

---

**Ansa-Titanocenkomplexe zur Untersuchung der  
fundamentalen Schritte in der lichtgetriebenen  
Wasserspaltung**

**Dissertation**

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

eingereicht von

**Dipl.-Chem. Christian Godemann**

geboren am 4. August 1987 in Rostock

aus Rostock

Rostock, den 21. September 2015

---

**Gutachter:**

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

**Datum der Einreichung:** 23.09.2015

**Datum der Verteidigung:** 26.01.2016

# Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Unterstützung während der Promotion, die fruchtbaren Diskussionen bei Thementreffen und die teils interessanten, teils skurril bis schizophrenen Einblicke in den verwaltungstechnischen Alltag während der morgendlichen Frühstückspausen.

In gleichem Maße gilt mein Dank Dr. Torsten Beweries für die Aufnahme in die Themengruppe, die Diskussionen und Hilfestellungen während der Arbeit, sein umfassendes Literaturwissen sowie seinem teilweise recht schwarzen Humor.

Des Weiteren möchte ich meinen Kollegen in der Themengruppe danken:  
Dr. Marcus Klahn für die Einweisung und Unterstützung bei Gasmessungen, etc.  
Laura Dura für die Hilfe bei den Fluoreszenz- und UV-VIS-Messungen sowie das mehr oder minder stillschweigende Ertragen diverser kritischer Kommentare.  
Markus Joksch und allen oben Genannten danke ich für die gute Labor- und Büroatmosphäre. Marc Gongoll und Benjamin Andres danke ich für die Trocknung unzähliger Liter Lösungsmittel, vor allem meines persönlichen Lieblings THF.  
Natürlich danke ich auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe.

Dr. Dirk Hollmann, Dr. Kathleen Grabow und Dr. Anke Spannenberg danke ich für die Messungen vieler, vieler EPR- und IR-Spektren bzw. Molekülstrukturen, sowie PD Dr. Wolfgang Baumann und Dipl.-Ing. Andreas Koch für diverse Tieftemperatur-NMR-Messungen und der gesamten Analytikabteilung des LIKAT für die Routinemessungen.

Prof. Dr. Axel Schulz und Dr. Alexander Hinz danke ich für die Kooperation bei der Reaktion mit dem Biradikaloid. Bei Prof. Dr. Ralf Ludwig und Enrico Barsch möchte ich mich für die FTIR-Messungen der Hydrolyse bedanken. PD Dr. Haijun

---

Jiao und den vier zuvor genannten Personen sei für die jeweiligen DFT-Berechnungen gedankt, vor allem Alex für die Berechnungen bezüglich des P-OH-NMR-Wertes.

Meinen Kommilitonen danke ich für die Unterstützung und den Spaß während des Studiums. Besonders zu nennen sind hier Steffen Kleinschmidt für die kontinuierliche Versorgung mit dem neuesten Tratsch und Klatsch während unserer konspirativen Subway-Treffen sowie Georg Kopplin, der mir von Norwegen aus mitteilt was auf der anderen Seite der Straße passiert.

Die wichtigsten Menschen aber sind meine Freunde und Familie, ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen!

*Meiner Familie*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
1.1 Grundlagen . . . . .	1
1.2 Beispiele für Reaktionen mit Wasser . . . . .	4
1.3 Elementarschritte der Wasserspaltung . . . . .	7
1.4 Wasserspaltung an Titanocenkomplexen . . . . .	10
1.5 Zielsetzung . . . . .	12
<b>2 Die zweite Halbreaktion</b>	<b>13</b>
2.1 Synthese der <i>ansa</i> -Titanocenkomplexe . . . . .	13
2.2 Synthese der <i>ansa</i> -Titanocen-Dihydroxidokomplexe . . . . .	15
2.2.1 Reaktionsverhalten von $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}=\text{O} \cdot \text{Py}]$ . . . . .	20
2.3 Bestrahlungsversuche . . . . .	21
2.3.1 Verwendete Lichtquelle . . . . .	21
2.3.2 Bestrahlung von <i>ansa</i> -Titanocen-Dihydroxidokomplexen . . . . .	21
2.3.3 Weiteres Reaktionsverhalten von $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{OH})_2]$ unter Bestrahlung . . . . .	27
2.4 Auffangen des OH-Radikals . . . . .	36
2.4.1 Auffangen mit DMPO und DEPMPO . . . . .	36
2.4.2 Auffangen mit Terephthalsäure . . . . .	38
2.4.3 Auffangen mit dem Biradikaloid $[\text{P}(\mu-\text{NTer})]_2$ . . . . .	40
<b>3 Die erste Halbreaktion</b>	<b>43</b>
3.1 Synthese der <i>ansa</i> -Titanocen-Triflatkomplexe . . . . .	43
3.2 Reaktionsverhalten von <i>ansa</i> -Titanocentriflatkomplexen . . . . .	46
3.2.1 Reaktion mit Wasser . . . . .	47
3.3 Oxidation von $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})]$ . . . . .	55
3.3.1 Oxidation durch Luftsauerstoff . . . . .	55
3.3.2 Oxidations durch TEMPO und Fluxionalität . . . . .	59
3.3.3 Kombination der beiden Halbreaktionen . . . . .	65

## *Inhaltsverzeichnis*

---

3.4 Abfangen des OH-Radikals . . . . .	68
3.4.1 Abfangen mit $[P(\mu-NTer)]_2$ . . . . .	68
3.4.2 Abfangen mit DMPO . . . . .	69
3.4.3 Abfangen mit Terephthalsäure . . . . .	69
<b>4 Zusammenfassung</b>	<b>71</b>
<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>75</b>
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	75
5.2 Chemikalien . . . . .	75
5.3 Geräte . . . . .	76
5.4 Synthesen . . . . .	77
5.5 DFT-Rechnungen . . . . .	85
5.6 Abbildungen . . . . .	85
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
<b>6 Anhang</b>	<b>95</b>

## Verwendete Abkürzungen

ATR	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflektion)
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa (ungefähr)
CI	chemische Ionisation
Cp	$\eta^5$ -Cyclopentadienyl
Cp*	$\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl
Cp'	beliebig substituiertes $\eta^5$ -Cyclopentadienyl
Ct	Centroid, zentraler Punkt innerhalb eines Ringes
DEPMPO	5-(Diethoxyphosphoryl)-5-methyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMPO	5,5-Dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid
EA	Elementaranalyse
EPR	Electron Paramagnetic Resonance (Elektronen-Spin-Resonanz)
ESI	Electron Spray Ionization (Elektrosprüh-Ionisation)
<i>et al.</i>	et alia (und andere)
etc.	et cetera (und so weiter)
exp. Teil	experimenteller Teil
HAT	Hydrogen Atom Transfer (Wasserstoff-Übertragungsreaktion)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
IR	Infrarot
m	multiplett (NMR)
m	medium (mittel, IR)
<i>m/z</i>	Masse zur Ladung Verhältnis
MeCN	Acetonitril

## Inhaltsverzeichnis

---

MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NOESY	Nuclear Overhauser enhancement and Exchange Spectroscopy
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
OTf	deprotonierte Trifluormethansulfonsäuregruppe
PNP-Ligand	Ligand mit Phosphor-Stickstoff-Phosphor Grundgerüst
ppm	parts per million (Teile pro Million)
Py	Pyridin
s	singulett (NMR)
s	strong (stark, IR)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (Standardwasserstoffelektrode)
SMP	Schmelzpunkt
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
THF	Tetrahydrofuran
vs	very strong (sehr stark, IR)
w	weak (schwach, IR)
z. B.	zum Beispiel

# 1 Einleitung und Problemstellung

## 1.1 Grundlagen

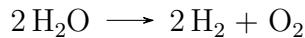
Die moderne menschliche Gesellschaft basiert auf der ständigen Verfügbarkeit von Elektrizität, sei es der Strom aus der Steckdose für stationäre Anwendungen oder mobil in Form von Batterien um damit Autos, Telefone etc. zu betreiben. Die dafür benötigte Energie wird in Deutschland zum größten Teil aus Kohle (ca. 43%), bzw. Kernkraft (ca. 16%) gewonnen.<sup>[1]</sup> Diese Energiequellen können nicht unbegrenzt verwendet werden, da die Nutzung von Kernenergie diskutabel ist und Kohle mehrere Jahrtausende und spezielle Bedingungen braucht um regeneriert zu werden. Aufgrund dieser Tatsache ist die Erforschung regenerativer Energien wichtig, wobei zu diesen Wind-, Wasser-, Sonnenkraft und Geothermie zählen. Während Geothermie momentan noch mit Problemen<sup>a</sup> behaftet ist, sind z. B. Wasserkraftwerke schon seit Dekaden für die Aluminiumverhüttung im Einsatz. Ebenfalls sind Windkraftanlagen und Solarpaneale ein mittlerweile gewohnter Anblick. Die Probleme dieser Methoden sind aber zum einen die geringe Effizienz, bzw. der enorme Platzbedarf und zum anderen die nicht ständige<sup>b</sup> Verfügbarkeit.<sup>[5,6]</sup> Daher ist die Speicherung der gewonnenen Energie von enormem Interesse. Allerdings sind momentan gängige Batterietechnologien dieser Aufgabe nicht gewachsen, sodass ein anderer chemischer Energiespeicher benötigt wird. Schon seit längerer Zeit wird Wasserstoff als eines von vielen möglichen Speichermedien angesehen. So berichtete bereits 1972 Bockris über die Verwendung von Plattformen auf den Meeren, auf denen durch Kernspaltung Energie gewonnen wird, die dann zur Elektrolyse von Wasser genutzt werden kann.<sup>[7]</sup> Der so gewonnene Wasserstoff kann in Brennstoffzellen zur Stromproduktion eingesetzt werden, dabei entsteht als Nebenprodukt nur reines Wasser. Dieser, selbst aus heutiger Sicht, stark als Science Fiction anmutende Vorschlag wäre aber aufgrund der Verwendung von Kernenergie keine Lösung.

---

<sup>a</sup>Berichte über Erdbeben an den Bohrstellen.<sup>[2-4]</sup>

<sup>b</sup>Bei Bewölkung oder nachts liefern Solarzellen wenig bis gar keinen Strom. Nicht jeder Fluss kann für Wasserkraftwerke gestaut werden.

Die regenerative Erzeugung von Wasserstoff hat daher in den letzten Jahrzehnten enormes Interesse erfahren. Zwar ist die Reaktion eigentlich simpel:



Die freie Enthalpie  $\Delta G$  für diese Reaktion beträgt jedoch +237.2 kJ/mol bei Standardbedingungen. Dadurch wird klar, dass Energie aufgewendet werden muss um die Reaktion zu ermöglichen. Durch rein thermische Anregung kann dies erst bei ca. 2000 K passieren. Es ist daher notwendig, einen Katalysator einzusetzen und die zusätzlich benötigte Energie sollte im besten Fall aus einer regenerativen Quelle stammen.

Einer der frühesten Berichte über die Wasserstofferzeugung, die den genannten Bedingungen entspricht, stammt von Honda und Fujishima, basierend auf dem Prinzip der Photoelektrolyse.<sup>[8]</sup> In Abbildung 1 ist die Elektrolysezelle dargestellt, bei der sich in der linken Kammer eine Platinelektrode (2) und in der rechten Kammer eine Titandioxidelektrode (1) befindet. Beide Kammern sind durch ein Diaphragma (3) getrennt und durch einen externen Kreislauf samt Potentiometer (4) und Spannungsmessgerät (5) verbunden.

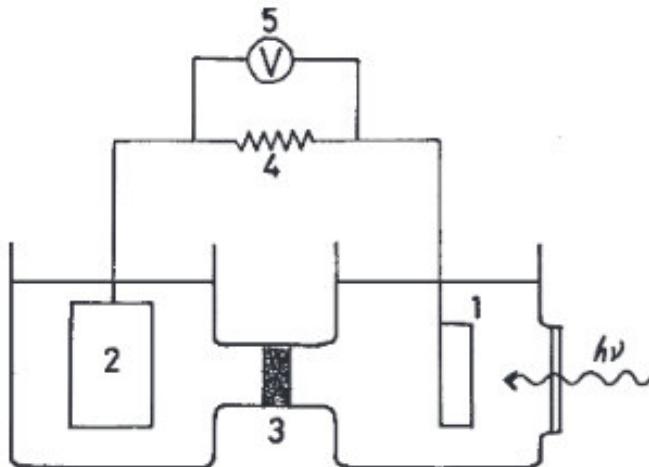


Abbildung 1: Aufbau der Elektrolysezelle nach Honda und Fujishima (Originalabbildung aus der Publikation).

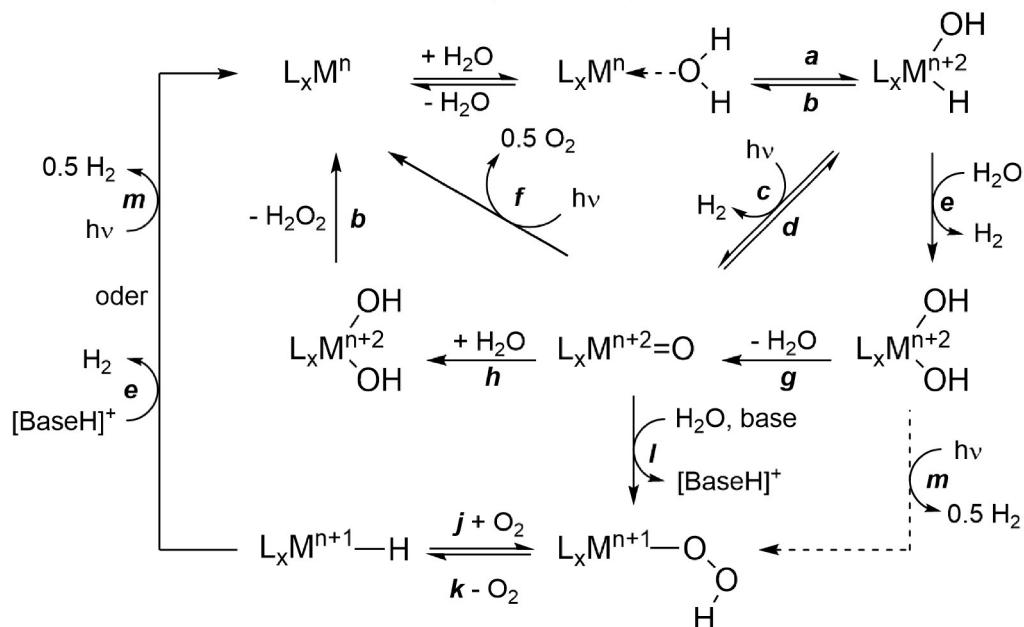
Wird eine externe Spannung angelegt die kleiner(!) ist als 1.23 V<sup>c</sup> und gleichzeitig die TiO<sub>2</sub>-Elektrode mit Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge kleiner als 415 nm ist, kann an der Pt-Elektrode Wasserstoff- und an der TiO<sub>2</sub>-Elektrode Sauerstoffentwicklung

<sup>c</sup>Mindestpotential gegenüber SHE zur Spaltung von reinem Wasser, entspricht umgerechnet der Energie einer O–H-Bindung.

beobachtet werden. Die Wellenlänge von 415 nm entspricht mit umgerechnet 3.0 eV wiederum der Bandlücke von  $\text{TiO}_2$ . Die zusätzlich benötigte Energie zur Elektrolyse stammt also aus der Umwandlung von Lichtenergie an der  $\text{TiO}_2$ -Elektrode, weshalb die Autoren daher auch von einer photosensibilisierten Elektrolyse sprechen. Es gibt zwar Überlegungen, ähnlich wie Bockris es vorgeschlagen hat, Wasserstoff mittels Elektrolyse zu erzeugen, wobei hierbei der Strom anstelle von Kernenergie aus erneuerbaren Energien wie Windkraft oder Solarenergie kommen soll,<sup>[9]</sup> der Platzbedarf solcher Anlagen wäre aufgrund des schlechten Wirkungsgrades aber sehr groß.

Die Verwendung von Licht als Energiequelle für die Wasserspaltung wäre allerdings auch direkt möglich und sehr erstrebenswert, da die jährliche Menge der Sonnenenergie, die auf die Erdoberfläche eingestrahlt wird, den menschlichen Energiebedarf um den Faktor 1500 übersteigt.<sup>[10]</sup> Eine Vielzahl von Forschungsgruppen haben sich den verschiedenen Aspekten der Wasserspaltung gewidmet, für eine Übersicht empfehlen sich die Artikel von Kärkäs *et al.*, Llobet *et al.* und Kudo *et al.*<sup>[11–13]</sup>

Die von Honda und Fujishima berichtete Reaktion findet heterogen an der Elektrodenoberfläche statt. Eine große Zahl von Katalysatoren basieren allerdings auf homogenen Organometallkomplexen. Deswegen besitzt das Reaktionsverhalten von Wasser gegenüber diesen Komplexen enorme Bedeutung. Eine recht umfassende Übersicht über die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten von Wasser an einem Übergangsmetallzentrum stammt von Piers (Schema 1).<sup>[14]</sup>



Schema 1: Reaktionsmöglichkeiten von Wasser an Metallkomplexen.

Aus dem Schema wird deutlich, dass eine Vielzahl von Reaktionen möglich sind. Die kursiven Buchstaben stehen für:

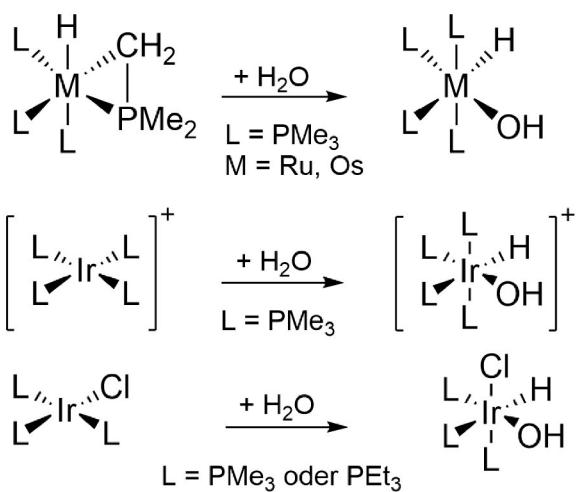
<i>a</i>	oxidative Addition	<i>g</i>	1-2-Eliminierung
<i>b</i>	reduktive Eliminierung	<i>h</i>	1-2-Addition
<i>c</i>	$\alpha$ -H-Eliminierung	<i>j</i>	nucleophiler Angriff
<i>d</i>	1-2-H-Addition	<i>k</i>	$\beta$ -Eliminierung
<i>e</i>	Protolyse	<i>l</i>	Sauerstoffinsertion
<i>f</i>	Sauerstoffentwicklung	<i>m</i>	Wasserstoffentwicklung

Viele dieser Reaktionstypen gehören zum Standardrepertoire der metallorganischen Chemie. Das Besondere ist jedoch, dass für Reaktionen mit Wasser die Anzahl der Beispiele in der Literatur vergleichsweise gering ist. So fasst z. B. Ozerov zusammen, dass für die oxidative Addition, die einen Grundschritt in fast jeder Katalyse darstellt, kaum Beispiele früher Übergangsmetallkomplexe bekannt sind und bei späten Übergangsmetallen ungünstiges thermodynamisches Verhalten oft zu Reversibilität führt.<sup>[15]</sup> Ein weiterer Grund ist, dass die Isolierung der Reaktionsprodukte durch das überschüssige Wasser erschwert wird, da dieses mit den entstehenden Hydridoliganden am Metall unter H<sub>2</sub>-Entwicklung (im obrigen Schema Reaktionsschritt *e*) zu einem Dihydroxidokomplex reagieren kann. Im Folgenden wird der Bezug auf dieses Schema durch (Piers *a*) für z. B. die oxidative Addition gekennzeichnet.

## 1.2 Beispiele für Reaktionen mit Wasser

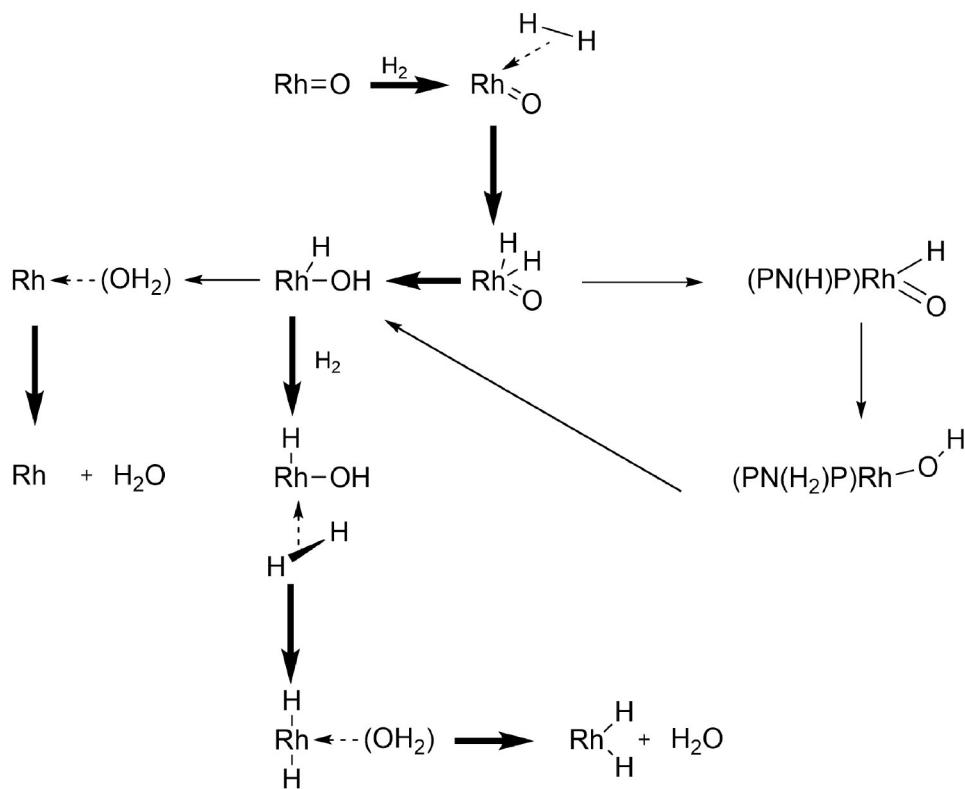
Wie bereits erwähnt, reagieren vor allem späte Übergangsmetallkomplexe mit Wasser, häufig handelt es sich dabei um Edelmetalle wie Pd, Ir, Ru oder Pt. So berichten z. B. Bergman *et al.* von den in Schema 2 dargestellten Ruthenium- bzw. Osmiumkomplexen bei denen Wasserzugabe zur Bildung von Hydrido/Hydroxidokomplexen führt (Piers *a*).<sup>[16]</sup> Ähnliche Komplexe mit Iridium reagieren nach dem gleichen Muster.<sup>[17,18]</sup>

Caulton *et al.* zeigten anhand eines Rhodiumkomplexes gleich zwei Schritte (Schema 3).<sup>[19]</sup> Ausgehend von einem Oxidokomplex konnte durch Hydrierung ein Dihydridokomplex erhalten werden, wobei angenommen wird, dass der Oxidoligand zuerst mit H<sub>2</sub> zu einem Hydroxido- und einem Hydridoliganden reagiert (Piers *d*). Durch Reaktion mit einem weiteren H<sub>2</sub>-Molekül entsteht anschließend ein Rhodiumkomplex, der zwei Hydrido- und einen Aqualiganden besitzt (Piers *b*). Das Wasser wird dann



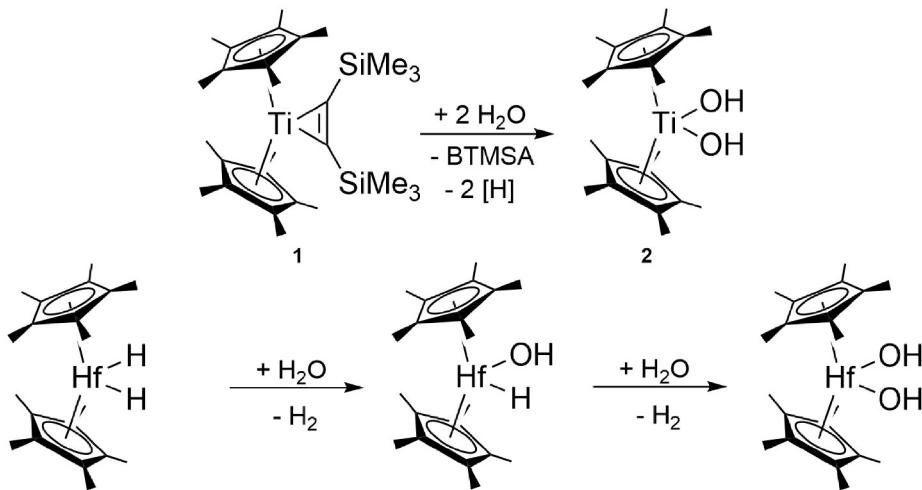
Schema 2: Additive Oxidation am Beispiel von Edelmetallkomplexen.

vom Komplex abgespalten, sodass der Rhodiumdihydridokomplex als Produkt isoliert werden kann. Alternativ wäre aber auch zuerst die Bildung von Wasser möglich, das sich vom Rhodiumkomplex löst, gefolgt von der Addition des H<sub>2</sub>.



Schema 3: Postulierter Reaktionsmechanismus nach Caulton *et al.* (PNP-Ligand aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt, breite Pfeile = Hauptreaktionsweg).

Beispiele für die Reaktion von frühen Übergangsmetallkomplexen mit Wasser stammen aus den Arbeitsgruppen Rosenthal und Bercaw für die Elemente der vierten Gruppe (Schema 4) und von Tyler für Wolfram.<sup>[20–22]</sup>



Schema 4: Hydrolysereaktionen von Metallocenen der vierten Gruppe.

In der Studie von Rosenthal handelt es sich um den Komplex  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$  [1], der über einen stabilisierenden Acetylenliganden verfügt. Solche Liganden, in diesem Fall Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA), haben sich als sehr gut zum Stabilisieren von Metallkomplexen in niedrigen Oxidationstufen erwiesen. Bei Zugabe von Wasser kann die Bildung des Dihydroxidokomplexes  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2$  [2] beobachtet werden. Eventuelle intermediäre Zwischenschritte wurden nicht berichtet. Bei der Verbindung von Bercaw handelt es sich um ein strukturell verwandtes Hafnocen, das über zwei Hydridoliganden verfügt. Bei Wasserzugabe konnte als Zwischenstufe die Bildung eines Komplexes mit Hydrido- bzw. Hydroxidoliganden beobachtet werden (Piers e). In Gegenwart von weiteren Äquivalenten Wasser reagiert auch dieser Komplex zu einem Dihydroxidokomplex. Die von Tyler *et al.* berichtete Reaktion basiert auf einem Wolframocendihydridokomplex. Wird dieser in Gegenwart von Wasser mit Licht bestrahlt, kann in geringen Ausbeuten die Bildung eines Hydrido-/Hydroxidokomplexes festgestellt werden. Allerdings ist die Verbindung unter den genannten Bedingungen nicht langzeitstabil und reagiert zu einem Oxidokomplex weiter.

Die genannten Reaktion zeigen, dass Wasser mit Metallkomplexen eine Vielfalt an Reaktionen eingehen kann, allerdings stammte der nur in wenigen Fällen eliminierte Wasserstoff meist aus der Hydrolyse einer Hydridofunktion.

## 1.3 Elementarschritte der Wasserspaltung

Die meisten dieser Studien beschäftigen sich zwar mit der Generierung von entweder H<sub>2</sub> und/oder O<sub>2</sub>, die einzelnen Teilschritte, die zur Transformation des Wassermoleküls hin zum Wasserstoff und/oder Sauerstoff führen sind aber vergleichsweise wenig erforscht. Dies liegt an der Komplexität des Vorganges, bei dem es sich in der Natur um insgesamt vier Einelektronenübergänge handelt. Zur genaueren Untersuchung bietet es sich an, den Prozess in zwei Halbreaktionen aufzuspalten, wobei die erste für die Erzeugung des Wasserstoffs und die zweite für die des Sauerstoffs zuständig ist (Abbildung 2).

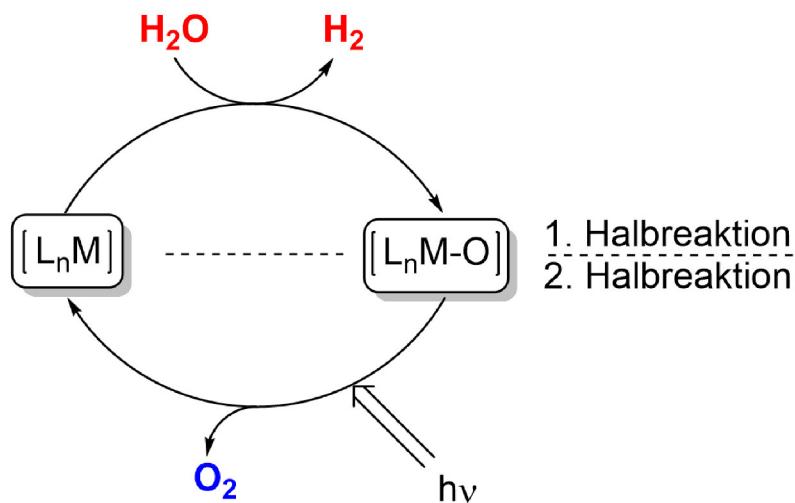
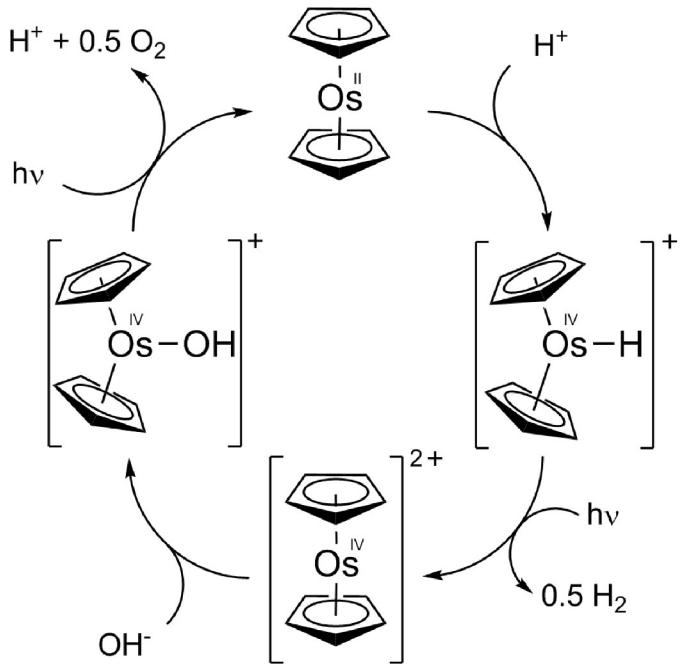


Abbildung 2: Schematische Darstellung der beiden Halbreaktionen der Wasserspaltung.

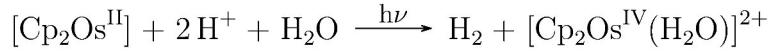
Dabei wird die erste Halbreaktion prinzipiell als die einfachere angesehen, da die Entwicklung von H<sub>2</sub> aus z. B. Hydridokomplexen aufgrund der Ausbildung thermodynamisch stabiler Metall-Sauerstoff-Bindungen in den meisten Fällen kein Problem darstellt, während für die zweite Halbreaktion die Spaltung selbiger nötig ist, was zu einer hohen Aktivierungsenergie für diese Reaktion führt. Grundlagenuntersuchungen nach diesem Schema stammen von Kunkely und Vogler sowie von Milstein *et al.*<sup>[23,24]</sup>

Das System von Vogler basiert auf den in Schema 5 dargestellten Osmocenkomplexen. Ausgehend von Osmocen wird durch Protolyse in saurem, wässrigem Medium ein Osmocenhydridokomplex gebildet. Dieser kann bei Bestrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge kleiner als 254 nm ist, dimerisieren, wobei H<sub>2</sub> als Nebenprodukt entsteht (Piers **m**). Das Dimer selbst ist ebenfalls lichtempfindlich und unterliegt in wässriger Lösung der Photolyse.

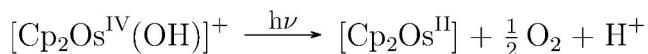


Schema 5: Postulierter Zyklus der Wasserspaltung an Osmocenkomplexen von Vogler und Kunkely.

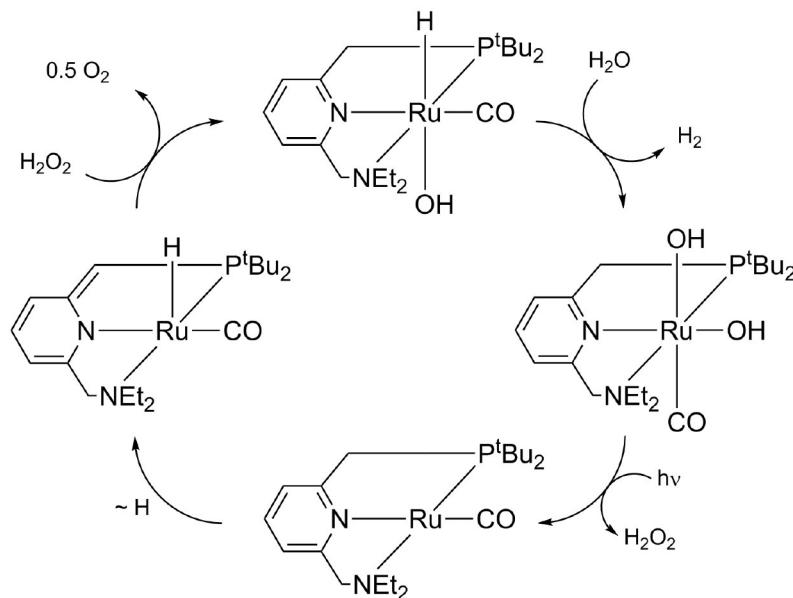
Bestrahlt man den Hydridokomplex, ergibt sich demnach folgende Gesamtgleichung:



Der gebildete Aquakomplex ist lichtstabil und unterliegt in saurem Milieu keiner weiteren Photolyse, wodurch die erste Halbreaktion an diesem Punkt abgeschlossen ist. Ein ähnlicher Komplex konnte von Fischer *et al.* isoliert werden.<sup>[25]</sup> Hier ist der Aqualigand durch einen Hydroxidoliganden ausgetauscht, was dazu führt, dass diese Verbindung lichtempfindlich ist.



Bestrahlt man eine wässrige Lösung dieses Komplexes mit Licht dessen Wellenlänge größer als 350 nm ist, kann O<sub>2</sub>-Entwicklung festgestellt werden. Dieser entsteht aufgrund der Dimerisierung der beiden Osmocenhydroxidokomplexe, die über den Sauerstoff stattfindet. Als Vorstufe dieses Prozesses wird ein Osmocenoxidokomplex vermutet, es handelt sich also um Reaktion **f** im Schema von Piers. Dieser Schritt stellt die zweite Halbreaktion dar.



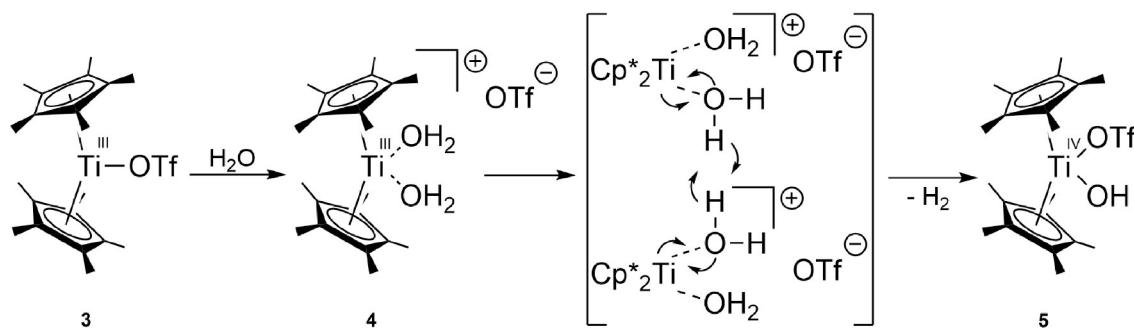
Schema 6: Zyklus der Wasserspaltung an Rutheniumkomplexen von Milstein *et al.*

Das von Milstein *et al.* beschriebene System basiert auf dem in Schema 6 gezeigten Rutheniumpinzettenskomplex. Dieser verfügt sowohl über einen Hydrido-, als auch über einen Hydroxidoliganden. Wird dieser Komplex über längere Zeit in Wasser gekocht, reagiert die Hydridofunktion mit dem Wasser (Piers **e**) unter Ausbildung von H<sub>2</sub> und einem zweiten Hydroxidoliganden. Unter Bestrahlung können dann beide Hydroxidoliganden abgespalten werden und zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagieren (Piers **b**). Der intermediär gebildete Rutheniumcarbonylkomplex stabilisiert sich durch eine intramolekulare Protonenwanderung aus dem Ligandengerüst, wobei der Pyridinring seine Aromatizität verliert und am Ruthenium eine Hydridofunktion gebildet wird. Dieser Komplex katalysiert die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, das entstandene Wasser wiederum reagiert mit dem Komplex unter Rearomatisierung des Pyridinrings wodurch der ursprünglich eingesetzte Rutheniumkomplex wieder erhalten werden kann (es handelt sich im weitesten Sinne um Reaktion Piers **a** ausgehend von L<sub>x</sub>M<sup>n</sup>). Die einzelnen Schritte dieses Zyklus konnten durch diverse Analysemethoden bestätigt werden. Die intramolekulare Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus den Hydroxidoliganden konnte durch verschiedene Experimente mit <sup>16</sup>O- bzw. <sup>18</sup>O-markierten OH-Liganden verfolgt werden. Der entstehende Sauerstoff hat je nach Isotopenmarkierung entweder eine Masse von 32, 34, oder 36 g/mol, mittels Gaschromatographie konnten die Massen den Kombinationen <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O bzw. <sup>18</sup>O<sup>18</sup>O zugewiesen werden. Es ist zu erwähnen, dass dies nicht die einzige Reaktion ist die diese Art von Komplex

katalysieren kann, vielmehr sind solche Pinzettenskomplexe erstaunlich vielseitig.<sup>[26]</sup> So kann z. B. die Bindung des Liganden zum Metall über mehrere Elemente erfolgen, hauptsächlich sind dies Stickstoff und Phosphor, aber auch Kohlenstoff in Form von Carbenliganden und Schwefel. Genauso vielseitig sind die Reaktionen die katalysiert werden können: direkte/indirekte Hydrierung, oxidative Dehydrierung, Umwandlung von Alkoholen zu Aminen, Hydrolyse von Aminen, Hydroborierung von endständigen Alkinen, Transveresterung, Olefinmetathese, Alkoholracemisierung und Cyclopropanierung von Olefinen.<sup>[27]</sup>

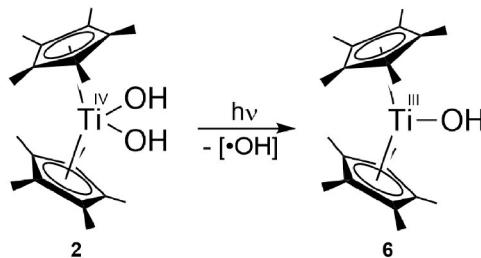
## 1.4 Wasserspaltung an Titanocenkomplexen

In unserer Arbeitsgruppe wurde ebenfalls die Wasserspaltung anhand von Titanocenkomplexen untersucht. Für die erste Halbreaktion geschah dies anhand des in Schema 7 gezeigten Ti<sup>III</sup>-Komplexes Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ti–OTf [3].<sup>[28]</sup> Bei Zugabe von einem Äquivalent Wasser zu diesem Komplex koordiniert der Sauerstoff des Wassers an das Titanzentrum und außerdem entsteht eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff der Triflatgruppe. Ein zweites Äquivalent Wasser koordiniert in gleicher Weise an das Titan, die Triflatgruppe bindet nicht mehr direkt an das Titanzentrum sondern befindet sich in der sekundären Koordinationssphäre. Durch einen intermolekularen Prozess können die Ti<sup>III</sup>-Zentren zu Ti<sup>IV</sup> oxidiert werden. Ähnlich dem Grotthus-Mechanismus „wandern“ dabei die Elektronen zu den äußeren Protonen des koordinierten Wassers, wodurch zwischen zwei dieser Protonen eine neue Bindung entsteht und H<sub>2</sub> freigesetzt wird. Nach Dissoziation von Wasser kann als Endprodukt der Komplex Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ti(OH)(OTf) [5] isoliert werden. Im Gegensatz zum System von Kunkely und Vogler kommt diese Halbreaktion ohne Licht aus.



