

Synthese, Untersuchung und Polymerisation neuartiger Sandwichkomplexe



Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades**

vorgelegt von

Klaus Dück
aus Weismain

Würzburg 2015

Synthese, Untersuchung und Polymerisation neuartiger Sandwichkomplexe

**Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades**

vorgelegt von

Klaus Dück
aus Weismain

Würzburg 2015

Eingereicht am: 06.03.2015

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
 2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
- der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
 2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
 3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel
- des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 04.05.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für Kerstin und Emilia

und

meine Familie

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2011 bis März 2015 unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig am Lehrstuhl für anorganische Chemie II des Instituts für anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Synthese und Charakterisierung neuartiger Sandwich- und Halbsandwichkomplexe**

Valerie Paprocki

Bachelorarbeit 2012, Universität Würzburg.

- **Synthese und Reaktivität von gespannten *ansa*-Sandwichkomplexen des Bis(benzol)-Titan**

Johannes Krebs

Bachelorarbeit 2014, Universität Würzburg.

- **A Paramagnetic Heterobimetallic Polymer: Synthesis, Reactivity, and Ring-Opening Polymerization of Tin-Bridged Homo- and Heteroleptic Vanadoarenophanes**

Holger Braunschweig, Alexander Damme, Serhiy Demeshko, Klaus Dück, Thomas Kramer, Ivo Krummenacher, Franc Meyer, Krzysztof Radacki, Sascha Stellwag-Konertz, George R. Whittell

J. Am. Chem Soc. **2015**, *137*, 1492–1500.

Danksagungen

Nach fast vier Jahren gibt es natürlich unzählige Personen, denen ich an dieser Stelle danken will.

Zu Beginn möchte ich natürlich meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig ein herzliches Dankeschön zukommen lassen. Die nahezu perfekten Bedingungen der Doktorarbeit in deinem Arbeitskreis und dein unendlich scheinendes Portfolio an Ideen haben diese Arbeit überhaupt erst möglich gemacht. Obwohl schon sehr viel über das Thema „Sandwichkomplexe“ geforscht wurde, ist es uns gelungen, Lücken zu schließen und auch neue Forschungsgebiete aufzutun. Danke für knapp vier Jahre Unterstützung und freies Forschen.

Meinen Praktikanten (Christoph Schneider, Charlotte Brückner und Carl Schiller) sowie Bachelorstudenten (Valerie Paprocki, Johannes Krebs) gilt ebenfalls ein großer Dank. Alle haben mir geholfen diese Ergebnisse zu erhalten und ich hoffe, dass ich euch allen den Spaß an der anorganischen Chemie nicht zu sehr verdorben habe.

Eines der größten Dankesworte gebührt Dr. Ivo Krummenacher. Du hast mir geholfen meine Publikationen zusammenzustellen, CV- und ESR-Messungen durchgeführt und warst immer offen für super Partys – danke dir Ivo für so viel Hilfe und Unterstützung.

Bei Dr. Thomas Kupfer und Dr. Florian Hupp möchte ich mich für die fruchtbaren Diskussionen über Sandwichkomplexe und auch die Korrektur meiner Doktorarbeit bedanken.

Weiterhin möchte ich mich auch bei meinen Laborkollegen Dr. Jürgen Bauer und Christoph Schneider für die stets ruhige, freundliche und ordentliche Atmosphäre in unserem Labor bedanken, was die Grundlage für erfolgreiche Forschungen bildet.

Auch meinem „Mentor“ im Arbeitskreis, Dr. Marco Fuß, möchte ich auf diesem Wege Danke sagen, da er mir die Grundlagen der Sandwichchemie so anschaulich und hoch interessant vermittelt hat.

Für die DFT-Rechnungen möchte ich mich recht herzlich bei Dr. Mehmet Ali Celik bedanken und auch meinen anderen Kooperationspartnern Prof. Dr. Franc Meyer, Dr. Serhiy Demeshko (SQUID-Messungen) und Dr. George Whittel (GPC- und DLS-Messungen) sei auf diesem Wege gedankt.

Allen Menschen im Hintergrund dieser Arbeiten gebührt ein besonderer Dank. Ob die Messknechte für die Röntgenstrukturanalysen (Dr. Krzyztof Radacki, Dr. Alexander Damme, Dr. Christian Hörl, Dr. Florian Hupp, Thomas Kramer, Christoph Schneider), die analytischen Abteilungen wie CHN-Analyse (Sabine Timmroth und Liselotte Michels) oder NMR-Analyse (Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer), oder Laboranten (Kai Hammond, Sascha Stellwag-Konertz, Chrissi Werner) – alle haben einen mehr oder minder großen Teil zu den Forschungen beigetragen. Auch den technischen Abteilungen (Alfred Schertzer, Berthold Fertig, Wolfgang Obert, Alois Ruf, Manfred Reinhardt) und dem Sekretariat (Birgit Vogel-Zepke, Sabine Timmroth) gebührt ein herzliches Dankeschön.

Meinem Mentor des GDCh-Mentoring-Programmes „CheMento“, Dr. Fabian Seeler, sei ebenfalls an dieser Stelle für die exzellente Vorbereitung auf die kommenden Aufgaben und die Entscheidungsfindung bei meinem künftigen Werdegang gedankt.

Es gibt ebenfalls genügend Leute, die zwar keinen direkten Einfluss auf diese Arbeiten hatten, jedoch trotzdem unterstützende Funktionen ausübten. Hier ist natürlich der McFitti-Pumpertreff zu nennen, der so manche Mittagspause zu einer anstrengenden, aber auch definitiv spaßigen Veranstaltung machte. Danke Bernd, Jan, Kai und Resi.

Der Klettergruppe „Braunschweig“ möchte ich auch ein ganz herzliches Dankeschön aussprechen: Christian und Lisa – ich werde die gegenseitigen Partnerchecks an euch vermissen (...und auch die Kletterkünste von Jan).

Auch der Festival-Crew sei ganz herzlich gedankt für schöne musikreiche und –arme Stunden auf den Festivalgeländen und -zeltplätzen dieser Nation. Danke euch Ö, Sabine, Eva, Tom, Lisa, Peter, Christina, Brandy, Flo, Silvia und Resi.

