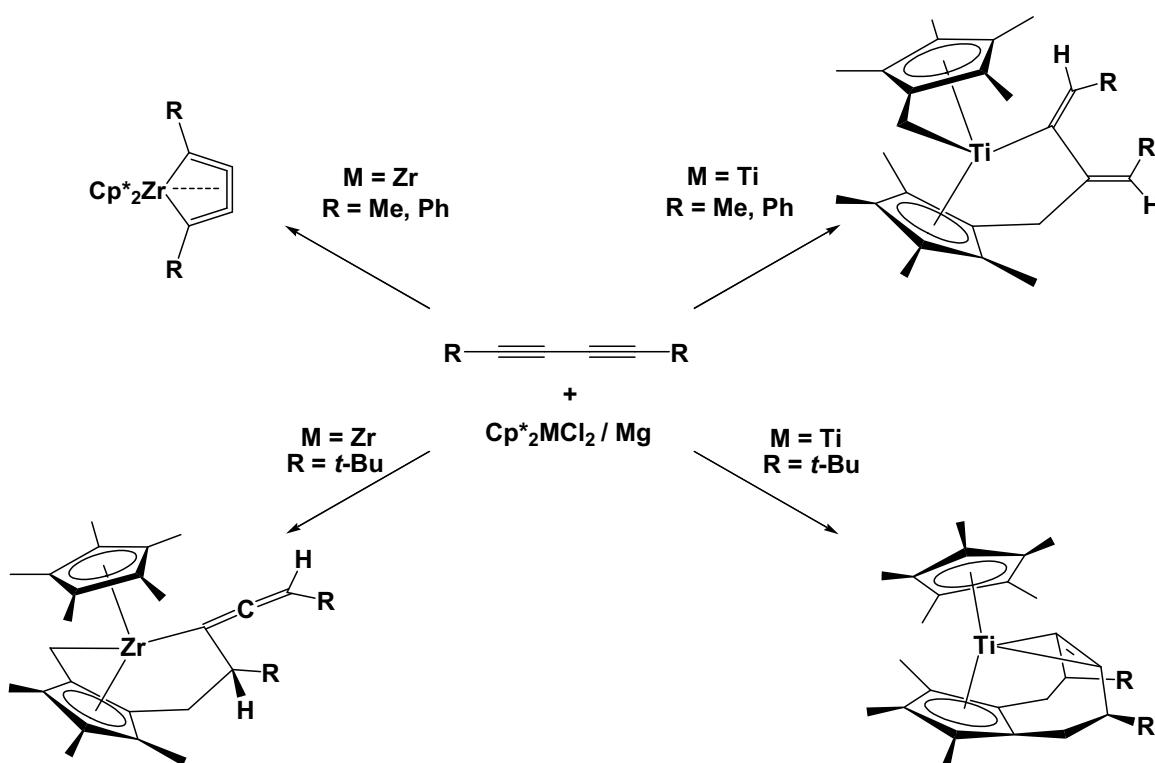
Schema 20: Darstellung des ersten Zirconacyclocumulens.

Dabei werden je nach Substitutionsmuster am Cp-Liganden sowie im 1,3-Butadiin unterschiedliche Formen der Koordinierung gefunden. Reagiert z. B. Bis(trimethylsilyl)butadiin unter reduktiven Bedingungen mit Decamethylmetallocendichlorid, so erfolgt für $M = \text{Zr}$ die Ausbildung des

Zirconacyclocumulens, während für $M = Ti$ ein Titanacyclopropen mit exocyclischer Dreifachbindung gebildet wird (Schema 21).⁹³ Bei Variation des Substituenten treten neben der einfachen Koordinierung des Diins unter Ausbildung des Metallacyclocumulens auch C-H-Bindungsaktivierungen und C-C-Bindungsknüpfungen auf (Schema 22).⁹³



Schema 21: Koordination von Bis(trimethylsilyl)butadiin an Decamethylmetallocenen ($M = Ti, Zr$).



Schema 22: C-H-Bindungsaktivierungen und C-C-Kupplungen in der Koordinationssphäre von Decamethylmetallocenen ($M = Ti, Zr$).

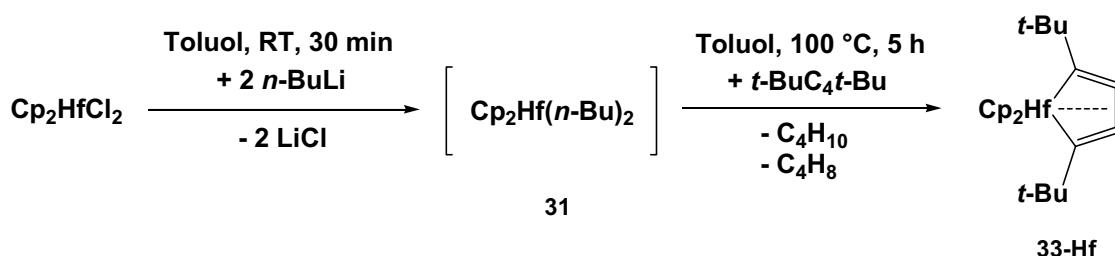
Die Existenz von Metallacyclocumulen-Strukturen hängt hauptsächlich von sterischen Faktoren, die vom Metall, von den Butadiin-Substituenten und vom Cp-Liganden herrühren können, ab. So ist z. B. der Komplex $Cp^*_2Zr(\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})$ in Lösung wesentlich stabiler als

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-PhC}_4\text{Ph})$. Das Metallacyclocumulen $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3)$ ist stabil, wohingegen Versuche zur Darstellung von entsprechenden Verbindungen ausgehend von Bis(trimethylsilyl)butadiin und unsubstituiertem Titanocen bzw. Zirconocen fehl schlagen. Pentamethyl-Cp-Liganden sind also nur für $M = \text{Zr}$ in der Lage, die entsprechenden fünfgliedrigen Metallacyclocumulene zu stabilisieren.

Hafnacyclocumulene waren bisher nicht bekannt, prinzipiell sollte es aber möglich sein, sie in Analogie zu den entsprechenden Zirconiumverbindungen darzustellen. Auch die strukturell verwandten 1-Hafnacyclopent-3-ine fanden bisher in der Literatur kaum Erwähnung: Der bisher einzige Vertreter dieser hochgespannten Metallacyclen wurde von der Arbeitsgruppe um N. Suzuki durch Umsetzung von Cp_2HfCl_2 mit Mg/HgCl_2 in Gegenwart von 1,4-Bis(trimethylsilyl)butatrien dargestellt.⁹⁴

2.4.2 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-t-BuC}_4\text{t-Bu})$ (33-Hf) ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$

Die Darstellung eines Cp-substituierten Hafnacyclocumulens ausgehend von Alkinkomplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{Hf(L)}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ ($L = \text{Py}, \text{PMe}_3$) erweist sich auf Grund der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen starken Komplexierung des Alkins an das Metall als nicht praktikabel. Deshalb erfolgt die Synthese des ersten Vertreters dieser gespannten Fünfring-Hafnacyclen durch Umsetzung des *in situ* erzeugten Di-*n*-butylhafnocens mit dem Diin, in diesem Fall Bis(*t*-butyl)butadiin (Gleichung 29).



Gleichung 29.

Die hier beschriebene Reaktion ist die erste Umsetzung unter Beteiligung des Di-*n*-butylhafnocens als Hafnocenquelle, in der ein definierter strukturell charakterisierter Komplex erhalten wird. Durch Eliminierung beider C_4 -Ketten, die als Butan und 1-Buten abgespalten werden, wird freies Hafnocen generiert, welches in der Lage ist, das Diin zu koordinieren.

Verbindung 33-Hf kristallisiert in guter Ausbeute (71 %) in Form gelber Kristalle, die unter Argon bei 192-193 °C schmelzen. Die NMR-spektroskopischen Daten weisen im Vergleich

zu den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen **33-Ti⁹⁵** und **33-Zr⁹²** keine Besonderheiten auf (Tabelle 8). Alle chemischen Verschiebungen liegen im erwarteten Bereich, charakteristisch sind die ¹³C-NMR-Signale für die Ringkohlenstoffe ($\text{C}\alpha$ 188.1, $\text{C}\beta$ 105.9 ppm).

Tabelle 8: Vergleich ausgewählter NMR-spektroskopischer und struktureller Daten von **33-M**.

	33-Ti⁹⁵	33-Zr⁹²	33-Hf
$\delta(\text{C}\alpha)/\text{ppm}$	181.9	186.4	188.1
$\delta(\text{C}\beta)/\text{ppm}$	94.7	105.5	105.9
$\text{C}1-\text{C}2/\text{\AA}$	1.234(13)	1.28(1)	1.286(4)
$\text{C}2-\text{C}3/\text{\AA}$	1.339(13)	1.31(1)	1.333(5)
$\text{C}3-\text{C}4/\text{\AA}$	1.276(11)	1.29(1)	1.295(5)
$\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3/^\circ$	150.0(10)	150.0(5)	146.3(4)
$\text{C}2-\text{C}3-\text{C}4/^\circ$	147.8(10)	147.2(5)	147.1(4)

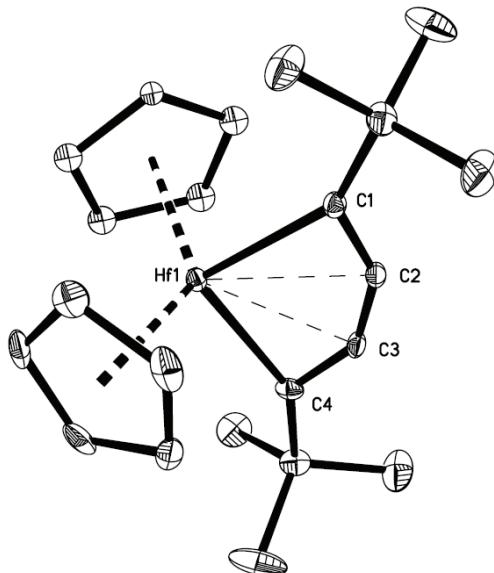


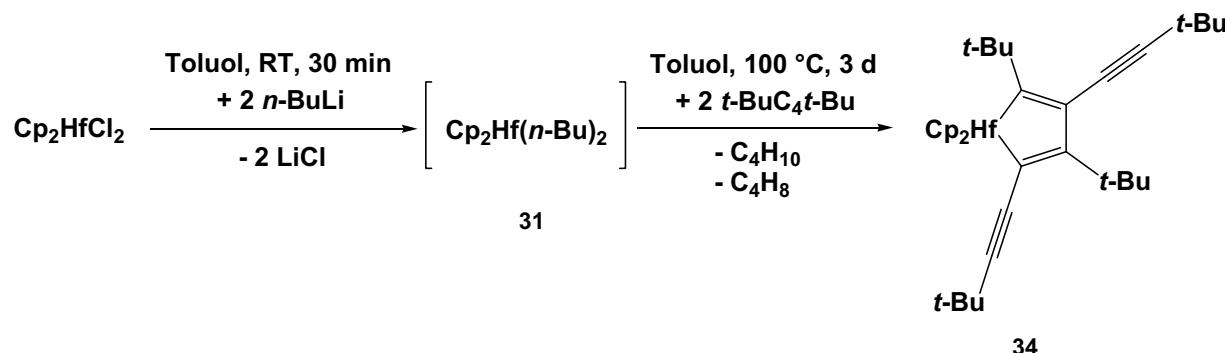
Abbildung 26: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **33-Hf** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Gruppen sind nur in einer Orientierung abgebildet.

Diese Verbindung ist das erste Beispiel für ein strukturell charakterisiertes Hafnacyclocumulen; die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel sind denen von **33-Zr** sehr ähnlich (Tabelle 8). Im Vergleich zu den Abständen

C1-C2 (1.286(4) Å) und C3-C4 (1.295(5) Å) ist der Abstand C2-C3 mit 1.333(5) Å leicht aufgeweitet, was auf eine zusätzliche Wechselwirkung des Hafniumzentrums mit der internen Doppelbindung des Metallacyclus hinweist. Diese Beobachtung wurde auch schon früher für Titana- und Zirconacyclocumulene gemacht.⁹⁶ Die durch DFT-Rechnungen gefundene Wechselwirkung der in der Ringebene liegenden π -Orbitale der zentralen Doppelbindung mit denen des Metalls führt schließlich zu einer Beschreibung des Bindungsverhaltens als $(\eta^2-\sigma,\sigma) + (\eta^2-\pi,\pi)$ -Koordinierung. Die Bindungsverhältnisse in Metallacyclocumulenen werden auf Grund dieser Wechselwirkung als „in-plane-aromatisch“ beschrieben.⁹⁷

2.4.3 Bildung von Verbindung 34 durch Kupplung von Bis(*t*-butyl)butadiin

Führt man die oben beschriebene Umsetzung in Gegenwart eines weiteren Äquivalents Bis(*t*-butyl)butadiin durch, so werden zwei Moleküle des Substrats unter Ausbildung des Hafnacyclopentadiens **34** gekuppelt. Anders als angenommen erfolgt also nicht die Bildung des Hafnacyclocumulens **33-Hf** mit anschließender Insertion des zweiten Moleküls des Diins in den Fünfring (ähnlich Schema 23), sondern die Kupplung zweier Substratmoleküle (Gleichung 30).



Gleichung 30.

Komplex **34** kristallisiert aus *n*-Hexan in Form orangefarbener Kristalle (64 % Ausbeute), die unter Argon bei 178-180 °C schmelzen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen acht nicht äquivalente quartäre Kohlenstoffatome und vier unterschiedliche *t*-Bu-Gruppen. Die Signale für die Kohlenstoffatome der exocyclischen Dreifachbindungen liegen im ¹³C-NMR bei 81.1 und 85.4 ppm. Verglichen mit dem freien Diin liegen diese Werte in einem ähnlichen Bereich (65.3 und 86.2 ppm), wobei das Signal für das in Nachbarschaft zum Metallacyclus

befindliche Kohlenstoffatom leicht zu tiefem Feld verschoben ist. Im IR-Spektrum ergibt die Dreifachbindung eine intensitätsstarke Bande bei 2153 cm^{-1} .

Die Struktur von Verbindung **34** wurde mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 27). Das Vorliegen eines Hafnacyclopentadiens wird durch die strukturellen Daten belegt: Die Bindungen C1-C2 ($1.355(3)\text{ \AA}$) und C2-C3 ($1.375(3)\text{ \AA}$) zeigen Doppelbindungscharakter, während C3-C4 eine Einfachbindung zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen beschreibt ($1.516(3)\text{ \AA}$). Die exocyclische Dreifachbindung der Alkinyl-Einheit in α - und β -Position weist charakteristische Werte für eine Dreifachbindung auf (C5-C6 $1.209(3)$ und C15-C16 $1.198(3)\text{ \AA}$).

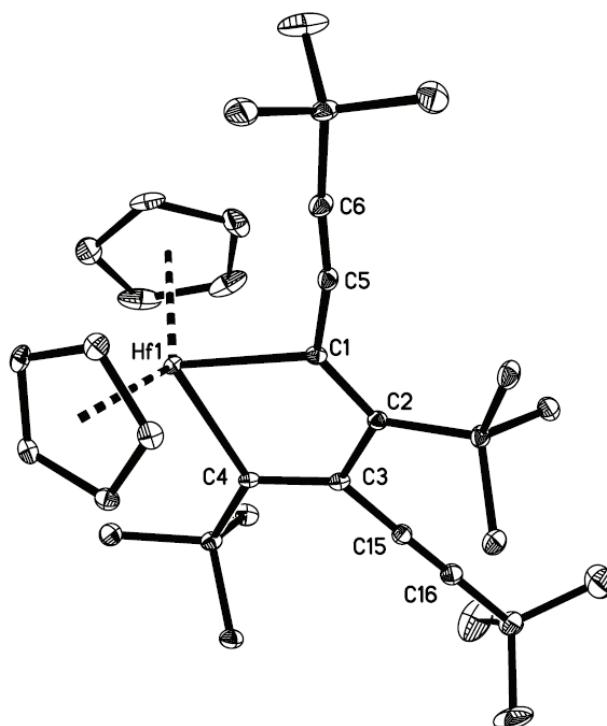
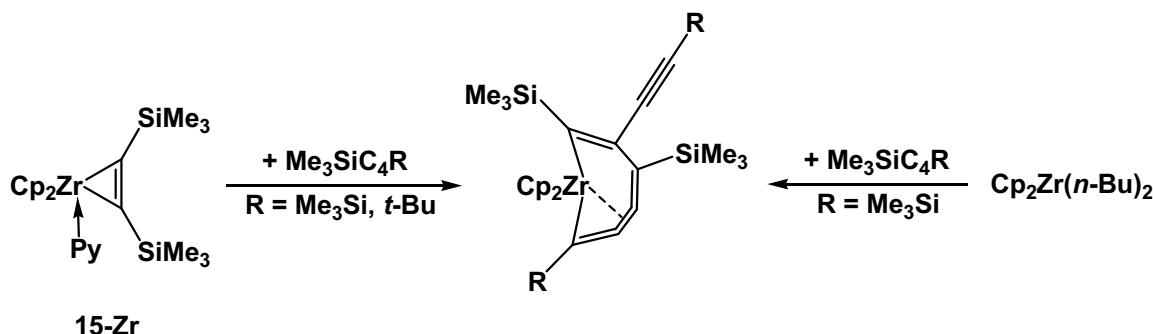


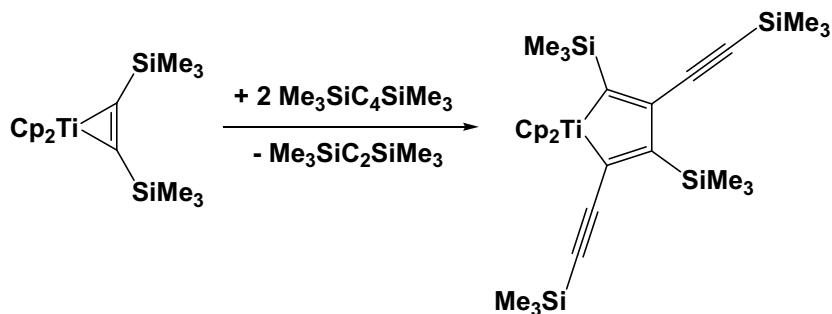
Abbildung 27: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **34** im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Fehlgeordnete Gruppen sind nur in einer Orientierung abgebildet.

Eine ähnliche Reaktion wurde schon früher ausgehend vom Zirconocen-Alkinkomplex **15-Zr** untersucht: Bei der Umsetzung von **15-Zr** mit zwei Äquivalenten eines 1,4-Butadiins $\text{Me}_3\text{SiC}_4\text{R}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, t\text{-Bu}$) entstehen jedoch siebengliedrige Zirconacyclocumulene.⁹⁸ S. L. Buchwald und Mitarbeiter kamen zu ähnlichen Ergebnissen unter Verwendung von Di-*n*-butylzirconocen als Ausgangsverbindung (Schema 23).⁹⁹



Schema 23: Reaktionen von Diinen mit Zirconocengeneratoren.

Interessant wäre die Untersuchung der Reaktion von Di-*n*-butylhafnocen mit Bis(trimethylsilyl)butadiin, die einen direkten Vergleich des Reaktionsverhaltens von Metallocenen mit einem Überschuss Diin liefern würde. Im Fall des Titans entsteht ein zu Verbindung **34** analoges Titanacyclopentadien (Schema 24). Berücksichtigt man den oben erwähnten Befund für die Zirconiumverbindung, so wäre für die entsprechende Reaktion mit Hafnocen die Bildung eines siebengliedrigen Hafnacyclocumulens zu erwarten. Als Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten könnte die Größe der Metallatome dienen: Während das kleine Titan einen Fünfring ausbilden kann, erfolgt beim Zirconium lediglich die Insertion eines Moleküls des Diins in das intermediär gebildete Zirconacyclocumulen. Diese Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher untersucht.

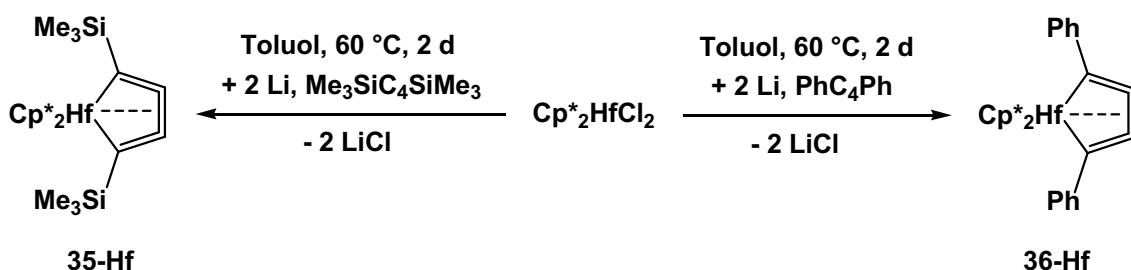


Schema 24: Bildung eines Titanacyclopentadiens.

2.4.4 Koordinierung von 1,3-Butadiinen an Decamethylhafnocen – Bildung der Hafnacyclocumulene **35-Hf** und **36-Hf**

Wird das Decamethylhafnocendichlorid in Gegenwart eines Diins ($R = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) mit Lithium in Toluol reduziert, so kommt es zur Ausbildung des entsprechenden Hafnacyclocumulens $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^4\text{-RC}_4\text{R})$ (**35-Hf**: $R = \text{SiMe}_3$, **36-Hf**: $R = \text{Ph}$) (Gleichung 31). Führt man die Reduktion nach der für die entsprechenden Zirconiumkomplexe beschriebenen

Methode mit Magnesium in THF durch, so erfolgt die bereits beschriebene THF-Ringöffnung als Konkurrenzreaktion.



Gleichung 31.