Schema 7: Mechanismus für die Entwicklung von H<sub>2</sub> aus Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ti-OTf [3].

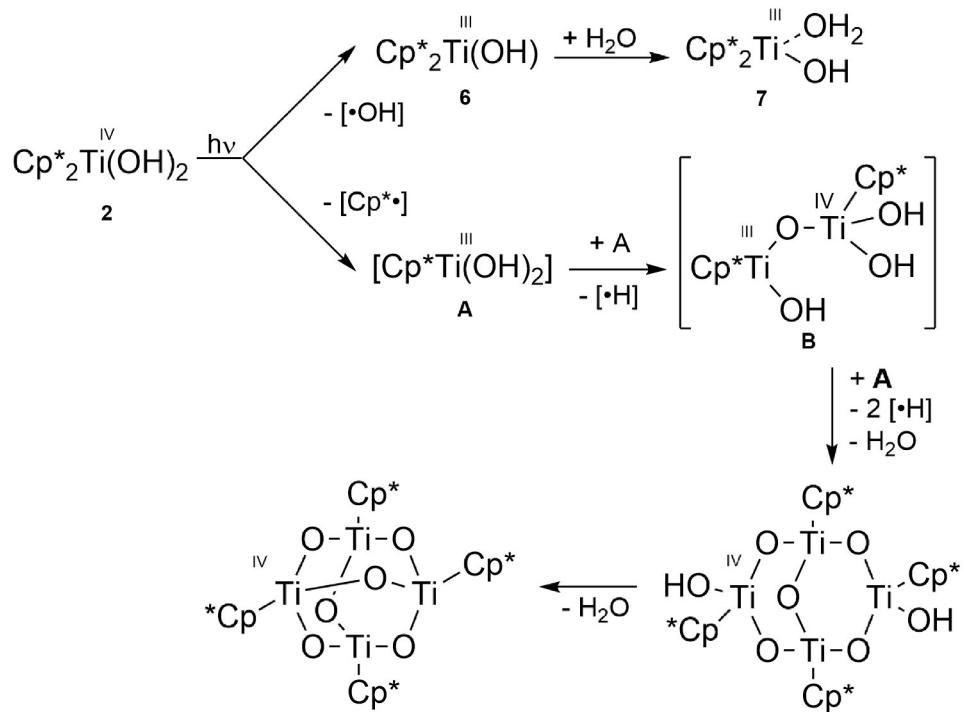
Ein Beispiel für die zweite Halbreaktion wurde durch die Arbeiten von Milstein inspiriert. Der bereits früher erwähnte Komplex **[2]** war seit langem bekannt,<sup>[20]</sup> erschien nach der Publikation der Milstein-Arbeit aber in neuem Licht. Diese Verbindung kann ebenfalls bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ein Hydroxylradikal abgeben, wobei das Ti<sup>IV</sup>-Zentrum zu Ti<sup>III</sup> reduziert wird und sich der Komplex Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ti–OH **[6]** bildet (Schema 8).<sup>[29]</sup> Dies stellt formal ein Beispiel für die zweite Halbreaktion dar.



Schema 8: Reaktionsverhalten von  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2$  **[2]** unter Bestrahlung.

Allerdings war die Abspaltung des Hydroxylradikals nicht die einzige Reaktion bei Bestrahlung. Es konnte gezeigt werden, dass durch Photolyse der  $\text{Cp}^*$ -Ligand als Radikal abgespalten werden kann und mit dem Hydroxylradikal den entsprechenden Alkohol  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{OH}$  bildet. Das verbleibende koordinativ ungesättigte Fragment  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OH})_2]$  stabilisiert sich durch Kondensation unter Bildung von Mehrkernkomplexen, die isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten (Schema 9).

Da ein analoges Verhalten ebenfalls bei dem Komplex **[5]** zu erwarten ist, musste ein verbessertes Ligandengerüst gefunden werden, das thermisch und photochemisch stabil ist und somit keiner Eliminierung des  $\text{Cp}'$ -Rings unterliegt. Aus dem Gebiet der Polymerchemie sind verbrückte  $\text{Cp}'$ -Liganden bekannt, deren entsprechenden Verbindungen *ansa*-Komplexe genannt werden (*ansa*: lat. Henkel).<sup>[30,31]</sup> Ein entsprechend modifizierter Komplex sollte unter Bestrahlung stabil sein. Zwar kann eine Abspaltung des Liganden immer noch möglich sein, durch die Verbrückung kann das  $\text{Cp}'$ -Fragment aber nicht in die Lösung diffundieren, sondern bleibt in relativer Nähe zum Titanzentrum, wodurch eine Rekombination mit diesem wahrscheinlich ist.



Schema 9: Unterschiedliche Reaktionswege von  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2$  unter Bestrahlung.

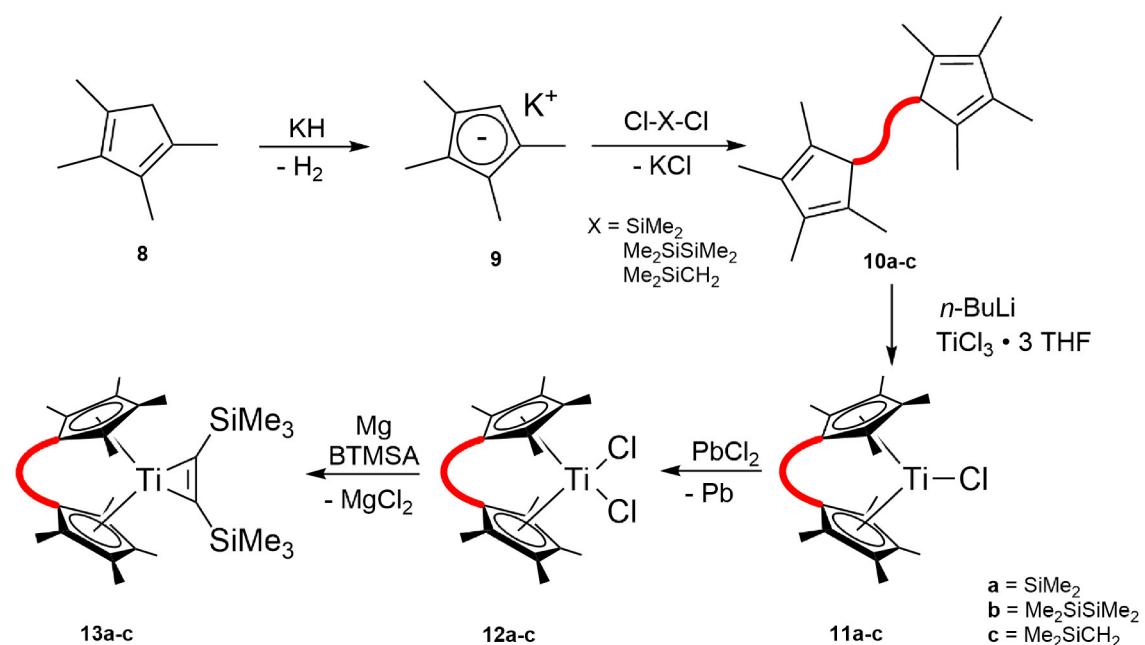
## 1.5 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war dementsprechend die Synthese besagter *ansa*-Titanocenkomplexe und die Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens gegenüber Wasser bzw. bei Bestrahlung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht. Eine weitere Aufgabe war der Nachweis für die Bildung von Hydroxylradikalen durch Spintrapping und letzten Endes eine Kombination der ersten und zweiten Halbreaktion um ein Modell für einen geschlossenen Zyklus zu erhalten.

## 2 Die zweite Halbreaktion

### 2.1 Synthese der *ansa*-Titanocenkomplexe

Im Gegensatz zu den käuflich verfügbaren Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$ , müssen *ansa*-Titanocenkomplexe für die Untersuchungen relativ aufwändig synthetisiert werden. Strukturell und synthetisch einfach zugängliche Brückenmotive sind  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ ,  $\text{SiMe}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich die  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ -verbrückten Komplexe untersucht, da die Synthese dieser in hoher Ausbeute möglich ist, außerdem konnte im präparativen Maßstab keine Nebenreaktion wie z. B. Oxidation zu  $\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2$  beobachtet werden. Für die siliciumhaltigen Brückenmotive findet folgendes Syntheseschema Verwendung:

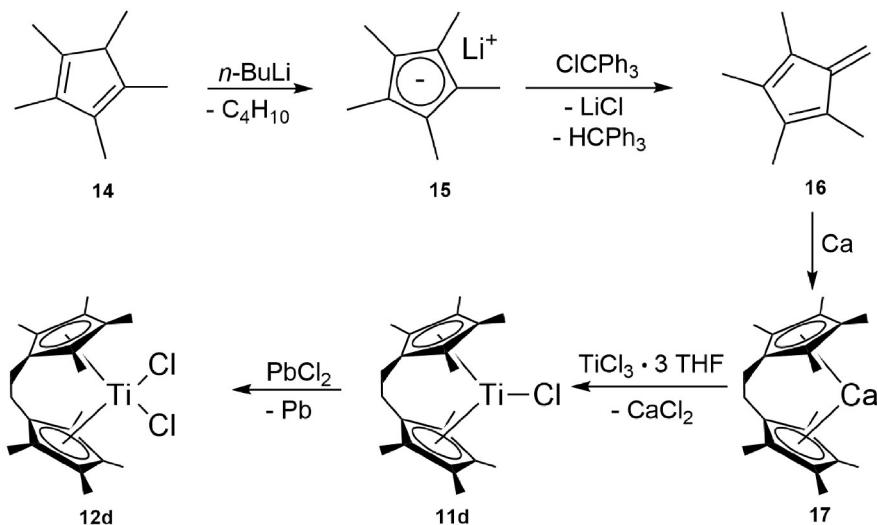


Schema 10: Syntheseschema für *ansa*-Titanocenkomplexe mit Silicium im Brückenmotiv.

Ausgehend von Tetramethylcyclopentadien [8] kann durch Umsetzung mit Kaliumhydrid das entsprechende substituierte Cyclopentadienylkalium [9] gewonnen wer-

den (Schema 10). Findet die Reaktion in THF bei Raumtemperatur statt, ist das Kaliumsalz praktisch unlöslich, eine Erhöhung der Temperatur auf ca. 60 °C führt aber zu vollständiger Löslichkeit. Ausgehend von so synthetisiertem [9] kann dann durch Umsetzung mit einer Dichloroverbindung des entsprechenden Brückenmotivs die Ligandenvorstufe [10a-10c] erzeugt werden. Diese wird mit *n*-BuLi und anschließend mit  $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$  umgesetzt, wobei sich der entsprechende Monochloridokomplex [11a-11c] bildet. Mit  $\text{PbCl}_2$  kann dieser dann zum Dichloridokomplex [12a-12c] oxidiert werden. Erste Berichte über den Mono- und den Dichloridokomplex mit einem bzw. zwei Siliciumatomen in der verbrückenden Einheit stammen von Mach *et al.*[32,33]

Für die 1,2-ethandiyl-verbrückten Komplexe muss eine andere Syntheseroute gewählt werden, da die Umsetzung mit z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  nicht zu dem gewünschten Produkt führt. In Schema 11 ist eine alternative Methode für die Synthese eines entsprechenden Fulvens gezeigt. Durch anschließende Umsetzung mit elementarem Calcium kann im ersten Schritt die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -verbrückte Calciumverbindung [17] erzeugt werden, Transmetallierung und Oxidation führen dann zu den entsprechenden Titankomplexen [11d] bzw. [12d].[34]

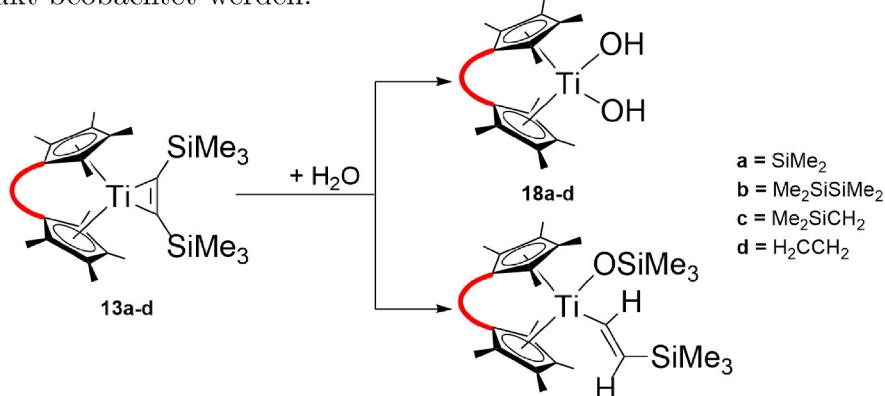


Schema 11: Syntheseroute für die 1,2-ethandiyl-verbrückten Titanocenkomplexe.

Die Synthese ist auch durch Umsetzung mit  $\text{TiCl}_2$  direkt ausgehend vom Fulven möglich, Problem hierbei ist allerdings die geringe Ausbeute von ca. 12%. Die erzeugten *ansa*-Titanocen-Dichloride können mit Magnesium und Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) zu den entsprechenden BTMSA-Komplexen [13a-d] reduziert werden. Diese haben sich als sehr gutes Startmaterial für die weiteren Synthesen erwiesen.

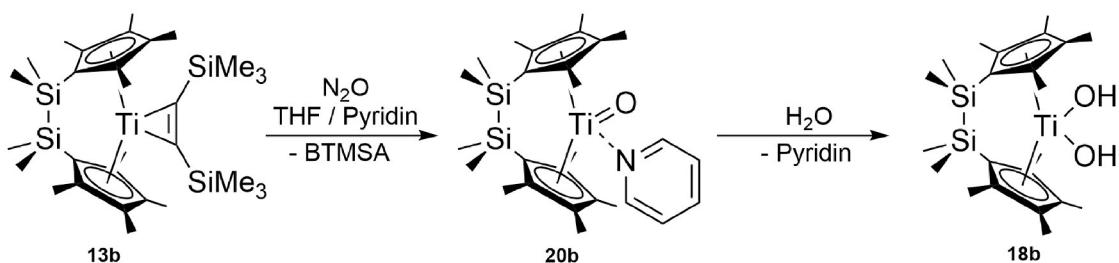
## 2.2 Synthese der *ansa*-Titanocen-Dihydroxidokomplexe

Die BTMSA-Komplexe können direkt mit Wasser umgesetzt werden, was zur Bildung der entsprechenden Dihydroxidokomplexe [18a-d] führt. Allerdings konnte hierbei je nach Brückenmotiv die Bildung von Silanolat-Alkenylkomplexen als Nebenprodukt beobachtet werden.



Schema 12: Reaktion von *ansa*-Titanocen-Alkinkomplexen mit Wasser.

Um die in Schema 12 gezeigte Nebenreaktion zu vermeiden, wurde ein modifiziertes Syntheseschema angewendet. Andersen *et al.* beschrieben die Synthese von  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{O} \cdot \text{Py}$  [19], welches ausgehend vom Titanocen-Alkenkomplex  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)$  durch Oxidation mit  $\text{N}_2\text{O}$  in Gegenwart von Pyridin synthetisiert werden kann.<sup>[35]</sup> Das Pyridin ist von besonderer Bedeutung, da es als Zwei-Elektronen-Donor fungiert und zur Stabilität des Komplexes beiträgt, indem es in ein vakantes metallbasiertes Orbital doniert. Andersen *et al.* berichten dementsprechend auch, dass Syntheseversuche ohne Pyridin nur in Gemischen von verschiedenen Oxidospezies resultierten. Wird der sterische Anspruch am  $\text{Cp}'$ -Ring hingegen erhöht, kann auch ein basenfreier Oxidokomplex generiert werden. So berichten Chirik *et al.* von Oxidokomplexen bei denen pro  $\text{Cp}'$ -Ring jeweils eine Methyl- gegen z. B. eine Trimethylsilylgruppe ausgetauscht wurde.<sup>[36]</sup> Bereits diese relativ geringe Änderung reicht aus um die Verbindung soweit zu stabilisieren, dass sie isoliert werden kann bzw. um in Reaktionen eingesetzt werden zu können, die mit basenhaltigen Verbindungen in dieser Form nicht möglich wären.<sup>[37]</sup> Bei den hier beschriebenen *ansa*-Titanocenkomplexen ist das von Andersen berichtete Reaktionsschema analog anwendbar.<sup>[38]</sup> Die entsprechende Reaktionsfolge wird in Schema 13 dargestellt. Beim Einleiten von  $\text{N}_2\text{O}$  mittels Spritze in eine THF-Lösung von [13b] kann ein Farbum-



Schema 13: Oxidation des *ansa*-Titanocen-Alkinkomplexes und anschließende Hydrolyse.

schlag von gelbbraun zu rotbraun beobachtet werden. Beim Waschen mit *n*-Hexan können aliphatische Nebenprodukte entfernt werden. Durch langsames Kühlen einer THF-Lösung von **[20b]** auf -30 °C konnte für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignetes Material erhalten werden. In Abbildung 3 ist die Molekülstruktur von **[20b]** dargestellt. Das Titanzentrum wird von den Liganden in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung umgeben. Der Ti–O-Abstand beträgt 1.666(2) Å und ist damit wesentlich kürzer als eine Einfachbindung (1.99 Å)<sup>d</sup> und kürzer als eine Zweifachbindung (1.74 Å). Der Abstand einer theoretischen Dreifachbindung liegt bei 1.61 Å. Die Bindungslänge liegt also formal zwischen einer Dreifach- und einer Zweifachbindung, ein vergleichbarer Wert wurde mit 1.665(3) Å auch von Andersen *et al.* berichtet. Der Ti–N-Abstand beträgt 2.204(3) Å ([19]: 2.215(4) Å) und ist damit wesentlich länger als eine Einfachbindung (2.07 Å), was für eine koordinative Bindung spricht. Der Si–Si-Abstand liegt mit 2.346(2) Å im Bereich einer Einfachbindung. Der Ct–Ti–Ct-Winkel beträgt 135.8° ([19]: 135°), was zeigt, dass das Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>-Brückenmotiv keinen großen Einfluss auf den Winkel der Cp'-Ringe und damit den Platz für weitere Liganden am Titanzentrum hat. Der N–Ti–O-Winkel beträgt 90.8° was identisch mit dem im Komplex [19] ist.

Nach dem gleichen Schema konnte die 1,2-ethandiyl-verbrückte Titanspezies synthetisiert werden. In Abbildung 4 ist die Molekülstruktur von **[20d]** dargestellt. Der Ti–O-Abstand beträgt 1.688(2) Å und liegt damit ebenfalls zwischen einer Zweifach- und einer Dreifachbindung ist aber signifikant länger als in den Komplexen [19] und **[20b]**. Der Ti–N-Abstand beträgt 2.230(2) Å, was dafür spricht, dass auch hier eine koordinative Bindung vorliegt. Der C–C-Abstand im Brückenmotiv beträgt 1.544(3) Å und liegt im Bereich einer Einfachbindung. Der Ct–Ti–Ct-Winkel beträgt 126.5°, dies sind fast 10° weniger als im Komplex **[20b]**, was dazu führen sollte, dass mehr Platz für Liganden am Titanzentrum vorhanden ist und diese auch leichter zugänglich und damit reaktiver sind. Der N–Ti–O-Winkel liegt bei 89.9° und ist damit

<sup>d</sup>Sämtliche Standardwerte in Strukturdiskussionen stammen von Pyykkö *et al.*<sup>[39–41]</sup>

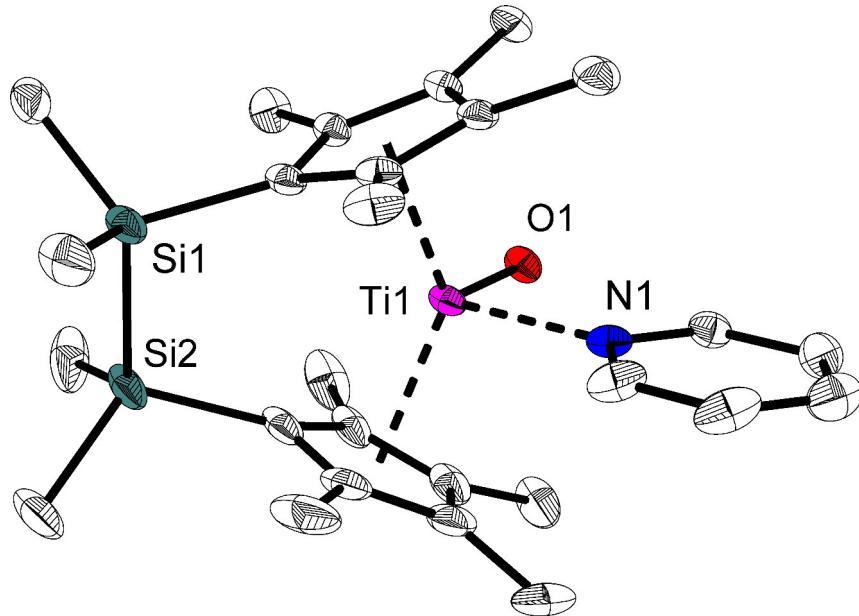


Abbildung 3: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}=\text{O} \cdot \text{Py}]$  [20b], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Solvens-THF und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

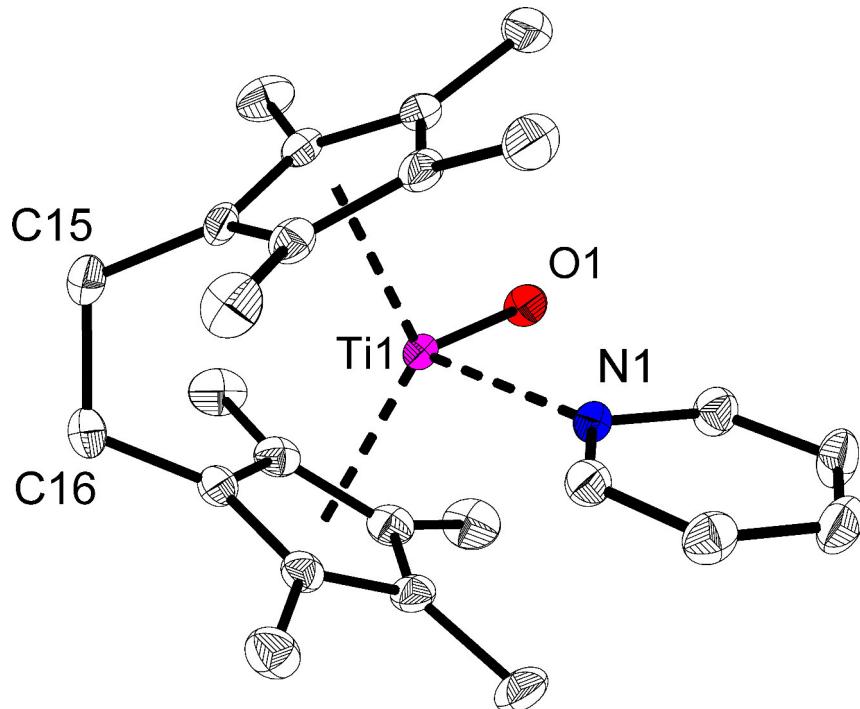


Abbildung 4: Molekülstruktur von  $[(\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}=\text{O} \cdot \text{Py}]$  [20d], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

kleiner als in [20b], bzw. dem unverbrückten Komplex [19] von Andersen. Beide Oxidokomplexe sind nicht sauerstoffempfindlich, reagieren aber sofort mit Wasser, womit schon geringste Spuren im verwendeten Lösungsmittel zur Bildung des Komplex [18b] bzw. [18d] führen (Piers **h**). Mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie wurde versucht, festzustellen, ob es sich dabei um einen assoziativen oder dissoziativen Mechanismus handelt. Je nachdem, welcher Mechanismus vorliegt, sollten im NMR-Spektrum verschiedene Signale für die OH-Protonen der entsprechenden Intermediate beobachtet werden können. Dies war aber selbst bei ca. -80 °C nicht der Fall, da die Reaktion offensichtlich viel zu schnell abläuft, um auf der NMR-Zeitskala sichtbar zu sein. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde die Reaktion mittels schneller FTIR-Spektroskopie untersucht. Dafür wurde eine Lösung des Komplex [20b] in Toluol und eine wässrige Toluollösung jeweils in einer Spritze aufgenommen, in eine Stopped-Flow Apparatur eingespannt und erst unmittelbar vor der Messzelle vermischt. Der Oxidokomplex [20b] verfügt zwar über eine markante Ti=O-Schwingungsbande bei 853 cm<sup>-1</sup>, für die Messung wurde aber die Bande bei 1244 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 5) genutzt da die IR-Zelle aufgrund des Materials (CaF<sub>2</sub>) für Messungen erst ab ca. 1000 cm<sup>-1</sup> verwendet werden kann. Die markante O–H-Bande des Dihydroxidokomplexes [18b] liegt isoliert bei 3652 cm<sup>-1</sup> und kann daher ohne Probleme für die Betrachtung herangezogen werden. In Abbildung 6 sind die Signalstärken der markanten Schwingungen der Start- bzw. der Zielverbindungen gegen die Zeit aufgetragen. Anhand der Grafik wird ersichtlich, dass die Reaktion innerhalb von 25 ms praktisch vollständigen Umsatz erreicht hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit stellte eine große Herausforderung an die Auflösungsfähigkeit der Apparatur dar, außerdem ist die für die Quantifizierung des Komplexes [20b] verwendete Bande nicht ideal, da sie Störungen durch z. B. das verwendete Toluol unterliegt. Aufgrund dessen ist die Genauigkeit dieser Signale geringer als für den Komplex [18b], was den scheinbaren Anstieg ab ca. 0.75 s erklärt.

Die selektive Synthese der Dihydroxidokomplexe über den Umweg der Oxidokomplexe bietet den Vorteil, dass die Aufarbeitung problemlos unter Ausschluss von Licht stattfinden kann, da Pyridin als einziges Nebenprodukt entsteht und dieses im Vakuum entfernt werden kann. Des Weiteren ist die Reaktionszeit praktisch nur von der Dauer des Durchmischens mit Wasser abhängig, die Gesamtausbeute über beide Reaktionsschritte ist wesentlich höher (80%) als bei der direkten Hydrolyse (10% - 50%) und Extraktion ist nicht notwendig. Dadurch wurde der Zugang zu analytisch reinem Startmaterial für die EPR-Untersuchungen ermöglicht.

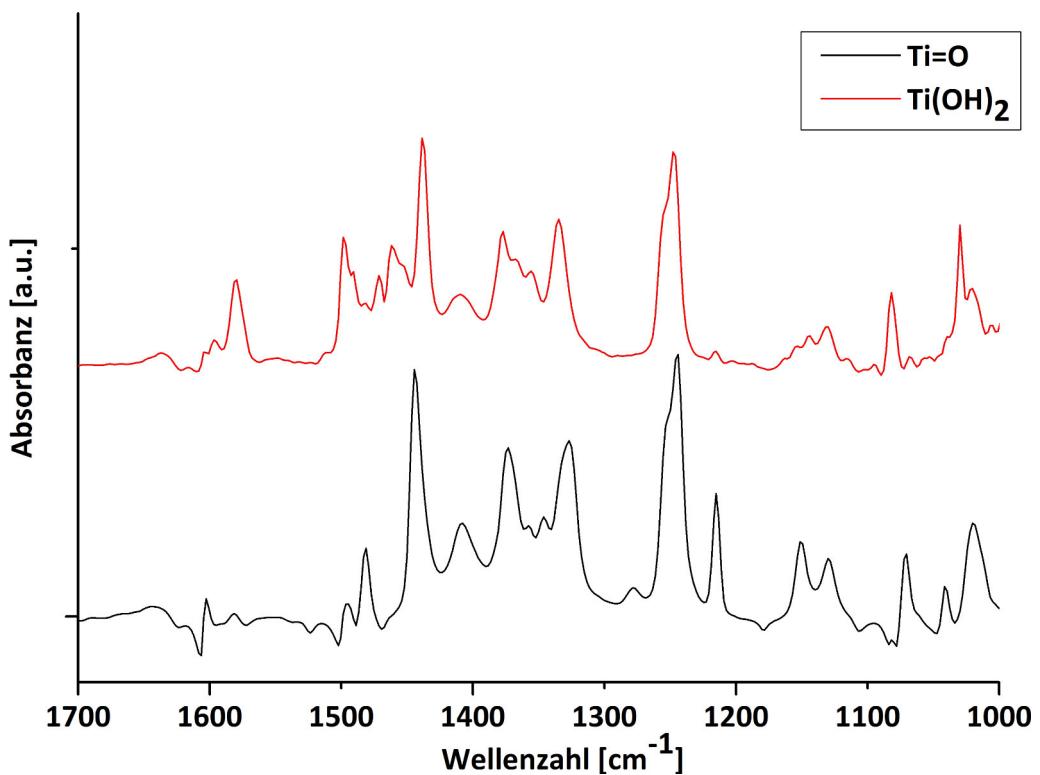


Abbildung 5: IR-Schwingungen von **[20b]** und **[18b]** im Bereich niedriger Wellenzahlen.

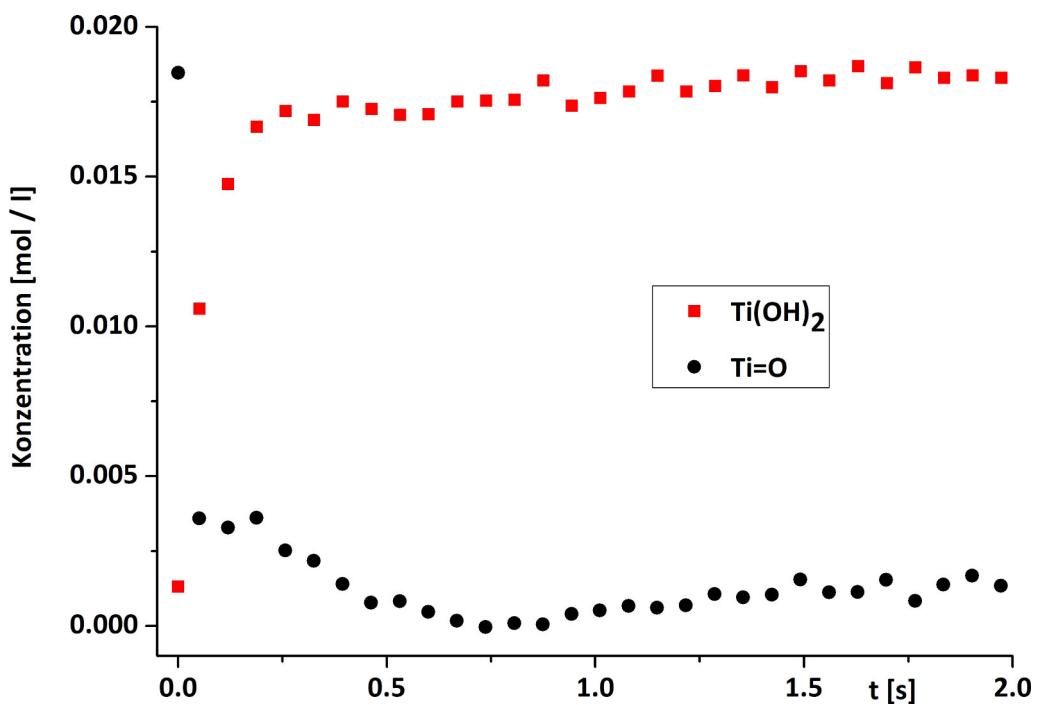
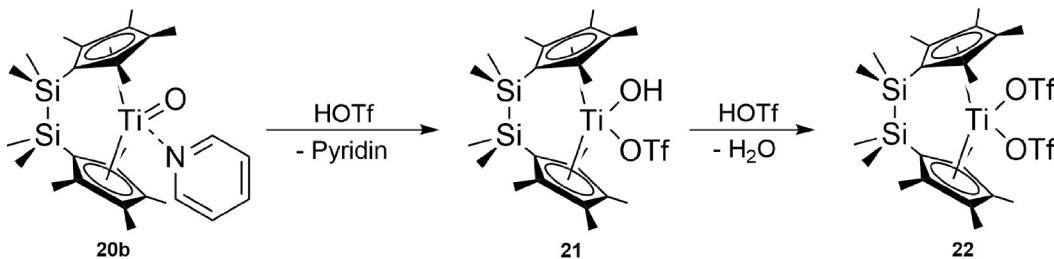


Abbildung 6: Konzentration der beiden Titankomplexe **[18b]** und **[20b]** gegen die Zeit aufgetragen.

### 2.2.1 Reaktionsverhalten von $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}=\text{O} \cdot \text{Py}]$

Wie bereits erwähnt, reagieren die Oxidokomplexe sofort mit Spuren von Wasser. Bei anderen H-aciden Verbindungen findet ebenfalls eine schnelle Reaktion statt. So führt ein Umsatz mit äquimolaren Mengen Trifluormethansulfonsäure (HOTf) (Schema 14) durch Protonierung des Oxidoliganden zum Komplex  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{OH})(\text{OTf})]$  [21] (auf diesen Komplex wird im dritten Kapitel genauer eingegangen). Bei einem Überschuss an Säure resultiert dann folglich die Protonierung des Hydroxidoliganden, was unter Abspaltung von Wasser zum Komplex  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{OTf})_2]$  [22] führt.



Schema 14: Reaktion von [20b] mit Trifluormethansulfonsäure.

Die Reaktion fand in einem NMR-Röhrchen statt, bei der als Lösungsmittel THF- $d_8$  diente das durch überschüssige Säure langsam oligomerisiert wurde. Durch die dadurch bedingte Löslichkeitsänderung konnten rote Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur von [22] ist in Abbildung 7 dargestellt. Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Ti–O1-Abstand beträgt 2.080(1) Å und der Ti–O4-Abstand 2.084(2) Å. Beide liegen damit im Bereich einer Ti–O-Einfachbindung (1.99 Å). Der Si–Si-Abstand liegt mit 2.324(1) Å ebenfalls im Bereich einer Einfachbindung (2.32 Å). Der O–Ti–O-Winkel beträgt 88.3°. Die Bindungsängen der S–O-Bindungen innerhalb der Triflatgruppe sind allesamt wesentlich kürzer als eine Einfach- oder Zweifachbindung, wobei derartige Bindungsabstände allerdings in der Literatur bekannt sind.<sup>[42,43]</sup>

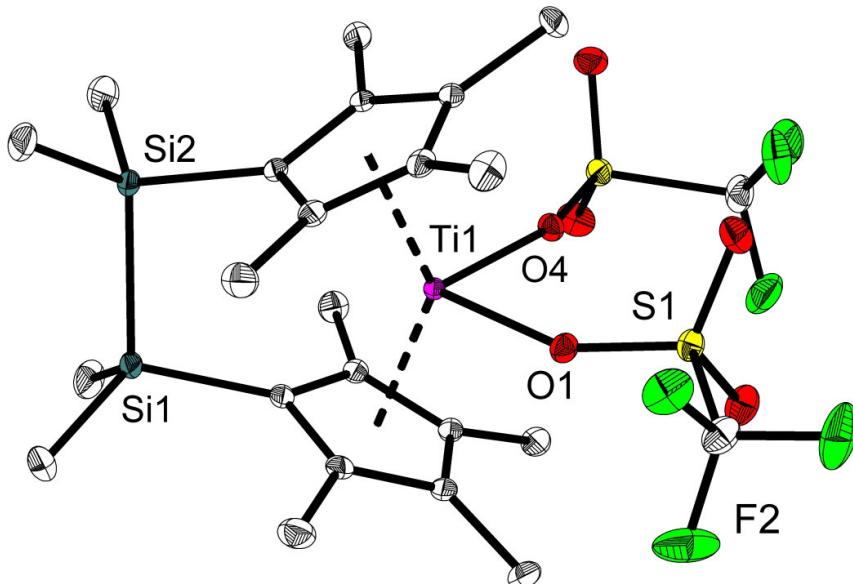


Abbildung 7: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{OTf})_2]$  [22], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 170 K, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 2.3 Bestrahlungsversuche

### 2.3.1 Verwendete Lichtquelle

Alle Bestrahlungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit LOT-Oriel-Xe-Kurzbogenlampen deren Eingangsleistung ca. 300 W beträgt. Die Ausgangsleistung variiert, je nach Alter der Lampe und verwendetem Filter, zwischen ca. 350 mW und ca. 4 W. Generell wurde ein IR-Filter verwendet, sofern die Bestrahlung nur mit dem sichtbaren Bereich des Lichtspektrums erfolgte, wurde zusätzlich ein 420 nm „cut-off“-Filter verwendet. Die Proben wurden nicht im Fokus der Lampe positioniert, da dies oftmals zur Zersetzungreaktionen führte.