Dann meinen ehemaligen Kommilitonen (Alex, Frank, Johannes, Jost, Matthias, Martin, Steffen), die durch wöchentliche Bier-, Wein- oder Senfproben die laborfreie Zeit bereichert haben. Ich hoffe, dass wir noch lange Zeit zu den Weihnachtsmärkten in ganz Deutschland (...oder vielleicht auch endlich mal Prag!!!) reisen werden.

Auch meinen Schulkollegen aus der Heimat sei gedankt für zahlreiche Kart-, Keller- oder Grillfeiern. Danke Michi, Rosi, Vonni, Biggi, Ohne, Franzi, Kohlisa, Birgit.

Wie kann man den Menschen danken, die immer für mich da sind und auf die ich immer zählen kann? Eigentlich ist das gar nicht möglich...aber ich versuche es trotzdem: einen ganz herzlichen Dank, dass ihr mir mein Studium ermöglicht habt und mir immer eine Stütze in jeder Situation wart, obwohl ich mich in der letzten Zeit so rar gemacht habe. Ohne euch wäre ich nicht so weit gekommen wie ich jetzt bin – Vergelt's Gott Arnold und Gerlinde, Markus und Nadja und Felix, Matthias und Barbara und Juliane!

Mein Rückhalt, meine Zuflucht, meine Unterstützung – ohne euch beide wäre das hier wohl nichts geworden...liebe Kerstin und liebe Emilia, ich bin froh euch gefunden zu haben und werde immer daran denken, wie ihr beiden mich während der schreib- und lernintensiven Zeit unterstützt und mir Ablenkung verschafft habt. Ich liebe euch und freue mich darauf, bald offiziell dein Mann und dein Papa zu sein.

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung	23
B Zielsetzung	36
C Hauptteil	38
1 Untersuchungen von gespannten Manganoarenophanen	38
1.1 Optimierung der Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (37·pmdta)	42
1.2 Charakterisierung bereits bekannter <i>ansa</i> -Manganoarene	42
1.3 Synthese neuartiger siliziumverbrückter Manganoarenothane	43
1.4 Verhalten gespannter Manganoarenothane bei ROP-Reaktionen	45
2 Untersuchung der Komplexe $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (76)	50
2.1 Synthese und Reaktivität von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75)	53
2.1.1 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75)	53
2.1.2 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) mit Lewisbasen	55
2.1.3 Dilithiierung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75)	57
2.1.4 <i>ansa</i> -Komplexe der Verbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75)	58
2.2 <i>ansa</i> -Komplexe des Systems $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (76)	73
3 Polymerisation von zinnverbrückten Vanadoarenophanen	77
3.1 Reaktivität von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (105) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (106) gegenüber $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	80
3.2 Studien zur ringöffnenden Polymerisation von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (105) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (106)	82
3.3 Elektrochemische und magnetische Untersuchungen der Monomere und Polymere	87
4 Untersuchung des Systems $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (M = Sc, Y)	97
4.1 Synthese ringsubstituierter Verbindungen des Systems $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (113)	99
4.2 Synthese von $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (114)	104
5 Vorarbeiten zur Synthese von heteroleptischen Sandwichkomplexen der Lanthanoide	107
5.1 Synthese und Reaktivität von $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]\cdot(\text{thf})_3$ (126)	108
5.2 Synthese eines Ytterbiumclusters	110
6 Synthese von Actinoidarenophanen	112
6.1 Synthese eines cyclooctatetraenylhaltigen Ligandensystems	113

6.2 Synthese von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (137) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (138)	115
D Zusammenfassung	123
E Summary	130
F Experimentalteil	137
1 Allgemein	137
2 Ausgangsverbindungen	139
3 Untersuchungen von gespannten Manganoarenophanen	140
4 Untersuchung der Komplexe $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (76)	144
4.1 Synthese und Reaktivität von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75)	144
4.2 <i>ansa</i> -Komplexe des Systems $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (76)	150
5 Polymerisation von zinnverbrückten Vanadoarenophanen	152
6 Untersuchung des Systems $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (M = Sc, Y)	155
6.1 Synthese ringsubstituierter Verbindungen des Systems $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (113)	155
6.2 Synthese von $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (114)	157
7 Vorarbeiten zur Synthese von heteroleptischen Sandwichkomplexen der Lanthanoide	158
8 Synthese von Actinoidarenophanen	159
G Anhang	161
1 Anhang zu den DFT-Rechnungen	161
1.1 $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75)	161
1.2 $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (137) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (138)	165
2 Anhang zur Kristallstrukturanalyse	172
H Literaturverzeichnis	181

Abkürzungsverzeichnis

Äqu. = Äquivalent(e)

Ar = Aryl-

Ar^F = C₆H₃(CF₃)₂, 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-

ber. = berechnet

bs = broad signal/ breites Signal

Bu = C₄H₉, Butyl-

bzw. = beziehungsweise

ca. = circa

CCDC = Cambridge Crystallographic Data Centre

Ch₇ = C₇H₇, Cycloheptatrienyl-

COSMO = COnductor-like Screening MOdel

COT = C₈H₈, Cyclooctatetraen

Cp = (η^5 -C₅H₅); Cyclopentadienyl-

Cp* = (η^5 -C₅Me₅), Pentamethylcyclopentadienyl-

δ = chemische Verschiebung (NMR) *oder* Centroid–Metall–Centroid-Winkel

d = Dublett (NMR) *oder* Tag

DCM = CH₂Cl₂, Dichlormethan

DEE = C₄H₁₀O, Diethylether

DFT = Dichtefunktionaltheorie

d. h. = das heisst

dme = C₄H₁₀O₂, 1,2-Dimethoxyethan

E = Hauptgruppenelement

Et = C₂H₅, Ethyl-

exp. = experimentell

Fc = Fe(η^5 -C₅H₅)₂; Ferrocenyl

gef. = gefunden

GOF = Goodness of Fit

h = hour/ Stunde

HMBC = Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital

HSQC = Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy

HV = Hochvakuum

i = *iso*-

IDiP = *N,N'*-Diisopropylimidazol-2-yliden

IDiPP = *N,N'*-2,6-Di(isopropyl)phenylimidazol-2-yliden

IMe = *N,N'*-Dimethylimidazol-2-yliden

J = Kopplungskonstante (NMR)

λ = Wellenlänge

L = Ligand

LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

m = Multiplett (NMR)

M = Metall

max. = maximal

Me = CH₃, Methyl-

Mes = C₆H₂Me₃ oder C₆H₃Me₃, Mesityl-

min = Minute *oder* minimal

Me₂Ntsi = C(SiMe₃)₂(SiMe₂NMe₂)