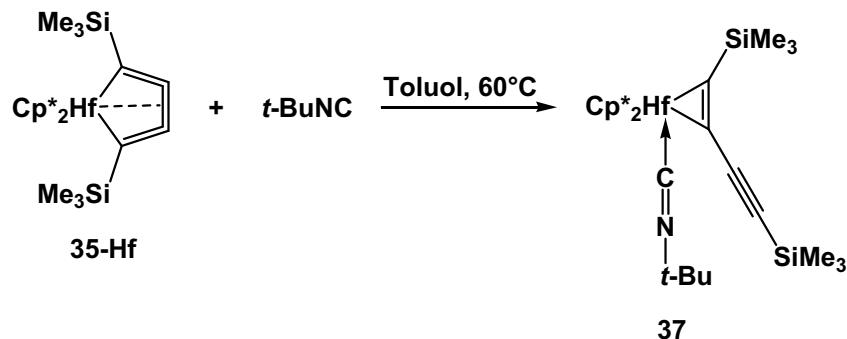
Während Verbindung **35-Hf** als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher roter Feststoff vorliegt (59 % Ausbeute), bildet Komplex **36-Hf** gelbe Kristalle, die mehrere Minuten an der Luft ohne Zersetzung gehandhabt werden können (51 % Ausbeute).

Die Ähnlichkeit von **35-Hf** und **36-Hf** zu den analogen Zirconiumkomplexen konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden. Die charakteristischen ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **35-Hf** ($\text{C}\beta$: 144.9, $\text{C}\alpha$: 189.3 – **35-Zr**: $\text{C}\beta$: 144.5, $\text{C}\alpha$: 188.0 ppm) und **36-Hf** ($\text{C}\beta$: 118.3, $\text{C}\alpha$: 180.4 – **36-Zr**: $\text{C}\beta$: 118.4, $\text{C}\alpha$: 179.4 ppm) zeigen darüber hinaus den Einfluss der SiMe_3 -Gruppe, welche durch Erhöhung der Elektronendichte $\text{C}\beta$ entschirmt, was eine Verschiebung des entsprechenden Signals zu tiefem Feld hervorruft. Die Bildung der beiden Hafnacyclocumulene **35-Hf** und **36-Hf** folgt dem in Schema 22 angedeuteten Trend: Während SiMe_3 -substituierte Butadiine am Decamethyltitanocen η^2 -Koordinierungen eingehen, erfolgt für Zirconocene trotz des hohen sterischen Anspruchs der Cp^* - sowie der SiMe_3 -Gruppen die Bildung eines Zirconacyclocumulens. Für $\text{R} = \text{Ph}$ erfolgen C-H-Aktivierungen ($\text{M} = \text{Ti}$) bzw. ebenfalls die Bildung des entsprechenden Zirconacyclocumulens.

2.4.5 Umsetzung von Cp^{*}₂Hf(η⁴-Me₃SiC₄SiMe₃) (35-Hf) mit *t*-Butylisonitril

Um den Einfluss einer sterisch anspruchsvollen Gruppe wie *t*-Bu auf ein sterisch stark beanspruchtes Molekùl zu verdeutlichen, wurde **35-Hf** mit *t*-Butylisonitril umgesetzt. Dabei ändert sich das Koordinationsverhalten von η^4 auf η^2 – aus dem Hafnacyclocumulen wird ein Hafnacyclopopen mit exocyclischer Dreifachbindung. Das Isonitril koordiniert mit dem terminalen Kohlenstoff an das Hafniumzentrum; eine Insertion in eine der Hf-C-Bindungen erfolgt auf Grund des bereits diskutierten hohen sterischen Anspruchs nicht (Gleichung 32).

Der Ligand koordiniert ähnlich wie schon für die Verbindungen **21** und **24-M** beschrieben an der sterisch weniger stark beanspruchten Seite der Verbindung.



Gleichung 32.

Komplex **37** kristallisiert in Form gelber Kristalle aus einem ölichen Extraktionsrückstand (33 % Ausbeute). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Signale für die unterschiedlichen SiMe_3 -Gruppen bei 0.42 und 0.48 ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome der Diin-Einheit sowie für das terminale Kohlenstoffatom des koordinierten Isonitrils beobachtet werden. Die IR-Spektroskopie liefert jedoch eindeutige Beweise für das Vorliegen einer koordinierten ($\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1548 \text{ cm}^{-1}$) sowie einer freien Dreifachbindung ($\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2082 \text{ cm}^{-1}$). Darüber hinaus ist die C-N-Streckschwingung an einer Bande bei 2043 cm^{-1} zu erkennen.

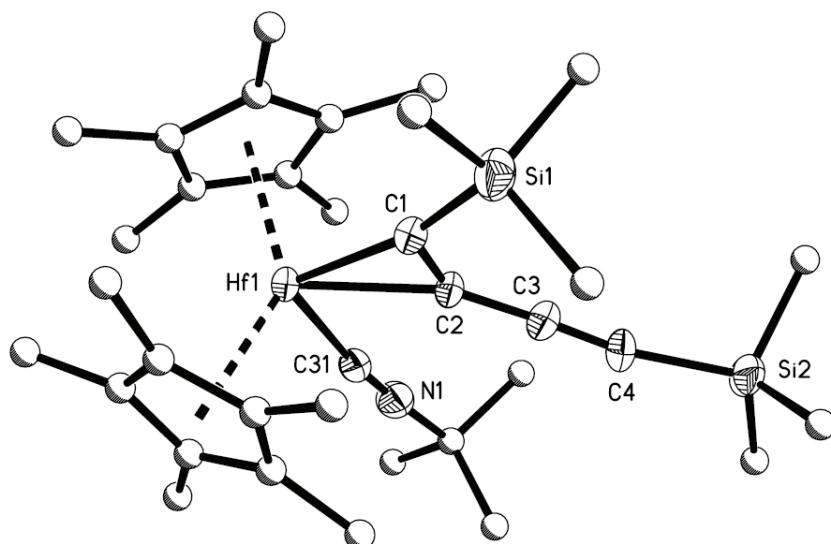


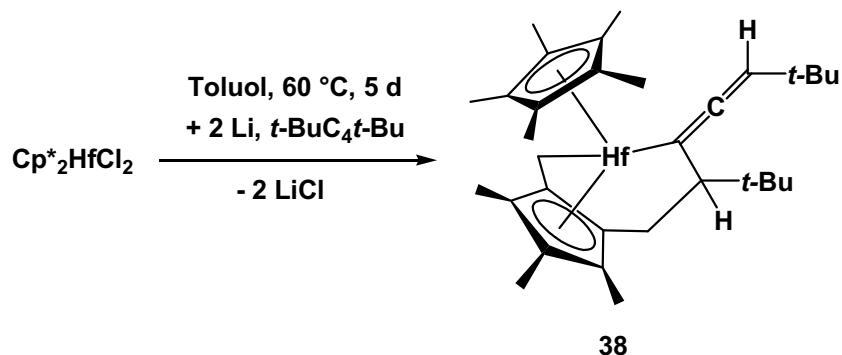
Abbildung 28: Molekülstruktur von **37** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden fehlgeordnete Gruppen nur in einer Orientierung abgebildet. Die beschrifteten Atome sind als Ellipsoide (30 % Wahrscheinlichkeit) dargestellt.

Das Strukturprinzip von **37** konnte durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse belegt werden. Die Molekülstruktur (Abbildung 28) zeigt ein an das Hafniumzentrum η^2 -koordiniertes Diin sowie den η^1 -gebundenen Zusatzliganden. Die C-C-Bindungslänge der Hafnacyclopropen-Einheit ($C1-C2\ 1.331(9)\ \text{\AA}$) ist gleich der im Alkinkomplex **4-Hf** ($C1-C2\ 1.337(4)\ \text{\AA}$). Das exocyclische Alkinyl-Fragment ist annähernd linear ($C2-C3-C4\ 176.7(8)$, $C3-C4-Si2\ 166.1(7)^\circ$); die leichte Abwinklung der Trimethylsilylgruppe kann durch das Vorhandensein der sterisch anspruchsvollen *t*-Bu-Gruppe des Isonitrils erklärt werden.

Die bei dieser Reaktion gefundene Änderung des Koordinationsverhaltens (Haptotropie) unter dem Einfluss eines zusätzlichen Liganden wurde schon früher beobachtet. So erfolgt z. B. bei Indenyl-substituierten Verbindungen durch Koordinierung zusätzlicher Liganden am Metall eine Erniedrigung des Koordinationsmodus von $\eta^5\text{-Cp}$ zu $\eta^3\text{-Cp}$.¹⁰⁰ Darüber hinaus wird diskutiert, dass auch der Cp-Ligand in einigen Fällen einer haptotropen Umlagerung unterliegen kann. Unter dem Einfluss zusätzlicher Liganden ändert dieser seinen Koordinationsmodus am Metall, um Platz für diese zu schaffen.¹⁰¹ Da diese Änderung jedoch mit einer Aufhebung der Aromatizität im Cp-Liganden einhergeht, ist diese nicht so häufig zu beobachten.

2.4.6 Reaktion von Decamethylhafnocen mit Bis(*t*-butyl)butadiin – Ausbildung von Komplex **38** unter C-H-Aktivierung und C-C-Kupplung

Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Umsetzungen kommt es bei Verwendung des *t*-Bu-substituierten Diins nicht zur Ausbildung eines Hafnacyclocumulens. Stattdessen reagiert das Diin unter zweifacher C-H-Aktivierung an jeweils einer Methylgruppe des Cp*-Liganden und C-C-Bindungsknüpfung mit dem Liganden zum Komplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]\text{Hf}[-\text{C}(=\text{C}=\text{CH-}t\text{-Bu})-\text{CH-}t\text{-Bu-CH}_2-\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3\text{-CH}_2-]$ (**38**); dabei liegt einer der Cp*-Liganden als substituierter Fulvenyl-Ligand vor (Gleichung 33). Die Verbindung liegt in Form gelber Kristalle vor (55 % Ausbeute), welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 29).

**Gleichung 33.**

Die Bindungslängen innerhalb des C-H-aktivierten Liganden von C23-C28 1.463(4) Å und Hf1-C28 2.326(3) Å belegen das Vorliegen eines $\pi\text{-}\eta^5,\sigma\text{-}\eta^1$ -Tetramethylfulvenyl-Liganden. Die allenische Einheit C2-C3-C4 weist Bindungslängen im Bereich einer Doppelbindung auf (C2-C3 1.295(4), 1.333(4) Å) und ist annähernd linear (C2-C3-C4 173.9(4)°).

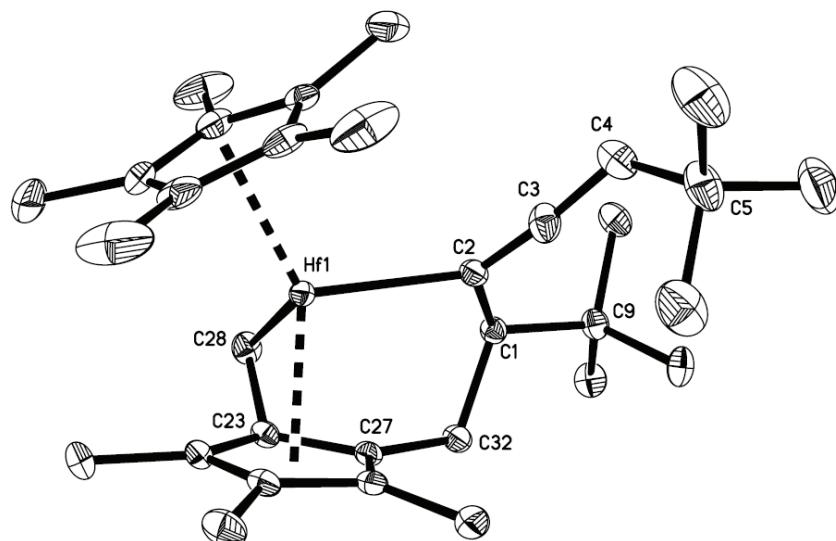


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 38 im Kristall (30 % Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die Methylen-Gruppen des aktivierten Cp^* -Liganden weisen für die entsprechenden Kohlenstoffatome unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Während das Signal für C28 tieffeldverschoben bei 72.3 ppm liegt und den höheren s-Charakter dieses Kohlenstoffs anzeigt, befindet sich das Signal für C32 im für sp^3 -hybridisierte, in Nachbarschaft zu aromatischen Systemen liegende Kohlenstoffe typischen Bereich (26.8 ppm). Eine zweifelsfreie Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale für die Allen-Einheit (C2 und C3) gelang trotz

der beobachteten ^1H - ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungen zu H4, H1 und H32 nicht. Die erwartete Verschiebung für ein Allen liegt bei 200-210 ppm. Dennoch macht es Sinn, das Signal bei 141.5 ppm dem zentralen Kohlenstoffatom der Cumulen-Einheit C3 zuzuordnen, da die Verschiebung für C2 von 191.0 ppm charakteristisch für einen metallierten sp^2 -Kohlenstoff ist.

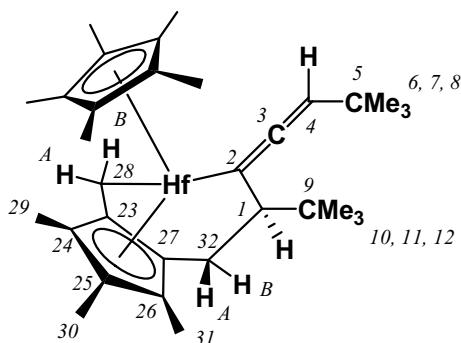


Abbildung 30: Nummerierung für Verbindung 38.

Das Vorliegen eines Allens wird durch die mittels IR-spektroskopischen Untersuchungen erhaltene Wellenzahl von $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}) = 1892 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt.

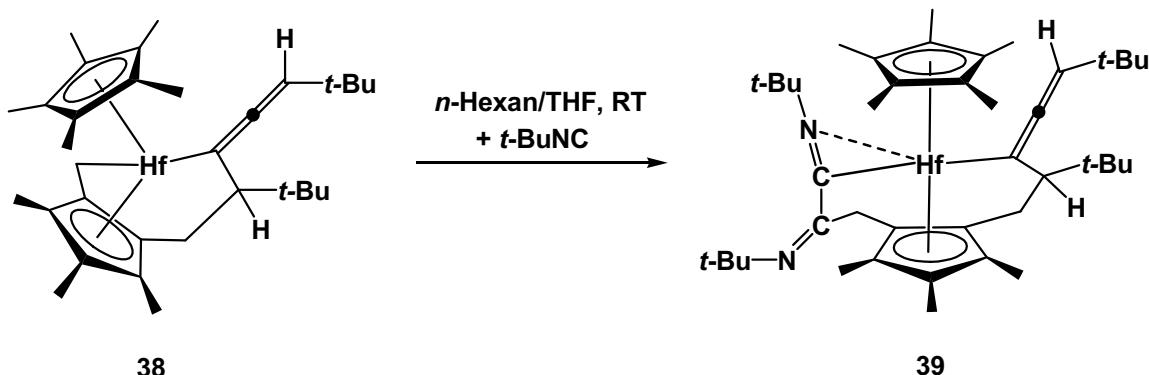
Ähnlich wie bei der analogen Zirconiumverbindung liegen auch für **38** in Lösung zwei Isomere vor, die sich in der Anordnung der Substituenten am C4 unterscheiden (zwei Signalsätze im Diastereomerenverhältnis von 6:1). Die in Abbildung 29 dargestellte Kristallstruktur zeigt das Hauptisomer.

Verglichen mit dem entsprechenden Zirconiumkomplex weist **38** keine strukturellen und spektroskopischen Besonderheiten auf. Alle NMR-Signale für den Hafniumkomplex ähneln – abgesehen von der leichten Tieffeldverschiebung – der bereits beschriebenen Zirconiumverbindung. Darauf hinaus sind auch die Bindungsparameter im selben Bereich; lediglich die Hf-C-Bindungen (Hf1-C2 2.295(2), Hf1-C28 2.326(5) Å) sind verglichen mit den entsprechenden Zr-C-Abständen (Zr-Co 2.332(5), Zr-C(Fulvenyl) 2.389(5) Å) etwas verkürzt.

2.4.7 Umsetzung von **38** mit *t*-Butylisonitril – Kupplung von Isonitrilen am Hafnocenfragment

Mit Hilfe der Reaktion von **38** mit Isonitrilen sollte das Insertionsverhalten in die Hf-C(Fulvenyl)-Bindung untersucht werden. Bei der Umsetzung mit *t*-Butylisonitril erfolgt überraschenderweise die Insertion zweier Substratmoleküle bei gleichzeitiger Kupplung unter

Ausbildung einer 1,4-Diazabutadien-Einheit (Gleichung 34). Verbindung **39** liegt als gelber, kristalliner Feststoff vor (29 % Ausbeute), der bei 189-191 °C unter Zersetzung schmilzt.



Gleichung 34.

Die NMR-Spektren von Verbindung **39** zeigen deutlich die Ähnlichkeit zum Ausgangskomplex – vor allem die Signale für die kumulierte Doppelbindung sind gleich. Darüber hinaus liegt auch **39** in Lösung als Diastereomerenpaar im Verhältnis 8:1 vor. Durch die Insertion des Isonitrils in die Hf-C-Bindung wird aus dem Fulven-Kohlenstoff C32 ein sp^3 -Kohlenstoff, erkennbar an der Änderung der Kopplungskonstante (${}^2J_{\text{H,H}} = 16 \text{ Hz}$, **38**: ${}^2J_{\text{H,H}} = 8 \text{ Hz}$). Der metallierte Diazadien-Kohlenstoff C33 tritt bei 254.5 ppm in Resonanz. Diese starke Tieffeldverschiebung ist charakteristisch und wurde auch schon früher bei ähnlichen Verbindungen beobachtet (**42-Ti**: 228.2 ppm, **42-Zr**, siehe Tafel 1 im Anhang: 233.5 ppm; diese werden nachfolgend näher diskutiert). Das Vorhandensein von vier sterisch anspruchsvollen *t*-Bu-Gruppen schränkt die ungehinderte Rotation einer dieser Gruppen ein, was dazu führt, dass bei Raumtemperatur nur drei von ihnen im NMR detektiert werden können. Die Signale für die vierte Gruppe sind sehr breit und können erst nach Erhöhung der Temperatur auf 57 °C gefunden werden.

Das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen der Allen-Einheit ($\nu(C=C=C) = 1885 \text{ cm}^{-1}$) sowie den Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung ($\nu(C=N) = 1641 \text{ cm}^{-1}$). Dieser wird auch durch die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltenen Bindungsabstände bestätigt (N1-C33 1.274(3), N2-C38 1.268(3) Å; Abbildung 31). Der Abstand der C-C-Einfachbindung C33-C38 (1.485(3) Å) ist vergleichbar mit den in anderen Komplexen beobachteten Werten (z.B. $Cp_2Hf[-N(-t\text{-}Bu)C-C(=N-t\text{-}Bu)CH_2SiMe_2CH_2-]$ (**40**) N1-C1 1.269(6), N2-C2 1.262(7), C1-C2 1.500 (7) Å¹⁰²).

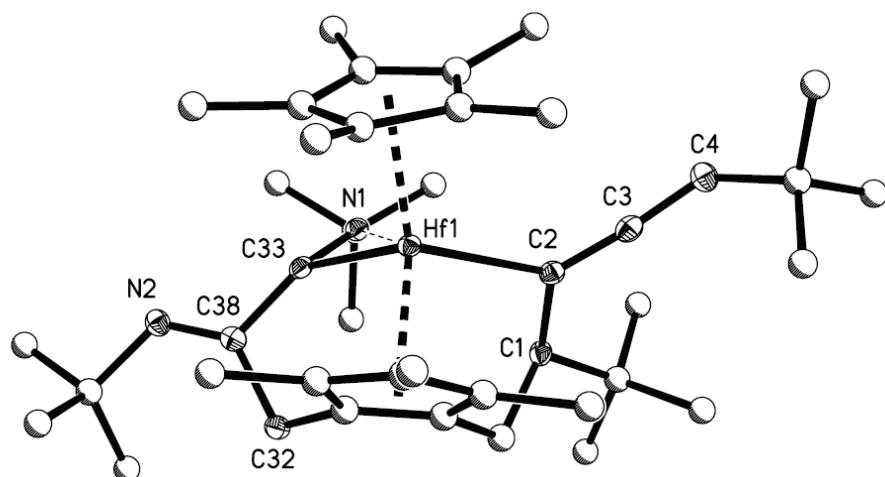
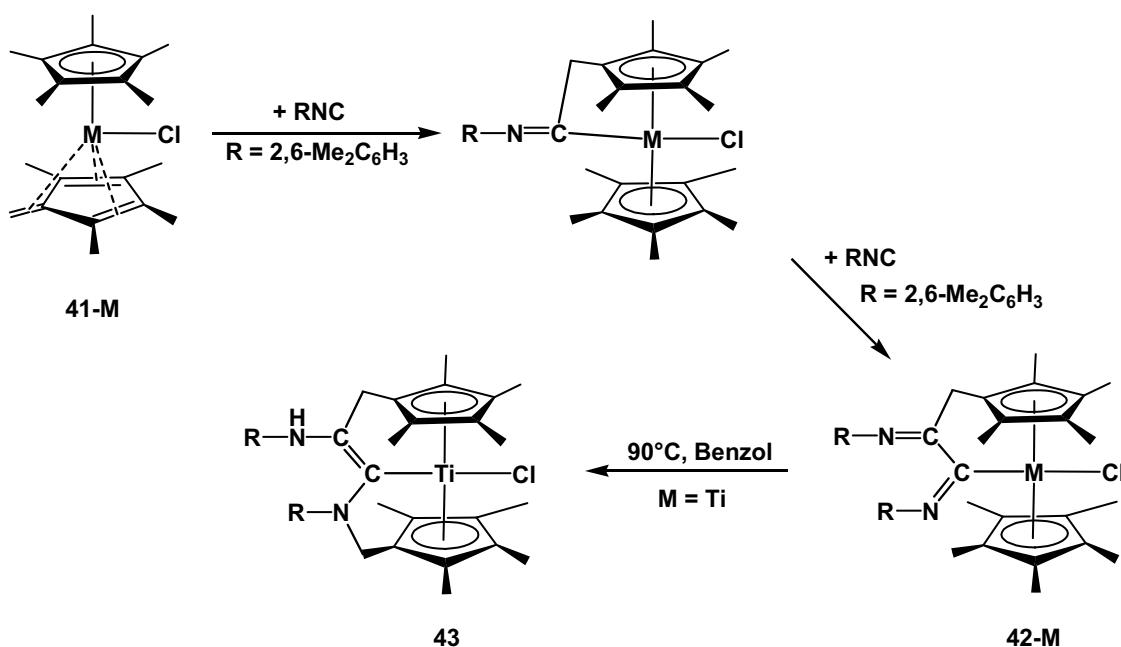


Abbildung 31: Molekülstruktur von **39** im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die beschrifteten Atome sind als Ellipsoide (30 % Wahrscheinlichkeit) dargestellt.