### 2.3.2 Bestrahlung von *ansa*-Titanocen-Dihydroxidokomplexen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, können Titanocen-Dihydroxidokomplexe mit Licht unter Abspaltung eines Hydroxylradikals reagieren, wobei als Nebenreaktion für den Fall der  $\text{Cp}^*$ -Komplexe eine Abspaltung des  $\text{Cp}^*$ -Rings als Radikal auftritt. Von Interesse war nun, ob durch die Verwendung von *ansa*-Titanocenkomplexen dieses Verhalten unterdrückt werden kann. Im ersten Schritt wurde dafür der  $\text{Ti}^{IV}$ -Komplex [18b], bzw. dessen Reaktionsprodukte nach der Bestrahlung, mittels NMR-

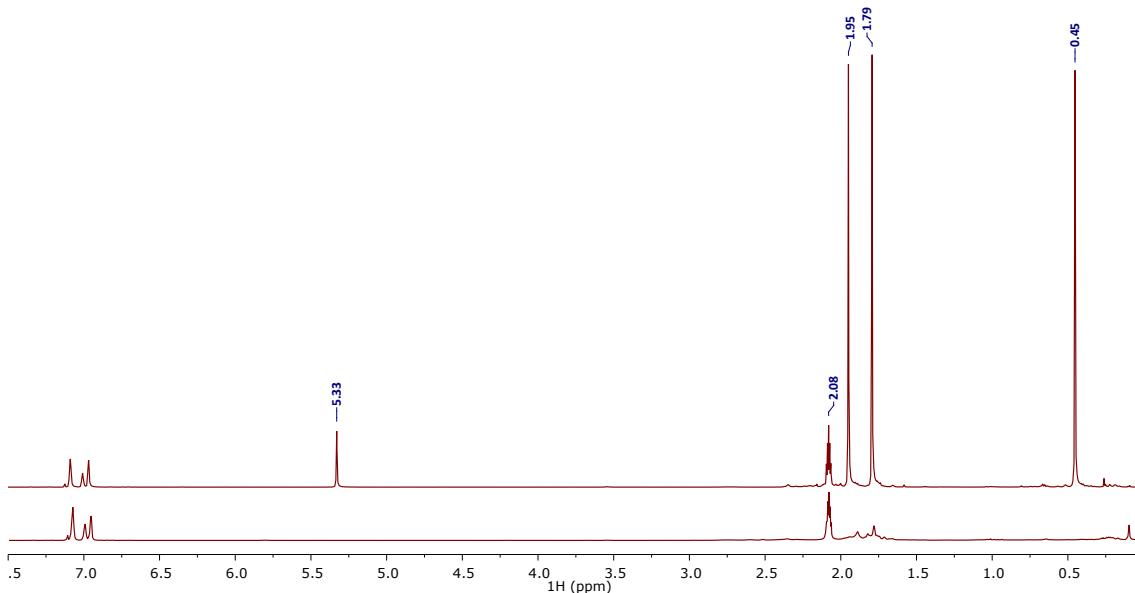


Abbildung 8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[18b]** vor Bestrahlung (oben) und nach Bestrahlung (unten) in Toluol- $d_8$ .

Spektroskopie untersucht.<sup>[44]</sup> In Abbildung 8 (oben) ist ein entsprechendes NMR-Spektrum des Komplexes **[18b]** dargestellt. Die Methylgruppen des Cp'-Rings sind im Gegensatz zum Cp\*-Liganden nicht mehr chemisch äquivalent und spalten deswegen zu zwei Signalen auf. Zusätzlich kann ein Signal für die Methylgruppen an den verbrückenden Siliciumatomen beobachtet werden, sodass insgesamt drei Methylgruppen gleicher Intensität gemessen werden. Die markante Ti-OH-Funktion zeigt ein Signal bei 5.45 ppm in Toluol- $d_8$ , die Intensität steht im Einklang mit der Anzahl der Protonen im Vergleich zu den Methylgruppen. Bei Bestrahlung (Abbildung 8, unten) verschwindet das Ti-OH-Signal vollständig, auch die Resonanzen der Methylgruppen um 2 ppm herum verschwinden. Im NMR-Spektrum sind nur noch kleinere Signale im aliphatischen Bereich erkennbar, die entweder von paramagnetischen Verbindungen, nicht vollständig umgesetztem Edukt oder von Zersetzungsprodukten der Bestrahlung stammen können. Für den Komplex **[20d]** ergibt sich ein ähnliches Bild (Abbildung 9). Auch hier sind zwei Signale für die Methylgruppen des Cp'-Rings zu sehen sowie zusätzlich ein Signal für die Protonen an der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Brücke und eines für die OH-Protonen, deren Intensitäten im Einklang mit der Struktur der Verbindung stehen. Nach der Bestrahlung sind auch hier nur Spuren von diamagnetischen Verbindungen erkennbar. Die Abwesenheit von auswertbaren Signalen im NMR-Spektrum spricht dafür, dass es sich bei den Reaktionsprodukten um paramagnetische Verbindungen handelt.

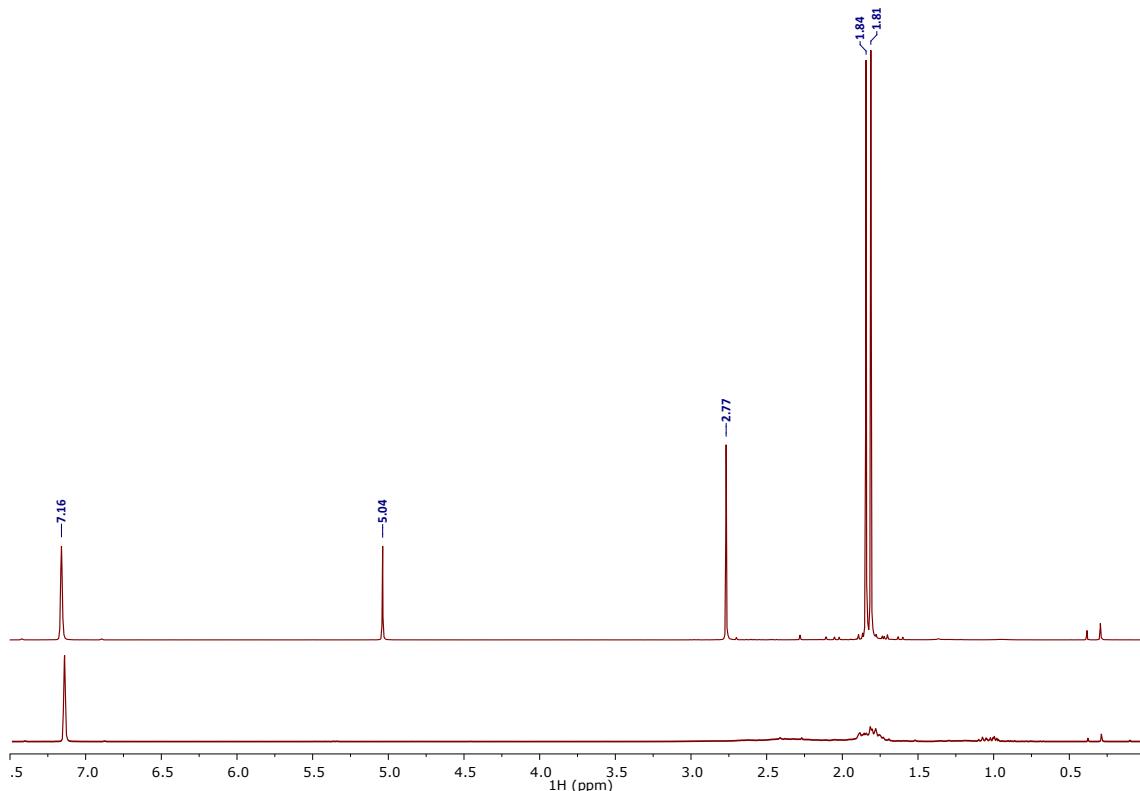


Abbildung 9: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **[18d]** vor der Bestrahlung (oben) und nach der Bestrahlung (unten) in Benzol-*d*<sub>6</sub>.

Dies bestätigt sich im EPR-Spektrum, hier kann man ein für Ti<sup>III</sup> charakteristisches Signal beobachten.

Für eine genauere Untersuchung wurde der Komplex **[18b]** unter Lichtausschluss in Toluol gelöst und mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Da es sich hierbei um einen diamagnetischen Ti<sup>IV</sup>-Komplex handelt kann kein EPR-Signal festgestellt werden. Wird der Komplex anschließend bestrahlt, kann die Entwicklung eines charakteristischen Ti<sup>III</sup>-Signals mit einem g-Wert von 1.9781 beobachtet werden (Abbildung 10). Da keine weiteren markanten Signale erkennbar sind und die zweite Ableitung des Signals symmetrisch ist, ist dieses nur einer Titan spezies zuzuordnen. Die kleineren Signale stammen von den Titanisotopen <sup>47</sup>Ti und <sup>49</sup>Ti und besitzen eine isotrope Hyperfeinkopplung von 10 G. Außerdem zeigt das Tieftemperaturspektrum drei anisotrope Signale, was ebenfalls für nur eine Ti<sup>III</sup>-Spezies spricht (Abbildung 11). Dies sind starke Hinweise, dass es sich bei dem Produkt der Bestrahlung um den Komplex  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}-\text{OH}]$  **[23]** handelt. Ein strukturell ähnlicher Komplex wurde von Mach *et al.* berichtet.<sup>[45]</sup> Ausgehend von dem sogenannten „tucked-in“-Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Cp}^*\text{Ti}]$  (Schema 15) konnte durch Reaktion mit Wasser in Toluol der

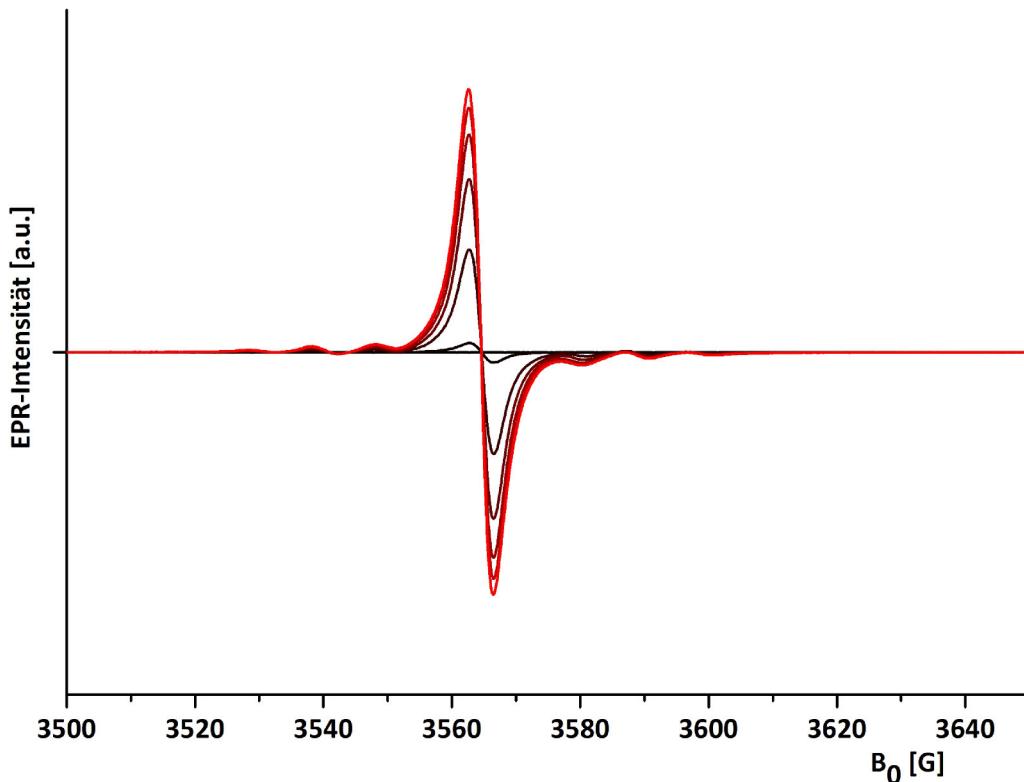
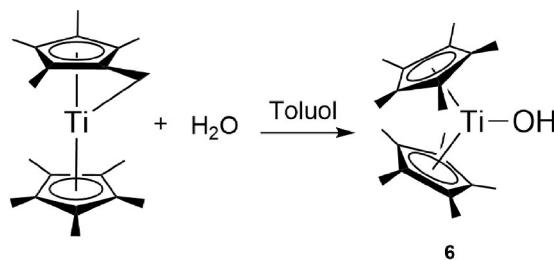


Abbildung 10: Zeitliche Entwicklung des EPR-Signals von **[23]** unter Bestrahlung.

Komplex  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}-\text{OH}$  **[6]** erhalten werden. Der g-Wert für diese Verbindung liegt bei 1.977, was vergleichbar ist mit dem g-Wert von 1.9781 für den vermuteten Komplex  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}-\text{OH}]$  **[23]**.



Schema 15: Synthese des Komplexes **[6]** nach Mach.

Zur Untersuchung, ob überhaupt und wie das gebildete  $\text{Ti}^{III}$ -Zentrum mit Wasser reagiert, wurde Komplex **[23]** in feuchtem Toluol gelöst und dann entsprechend bestrahlt bzw. der bestrahlte Komplex mit Wasser versetzt. Die EPR-Spektren dieser Versuche sind nahezu identisch zu dem Spektrum aus dem vorherigen Versuch (exp. Teil, Abbildung 53). Bei einem genauen Vergleich der beiden Spektren

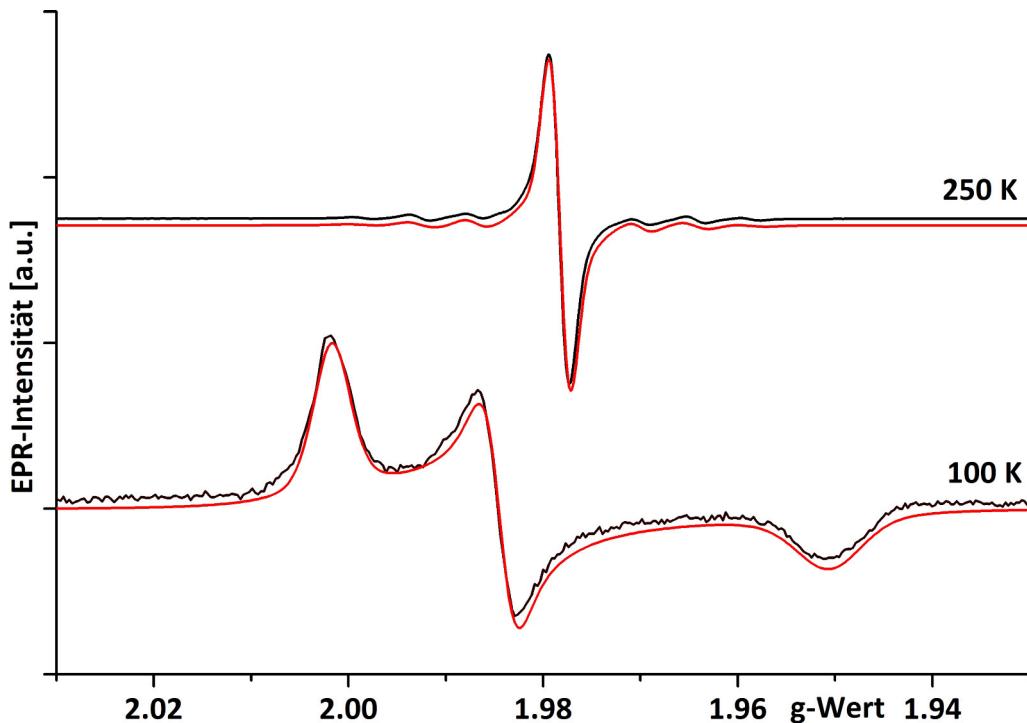


Abbildung 11: EPR-Signal von [23] nach der Bestrahlung, bei -173 °C und bei -23 °C (rot = simuliert, schwarz = gemessen).

fällt jedoch auf, dass die Hyperfeinkopplungskonstante nicht identisch ist (Abbildung 12). So beträgt diese bei dem reinem Komplex [23] ohne Zugabe von Wasser 10 G, wohingegen bei dem Komplex, der in wasserhaltigen Toluol bestrahlt wurde, die Kopplung 7.4 G beträgt. Es ist anzunehmen, dass es sich bei der Spezies in wässrigem Toluol prinzipiell um den gleichen Komplex handelt, allerdings diesmal mit einem Wasserliganden am Titan, der zu der veränderten Kopplung führt ( $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]$  [24]). Ein unverbrücktes Analogon konnte in vorherigen Arbeiten zum System  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2/\text{Cp}^*_2\text{Ti}-\text{OH}$  isoliert und strukturell charakterisiert werden.<sup>[29]</sup>

Um herauszufinden, ab welcher Wellenlänge der Komplex [18b] absorbiert, wurde ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen (Abbildung 13). Zwar findet die Hauptabsorption unterhalb von 400 nm statt, allerdings sieht man, dass ein Teil auch in den sichtbaren Bereich des Lichtspektrums hineinreicht. Weiterhin wurde der Komplex [18b] im EPR-Spektrometer bestrahlt, wobei verschiedene Filter vor die Lichtquelle geschaltet wurden. Beginnend bei 800 nm konnte bis 500 nm keine Reaktion festgestellt werden. Bei Verwendung eines 450 nm-Filters zeigte sich die Entwicklung eines schwachen  $\text{Ti}^{III}$ -Signals (Abbildung 14).

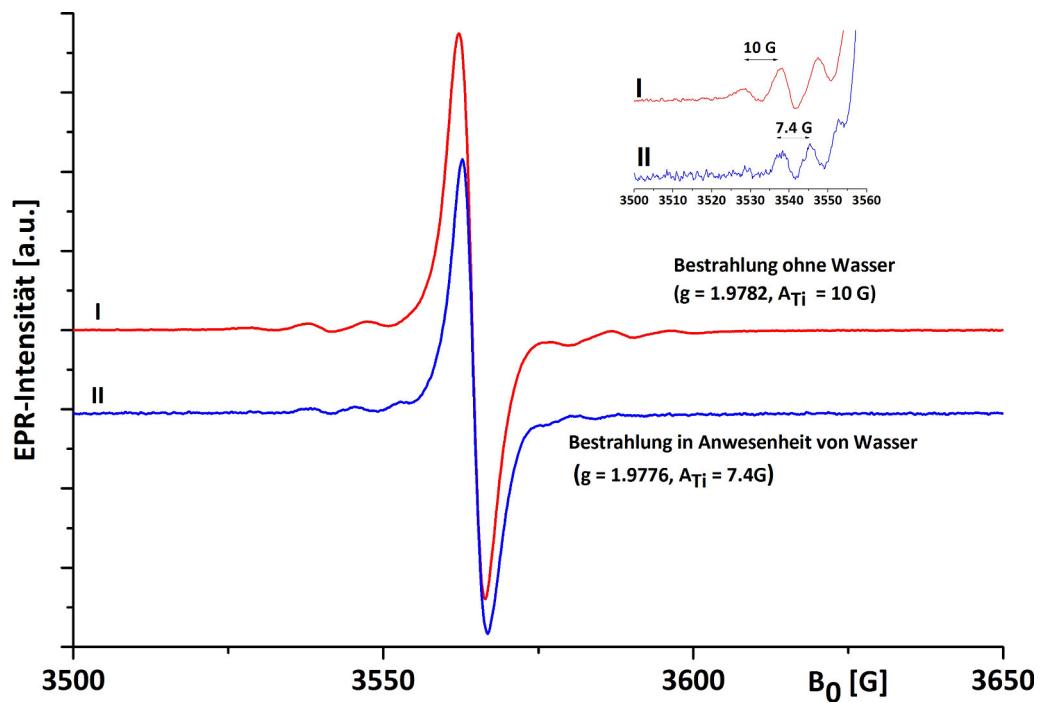


Abbildung 12: Vergleich der beiden EPR-Signale von [23] mit bzw. ohne Wasser.

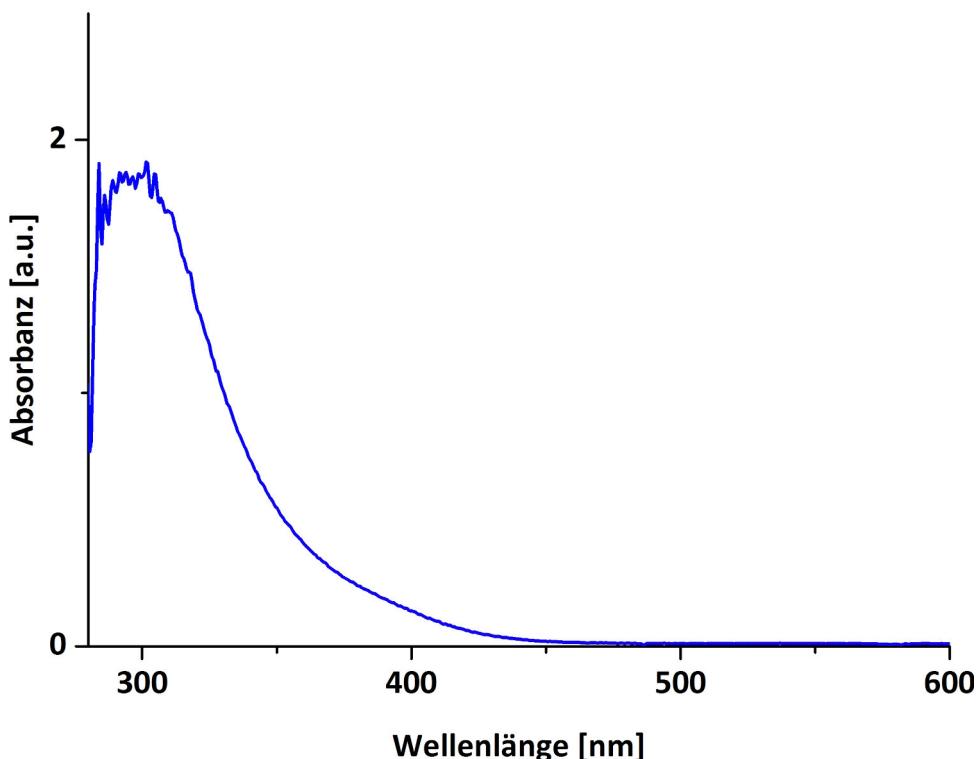


Abbildung 13: UV-VIS-Spektrum von [18b].

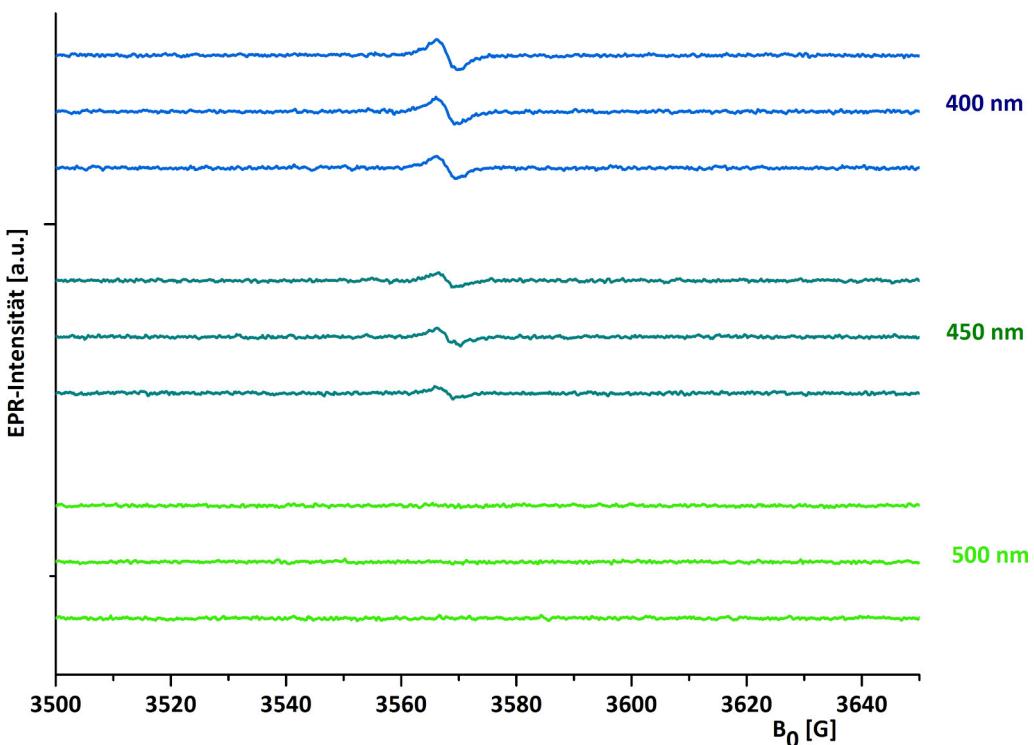


Abbildung 14: Wellenlängenabhängiges Reaktionsverhalten von **[18b]**.

### 2.3.3 Weiteres Reaktionsverhalten von $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{OH})_2]$ unter Bestrahlung

Eine Isolierung des Komplexes **[23]** und auch des vermuteten Wasseraddukts **[24]** war allerdings nicht möglich. Bei Bestrahlungsversuchen im NMR-Röhrchen konnte die Abscheidung eines weißen Niederschlages beobachtet werden. Im NMR-Spektrum in Abbildung 15 sieht man außerdem die Entwicklung eines Signals bei 0.12 ppm. Dieses Signal kann dem Liganden in seiner protonierten Form als 1,2-Bis(tetramethylcyclopenta-2,4-dien)-1,1,2,2-tetramethyldisilan ( $\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4$ )<sub>2</sub> **[10b]** zugeordnet werden (Abbildung 16), was die Zersetzung des Titanocenkomplexes nahelegt. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei anderen *ansa*-Titanocenkomplexen beobachtet werden.<sup>[46]</sup> Röntgenkristallographische Untersuchungen bestätigen diese These, jedoch war die Qualität der aus der Zersetzung erhaltenen Einkristalle nicht ausreichend für eine vollständige Analyse, nur die Zellparameter konnten bestimmt werden. Da die Verbindung während der Synthese des entsprechenden *ansa*-Titanocenkomplexes generiert wird, konnten ausgehend von einer gesättigten *n*-Hexan Lösung von **[10b]** dennoch Einkristalle erhalten werden (Abbildung 17). Der Si–Si-Abstand beträgt 2.344(1) Å und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung (2.32 Å). Die

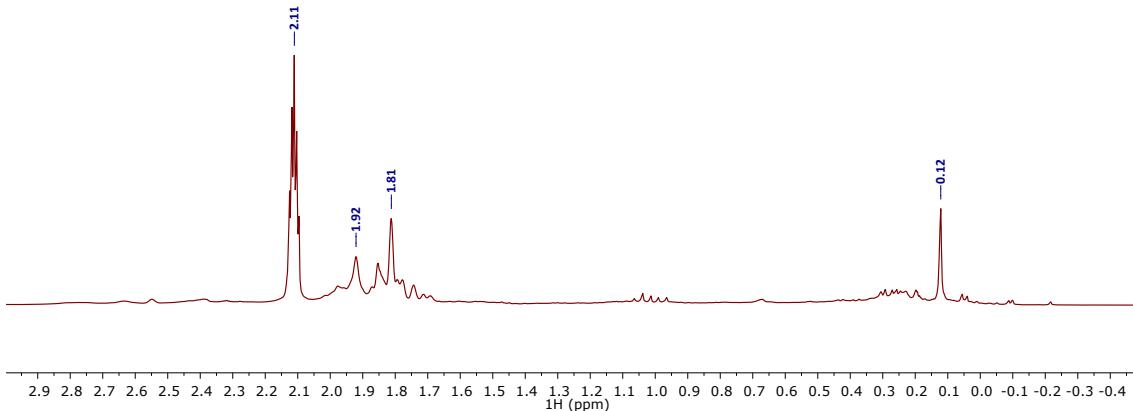


Abbildung 15: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[18b]** nach Bestrahlung in Toluol- $d_8$ .

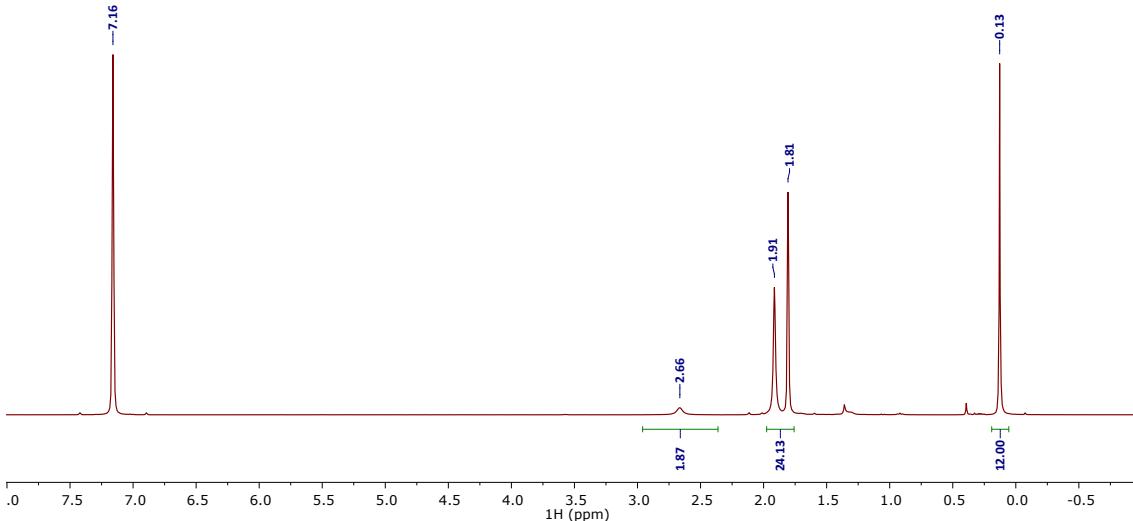


Abbildung 16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[10b]** in Benzol- $d_6$ .

Si–C-Abstände zu den Methylgruppen betragen 1.878(2) Å bzw. 1.879(2) Å und liegen damit ebenfalls im Bereich einer Einfachbindung (1.91 Å). Der Si–C-Abstand zum Cyclopentadienring beträgt für Si1 1.917(2) Å und für Si2 1.922(2) Å und liegt ebenfalls im Bereich einer Einfachbindung. Der C–Si2–Si1-Winkel beträgt 110.1°, der C–Si1–Si2-Winkel 110.8°. Beide Werte sind damit sehr nahe an dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Die Cyclopentadienreste befinden sich in einer *trans*-Anordnung um so die sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppen zu minimieren. Die Zellparameter der aus der Syntheseroute erhaltenen Kristalle und die der unter Bestrahlung ausgefallenden Kristalle stimmen überein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um die gleiche Verbindung handelt. Dies führt

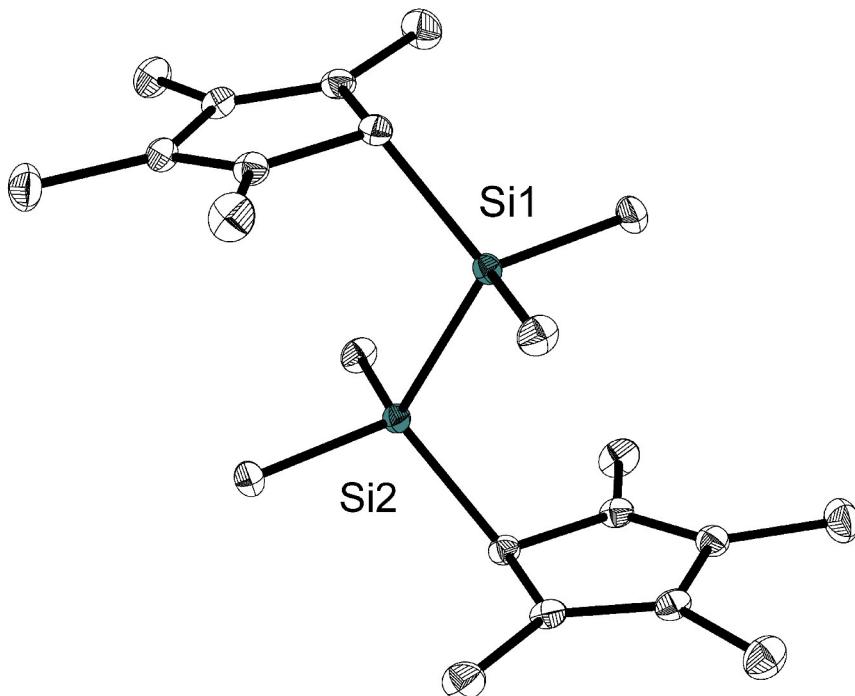
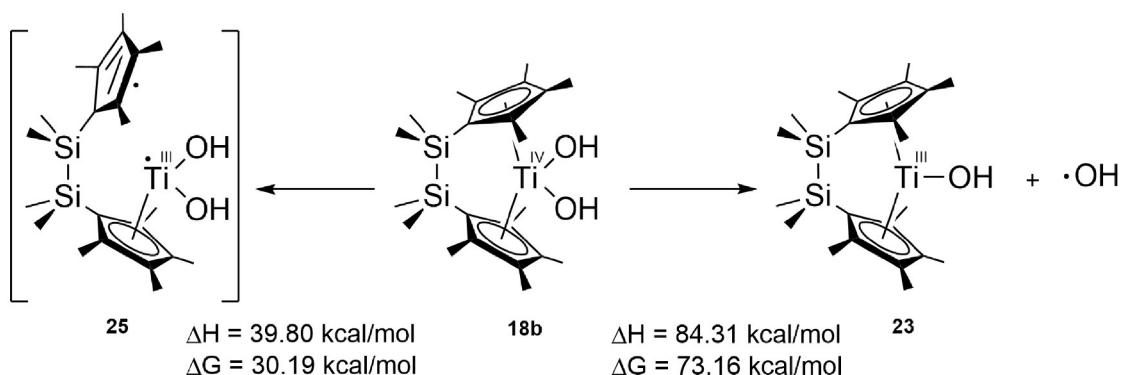


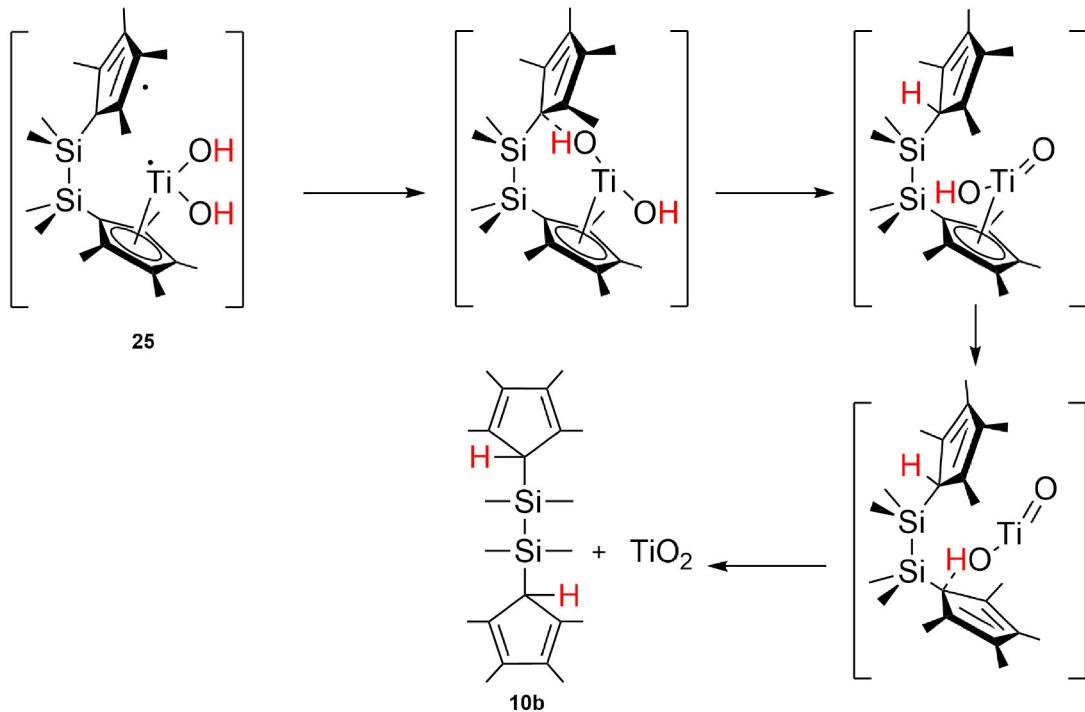
Abbildung 17: Molekülstruktur von  $(C_5Me_4SiMe_2)_2$  [10b], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

zu der Frage was bei der Photolyse mit dem Zentralatom und den beiden Hydroxidoliganden passiert. Da die Verbindung am Cyclopentadienring jeweils ein Proton besitzt, ist es möglich, dass diese von den Protonen des Hydroxidoliganden stammen. Der Verbleib des Sauerstoffs und des Titans könnte durch Bildung von  $TiO_2$  erklärt werden.



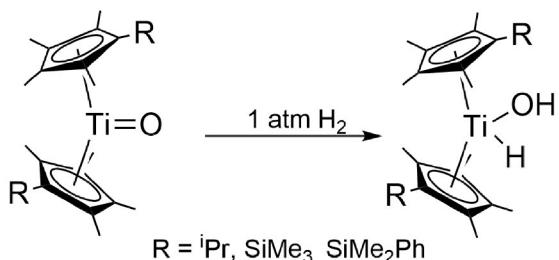
Schema 16: Dissoziationsenthalpien ( $\Delta H$ ) und Gibbs-Energien ( $\Delta G$ ) für Hydroxylradikal- bzw.  $Cp'$ -Ring-Abspaltung.

Ein möglicher Reaktionsweg basiert darauf, dass die Cp'-Ring-Abspaltung, wie in Schema 16 gezeigt, bei Bestrahlung immer noch stattfinden kann. So haben DFT-Rechnungen ergeben, dass die benötigte Energie für die Ringabspaltung kleiner ist als die für die Abspaltung des Hydroxylradikals. Die so intermediär gebildete Triplettspezies [25] kann aufgrund der räumlichen Nähe der ungepaarten Elektronen schnell wieder zurückreagieren, sodass das Gleichgewicht dieser Reaktion zugunsten des Komplexes [18b] liegt. Bei einer Bestrahlung über einen längeren Zeitraum erhöht sich aber die Wahrscheinlichkeit der Zersetzung. Der formal abgespaltene Cp'-Ring kann dann entweder mit einem Hydroxidoliganden aus demselben Molekül, einem anderem Molekül oder auch mit einem Hydroxylradikal reagieren (Schema 17). Wenn bei einer solchen Reaktion ein Wasserstofftransfer stattfindet, kann dies zu Bildung der C–H-Bindung am Liganden und einer zusätzlichen Ti=O Bindung führen. In gleicher Weise kann der zweite Cp'-Ring reagieren, sodass am Ende der protonierte Ligand und  $\text{TiO}_2$  entstehen. Eine ähnliche Reaktion wurde von Versace *et al.* vorgestellt.<sup>[47]</sup> In dieser gelang es, durch Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit einem organischen, Sauerstoff-basierten Radikal unter Bestrahlung gezielt Titan-basierte Nanopartikel herzustellen. Auch hier beruht der erste Schritt auf der Abspaltung des Cyclopentadienylliganden durch Licht.

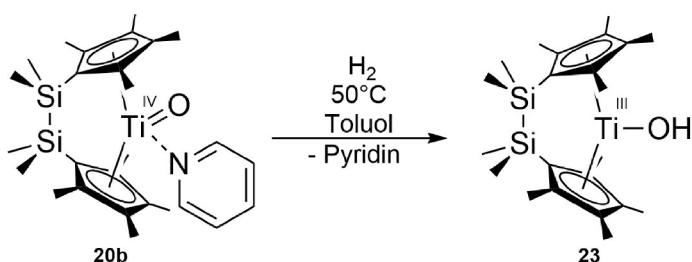


Schema 17: Postulierter Reaktionsweg, der zur Zersetzung des Komplexes [18b] führt.