MVCK = Metallverdampfungscokondensation

NHC = N-Heterocyclisches Carben

NMR = Nuklear Magnetic Resonance /Kernmagnetische Resonanz

OTf = CF₃SO₃, Triflat-

Ph/Bz = C₆H₆ oder C₆H₅, Phenyl-

pmdta = *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylentriamin

ppm = parts per million w = Woche

Pr = C₃H₇, Propyl-

R, R' = beliebiger Substituent (sofern nicht anders angegeben)

RT = Raumtemperatur

s = Singulett (NMR)

sec = second/ Sekunde

sh = Schulter

t = *tert*-

TD-DFT = time dependent density functional theory/ zeitaufgelöste Dichtefunktionaltheorie

thf = C₄H₈O, Tetrahydrofuran

tmeda = *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin

trans = auf der entgegengesetzten Seite liegend

UHV = Ultrahochvakuum

UV = Ultraviolett

vgl. = vergleiche

vs. = gegen

X =Halogenid (sofern nicht anders angegeben)

A Einleitung

Während der letzten 60 Jahre erfuhr die anorganische Chemie einen extremen Aufschwung und Fortschritt bei der Synthese und Anwendung verschiedenartiger metallhaltiger Komplexe. So rückten vor allem Übergangsmetallkomplexe mit organischen Liganden in den Mittelpunkt der Untersuchungen vieler Forschungsgruppen. Dabei kristallisierten sich insbesondere Komplexe mit zwei aromatischen Ringen in der Ligandensphäre des Metalls, die sogenannten Sandwichkomplexe, als bemerkenswerte und vielseitige Verbindungen heraus.

Die erste Verbindung dieses Typs wurde von zwei Gruppen unabhängig voneinander bei der Untersuchung eines eisenorganischen Komplexes zu Beginn der 1950er Jahre postuliert.^[1-2] Obwohl diese Substanz zuerst nur ein Zufallsprodukt im Rahmen der Synthese von organischen Verbindungen mit Cyclopentadien in Anwesenheit eines Eisenkatalysators war, entwickelte sich noch im gleichen Jahr ein neues Teilgebiet der anorganischen Chemie um solche Verbindungen.^[1-2] Die bis dato bekannten Bindungsmodifikationen ionischer und kovalenter Zweizentrenbindungen waren nicht mit den Eigenschaften des Komplexes in Einklang zu bringen, sodass verschiedene Strukturen vorgeschlagen wurden.^[3-4] Letztendlich konnten E. O. Fischer, sowie G. Wilkinson und R. B. Woodward die „Doppelkegel-“ oder auch „Sandwich-Struktur“ des Ferrocens $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**1**), aufgrund dessen benzolähnlicher Reaktivität von „benzene“ abgeleitet, mittels Reaktivitätsstudien, Röntgenbeugung, magnetischer Messungen und IR-Spektroskopie nachweisen.^[5-8]

Die endgültige Aufklärung der Elektronenstruktur und der Bindungsverhältnisse im Bis(cyclopentadienyl)eisen wurde in den folgenden Jahren Gegenstand der Forschungsaktivitäten verschiedener Gruppen.^[9-14] Diese Untersuchungen basieren vorwiegend auf der Annahme einer D_{5d} -Symmetrie des Ferrocens aufgrund der gestaffelten Anordnung der beiden Ringe zueinander.^[15] Die beiden Cp-Ringe (Cp = Cyclopentadienyl-, C_5H_5) besitzen zwei Molekülorbitale (MO) mit a_1 -Symmetrie (0 Knotenebenen) und jeweils vier MO mit e_1 - (1 Knotenebene) und e_2 -Symmetrie (2 Knotenebenen). Diese können mit den MO des Metalls σ - (Cp \rightarrow Fe: $a_{1g}\rightarrow s/d_{z^2}$; Fe \rightarrow Cp: $p_z\rightarrow a_{2u}$) und π -Bindungen (Cp \rightarrow Fe: $e_{1g}\rightarrow d_{yz}/d_{xz}$; Fe \rightarrow Cp: $p_x/p_y\rightarrow e_{1u}$), sowie δ -Wechselwirkungen (Cp \leftrightarrow Fe: $e_{2g}\leftrightarrow d_{xy}/d_{x^2-y^2}$) ausbilden. Durch Linearkombination der Molekülorbitale (LCAO, linear combination of molecular orbitals) ergibt sich das MO-Schema der Sandwichkomplexe mit zwei Cyclopentadienylringen in der Ligandensphäre (Abbildung 1, links).

nahezu nichtbindende Rolle spielt die σ -Überlappung, da die Ligandenorbitale hierzu nur wenig Beitrag leisten und diese somit hauptsächlich Metallcharakter besitzt.

Jedoch ist auch eine gruppentheoretisch abweichende Aufspaltung der MO bekannt, da man bei tiefen Temperaturen auch von einer ekliptischen Anordnung und somit einer D_{5h} -Symmetrie des Komplexes ausgehen kann. Dies hat eine Änderung der Lage der Grenzmolekülorbitale (frontier molecular orbitals, FMO) zur Folge (Abbildung 1, rechts).^[16] Vergleichbar zur D_{5d} -Symmetrie bilden sich Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen der Ringe mit a -Symmetrie und dem s- bzw. p_z -Orbital des Metalls aus. Den stärksten Beitrag zur Bindung liefern jedoch die e_1'' -Orbitale durch die optimale Überlappung zwischen den Ringorbitalen und den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Metalls. Die e_1' -Kombination der MO bedingt hingegen eine weniger effektive Überlappung zwischen dem p_x - bzw. p_y -Orbital des Zentralmetalls und den e_1'' - π -Orbitalen der Ringe. Es wird weiterhin angenommen, dass das a_1' -Orbital aufgrund der schlechten Überlappung des d_{z^2} -Orbitals des Metalls mit den π -Ringorbitalen hauptsächlich Metallcharakter aufweist und somit nicht-bindende Eigenschaften besitzt. Die beiden energetisch hoch liegenden Orbitale in der xy -Ebene (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) besitzen zwar die Fähigkeit, eine Rückbindung zu den unbesetzten e_2' -Orbitalen der Ringe auszubilden, jedoch ist diese sehr schwach, wodurch die e_2' -MO des Sandwichkomplexes ebenfalls hauptsächlich Metallcharakter aufweisen.