Eine ähnliche Form der Koordinierung wurde auch schon früher von J. H. Teuben *et al.* für Titan- und Zirconiumkomplexe beobachtet.¹⁰³ Bei der Reaktion des Fulven-Komplexes **41-M** mit Isonitrilen erfolgt eine Insertion des terminalen Kohlenstoffs in die M-C-Bindung bei gleichzeitiger Kupplung mit dem zweiten Molekül Isonitril unter Bildung des Diazadien-Komplexes **42-M**. Die entsprechende Titanverbindung reagiert bei erhöhter Temperatur unter C-H-Aktivierung am Cp*-Liganden zum Komplex **43**, in dem die beiden aktivierten Liganden durch eine Endiamin-Einheit verknüpft sind.



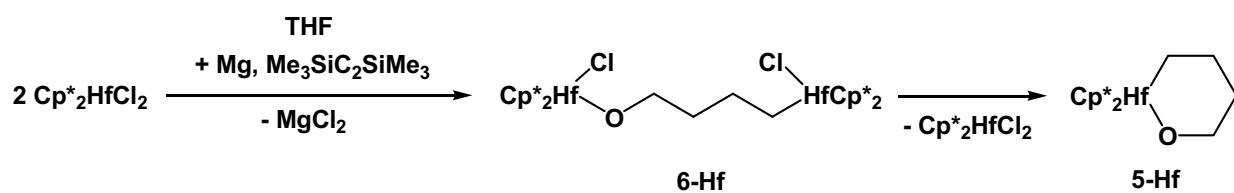
Schema 25: Isonitril-Insertion in eine Fulven-Spezies.

Der augenfälligste Unterschied zwischen den beschriebenen Titan- und Zirconiumkomplexen (**42-Ti** bzw. **42-Zr**) und **39** liegt in der Koordinierung eines Stickstoffatoms der Diazadien-Einheit an das Hafniumzentrum (Hf1-N1 2.404(2) Å). Diese Art von Wechselwirkung wurde auch schon in Komplex **40** beobachtet (Hf1-N1 2.222(5) Å); aufgrund des sterischen Anspruchs des Cp*-Liganden, der eine stärkere Hf-N-Interaktion verhindert, ist dieser Abstand für den hier beschriebenen Fall jedoch länger.

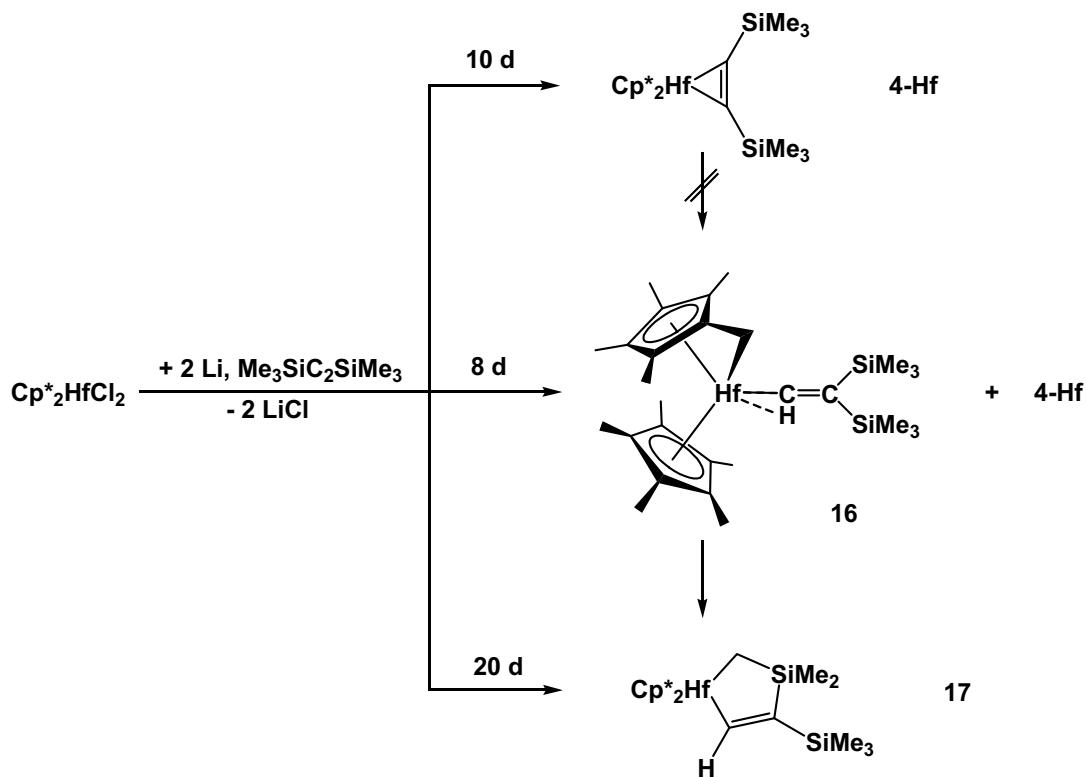
Offen bleibt die Frage, warum unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis *t*-Butylisonitril/**38** immer Verbindung **39** entsteht. Die Insertion nur eines Moleküls in die Hf-C(Fulvenyl)-Bindung erscheint nicht bevorzugt. Eine Ursache dafür könnte die Wechselwirkung des Imin-Stickstoffatoms N1 mit dem Hafniumzentrum sein. Darüber hinaus könnte die Ringgröße des Zyklus, der von der Diazadien-Einheit gebildet wird, eine Rolle spielen. Auch für andere Titan- und Zirconiumverbindungen wurde die Insertion von zwei Molekülen des Isonitrils beobachtet, im Unterschied zu Verbindung **39** konnten jedoch Zwischenstufen der einfachen Insertion isoliert werden.¹⁰² Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die erhöhte Reaktivität von Hafniumverbindungen sein, die in dieser Arbeit bereits an anderer Stelle diskutiert wurde.

3 Zusammenfassung

- Die bisher gängige Methode zur Darstellung von Alkinkomplexen des Titans und Zirconiums unter Verwendung von THF als Lösungs- und Magnesium als Reduktionsmittel versagt bei der Darstellung von entsprechenden Hafniumverbindungen. Ursache hierfür ist die bevorzugt ablaufende THF-Ringöffnung, die zur Bildung der Komplexe **5-Hf** und **6-Hf** führt.

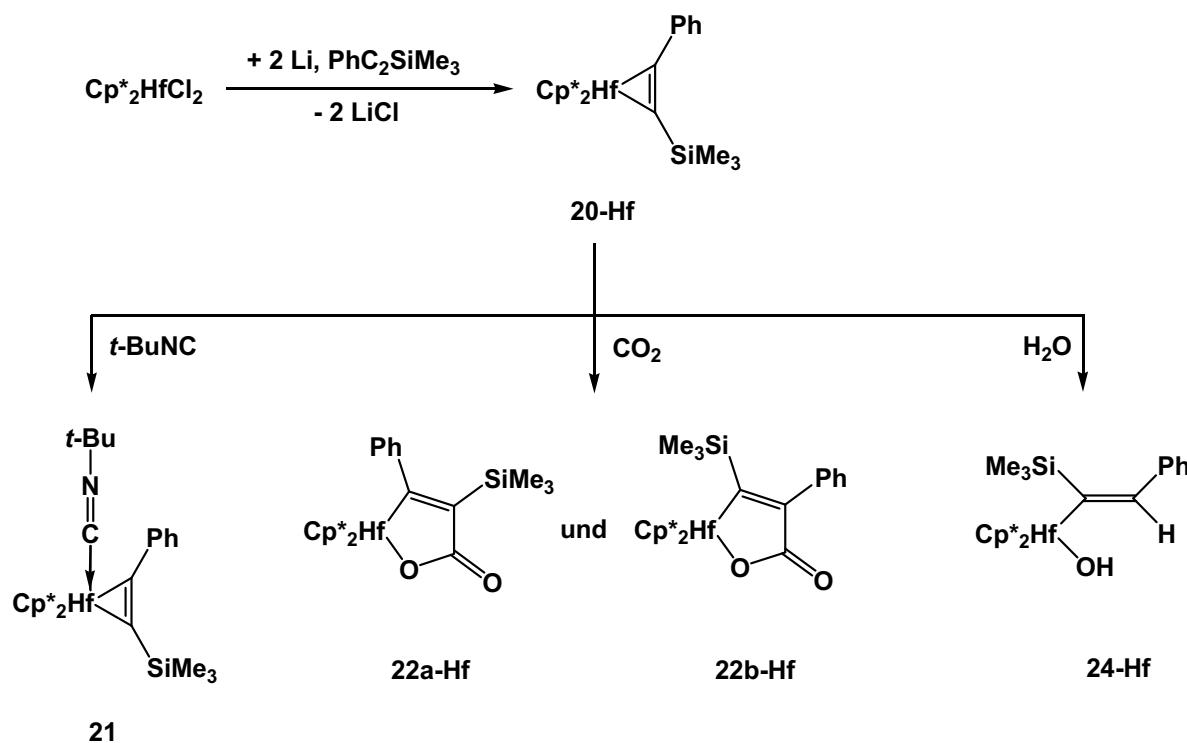


- Aus diesem Grund wurde eine neue Methode zur Generierung von Hafnocenen mit Toluol als Lösungs- und Lithium als Reduktionsmittel etabliert, wodurch die Darstellung des ersten Zusatzligand-freien Hafnocen-Alkinkomplexes **4-Hf** gelang.



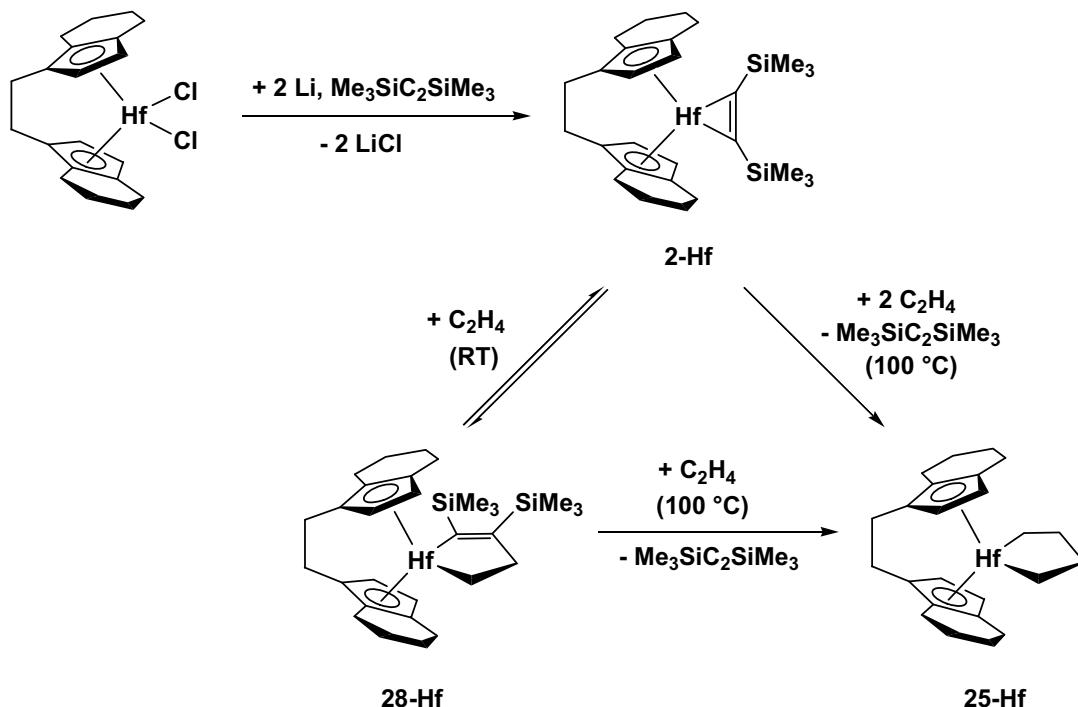
Die Darstellung dieser Verbindung ist begleitet von der Bildung der Nebenprodukte **16** und **17**. Diese bilden sich über Si-C und C-H-Aktivierungsschritte, wobei sich **16** in **17** umwandelt. Die Bildung von **4-Hf** und **16** (und daraus **17**) erfolgt simultan, ohne dass sich **4-Hf** in **16** oder **17** transformieren lässt.

3. Im Gegensatz dazu entsteht der Komplex mit dem unsymmetrisch substituierten Alkin **20-Hf** ohne Nebenprodukte. Die Reaktivität dieser Verbindung wurde untersucht durch Umsetzungen mit *t*-Butylisonitril, Kohlendioxid und Wasser.

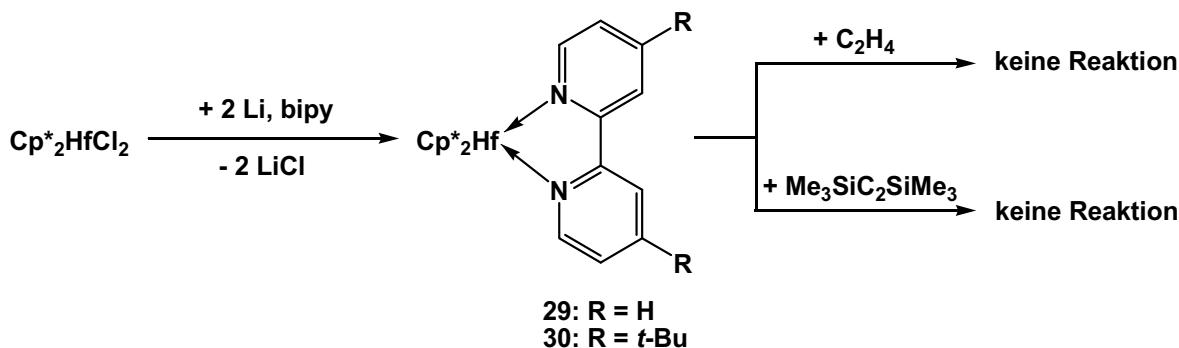


4. Im Vergleich der Komplexe **20-M** ist es nicht möglich, in der Reihe Titan – Zirconium – Hafnium generalisierende Verallgemeinerungen bezüglich der Selektivität der Insertionen und der Ringöffnungen vorzunehmen. Das Verhalten von Titanverbindungen einerseits sowie Zirconium- und Hafniumverbindungen andererseits ist recht unterschiedlich, wobei zwischen Zirconium und Hafnium im gesamten Reaktionsverhalten keine Unterschiede auftreten. Es gibt mehrere Erklärungsansätze, die unterschiedliche Aspekte berücksichtigen. Eine eindeutige Klärung dieses Sachverhalts war im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich.

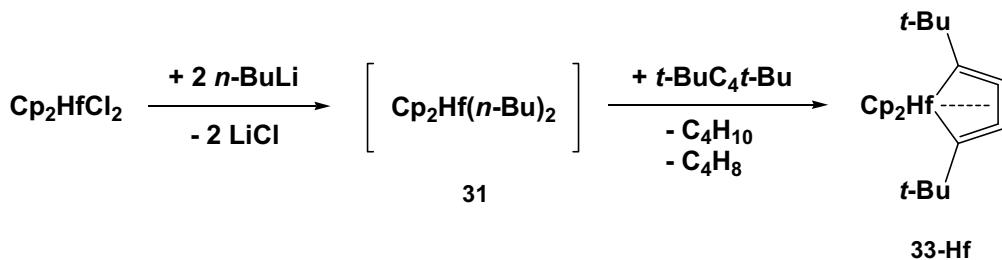
5. Der Alkinkomplex **2-Hf** bildet sich nach Reduktion des Dichlorids mit Lithium in Toluol in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen und reagiert bei 100 °C mit Ethylen über das Hafnacyclopenten **28-Hf** zum Hafnacyclopantan **25-Hf**.



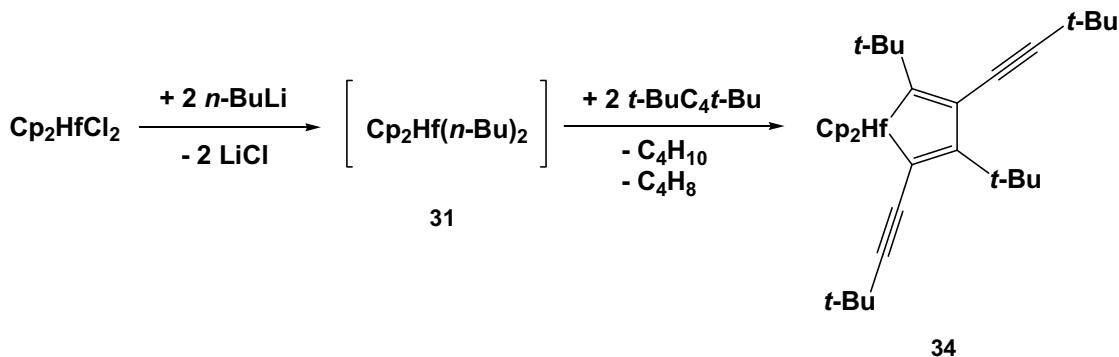
6. Die Reaktion von **2-Zr** und **2-Hf** mit Ethylen wurde mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Als Ergebnis wird deutlich, dass die Umsetzung von **2-Zr** mit Ethylen zu **25-Zr** einer Pseudo-Reaktion 1. Ordnung entspricht. Die entsprechende Reaktion von **2-Hf** zum Hafnacyclopenten **28-Hf**, welches bei Raumtemperatur ausschließlich als Reaktionsprodukt entsteht und nicht zum Hafnacyclopantan **25-Hf** weiterreagiert, lässt sich als eine einfache Folgereaktion charakterisieren. Der Bildung von **28-Hf** ist erstaunlicherweise offensichtlich ein weiteres Intermediat vorangestellt, welches bisher nicht näher charakterisiert werden konnte. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die Reaktion von **2-Hf** mit Ethylen wesentlich schneller erfolgt als die analoge Umsetzung des Zirconocen-Alkinkomplexes **2-Zr**.
7. Reduziert man Decamethylhafnocendichlorid in Gegenwart von 2,2'-Bipyridinen, so erhält man die Bipyridyl-Komplexe **29** und **30**. Folgereaktionen mit Ethylen und Bis(trimethylsilyl)acetylen führen nicht zu einer Substitution des 2,2'-Bipyridin-Liganden.



8. Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals die vollständige Charakterisierung von Di-*n*-butylhafnocen (**31**) sowie der Einsatz dieser Verbindung in Kupplungsreaktionen als Hafnocenquelle. Durch Abspaltung von Butan und 1-Buten wird freies Hafnocen generiert, welches z. B. mit dem Substrat Bis(*t*-butyl)butadiin unter Ausbildung des ersten fünfgliedrigen Hafnacyclocumulens **33-Hf** reagiert

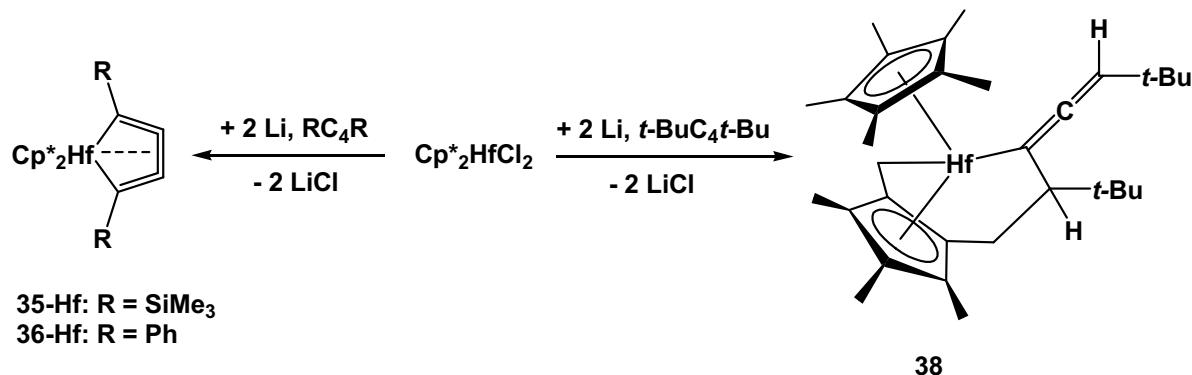


9. Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Bis(*t*-butyl)butadiin kommt es unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zur Bildung eines Hafnacyclopentadiens (**34**) mit zwei exocyclischen Alkinylresten.