Die Synthese des Monohydroxidokomplexes [23] ist aber auch auf anderem Wege möglich. Bereits Chirik *et al.* berichteten von der Reaktion eines Oxidokomplexes mit H<sub>2</sub>, hierbei bildete sich allerdings ein Hydrido/Hydroxidokomplex (Schema 18, Piers **c**).<sup>[36]</sup>



Schema 18: Reaktion eines Oxidokomplexes mit H<sub>2</sub> nach Chirik *et al.*



Schema 19: Reaktion von [20b] mit H<sub>2</sub> unter erhöhtem Druck und Temperatur.

Die Reaktion eines *ansa*-Titanocenkomplexes, in diesem Fall [20b], ergibt allerdings einen Monohydroxidokomplex anstelle des Hydrido/Hydroxidokomplexes (Schema 19). Die Reaktionsparameter müssen für die Reaktion sorgsam eingehalten werden, so tritt z. B. eine merkliche Reaktion erst bei einer Temperatur von 50 °C auf, bei z. B. 40 °C hingegen kann selbst bei einer Verdopplung der üblichen Reaktionszeit kein Umsatz festgestellt werden. Eine deutliche Erhöhung der Reaktionstemperatur ist allerdings auch nicht möglich, bereits bei ca. 80 °C kann im Feststoff von Komplex [20b] Zersetzung beobachtet werden. In Lösung findet sogar schon bei 60 °C eine Zersetzung statt, was durch das Auftreten von zusätzlichen Signalen im NMR-Spektrum beobachtet werden kann. Abbildung 18 zeigt die typischen Signale für Komplex [20b], sechs Methygruppensignale im aliphatischen Bereich bei 0.56, 0.67, 0.99<sup>e</sup>, 1.86, 2.22 und 2.48 ppm und fünf Signale für die Protonen des Pyridin im aromatischen Bereich bei 6.48, 6.58, 6.82, 7.66 und 8.76 ppm. Die erhöhte Anzahl der Signale lässt sich durch die unterschiedliche chemische Umgebung erklären. Durch die Methylgruppen des Cp'-Rings ist die Rotation des Pyridins gehindert. Die

<sup>e</sup>Das Integral dieses relativ isoliert liegenden Signals dient dem Konzentrationsvergleich.

Seite des Rings, deren Protonen zum Oxidoliganden stehen, wird stärker entschirmt, als die Seite, deren Protonen in den freien Raum zeigen. Die Protonen dieser Seite sind dementsprechend Tieffeld-verschoben. Zusätzlich zu diesen Signalen sind bei 1.48 ppm und 3.57 ppm Signale für THF, das als interne Referenz<sup>f</sup> dient. Ein Signal bei 5.36 ppm<sup>e</sup> mit geringer Intensität zeigt, dass Spuren von [18b] vorhanden sind, dementsprechend sind auch die Methylgruppensignale bei 1.98 ppm, 1.82 ppm und bei 0.48 ppm zu beobachten.

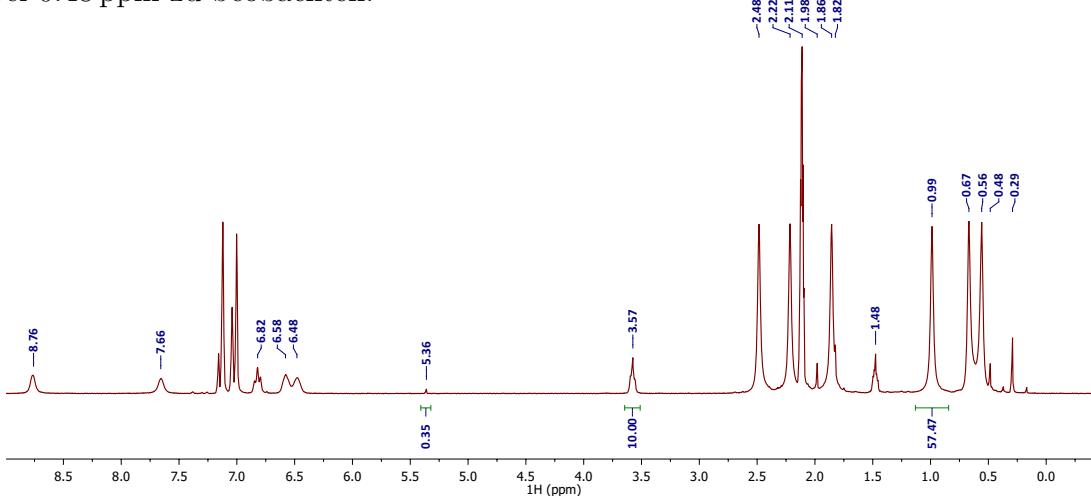


Abbildung 18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von [20b] in Toluol- $d_8$  vor  $\text{H}_2$ -Zugabe.

Das NMR-Röhrchen wurde daraufhin in flüssigen Stickstoff getaucht, um die Lösung komplett einzufrieren. Über den „Young“-Verschluss wurde dann der Gasraum evakuiert. Das anschließende Auftauen führte zum Austrieb von Gas aus dem Lösungsmittel, das Prozedere wurde drei mal wiederholt, um eine gasfreie Lösung herzustellen. Nach erneutem Einfrieren wurde der evakuierte Gasraum anschließend mit  $\text{H}_2$  begast. Auf diese Weise kann ein Gasdruck von ca. 3 - 4 bar hergestellt werden. Anschließend wurde das Röhrchen dann bei 50 °C im Ölbad erwärmt. Nach ca. vier Stunden wurde die Probe erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht, das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 19 dargestellt. Das Signal bei 4.53 ppm entspricht in Toluol gelöstem  $\text{H}_2$ . Auffällig ist, dass das Signal für die OH-Gruppe am Titan gewachsen ist, dementsprechend sind auch die Signale für die dazugehörigen Methylgruppen besser sichtbar, die Signale des Ausgangsstoffes hingegen haben abgenommen. Im aromatischen Bereich sind jetzt mehr Signale für das Pyridin vorhanden. Dies liegt daran, dass jetzt sowohl im Komplex gebundenes Pyridin, als

<sup>f</sup>Das Integral des Signals von THF bei 3.57 ppm wurde auf 10.0 festgesetzt um gute Vergleichbarkeit der Signale zu ermöglichen.

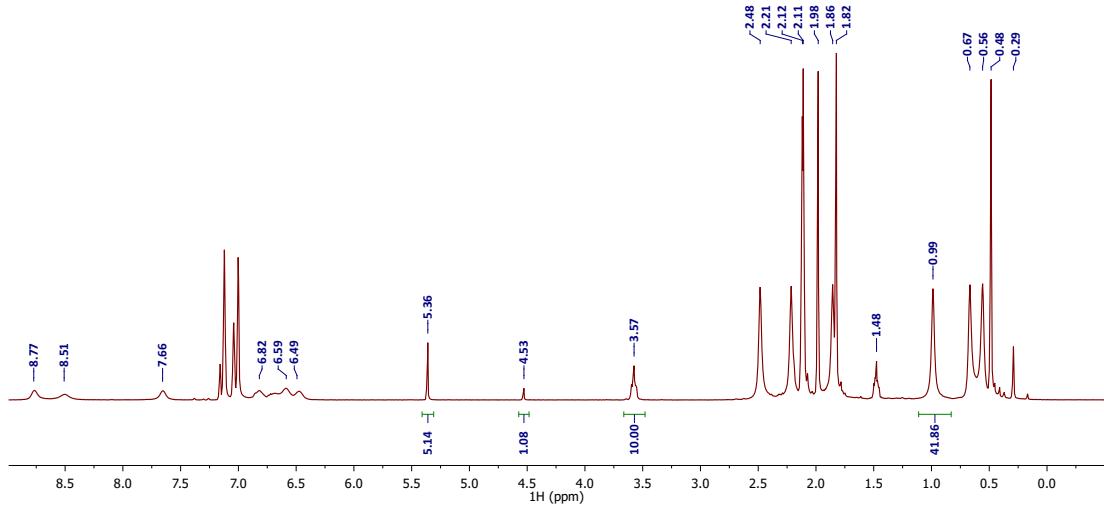


Abbildung 19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[20b]** in Toluol- $d_8$  nach  $\text{H}_2$ -Zugabe und vier Stunden Reaktionszeit.

auch freies Pyridin vorliegt. Die Probe wurde nach der Messung mit neuem  $\text{H}_2$  befüllt und weiter über Nacht erwärmt. Das NMR-Spektrum am nächsten Tag zeigt dieselbe Tendenz, Zunahme von Signalen des Komplexes **[18b]** und Abnahme von **[20b]**<sup>g</sup>. Nach weiteren vier Stunden Reaktionszeit kann im NMR-Spektrum (Abbildung 20) sowohl die Abnahme des Komplexes **[20b]**, als auch **[18b]** beobachtet werden.

Nach insgesamt fünf Tagen Reaktionszeit kann im NMR-Spektrum kein Signal für Komplex **[18b]** mehr festgestellt werden. Die Signale des Ausgangsstoffes **[20b]** sind nur noch minimal vorhanden. Die ursprünglich orange bis gelbe Lösung hat sich dunkelgrün verfärbt. Mittels EPR-Spektroskopie konnte ein für  $\text{Ti}^{III}$  typisches Signal gemessen werden. In Abbildung 21 sind die Signale des Bestrahlungs- und des Begasungsversuchs abgebildet.

Der g-Wert der beiden Versuche ist dabei vergleichbar, was darauf schließen lässt, dass es sich um die gleiche Verbindung handelt. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung des Komplexes **[23]** in Toluol konnte letztendlich einkristallines Material für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur von **[23]** ist in Abbildung 22 dargestellt. Bei dem vermessenen Kristall handelte es sich um einen Mischkristall, bestehend aus dem abgebildeten Kom-

<sup>g</sup>Es ist zu erwähnen, dass die Signale von Komplex **[18b]** alle eine Schulter haben. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob es sich dabei um eine weitere Spezies handelt, oder aber ob dies ein Artefakt aus der Messung ist, da es sich bei dem verwendeten NMR-Gerät um ein „Open Access“-Gerät handelt, dessen Messparameter nicht optimal sind.

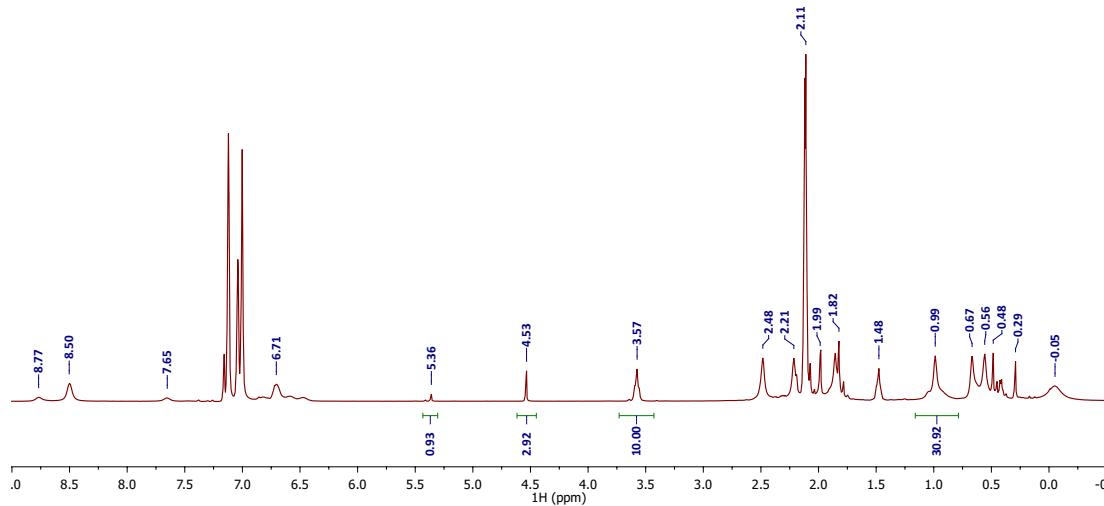


Abbildung 20:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[20b]** in Toluol- $d_8$  nach  $\text{H}_2$ -Zugabe und ca. 1.5 Tagen Reaktionszeit.

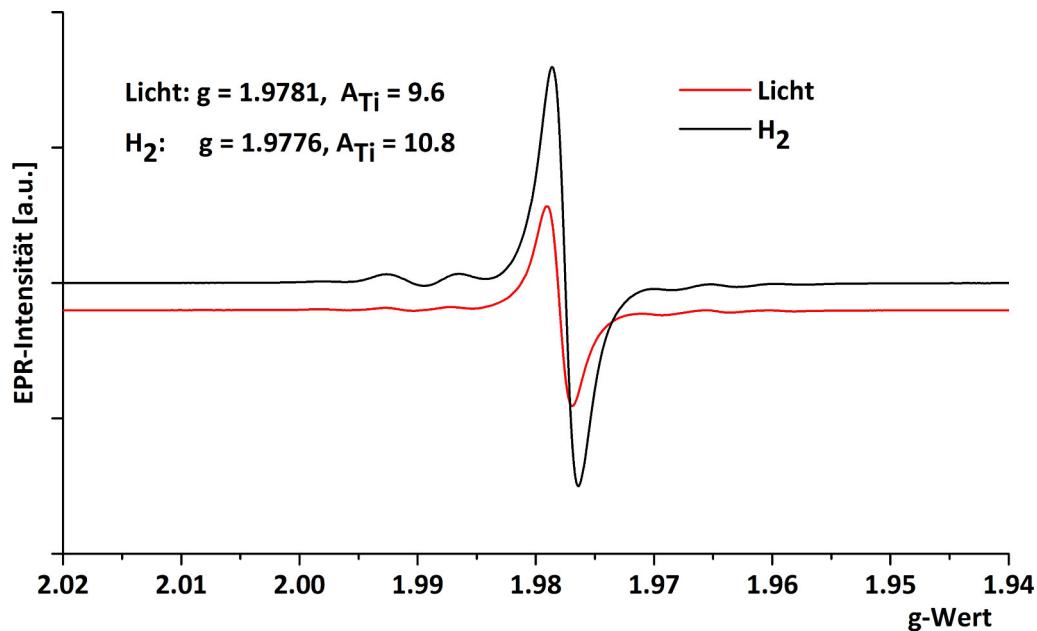


Abbildung 21: Vergleich der EPR-Signale bei Bestrahlung bzw. Begasung mit  $\text{H}_2$ .

plex (zu ca. 80%) und, einem Komplex, bei dem die  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ -verbrückende Einheit zu einer  $\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2$ -Einheit oxidiert wurde (ca. 20 %). Ein spektroskopischer Nachweis war allerdings bisher nicht möglich. Da die Verbindung paramagnetisch ist kann keine NMR-Spektroskopie angewendet werden und die EPR-Spektroskopie ist für die Problemstellung nicht geeignet. Mittels IR-Spektroskopie ist theoretisch eine entsprechende  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Schwingung nachweisbar, eine Messung in Toluol zeigte

aber, dass der entsprechende Bereich von Lösungsmittelsignalen überlagert wird. Eine Messung in THF war bisher Aufgrund von technischen Problemen nicht möglich. Eine Isolierung des Komplexes zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhaltes war aufgrund der Zersetzung dieser Verbindung mit der Zeit nicht erfolgreich. So konnte die Kombination von Bestrahlungsversuchen mit der IR-Spektroskopie zeigen, dass nach einer gewissen Zeit eine Schwingungsbande bei  $773\text{ cm}^{-1}$  entsteht die einem Ti–O–Ti-Motiv zugeordnet werden kann.<sup>[48]</sup> Ein ähnlicher Wert wurde von Andersen *et al.* für  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{O}=\text{TiCp}^*_2$  gefunden. Durch Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen an den Titanzentren ist diese Spezies diamagnetisch, was dazu führt, dass sie im EPR-Spektrum nicht beobachtet werden konnte. Dies würde erklären warum die Verbindung nicht langzeitstabil ist.

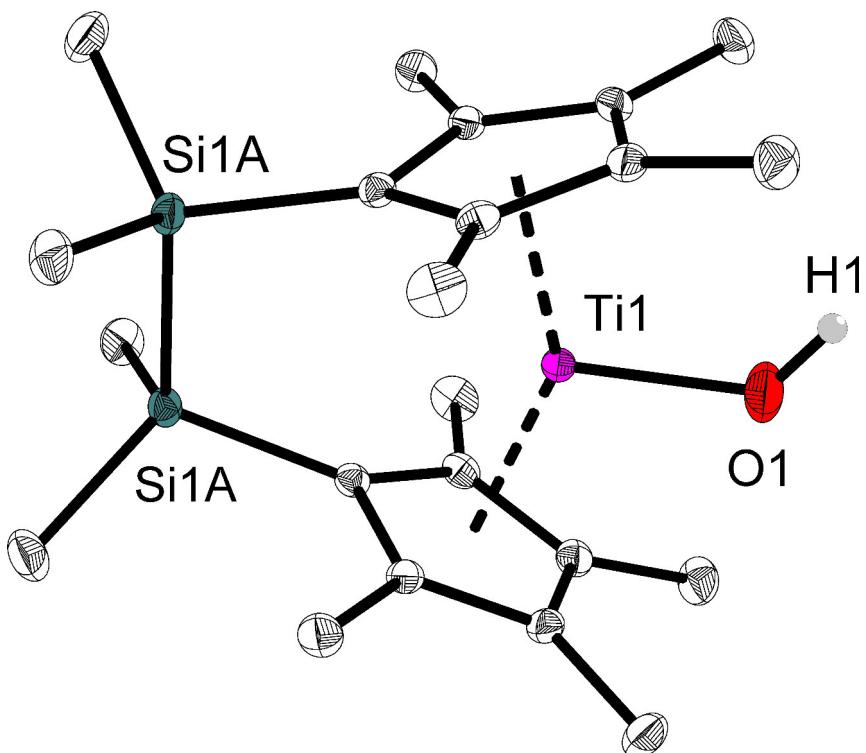
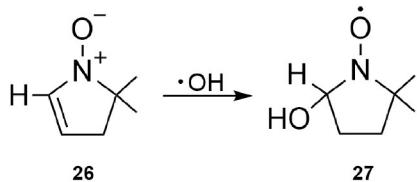


Abbildung 22: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}=\text{OH}]$  [23], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, nur die Hauptkomponente des Mischkristalls ist dargestellt, Wasserstoffatome, mit Ausnahme des Hydroxidoprotons, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 2.4 Abfangen des OH-Radikals

### 2.4.1 Abfangen mit DMPO und DEPMPO

Die Bildung eines  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Zentrums unter Bestrahlung führt zu der Annahme, dass dies durch Abspaltung eines Hydroxidoliganden geschieht. Das dabei entstehende Hydroxylradikal ist sehr kurzlebig und kann im EPR-Spektrum ohne Hilfsmittel nicht beobachtet werden. Mittels sogenannten Spintraps wie z. B. 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO) [26] kann durch Reaktion mit dem Hydroxylradikal die paramagnetische Verbindung [27] gebildet werden, die im EPR-Spektrum identifiziert werden kann (Schema 20).



Schema 20: Reaktion von DMPO mit Hydroxylradikalen.

In einem ersten Versuch wurden der Dihydroxidokomplex [18b] und [26] in Toluol gelöst. Ohne Bestrahlung kann im Spektrum kein Signal festgestellt werden, da beide Verbindungen diamagnetisch sind. Unter Bestrahlung kann dann das in Abbildung 23 gezeigte EPR-Spektrum erhalten werden. Die sechs Signale zwischen 3475 G und 3550 G stammen von der Kopplung des Radikals am Sauerstoff mit dem Stickstoff und dem Wasserstoff im DMPO. Allerdings haben alle Signale die gleiche Intensität. Würde es sich um die in Schema 20 gezeigte Verbindung [27] handeln, müsste das Muster einem Verhältnis von 1:2:2:1 entsprechen, da vier Signale die gleiche Kopplungskonstante haben, wodurch sie sich überlagern. Das Signal bei ca. 3570 G im Spektrum in Abbildung 23 ist charakteristisch für  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , dies legt die Bildung von Komplex [23] nahe. Da das Hydroxylradikal offenbar nicht mit DMPO reagiert, allerdings trotzdem die Bildung eines paramagnetischen Radikaladdukts zu beobachten ist, ist zu vermuten, dass das DMPO mit dem Titankomplex reagiert. Wie in Schema 16 gezeigt, kann unter Bestrahlung der Cp'-Ring vom Titan abgespalten werden. Das so entstandene Radikalzentrum am Cp'-Ring könnte dann mit [26] reagieren, wodurch die in Schema 21 gezeigte Verbindung [28] entstehen würde. Die Verwendung von anderen Spintraps wie z. B. DEPMPO [29] führt zur analogen Reaktion. In Abbildung 54 im exp. Teil sind die Ergebnisse der Bestrahlung von Komplex [18b] mit [29] dargestellt. Eine Bestrahlung ohne Titankomplex resultiert

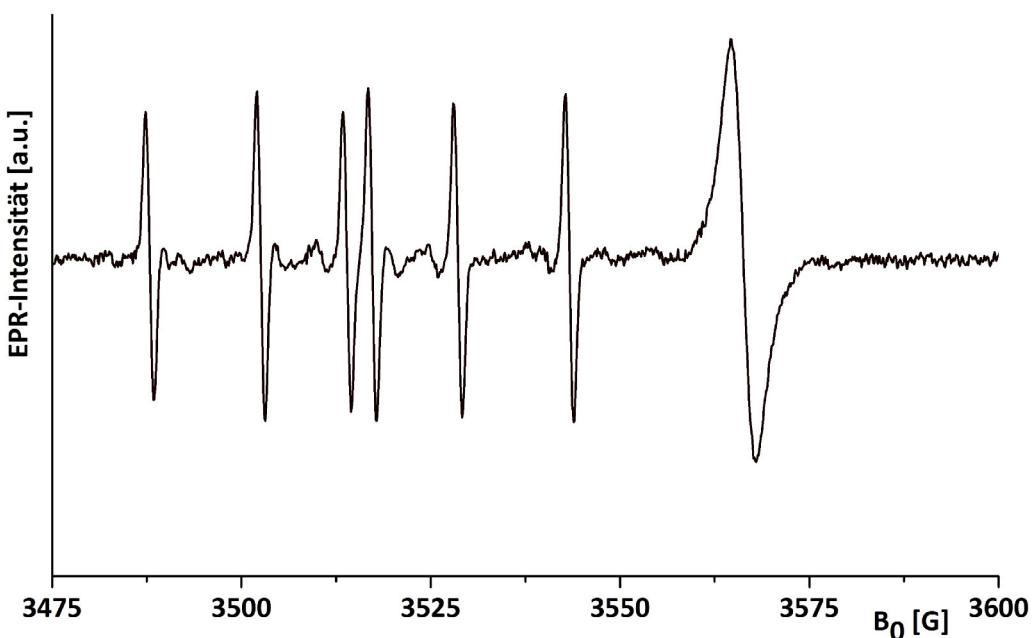
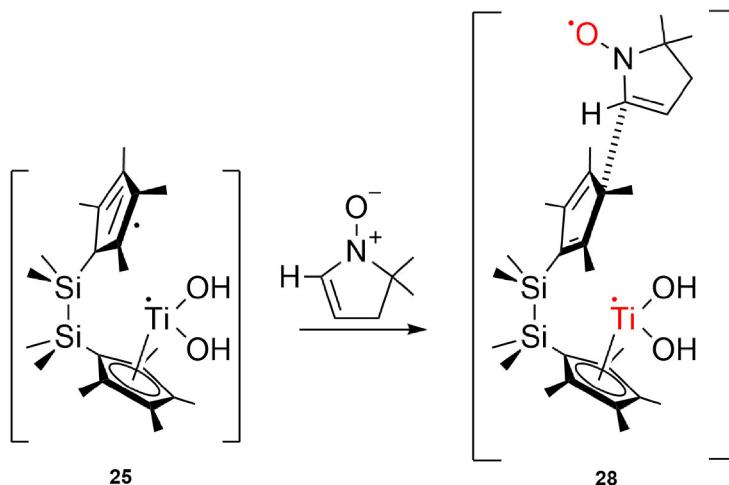


Abbildung 23: EPR-Signal nach Bestrahlung von **[18b]** zusammen mit **[26]**.

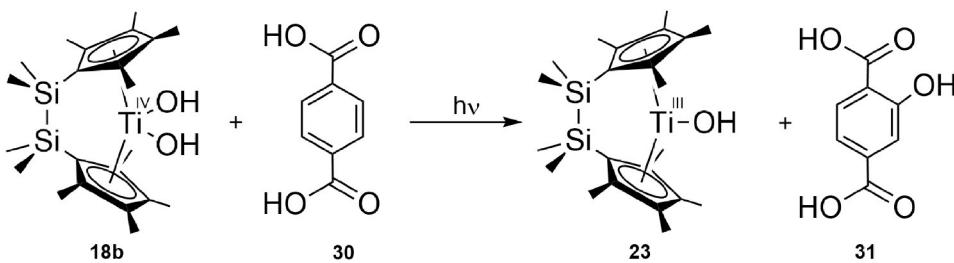


Schema 21: Reaktion von **[18b]** mit **[26]** unter Ausbildung von zwei Radikalzentren.

in sehr schwachen Signalen aufgrund der Dimerisierung von **[29]**. In Anwesenheit von **[18b]** kann nach einer Minute die Bildung von Komplex **[23]** beobachtet werden, außerdem bilden sich mehrere Signale zwischen 3460 G und 3550 G. Nach zehn Minuten ist die Intensität des Titansignals und der DEPMPO-Signale gleich. Auch in diesem Fall sind die Signale nicht dem entsprechenden DEPMPO-OH-Addukt zuzuordnen, erneut ist die Bildung eines Addukts von **[18b]** und **[29]** möglich (Siehe exp. Teil Abbildung 55). Auffangversuche mit bisher häufig für die Detektion von OH-Radikalen eingesetzten organischen Spintraps waren somit nicht erfolgreich.

### 2.4.2 Afbangen mit Terephthalsäure

Eine weitere Methode zum Nachweis von OH-Radikalen ist die in Schema 22 gezeigte Reaktion mit Terephthalsäure [30], die zur Bildung von 2-Hydroxyterephthalsäure [31] führt. Diese Verbindung zeigt im Emmisionsspektrum eine charakteristische, breite Fluoreszenzbande bei 426 nm.<sup>[49]</sup> Ein in unserer Arbeitsgruppe gemessenes Fluoreszenzspektrum dieser Verbindung ist in Abbildung 24 dargestellt.



Schema 22: Reaktion von **[18b]** mit **[30]** unter Bildung von **[23]** und **[31]**.

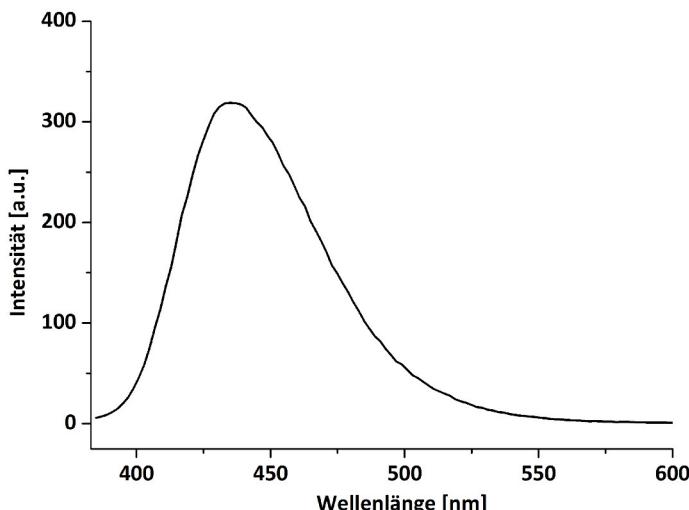


Abbildung 24: Fluoreszenzspektrum (305 nm Anregungswellenlänge) einer Lösung von **[31]** in Pyridin.

Für die Reaktion wurde der Titankomplex **[18b]** mit einer äquimolaren Menge bzw. einem Überschuss von **[30]** in Pyridin gelöst. Die Verwendung von Pyridin ist notwendig, da sich **[30]** in den gängigen Lösungsmitteln wie THF, Benzol, Toluol und selbst in pH-neutralem Wasser nicht merklich löst. Vor der Bestrahlung mit sichtbarem Licht kann kein Signal im Fluoreszenzspektrum beobachtet werden (Abbildung 25). Nach der Bestrahlung sind verschiedene Signale zu beobachten. Zum einen ein

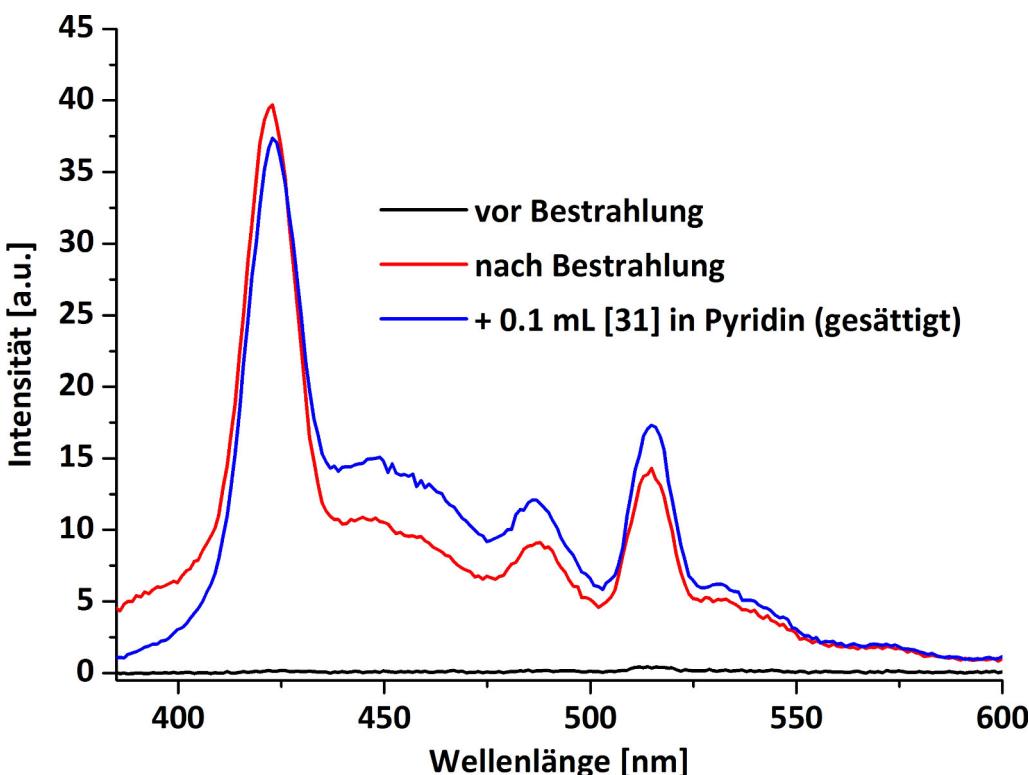


Abbildung 25: Fluoreszenzspektrum (305 nm Anregungswellenlänge) von **[18b]** zusammen mit **[30]** in Pyridin vor und nach Bestrahlung.

sehr intensives und relativ scharfes Signal bei 425 nm, die Spitze eines breiten Signals bei 450 nm und zwei Signale bei ca. 490 nm bzw. 520 nm. Sowohl das Signal bei ca. 425 nm als auch das bei ca. 520 nm sind der Raman-Streuung zuzuordnen. Das Signal bei ca. 450 nm ist zu schwach und zu stark überlagert um es eindeutig der Verbindung **[31]** zuzuordnen.

Beim Lösen von Komplex **[18b]** und **[30]** in Pyridin konnte ein Farbwechsel beobachtet werden, bei dem die vorher durch den Titankomplex gelbe Lösung rot wird. Lässt man diese Lösung für mehrere Tage ohne Erschütterung stehen kann die Bildung von roten Kristallen beobachtet werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 26 ist die Molekülstruktur des so erhaltenen Komplex **[32]** dargestellt. Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch von den Cp'-Liganden und den Sauerstoffatomen der Terephthalateinheit umgeben. Der Ti–O1-Abstand beträgt 1.975(2) Å, der Ti–O3 1.948(2) Å, beide sind damit minimal kürzer als eine entsprechende Einfachbindung (1.99 Å). Der Si–Si-Abstand beträgt 2.335(2) Å und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung (2.32 Å). Der O–Ti–O-Winkel beträgt 92.3°. Die C–O1 bzw. C–O3 Bindungslängen betragen 1.302(2) Å bzw. 1.300(3) Å

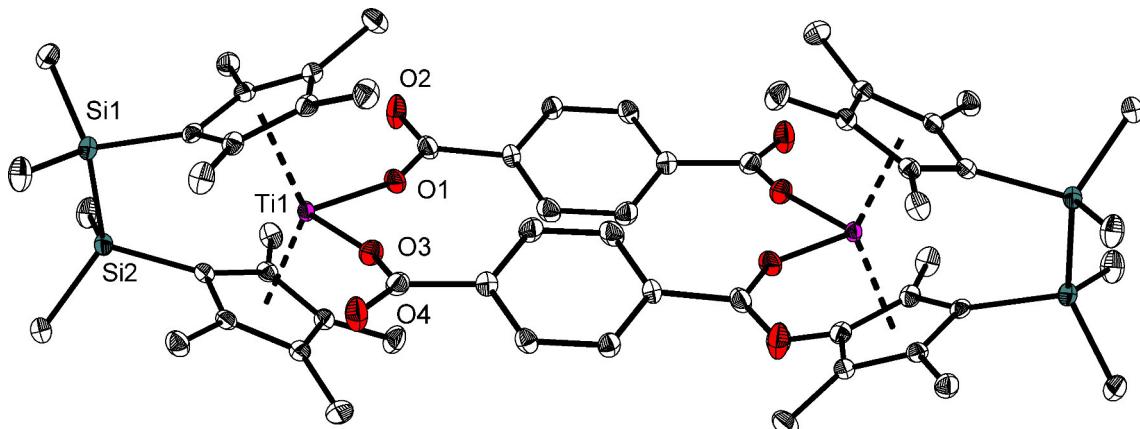


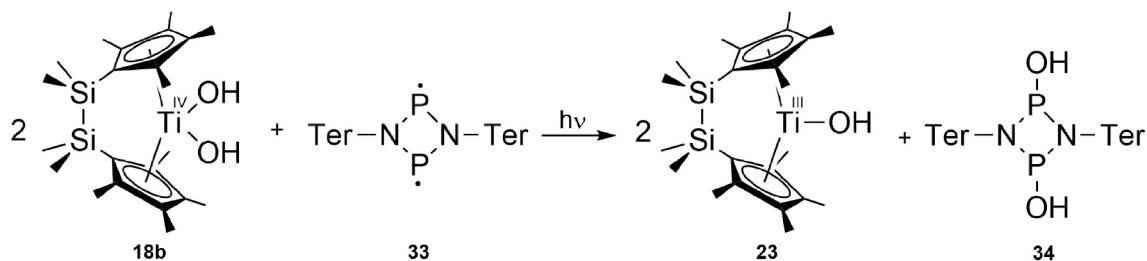
Abbildung 26: Molekülstruktur von  $\{(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}\}_2(\mu_2-\kappa^2\text{O},\text{O}'-\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COO})_2$  [32], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthalts wahrscheinlichkeit bei 150 K, Solvens-Pyridin sowie Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

und liegen damit zwischen einer Einfachbindung (1.38 Å) und einer Doppelbindung (1.24 Å). Der C–O2 und der C–O4-Abstand betragen 1.223(3) Å bzw. 1.224(3) Å, beide sind damit minimal kleiner als eine Doppelbindung. Der Abstand des Carboxylkohlenstoffs zum Ringkohlenstoff beträgt 1.510(3) Å was einer Einfachbindung entspricht. Die Verbindung lässt sich durch filtrieren bzw. abdekantieren des Lösungsmittels isolieren. Die Löslichkeit in Pyridin und anderen gängigen Lösungsmittel wie THF, Benzol, Toluol oder Wasser ist sehr gering. Die Verbindung wurde auch auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht, um den Einfluss im Spektrum in Abbildung 25 zu ermitteln, allerdings konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit kein eindeutiges Signal gemessen werden.

#### 2.4.3 Abfangen mit dem Biradikaloid $[\text{P}(\mu-\text{NTer})]_2$

Biradikaloide sind Verbindungen, die formal über zwei ungepaarte Elektronen verfügen, im Gegensatz zu echten Biradikalen aber diamagnetisch und isolierbar sind. Das erste Biradikaloid wurde von Niecke *et al.* beschrieben.<sup>[50]</sup>

Aus der Gruppe um Schulz wurde das Biradikaloid  $[\text{P}(\mu-\text{NTer})]_2$  [33] sowie das entsprechende Arsenanalogen berichtet.<sup>[51,52]</sup> Da Verbindung [33] NMR-aktiv und unter Inertgasatmosphäre stabil ist, wurde untersucht, ob die unter Bestrahlung von Komplex [18b] entstehenden OH-Radikale an die Radikalzentren am Phosphor binden und diese Verbindung somit als Spintrap geeignet ist. Für die Reaktion in Schema 23 wurde Komplex [18b] zusammen mit einem halben Äquivalent [33] gelöst und mit-



Schema 23: Postulierte Reaktion von **[18b]** mit **[33]** unter Bestrahlung.

tels NMR-Spektroskopie untersucht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können dabei vor der Bestrahlung die Signale für den Titankomplex sowie die Signale für das Biradikaloid beobachtet werden, des Weiteren kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein einzelnes Signal für die Phosphoratome im Biradikaloid beobachtet werden (Abbildung 27 unten), was zeigt, dass **[18b]** ohne Licht nicht mit **[33]** reagiert. Wird die Lösung mit sichtbarem Licht bestrahlt, findet ein Farbwechsel nach dunkelgrün statt, was auf die Bildung von Komplex **[23]** hinweist. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann nun, neben der Resonanz des Ausgangsstoffes, ein weiteres Signal bei 211.2 ppm beobachtet werden (Abbildung 27 oben).