Welche Konformation im Einzelfall eingenommen wird, obliegt den herrschenden Gitterkräften sowie den Abstoßungseffekten eingeführter Substituenten, wobei sich die zentralen Merkmale der Bindungsbeschreibung in der Praxis nur unwesentlich voneinander unterscheiden.^[17] Eine Besetzung der Molekülorbitale erfolgt beim Ferrocen mit 18 Elektronen, sodass im Falle der D_{5d} -Symmetrie das a_{1g} -MO als HOMO (highest occupied molecular orbital) und die beiden entarteten e_{1g}^* als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) fungieren. Bei der Betrachtung des Ferrocens unter Annahme einer D_{5h} -Symmetrie bilden die entarteten e_2' -Orbitale die HOMO und die entarteten $e_{1'}^*$ -Orbitale die LUMO.

Diese MO-Behandlungen sind für alle Metallkomplexe mit zwei parallel angeordneten, aromatischen Cyclopentadienylringen in der Ligandensphäre, den sogenannten Metallocenen, gültig (Struktur I, Abbildung 2). Jedoch sind auch Metallocene mit abgewinkelten Ringen bekannt. Diese weisen entweder zusätzliche Liganden am Metall auf (Struktur II, Abbildung 2), wie zum Beispiel das Titanocendichlorid oder Molybdänocendihydrid, oder besitzen ein freies Elektronenpaar am Zentralmetall (Struktur III, Abbildung 2), wie beispielsweise die Metallocene der Gruppe 14 (Ge, Sn, Pb).^[18-21] Weiterhin kommen auch Dimerstrukturen

(Struktur IV, Abbildung 2) wie bei Niobocen ($[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_2$) oder Kettenstrukturen (Struktur V, Abbildung 2) wie bei Mangnocen vor.^[22–23]

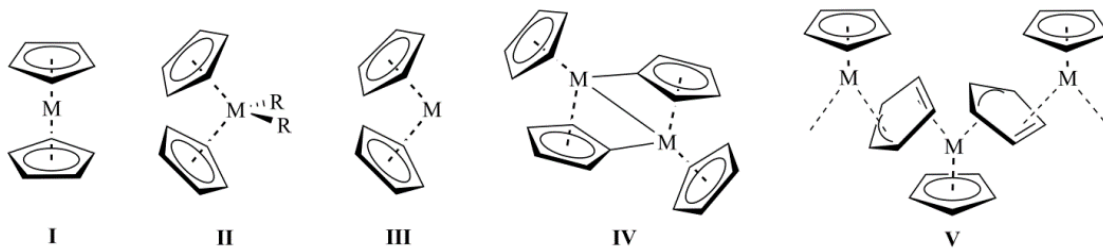
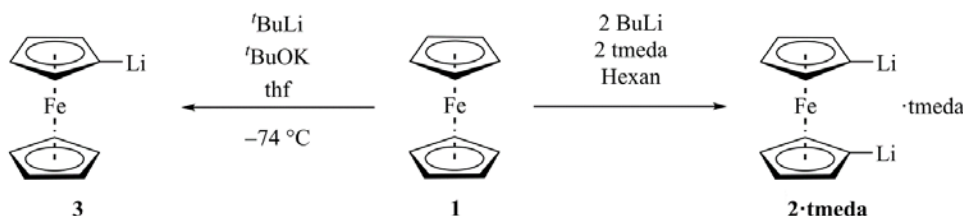


Abbildung 2. Übersicht bekannter Strukturen von Metallocenen.

Aufgrund der hohen Redoxstabilität und der negativen Partialladung am Ring besitzen viele dieser Metallocene nucleophilen Charakter und können so zum Beispiel Friedel-Crafts-Acylierungen, Mannich-Reaktionen, Dibromierungen oder Aminierungen an den Ringen eingehen.^[24–27] Die weitaus wichtigste Reaktion der Metallocene ist jedoch die selektive Metallierung der Ringe mittels Lithiumorganyle (Schema 1), wodurch an den Ringen leicht eine große Bandbreite von anorganischen oder organischen Resten als Substituenten eingeführt werden kann.^[28–29]

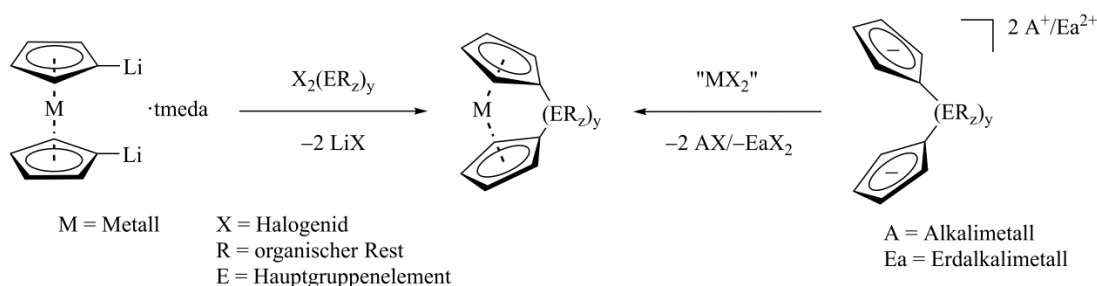


Schema 1. Selektive Mono- und Dilithiierung von Ferrocen.

Die selektive Synthese des einfach metallierten Ferrocens gelingt bisher nur bei tiefen Temperaturen und das Produkt muss *in situ* direkt umgesetzt werden. Dagegen führt die Darstellung der zweifach lithiierten Spezies aufgrund der Stabilisierung durch Aminbasen, wie zum Beispiel tmeda (*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin) oder pmdta (*N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylentriamin), zu einem isolierbaren Feststoff.^[30] Jedoch ist es schwer, den Gehalt an Aminbase im Produkt genau vorauszusagen, weshalb sich die Durchführung stöchiometrischer Folgereaktionen schwierig gestaltet. Für gewöhnlich bewegt sich das Verhältnis von doppelt lithiiertem Salz zur Aminbase zwischen 2:3 und 1:2.^[31–32] Trotz dieser Ungenauigkeit und der Verfügbarkeit alternativer Metallierungen mit Metallen wie Kupfer oder Quecksilber, wird die Lithiierung der Ringe weiterhin aufgrund der hohen Selektivität,

den hohen Ausbeuten und der guten Handhabbarkeit als Standardmethode zur Derivatisierung von Ferrocen eingesetzt.^[33–34]

Die Isolierung dieser doppelt lithiierten Spezies gilt als entscheidender Schritt zur Synthese von verbrückten Sandwichkomplexen, den sogenannten *ansa*-Metalloenen (griech.: *ansa* = Henkel) bzw. Metalloenophanen. Diese weisen eine direkte Verbrückung zwischen den beiden Ringen auf, die durch Salzmetathese des dilithiierten Metalloens und einer entsprechenden Dihalogenverbindung in das Molekül eingeführt werden kann (Schema 2).^[35]



Schema 2. Schematische Darstellung der Synthese von *ansa*-Metalloenen mittels Salzmetathesereaktion der dilithiierten Spezies und einer Dihalogenverbindung (linker Reaktionspfad) oder „flytrap“-Reaktion (rechter Reaktionspfad).