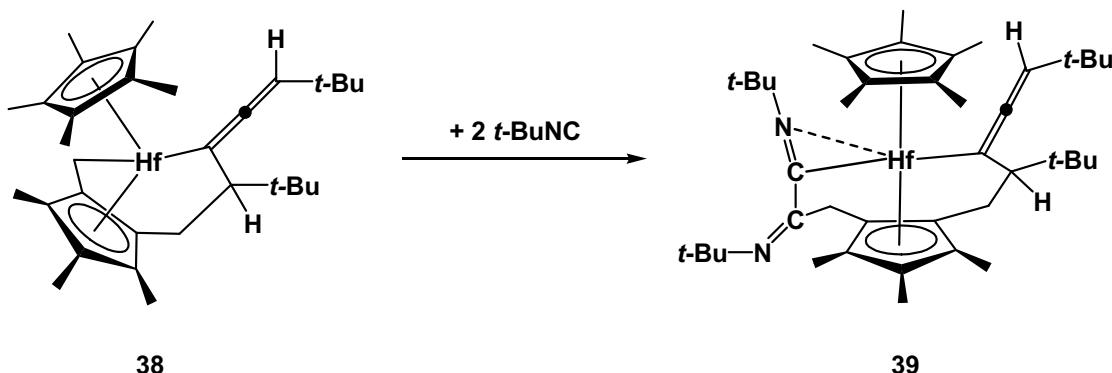


10. Durch Reduktion von Decamethylhafnocendichlorid mit Lithium in Gegenwart von 1,4-Diinen RC_4R ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) entstehen die Hafnacyclocumulene **35-Hf** und **36-Hf**.

Für Bis(*t*-butyl)butadiin ergibt sich ein anderes Reaktionsmuster. Unter C-H-Aktivierung im Substrat und am Cp*-Liganden kommt es zur Ausbildung von Komplex **38**.



11. Komplex **38** reagiert mit *t*-Butylisonitril unter Kupplung zweier Isonitrilmoleküle zum Diazabutadien-Komplex **39**.



4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit beschriebenen Übergangsmetallverbindungen sind bis auf wenige Ausnahmen oxidations- und hydrolyseempfindlich. Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen der metallorganischen Verbindungen wurden deshalb unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in standardisierten Glasapparaturen (Schlenktechnik) bzw. in der Glovebox in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren vorgetrocknet und argongesättigt, über Natriumtetraethylaluminat absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert. Für Umsetzungen mit Lithium wurde das Lithium vor Gebrauch mit einer Küchenreibe frisch im Argongegenstrom in das entsprechende Schlenkgefäß geraspelt.

Zur Darstellung von Verbindungen, die in dieser Arbeit nicht näher beschrieben werden, sind die entsprechenden Literaturstellen angegeben. Käuflich erworben wurden: $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$, $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$, Cp_2HfCl_2 , $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$, *rac*-(ebthi) HfCl_2 (alle MCAT – Metallocene Catalysts & Life Science Technologies, Konstanz), Lithium, Bis(trimethylsilyl)acetylen, Trimethylphosphin (1.0 M Lösung in THF), Phenyl(trimethylsilyl)acetylen, Bis(*t*-butyl)butadiin, Diphenylbutadiin, Bis(trimethylsilyl)butadiin, 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Di-*t*-butyl-2,2'-bipyridin, Styrol, *t*-Butylisonitril, *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), Phenyllithium (1.8 M Lösung in Di-*n*-Butylether), Pyrrol (alle Sigma-Aldrich) sowie Tris(pentafluorphenyl)boran (Strem Chemicals, Inc.).

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Elementaranalyse

Die Proben für die Elementaranalyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem C/H/N/S-Analysator 932 (Leco) vermessen. Zu einigen der Proben wurde V_2O_5 beigemischt, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die Angabe der Ergebnisse der Elementaranalysen erfolgt in Prozent.

4.2.2 IR-Spektroskopie

KBr-Presslinge bzw. Nujolverreibungen der zu analysierenden Substanzen wurden in der Glovebox angefertigt und anschließend auf einem Spektrometer des Typs Magna-IR-Serie 550 (Nicolet) vermessen.

4.2.3 Massenspektroskopie

Genutzt wurde ein Massenspektrometer des Typs Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron). Proben der zu analysierenden Substanz wurden in der Glovebox abgefüllt. Die Messungen erfolgten sowohl im EI- (70 eV) als auch im CI-Modus (Isobutan als CI-Gas).

4.2.4 NMR-Spektroskopie

Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf Spektrometern des Typs AV 300 bzw. AV 400 (Bruker) vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf das verwendete Lösungsmittel als internem Standard. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Natriumtetraethylaluminat unter Argon absolutiert und vor Gebrauch destilliert.

4.2.5 Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden auf einem STOE IPDS II bzw. auf einem Bruker APEX II mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 97¹⁰⁴ bzw. SIR 2004¹⁰⁵), die Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinsten-Quadrat-Verfahren gegen F^2 mit SHELXL 97¹⁰⁶, Strukturdarstellung mit XP (Bruker AXS). Für die Verbindungen **33-Hf** und **34** erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur. Für alle anderen Verbindungen (außer **24-Ti**) wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

4.2.6 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi 535-Schmelzpunktapparatur.

4.2.7 UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte mit Hilfe eines Spektrometers des Typs J&M MMS/100-1 mit CLD/F. Es wurde eine Stopped-Flow-Apparatur des Typs BioLogic μ SFM-20 genutzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm SPECFIT.

4.3 Komplexsynthesen

4.3.1 Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ in Gegenwart von THF zu 6-Hf

Eine Suspension von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ (1.346 g, 2.59 mmol) und Magnesiumspänen (0.063 g, 2.59 mmol) wird in 10 ml THF bei 55 °C gerührt. Nach einer Induktionsperiode von zwei bis drei Tagen löst sich das Dichlorid und es bildet sich eine gelbe Lösung. Es wird einen weiteren Tag gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird bei 55 °C mit 3x7 ml Toluol extrahiert. Die Lösung wird filtriert, im Vakuum auf 7-8 ml konzentriert und bei -78 °C abgestellt. Nach einem Tag bilden sich farblose Kristalle, die isoliert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{OHf}_2$ ($1040.90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.743 g (55%).

Schmp.: 249-251 °C.

EA: ber.: C: 50.70; H: 6.58; gef.: C: 51.13; H: 6.87.

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.50 (m, 2 H, CH₂), 1.47 (m, 2 H, CH₂), 1.79 (m, 2 H, CH₂), 1.90 (s, 15 H, Cp*), 2.00 (s, 15 H, Cp*), 4.31 (t, 2 H, CH₂-O). ¹³C: δ = 11.7 (C₅Me₅), 11.7 (C₅Me₅), 32.0 (CH₂), 43.7 (CH₂), 56.6 (CH₂) 72.3 (CH₂-O), 119.1 (C₅Me₅), 119.5 (C₅Me₅).

MS: *m/z* (EI) 557 [Cp*₂Hf(Cl)-(CH₂)₄-O-]⁺, 485 [Cp*₂HfCl]⁺.

4.3.2 NMR-Untersuchung der Ausbildung von 5-Hf

Komplex **6-Hf** (ca. 0.04 g) wird in einem NMR-Röhrchen in Benzol-*d*₆ gelöst und von der Lösung werden NMR-Spektren aufgenommen. Nach zwei bis drei Tagen werden nur noch Komplex **5-Hf** und Cp*₂HfCl₂ in Lösung beobachtet. Die Verbindung wurde nicht isoliert. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{HfO}$ ($521.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.64 (m, 2 H, CH₂), 1.41 (m, 2 H, CH₂), 1.88 (s, 30 H, Cp*), 2.08 (m, 2 H, CH₂), 4.32 (t, 2 H, CH₂-O). ¹³C: δ = 11.4 (C₅Me₅), 28.3 (CH₂), 34.0 (CH₂), 45.6 (CH₂), 71.5 (CH₂-O), 117.1 (C₅Me₅).

4.3.3 Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit Pyrrol

Komplex **9**⁷ (0.288 mg, 0.52 mmol) wird in 2 ml Pyrrol gelöst und für drei Stunden bei 60 °C gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von rot nach braun ein, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingeengt, erneut filtriert und bei -32 °C aufbewahrt. Nach 24 Stunden haben sich blass gelbe Kristalle gebildet, die durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Toluol gewaschen werden. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{HfN}_2$ (440.84 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.165 g (0.37 mmol, 72%).

Schmp.: 169 °C.

EA: ber.: C: 49.04; H: 4.12; N: 6.35; gef.: C: 48.47; H: 4.39; N: 5.80.

IR: 1013, 1028, 1057 cm⁻¹ (Pyrrol).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 5.66 (s, 10 H, Cp), 6.55 (dd, 4 H, CH), 6.62 (dd, 4 H, CH). ¹³C: δ = 110.6 (Cβ), 113.0 (Cp), 129.9 (Cα).

MS: *m/z* (CI) 441 [M]⁺.

4.3.4 Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit *t*-Butylisonitril

Komplex **9**⁷ (0.305 g, 0.55 mmol) wird in 15 ml Toluol gelöst und mit *t*-Butylisonitril (0.124 ml, 1.10 mmol) versetzt. Die Mischung wird drei Stunden bei 60 °C gerührt. Von der entstandenen rotbraunen Lösung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird bei -32 °C aufbewahrt. Nach 24 Stunden bilden sich orange Nadeln, die isoliert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen werden. $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{HfNSi}_2$ (562.21 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.203 g (0.36 mmol, 66%).

Schmp.: 128-133 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 49.14; H: 6.63; N: 2.49; gef.: C: 48.95; H: 6.29; N: 2.75.

IR: 1236 (SiMe₃), 1632 cm⁻¹ (C≡C).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.40 (s, 9 H, SiMe₃), 0.50 (s, 9 H, SiMe₃), 1.06 (s, 9 H, *t*-Bu), 5.18 (s, 10 H, Cp). ¹³C: δ = 1.7 (SiMe₃), 2.3 (SiMe₃), 30.1 (C(CH₃)₃), 56.9 (C(CH₃)₃), 100.3 (Cp), 171.7 (C≡C), 186.7 (C≡C). Das C=N-Signal wurde nicht gefunden.

MS: m/z (EI) 562 [M]⁺.

4.3.5 Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (9) mit Wasser

Komplex **9**⁷ (0.160 g, 0.29 mmol) wird in 5 ml Benzol gelöst und mit Hilfe einer Hamilton-Spritze mit 2.6 μl Wasser versetzt. Die Lösung wird kurz geschüttelt und anschließend bei Raumtemperatur belassen. Nach drei Wochen haben sich farblose Kristalle gebildet, von denen die überstehende Lösung dekantiert wird. Die Kristalle werden mit kaltem Benzol gewaschen und im Argonstrom getrocknet. $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Hf}_2\text{Si}_4\text{O}$ (976.17 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.155 g (0.16 mmol, 55%).

Schmp.: 140-142 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 44.29; H: 5.99; gef.: C: 45.29; H: 5.74.

IR: 1243 cm⁻¹ (SiMe₃).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.34 (s, 18 H, α -SiMe₃), 0.40 (s, 18 H, β -SiMe₃), 6.00 (s, 10 H, Cp), 7.96 (s, 2 H, CH). ¹³C: δ = 2.3 (β -SiMe₃), 4.2 (α -SiMe₃), 110.6 (Cp), 158.9 (C β), 235.0 (C α).

MS: m/z (EI) 635 [(Cp₂Hf)₂O]⁺.

4.3.6 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ (14)

Cp₂HfCl₂ (1.5 g, 3.9 mmol) und Magnesiumspäne (0.100 g, 4.1 mmol) werden in 20 ml THF suspendiert und anschließend mit Phenyl(trimethylsilyl)acetylen (0.78 ml, 3.9 mmol) und Trimethylphosphin (3.9 ml einer 1.0 M Lösung in THF, 2.6 mmol) versetzt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wird bei 55 °C mit 5x10 ml *n*-Hexan extrahiert. Im Filtrat kristallisiert beim Erkalten der Komplex in Form gelber Prismen, die mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{HfPSi}$ (559.07 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.92 g (2.0 mmol, 51%)

Schmp.: 165-169 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 51.56; H: 5.95; gef.: C: 45.49; H: 5.49. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit konnten keine genauen Werte erhalten werden.

- IR: 1237 (SiMe_3), 1598 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).
- NMR: (296 K, Benzol- d_6), ^1H : $\delta = 0.30$ (s, 9 H, SiMe_3), 0.82 (d, $J_{P, H} = 6.2$ Hz, 9 H, PMc_3), 5.27 (s, 10 H, Cp), 6.66 (m, 2 H, *o*-Ph), 6.93 (m, 1 H, *p*-Ph), 7.19 (m, 2 H, *m*-Ph). ^{13}C : $\delta = 2.0$ (SiMe_3), 17.5 (PMc_3), 17.7 (PMc_3), 102.2 (Cp), 122.0 (*p*-Ph), 123.2 (*o*-Ph), 127.6 (*m*-Ph), 160.0 (*i*-Ph), 183.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 187.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ^{31}P : $\delta = -9.4$ (s, PMc_3).
- MS: m/z (EI) 560 [$\text{M}]^+$, 484 [$\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)]^+$.

4.3.7 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (15-Hf)

Zu einer Suspension von Cp_2HfCl_2 (2.243 g, 5.91 mmol) in 20 ml Toluol gibt man 6.0 ml einer 2.0 M Lösung (12.0 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Das Gemisch wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird filtriert, Bis(trimethylsilyl)acetylen (1.5 ml, 6.63 mmol) und Pyridin (0.60 ml, 7.42 mmol) werden hinzugegeben und das Gemisch wird bei 100 °C gerührt. Nach 3.5 Stunden werden die flüchtigen Bestandteile von der dunkelvioletten Lösung entfernt und der Rückstand wird in 40-50 ml *n*-Hexan bei 55 °C aufgenommen. Die Lösung wird filtriert, im Vakuum auf 10-15 ml konzentriert und bei -78 °C aufbewahrt. Die nach einer Stunde gebildeten dunkelvioletten Kristalle werden isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{HfNSi}_2$ (558.18 g·mol⁻¹).

- Ausbeute: 1.047 g (1.88 mmol, 32%).
- Schmp.: 121-123 °C.
- EA: ber.: C: 49.49; H: 5.96; N: 2.51; gef.: C: 49.29; H: 6.00; N: 2.71.
- IR: 1548 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).
- NMR: (217 K, Toluol- d_8), ^1H : $\delta = 0.18$ (s, 9 H, SiMe_3), 0.52 (s, 9 H, SiMe_3), 5.29 (s, 10 H, Cp), 6.17 (m, 2 H, *m*-Py), 6.63 (m, 1 H, *p*-Py), 8.84 (m, 2 H, *o*-Py). ^{13}C : $\delta = 2.6$ (SiMe_3), 2.7 (SiMe_3), 105.3 (Cp), 123.0 (*m*-Py), 136.3 (*p*-Py), 154.3 (*o*-Py), 207.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 233.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ^{29}Si : $\delta = -7.7$ (SiMe_3), -5.1 (SiMe_3).
(297 K, Toluol- d_8), ^1H : $\delta = 0.24$ (s, 18 H, SiMe_3), 5.28 (s, 10 H, Cp), 6.40 (m, 2 H, *m*-Py), 6.82 (m, 1 H, *p*-Py), 8.94 (m, 2 H, *o*-Py). ^{13}C : $\delta = 2.8$ (SiMe_3), 105.6 (Cp), 123.2 (*m*-Py), 136.5 (*p*-Py), 154.6 (*o*-Py), Signale für die Dreifachbindung wurden nicht beobachtet.
- MS: m/z (EI) 481 [$\text{M-Py}]^+$, 171 [$\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3]^+$.

4.3.8 Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (4-Hf)

$\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ (1.773 g, 3.41 mmol) und fein geraspeltes Lithium (0.103 g, 14.8 mmol) werden in 15 ml Toluol suspendiert und anschließend mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.80 ml, 3.56 mmol) versetzt. Die Mischung wird bei 60 °C für zehn Tage gerührt. Die dunkelblaue Lösung wird filtriert, die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 15 ml *n*-Hexan bei 55 °C extrahiert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 10 ml eingeengt und bei -78 °C aufbewahrt. Nach 24 Stunden bilden sich dunkelblaue Kristalle, die isoliert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und anschließend getrocknet werden. $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{HfSi}_2$ (619.34 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.951 g (1.54 mmol, 45%).

Schmp.: 242-243 °C.

EA: ber.: C: 54.30, H: 7.81. gef.: C: 54.54, H: 7.97.

IR: 1470 cm⁻¹ (C≡C).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.26 (s, 9 H, SiMe₃), 1.81 (s, 30 H, Cp*). ¹³C: δ = 4.7 (SiMe₃), 11.6 (C₅Me₅), 118.0 (C₅Me₅), 283.4 (C≡C).

MS: *m/z* (EI) 620 [M]⁺.

4.3.9 Darstellung des Vinylkomplexes (C_5Me_5) $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)$ Hf-CH=C(SiMe₃)₂ (16)

$\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ (1.77 g, 3.41 mmol) und fein geraspeltes Lithium (0.10 g, 14.8 mmol) werden in 15 ml Toluol suspendiert und mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.80 ml, 3.56 mmol) versetzt. Die entstandene Suspension wird acht Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wird bei 55 °C mit 15 ml *n*-Hexan extrahiert. Im Filtrat kristallisiert beim Erkalten der Komplex in Form hellgrüner Prismen. Die überstehende Lösung wird dekantiert und die Kristalle werden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{HfSi}_2$ (619.34 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.337 g (0.54 mmol, 16%).

Schmp.: ab 145 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 54.30; H: 7.81; gef.: C: 53.30; H: 7.66.

IR: 1240 (SiMe₃), 1503 cm⁻¹ (C=C).

NMR: (297 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.19 (s, 9 H, SiMe₃), 0.32 (s, 9 H, SiMe₃), 1.47, 1.68, 1.70, 1.87 (je s, je 3 H, CH₃), 1.84 (s, 15 H, Cp*), 1.97 (d, ²J_{H,H} = 6.8 Hz,

1 H, CH₂), 2.51 (d, ³J_{H,H} = 1.7 Hz, 1 H, CH), 2.56 (dd, ²J_{H,H} = 6.8 Hz, ³J_{H,H} = 1.7 Hz, 1 H, CH₂). ¹³C: δ = 0.8 (SiMe₃), 1.4 (SiMe₃), 10.4, 10.4, 12.9, 13.3 (C₅Me₄), 11.9 (C₅Me₅), 55.7 (¹J_{C,H} = 143 Hz, CH₂), 114.0 (C₅Me₅), 114.8, 116.3, 116.7, 117.5, 122.2 (C₅Me₄), 160.1 (C_{quart}), 261.5 (¹J_{C,H} = 62 Hz, CH). ²⁹Si: δ = -9.2 (SiMe₃), -5.8 (SiMe₃).

MS: *m/z* (EI) 620 [M]⁺.

4.3.10 Darstellung des Hafniasilacyclopentens (C₅Me₅)₂Hf[-CH₂-SiMe₂-C(SiMe₃)=CH-] (17)

Cp^{*}₂HfCl₂ (2.26 g, 4.35 mmol) und fein geraspeltes Lithium (0.15 g, 21.6 mmol) werden in 30 ml Toluol suspendiert und mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (1.02 ml, 4.50 mmol) versetzt. Die entstandene Suspension wird 20 Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wird bei 55 °C mit 3x15 ml *n*-Hexan extrahiert. Das Filtrat wird auf etwa die Hälfte des Volumens eingeengt und bei -78°C aufbewahrt. Die nach 24 Stunden gebildeten blass gelben Nadeln werden durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. C₂₈H₄₈HfSi₂ (619.34 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 1.72 g (2.77 mmol, 64%).

Schmp.: 215 °C.

EA: ber.: C: 54.30; H: 7.81; gef.: C: 54.22; H: 7.71.

IR: 1461 cm⁻¹ (C=C).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.27 (s, 9 H, SiMe₃), 0.41 (s, 2H, CH₂), 0.45 (s, 6 H, SiMe₂), 1.80 (s, 30 H, Cp^{*}), 8.43 (s, 1 H, CH). ¹³C: δ = 0.7 (SiMe₃), 5.9 (SiMe₂), 11.7 (C₅Me₅), 48.2 (CH₂), 117.1 (C₅Me₅), 164.7 (C_{quart}), 242.7 (CH).

MS: *m/z* (CI) 621 [M]⁺.

4.3.11 Umsetzung von Cp^{*}₂Hf(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (4-Hf) mit Kohlendioxid

Komplex 4-Hf (0.220 g, 0.35 mmol) wird in 10 ml *n*-Hexan gelöst und filtriert. Über die blaue Lösung wird trockenes CO₂ geleitet. Dabei ändert sich die Farbe rasch nach gelb und es bilden sich gelbe Nadeln, von denen die überstehende Lösung durch Dekantieren getrennt wird. Die Nadeln werden bei -78 °C mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. C₂₉H₄₈HfO₂Si₂ (663.35 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.136 g (0.21 mmol, 59%).
 Schmp.: 172 °C (Zers.).
 EA: ber.: C: 52.51; H: 7.29; gef.: C: 52.30; H: 7.47.
 IR: 1243 (SiMe₃), 1626 cm⁻¹ (C=O).
 NMR: (296 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = 0.23 (s, 9 H, SiMe₃), 0.26 (s, 9 H, SiMe₃), 1.86 (s, 30 H, Cp*). ¹³C: δ = 0.8 (SiMe₃), 1.6 (SiMe₃), 11.1 (C₅Me₅), 118.7 (C₅Me₅). Weitere Signale konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz nicht zugeordnet werden.
 MS: *m/z* (CI) 663 [M]⁺.