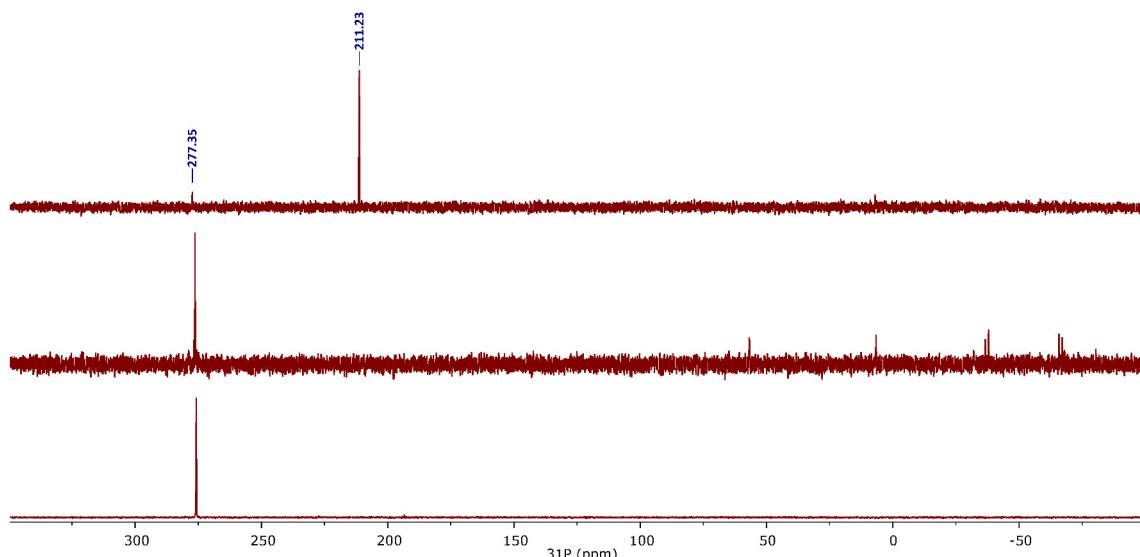


Abbildung 27:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **[33]** (unten), nach Bestrahlung von **[33]** ohne Titankomplex (Mitte) und nach Bestrahlung von **[33]** mit Komplex **[18b]** (oben).

Wird eine der Reaktionskomponenten (Licht, Titankomplex, Biradikaloid) wegge lassen, kann die entsprechende Resonanz nicht beobachtet werden, was nahelegt, dass sie durch die in Schema 23 gezeigte Reaktion entsteht.

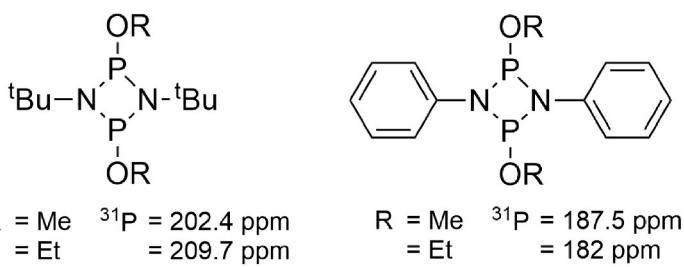


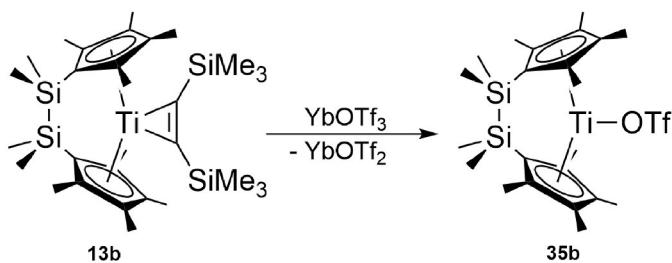
Abbildung 28:  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Werte für die *trans*-Isomere von verschiedenen *cyclo*-Diphosphadiazanen.

Vergleichbare NMR-Werte wurden für die in Abbildung 28 gezeigten *cyclo*-Diphosphadiazane berichtet.<sup>[53-55]</sup> Versuche, die vermutete Verbindung [31] zu isolieren, waren nicht erfolgreich. DFT-Berechnungen für diese Verbindung ergeben einen theoretischen NMR-Wert von 202 ppm was, unter Berücksichtigung der methodenbedingten Abweichungen bei DFT-Berechnungen, gut mit dem gemessenen NMR-Wert von 212 ppm übereinstimmt.<sup>[56]</sup> Somit kann das Auffangen des durch Bestrahlung von [18b] gebildeten OH-Radikals mit Hilfe des Biradikaloids [33] als erfolgreich betrachtet werden.

# 3 Die erste Halbreaktion

## 3.1 Synthese der *ansa*-Titanocen-Triflatkomplexe

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, konnte mit unverbrückten Titanocen-Triflatkomplexen die erste Halbreaktion untersucht werden. Für die *ansa*-Titanocenkomplexe wurden die Untersuchungen entsprechend fortgesetzt. Ausgehend von den BTMSA-Komplexen [13a–13d] ist die Synthese mittels Ytterbiumtriflat ( $\text{YbOTf}_3$ ) möglich.



Schema 24: Synthese der Triflatkomplexe ausgehend von den BTMSA-Komplexen am Beispiel von Komplex [13b].

Dabei wird das  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  zu  $\text{Yb}(\text{OTf})_2$  reduziert und das  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Zentrum zu  $\text{Ti}^{\text{III}}$  oxidiert (Schema 24). Für den  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ -verbrückten Komplex konnten durch Abkühlen einer Toluollösung von [35b] auf  $-80^\circ\text{C}$  Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt. Das Titanzentrum wird verzerrt trigonal planar von den  $\text{Cp}'$ -Ringen, sowie dem Sauerstoff der Triflatgruppe umgeben (Diederwinkel  $\text{Ct}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ct}$ :  $179.77^\circ$ ). Der  $\text{Ti}-\text{O}1$ -Abstand beträgt  $2.066(3)$  Å, was minimal länger als eine Einfachbindung ist (1.99 Å) und signifikant kürzer als der Abstand im Komplex [22], aber nicht signifikant unterschiedlich zum unverbrückten Analogon [3] ( $\text{Ti}-\text{O} = 2.078(1)$  Å) ist.<sup>[28]</sup> Der  $\text{Si}1-\text{Si}2$ -Abstand ist mit  $2.329(2)$  Å im Bereich einer Einfachbindung. Die Abstände und Winkel innerhalb der Triflatgruppe sind denen im Komplex [22] bzw. [3] ähnlich.

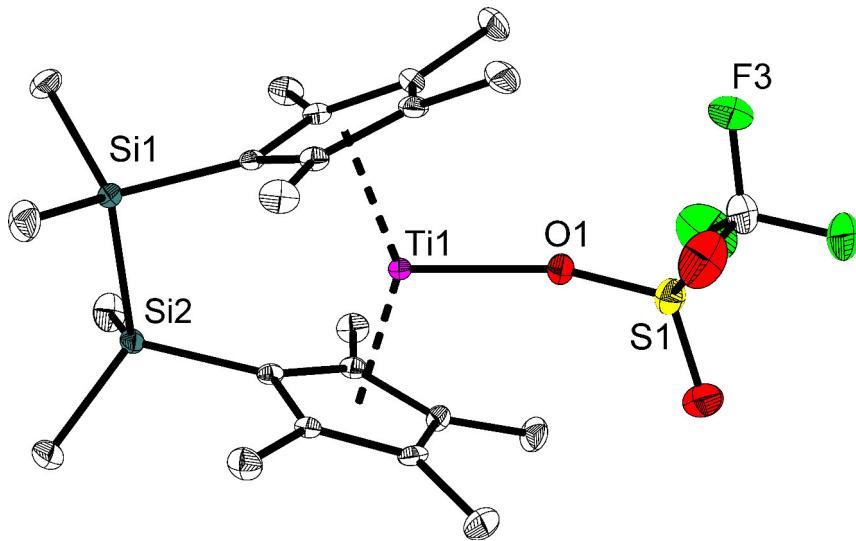


Abbildung 29: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}—\text{OTf}]$  [35b], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 170 K, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das EPR-Spektrum in Abbildung 30 zeigt ein für  $\text{Ti}^{\text{III}}$  typisches Signal bei einem g-Wert von 1.973. Des Weiteren kann im Bereich um 1.95 ein breites Signal beobachtet werden, das durch intermolekulare Wechselwirkung der Titanzentren aufgrund der hohen Konzentration entsteht. Ähnliche Signale konnten auch schon früher für die unverbrückten Komplexe bei  $g = 1.972$  bzw. 1.948 gemessen werden.<sup>[28]</sup> Die in Abbildung 30 als Ti-1 bis Ti-3 bezeichneten Spektren sind simulierte Anteile des Gesamtspektrums. Grundlage für die Simulation waren die verschiedenen Interaktionsmöglichkeiten, die der Komplex [35b] bei entsprechend hoher Konzentration hat. Wie bereits erwähnt stammt das Signal von Ti-3 von einer schwachen Wechselwirkung der Titanzentren über die Triflatliganden. Ti-2 entspricht dem monomeren Komplex ohne intermolekulare Wechselwirkungen. Grundlage für Ti-1 ist die Wechselwirkung eines Sauerstoffatoms des Triflatliganden an der freien Koordinationsstelle am Titanzentrum. Trotz dieser Vielfalt an Signalen können bei tiefer Temperatur nur drei anisotrope Signale gemessen werden was dafür spricht, dass nur eine Titanspezies vorliegt, diese aber bei Raumtemperatur in entsprechender Konzentration diverse Wechselwirkungen eingehet.

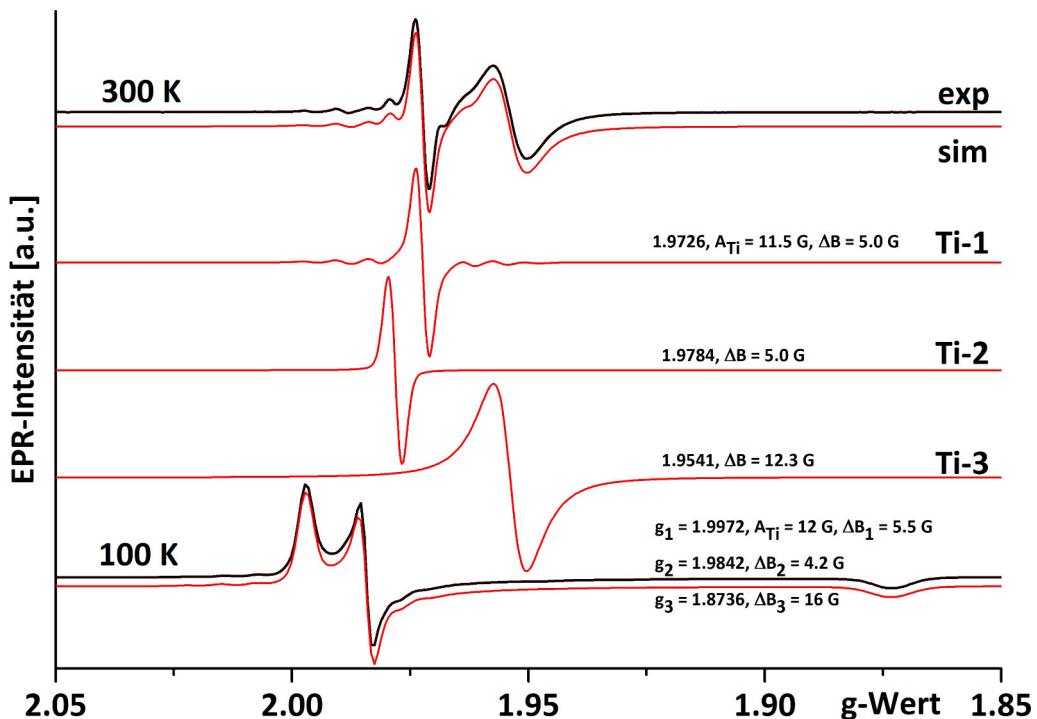


Abbildung 30: EPR-Spektrum von Komplex [35b] bei 300 K bzw. 100 K, Ti-1 bis Ti-3 sind simulierte Anteile des Gesamtspektrums von [35b] bei 300 K, schwarz = gemessen, rot = simuliert.

Für den Triflatkomplex mit SiMe<sub>2</sub>-Brückenmotiv [35a] konnte ebenfalls eine Molekülstruktur erhalten werden, welche in Abbildung 31 dargestellt ist. Das Besondere an der Struktur ist, dass der Triflatligand in diesem Fall mit zwei Sauerstoffatomen koordiniert was dazu führt, dass das Titanzentrum verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben ist. Die Ti–O-Abstände betragen jeweils 2.270(2) Å. Der C<sub>t</sub>–Ti–C<sub>t</sub>-Winkel beträgt 135.6°, bedingt durch das kleinere Brückenmotiv, was im Vergleich zu Komplex [35b] zu mehr freiem Raum am Titanzentrum und somit zu einer erhöhten Koordination des Triflatliganden führt. Die Koordination von zwei Sauerstoffatomen der Triflatgruppe an Titanzentren wurde bisher hauptsächlich in Form eines verbrückenden Liganden zwischen zwei Titanzentren beobachtet.<sup>[28,57–59]</sup> Kristallisationsversuche für den Komplex [35d] ausgehend von [13d] in einer zu Schema 24 analogen Reaktion, waren bisher nicht erfolgreich. Zwar konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, deren Lösung aber zeigte dass zusätzlich zum Triflatliganden ein Aqualigand am Titanzentrum koordiniert. Auf diese Verbindung wird später eingegangen.

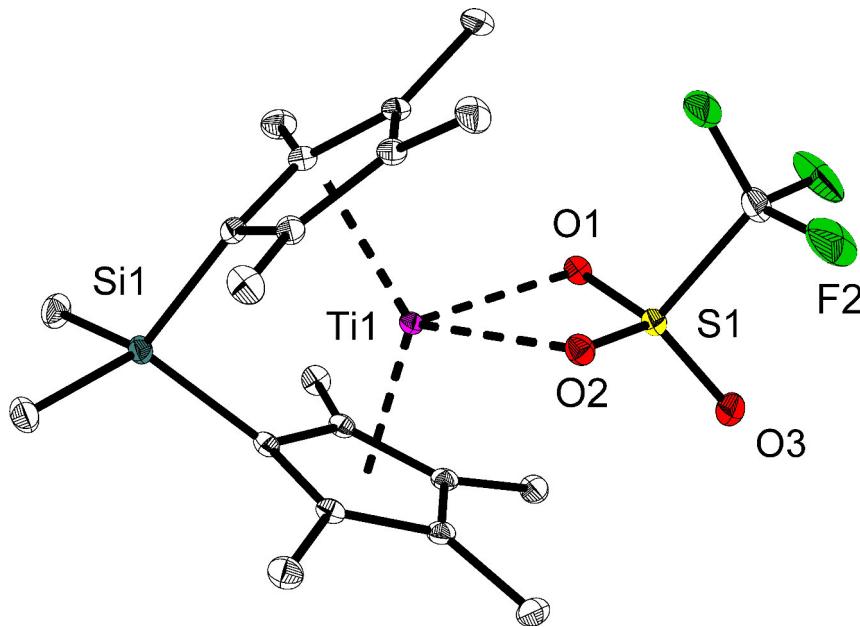


Abbildung 31: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)_2)\text{Ti}(\kappa^2\text{-O},\text{O}'\text{-OTf})]$  [35a], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Solvens-Toluol sowie Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 3.2 Reaktionsverhalten von ansa-Titanocentriflatkomplexen

Die  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Komplexe sind lufempfindlich und reagieren unter Zersetzung mit Lösungsmitteln wie Pyridin und trockenem DMSO. Waymouth *et al.* berichteten von der Reaktion von  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Komplexen mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) [36] unter Ausbildung von  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexen und der entsprechenden Rückreaktion.<sup>[60,61]</sup> Ein ähnliches Reaktionsmuster konnte bei den Triflatkomplexen allerdings nicht beobachtet werden. Zwar findet eine Reaktion mit TEMPO statt, was anhand des Rückgangs eines  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Signals in Anwesenheit von TEMPO mittels EPR-Spektroskopie beobachtet werden konnte, allerdings waren NMR-spektroskopisch keine Signale in nennenswerter Intensität beobachtbar. Mit halogenhaltigen Lösungsmitteln findet sofort eine Reaktion statt, bei der ausgehend von Komplex [35b] sich z. B. der Komplex  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{OTf})]$  [37b]. Das unverbrückte Analogon  $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{OTf})]$  [38] ist aus der Gruppe Beckhaus bekannt.<sup>[43]</sup>

Die Synthese ist auch ausgehend vom entsprechenden Monochloridokomplex, durch Umsetzung mit  $\text{YbOTf}_3$  möglich. Auf diese Weise konnte der Komplex

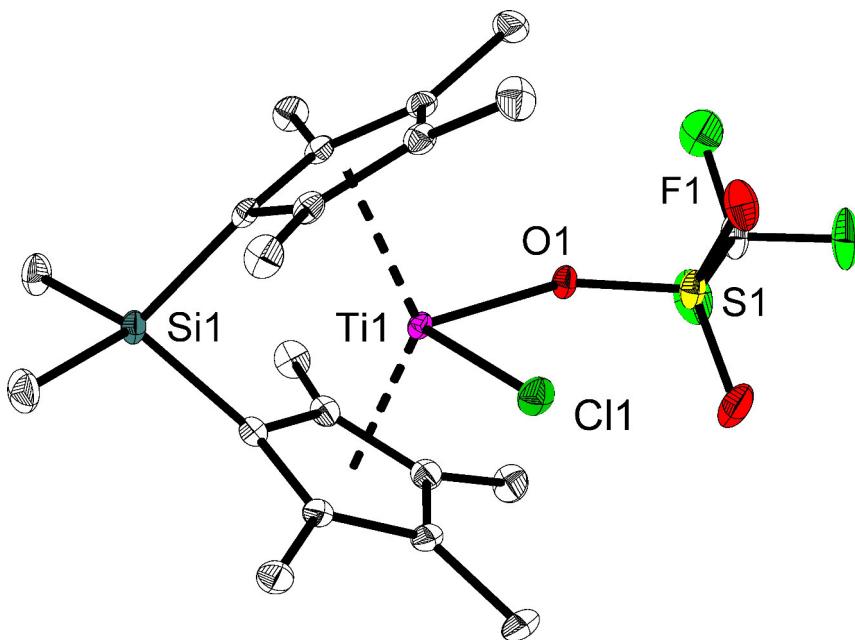


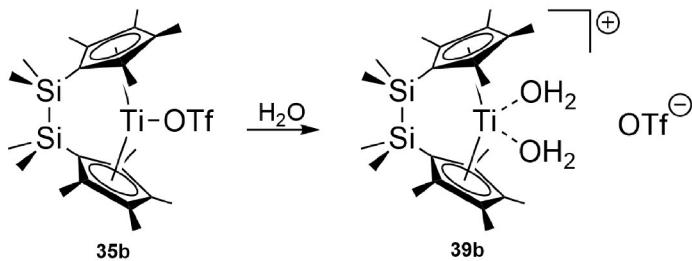
Abbildung 32: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)_2)\text{Ti}(\text{Cl})(\text{OTf})]$  [37a], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$[(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)_2)\text{Ti}(\text{Cl})(\text{OTf})]$  [37a] ausgehend von [35a] synthetisiert werden. Durch langsames Abkühlen von ca. 80 °C auf Raumtemperatur konnten Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Das Titanzentrum in Abbildung 32 ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Ti–Cl-Abstand beträgt 2.326(1) Å und ist damit minimal kürzer als eine Einfachbindung (2.35 Å), was auch im Komplex [38] mit 2.328(2) Å der Fall ist. Der Ti–O-Abstand ist mit 2.061(2) Å minimal länger als eine Einfachbindung (1.99 Å) und vergleichbar mit [35b]. Im Komplex [38] ist der Bindungsabstand mit 2.097(4) Å signifikant größer. Der C<sub>t</sub>–Ti–C<sub>t</sub>-Winkel ist mit 132.6° minimal kleiner als in [38] (134.7°), was durch die Anwesenheit der verbrückenden SiMe<sub>2</sub>-Einheit erklärt werden kann. Der O–Ti–Cl-Winkel beträgt 93.2°, und ist im Vergleich zu [38] mit 91.9° leicht vergrößert. Der Ti–O–S-Winkel ist mit 133.8° wesentlich kleiner als bei [38] mit 142.5°.

### 3.2.1 Reaktion mit Wasser

Wird eine Toluollösung von Komplex [35b] (Schema 25) mit einem Überschuss an Wasser versetzt, kann nach entsprechender Durchmischung, ein Farbumschlag von grün zu türkis beobachtet werden. Das Wasser koordiniert dabei zweimal und

verdrängt den Triflatliganden in die sekundäre Koordinationssphäre. Der gebildete Komplex ist in Toluol praktisch unlöslich und fällt dementsprechend in Form sehr feiner kristalliner Nadeln aus. Diese waren nicht für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet.



Schema 25: Reaktion von **[35b]** mit Wasser in Toluol.

Aus einer THF-Lösung der Verbindung, die mit *n*-Hexan überschichtet wurde, konnten Kristalle in ausreichender Qualität erhalten werden. In Abbildung 33 ist die Molekülstruktur des Komplexes  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})]$  **[39b]** dargestellt.

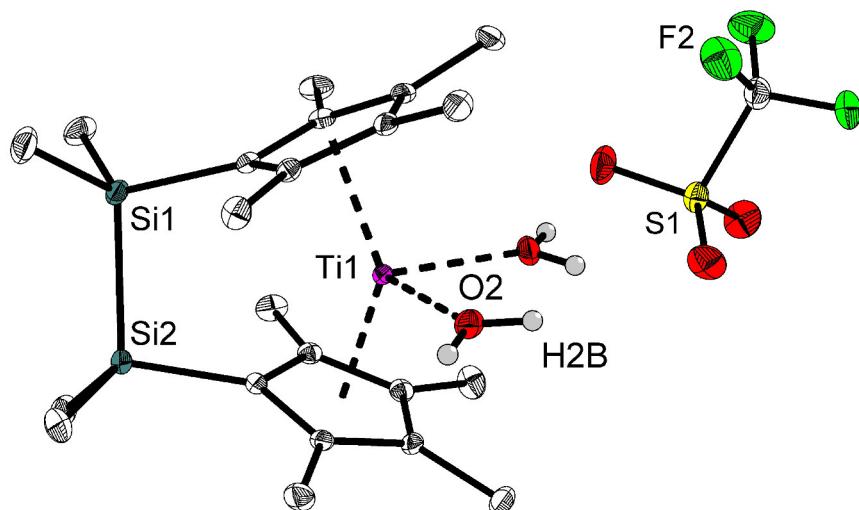


Abbildung 33: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})]$  **[39b]**, thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der am Wasser, sowie Solvens-THF sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bei dem Komplex handelt es sich formal um ein Salz, bestehend aus dem Triflatrest als Anion und  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  als Kation. Titanocen-Aqua-Kationen sind bekannt für z. B. Komplexe mit Triflat-, Nitrat oder Perchloratanionen (**[40–42]**).<sup>[62–64]</sup> Dies sind aber jeweils  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Komplexe. Eine Molekülstruktur eines

entsprechenden Titanocenkomplexes in der Oxidationsstufe +3 ist allerdings, nach bestem Wissen, bisher nicht bekannt. Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Ti–O1-Abstand beträgt 2.134(2) Å, der Ti–O2-Abstand 2.162(2) Å. Beide sind somit wesentlich länger als eine Einfachbindung (1.99 Å) und signifikant länger als entsprechende Bindungslängen in den oben genannten Komplexen [40–42] (1.987(6) Å bis 2.089(6) Å) was durch die niedrigere Oxidationsstufe und somit verringerte Akzeptor-Eigenschaften des Ti<sup>III</sup>-Zentrums begründet werden kann. Der Si1–Si2-Abstand liegt mit 2.333(1) Å im Bereich einer Einfachbindung. Der O2–Ti–O1-Winkel beträgt 77.5°, was wesentlich kleiner ist als in den analogen Kationen ([40]: 85.7°, [41]: 92.7°, [42]: 90.4). Dies kann bedingt sein durch das THF, dessen Sauerstoffatom genau zwischen den Aqualiganden liegt und somit Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Durch diese ist der O···O-Abstand und somit auch der Winkel zwischen den Liganden verringert. Die Abstände und Winkel innerhalb des Triflatliganden entsprechen den in der Literatur beschriebenen Werten. In Abbildung 34 ist ein Ausschnitt aus der Kristallpackung von [39b] dargestellt. Gut sichtbar ist die Anordnung der Moleküle entlang der *a*-Achse aufgrund der H-Brücken die zur Ausbildung von Ketten führt. In Tabelle 1 sind die H-Brücken von Komplex [39b] aufgeführt und in Abbildung 35 dargestellt. Zur Einstufung der H-Brückenstärke werden die in „The Weak Hydrogen Bond“ genannten Kriterien herangezogen.<sup>[65]</sup> Gemäß dieser sollten, um als starke H-Brücke zu gelten, die folgenden Parameter zwischen den angegebenen Werten liegen: D···A-Abstände zwischen 2.5 und 3.2 Å, H···A-Abstände zwischen 1.5 und 2.2 Å und D–H···A-Winkel zwischen 130 und 180°.

H-Brücke	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
O1–H1A···O6	0.82	1.89	2.702(2)	170
O1–H1B···O3	0.83	2.32	3.141(2)	171
O2–H2B···O6	0.83	1.96	2.772(2)	164
O2–H2A···O3	0.82	2.12	2.901(2)	159

Tabelle 1: Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls von Komplex [39b].

Beide Wassermoleküle bilden mit O1–H1A···O6 bzw. O2–H2B···O6 jeweils eine starke H-Brücke zum THF-Sauerstoff O6 aus. Zwischen O2 und O3 der, in Abbildung 35 rechten Triflatgruppe, bildet sich ebenfalls eine starke H-Brücke aus. Zwischen O1 und O3, der in Abbildung 35 linken Triflatgruppe, befindet sich nur eine schwache H-Brücke.

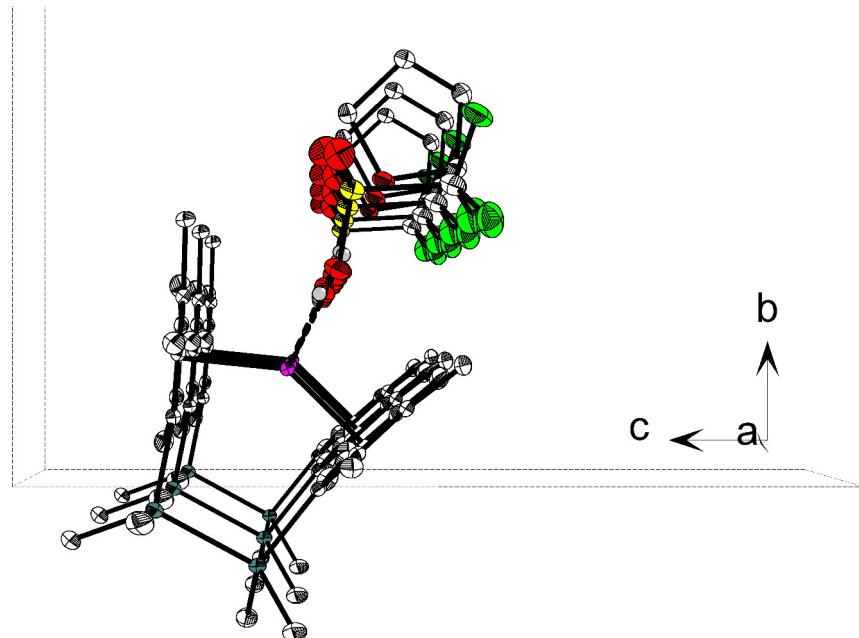


Abbildung 34: Ausschnitt aus der Packung von [39b] im Festkörper entlang der *a*-Achse, Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Protonen am Wasser, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

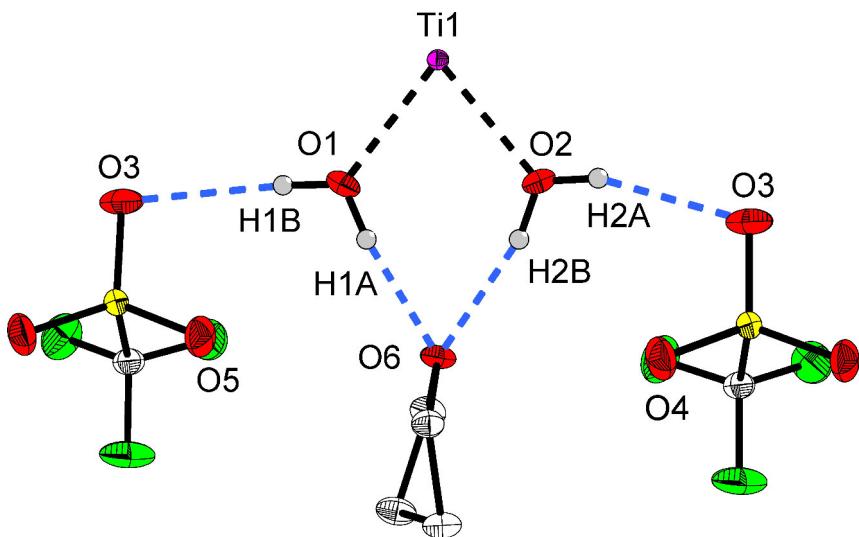


Abbildung 35: Ausschnitt aus der Packung von [39b] im Festkörper, der *ansa*-Cp'-Ligand und die Protonen am THF sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Ausbeute an Komplex **[39b]** beträgt zwischen 40% und 60%. Der Rest des eingesetzten Komplexes **[35b]** zersetzt sich bei der Reaktion und verbleibt in der Toluolphase, was mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gezeigt werden kann (Abbildung 36). Die Vielzahl der aliphatischen Signale bedeutet eine Vielzahl von Methylgruppen, die über unterschiedliche chemische Umgebungen verfügen. Da nur die Methylgruppen des Cp'-Ringes als Quelle in Frage kommen ist dies ein Beleg für die Zersetzung.

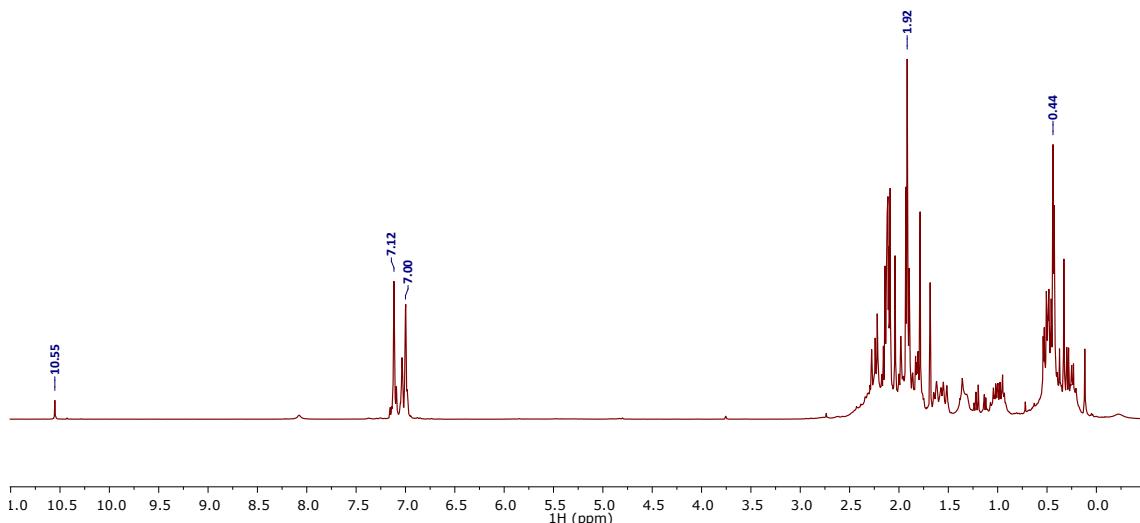
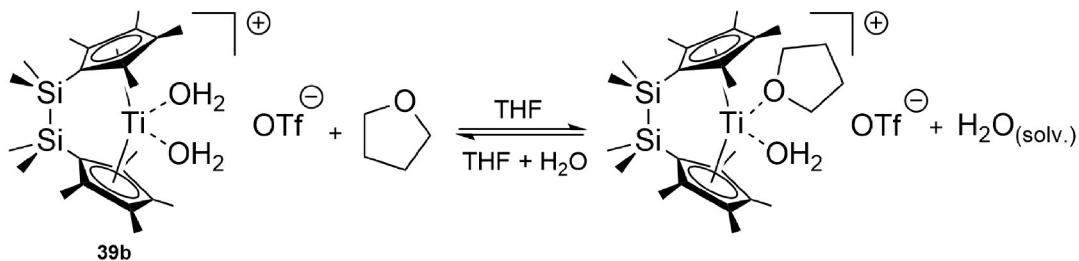


Abbildung 36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der in Schema 25 dargestellten Reaktion in Toluol- $d_8$ .

Das EPR-Signal für die Verbindung ähnelt dem von Komplex **[35b]**, lediglich das breite Signal, das durch intermolekulare Wechselwirkung entsteht, kann nicht beobachtet werden (Abbildung 38). Auffällig bei den EPR-Messungen war, dass je nach Lösungsmittel ein Gemisch aus den Signalen für Komplex **[39b]** und weiteren Spezies beobachtet werden konnte. Bei Wasserzugabe war allerdings nur noch das Signal von **[39b]** zu messen. Je nach verwendetem Lösungsmittel war der Effekt unterschiedlich stark ausgeprägt. So zeigt das entsprechende Spektrum in Abbildung 37 für THF als Lösungsmittel zwei unterschiedliche Signale. Während die Resonanz bei ca. 1.97 dem Komplex **[39b]** zugeordnet werden kann, stammt die Resonanz bei 1.98 vom Nebenprodukt. In der gleichen Abbildung kann für MTBE als Lösungsmittel ein markantes Signal bei ca. 1.97 festgestellt werden und nur noch ein relativ kleines Nebensignal. In Toluol kann dann nur noch das Signal bei 1.97 gemessen werden,

wobei hier nur eine Schulter im Signal zu erkennen ist. Die Tendenz zur Bildung von Nebenprodukten folgt also der Wasserlöslichkeit des Lösungsmittels. Es wird davon ausgegangen, dass dies durch Dissoziation eines Aqualiganden in Lösung geschieht, die verbleibende Koordinationsstelle wird dann entweder vom Lösungsmittel bzw. dem Triflatliganden besetzt, was das Auftreten eines zusätzlichen Signals erklärt. Bei Zugabe von Wasser wird das Gleichgewicht der in Schema 26 gezeigten Reaktion dann auf die linke Seite verschoben.



Schema 26: Gleichgewicht zwischen verschiedenen Komplexen während der EPR-Messung am Beispiel von THF als Lösungsmittel.

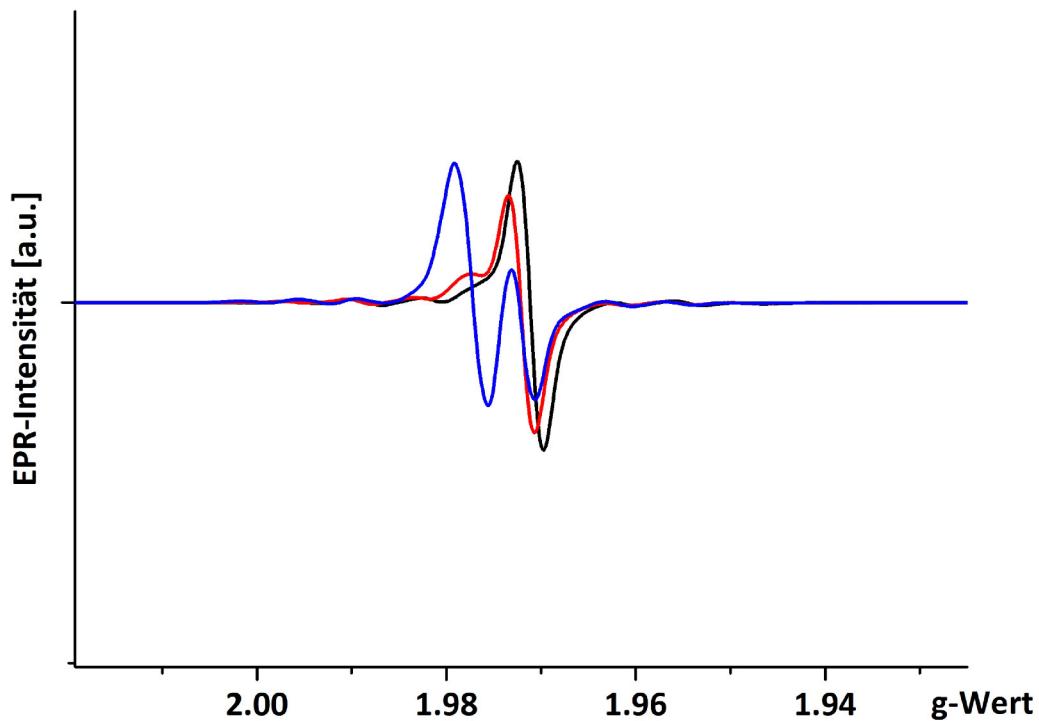


Abbildung 37: EPR-Spektren von **[39b]** in Toluol (schwarz), MTBE (rot) und THF (blau). Signalintensität in MTBE um den Faktor fünf, in THF um den Faktor zwei erhöht um Anschaulichkeit zu verbessern.

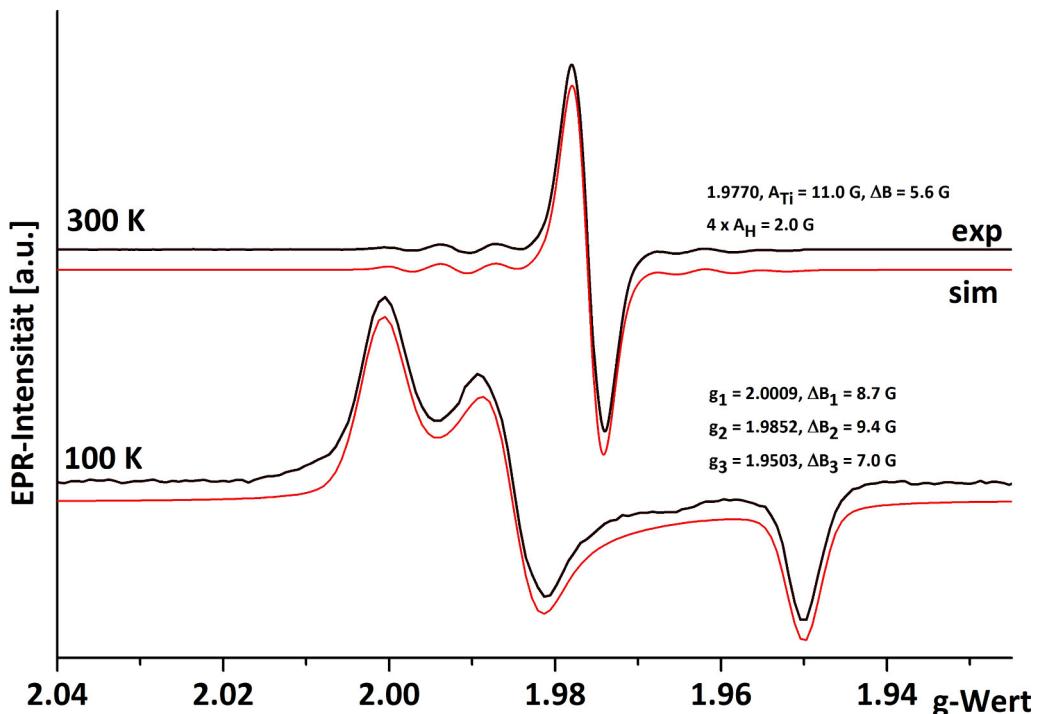


Abbildung 38: EPR-Signal von Komplex **[39b]** bei 300 K und bei 100 K, rote Linien entsprechen dem Verlauf eines simulierten Spektrums.