Alternativen zu diesem Ansatz bilden das Einfangen des Metallhalogenids mit dem bereits vorgeformten Liganden, die sogenannte „flytrap“-Reaktion (Schema 2), Ringschlussreaktionen mit Ferrocenderivaten oder Kupplungsreaktionen ringsubstituierter Ferrocene.^[36–38] Jedoch eignen sich diese Methoden meist nur zur Einführung von Brücken mit mehreren Atomen und die Synthese von gespannten, einfach-verbrückten *ansa*-Komplexen erfolgt in der Regel über den Weg der Salzmetathesereaktion.^[31]

Im Laufe der Jahre wurden so verschiedene Brückenatome in die Metalloene inseriert. Neben Brücken mit drei und zwei Atomen gibt es eine hohe Anzahl an einfach verbrückten Ferrocenophanen. Die Spanne reicht von Übergangsmetallen der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf) und 10 (Ni, Pt) über Actinoide (U) bis hin zu Hauptgruppenelementen der Gruppen 13 (B, Al, Ga, In), 14 (Si, Ge, Sn), 15 (P, As) und 16 (S, Se).^[32–54] Weiterhin sind auch Metalloenophane mit anderen Zentralmetallatomen der Gruppe 4 (Zr), 5 (Nb), 6 (Cr, Mo, W), 7 (Re), 8 (Ru, Os), 9 (Co) oder 10 (Ni) bekannt.^[55–66]

Durch die Verbrückung der Ringe verändern sich die Eigenschaften und Reaktivitäten der Sandwichkomplexe deutlich. Die Liganden werden aus der idealen parallelen Anordnung gelenkt, sodass eine Symmetrierniedrigung zu C_{2v} resultiert, was die Lage der Molekülorbitale stark beeinflusst. Je nach Stärke der Auslenkung werden die Orbitale mehr

oder minder stark beeinflusst. Da insbesondere die FMO für die Eigenschaften und Reaktivität der *ansa*-Komplexe verantwortlich sind, werden in dieser Arbeit nur diese berücksichtigt. Die Betrachtung der MO-Schemata der Metallocenophane zeigt, dass die Orbitale mit z-Komponente eine energetische Absenkung erfahren (Abbildung 3).

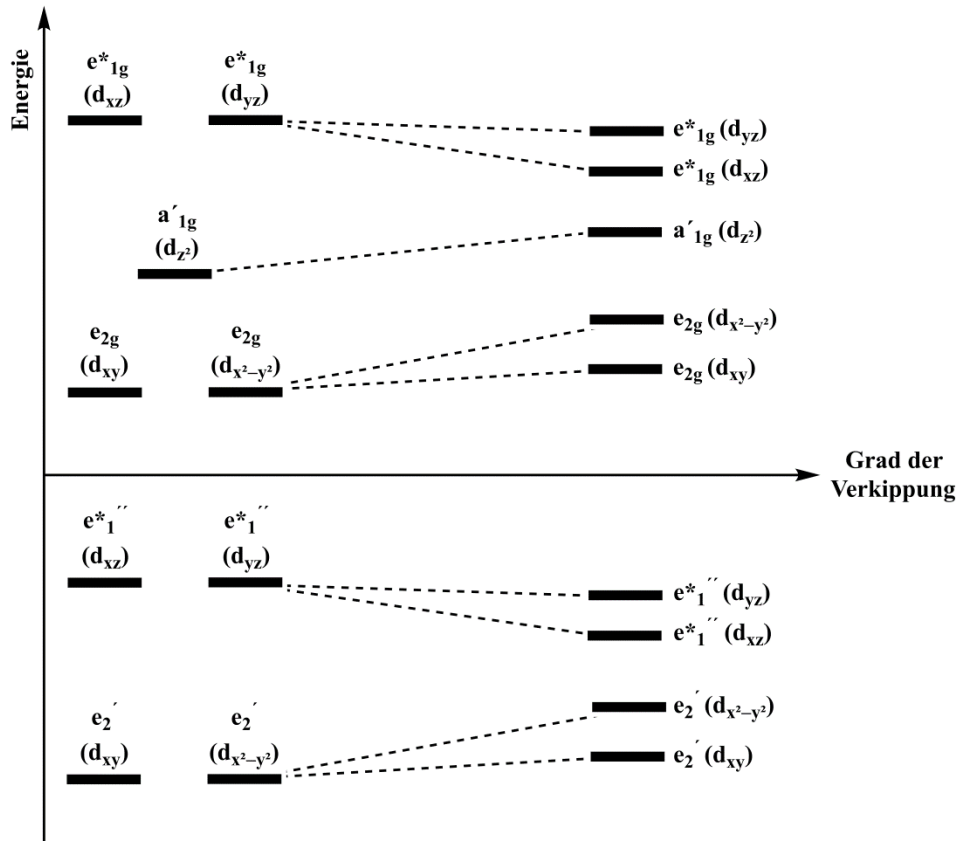


Abbildung 3. Auswirkungen der Verbrückung von Metallocenen auf die Lage der FMO (in Klammern: beteiligtes Metallorbital) unter Berücksichtigung einer D_{5d} - (oben) oder D_{5h} -Symmetrie (unten).