4.3.12 Darstellung von Cp*₂Hf(η²-PhC₂SiMe₃) (20-Hf)

Cp*₂HfCl₂ (2.06 g, 4.0 mmol) und fein geraspeltes Lithium (0.110 g, 15.8 mmol) werden in 20 ml Toluol suspendiert und anschließend mit Phenyl(trimethylsilyl)acetylen (0.787 ml, 4.0 mmol) versetzt. Die Mischung wird bei 60 °C für zehn Tage gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird bei 55 °C mit 3x10 ml *n*-Hexan extrahiert, das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingeengt, filtriert und bei -78 °C aufbewahrt. Nach einem Tag bilden sich dunkelblaue Kristalle, von denen die überstehende Lösung durch dekantieren getrennt wird. C₃₁H₄₄HfSi (623.26 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 1.220 g (2.00 mmol, 49%).
 Schmp.: 187-189 °C.
 EA: ber.: C: 59.74; H: 7.12; gef.: C: 59.33; H: 6.82.
 IR: 1528 cm⁻¹ (C≡C).
 NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.41 (s, 9 H, SiMe₃), 1.82 (s, 30 H, Cp*), 6.97-7.01 (m, 2 H, *o*-Ph), 6.99-7.04 (m, 1 H, *p*-Ph), 7.25-7.30 (m, 2 H, *m*-Ph). ¹³C: δ = 4.2 (SiMe₃), 11.6 (C₅Me₅), 118.2 (C₅Me₅), 125.8 (*p*-Ph), 128.2 (*m*-Ph), 131.3 (*o*-Ph), 132.2 (*i*-Ph), 246.8 (C-SiMe₃), 259.2 (C-Ph).
 MS: *m/z* (EI) 625 [M]⁺.

4.3.13 Umsetzung von Cp*₂Hf(η²-PhC₂SiMe₃) (20-Hf) mit *t*-Butylisonitril

Komplex **20-Hf** (0.175 g, 0.28 mmol) wird in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit *t*-Butylisonitril (0.064 ml, 0.56 mmol) versetzt. Dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von dunkelblau nach gelb. Die Lösung wird kurz nachgerührt, anschließend werden die flüchtigen

Bestandteile im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in Dichlormethan gelöst; mit Hilfe der Diffusionsmethode und *n*-Hexan als zweitem Lösungsmittel werden gelbe Kristalle erhalten, die isoliert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen werden. C₃₆H₅₃HfNSi (706.39 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.116 g (0.16 mmol, 58%).

Schmp.: 172 °C.

EA: ber.: C: 61.21; H: 7.56; N: 1.98; gef.: C: 60.20; H: 7.46; N: 1.77.

IR: 1237 (SiMe₃), 1604 (C≡C), 2124 cm⁻¹ (C=N).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.52 (s, 9 H, SiMe₃), 0.89 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.87 (s, 30 H, Cp*), 6.89-6.95 (m, 1 H, *p*-Ph), 6.98-7.02 (m, 2 H, *o*-Ph), 7.22-7.29 (m, 2 H, *m*-Ph). ¹³C: δ = 5.3 (SiMe₃), 12.3 (C₅Me₅), 30.3 (C(CH₃)₃), 56.1 (C(CH₃)₃), 110.6 (C₅Me₅), 121.7 (*p*-Ph), 124.8 (*m*-Ph), 127.2 (*o*-Ph), 127.3 (*i*-Ph), 155.3 (C=N), 172.1 (C=C), 195.4 (C=C).

MS: *m/z* (CI) 624 [M - *t*-BuNC]⁺, 450 [Cp*₂Hf]⁺, 175 [PhC₂SiMe₃]⁺.

4.3.14 Umsetzung von Cp*₂Hf(η²-PhC₂SiMe₃) (**20-Hf**) mit Kohlendioxid

Komplex **20-Hf** (0.390 g, 0.63 mmol) wird in 10 ml *n*-Hexan gelöst und filtriert. Über die blaugrüne Lösung wird bei Raumtemperatur trockenes CO₂ geleitet. Dabei ändert sich die Farbe rasch nach gelb und es bilden sich nach etwa 2 Stunden blass gelbe Nadeln, von denen die überstehende Lösung durch Dekantieren getrennt wird. Die Nadeln werden bei -78 °C mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. C₃₂H₄₄HfO₂Si (667.27 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.214 g (0.32 mmol, 51%).

EA: Da **22a-Hf** und **22b-Hf** sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse sind, war es nicht möglich, eine für eine Elementaranalyse geeignete Probe anzufertigen.

NMR: (307 K, THF-*d*₈), **22a-Hf** (α-Ph): ¹H: δ = 0.02 (s, 9 H, SiMe₃), 1.92 (s, 30 H, Cp*), 6.78 (m, 2 H, *o*-Ph), 7.22 (m, 2 H, *m*-Ph). ¹³C: δ = 2.1 (SiMe₃), 11.3 (C₅Me₅), 122.0 (C₅Me₅), 126.5 (*p*-Ph), 128.1 (*m*-Ph), 129.4 (*o*-Ph), 158.6 (C-SiMe₃), 240.7 (C-Ph). ²⁹Si: δ = -10.4.

22b-Hf: ¹H: δ = -0.12 (br s, 9 H, SiMe₃), 2.06 (s, 30 H, Cp*), 7.11 (m, 2 H, *o*-Ph), 7.12 (m, 1 H, *p*-Ph), 7.19 (m, 2 H, *m*-Ph). ¹³C: δ = 5.6 (SiMe₃), 11.8 (C₅Me₅), 122.2 (C₅Me₅), 126.6 (*p*-Ph), 127.3 (*m*-Ph), 130.5 (*o*-Ph), 146.1 (*i*-Ph).

Ph), 163.2 (CO), 165.6 (C-Ph), 228.6 (C-SiMe₃). ²⁹Si: δ = -14.6. **22b-Hf** bei 207 K: ¹H: δ = -0.05 (br s, 3 H, SiMe₃), -0.22 (br s, 6 H, SiMe₃), 2.05 (s, 30 H, Cp*). ¹³C: δ = 5.4 (1 C SiMe₃), 5.5 (2 C SiMe₃), 11.9 (C₅Me₅), 121.8 (C₅Me₅). Nicht alle Signal konnten zugeordnet werden.

MS: *m/z* (EI) 668 [M]⁺.

4.3.15 Hydrolyse zu den Carboxylaten Cp*₂Hf(OH)OC(=O)-C(SiMe₃)=CHPh (23a) und Cp*₂Hf(OH)OC(=O)-CPh=CH(SiMe₃) (23b)

Eine NMR-Probe des Gemisches aus **22a-Hf** und **22b-Hf** in THF-*d*₈ wird mehrere Tage aufbewahrt und regelmäßig NMR-spektroskopisch vermessen. Es erfolgt vollständige Umwandlung in die Hydrolyseprodukte.

NMR: **23a:** (307 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = 0.07 (s, 9 H, SiMe₃), 1.91 (s, 30 H, Cp*), 3.76 (br s, 1 H, OH), 7.24 (m, 2 H, *o*-Ph), 8.50 (s, 1 H, CH). ¹³C: δ = 1.4 (SiMe₃), 11.2 (C₅Me₅), 118.8 (C₅Me₅), 128.5 (*m*-Ph), 128.7 (*p*-Ph), 129.1 (*o*-Ph), 139.5 (*i*-Ph), 140.2 (C-SiMe₃), 155.6 (C-Ph), 177.8 (CO). ²⁹Si: δ = -7.2 (³J_{Si,H} = 11.6 Hz).

23b: (307 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = -0.12 (s, 9 H, SiMe₃), 1.84 (s, 30 H, Cp*), 3.66 (br s, 1 H, OH), 7.15 (s, 1 H, CH), 7.24 (m, 2 H, *o*-Ph), 7.29 (m, 2 H, *m*-Ph). ¹³C: δ = -0.6 (SiMe₃), 11.0 (C₅Me₅), 118.7 (C₅Me₅), 127.9 (*p*-Ph), 128.0 (*m*-Ph), 130.5 (*o*-Ph), 140.2 (*i*-Ph), 143.0 (C-SiMe₃), 152.9 (C-Ph), 174.0 (CO). ²⁹Si: δ = -8.1 (²J_{Si,H} = 2.7 Hz).

Nicht alle Signale konnten zugeordnet werden.

4.3.16 Umsetzung von Cp*₂Hf(η^2 -PhC₂SiMe₃) (20-Hf) mit Wasser

Komplex **20-Hf** (0.749 g, 1.20 mmol) wird in 10 ml Benzol gelöst und mit Wasser (0.022 ml, 1.22 mmol) versetzt. Die dunkelblaue Lösung wird kurz geschüttelt und anschließend bei Raumtemperatur belassen. Nach zwei Wochen wird von der vollständig entfärbten Lösung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen, die farblose Lösung wird filtriert und langsam im Argonstrom auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur bilden sich farblose Nadeln, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₃₁H₄₆HfOSi (641.27 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.548 g (0.85 mmol, 71%).
 Schmp.: 184-186 °C.
 EA: ber.: C: 58.06; H: 7.23; gef.: C: 57.83; H: 7.17.
 IR: 1239 (SiMe₃), 1593 (C=C), 3681 cm⁻¹ (OH).
 NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.24 (s, 9 H, SiMe₃), 1.91 (s, 30 H, Cp*), 4.25 (s, 1 H, OH), 7.07-7.13 (m, 1 H, *p*-Ph), 7.20-7.25 (m, 2 H, *m*-Ph), 7.32-7.36 (m, 2 H, *o*-Ph), 8.40 (s, 1 H, CH). ¹³C: δ = 7.7 (SiMe₃), 12.0 (C₅Me₅), 118.3 (C₅Me₅), 125.9 (*p*-Ph), 127.8 (*m*-Ph), 128.5 (*o*-Ph), 147.6 (*i*-Ph), 158.7 (C-Ph), 207.4 (C-SiMe₃).
 MS: *m/z* (CI) 641 [M]⁺, 625 [M-OH]⁺.

4.3.17 Umsetzung von Cp*₂Ti(η²-PhC₂SiMe₃) (20-Ti) mit Wasser

Komplex **20-Ti**⁵² (0.463 g, 0.94 mmol) wird in 15 ml Benzol gelöst und mit Wasser (0.017 ml, 0.94 mmol) versetzt. Die dunkelrote Lösung wird kurz geschüttelt und anschließend bei Raumtemperatur belassen. Nach zwei Wochen wird von der gelb-braunen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen, die gelbe Lösung wird filtriert und bei Raumtemperatur abgestellt. Nach kurzer Zeit bilden sich gelbe Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₃₁H₄₆TiOSi (510.65 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.253 g (0.49 mmol, 53%).
 Schmp.: 124-126 °C (Zers.).
 EA: ber.: C: 72.91; H: 9.08; gef.: C: 72.20; H: 9.19.
 IR: 1236 (SiMe₃), 1588 (C=C), 3628 cm⁻¹ (OH).
 NMR: (296 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = -0.19 (s, 9 H, SiMe₃), 1.86 (s, 30 H, Cp*), 4.72 (s, 1 H, CH), 6.83-6.96 (m, 5 H, Ph) 7.98 (s, 1 H, OH). ¹³C: δ = 1.1 (SiMe₃), 12.5 (C₅Me₅), 121.8 (C₅Me₅), 124.5 (*p*-Ph), 126.5 (*m*-Ph), 127.9 (*o*-Ph), 132.7 (*i*-Ph), 158.1 (C-SiMe₃), 224.8 (C-Ph).
 MS: *m/z* (CI) 493 [M-OH]⁺, 335 [Cp*₂TiOH]⁺.

4.3.18 Umsetzung von Cp*₂Zr(η²-PhC₂SiMe₃) (20-Zr) mit Wasser

Komplex **20-Zr**⁵³ (0.365 g, 0.68 mmol) wird in 8 ml Benzol gelöst und mit Wasser (0.012 ml, 0.68 mmol) versetzt. Die blaugrüne Lösung wird kurz geschüttelt und anschließend bei

Raumtemperatur belassen. Nach einer Woche wird von der farblosen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 5 ml warmem *n*-Hexan aufgenommen, die farblose Lösung wird filtriert und bei Raumtemperatur belassen. Nach 24 Stunden bilden sich farblose Nadeln, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₃₁H₄₆ZrOSi (554.01 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.253 g (0.46 mmol, 67%).

Schmp.: 173 °C.

EA: ber.: C: 67.21; H: 8.37; gef.: C: 66.92; H: 7.82.

IR: 1238 (SiMe₃), 1593 (C=C), 3676 cm⁻¹ (OH).

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.25 (s, 9 H, SiMe₃), 1.88 (s, 30 H, Cp*), 4.58 (s, 1 H, OH), 7.07-7.12 (m, 1 H, *p*-Ph), 7.19-7.24 (m, 2 H, *m*-Ph), 7.32-7.35 (m, 2 H, *o*-Ph), 8.40 (s, 1 H, CH). ¹³C: δ = 7.3 (SiMe₃), 12.0 (C₅Me₅), 119.3 (C₅Me₅), 125.9 (*p*-Ph), 127.8 (*m*-Ph), 128.4 (*o*-Ph), 146.2 (*i*-Ph), 155.2 (C-Ph), 207.0 (C-SiMe₃). ²⁹Si: δ = -16.0 (SiMe₃).

MS: *m/z* (EI) 535 [M-OH]⁺, 377 [Cp*₂ZrOH]⁺.

4.3.19 Darstellung von *rac*-(ebthi)Hf(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (2-Hf)

rac-(ebthi)HfCl₂ (1.147 g, 2.23 mmol) und fein geraspeltes Lithium (0.0626 g, 8.93 mmol) werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.506 ml, 2.23 mmol) versetzt. Die Mischung wird 6 Tage bei 60 °C gerührt, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wird bei 55 °C mit 3x15 ml *n*-Hexan extrahiert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der blaugrüne Rückstand wird für NMR-Untersuchungen genutzt. Nach Umkristallisation aus THF erhält man blaugrüne Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₂₈H₄₂HfSi₂ (613.29 g·mol⁻¹).

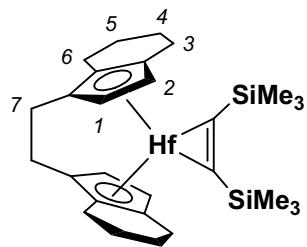
Ausbeute: 0.883 g (1.44 mmol, 65%).

Schmp.: 101-103 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 54.83; H: 6.90; gef.: C: 54.89; H: 6.78.

IR: 1439 cm⁻¹ (C≡C).

Nummerierung NMR:



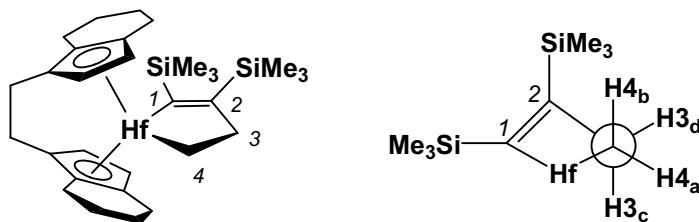
NMR: (297 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.23 (s, 18 H, SiMe₃), 1.00-1.08 (m, 2 H, CH₂-H6), 1.28-1.47 (m, 4 H, CH₂-H5), 1.54-1.72 (m, 4 H, CH₂-H4), 2.05-2.14 (m, 2 H, CH₂-H6), 2.19-2.42 (m, 4 H, CH₂-H7), 2.81-3.11 (m, 4 H, CH₂-H3), 4.44 (d, 2 H, H1), 7.28 (s, 2 H, H2). ¹³C: δ = 3.4 (SiMe₃), 23.0 (CH₂-C6), 23.2 (CH₂-C5), 24.3 (CH₂-C4), 24.7 (CH₂-C3), 26.3 (CH₂-C7), 107.7 (Cp-C1), 108.7 (Cp-C2), 122.0 (Cp-C_{quart}*i*), 122.5, (Cp-C_{quart}*m*) 122.7 (Cp-C_{quart}*o*) 281.2 (C≡C). ²⁹Si: δ = -0.2 (SiMe₃).

MS: *m/z* (EI) 613 [M]⁺, 267 [*rac*-(ebthi)]⁺.

4.3.20 Umsetzung von *rac*-(ebthi)Hf(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (2-Hf) mit Ethylen

Komplex **2-Hf** (ca. 0.03 g) wird in einem NMR-Röhrchen mit Young-Verschluss in 0.7 ml Toluol-*d*₈ gelöst. Die blaugrüne Lösung wird in flüssigem Stickstoff gekühlt und die Argonatmosphäre wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird das NMR-Röhrchen mit Ethylen geflutet, dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von blaugrün nach gelbgrün. Die Lösung wird für NMR-Untersuchungen bei Raumtemperatur genutzt.

Nummerierung NMR:



NMR: (297 K, Toluol-*d*₈), ¹H: δ = 0.19 (s, 9 H, SiMe₃), 0.19 (s, 9 H, SiMe₃), 0.47 (m, 1 H, H4_a), 0.84 (m, 1 H, H4_b), 2.34 (m, 1 H, H3_c), 3.18 (m, 1 H, H3_d), 1.30-2.88 (m, 20 H, CH₂ ebthi), 4.64 (d, ³J_{H,H} = 3.1 Hz, 1 H, CH_{ebthi}), 5.14 (d, ³J_{H,H} = 2.9 Hz, 1 H, CH_{ebthi}), 6.21 (d, ³J_{H,H} = 3.1 Hz, 1 H, CH_{ebthi}), 6.35 (d, ³J_{H,H} = 2.8

Hz, 1 H, CH_{ebthi}). ¹³C: δ = 2.2 (SiMe₃), 5.3 (SiMe₃), 22.8, 23.0, 23.0, 23.2, 23.3, 23.8, 24.4, 24.5, 26.0, 26.1 (CH_{2 ebthi}), 28.4 (C4), 47.2 (C3), 103.4, 104.4, 107.9, 115.6 (CH ebthi), 120.8, 122.1, 122.3, 122.7, 124.3, 126.0 (C_{ebthi}) 174.3 (C2), 223.4 (C1). ²⁹Si: δ = -19.0, -11.4 (SiMe₃).

4.3.21 Umsetzung von *rac*-(ebthi)Hf(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (2-Hf**) mit Ethylen bei 100 °C zu **25-Hf****

1. NMR-Versuch

Komplex **2-Hf** (ca. 0.03 g) wird in einem NMR-Röhrchen mit Young-Verschluss in 0.7 ml Toluol-*d*₈ gelöst. Die blaugrüne Lösung wird in flüssigem Stickstoff gekühlt und die Argonatmosphäre wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird das NMR-Röhrchen mit Ethylen geflutet, dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von blaugrün nach gelbgrün. Anschließend wird die Lösung für eine Stunde auf 100 °C erhitzt und es werden NMR-Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

2. Isolierung des Produkts

Komplex **2-Hf** (0.350 g, 0.57 mmol) wird in 10 ml Toluol gelöst. Die blaugrüne Lösung wird in flüssigem Stickstoff gekühlt und die Argonatmosphäre wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird das Gefäß mit Ethylen geflutet, dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag von blaugrün nach gelbgrün. Anschließend wird die Lösung für zwei Stunden auf 100 °C erhitzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und bei -78 °C abgestellt. Nach zwei Tagen bilden sich gelbe Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₂₄H₃₂Hf (499.0 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.198 g (0.40 mmol, 70%).

Schmp.: ab 106 °C (Zers.).

EA: C: 57.77; H: 6.46; gef.: C: 57.71; H: 6.51.

NMR: (297 K, Toluol-*d*₈), ¹H: δ = 0.32 (m, 2 H, C_αH₂), 1.08 (m, 2 H, C_αH₂), 1.96 (m, 2 H, C_βH₂), 2.16 (m, 2 H, C_βH₂), 1.70, 2.18, 2.75, 3.05 (m, 8 H, H_α-Sechsring), 1.31, 1.53 (m, 8 H, H_β-Sechsring), 2.37 (d, 4 H, CH₂ Brücke ebthi), 4.79 (d, ³J_{H,H} = 3.0 Hz, 2 H, CH_{ebthi}), 6.20 (d, ³J_{H,H} = 3.0 Hz, 2 H, CH_{ebthi}) ¹³C: δ = 23.3, 23.3, 23.7, 24.7, 27.8 (CH_{2 ebthi}), 27.1(Cβ), 48.8 (Cα), 106.8, 111.9 (CH_{ebthi}), 119.5, 123.1, 125.3 (C_{ebthi}).

MS: m/z (CI) 499 [M]⁺.

4.3.22 Umsetzung von *rac*-(ebthi)Hf(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (2-Hf) mit Styrol zu 26-Hf

rac-(ebthi)Hf(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (0.210 g, 0.34 mmol) wird in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Die blaugrüne Lösung wird bei Raumtemperatur mit Styrol (0.078 ml, 0.68 mmol) versetzt und auf 60 °C erwärmt. Dabei erfolgt ein langsamer Farbumschlag von blaugrün über grün nach gelbgrün. Nach etwa zwei Stunden haben sich in der Hitze gelbe Kristalle gebildet, die von der warmen Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₃₆H₄₀Hf (651.19 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.138 g (0.21 mmol, 62 %).

Schmp.: ab 209 °C (Zers.).

EA: C: 66.40; H: 6.91; gef.: C: 66.39; H: 6.67.

MS: m/z (EI) 650 [M]⁺.

NMR: In Lösung liegen bedingt durch Cycloreversion zwei Verbindungen vor.