Ausgehend von **[35d]** konnte ein analoger Komplex erhalten werden. Hier allerdings bindet nur ein Aqualigand an das Titanzentrum. Die Molekülstruktur von  $[(\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]$  **[39d]** ist in Abbildung 39 dargestellt. Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Ti–O<sub>2</sub>-Abstand zum Triflat beträgt 2.249(2) Å, was länger als eine Einfachbindung (1.99 Å) und länger als die Ti–O<sub>(Triflat)</sub>-Bindungen in den Komplexen **[18b]**, **[35b]** und **[29a]** ist. Allerdings ist in dem analogen unverbrückten Komplex **[43]** der Ti–O<sub>(Triflat)</sub>-Abstand mit 2.256(3) Å ähnlich lang.<sup>[28]</sup> Längere Ti–O<sub>(Triflat)</sub>-Abstände wurden ebenfalls berichtet.<sup>[59]</sup> Die Ti–O<sub>1</sub>-Bindung ist mit 2.148(2) Å erneut länger als in den Komplexen **[40–42]** und liegt zwischen den Ti–O<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub>-Abständen in **[39b]**. Im Komplex **[43]** ist die entsprechende Bindung mit 2.166(4) Å allerdings signifikant länger. Der C7–C8-Abstand ist mit 1.538(4) Å minimal länger als eine Einfachbindung (1.5 Å). Der Ti–O<sub>2</sub>–S-Winkel beträgt 138.7°, der O<sub>1</sub>–Ti–O<sub>2</sub>-Winkel beträgt 77.2°. Letzterer ist damit vergleichbar zum Komplex **[43]** mit 76.9°. Erneut bilden die Protonen des Aqualiganden H-Brücken aus. Dabei handelt es sich für die O<sub>1</sub>–H<sub>1A</sub>···O<sub>4</sub>-Brücke um eine intramolekulare und für O<sub>1</sub>–H<sub>1B</sub>···O<sub>3</sub>-Brücke um eine intermolekulare. Beide sind als starke H-Brücken einzuordnen und in Abbildung 40 dargestellt.

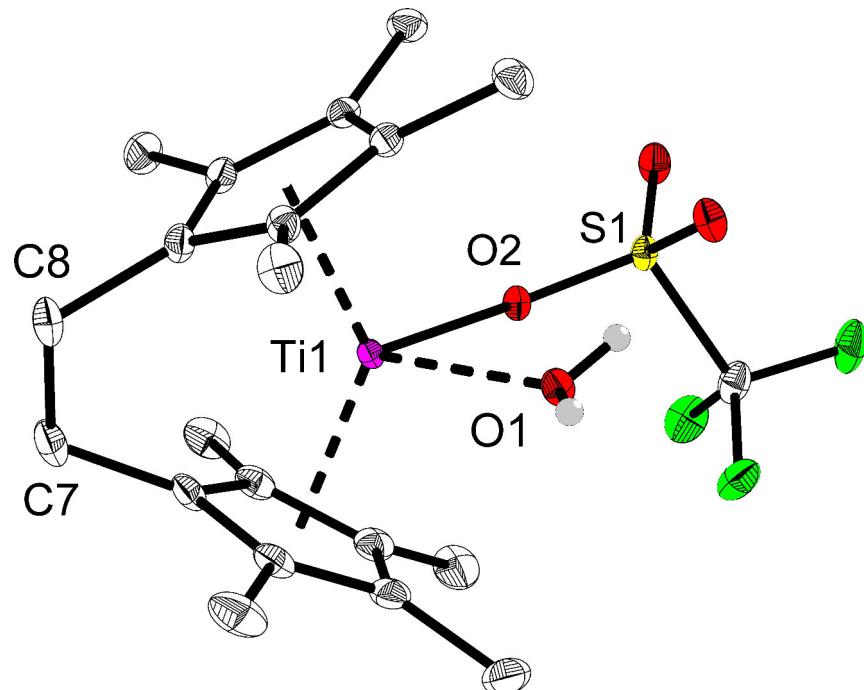


Abbildung 39: Molekülstruktur von  $[(\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})]$  [39d], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der am Wasser, sowie Solvens-Toluol sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

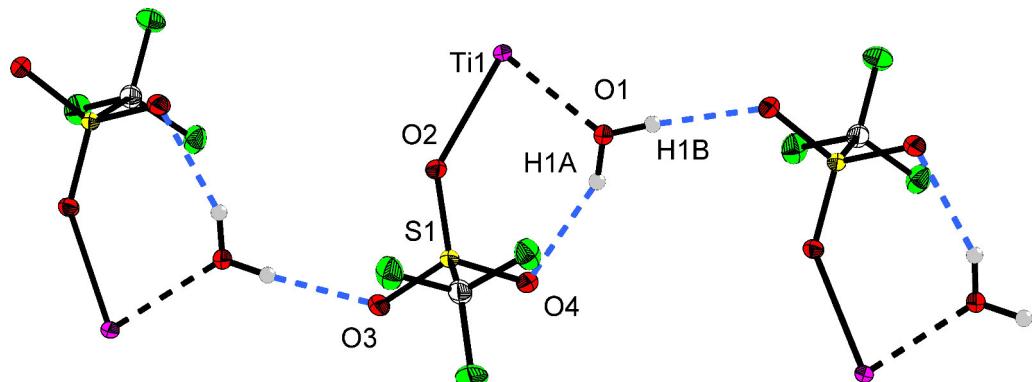


Abbildung 40: Ausschnitt aus der Packung von [39d] im Festkörper, der *ansa*-Cp'-Ligand ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

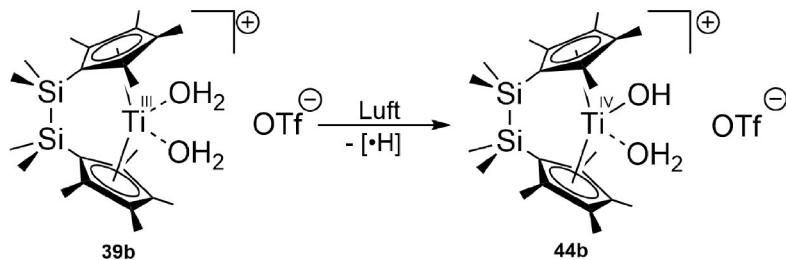
H-Brücke	D-H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
O1-H1A···O4	0.78	2.01	2.722(2)	153
O1-H1B···O3	0.82	1.9	2.709(2)	172

Tabelle 2: Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls von Komplex [39d].

### 3.3 Oxidation von $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})]$

#### 3.3.1 Oxidation durch Luftsauerstoff

Komplex **[39b]** kann durch Luftsauerstoff oxidiert werden (Schema 27). Dabei reagiert ein Aqualigand zu einem Hydroxidoliganden. Der Verbleib des formal entfernten H-Radikals konnte nicht geklärt werden. In vorherigen Arbeiten zu den unverbrückten Titanocen-Triflatkomplexen aus unserer Gruppe wurde  $\text{H}_2$ -Entwicklung bei der entsprechenden Reaktion festgestellt. In diesem Fall war es aber nicht möglich, da die Reaktion im NMR-Röhrchen mehrere Tage, teilweise bis zu zwei Wochen dauert. Der eventuell gebildete Wasserstoff kann während dieser Zeit sehr leicht durch das für die Gasentnahme nötige Septum diffundieren.



Schema 27: Oxidation von **[39b]** durch Luft in Toluol.

Es wird vermutet, dass die Reaktion von der langsamen Diffusion des Sauerstoffs abhängt. Im schmalen NMR-Röhrchen gelangt der Sauerstoff nur langsam zur Toluolphase, muss sich dann in dieser lösen und weiter transportiert werden zum ausgefallenden Feststoff von Komplex **[39b]**. Bei der beschriebenen Reaktion im NMR-Röhrchen fiel Komplex  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{OTf})]$  **[44b]** in einkristalliner Form an. In Abbildung 41 ist die Molekülstruktur von Komplex **[44b]** dargestellt. Eine vergleichbare Verbindung **[33]** wurde von Thewalt *et al.* vorgestellt.<sup>[62]</sup> Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Ti–O1-Abstand zum Hydroxidoliganden beträgt 1.907(2) Å und ist damit kleiner als eine Einfachbindung. Ein ähnlicher Wert wurde mit 1.879(5) Å für den analogen unverbrückten Komplex  $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{OTf})]$  **[45]** berichtet. Der Ti–O2-Abstand zum Aqualiganden ist mit 2.055(2) Å kleiner als im Komplex **[39b]** bzw. **[45]** (2.123(4) Å) und relativ nahe am Wert für eine Einfachbindung. Der Si–Si-Abstand liegt mit 2.324(1) Å im Bereich einer Einfachbindung. Der O2–Ti–O1-Winkel beträgt 90.0° und ist somit größer als im Komplex **[39b]** und vergleichbar mit **[45]** (88.7).

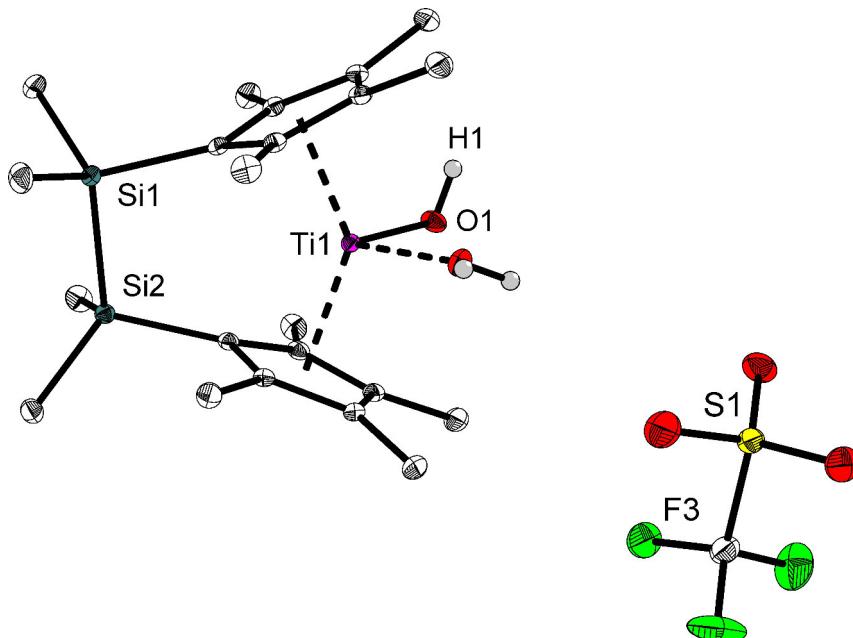


Abbildung 41: Molekülstruktur von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{OTf})]$  [44b], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Wasser- und Hydroxidoprotonen, sowie Kristallwasser sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die zwei Moleküle Kristallwasser bilden sich sehr viele H-Brücken innerhalb des Kristalls aus. Diese sind in Abbildung 42 dargestellt und in Tabelle 3 mit entsprechenden Werten angegeben. Bei sämtlichen der aufgeführten Wechselwirkungen handelt es sich um starke H-Brücken.

H-Brücke	D-H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
O2–H2A···O6	0.80	1.89	2.678(2)	170
O2–H2B···O7	0.85	1.69	2.542(2)	174
O6–H6A···O3	0.78	2.12	2.890(2)	171
O6–H6B···O3	0.80	2.09	2.885(3)	175
O7–H7A···O4	0.82	1.94	2.751(2)	173
O7–H7B···O1	0.78	1.96	2.739(2)	175

Tabelle 3: Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls von Komplex [44b].

Für das  $\text{CH}_2$ -verbrückte Analogon war eine gezielte Synthese mittels Erwärmen von [39d] in einem Pyridin/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch bei ca. 80 °C möglich. Durch Abkühlen einer Benzollösung von 80 °C auf Raumtemperatur konnten orange Einkristalle erhalten werden. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildung 43 dargestellt.

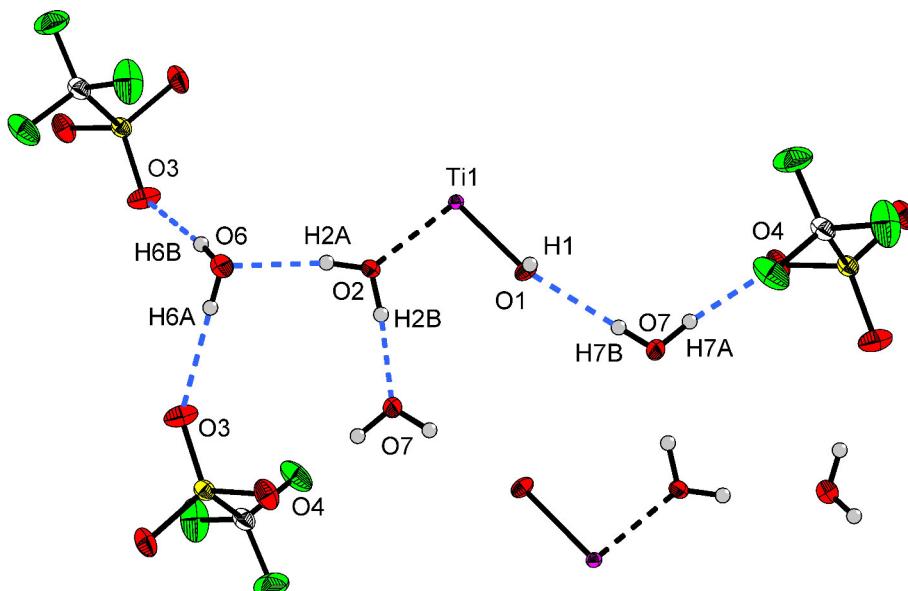


Abbildung 42: Ausschnitt aus der Packung von **[44b]** im Festkörper, der *ansa*-Cp'-Ligand ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Titanzentrum ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Ti–O1-Abstand zum Hydroxidoliganden beträgt 1.862(1) Å, er ist damit kürzer als eine Einfachbindung (1.99 Å) und signifikant kürzer als im Komplex **[44b]** bzw. **[45]**. Der Ti–O2-Abstand zum Aqualiganden ist mit 2.089(2) Å signifikant länger als im  $Si_2Me_4$ -verbrückten Analogon **[44b]**, aber immer noch kürzer als im Komplex **[45]** und relativ nahe an einer Einfachbindung. Der C–C-Abstand liegt mit 1.545(3) Å im Bereich einer Einfachbindung (1.5 Å). Der O1–Ti–O2-Winkel beträgt 90.6° und ist damit dem Winkel im Komplex **[44b]** ähnlich. Auch in diesem Komplex bilden sich H-Brücken aus (Abbildung 44), da aber im Gegensatz zu **[44b]** kein Kristallwasser vorhanden ist, sind es lediglich drei starke H-Brücken.

H-Brücke	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
O1–H1···O5	0.82	2.232	2.956(2)	148
O2–H2A···O4	0.88	1.92	2.797(2)	174
O2–H2B···O3	0.84	1.83	2.673(2)	177

Tabelle 4: Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls von Komplex **[44d]**.

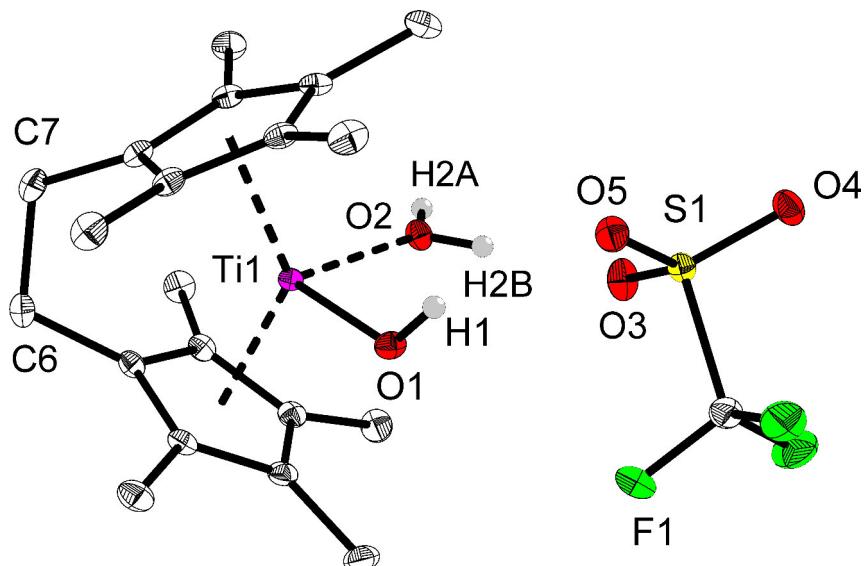


Abbildung 43: Molekülstruktur von  $[(\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{OTf})]$  [44d], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Wasserstoffatome, mit Ausnahme der am Sauerstoff, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

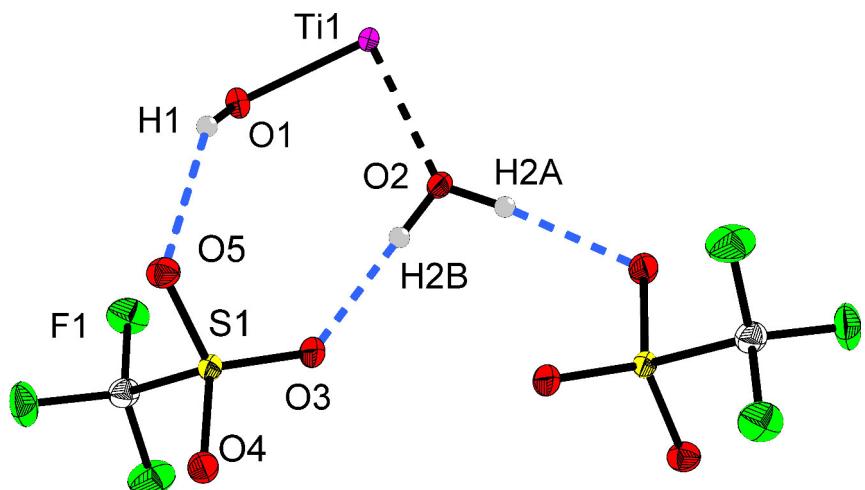
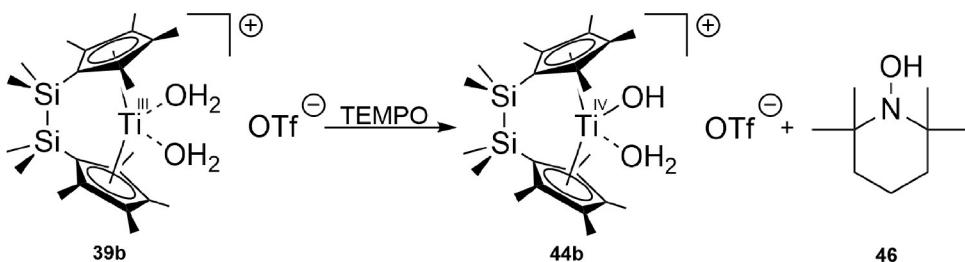


Abbildung 44: Ausschnitt aus der Packung von [44d] im Festkörper, der *ansa*-Cp'-Ligand ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

### 3.3.2 Oxidations durch TEMPO und Fluxionalität

Da die Synthese von Komplex [39b] zwar möglich ist, die Reproduzierbarkeit bzw. die Ausbeute aber unbefriedigend, wurde nach einem alternativen, selektiven Oxidationsmittel gesucht. Versuche mit  $H_2O_2$ ,  $NaOCl$  und  $CuOH$  führten nur zur Zersetzung. Mittels TEMPO [36] konnte bei diesem Komplex, im Gegensatz zu Komplex [35b], eine Reaktion zu einem  $Ti^{IV}$ -Komplex beobachtet werden. Dabei reagiert das paramagnetische TEMPO zum diamagnetischen 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpipеридин (TEMPO-H) [47], was NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Schema 28: Reaktion von **[39b]** mit TEMPO in Toluol.

In Abbildung 45 ist das  $^1H$ -NMR-Spektrum der in Schema 28 gezeigten Reaktion dargestellt. Die Signale bei 0.44 und 1.94 ppm stammen von den Methylgruppen des Komplexes **[44b]** und die zwischen 1.0 und 1.7 ppm von den Methyl- bzw. den  $CH_2$ -Gruppen von TEMPO-H. Ein Signal für die N-OH-Funktion von TEMPO-H konnte nicht festgestellt werden. Tidwell *et al.* berichteten von der gezielten Synthese von TEMPO-H.<sup>[66]</sup> Auch hier wird bei Raumtemperatur im  $^1H$ -NMR keine Resonanz für die OH-Gruppe angegeben, erst nach Abkühlen auf  $-60\text{ }^\circ C$  in  $CDCl_3$  konnte ein Signal bei 2.26 ppm festgestellt werden. Das relativ breite Signal bei 7.81 ppm kann den Protonen des Aqualiganden und dem des Hydroxidoliganden zugeordnet werden. Auffällig ist, dass die Signale der Methylgruppen nur insgesamt drei Resonanzen ergeben, wobei sich die Resonanzen für die Methylgruppen am  $Cp'$ -Ring sogar überlagern. Da der Komplex über zwei unterschiedliche Liganden verfügt, wären, analog zum Komplex **[20b]**, insgesamt sechs Resonanzen zu erwarten. Dass nur drei Resonanzen zu beobachten sind, spricht dafür, dass ein Proton vom Aqualiganden zu dem Hydroxidoliganden schnell hin und her wandert, wodurch diese beiden Liganden auf der NMR-Zeitskala identisch wirken. Versuche mittels Tieftemperatur-NMR und 2D-NMR-Methoden wie HMBC und NOESY konnten keine weiteren Erkenntnisse liefern. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte durch Erwärmen im

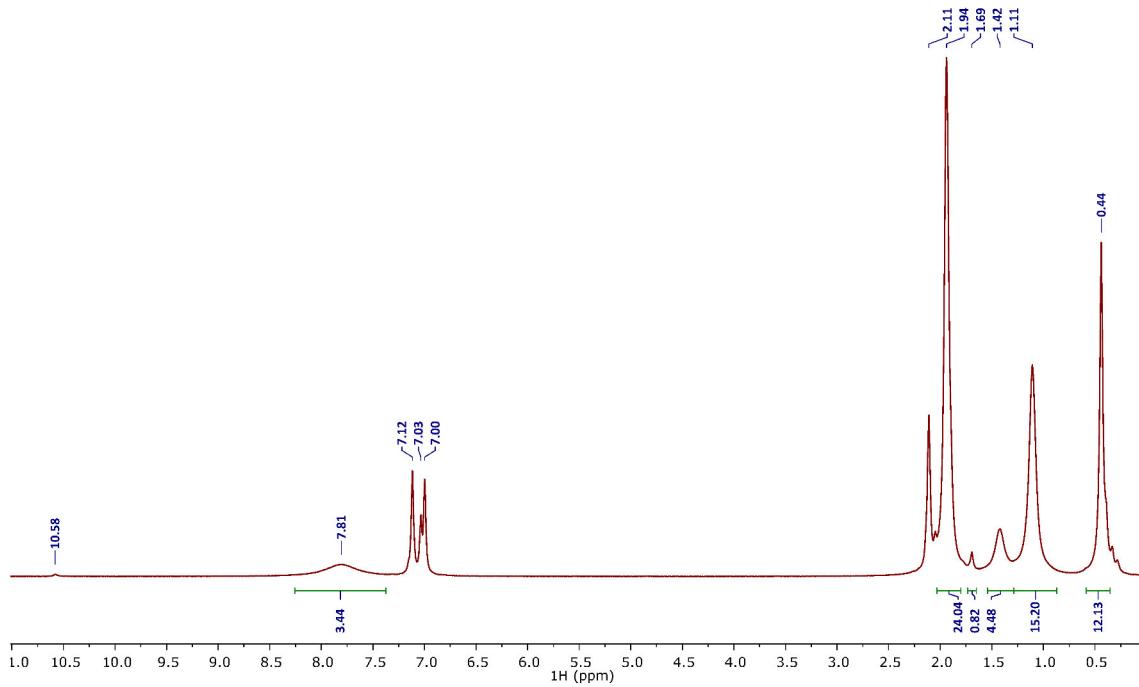
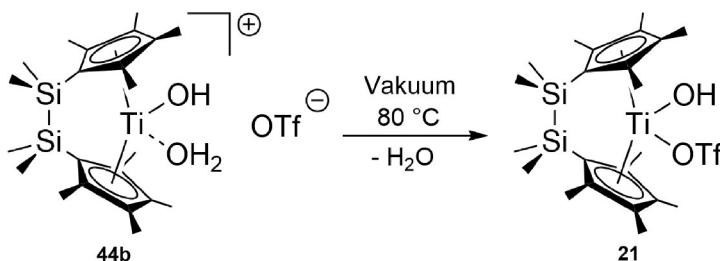


Abbildung 45:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **[39b]** mit TEMPO unter Ausbildung von **[44b]** und TEMPO-H in Toluol- $d_8$ .

Vakuum. Sowohl TEMPO als auch TEMPO-H haben einen Schmelzpunkt nahe der Raumtemperatur und lassen sich durch Sublimation entfernen. Weil der Aqualigand unter diesen Bedingungen ebenfalls flüchtig ist und die freie Koordinationsstelle am Ti-Zentrum vom Triflatliganden besetzt wird, kann am Ende der in Schema 29 gezeigte Komplex **[21]** erhalten werden kann.



Schema 29: Synthese von **[21]** durch thermische Entfernung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus **[44b]**.

Durch Abkühlen einer bei 80 °C gesättigten Toluollösung auf Raumtemperatur konnten rote Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 46 dargestellt. Das unverbrückte Analogon [5] dieser Verbindung wurde bereits in der Einleitung erwähnt. Das Titanzentrum ist abermals verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Ti–O2-Abstand beträgt 2.102(2) Å und ist damit minimal länger als eine Einfachbindung (1.99 Å) während der Ti–O1-Abstand mit 1.866(3) Å kürzer als selbige ist. Vergleichbare Werte wurden für [5] berichtet (2.107(2) Å bzw. 1.884(2) Å).<sup>[28]</sup> Der Si–Si-Abstand liegt erneut mit 2.327(2) Å im Rahmen einer Einfachbindung. Der O1–Ti–O2-Winkel beträgt 91.9° ([5]: 91.6°). Es konnten im Gegensatz zu den vorherigen Verbindungen keine H-Brücken festgestellt werden.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von [21] in Abbildung 47 zeigt die typischen sechs Signale für die chemisch unterschiedlichen Methylgruppen am Cp'-Ring bzw. der verbrückenden  $Si_2Me_4$ -Einheit. Das Signal bei 10.62 ppm kann dem Proton des OH-Liganden zugeordnet werden. Dies ermöglicht auch eine bessere Interpretation des NMR-Spektrums in Abbildung 36. Auch hier ist eine OH-Protonen-Resonanz bei 10.55 ppm zu beobachten, was vermuten lässt, dass sich durch Hydrolyse von [35b] mit einem Überschuss  $H_2O$  und anschließende Aufarbeitung zum Teil Komplex [21] bildet.

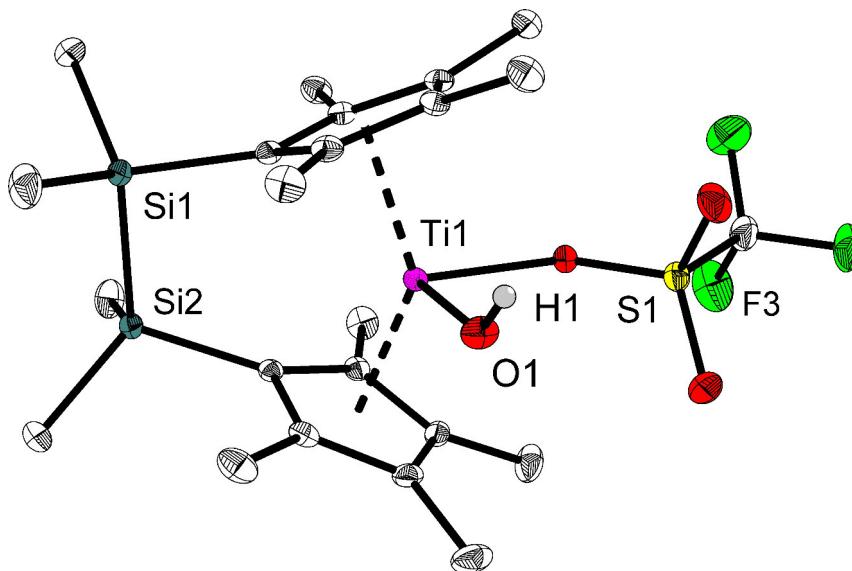
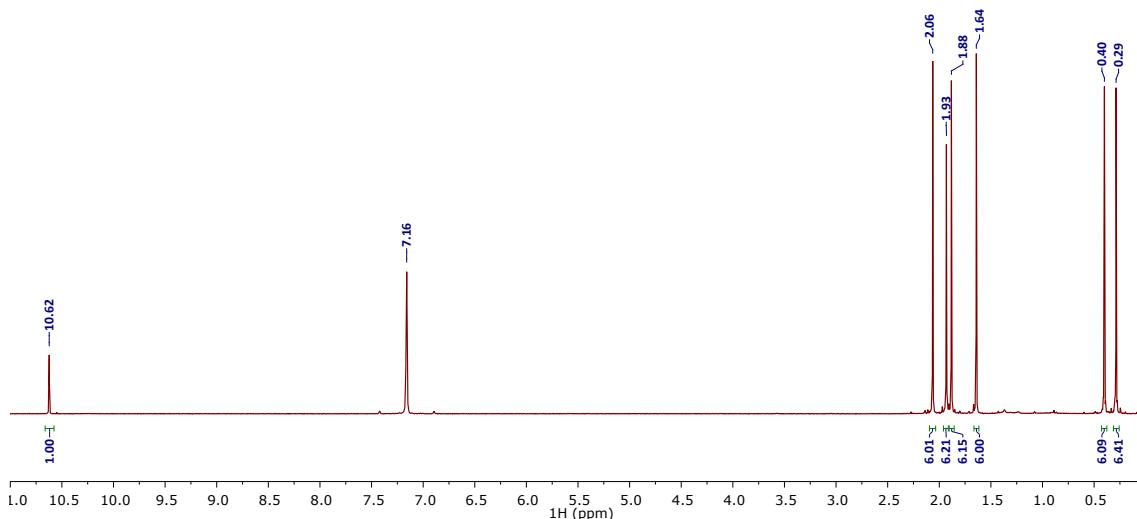


Abbildung 46: Molekülstruktur von  $[(SiMe_2C_5Me_4)_2Ti(OH)(OTf)]$  [21], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Wasserstoffatome, mit Ausnahme des Hydroxidoprotons, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Abbildung 47:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{OH})(\text{OTf})]$  [21] in Benzol- $d_6$ .

Versuche, ausgehend von Komplex [21] durch Zugabe von einem Äquivalent Wasser eine dem Komplex [44b] ähnliche Molekülstruktur ohne Kristallwasser zu erhalten schlugen fehl. Zwar war es möglich Einkristalle zu erhalten, allerdings war die Qualität zu gering um die Ergebnisse der Messung diskutieren zu können. Bei diesem Versuch fielen neben den Kristallen des Titankomplexes auch farblose Einkristalle aus, deren Qualität ausreichend für die Messung war. In Abbildung 48 ist die Molekülstruktur von [47] dargestellt. Bei der Verbindung handelt es sich formal um ein Salz aus dem Triflatrest als Anion und dem am Stickstoff protonierten TEMPO-H als Kation. Derartige Verbindungen sind bisher mit Chlorid [48],  $[\text{CoCl}_4]^-$  [49] oder einem Calixaren [50] als Anion bekannt.<sup>[67-69]</sup> Der C–N-Abstand ist mit 1.536(3) Å bzw. 1.536(2) Å etwas länger als eine Einfachbindung (1.46 Å). Mit 1.529(12) Å bzw. 1.545(1) Å wurden für [49] respektive [48] ähnliche Werte berichtet. Die C–C-Bindungslängen innerhalb des Ringes bzw. zu den Methylgruppen liegen zwischen 1.516(3) Å bis hin zu 1.528(3) Å was etwas länger als eine entsprechende Einfachbindung mit 1.5 Å ist, allerdings wurden für [49] C–C-Bindungslängen von 1.470(13) Å bis 1.578(13) Å berichtet. Der N–O-Abstand ist mit 1.417(2) Å erneut länger als eine Einfachbindung (1.34 Å), vergleichbare Abstände sind allerdings in den Verbindungen [48] (1.424(2) Å) und [49] 1.408(8) Å vorhanden. Die Abstände innerhalb des Triflatanions entsprechen den in der Literatur beschriebenen Werten. Durch die Protonen am Stickstoff bzw. Sauerstoff bilden sich zwei starke H-Brücken innerhalb des Kristalls aus.

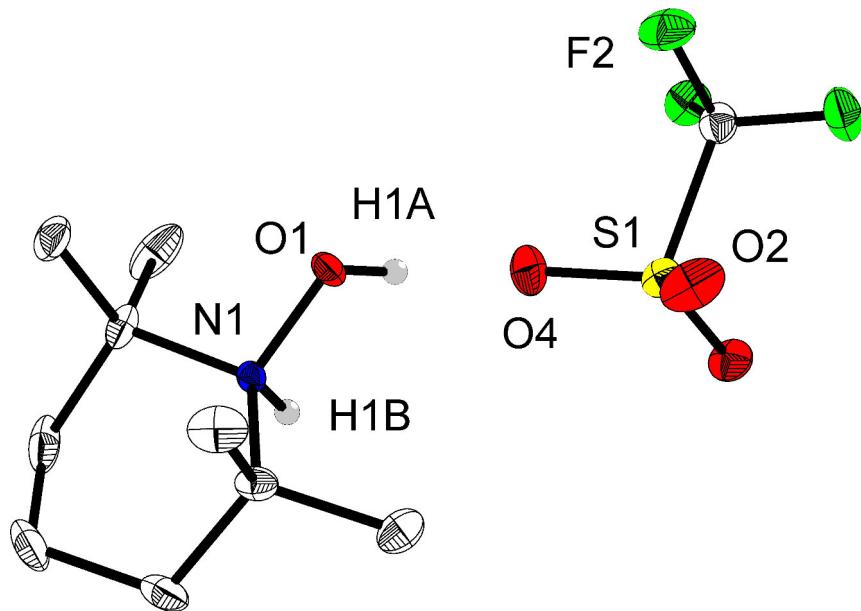


Abbildung 48: Molekülstruktur von TEMPO–H · HOTf [47], thermische Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

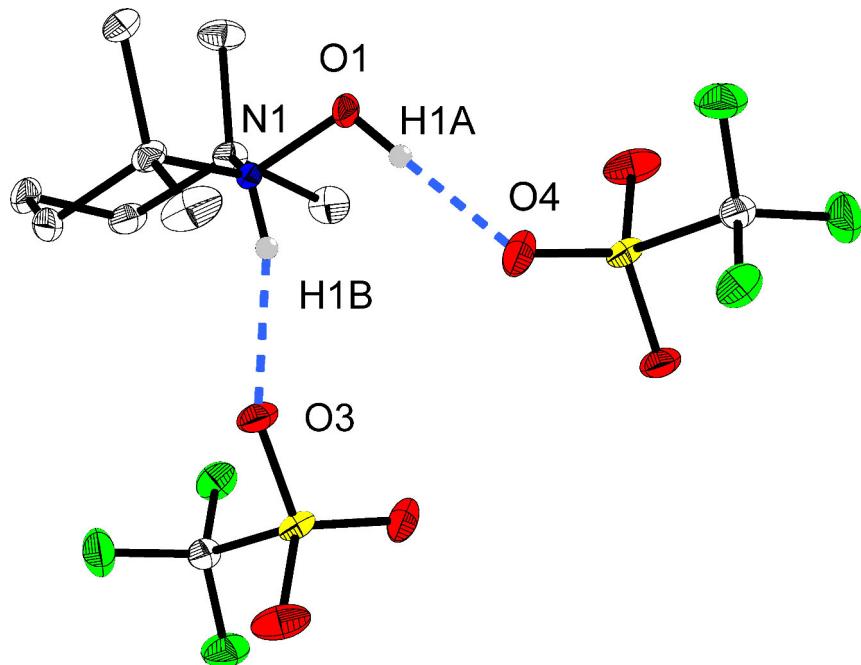
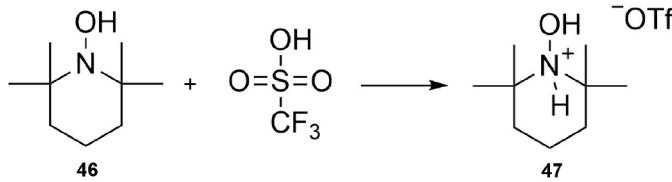


Abbildung 49: Ausschnitt aus der Packung von [47] im Festkörper, Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

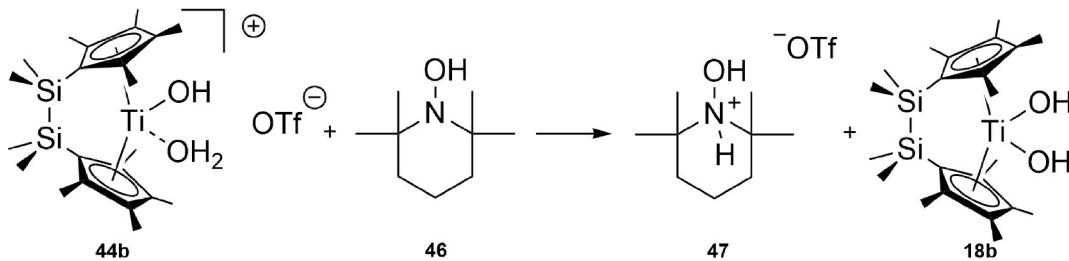
H-Brücke	D-H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]
O1-H1A···O4	0.83	1.78	2.616(2)	177
N1-H1B···O3	0.88	1.99	2.839(2)	163

Tabelle 5: Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Kristalls von [47].

Verbindung [47] kann formal als ein Addukt aus TEMPO-H und HOTf angesehen werden. Die Bildung dieser Kristalle führt zu der Frage was mit dem ursprünglichen Kation des Titankomplexes,  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$  passiert. Aus rein stöchiometrischer Betrachtung sollte sich der Komplex [18b] bilden (Schema 31). Allerdings war im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine OH-Resonanz in der Probe der Mutterlauge des Kristallisationsansatzes feststellbar. Versuche, die Verbindung systematisch aus TEMPO-H und HOTf, wie in Schema 30 dargestellt, zu synthetisieren waren bisher nicht erfolgreich.



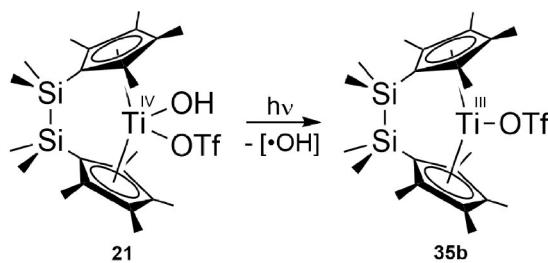
Schema 30: Theoretisches Syntheseschema für [47] ausgehend von TEMPO-H.