Die entsprechenden Orbitale mit Beteiligung auf der y-Achse werden energetisch schwach und die Orbitale, die in Richtung der Brücke (hier: x-Achse) zeigen, werden energetisch deutlich angehoben. So erfahren die entarteten e_{2g} -Orbitale unter Annahme einer D_{5d} -Symmetrie (Abbildung 3, oben) nun eine Aufspaltung. Das Orbital mit $d_{x^2-y^2}$ -Beteiligung wird energetisch deutlich stärker angehoben als das mit Beteiligung des d_{xy} -Metallorbitals. Ebenfalls eine deutliche Erhöhung der energetischen Lage erfährt das a_{1g} -Orbital. Im Gegensatz dazu sind die e_{1g} -Orbitale nun energetisch tiefer liegend. Für das in y-Richtung (d_{yz}) zeigende Orbital erfolgt eine stärkere Absenkung als für das mit einer Komponente in x-Richtung (d_{xz}), wodurch auch hier die Entartung der Orbitale aufgehoben wird. Eine ähnliche Veränderung ergibt sich bei der Betrachtung unter der Annahme einer D_{5h} -Symmetrie (Abbildung 3, unten), wobei die e_2' -Orbitale energetisch leicht (d_{xy}) bzw. stark ($d_{x^2-y^2}$)

angehoben werden. Bei den e^*_1'' -Orbitalen führt die Abwinklung im Gegensatz dazu zu einer leichten (d_{xz}) bzw. starken (d_{yz}) energetischen Erniedrigung.^[16] Durch die Auslenkung der Ringe aus der parallelen Anordnung ergibt sich in beiden Fällen nun ein deutlich geringerer energetischer Unterschied zwischen dem HOMO und dem LUMO. Somit kann man eine Farbänderung der Verbindungen erwarten, die einer Rotverschiebung im UV-vis Spektrum entspricht.^[16]

Zur Beschreibung und Charakterisierung dieser *ansa*-Komplexe und insbesondere der Ringspannung in diesen Verbindungen, werden verschiedene Parameter genutzt (Abbildung 4). Die Auslenkung der beiden Ringe aus der coplanaren Anordnung beschreiben der Kippwinkel („*tilt-angle*“) α sowie der Deformationswinkel δ ($X_{Ring}-M-X_{Ring}$; X_{Ring} = Centroid des Ringes). Weiterhin dienen die Winkel β , welche die Auslenkung der $C_{ipso}-E$ Bindung aus der jeweiligen Ringebene beschreiben (C_{ipso} = Ansatzpunkt der Brücke am Ring), und der Winkel θ , welcher den $C_{ipso}-E-C_{ipso}$ Winkel darstellt, zur Beschreibung der Umgebung des Brückenelements E. Da bei der Einführung einer mehratomigen Brücke zusätzlich eine Verdrillung der Ringe zueinander auftreten kann, ist bei solchen Metallocenophanen zusätzlich der Torsionswinkel γ ($C_{ipso}-X_{Ring}-X'_{Ring}-C'_{ipso}$) von Bedeutung.^[31]

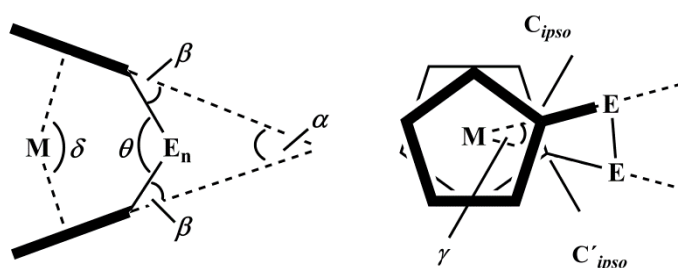
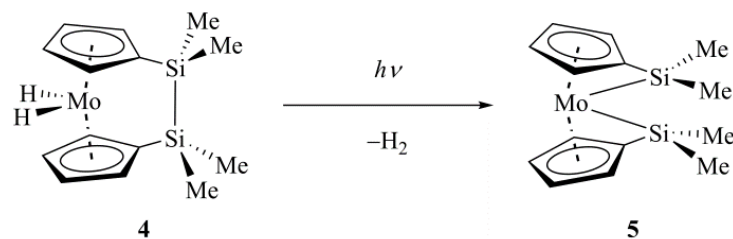


Abbildung 4. Wichtige Parameter zur Beschreibung von *ansa*-Sandwichkomplexen.

Solche Metallocenophane zeigen eine Vielzahl von neuartigen Reaktivitätsmustern. Zwei- oder mehrfach verbrückte *ansa*-Komplexe bieten sich so vor allem für Reaktionen an der Element–Element-Brücke an. Hier sind vor allem Diborierungsreaktionen an Mehrfachbindungssystemen sowie oxidative Additionen an Übergangsmetallkomplexen zu nennen. Aber auch Insertionen in die E–E-Bindung von beispielsweise Isocyaniden oder Chalkogenen sind bekannt.^[63–70]

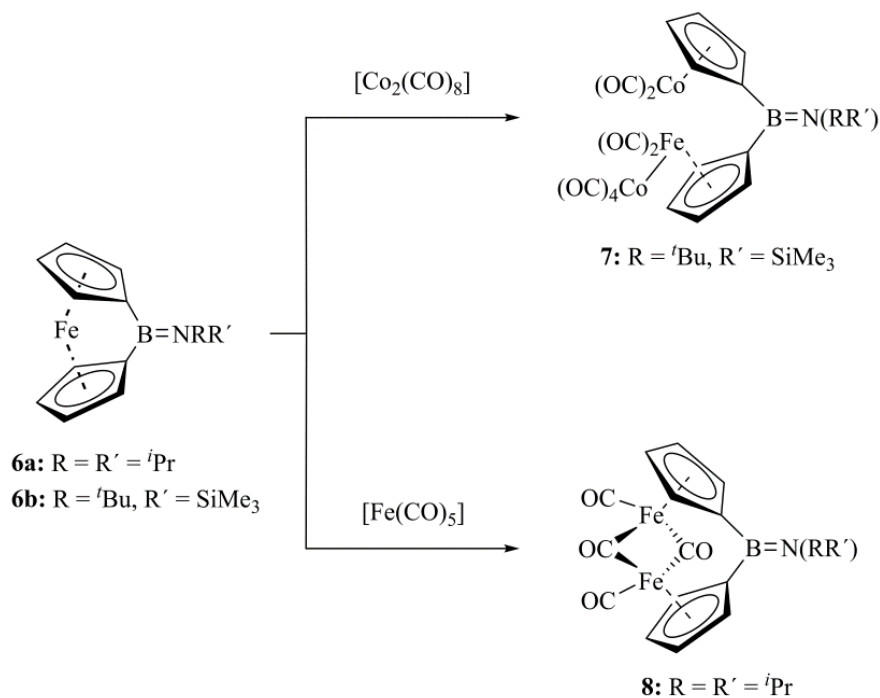
Weiterhin ist es möglich, eine ringöffnende Polymerisationsreaktion (ROP = ring opening polymerization) oder photolytisch-induzierte, intramolekulare Aktivierungen der Moleküle (Schema 3) durchzuführen.^[71–72] So ist beispielsweise der Bis(*ansa*)komplex **5** in der Lage,

eine Vielzahl von Reaktionen einzugehen, wie die Aktivierung von weißem Phosphor, Koordination von ungesättigten Molekülen oder Insertion eines Übergangsmetalls.^[73–76]



Schema 3. Intramolekulare Aktivierung der Si–Si-Bindung von **4** mittels Photolyse.