Gruppe	Verbindung 1		Verbindung 2	
	H	C	H	C
Hf-CH ₂	1.07	60.4	2.10	57.0
	1.13		2.66	
CH	3.08	40.5	3.13	37.0
	2.08	40.8	2.01	38.2
CH ₂	2.75		2.66	
Hf-CH	2.67	66.1	2.29	64.0
<i>α</i> -Ph, <i>i</i> -Ph		155.7		159.1
	6.91	124.5	7.05	123.7
<i>m</i> -Ph	7.35	128.1	7.38	128.2
	6.94	121.1	6.95	121.0
<i>β</i> -Ph, <i>i</i> -Ph		154.9		154.6
	7.41	126.7	7.47	126.6
<i>m</i> -Ph	7.32	128.5	7.32	128.7
	7.13	125.4	7.13	125.5
Cp1	4.81	108.4	4.80	106.5
	6.29	115.2	6.35	114.0
Cp2	4.77	108.2	4.91	108.8
	5.64	113.7	5.61	113.7

Folgende ¹³C-Signale des *rac*-(ebthi)-Liganden konnten zwar den Gruppen, jedoch nicht zu Verbindung 1 bzw. Verbindung 2 zugeordnet werden:

23.4, 24.0, 24.1, 24.1 (je Cp1- α -CH₂), 23.8, 23.8, 24.2, 24.6 (je Cp1- β -CH₂), 22.7, 23.0, 23.0, 23.2 (je Cp2- α -CH₂), 22.8, 22.8, 23.2, 23.2 (je Cp2- β -CH₂), 27.2, 27.6, 28.0, 28.2 (je CH₂-Brücke), 120.0, 120.3, 120.7, 120.9, 123.7, 124.0 (je Cp1-C_{quart}), 125.1, 125.2, 125.9, 126.0, 127.0, 127.6 (je Cp2-C_{quart}).

4.3.23 Polymerisation von Ethylen mit *rac*-(ebthi)Hf(C₄H₈) (25-Hf) und Tris(pentafluorophenyl)boran

In einem Schlenkgefäß werden Komplex **25-Hf** (0.021 g, 0.042 mmol) und Tris(pentafluorophenyl)boran (0.022 g, 0.042 mmol) in 20 ml Toluol gelöst. Die gelborange Lösung wird auf 40 °C erwärmt und die Argonatmosphäre wird im Vakuum entfernt, anschließend wird das Schlenkgefäß mit Ethylen (1.3 bar) geflutet. Die sofort einsetzende Polymerisation ist an der Bildung von Schlieren und fadenförmigem Polymer zu erkennen. Nach fünf Minuten wird die Reaktion durch Zugabe einer Mischung von Ethanol, destilliertem Wasser und konzentrierter HCl (100 ml/100 ml/25 ml) abgebrochen, da die Mischung zu viskos zum Rühren geworden ist. Das Gemisch wird durch einen Papierfilter filtriert, der Niederschlag wird mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute Polymer: 0.930 g

Aktivität: 204 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹

4.3.24 Polymerisation von Ethylen mit *rac*-(ebthi)Hf[CHC(Ph)CHC(Ph)] (26-Hf) und Tris(pentafluorophenyl)boran

In einem Schlenkgefäß werden Komplex **26-Hf** (0.028 g, 0.042 mmol) und Tris(pentafluorophenyl)boran (0.022 g, 0.042 mmol) in 20 ml Toluol gelöst. Die orange Lösung wird auf 40 °C erwärmt und die Argonatmosphäre wird im Vakuum entfernt, anschließend wird das Schlenkgefäß mit Ethylen (1.3 bar) geflutet. Die sofort einsetzende Polymerisation ist an der Bildung von Schlieren und fadenförmigem Polymer zu erkennen. Nach fünf Minuten wird die Reaktion durch Zugabe einer Mischung von Ethanol, destilliertem Wasser und konzentrierter HCl (100 ml/100 ml/25 ml) abgebrochen, da die Mischung zu viskos zum Rühren geworden ist. Das Gemisch wird durch einen Papierfilter filtriert, der Niederschlag wird mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute Polymer: 1.235 g

Aktivität: 271 kg Polymer·mol⁻¹·bar⁻¹·h⁻¹

4.3.25 Umsetzung von Cp^{*}₂HfCl₂ mit Lithium und 2,2'-Bipyridin zu 29

Cp^{*}₂HfCl₂ (1.161 g, 2.23 mmol), fein geraspeltes Lithium (0.062 g, 8.93 mmol) und 2,2'-Bipyridin (0.349 g, 2.23 mmol) werden in 25 ml Toluol suspendiert. Dabei verfärbt sich das Gemisch sofort nach Zugabe des Lösungsmittels violett. Zur Vervollständigung der

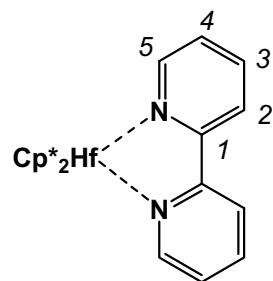
Reaktion wird zwei Tage bei 60 °C gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 2x10 ml *n*-Hexan extrahiert, das Filtrat wird bei -78 °C abgestellt. Die nach 24 Stunden gebildeten Kristalle werden isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. C₃₀H₃₈HfN₂ (605.13 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.651 g (1.08 mmol, 48%).

Schmp.: 134-137 °C.

EA: ber.: C: 59.54; H: 6.33; N: 4.63; gef.: C: 59.66; H: 6.25; N: 4.70.

Nummerierung NMR:



NMR: (297 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = 1.85 (s, 30 H, Cp*), 5.12-5.16 (m, 2 H, H3), 5.83-5.88 (m, 2 H, H4), 6.45-6.49 (m, 2 H, H2), 6.69-6.72 (m, 2 H, H5). ¹³C: δ = 11.4 (C₅Me₅), 104.3 (C2), 116.0 (C₅Me₅), 118.8 (C4), 121.5 (C3), 144.7 (C5), 146.0 (C1).

MS: *m/z* (CI) 450 [Cp*₂Hf]⁺, 157 [Bipy]⁺.

4.3.26 Umsetzung von Cp*₂HfCl₂ mit Lithium und 4,4'-Di-*t*-butyl-2,2'-bipyridin zu 30

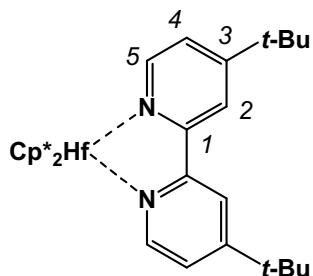
Cp*₂HfCl₂ (1.198 g, 2.31 mmol), fein geraspeltes Lithium (0.064 g, 9.22 mmol) und 4,4'-Di-*t*-butyl-2,2'-bipyridin (0.619 g, 2.31 mmol) werden in 20 ml Toluol suspendiert. Das Gemisch wird bei 60 °C für zwei Tage gerührt, dabei ändert sich die Farbe nach violett, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 2x10 ml *n*-Hexan extrahiert. Das dunkelblaue Filtrat wird bei -78 °C aufbewahrt, nach 24 Stunden bilden sich dunkelblaue Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₃₈H₅₄HfN₂ (717.34 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.748 g (1.04 mmol, 45%).

Schmp.: 245-247 °C.

EA: ber.: C: 63.62; H: 7.59; N: 3.91; gef.: C: 63.60; H: 7.56; N: 3.77.

Nummerierung NMR:



NMR: (297 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = 1.16 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.82 (s, 30 H, Cp*), 5.25-5.28 (m, 2 H, H4), 6.39 (d, 2 H, H2), 6.77-6.79 (dd, 2 H, H5). ¹³C: δ = 11.4 (C₅Me₅), 30.1 (C(CH₃)₃), 34.1 (C(CH₃)₃), 103.4 (C4), 111.9 (C2), 115.4 (C₅Me₅), 127.0 (C1), 143.7 (C3), 144.6 (C5).

MS: *m/z* (CI) 270 [Di-*t*-Bu-Bipy]⁺.

4.3.27 Darstellung von Cp₂Hf(*n*-Bu)₂ (31)

Zu einer Suspension von Cp₂HfCl₂ (2.016 g, 5.31 mmol) in 20 ml *n*-Hexan werden 6.7 ml einer 1.6 M Lösung (10.72 mmol) von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, die gelbe Lösung wird filtriert, im Vakuum auf etwa 10 ml konzentriert und bei -78 °C abgestellt. Nach 24 Stunden bilden sich blass gelbe Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₁₈H₂₈Hf (422.90 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 1.579 g (3.73 mmol, 70%).

Schmp.: 32-33 °C.

EA: ber.: C: 51.12; H: 6.67; gef.: C: 50.86; H: 6.43.

NMR: (297 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.12 (m, 4 H, α-CH₂), 1.02 (t, 3 H, CH₃), 1.34 (m, 4 H, γ-CH₂), 1.46 (m, 4 H, β-CH₂), 5.67 (s, 10 H, Cp). ¹³C: δ = 14.2 (CH₃), 31.0 (γ-CH₂), 34.8 (β-CH₂), 58.7 (α-CH₂), 109.9 (Cp).

MS: *m/z* (EI) 365 [M-Bu-2 H]⁺, 311 [Cp₂HfH]⁺, 310 [Cp₂Hf]⁺.

4.3.28 Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{HfPh}_2$ (32-Hf)

$\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ (1.0 g, 1.92 mmol) wird in 25 ml Diethylether suspendiert. Zu der Mischung wird bei -78 °C Phenyllithium (2.14 ml einer 1.8 M Lösung in Di-n-butylether, 3.84 mmol) gegeben. Das Gemisch wird langsam unter Röhren auf Raumtemperatur erwärmt, nach etwa vier Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der beigegebene Rückstand wird mit 3x10 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf die Hälfte des Volumens eingeengt, filtriert und bei Raumtemperatur belassen. Nach kurzer Zeit bilden sich farblose Nadeln, die isoliert, mit kaltem n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Hf}$ (603.15 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.79 g (1.31 mmol, 68%).

Schmp.: 146-148 °C (Zers).

EA: ber.: C: 63.72; H: 6.68; gef.: C: 58.88; H: 6.32.

IR: 595, 708, 752, 1022, 1054 cm⁻¹(C_6H_5).

NMR: (297 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 1.63 (s, 30 H, Cp^*), 7.00 (m, 2 H, Ph), 7.12 (m, 2 H, Ph), 7.34 (m, 4 H, Ph), 7.70 (m, 2 H, Ph). ¹³C: δ = 12.2 ($\underline{\text{C}_5\text{Me}_5}$), 119.9 ($\underline{\text{C}_5\text{Me}_5}$), 124.4 (Ph), 125.9 (Ph), 127.4 (Ph), 136.9 (Ph), 137.3 (Ph), 201.0 (*i*-Ph).

MS: *m/z* (CI) 604 [M]⁺, 527 [Cp^*_2HfPh]⁺, 449 [Cp^*_2Hf]⁺.

4.3.29 Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-t-BuC}_4\text{t-Bu})$ (33-Hf)

Zu einer Suspension von Cp_2HfCl_2 (2.179 g, 5.74 mmol) und Bis(*t*-butyl)butadiin (0.932 g, 5.74 mmol) in 15 ml Toluol gibt man 7.2 ml einer 1.6 M Lösung (11.52 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Das Gemisch wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, die gelbe Lösung wird filtriert und auf 100 °C erwärmt. Nach fünf Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 10-15 ml *n*-Hexan bei 55 °C gelöst. Die gelbe Lösung wird filtriert und bei -78 °C aufbewahrt. Nach 24 Stunden bilden sich Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Hf}$ (470.95 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 1.912 g (4.06 mmol, 71%).

Schmp.: 192-193 °C.

EA: ber.: C: 56.11; H: 5.99; gef.: C: 56.26; H: 6.21.

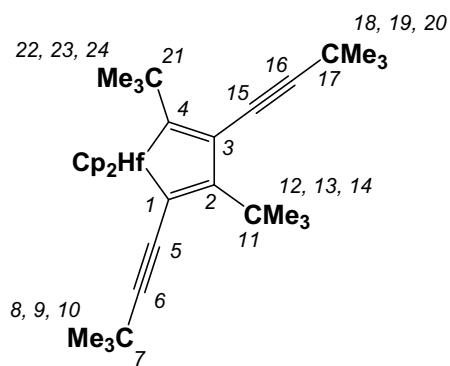
- NMR: (297 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 1.53 (s, 18 H, *t*-Bu), 5.18 (s, 10 H, Cp). ¹³C: δ = 33.3 (C(CH₃)₃), 37.6 (C(CH₃)₃), 103.1 (Cp), 105.9 (Cβ), 188.1 (Cα).
 MS: *m/z* (EI) 472 [M]⁺.

4.3.30 Darstellung des Hafnacyclopentadiens 34

Zu einer Suspension von Cp₂HfCl₂ (1.730 g, 4.56 mmol) und Bis(*t*-butyl)butadiin (1.479 g, 9.11 mmol) in 15 ml Toluol gibt man 4.6 ml einer 2.0 M Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (9.20 mmol). Das Gemisch wird bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, anschließend wird die gelbe Lösung auf 100 °C erwärmt. Nach drei Tagen wird von der gelb-braunen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 10-15 ml *n*-Hexan bei 55 °C aufgenommen. Die gelb-braune Lösung wird filtriert und bei -78 °C aufbewahrt. Nach einem Tag bilden sich gelbe Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. C₃₄H₄₆Hf (634.22 g·mol⁻¹).

- Ausbeute: 1.846 g (2.91 mmol, 64%).
 Schmp.: 178-180 °C.
 EA: ber.: C: 64.49; H: 7.32; gef.: C: 64.34; H: 7.22.
 IR: 2153 cm⁻¹ (C≡C).

Nummerierung NMR:



- NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 1.23 (s, 9 H, C6-CMe₃), 1.24 (s, 9 H, C4-CMe₃), 1.31 (s, 9 H, C16-CMe₃), 1.85 (s, 9 H, C2-CMe₃), 6.06 (s, 10 H, Cp). ¹³C: δ = 28.6 (C17), 29.5 (C7), 30.4 (C18/19/20), 30.5 (C22/23/24), 31.5 (C8/9/10), 32.6 (C12/13/14), 41.2 (C21), 42.7 (C11), 81.1 (C5 oder C15), 85.4 (C5 oder

C15), 103.6 (C16), 110.5 (Cp), 121.3 (C6), 127.1 (C3), 155.7 (C2), 164.8 (C1), 223.4 (C4).

MS: m/z (EI) 634 [M]⁺, 310 [Cp₂Hf]⁺.

4.3.31 Darstellung von Cp^{*}₂Hf(η^4 -Me₃SiC₄SiMe₃) (35-Hf)

Cp^{*}₂HfCl₂ (1.217 g, 2.34 mmol), fein geraspeltes Lithium (0.065 g, 9.36 mmol) und 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin (0.455 g, 2.34 mmol) werden in 25 ml Toluol suspendiert und für zwei Tage bei 60 °C gerührt. Von der entstandenen dunkelbraunen Suspension wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit 3x15 ml *n*-Hexan extrahiert. Von den vereinigten Extrakten wird erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkelrote Rückstand wird aus Toluol bei -32 °C umkristallisiert. Die nach 24 Stunden gebildeten dunkelroten Kristalle werden isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. C₃₀H₄₈HfSi₂ (643.36 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.877 g (1.38 mmol, 59%).

Schmp.: 212 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 56.01; H: 7.52; gef.: C: 55.40; H: 7.67.

NMR: (296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 0.56 (s, 18 H, SiMe₃), 1.65 (s, 30 H, Cp^{*}). ¹³C: δ = 3.4 (SiMe₃), 11.9 (C₅Me₅), 111.9 (C₅Me₅), 144.9 (Cβ), 189.3 (Cα).

MS: m/z (CI) 644 [M]⁺.

4.3.32 Darstellung von Cp^{*}₂Hf(η^4 -PhC₄Ph) (36-Hf)

Cp^{*}₂HfCl₂ (1.517 g, 2.92 mmol), fein geraspeltes Lithium (0.081 g, 11.68 mmol) und 1,4-Diphenylbutadiin (0.590 g, 2.92 mmol) werden in 30 ml Toluol suspendiert und für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Von der entstandenen gelb-braunen Suspension wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand wird mit 2x10 ml *n*-Hexan extrahiert. Von den vereinigten Extrakten wird erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand wird aus Toluol bei -32 °C umkristallisiert. Die nach zwei Tagen gebildeten gelb-orangen Kristalle werden isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. C₃₆H₄₀Hf (651.19 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.968 g (1.49 mmol, 51%).

Schmp.: 192-195 °C (Zers.).

- EA: ber.: C: 66.40; H: 6.19; gef.: C: 64.26; H: 6.05 (kleine Mengen an $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ stören EA).
- NMR: (296 K, Benzol- d_6), ^1H : $\delta = 1.70$ (s, 30 H, Cp^*), 7.13 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.32 (m, 4 H, *m*-Ph), 8.08 (m, 4 H, *o*-Ph). ^{13}C : $\delta = 11.9$ ($\underline{\text{C}_5\text{Me}_5}$), 112.5 ($\underline{\text{C}_5\text{Me}_5}$), 118.3 ($\text{C}\beta$), 127.7 (*p*-Ph), 128.7 (*m*-Ph), 134.3 (*o*-Ph), 137.3 (*i*-Ph), 180.4 ($\text{C}\alpha$).
- MS: m/z (CI) 652 [M] $^+$.

4.3.33 Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4\text{SiMe}_3)$ mit *t*-Butylisonitril zu 37

Komplex **35-Hf** (0.345 g, 0.54 mmol) wird in 15 ml Toluol gelöst und mit *t*-Butylisonitril (0.121 ml, 1.08 mmol) umgesetzt. Die tiefrote Lösung wird für zwei Stunden unter Röhren auf 60 °C erwärmt, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Im roten, ölichen Rückstand kristallisieren nach zwei Tagen gelbe Prismen, die mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{HfNSi}_2$ (726.49 g·mol $^{-1}$).

- Ausbeute: 0.129 g (0.18 mmol, 33%).
- Schmp.: ab 128 °C (Zers.).
- EA: ber.: C: 57.86; H: 7.91; N: 1.93. gef.: C: 57.96; H: 7.75; N: 1.70.
- IR: 1244 (SiMe₃), 1548 (C=C), 2043 (C=N), 2082 cm $^{-1}$ (C≡C).
- NMR: (296 K, Benzol- d_6), ^1H : $\delta = 0.42$ (s, 9 H, SiMe₃), 0.48 (s, 9 H, SiMe₃), 1.78 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.83 (s, 30 H, Cp^*). ^{13}C : $\delta = 1.0$ (SiMe₃), 2.6 (SiMe₃), 11.8 ($\underline{\text{C}_5\text{Me}_5}$), 30.4 ($\underline{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$), 56.5 ($\underline{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$), 110.7 ($\underline{\text{C}_5\text{Me}_5}$). Weitere Signale für die quartären Kohlenstoffatome des koordinierten Butadiins sowie für das terminale Kohlenstoffatom des Isonitrils konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz nicht zugeordnet werden.
- MS: m/z (EI) 644 [M-*t*BuNC] $^+$, 448 [Cp^*_2Hf] $^+$.

4.3.34 Darstellung von Komplex 38

Eine Mischung von $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ (1.46 g, 2.8 mmol), fein geraspeltem Lithium (0.078 g, 11.2 mmol) und 1,4-Bis(*t*-butyl)butadiin (0.456 g, 2.8 mmol) in 15 ml Toluol wird bei 60 °C für fünf Tage gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird bei 55 °C mit 2x15 ml *n*-Hexan extrahiert. Im Filtrat kristallisieren beim Abkühlen auf Raumtemperatur gelbe Prismen, die isoliert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen werden. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Hf}$ (611.21 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.94 g (1.5 mmol, 55%).

Schmp.: 119 °C.

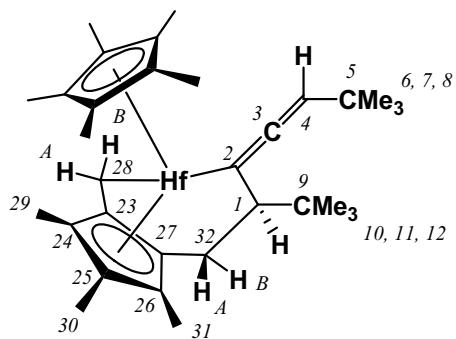
EA: ber.: C: 62.88; H: 7.92; gef.: C: 61.80; H: 7.90.

IR: 1892 cm⁻¹ (C=C=C).

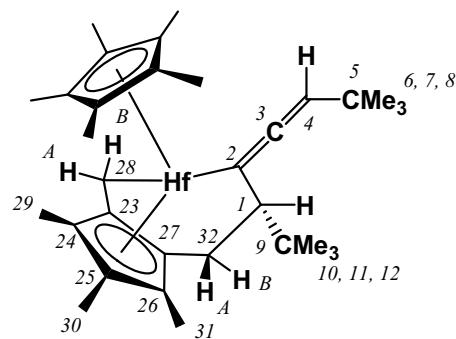
MS: *m/z* (CI) 612 [M]⁺.