Schema 31: Theoretisches Reaktionsschema für die Bildung von [47] aus [44b] und [46].

### 3.3.3 Kombination der beiden Halbreaktionen

Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie wurde untersucht, ob der Hydroxidoligand von Komplex [21] photolytisch abgespalten werden kann. Zu Beginn der Messung kann ohne Bestrahlung kein EPR-Signal beobachtet werden (Abbildung 50). Wird nun mit sichtbarem Licht bestrahlt, kann die Ausbildung eines für  $Ti^{III}$  charakteristischen Signals detektiert werden. Weitere Photolyse führt dann zur Bildung von typischen EPR-Signalen für den Komplex [35b]. Der identische g-Wert legt die in Schema 32 gezeigte Reaktion nahe.



Schema 32: Photolyse von **21** unter Bildung von **35b**.

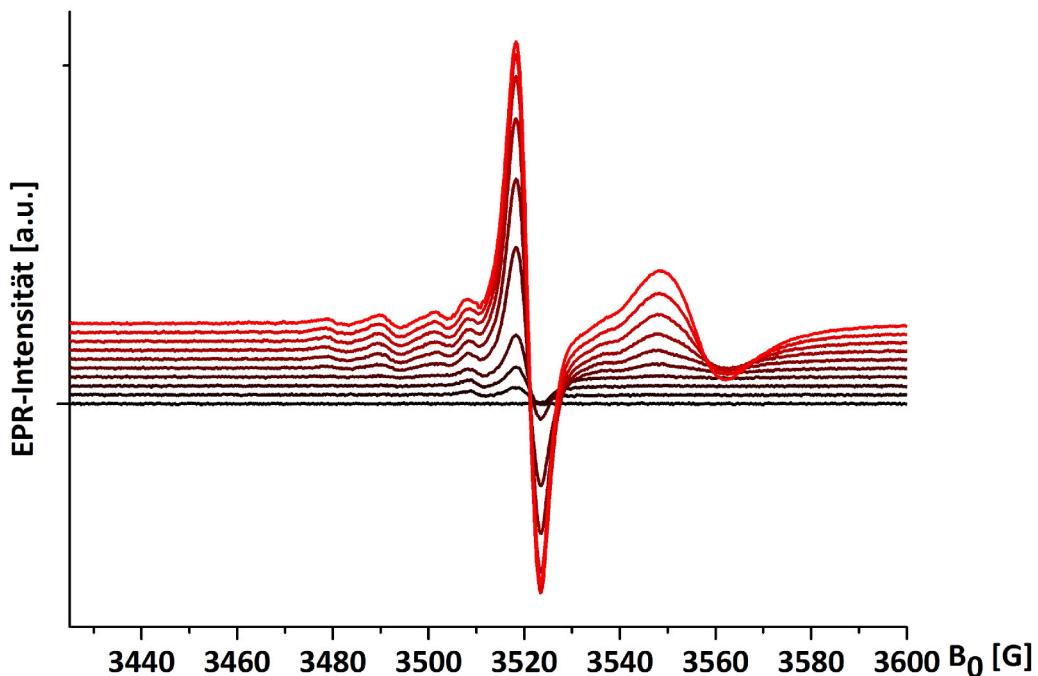
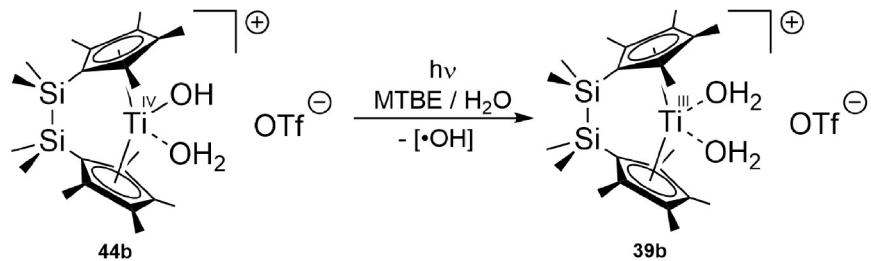


Abbildung 50: Zeitliche Entwicklung des EPR-Signals von Komplex **35b** unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Erfolgt die Photolyse des Titankomplexes in einem wässrigen Lösungsmittel wie z. B. MTBE (gesättigte Lösung, entspricht ca. 1% Wasseranteil), kann die Bildung von Komplex [39b] ausgehend von [44b] beobachtet werden (Schema 33). In Abbildung 51 ist das entsprechende EPR-Spektrum dargestellt. Aufgrund des Wassergehalts können keine Signale für den Komplex [35b] festgestellt werden.



Schema 33: Photolyse von [44b] unter Bildung von [39b] in wässrigem MTBE.

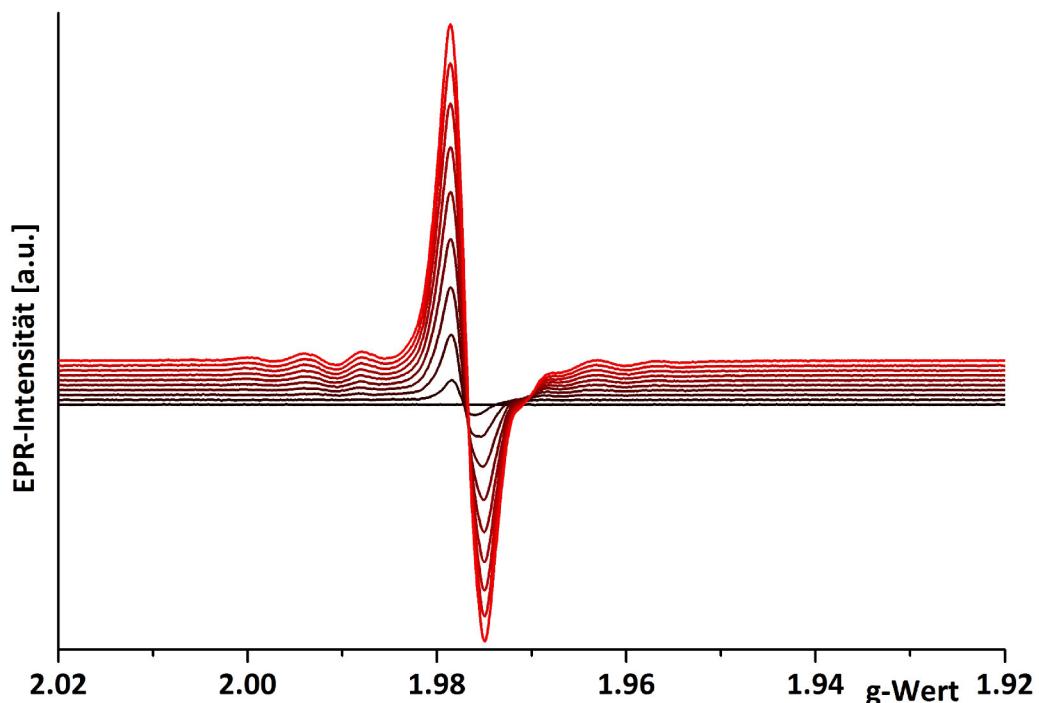
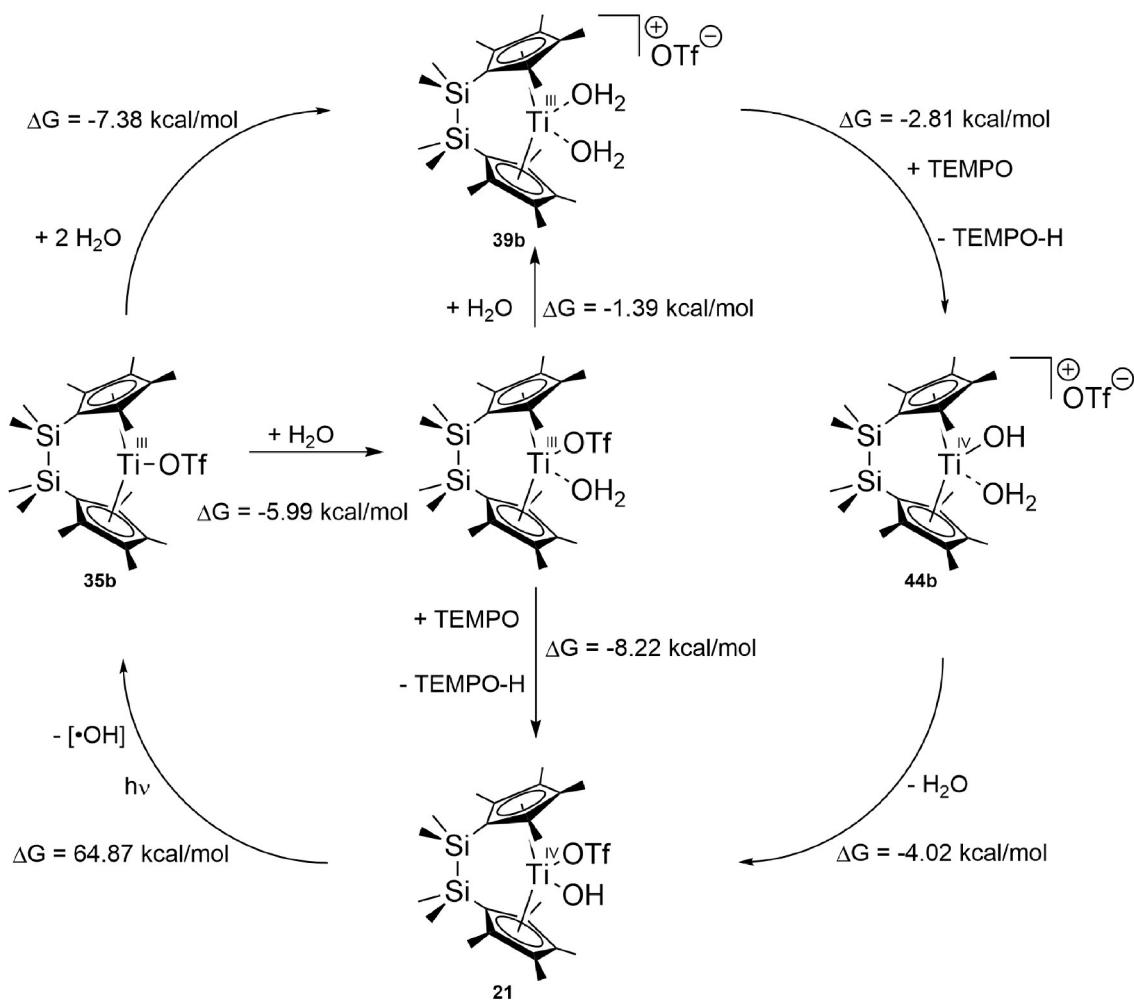


Abbildung 51: Zeitliche Entwicklung des EPR-Signals von Komplex [39b] unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in wässrigem MTBE.



Schema 34: Darstellung des einzelnen Reaktionsschritte mit den jeweiligen berechneten Reaktionsenthalpien.

Die Abspaltung eines OH-Radikals vom  $Ti^{III}$ -Zentrum stellt die Spaltung einer energiereichen Metall-Sauerstoffbindung dar und ist somit ein Beispiel für die zweite Halbreaktion. Da Komplex **[35b]** bereits eine Vorstufe von Komplex **[21]** war, kann somit ein geschlossener Zyklus für beide Halbreaktionen formuliert werden. Dieser ist in Schema 34 dargestellt, zusätzlich ist jeweils die freie Enthalpie des entsprechenden Reaktionsschrittes angegeben. Alle Schritte, mit Ausnahme der OH-Radikalabspaltung, sind demnach bei Standardbedingungen problemlos möglich. Die Energie für den letzten Schritt muss dann in Form von Licht dem System zugeführt werden.

## 3.4 Abfangen des OH-Radikals

### 3.4.1 Abfangen mit $[P(\mu-NTer)]_2$

Die bereits im vorherigen Kapitel genannten Methoden zum Auffangen des OH-Radikals wurden auch für die Photolyse von Komplex [21] angewendet. Unter Verwendung des Phosphorbiradikaloids [33] war hierbei aber keine analoge Reaktion wie bei [18b] zu der Verbindung [34] zu beobachten. Zwar können im  $^1H$ -NMR-Spektrum nach der Reaktion keine Signale der jeweiligen Ausgangsverbindungen mehr beobachtet werden und im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum in Abbildung 52 sind diverse Resonanzen erkennbar. Allerdings kann keine Resonanz bei ca. 212 ppm beobachtet werden, wohingegen die Resonanz des Ausgangsstoffes bei 276 ppm darauf schließen lässt, dass diesmal keine Reaktion des Biradikaloids mit OH-Radikalen stattfand. Bereits im vorherigen Kapitel konnte bei Bestrahlung von [33] ohne weitere Reaktionspartner die Bildung von verschiedenen Resonanzen beobachtet werden, was auf eine teilweise Zersetzung der Verbindung unter Bestrahlung, entweder direkt durch Licht oder durch damit einhergehende Erwärmung, schließen lässt. Bedingt dadurch ist das Auffangen mit Hilfe des Biradikaloids in diesem Fall gescheitert.

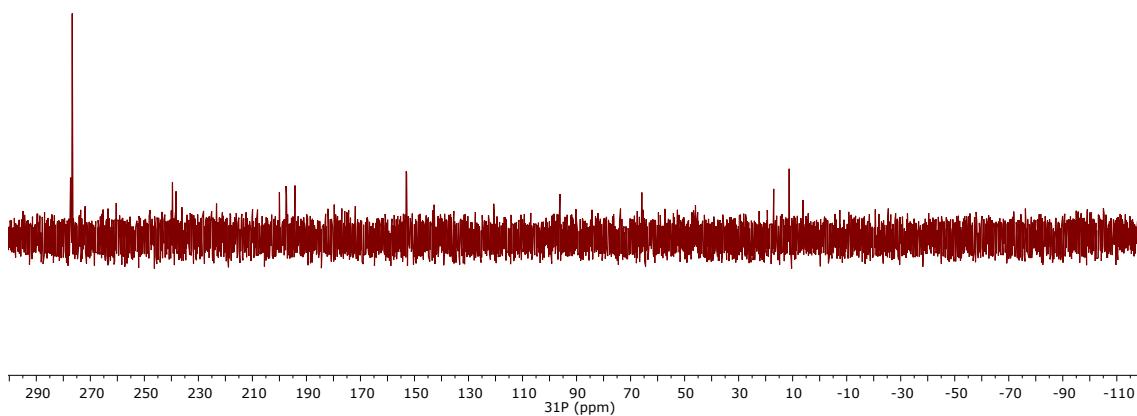


Abbildung 52:  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von [21] und [33] nach der Bestrahlung mit sichtbarem und ultravioletten Licht.

### 3.4.2 Abfangen mit DMPO

Durch die Verwendung von Spintraps wie DMPO konnte ebenfalls kein entsprechender Nachweis des OH-Radikals erbracht werden. In Abbildung 56 im exp. Teil ist das EPR-Spektrum nach Bestrahlung gezeigt. Wieder sind neben der Resonanz bei ca. 3400 G auch sechs Resonanzen zwischen 3325 G und 3380 G erkennbar. Die Bildung dieser Signale lässt den Schluss zu, dass, wie bereits vorher, eine Reaktion des DMPO mit dem Titankomplex stattfindet.

### 3.4.3 Abfangen mit Terephthalsäure

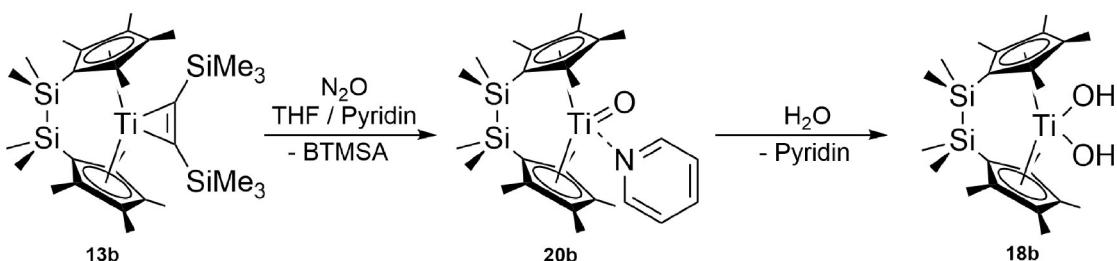
Für das Abfangen mit Terephthalsäure wurde, im Gegensatz zum vorher beschriebenen Versuch, DMSO als Lösungsmittel verwendet, da sich hier sowohl Terephthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure als auch der Titankomplex [21] lösen. Um eine Zersetzung des gebildeten Komplexes [35b] durch DMSO zu vermeiden, wurde das DMSO mit Wasser versetzt. Die Messung vor der Bestrahlung zeigt keine nennenswerten Signale (Abbildung 57 im exp. Teil). Nach einer Stunde Bestrahlung befand sich ein oranger Niederschlag in der Lösung. Nach einem Tag Standzeit war die Lösung allerdings wieder klar. Eine Messung ergab dann das in Abbildung 57 dargestellte Emissionsspektrum. Wie bereits vorher bei den Titanocen-Dihydroxidokomplexen kann Raman-Streuung beobachtet werden. Die vielen relativ scharfen Signale im Spektrum sind ein Zeichen, dass sich, obwohl optisch nicht zu erkennen, trotzdem noch Schwebstoffe in der Probe befunden haben, die zu Streuungseffekten führen.



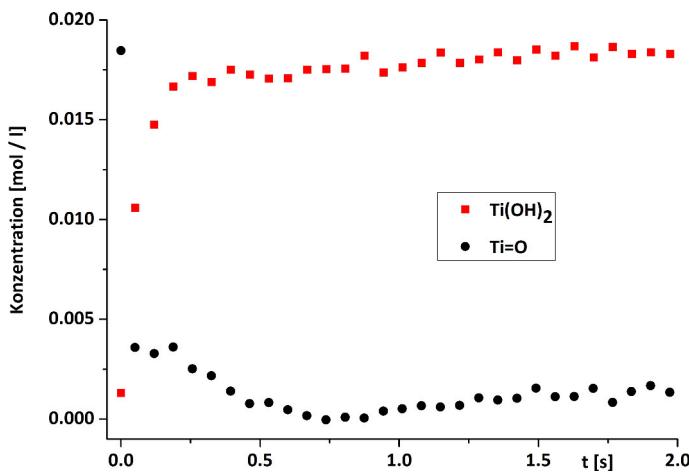
## 4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Reihe neuer metallorganischer Titankomplexe vorgestellt, mit deren Hilfe die Prozesse der lichtgetriebenen Wasserspaltung untersucht werden konnten. Aufbauend auf vorherigen Arbeiten galt es, das Problem der Abspaltung des Cyclopentadienylliganden zu unterbinden und gleichzeitig die Ablösung des OH-Liganden als Radikal weiterhin zu ermöglichen. Dies wurde durch die Verbrückung der beiden Cyclopentadienylliganden erreicht. Außerdem sollte ein Weg gefunden werden um die Synthese der *ansa*-Titanocen-Dihydroxidokomplexe zu verbessern.

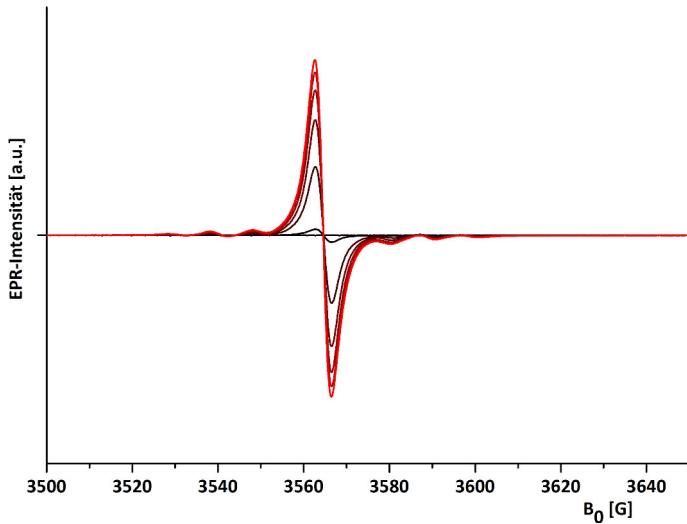
1. Die Oxidokomplexe **[20b]** und **[20d]** gestatten eine einfache und schnelle Synthese der entsprechenden Dihydroxidokomplexe **[18b]** und **[18d]**. Da eine Aufarbeitung der Hydrolysereaktion unter Lichtausschluss stattfinden kann, ist der Zugang zu analytisch reinem Material für EPR-Untersuchungen gegeben. In vorherigen Versuchen an den unverbrückten Komplexen war niemals eine Nulllinie als Basislinie erreicht worden.



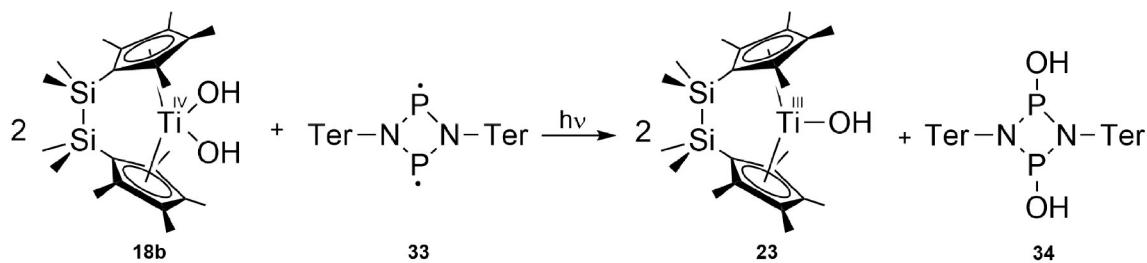
2. Des Weiteren wurde die Hydrolysereaktion mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Reaktion binnen Sekundenbruchteilen abläuft und somit zu schnell ist, um Intermediate spektroskopisch zu beobachten.



3. Mittels Bestrahlung von Komplex **[18b]** während der EPR-spektroskopischen Untersuchungen zeigt sich, dass die Cp'-Abspaltung erfolgreich zu unterbinden ist. Es kann während der EPR-Untersuchung nur eine einzige Spezies im Spektrum beobachtet werden und Zersetzungreaktionen, wie in den vorherigen Arbeiten zum unverbrückten System, finden nicht statt.

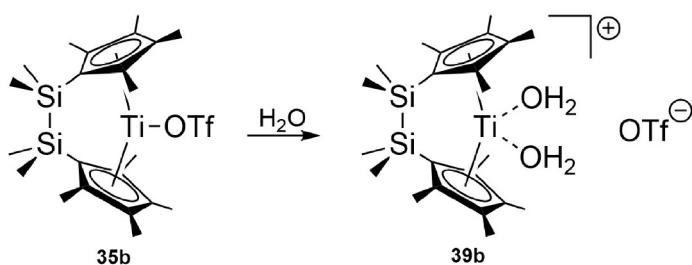


4. Das Abfangen des gebildeten OH-Radikals durch die üblichen Methoden der Reaktionen mit DMPO, DEPMPO bzw. Terephthalsäure war nicht erfolgreich. Es kann aber mit Hilfe des Biradikaloids  $[P(\mu-\text{NTer})]_2$  erreicht werden, um als Nachweis für die Bildung der OH-Radikale zu dienen. Dies ist gleichzeitig eine neue Verwendungsmethode für dieses Biradikaloid im Speziellen und für Biradikaloxide im Allgemeinen.

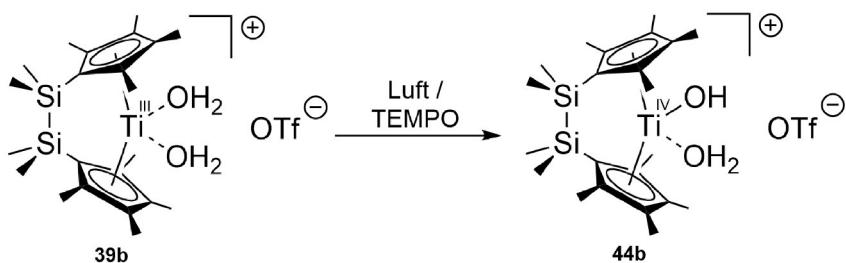


5. Die Bestrahlung der Titanocenkomplexe und die damit verbundene Abspaltung eines OH-Radikals stellt außerdem eine weitere Reaktionsmöglichkeit von Metallkomplexen mit Wasser und somit eine Erweiterung für das Schema 1 von Piers dar.

6. Die Synthese des Triflatkomplexes **[35b]** sowie eine anschließende Reaktion mit Wasser unter Bildung von **[39b]** ergab ein Diaqua-Titanocenkomplex-Kation in der Oxidationsstufe +3. Bisher wurden vergleichbare Komplex-Kationen nur für die Oxidationsstufe +4 beschrieben.

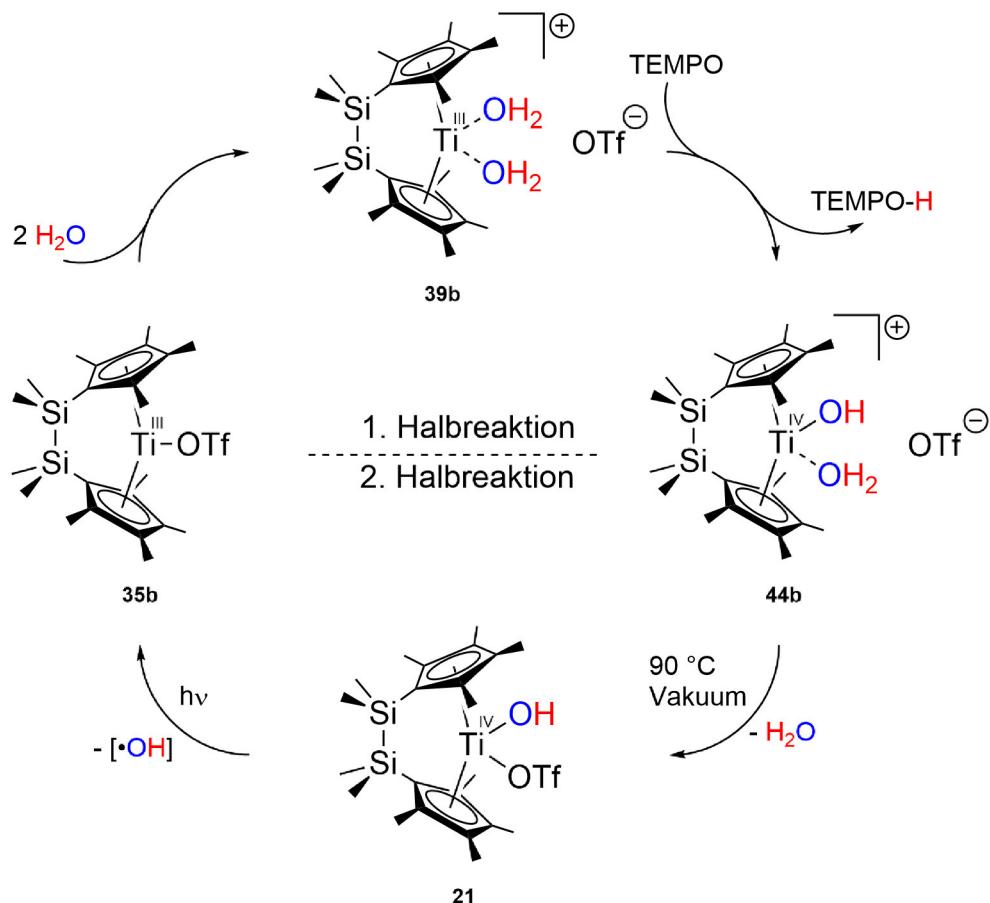


7. Durch Reaktion mit Luft oder TEMPO gelang eine Oxidation von **[39b]** zu **[44b]**. Diese Reaktionsbedingungen stehen im Gegensatz zu den analogen unverbrückten Komplexen, die ohne weitere Reaktionspartner durch einen intermolekularen Prozess reagieren.



8. Durch die Aufarbeitung von **[44b]** konnte Komplex **[21]** synthetisiert werden, welcher unter Bestrahlung mit Licht den Hydroxidoliganden als OH-Radikal abspaltet und damit zum Komplex **[35b]** zurück reagiert.

9. Durch die Abspaltung des Hydroxylradikals und die damit verbundene Regenerierung von Komplex [35b] lässt sich das folgende Gesamtschema formulieren:



Schema 35: Geschlossener Zyklus der Wasserspaltung an *ansa*-Titanocen-Triflatkomplexen.

10. Insgesamt zeigt sich nach Schema 35, dass das ursprüngliche Wassermolekül formal in ein H- und ein OH-Radikal gespalten wurde. Deshalb kann die Kombination der beiden Halbreaktionen als ein Modell für die Bestrahlung angesehen werden, das den Gesamtzyklus der Wasserspaltung erfolgreich beschreibt.

# **5 Experimenteller Teil**

## **5.1 Allgemeine Arbeitstechniken**

Alle Reaktionen erfolgten, sofern nicht anders angegeben unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Einsatz von Standard-Schlenktechnik oder einer Handschuhbox (Labmaster sp, M. Braun), jeweils unter Argon-Atmosphäre. Halogenfreie Lösungsmittel wurde nach den üblichen Verfahren vorgetrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon destilliert.<sup>[70]</sup> Halogenhaltige Lösungsmittel wurden mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet und vor Gebrauch destilliert. Alternativ wurden die Lösungsmittel *n*-Hexan, Dichlormethan, Benzol und Toluol über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage (Pure Solv MD5, Innovative Technology) gereinigt und vor Gebrauch unter Luftauschluss entnommen. Vollentionisiertes Wasser bzw. D<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) wurde mit Argon gespült und mit Hilfe eines Ultraschall-Bades entgast.

## **5.2 Chemikalien**

Calcium, Magnesium, Ytterbium(III)triflat (Sigma-Aldrich, ABCR), Blei(II)chlorid (Sigma-Aldrich), Quecksilber(II)chlorid, Kaliumhydrid (ABCR), Titan(II)chlorid (Sigma-Aldrich), Distickstoffmonoxid (Sigma-Aldrich), Titan(III)chlorid · 3 THF (MCAT), TEMPO (Sigma-Aldrich, ABCR), DMPO (Sigma-Aldrich), DEPMPO (Santa Cruz Biotechnology), Terephthalsäure (Sigma-Aldrich), 2-Hydroxyterephthalsäure (TCI Europe), Triphenylchlormethan, AgOTf (ABCR) und *n*-Butyllithium (Sigma-Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadien (Acros), 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (ABCR), Dichlordimethylsilan (Sigma-Aldrich), 1,2-Dichlortetramethyldisilan (TCI Europe) und Bis(trimethylsilyl)acetylen wurden vor Gebrauch destilliert.

## 5.3 Geräte

### Elementaranalyse

Proben für die Elementaranalyse wurden unter Argonatmosphäre in Zinntiegeln präpariert und auf einen Leco TruSpec CHNS-Analysator 932 vermessen. Zu einigen Proben wurde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugegeben um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die Angabe der Ergebnisse der Elementaranalyse erfolgt in Prozent.

### EPR-Spektroskopie

X-Band-EPR-Messungen erfolgten auf einem Bruker EMX CW-micro Spectrometer mit einem ER 4131VZ digitalen Temperaturkontrollsysteem unter Verwendung eines hochempfindlichen optischen Resonators ER 4119HS-WI.

### Fluoreszenzspektroskopie

Emmissionsmessungen für die Fluoreszenz wurde auf einem Gerät des Typs Agilent Eclipse durchgeführt. Die Anregungswellenlängen sind bei den jeweiligen Spektren notiert.

### IR-Spektroskopie

IR-Messungen von festen Proben wurden auf einem Bruker Alpha FT-ATR-IR-Spektrometer durchgeführt und mit dem Kürzel „ATR“ markiert. IR-Messungen von flüssigen Proben wurden auf einem Nicolet 6700 FTIR Spektrometer durchgeführt und mit dem Kürzel „In-Situ“ markiert.

### Massenspektrometrie

MS-Messungen erfolgten mit einem Gerät des Typs Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron). Proben wurden in einer Handschuhbox unter Argon in entsprechende Metalltiegel gefüllt und erst kurz vor der Messung in geschlossenen Gefäßen zum Spektrometer geführt.

### NMR-Spektroskopie

NMR-Spektroskopische Untersuchungen erfolgten auf Geräten des Typs AV 300, AV 400, AVANCE 500, AVANCE 300 III und Fourier 300 (alle Bruker). Die Angaben der chemischen Verschiebung erfolgen in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als Referenz für <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>29</sup>Si, 85 %ige Phosphorsäure für <sup>31</sup>P und CFCl<sub>3</sub> für <sup>19</sup>F. Für

die deuterierten Lösungsmittel wurden dieselben Trocknungsvorschriften wie für die normalen Lösungsmittel angewendet.

### Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden unter Stickstoff präpariert und auf einem Apex II Duo Diffraktometer mit graphitmonochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung vermessen. Während der Messung wurde die Probe auf 150 K bzw. 170 K gekühlt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS 97), und mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL 97).<sup>[71]</sup> Für die Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm Diamond Version 3.2h verwendet.<sup>[72]</sup> Beiträge nicht modellierbarer Lösungsmittelmoleküle wurden von den Beugungsdaten mittels der SQUEEZE-Routine im Programm Platon entfernt.<sup>[73]</sup>

### Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte erfolgte mit einem Gerät des Typs Mettler Toledo MP70. Die Proben wurden in dünne Glaskapillaren gefüllt und diese mittels Teflonfett und Teflonband verschlossen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### UV-VIS-Spektroskopie

Messungen wurden auf einem Gerät des Typs Analytik Jena Specord S600 durchgeführt.

## 5.4 Synthesen

Die Synthese der Verbindungen [13a-d] und der entsprechenden Vorstufen sowie [18a-d] wurde bereits früher beschrieben.<sup>[34,38]</sup>

### Synthese des Komplexes [(SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti=O · Py] [20b]:

Komplex [13b] (1.26 g, 2.19 mmol) wird in 40 mL THF gelöst, 4 mL Pyridin werden zugegeben und die Lösung auf -80 °C abgekühlt. Mittels einer Spritze wird N<sub>2</sub>O aus einer Vorratsflasche für ca. 5 min durch die Lösung geleitet, wobei ein Farbwechsel von gelbbraun zu rotbraun stattfindet. Die Lösung wird auf Raumtemperatur

erwärmte und sämtliche flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in THF gelöst, filtriert, erneut im Vakuum getrocknet und mit *n*-Hexan gewaschen, um aliphatische Verunreinigungen zu entfernen.

Ausbeute: 1.177 g (2.35 mmol, 77%).

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer THF-Lösung auf -30 °C erhalten.

Smp: 80 °C (Zersetzung).

EA berechnet (gefunden): C: 64.9 (60.55), H: 8.27 (8.42), N: 2.8 (2.76), trotz mehrerer Verbrennungen mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 298 K): δ 0.57 (s, 6 H, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 0.67 (s, 6 H, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 1.00 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.85 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 2.28 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 2.52 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 6.47 (m, 2 H, Py), 6.74 (m, 1 H, Py), 7.52 (s, 1 H, Py), 8.81 (s, 1 H, Py).

<sup>13</sup>C-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>, 101 MHz, 298 K): δ -0.3 (s, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 10.7 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 12.5 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 14.5 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 16.2 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 117.1 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 117.8 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 127.2 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 136.7 (s, Py), 149.0 (s, Py), 156.5 (s, Py).

<sup>29</sup>Si-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>, 80 MHz, 298 K): δ -20.54 (Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>).

MS: (CI, *iso*-Butan): *m/z* 421 [M-Pyridin+H]<sup>+</sup>, 80 [Pyridin+H]<sup>+</sup>.

MS (ESI, MeCN): *m/z* 462.21353 [M-Pyridin+H+MeCN]<sup>+</sup>, 421.19320 [M-Pyridin+H]<sup>+</sup>.

IR (ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2971 (w), 2942 (w), 2903 (m), 2862 (w), 1601 (w), 1483 (w) 1445 (m), 1371 (m), 1329 (m), 1242 (m), 1217 (w), 1154 (m), 1129 (w), 1078 (w), 1040 (m), 1018 (w), 1011 (m), 853 (vs), 809 (s), 783 (s), 761 (s), 722 (m), 706 (s), 685 (m), 670 (s), 651 (s), 464 (m), 446 (s).

#### Synthese des Komplexes [(CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti=O · Py] [20d]:

Die Synthese erfolgt analog zu Komplex [20b]. Einwaage: (1.06 g, 2.18 mmol) von Komplex [20d] sowie 40 mL THF und 2 mL Pyridin. Ausbeute: 0.223 g (2.18 mmol,

24.9%).

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer THF-Lösung auf -30 °C erhalten.

Smp: 90 °C (Zersetzung).

EA berechnet (gefunden): C: 72.99 (74.12), H: 8.09 (8.4), N: 3.4 (3.2).

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 298 K): δ 1.12 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.73 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 2.38 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 2.39 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 2.74 (m, 2 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 3.01 (m, 2 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 6.44 (m, 2 H, Py), 6.72 (m, 1 H, Py), 7.74 (s, 1 H, Py), 9.05 (s, 1 H, Py).

<sup>13</sup>C-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>, 101 MHz, 298 K): δ 10.6 (s), 11.6 (s), 12.0 (s), 13.3 (s), 25.6 (s), 111.8 (s), 112.6 (s), 119.8 (s), 122.0 (s), 123.0 (s), 123.4 (s), 124.8 (s), 157.7 (s, Py), 170.9 (s, Py), 192.5 (s, Py).

MS: (CI, *iso*-Butan): *m/z* 333 [M-Pyridin+H]<sup>+</sup>, 80 [Pyridin+H]<sup>+</sup>.

IR (ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 2901 (m), 2853 (m), 1598 (w), 1474 (w), 1436 (m), 1207 (w), 1145 (w), 1066 (m), 1041 (w), 1009 (w), 846 (vs), 765 (s), 707 (s), 608 (w), 466 (s), 423 (w).

### Synthese des Komplexes [(SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti(OTf)<sub>2</sub>] [22]:

Die erstmalige Synthese erfolgte im NMR-Röhrchen. Ca. 10 mg von Komplex [20b] wurden in THF-*d*<sub>8</sub> gelöst. Über eine Spritze wurden 100 µL Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Es erfolgte sofort ein Farbwechsel von gelb zu dunkelrot. Anschließende Poly- bzw. Oligomerisierung des THF führte dann durch Löslichkeitsänderung zur Ausbildung von Kristallen die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Syntheseversuche ausgehend von Komplex [12b] und AgOTf waren nicht erfolgreich da stets nur ein Gemisch aus mehreren Produkten erhalten wurde.<sup>[62]</sup>

Eine weitere Synthesemethode ausgehend von [12b] und Trifluormethansulfonsäure resultierte ebenfalls nur in einem Produktgemisch.<sup>[74]</sup>

**Synthese des Komplexes  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}-\text{OH}]$  [23]:**

Komplex **[18b]** wird mit sichtbarem bzw. ultraviolettem Licht für einen Tag bei Raumtemperatur bestrahlt. Es findet eine Farbänderung von gelb zu grün statt. Eine Isolierung des Produkts war nicht möglich.