Die Einführung einer einfachen Brücke und die damit verbundene Verkippung der Ringe zueinander führt zu einer deutlich erhöhten Spannung im Molekül. Folglich stehen dem System verschiedene Wege offen, um der induzierten Spannung auszuweichen.

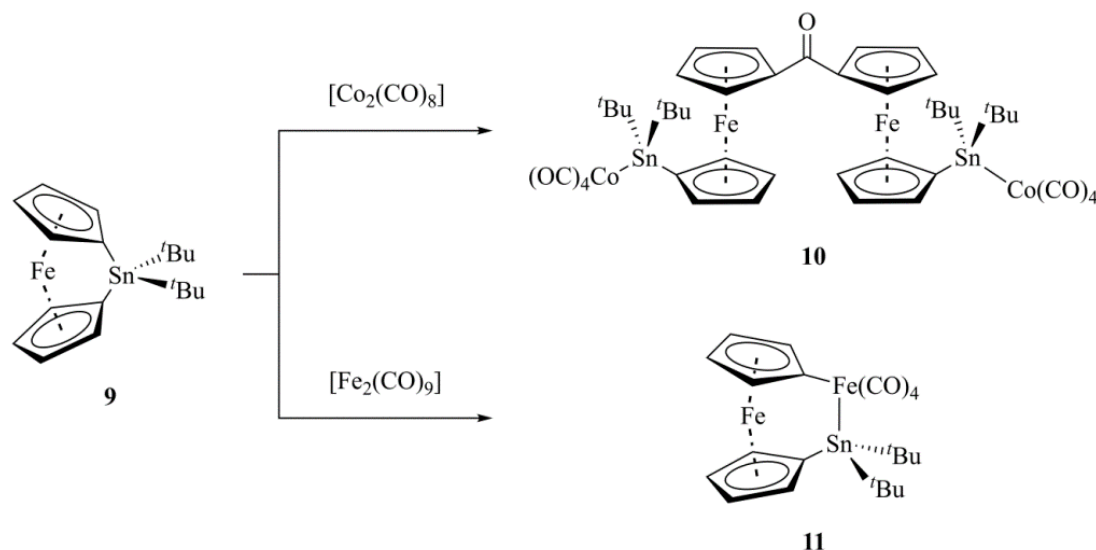


Schema 4. Umsetzung verschiedener [1]Boraferrocenophane mit Metallcarbonylen.

So weisen neben [1]Thiaferrocenophan insbesondere einfach borverbrückte *ansa*-Ferrocene $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BNRR}']$ (**6a:** $R=R'={}^i\text{Pr}$; **6b:** $R={}^t\text{Bu}, R'=\text{SiMe}_3$, **6c:** $R=R'=\text{SiMe}_3$) die größten bis heute bekannten Kippwinkel α im Molekül auf ([1]Thiaferrocenophan: 31.1° , **6a:** 31.4° , **6b:** 31.0° , **6c:** 32.4°).^[42, 53, 77] Diese starke Spannung führt dazu, dass sogar die Metall–Ligand-Bindung in den Molekülen anfällig für Insertionsreaktionen wird, sodass mehrkernige

Spezies gebildet werden können (Schema 4).^[42, 77] Analoge Reaktionen sind auch für einfach silizium-, zinn- und schwefelverbrückte Ferrocenophane bekannt.^[78–79]

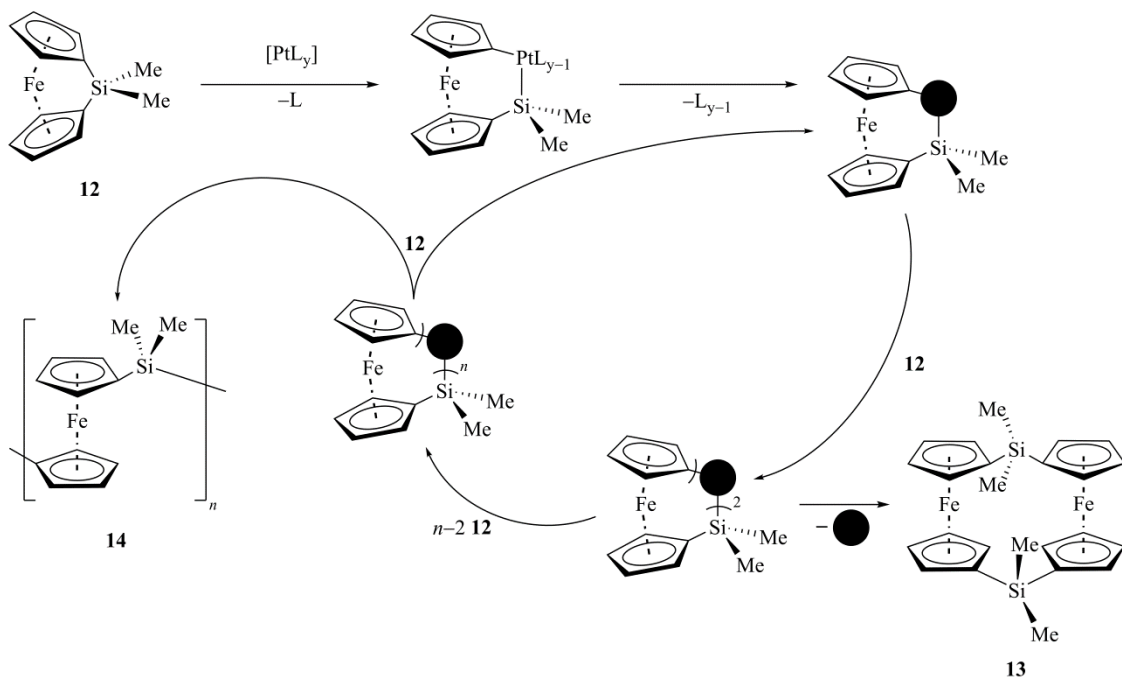
Jedoch ermöglicht die große Ringspannung nicht nur eine erhöhte Reaktivität der Metall–Ligand-Bindung, sondern auch der Ligand–Brückenelement-Bindung. So wird beim [1]Stannaferrocenophan **9** in Abhängigkeit vom verwendeten Übergangsmetallcarbonyl auch eine oxidative Addition in die C_{ipso} –Sn-Bindung beobachtet (Schema 5).^[79]



Schema 5. Umsetzung von Di-*tert*-butyl[1]stannaferrocenophan (**9**) mit unterschiedlichen Übergangsmetallcarbonylen.