Nummerierung NMR:

Hauptkomponente



Nebenkomponente



		Hauptkomponente		Nebenkomponente	
Pos.	Gruppe	H	C	H	C
23	$\text{Cp}^*\text{-C}$		120.85		
24	$\text{Cp}^*\text{-C}$		116.37		
25	$\text{Cp}^*\text{-C}$		117.68		
26	$\text{Cp}^*\text{-C}$		125.44		
27	$\text{Cp}^*\text{-C}$		127.84		
32	CH_2 verkn.	2.50 (A) 2.53 (B)	26.80	2.42 2.36	25.43
1	CH	1.69	50.30		51.26
9	$1 - t\text{Bu}_{\text{quart}}$		35.74		36.20
10, 11, 12	$1 - t\text{Bu}\text{CH}_3$	1.05	28.23 (br)		28.79
	$\text{Cp}^*\text{-C}$		117.56		117.34
	Cp^*CH_3	1.95	11.55	1.99	11.92
28	CH_2 Fulven	1.90 (A) 1.47 (B)	72.33	1.94 1.53	70.92
2	Hf-C		191.03		184.83
3	=C=		141.49		145.92
4	CH	4.25	91.83	4.14	91.88
5	$4 - t\text{Bu}_{\text{quart}}$		32.52		33.06
6, 7, 8	$5 - t\text{Bu}\text{CH}_3$	1.16	31.55	1.30	31.50
29	$\text{Cp}^*\text{-CH}_3$	1.47	10.71		
30	$\text{Cp}^*\text{-CH}_3$	1.64	10.57	1.46	10.32
31	$\text{Cp}^*\text{-CH}_3$	2.07	13.16	1.69	10.60

4.3.35 Umsetzung von Komplex 38 mit *t*-Butylisonitril zu 39

Verbindung **38** (0.205 g, 0.34 mmol) wird in 10 ml *n*-Hexan/THF (ca. 10:1) gelöst. Die gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur mit *t*-Butylisonitril (0.038 ml, 0.34 mmol) versetzt, die Farbe ändert sich dabei rasch von gelborange nach gelb. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der entstandene gelbe Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und bei Raumtemperatur belassen. Nach mehreren Tagen bilden sich gelbe Kristalle, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. $C_{42}H_{66}HfN_2$ ($777.48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

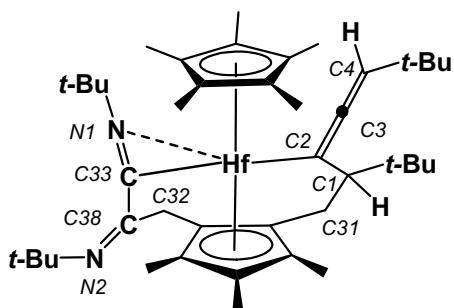
Ausbeute: 0.076 g (0.098 mmol, 29%).

Schmp.: 189-191 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 64.88; H: 8.56; N: 3.60; gef.: C: 65.30; H: 8.60; N: 3.32.

IR: 1641 (C=N), 1885 cm⁻¹ (C=C=C).

Nummerierung NMR:



NMR: (nur Hauptisomer, 296 K, Benzol-*d*₆), ¹H: δ = 1.38 (s, 9 H, N2-*t*-Bu), 1.39 (s, 9 H, C4-*t*-Bu), 1.78, 1.88, 2.07 (3s, je 3 H, Cp-Me), 1.97 (s, 15 H, Cp*), 1.98, 2.42 (2m, je 1 H, H31), 2.35 (m, 1 H, H1), 2.48, 3.34 (2d, je 1 H, ²J = 16.1 Hz, H32), 4.21 (d, 1 H, ⁵J = 4.4 Hz, H4). ¹³C: δ = 11.6, 12.5, 13.5 (3xCp-Me), 12.2 (C₅Me₅), 24.5 (C31), 29.3 (C32), 30.7 (N2-*t*-Bu Me), 31.5 (4-*t*-Bu Me), 32.0 (N1-*t*-Bu Me), 33.2 (4-*t*-Bu C), 37.9 (1-*t*-Bu C), 55.7 (N2-*t*-Bu C), 59.2 (C1), 60.7 (N1-*t*-Bu C), 92.0 (C4), 104.9, 113.8, 119.2, 119.3, 119.6 (5xCp-C), 115.7 (C₅Me₅), 132.7 (C3), 177.2 (C38), 193.5 (C2), 254.5 (C33). Signale für *t*-Bu bei 330 K: δ(¹H/¹³C): 1.29 br/28.9 bei C1, 1.36/31.5 bei C4, 1.39/30.8 bei N2, 1.52/32.1 bei N1.

MS: *m/z* (CI) 778 [M]⁺, 721 [M-*t*Bu]⁺, 695 [M-*t*BuNC]⁺, 612 [M-2 *t*BuNC]⁺.

5 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg*, de Gruyter; Berlin, New York; **1985**, 1060.
- [2] a) C. Marschner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6770. b) S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2007**, *85*(41), 42.
- [3] Chemical Abstracts Service Software-Anwendung der American Chemical Society, Version SciFinder® 2007.
- [4] W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10696.
- [5] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858.
- [6] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg.: I. Marek), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 355; und darin zitierte Literatur. b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884. c) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *22*, 4739.
- [7] T. Beweries, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2006**.
- [8] R. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 686; und darin zitierte Literatur.
- [9] a) H. Jacobsen, H. Berke, T. Brackemeyer, T. Eisenblätter, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1692. b) C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **1985**, *4*, 215.
- [10] R. D. Köhn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 245.
- [11] a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80. b) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [12] R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *J. Catal.* **1977**, *47*, 197.
- [13] J. R. Briggs, *Chem. Commun.* **1989**, *11*, 674.
- [14] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4019.
- [15] Z. Y. Guo, P. K. Bradley, R. F. Jordan, *Organometallics* **1992**, *11*, 2690.
- [16] C. A. Bradley, L. F. Veiros, D. Pun, E. Lobkovsky, I. Keresztes, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16600.
- [17] J. J. Eisch, J. N. Gitua, *Organometallics* **2007**, *26*, 778.

- [18] M. Horacek, J. Pinkas, J. Kubista, I. Cisarova, R. Gyepes, P. Stepnicka, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 679.
- [19] C. Lefeber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486.
- [20] U. Jäger-Fiedler, *Dissertation*, Universität Rostock, **2006**.
- [21] K. Mashima, M. Yamakawa, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2851.
- [22] a) G. Wagner, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1899**, *31*, 690. b) H. Meerwein, *Ann. Chem.* **1914**, *405*, 129.
- [23] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, Yu. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1990**, *3*, 237. b) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197.
- [24] A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1647.
- [25] M. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 19.
- [26] L. I. Strunkina, M. Kh. Minacheva, P. V. Petrovskii, Z. S. Klemenkova, B. V. Lokshin, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 820.
- [27] Persönliche Mitteilung U. Jäger-Fiedler, M. Klahn.
- [28] R. D. Rogers, R. Vann Bynum, J. L. Atwood, *J. Cryst. Spectr. Res.* **1984**, *14*, 21.
- [29] R. Vann Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2368.
- [30] P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 475.
- [31] M. A. Bach, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 4592.
- [32] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Organometallics* **1993**, *12*, 5016.
- [33] F. R. Fronczek, E. C. Baker, P. R. Sharp, K. N. Raymond, H. G. Alt, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2284.
- [34] L. Parkanyi, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 335.
- [35] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [36] G. E. Herberich, U. Englert, K. Linn, P. Roos, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 975.

- [37] P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krueger, G. Erker, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4277.
- [38] J. Hiller, U. Thewalt, M. Polasek, L. Petrusova, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752.
- [39] Die im Folgenden vergleichend diskutierten Bindungslängen und -winkel beziehen sich auf die Tabellen für Bindungslängen und -winkel aus folgender Arbeit: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [40] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1845.
- [41] U. Thewalt, T. Worthle, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, C17.
- [42] W. E. Hunter, D. C. Hrncir, R. Vann Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750.
- [43] M. D. Fryzuk, P. B. Duval, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1608.
- [44] a) B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4660. b) C. Müller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1190; und darin zitierte Literatur.
- [45] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700.
- [46] a) M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, M. Yoshioka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1504.
- [47] S. Kuroda, F. Dekura, Y. Sato, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4139.
- [48] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098. c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phy. Rev. B.* **1988**, *37*, 785. d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299. e) Gaussian 03, Revision B.03 , M. J. Frisch, et.al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [49] a) A. Ohff, P. Kosse, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10399. b) M.-F. Fan, Z. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 494. c) N. Peulecke, A. Ohff, P. Kosse, W. Baumann, A. Tillack, A. Spannenberg, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **1998**, 1852.
- [50] P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 910.
- [51] N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170.

- [52] a) U. Rosenthal, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C53. b) V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197.
- [53] A. K. List, K. Koo, A. L. Rheingold, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 399.
- [54] a) U. Rosenthal, G. Oehme, V. V. Burlakov, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 119. b) U. Rosenthal, C. Nauck, P. Arndt, S. Pulst, W. Baumann, V. V. Burlakov, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 81; und darin zitierte Literatur. c) N. M. Boag, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, H. Wadeppohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 862.
- [55] D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1495.
- [56] P.-M. Pellny, *Dissertation*, Universität Rostock, **1999**.
- [57] a) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Organometallics* **1993**, *12*, 5016. b) C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179. c) C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 189.
- [58] A. S. Guram, R. F. Jordan, *Organometallics* **1991**, *10*, 3470; und darin zitierte Literatur.
- [59] S. Mansel, D. Thomas, C. Lefebvre, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, *16*, 2886.
- [60] H. Sun, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, *Organometallics* **2001**, *20*, 5472.
- [61] T. H. Warren, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Organometallics* **2000**, *19*, 127.
- [62] Z. Xi, R. Hara, T. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4444.
- [63] D. Swanson, C. Rousset, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3521.
- [64] T. Takahashi, N. Suzuki, M. Hasegawa, Y. Nitto, K. Aoyagi, M. Saburi, *Chem. Lett.* **1992**, 331.
- [65] Es wird unter Berücksichtigung des Dampfdrucks des Lösungsmittels mit einer Gaslöslichkeit von $0.142 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Ethylen in Toluol bei 25°C und 1.01 bar Gesamtdruck gerechnet, nach: J. A. Waters, G. A. Mortimer, H. E. Clements, *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 174.

- [66] A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445.
- [67] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143. b) T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [68] a) V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 5188. b) M. A. Bach, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, W. Bonrath, *Organometallics* **2005**, *24*, 5916.
- [69] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89. b) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553; und darin zitierte Literatur. c) G. R. Newkome, A. K. Patri, E. Holder, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 235; und darin zitierte Literatur.
- [70] a) S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Nature* **2003**, *421*, 54. b) H.-L. Kwong, H.-L. Yeung, C.-T. Yeung, W.-S. Lee, C.-S. Lee, W.-L. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2188.
- [71] N. C. Fletcher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 1831; und darin zitierte Literatur.
- [72] L. A. Bishop, M. A. Turner, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 53.
- [73] A. S. Batsanov, I. A. I. Mkhald, T. B. Marder, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, o1196.
- [74] R. Gyepes, P. T. Witte, M. Horacek, I. Cisarova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 207; und darin zitierte Literatur.
- [75] I. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14190.
- [76] J. R. Nitschke, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2142.
- [77] a) F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6471. b) A. B. Zdravkov, N. N. Khimich, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1200.
- [78] B. H. Chang, H. S. Tung, C. H. Brubaker, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *51*, 143.
- [79] E. Negishi, K. Akiyoshi, B. O'Connor, K. Takagi, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3089.
- [80] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, *16*, 1452.
- [81] a) E. Negishi, S. Hou, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, (Hrsg.: I. Marek) Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 355. b) T. Takahashi, Y. Li, *Titanium and Zirconium in*

Organic Synthesis, (Hrsg.: I. Marek) Wiley-VCH, **2002**, 355; und darin zitierte Literatur.

- [82] a) I. S. Kolomnikow, T. S. Lobeeva, V. V. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 972. b) H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 750. c) V. B. Shur, E. G. Berkovitch, L. B. Vasiljeva, R. V. Kudryartsev, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 127.
- [83] a) G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 189. b) G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3659.
- [84] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7411.
- [85] E. Samuel, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6263.
- [86] L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7701.
- [87] U. Böhme, B. Günther, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 136.
- [88] a) A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189. b) R. Gleiter, R. Merger, in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, 284. c) W. M. Jones, J. Klosin, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 147. d) M. Al-Omari, K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 309.
- [89] W. Ando, F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakaayama, T. Shimizu, *Organometallics* **1992**, *11*, 1009.
- [90] N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660.
- [91] V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, P. Parameswaran, E. D. Jemmis, *Chem. Commun.* **2004**, 2074.
- [92] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1605.
- [93] P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8313.
- [94] N. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirose, T. Chihara, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1488.
- [95] V. V. Burlakov, M. Horacek, I. Cisarova, J. Kubista, A. Spannenberg, K. Dallmann, U. Rosenthal, K. Mach, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 927.
- [96] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456; und darin zitierte Literatur.
- [97] E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, *22*, 4958.

- [98] V. V. Burlakov, N. Peulecke, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 331.
- [99] D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10394.
- [100] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307; und darin zitierte Literatur.
- [101] C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1241.
- [102] F. J. Berg, J. L. Petersen, *Organometallics* **1993**, *12*, 3890.
- [103] R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 2665.
- [104] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program of Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [105] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381.
- [106] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program of Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

6 Anhang

Auszüge dieser Arbeit sind bzw. werden in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

Complexation of Bis(trimethylsilyl)acetylene by Decamethylhafnocene To Give the Hafnacyclopentene $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$: An Unusually Strong Metal-Alkyne Interaction.

T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247.

Crystal structure of μ -oxo-Bis{bis(cyclopentadienyl)[1,2-bis(trimethylsilyl)ethenyl]hafnium}, $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Hf}_2\text{Si}_4\text{O}$.

A. Spannenberg, T. Beweries, M. A. Bach, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. NCS* **2007**, 187.

Ring Opening Reactions of Tetrahydrofuran versus Alkyne Complexation by Group 4 Metallocene Complexes as a general Problem in Synthesis and Reactions of Metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes.

T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000.

Tandem-Aktivierung von Si-C- und C-H-Bindungen bei Decamethylhafnocen und Bis(trimethylsilyl)acetylen.

T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907.

Reactions of Decamethylhafnocene with 1,3-Butadiynes: Formation of Hafnacyclocumulenes and C–H Activation at Pentamethylcyclopentadienyl Ligands.

T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 6827.

Synthesis and Reactions of $\text{Cp}^*_2\text{Hf}(\eta^2\text{-PhC}_2\text{SiMe}_3)$ with Water and Carbon Dioxide.
T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal,
Organometallics **2008**, 27, im Druck.

Vorträge und Poster:

Vorträge:

Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.

T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *XXV. Deutsch-Polnisches Kolloquium für Organometallchemie*, 24.-28. März 2007, Jastrzebia Gora, Polen.

Poster:

Reactions of Five-Membered Group 4 Metallacycles with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ – Polymerization of Ethylene.

T. Beweries, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *10. Frühjahrssymposium*, 26.-29. März 2008, Rostock.

Unprecedented Si-C and C-H Activation Steps in the Formation of Hafnocene Alkyne Complexes.

T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *7th International Conference on Inorganic Chemistry*, 9.-11. April 2008, Cardiff, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland.

Kristallographische Daten

	13-Hf	4-Hf	16
Summenformel	C ₄₂ H ₆₄ Hf ₂ OSi ₄	C ₂₈ H ₄₈ HfSi ₂	C ₂₈ H ₄₈ HfSi ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	1054.27	619.33	619.33
Farbe	farblos	braun	hellgrün
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 2 ₁ /c
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	11.4420(10) 9.7998(6) 19.8266(16)	9.1752(5) 10.2781(6) 17.3302(10)	17.1796(4) 9.9693(2) 17.1403(4)
α, β, γ (°)	90.00 95.229(7) 90.00	79.114(5) 75.599(4) 72.852(4)	90.00 91.496(2) 90.00
Zellvolumen (Å ³)	2213.9(3)	1500.8(2)	2934.61(11)
Formeleinheiten Z	2	2	4
Dichte (g·cm ⁻³)	1.582	1.371	1.402
Temperatur (K)	200(2)	293(2)	293(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	4.824	3.568	3.649
Gemessene Reflexe	7900	19860	29101
Symmetrieeunabh. Reflexe	3797, R _{int} = 0.0259	5578, R _{int} = 0.0296	4065, R _{int} = 0.0586
Beobachtete Reflexe	3295	4805	3661
Anzahl der Parameter	227	280	292
GOF (<i>F</i> ²)	0.959	0.947	1.045
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0173	0.0232	0.0309
wR ₂ (alle Daten)	0.0370	0.0429	0.0788

	17	18-Hf	20-Hf
Summenformel	C ₂₈ H ₄₈ HfSi ₂	C ₂₉ H ₄₈ HfO ₂ Si ₂	C ₃₁ H ₄₄ HfSi
Molmasse (g·mol ⁻¹)	619.33	663.34	623.24
Farbe	hellgelb	gelb	blau
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>Pnma</i>	<i>P</i> 1̄
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	8.5591(5) 14.9824(10) 12.0572(8)	16.8546(4) 14.4139(6) 12.1421(3)	9.7031(19) 10.366(2) 15.583(3)
α, β, γ (°)	90.00 107.832(5) 90.00	90.00 90.00 90.00	83.09(3) 72.17(3) 72.66(3)
Zellvolumen (Å ³)	1471.9(2)	2949.8(2)	1423.5(5)
Formeleinheiten Z	2	4	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.397	1.494	1.454
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.638	3.641	3.722
Gemessene Reflexe	19046	40712	20436
Symmetrieunabh. Reflexe	2700, R _{int} = 0.0603	3023, R _{int} = 0.0465	5597, R _{int} = 0.0312
Beobachtete Reflexe	2553	2462	5270
Anzahl der Parameter	99	169	298
GOF (<i>F</i> ²)	1.196	0.923	1.048
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0445	0.0203	0.0144
wR ₂ (alle Daten)	0.1184	0.0409	0.0371

	21	22a-Hf	24-Hf
Summenformel	C ₃₆ H ₅₃ HfNSi	C ₃₂ H ₄₄ HfO ₂ Si	C ₃₁ H ₄₆ HfOSi
Molmasse (g·mol ⁻¹)	706.37	667.25	641.26
Farbe	gelb	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	13.2339(4) 14.9814(3) 16.7855(5)	10.2069(5) 17.1456(4) 17.6053(6)	15.9367(11) 11.7378(5) 16.5513(9)
α, β, γ (°)	90.00 94.679(2) 90.00	90.00 105.079(3) 90.00	90.00 114.011(5) 90.00
Zellvolumen (Å ³)	3316.8 (2)	2974.9(2)	2828.2(3)
Formeleinheiten Z	4	4	4
Dichte (g·cm ⁻³)	1.415	1.490	1.506
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.205	3.573	3.752
Gemessene Reflexe	23358	56772	42379
Symmetrieunabh. Reflexe	3271, R _{int} = 0.0313	8008, R _{int} = 0.0407	5982, R _{int} = 0.0488
Beobachtete Reflexe	3135	6637	4974
Anzahl der Parameter	246	338	321
GOF (<i>F</i> ²)	1.091	0.919	1.015
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0143	0.0175	0.0220
wR ₂ (alle Daten)	0.0383	0.0387	0.0495

	24-Ti	2-Hf	25-Hf
Summenformel	C ₃₁ H ₄₆ OSiTi	C ₂₈ H ₄₂ HfSi ₂	C ₂₄ H ₃₂ Hf
Molmasse (g·mol ⁻¹)	510.67	613.29	498.99
Farbe	gelb	blaugrün	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 2 ₁ /n
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	9.1336(4) 10.3287(4) 16.5723(7)	9.0043(3) 17.6741(7) 19.2603(7)	9.7076(4) 16.4786(7) 12.0871(6)
α, β, γ (°)	93.569(3) 104.347(3) 107.040(3)	108.474(3) 103.049(3) 90.962(3)	90.00 101.802(4) 90.00
Zellvolumen (Å ³)	1432.7(1)	2819.1(2)	1892.7(2)
Formeleinheiten Z	2	4	4
Dichte (g·cm ⁻³)	1.184	1.445	1.751
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.361	3.798	5.515
Gemessene Reflexe	21698	43520	28515
Symmetrieunabh. Reflexe	5936, R _{int} = 0.0304	11960, R _{int} = 0.0738	4014, R _{int} = 0.0337
Beobachtete Reflexe	4713	7066	3489
Anzahl der Parameter	328	537	225
GOF (<i>F</i> ²)	0.958	0.857	1.027
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0310	0.0392	0.0170
wR ₂ (alle Daten)	0.0864	0.0749	0.0393

	26-Hf	30	32-Hf
Summenformel	C ₃₆ H ₄₀ Hf	C ₄₁ H ₆₁ HfN ₂	C ₃₂ H ₄₀ Hf
Molmasse (g·mol ⁻¹)	651.17	760.41	603.13
Farbe	gelb	dunkelblau	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	10.968(2) 11.463(2) 21.579(4)	13.474(9) 14.008(2) 21.177(2)	9.3592(4) 16.2468(5) 34.789(2)
α, β, γ (°)	90.00 94.75(3) 90.00	90.00 98.29(7) 90.00	90.00 92.978(3) 90.00
Zellvolumen (Å ³)	2703.6(9)	3955(3)	5282.7(4)
Formeleinheiten Z	4	4	8
Dichte (g·cm ⁻³)	1.600	1.277	1.517
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.882	2.665	3.967
Gemessene Reflexe	43564	57443	71654
Symmetrieunabh. Reflexe	6206, R _{int} = 0.0363	8378, R _{int} = 0.1122	11159, R _{int} = 0.039
Beobachtete Reflexe	5283	6317	8797
Anzahl der Parameter	344	393	538
GOF (<i>F</i> ²)	1.006	1.038	1.004
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0190	0.0516	0.0305
wR ₂ (alle Daten)	0.0415	0.1251	0.0790

	33-Hf	34	37
Summenformel	C ₂₂ H ₂₈ Hf	C ₃₄ H ₄₆ Hf	C ₃₅ H ₅₇ HfNSi ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	470.93	633.20	726.49
Farbe	gelb	orange	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten			
a, b, c (Å)	9.0260(3) 13.9022(5) 15.2615(6)	22.069(2) 15.639(2) 20.097(2)	10.7886(7) 16.238(1) 21.670(2)
α, β, γ (°)	90.00 90.00 90.00	90.00 119.753(2) 90.00	90.00 104.406(6) 90.00
Zellvolumen (Å ³)	1915.0(1)	6021.8(1)	3676.9(4)
Formeleinheiten Z	4	8	4
Dichte (g·cm ⁻³)	1.633	1.397	1.312
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	5.445	3.483	2.924
Gemessene Reflexe	15608	36087	45607
Symmetrieunabh. Reflexe	5092, R _{int} = 0.0314	8013, R _{int} = 0.0415	6710, R _{int} = 0.0595
Beobachtete Reflexe	4853	7080	5040
Anzahl der Parameter	180	345	214
GOF (<i>F</i> ²)	1.039	1.061	1.030
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0226	0.0221	0.0475
wR ₂ (alle Daten)	0.0502	0.0509	0.1312