Alternativ kann die Synthese ausgehend von Komplex **[20b]** durch Umsetzung mit H<sub>2</sub> erfolgen. Eine Lösung von Komplex **[20b]** wird dazu eingefroren und der Gasraum evakuiert. Das Auftauen der Lösung führt zum Austreiben des gelösten Gases. Das Prozedere wird zweimal wiederholt anschließend wird der Gasraum mit H<sub>2</sub> gefüllt und verschlossen. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten bis eine dunkelgrüne Lösung erhalten wird (2- 4 Tage). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Die Lösung wird eingeengt und bei -80 °C gelagert um nicht reagierten Ausgangsstoff zu fällen. Filtrieren der Lösung und entfernen des Lösungsmittel im Vakuum resultiert in einem grünen Feststoff in sehr geringer Ausbeute.

Einkristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch langsames Eindampfen einer Toluollösung unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox erhalten werden.

**Synthese von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}-\text{OTf}]$  [35b]**

Komplex **[13b]** (0.988 g, 1.72 mmol) und Yb(OTf)<sub>3</sub> (1.100 g, 1.77 mmol) werden in Toluol gelöst und auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt, so dass eine Farbänderung von gelbbraun zu dunkelgrün stattfindet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand erneut in Toluol gelöst und das Lösungsmittel wird filtriert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein dunkelgrünes Pulver.

Ausbeute: 0.610 g (1.1 mmol, 64%).

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von 80 °C auf Raumtemperatur erhalten.

Smp: 110 °C (Zersetzung).

EA berechnet (gefunden): C: 49.9 (49.82), H: 6.55 (6.61), S: 5.79 (5.87).

MS: (CI, *iso*-Butan): *m/z* 461 [M-OTf+C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 420 [M-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

IR (In-Situ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1342, 1331, 1234, 1199.

#### **Synthese von $[(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)_2)\text{Ti}(\kappa^2\text{O},\text{O}'-\text{OTf})]$ [35a]**

Komplex [13a] (0.450 g, 0.87 mmol) und  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  (0.730 g, 1.17 mmol) werden in Toluol gelöst und auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt so dass eine Farbänderung von gelbbraun zu dunkelgrün stattfindet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand erneut in Toluol gelöst und die Lösung wird filtriert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein dunkelgrünes Pulver in mäßiger Ausbeute.

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden Abkühlen einer gesättigten Lösung auf -80 °C erhalten.

#### **Synthese von $[(\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}-\text{OTf}]$ [35d]**

Komplex [13d] (0.560 g, 1.15 mmol) und  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  (0.750 g, 1.21 mmol) werden in Toluol gelöst und auf 60 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt, so dass eine Farbänderung von gelbbraun zu dunkelgrün stattfindet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand erneut in Toluol gelöst und das Lösungsmittel filtriert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein dunkelgrünes Pulver.

Ausbeute: 0.500 g (1.1 mmol, 96%).

Smp: 135 °C (Zersetzung).

EA berechnet (gefunden): C: 54.2 (49.97), H: 6.06 (5.89), S: 6.89 (5.90), trotz Verbrennens mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

MS: (CI, *iso*-Butan):  $m/z$  465  $[\text{M}]^+$ , 350  $[\text{M}-\text{SO}_2\text{CF}_3+\text{H}_2\text{O}]^+$ , 134.

IR (In-Situ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3404 (w), 2907 (w), 1437 (w), 1382 (w), 1280 (m), 1229 (s), 1201 (s), 1175 (s), 1028 (s), 996 (m), 821 (m), 763 (m), 636 (vs), 516 (s), 449 (m).

#### **Synthese von $[(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)_2)\text{Ti}(\text{Cl})(\text{OTf})]$ [37a]**

Als Ausgangsstoff für die Synthese wurde eine Charge von Komplex [13a] verwendet die nicht vollständig mittels Magnesium reduziert war, so dass Spuren von Komplex

[**11a**] enthalten waren. Anschließende Umsetzung mit Yb(OTf)<sub>3</sub> führte dann zur Bildung von Komplex [**37a**] als rotem Feststoff.

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung auf -80 °C erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz, 298 K): δ 0.49 (s, 3 H, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 0.70 (s, 3 H, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 1.39 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.69 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.91 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 2.16 (s, 6 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 282 MHz, 298 K): δ -75.7 (s, CF<sub>3</sub>).

#### Synthese von [(SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti(Cl)(OTf)] [**37b**]

Komplex [**35b**] (0.1 g, 0.18 mmol) wird in 40 mL Toluol gelöst und auf -80 °C gekühlt. Zu der Lösung werden 0.1 mL CCl<sub>4</sub> gegeben, Erwärmen auf Raumtemperatur führt zu einem Farbumschlag von grün zu rot. Trocknen der Lösung im Vakuum und umkristallisieren aus Toluol resultiert in einem dunkelroten Feststoff in geringer Ausbeute.

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 298 K): δ 0.24 (s, 12 H, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 0.38 (s, 12 H, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 1.65 (s, 12 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.93 (s, 12 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.95 (s, 12 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 2.25 (s, 12 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 282 MHz, 298 K): δ -74.9 (s, CF<sub>3</sub>).

#### Synthese von [(SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OTf)] [**39b**]

Komplex [**35b**] (0.100 g, 0.18 mmol) wird in 60 mL Toluol gelöst. Wasser 20 µL (1.11 mmol) wird mit einer Spritze zugegeben was zu einer Farbänderung von dunkelgrün zu türkis und zur Abscheidung eines türkisen Niederschlages führt. Nach dem Filtrieren der Lösung und Trocknen des Rückstandes im Vakuum erhält man ein türkises Pulver. Ausbeute: 0.051 g (0.09 mmol, 48%).

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch das Überschichten einer THF-Lösung von [**39b**] mit *n*-Hexan erhalten.

Smp: 130 °C (Zersetzung).

EA berechnet (gefunden): C: 46.85 (42.59), H: 6.48 (5.89), S: 5.44 (5.29), trotz

Verbrennen mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnten keine besseren Ergebnisse erhalten werden.

MS: (CI, *iso*-Butan): *m/z* 570 [M-H<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup>, 553 [M-(2 H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>, 420 [M-OTf-H<sub>2</sub>O-2 H]<sup>+</sup>, 404 [M-OTf-(H<sub>2</sub>O)].

IR (In-Situ, cm<sup>-1</sup>): 1306, 1246, 1235, 1210, 1166.

#### Synthese von [(CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti(H<sub>2</sub>O)(OTf)] [39d]

Komplex [35d] wird in Toluol gelöst. Wasser wird mit einer Spritze zugegeben was zu einer Farbänderung von dunkelgrün zu türkis und zur Abscheidung eines türkisen Niederschlages führt. Nach dem Filtrieren der Lösung und Trocknen des Rückstandes im Vakuum resultiert erhält man ein türkises Pulver in mäßiger Ausbeute.

Eine gesättigte Lösung von Komplex [35d] in Toluol wurde drei Wochen bei -80 °C gelagert. Dabei konnte die Ausbildung von türkis bzw. blauen Kristallen von Komplex [39d] beobachtet werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

#### Synthese von [(SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti(H<sub>2</sub>O)(OH)(OTf)] [44b]

Die erstmalige Synthese erfolgte im NMR-Röhrchen. Komplex [35b] wird in Toluol gelöst und ein Tropfen Wasser wird zugegeben. Sofort bildet sich ein türkiser Niederschlag von [39b]. Gelangt Luft in das NMR-Röhrchen, kann nach mehreren Tagen Reaktionszeit die Bildung von von Komplex [44b] in Form von roten Einkristallen die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren beobachtet werden.

Eine alternative Synthese erfolgt mittels TEMPO:

Komplex [39b] (0.075 g, 0.13 mmol) wird mit 10 mL Toluol versetzt und eine Lösung von TEMPO (0.024 g, 0.15 mmol) in 10 mL Toluol wird zugegeben. Bei Zugabe der TEMPO-Lösung löst sich der türkise Bodensatz von Komplex [39b] sofort auf. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat vorsichtig im Vakuum getrocknet. Aufgrund der flüchtigen Natur des Aqualiganden wurden nur <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Werte ermittelt.

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz, 298 K): δ 0.41 (s, 12 H, Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 1.89 (s, 12 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 1.98 (s, 12 H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>), 7.79 (s, 3 H, OH/OH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 282 MHz, 298 K): δ -77.3 (s, CF<sub>3</sub>).

**Synthese von  $[(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Ti}(\text{OH})(\text{OTf})]$  [21]**

Wird der vorher beschriebene Feststoff von Komplex **[44b]** über längeren Zeitraum (ca. 4 Stunden) bei ca. 110 °C im Vakuum getrocknet kann der Aqualigand vollständig entfernt werden. Ebenfalls kann überschüssiges TEMPO sowie TEMPO-H, das als Nebenprodukt entsteht, auf diese Weise entfernt werden. Die Ausbeute, basierend auf 0.075 g von Komplex **[39b]**, beträgt 0.057 g (0.1 mmol, 76%).

Smp: 120 °C (Zersetzung).

EA berechnet (gefunden): C: 48.41 (48.15), H: 6.54 (6.36), S: 5.62 (6.57).

$^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  0.29 (s, 6 H,  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ ), 0.40 (s, 6 H,  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ ), 1.64 (s, 6 H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 1.88 (s, 6 H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 1.93 (s, 6 H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 2.06 (s, 6 H,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 10.62 (s, 1 H, OH).

$^{19}\text{F}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 282 MHz, 298 K):  $\delta$  -75.57 (s,  $\text{CF}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 100 MHz, 298 K):  $\delta$  -0.3 (s,  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ ), 0.0 (s,  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ ), 11.8.0 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 12.5 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 15.0 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 15.8 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 124.2 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 124.3 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 131.1 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 135.4 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 143.5 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 80 MHz, 298 K):  $\delta$  -12.44 (s,  $\text{Si}_2\text{Me}_4$ ).

MS: (CI, *iso*-Butan):  $m/z$  569 [M-H] $^+$ , 553 [M-OH] $^+$ , 439 [M-OTf+H<sub>2</sub>O] $^+$ , 420 [M-OTf-H] $^+$ , 405 [M-OTf-O] $^+$ .

IR (ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3647.4 (w), 2893 (w), 1442 (w), 1406 (w), 1375 (m), 1336 (m), 1251 (m), 1019 (m), 828 (m), 814 (m), 789 (m), 763 (m), 655 (m), 579 (s), 551 (vs), 435 (s).

## 5.5 DFT-Rechnungen

Berechnungen für den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Wert von Verbindung [34] erfolgten durch Dr. Alexander Hinz (Pbe1pbe Level der Theorie / 6-31G(d,p) Basis, GIAO Methode, gaussian09).<sup>[75]</sup>

Berechnungen bezüglich der Titanocenkomplexe erfolgten durch Dr. Haijun Jiao<sup>[44,76]</sup> und durch Prof. Dr. Ralf Ludwig<sup>[38]</sup>, die entsprechenden Methoden sind in den jeweiligen Publikationen beschrieben.

## 5.6 Abbildungen

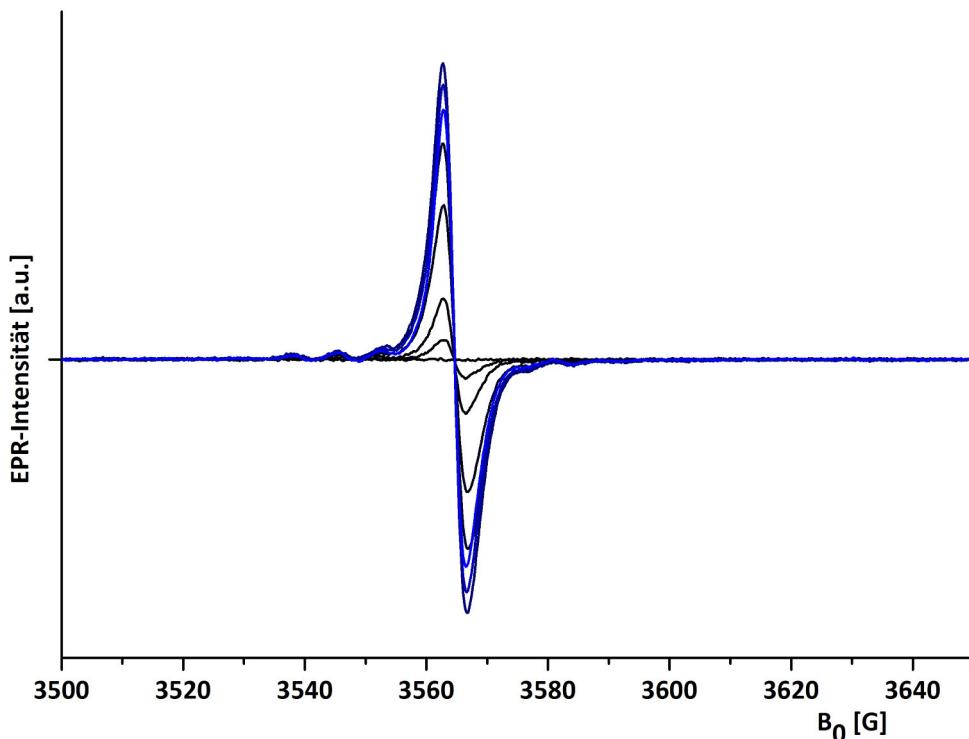


Abbildung 53: Zeitliche Entwicklung des EPR-Signals von [23] in feuchtem Toluol unter Bestrahlung.

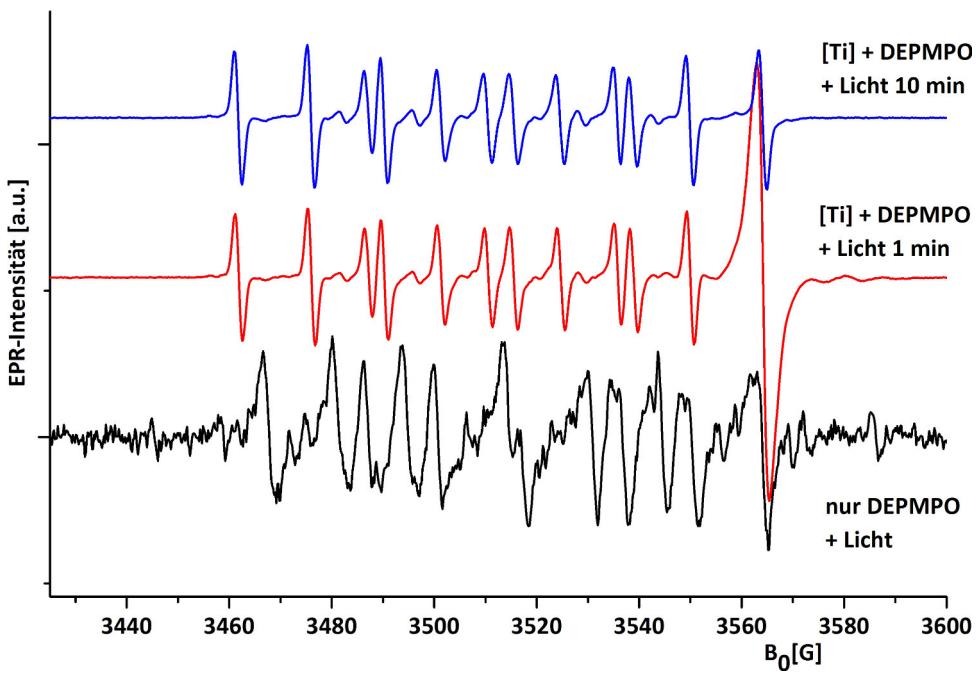


Abbildung 54: EPR-Signal nach Bestrahlung von [29] mit und ohne Titankomplex [18b].

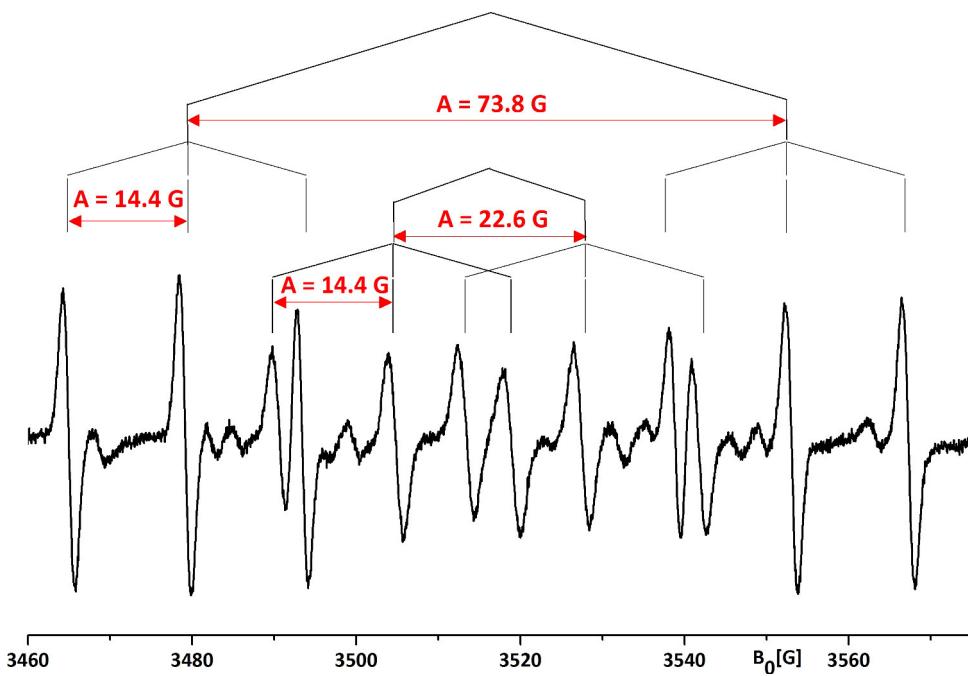


Abbildung 55: Ausschnitt aus dem EPR-Spektrum aus Abbildung 54 ([Ti] + DEPMPO + Licht 10 min).

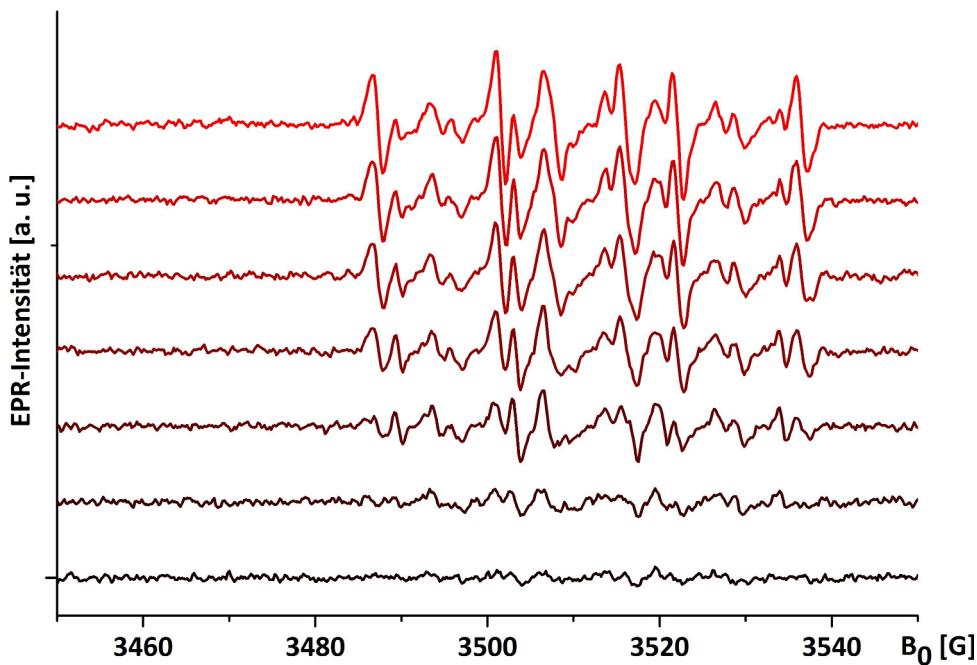


Abbildung 56: Ausschnitt aus dem EPR-Spektrum der Bestrahlung von **[21]** zusammen mit DMPO in Toluol.

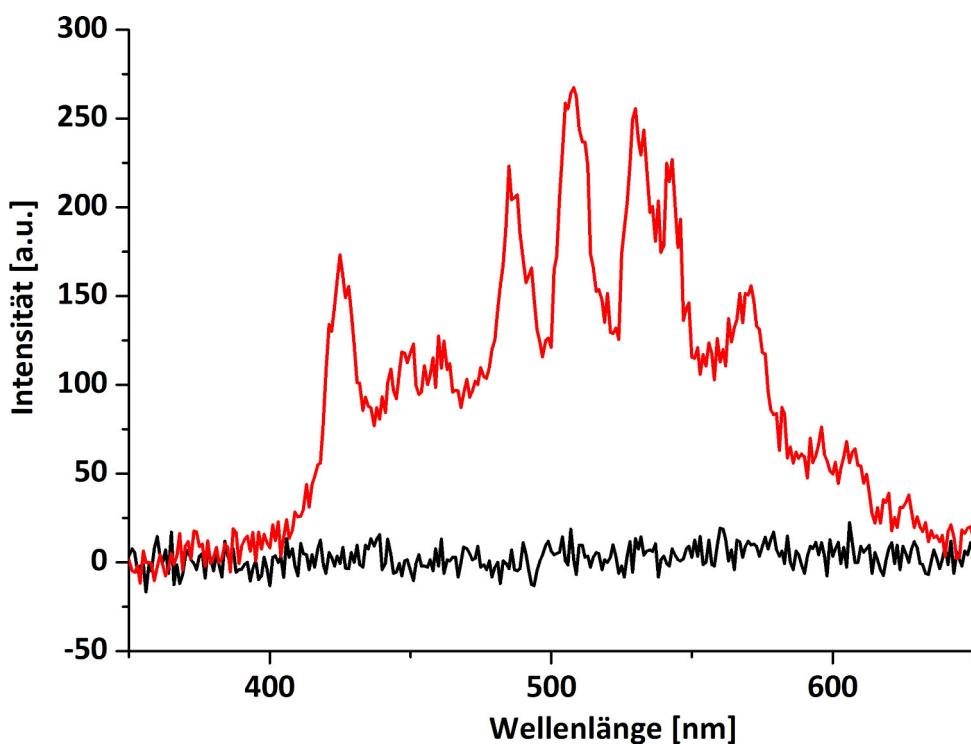


Abbildung 57: Fluoreszenzspektrum (325 nm Anregungswellenlänge) der Reaktion von **[21]** mit **[30]** in DMSO/Wasser nach einer Stunde Bestrahlung und einem Tag Standzeit.



# Literaturverzeichnis

- [1] AG Energiebilanzen e.V., Stromerzeugung nach Energieträgern 1990 - 2014, Deutsch, Zuletzt abgerufen am 09.07.2015, AGEB, **Feb. 2015**, [www.ag-energiebilanzen.de](http://www.ag-energiebilanzen.de).
- [2] FAZ, deutsch, Zuletzt abgerufen am 18.06.2015, **2013**, <http://www.faz.net/aktuell/gesellschaft/schweiz-geothermieprojekt-nach-erdbeben-vorerst-gestoppt-12289959.html>.
- [3] Die Tageszeitung, deutsch, Zuletzt abgerufen am 16.06.2015, **2014**, <https://www.taz.de/!5036768/>.
- [4] Der Tagesspiegel, deutsch, Zuletzt abgerufen am 16.06.2015, **2013**, <http://www.tagesspiegel.de/wissen/erschuetternde-erkenntnis-wie-der-mensch-erdbeben-ausloest/8531864.html>.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaic Res. Appl.* **2015**, *23*, 1–9.
- [6] A. Betz, *Windenergie und ihre Ausnutzung durch Windmühlen*, unveränderter Nachdruck: ISBN 3-922964-11-7, Ökobuch Verlag, **1994**.
- [7] J. O'M. Bockris, *Science* **1972**, *176*, 1323.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [9] WIND-WASSERSTOFF-project GmbH und Co. Kg, deutsch, Zuletzt abgerufen am 22.06.2015, [www.rh2-wka.de](http://www.rh2-wka.de).
- [10] United Nations, World Energy Assessment Report: Energy and the Challenge of Sustainability, New York, **2013**.
- [11] M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, B. Åkermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001, und die darin zitierte Literatur.
- [12] S. Berardi, S. Drouet, L. Francàs, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7501–7519, und die darin zitierte Literatur.

- [13] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278, und die darin zitierte Literatur.
- [14] W. E. Piers, *Organometallics* **2011**, *30*, 13–16.
- [15] O. V. Ozerov, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 83–88, und die darin zitierte Literatur.
- [16] M. J. Burnand, M. G. Fickes, J. F. Hartwig, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5875–5876.
- [17] D. Milstein, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6387–6389.
- [18] R. Dorta, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5237–5249.
- [19] N. P. Tsvetkov, J. G. Andino, H. Fan, A. Y. Verat, K. G. Caulton, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6745–6755.
- [20] P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 910–918.
- [21] G. L. Hillhouse, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5472–5478.
- [22] M. Yoon, D. R. Tyler, *Chem. Commun.* **1997**, 639–640.
- [23] H. Kunkely, A. Vogler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1713–1715.
- [24] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburg, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74–77.
- [25] E. O. Fischer, H. Grubert, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2302–2309.
- [26] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, DOI: 10.1002/anie.201503873.
- [27] H. A. Younus, W. Su, N. Ahmad, S. Chen, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 283–330, und die darin zitierte Literatur.
- [28] M. Kessler, S. Hansen, D. Hollmann, M. Klahn, T. Beweries, A. Spannenberg, A. Brückner, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 627–631.
- [29] M. Kessler, S. Schüler, D. Hollmann, M. Klahn, T. Beweries, A. Spannenberg, A. Brückner, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6377–6380.
- [30] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508.

- [31] F. Wochner, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 69–77.
- [32] M. Horáček, J. Pinkas, R. Gyepes, J. Kubišta, K. Mach, *Organometallics* **2008**, *27*, 2635–2642.
- [33] V. Varga, J. Hiller, R. Gyepes, M. Polášek, P. Sedmera, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 63–74.
- [34] M. Kessler, S. Hansen, C. Godemann, A. Spannenberg, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6350–6357.
- [35] M. R. Smith III, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7049–7050.
- [36] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2359–2361.
- [37] I. Pappas, P. J. Chirik, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6355–6358.
- [38] C. Godemann, E. Barsch, A. Spannenberg, R. Ludwig, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *25*, 4068–4072.
- [39] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 186–197.
- [40] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [41] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3511–3520.
- [42] K. Berhalter, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 53–56.
- [43] R. Beckhaus, J. Sang, J. Oster, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 179–190.
- [44] C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Jiao, A. Schulz, A. Brückner, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3065–3068.
- [45] M. Horáček, R. Gyepes, J. Kubišta, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 155–159.
- [46] H. Braunschweig, C. Brückner, M. A. Celik, K. Dück, F. Hupp, T. Kramer, J. Krebs, I. Krummenacher, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11056–11064.
- [47] D.-L. Versace, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 821–826.
- [48] W.W. Lukens Jr., R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3440–3443.
- [49] L. Schwertmann, M. Wark, R. Marschall, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18908–18915.

- [50] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [51] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [52] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [53] R. Keat, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 624–628.
- [54] R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1224–1230.
- [55] T. Kawashima, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1924–1927.
- [56] Private Mitteilung von Dr. Alexander Hinz bezüglich Ergebnis der DFT-Berechnungen.
- [57] Y. Motoyama, M. Tanaka, K. Mikami, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 161–163.
- [58] S. C. Ngo, P. J. Toscano, J. T. Welch, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3366–3382.
- [59] J. G. Donkervoort, J. T. B. H. Jastrzebski, B.-J. Deelman, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 4174–4184.
- [60] M. K. Mahanthappa, K.-W. Huang, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2002**, 502–503.
- [61] K.-W. Huang, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8200–8201.
- [62] U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 291–303.
- [63] H. Klein, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *476*, 62–68.
- [64] U. Thewalt, H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 297–307.
- [65] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, **2006**.
- [66] H. Henry-Riyad, T. T. Tidwell, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 559–563.
- [67] G. S. Ananchenko, M. Pojarova, K. A. Udachin, D. M. Leek, A. W. Coleman, J. A. Ripmeester, *Chem. Commun.* **2006**, 386–388.
- [68] P. Jaitner, K. Wurst, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 95–98.
- [69] S. Stefan, F. Belaj, T. Madl, R. Pietschnig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 289–297.

- [70] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Advanced Practical Organic Chemistry*, 2nd ed., CRC Press, **1998**.
- [71] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [72] K. Brandenburg, Diamond Version 3.2h, Crystal Impact GbR, **2012**, Bonn, Germany.
- [73] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148–155.
- [74] G. B. Deacon, P. C. Junk, T. J. Ness, R. Schwering, G. Meyer, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *36*, 167–174.
- [75] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc. Wallingford, CT, **2013**.
- [76] C. Godemann, D. Hollmann, M. Kessler, H. Jiao, A. Spannenberg, A. Brückner, T. Beweries, Manuscript in Vorbereitung.



# 6 Anhang

## Liste der Veröffentlichungen und Fachvorträge

### Publikationen

Inhalte dieser Arbeit wurden bzw. werden in folgenden Artikeln veröffentlicht.

Synthesis and Structures of *ansa*-Titanocene Complexes with Diatomic Bridging Units for Overall Water Splitting.

M. Kessler, S. Hansen, C. Godemann, A. Spannenber, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6350.

Synthesis and Characterisation of Bridged Titanocene Oxido Complexes and Their Reactions with Water.

C. Godemann, E. Barsch, A. Spannenberg, R. Ludwig, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *25*, 4068.

Highly selective visible light-induced Ti–O bond splitting in an *ansa*-titanocene dihydrido complex.

C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Jiao, A. Schulz, A. Brückner, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3065.

A Model of a Closed Cycle of Water Splitting using *ansa*-Titanocene(III/IV) Triflate Complexes.

C. Godemann, D. Hollmann, M. Kessler, H. Jiao, A. Spannenberg, A. Brückner, T. Beweries, Manuskript in Vorbereitung.

Crystal structure of 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-iium-triflate.

C. Godemann, A. Spannenberg, T. Beweries, *Acta Cryst.*, Manuskript in Vorberei-

tung.

Crystal structure of 1,2-Bis(2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)tetramethyl-disilane.

C. Godemann, A. Spannenberg, T. Beweries, *Acta Cryst.*, Manuskript in Vorbereitung.

## Vorträge

Bridged titanocene complexes for the investigation of elemental steps of overall water splitting.

C. Godemann, D. Hollmann, A. Spannenberg, T. Beweries, Joint workshop of LI-KAT (Rostock) and PhD Program CaSuS (Göttingen), 16.-18. September 2013, Rostock, Deutschland

Bridged titanocene complexes for the investigation of elementary steps of overall water splitting.

C. Godemann, D. Hollmann, K. Grabow, A. Spannenberg, T. Beweries, 16. Frühjahrssymposium, 26.-29. März 2014, Jena, Deutschland

Ansa-titanocene triflate complexes for the investigation of fundamental steps of overall water splitting.

C. Godemann, A. Spannenberg, D. Hollmann, K. Grabow, T. Beweries, 13. Ferrocene Colloquium, 22.-24. Februar 2015, Leipzig, Deutschland.

## Poster

Bridged titanocene complexes for the investigation of elemental steps of overall water splitting.

C. Godemann, M. Kessler, D. Hollmann, A. Spannenberg, T. Beweries, 16. Norddeutsche Doktorandenkolloquium, 19.-20. September 2013, Bremen, Deutschland.

Bridged titanocene complexes for the investigation of elementary steps of overall water splitting.

---

C. Godemann, D. Hollmann, K. Grabow, A. Spannenberg, T. Beweries, 16. Frühjahrssymposium, 26.-29. März 2014, Jena, Deutschland

Investigation of elementary steps of overall water splitting at bridged titanocene complexes.

C. Godemann, D. Hollmann, K. Grabow, A. Spannenberg, T. Beweries, Symposium: „Sustainable Hydrogen and Fuels - Status and Perspectives“, 14.-16. Mai 2014, Rostock, Deutschland

Bridged titanocene triflate complexes for the investigation of fundamental steps of overall water splitting.

C. Godemann, A. Spannenberg, D. Hollmann, K. Grabow, T. Beweries, 17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, 11.-12. September 2014, Rostock, Deutschland.

Bridged titanocene triflate complexes for the investigation of fundamental steps of overall water splitting.

C. Godemann, A. Spannenberg, D. Hollmann, K. Grabow, T. Beweries, Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS), 16.-17. Oktober 2014, Göttingen, Deutschland.

Bridged titanocene triflate complexes for the investigation of fundamental steps of overall water splitting.

C. Godemann, A. Spannenberg, D. Hollmann, K. Grabow, T. Beweries, 17. Frühjahrssymposium, 25.-28. März 2015, Münster, Deutschland.

*ansa*-Titanocene complexes for the investigation of fundamental steps of overall water splitting.

C. Godemann, L. Dura, A. Spannenberg, D. Hollmann, T. Beweries, 3<sup>rd</sup> EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, 28. Juni - 1. Juli 2015, Breslau, Polen.

## Kristallographische Daten

	<b>10b</b>	<b>20b</b>	<b>20d</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>1.5</sub> Si <sub>2</sub> Ti	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> NOTi
Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	358.70	535.74	411.42
Farbe	farblos	rot	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8.7790(2) 15.3039(4) 16.4355(4)	11.4298(3) 14.4101(4) 19.2595(4)	17.3683(4) 9.0494(2) 13.6286(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90.00 93.678(1) 90.00	90.00 90.730(1) 90.00	90.00 90.00 90.00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2203.61(9)	3171.87(14)	2142.04(8)
Formeleinheiten Z	4	4	4
Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.081	1.122	1.276
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.163	0.367	0.415
Gemessene Reflexe	46817	66746	37360
Symmetrieunabh. Reflexe	5318	6223	4917
Beobachtete Reflexe	4636	5278	4762
Anzahl der Parameter	229	344	261
GOF [ $F$ ] <sup>2</sup>	1.060	1.121	1.049
R <sub>1</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0336	0.0524	0.0244
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0967	0.1819	0.0652

	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>39</sub> F <sub>3</sub> O <sub>5</sub> SSi <sub>2</sub> Ti	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> O <sub>1.2</sub> Si <sub>2</sub> Ti
Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	570.66	702.73	424.9
Farbe	orange	braun	grün
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1̄	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	12.3619(8) 14.2625(10) 15.1193(10)	10.5819(2) 11.7425(2) 14.7312(3)	14.9764(6) 9.7654 15.7503
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90.00 90.00 90.00	94.460(1) 107.012(1) 115.382(1)	90 109.478(2) 90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2665.7(3)	1537.06(5)	2309.54(16)
Formeleinheiten Z	4	2	4
Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.422	1.518	1.222
Temperatur [K]	150(2)	170(2)	150(2)
$\mu$ (Mo-Kα) [mm <sup>-1</sup> ]	0.538	0.566	0.71073
Gemessene Reflexe	48752	48620	21484
Symmetrieunabh. Reflexe	6422	7062	2529
Beobachtete Reflexe	6090	6639	2416
Anzahl der Parameter	324	382	146
GOF [ <i>F</i> ] <sup>2</sup>	1.072	1.070	1.084
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0259	0.0258	0.0368
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0686	0.0689	0.1000

	<b>32</b>	<b>35b</b>	<b>35a</b>
Summenformel	C <sub>70</sub> H <sub>90</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SSi <sub>2</sub> Ti	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SSiTi
Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1295.6	553.66	587.63
Farbe	gelb	grün	grün
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1̄
Gitterkonstanten			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	10.0526(16) 11.8019(18) 14.793(2)	12.7082(2) 13.9806(2) 14.9119(2)	8.9431(2) 12.3682(3) 13.8860(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	74.190(3) 89.420(3) 75.231(3)	90.00 90.00 90.00	66.795(1) 85.501(1) 86.367(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1629.6(4)	2649.37(7)	1406.44(6)
Formeleinheiten Z	1	4	2
Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.320	1.388	1.388
Temperatur [K]	150(2)	170(2)	150(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.376	0.536	0.469
Gemessene Reflexe	31473	32685	45127
Symmetrieunabh. Reflexe	7875	5772	6782
Beobachtete Reflexe	5813	5099	6191
Anzahl der Parameter	400	311	345
GOF [ <i>F</i> ] <sup>2</sup>	1.008	1.039	1.042
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0376	0.0414	0.0303
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0943	0.1167	0.0836

	<b>37a</b>	<b>39b</b>	<b>39d</b>
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SSiTi	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> F <sub>3</sub> O <sub>6</sub> SSi <sub>2</sub> Ti	C <sub>24,5</sub> H <sub>34</sub> F <sub>3</sub> O <sub>4</sub> STi
Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	530.95	661.79	529.48
Farbe	braun	grün	grün-blau
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	10.0958(3) 15.8656(5) 14.5544(5)	8.6717(2) 21.2892(6) 17.7844(5)	11.9821(3) 12.2274(3) 18.0043(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90.00 91.9841(8) 90.00	90.00 90.3040(10) 90.00	90.00 109.293(1) 90.00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2329.87(13)	3283.20(15)	2489.67(10)
Formeleinheiten Z	4	4	4
Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.514	1.339	1.413
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
$\mu$ (Mo-Kα) [mm <sup>-1</sup> ]	0.668	0.451	0.479
Gemessene Reflexe	34539	71808	49104
Symmetrieunabh. Reflexe	5616	7937	6302
Beobachtete Reflexe	5121	6874	5332
Anzahl der Parameter	290	385	323
GOF [ <i>F</i> ] <sup>2</sup>	1.042	1.041	1.033
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0300	0.0320	0.0388
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0851	0.0826	0.1048

	<b>44b</b>	<b>44d</b>	<b>47</b>
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>43</sub> F <sub>3</sub> O <sub>7</sub> SSi <sub>2</sub> Ti	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> F <sub>3</sub> O <sub>5</sub> STi	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S
Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	624.71	500.42	307.33
Farbe	rot	gelb	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>P</i> 1̄
Gitterkonstanten			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	10.1464(4) 10.2342(4) 14.6704(6)	16.1342(4) 9.0268(2) 16.2101(4)	8.2824(2) 8.7656(2) 10.5703(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	100.850(1) 93.180(1) 94.686(1)	90.00 107.610(1) 90.00	79.5417(7) 76.5159(7) 75.5022(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1487.23(10)	2250.21(9)	716.28(3)
Formeleinheiten Z	2	4	2
Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.395	1.477	1.425
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.496	0.528	0.269
Gemessene Reflexe	22841	33867	22933
Symmetrieunabh. Reflexe	7190	5437	3452
Beobachtete Reflexe	5838	4930	3039
Anzahl der Parameter	371	300	184
GOF [ <i>F</i> ] <sup>2</sup>	1.018	1.030	1.051
R <sub>1</sub> (I > 2 $\sigma$ (I))	0.0329	0.0272	0.0335
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0844	0.0741	0.0942

## Verbindungen in dieser Arbeit