	38	39
Summenformel	C ₃₂ H ₄₈ Hf	C ₄₂ H ₆₆ HfN ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	611.19	777.46
Farbe	gelb	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄
Gitterkonstanten		
a, b, c (Å)	10.1553(3) 10.5481(3) 14.5085(4)	11.4937(6) 13.1411(6) 15.2373(8)
α, β, γ (°)	99.349(2) 90.460(3) 110.431(2)	64.457(4) 80.109(4) 66.716(4)
Zellvolumen (Å ³)	1433.50(7)	1907.4(2)
Formeleinheiten Z	2	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.416	1.354
Temperatur (K)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.655	2.764
Gemessene Reflexe	20563	27242
Symmetrieunabh. Reflexe	5628, R _{int} = 0.0371	7508, R _{int} = 0.0398
Beobachtete Reflexe	5124	6861
Anzahl der Parameter	298	406
GOF (<i>F</i> ²)	0.986	0.979
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0184	0.0170
wR ₂ (alle Daten)	0.0415	0.0409

Erläuternde Auftragungen zu den in Kapitel 2.2.15 vorgestellten UV/Vis-Untersuchungen

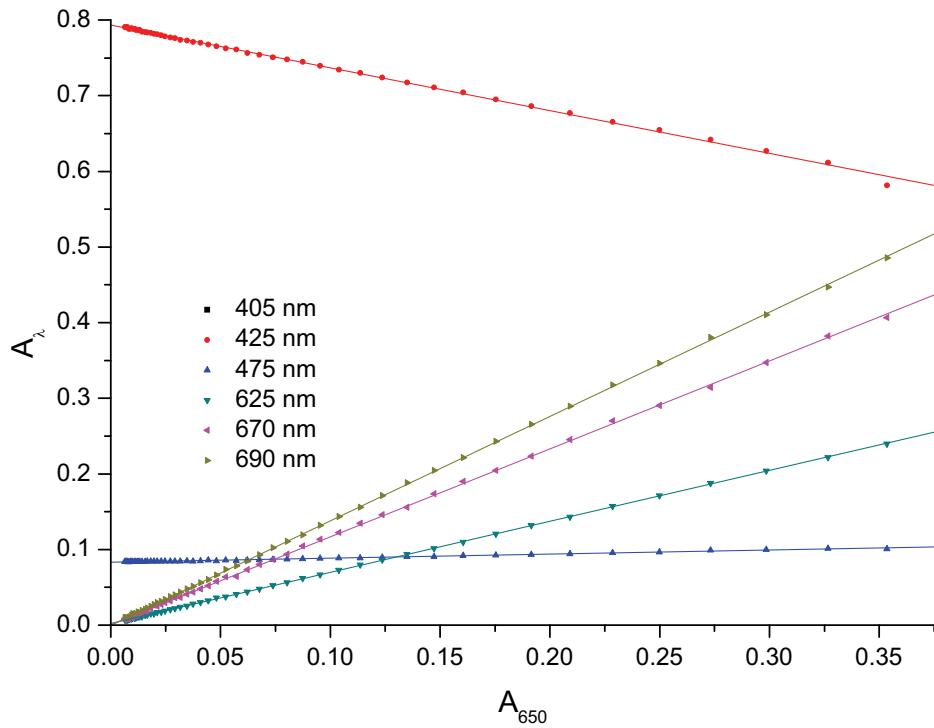


Abbildung 1: Extinctionsdiagramm für die Umsetzung von 2-Zr mit Ethylen ($0.0051 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 2-Zr, $0.1168 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ethylen; entspricht einem Verhältnis 2-Zr/Ethylen von 1:22.5).

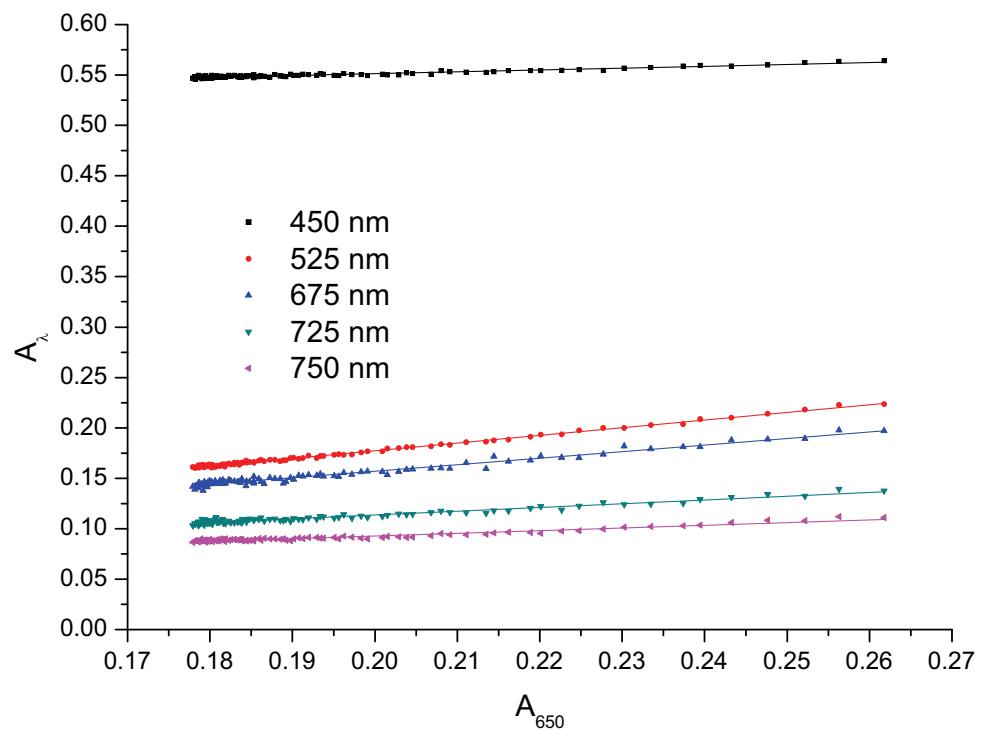


Abbildung 2: Extinctionsdiagramm für die Umsetzung von 2-Hf mit Ethylen ($0.0104 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 2-Hf, $0.0104 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ethylen; entspricht einem Verhältnis 2-Hf/Ethylen von 1:7.7).

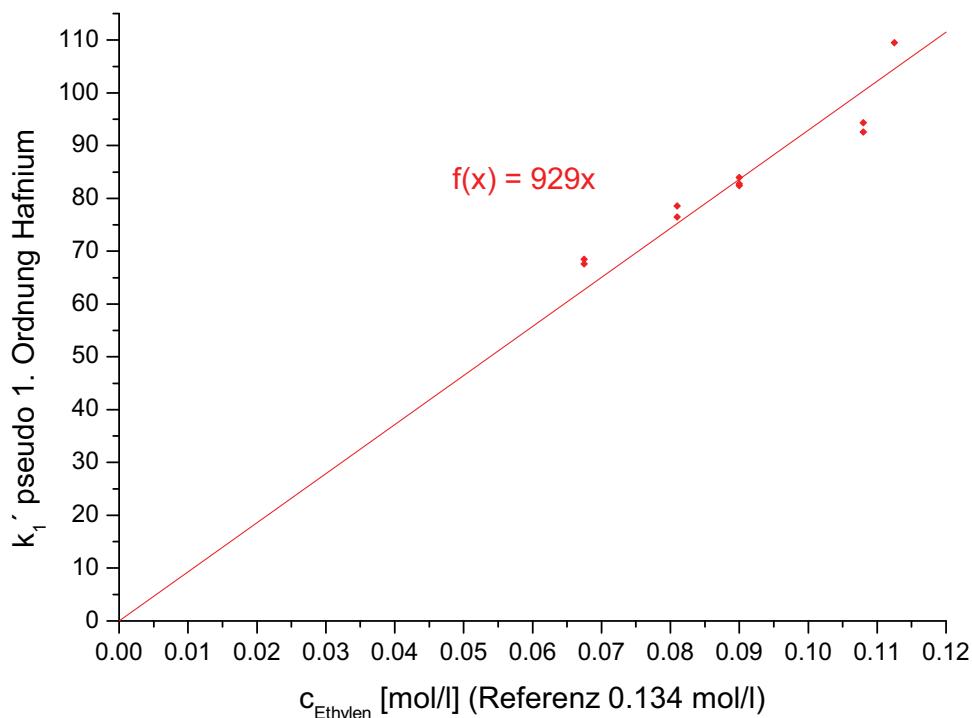


Abbildung 3: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung von 2-Hf mit Ethylen (erster Schritt; $0.0104 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 2-Hf, $0.0104 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ethylen; entspricht einem Verhältnis 2-Hf/Ethylen von 1:7.7).

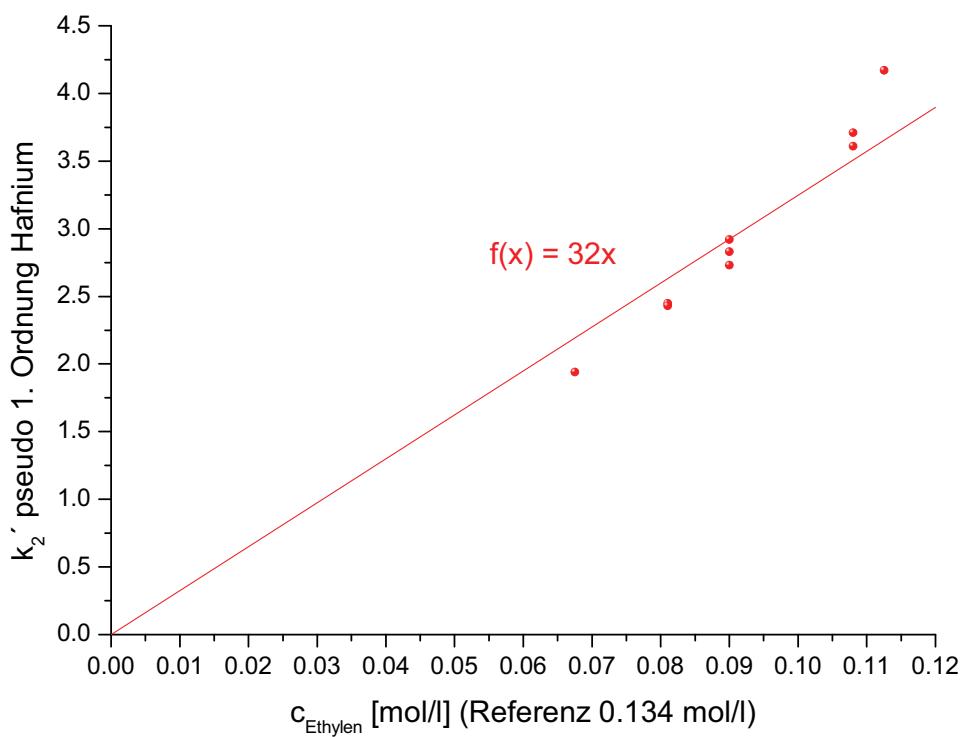
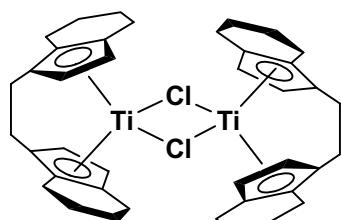
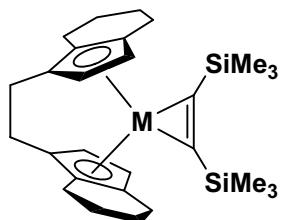


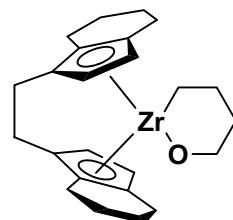
Abbildung 4: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung von 2-Hf mit Ethylen (zweiter Schritt; $0.0104 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 2-Hf, $0.0104 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ethylen; entspricht einem Verhältnis 2-Hf/Ethylen von 1:7.7).

Tafel 1: Verbindungen dieser Arbeit

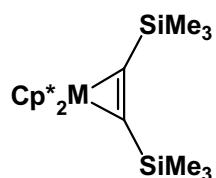
1



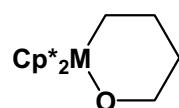
2-M



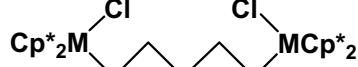
3



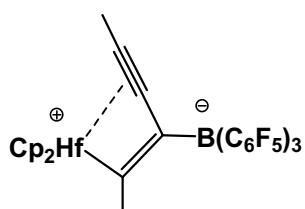
4-M



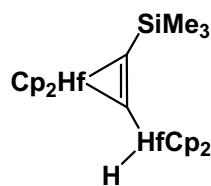
5-M



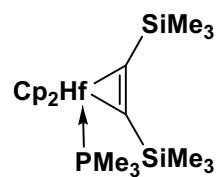
6-M



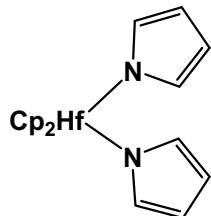
7



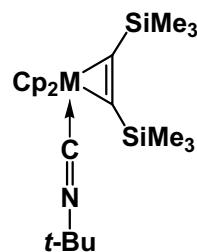
8



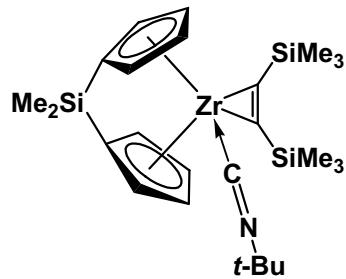
9



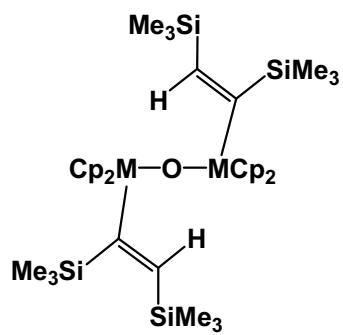
10



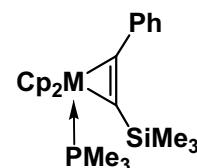
11-M



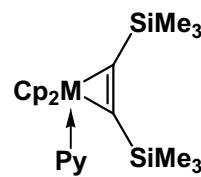
12



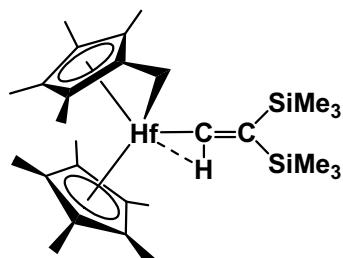
13-M



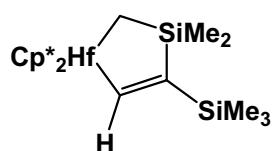
14-M



15-M



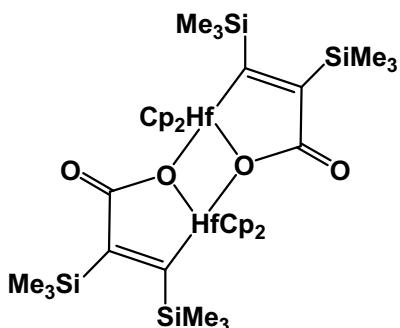
16



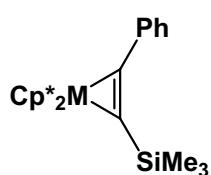
17



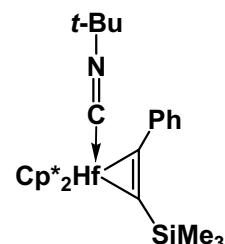
18-M



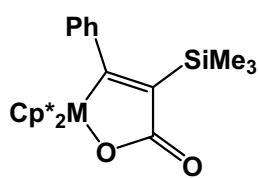
19



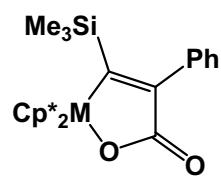
20-M



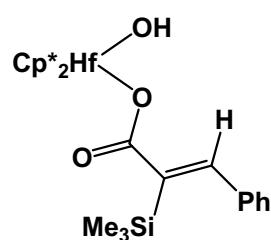
21



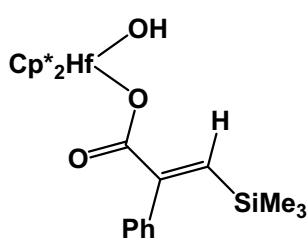
22a-M



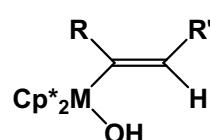
22b-M



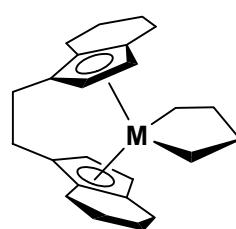
23a



23b

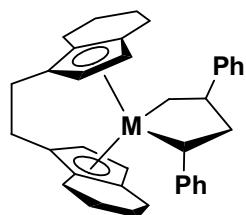


24-M

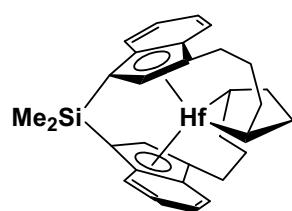


25-M

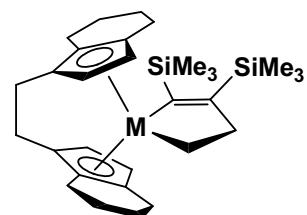
M = Ti: R = Ph, R' = SiMe₃
 M = Zr: R = SiMe₃, R' = Ph
 M = Hf: R = SiMe₃, R' = Ph



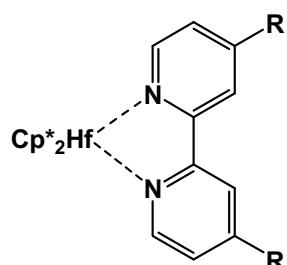
26-M



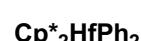
27



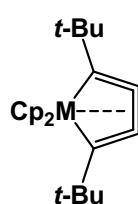
28-M

29: R = H
30: R = t-Bu

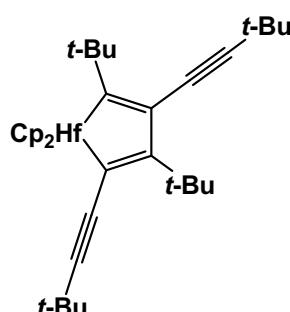
31



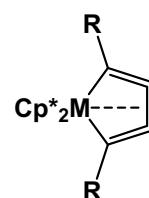
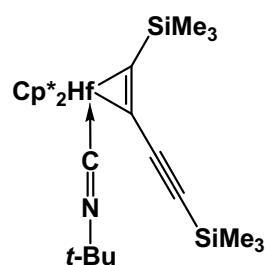
32-Hf



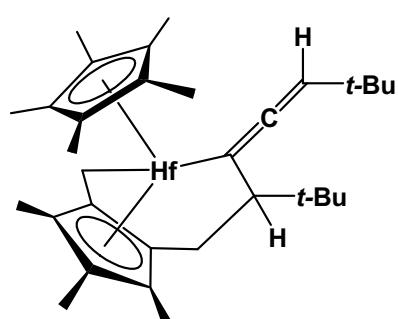
33-M



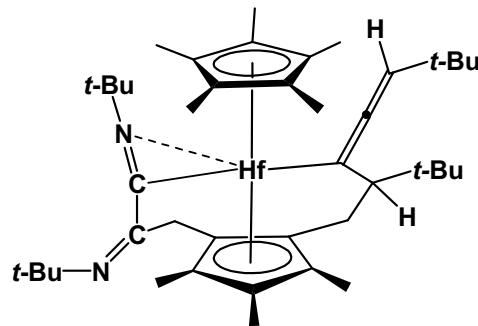
34

35-M: R = SiMe₃
36-M: R = Ph

37



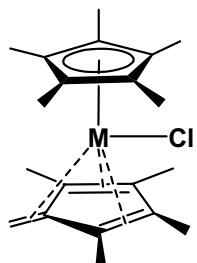
38



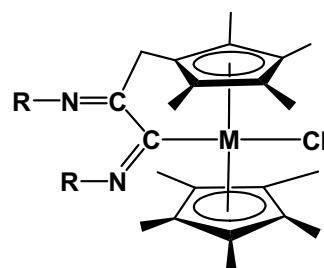
39



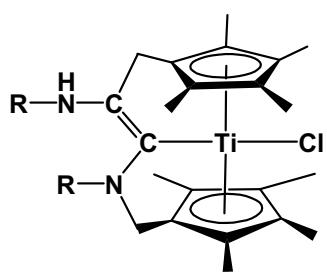
40



41-M



42-M



43

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Rostock, den 28. Mai 2008

Lebenslauf

Persönliches

Torsten Beweries
geboren am 16. April 1982 in Anklam
ledig

Schulausbildung

1988-1992	Grundschule Krien
1992-2000	Lilienthal-Gymnasium Anklam

Grundwehrdienst

11/2000-8/2001 Panzergrenadierbataillon 411, Stallberg

Hochschulausbildung

10/2001-9/2005	Chemiestudium an der Universität Rostock
10/2005-8/2006	Diplomarbeit am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock unter der Leitung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Thema: „Beiträge zu gewöhnlichen und ungewöhnlichen Fünfring-Metallacyclen der 4. Nebengruppe“
9/2006	Aufnahme der Arbeiten zur Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock unter Leitung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal Stipendiat des Graduiertenkollegs 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“

Auslandsaufenthalte

9/2007-12/2007 Aufenthalt an der University of Chicago, USA im Arbeitskreis von Prof. Dr. Richard F. Jordan