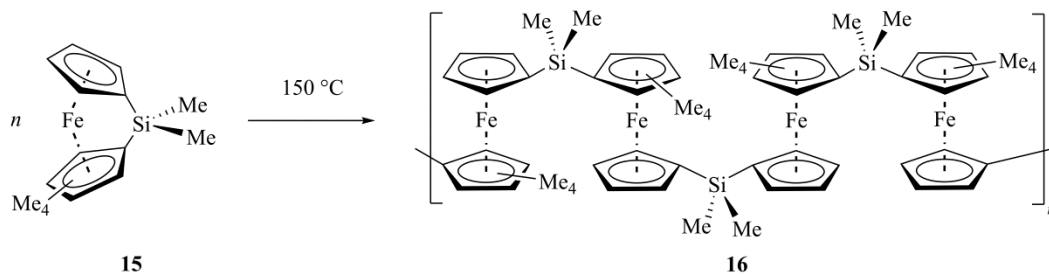
Doch nicht nur Übergangsmetallcarbonyle, sondern auch andere Übergangsmetallverbindungen sind in der Lage, eine oxidative Addition mit gespannten [1]Metallophenanen einzugehen. Hier stehen insbesondere Metalle der Gruppen 9 und 10 im Fokus der Forschung, welche neben der oxidativen Addition zusätzlich in der Lage sind, die ringöffnende Polymerisation (ROP) zu initiieren bzw. zu katalysieren.^[80–82] So etablierten sich verschiedene Platin-, Palladium- oder Rhodium-Komplexe als Katalysatoren zur Polymerisation von *ansa*-Metallophenanen unter milden Bedingungen.^[83] Obwohl anfänglich ein homogener Mechanismus der Polymerisation postuliert wurde, deuten neuere Studien darauf hin, dass es sich bei der übergangsmetallkatalysierten ROP vornehmlich um einen heterogenen Mechanismus an kolloidalem Metall handelt (Schema 6).^[84–85] Bei der Endgruppenanalyse der Polymere konnten keine Hinweise auf den Einbau des Präkatalysators, welcher durch die oxidative Addition des gespannten [1]Ferrocenophans an das Metallzentrum des Katalysators die Polymerisation initiiert, in das wachsende Polymer gefunden werden. Zusätzlich wurde durch Zugabe von Quecksilber, ein Inhibitor bei

heterogenen Polymerisationen, ein Abbruch der Polymerisation erreicht, was ein weiteres Indiz für den heterogenen Mechanismus ist. Entsprechende Untersuchungen zur homogenen Katalyse sind hingegen nicht bekannt, weshalb ein homogener Mechanismus nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann. Diese Methode liefert hochmolekulare Polymere mit regioregulärer Struktur.^[83]



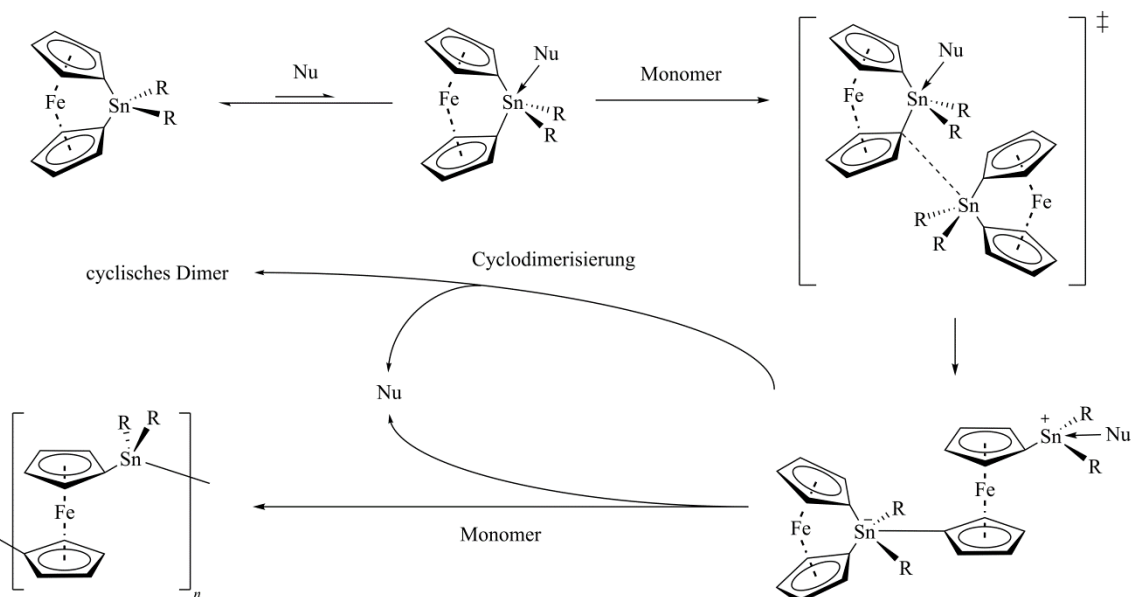
Schema 6. Schematische Darstellung der heterogenen Katalyse von gespannten [1]Ferrocenophanen am Beispiel des Dimethyl[1]silaferrocenophans (12).

Neben der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation sind auch andere Methoden zur Polymerisation gespannter [1]Metallocenophane bekannt. So konnten Manners *et al.* eine Methode zur thermischen ROP entwickeln, was zu Polymeren mit hochmolekularer Struktur und sehr geringer Molmassenverteilung (Polydispersität, PDI), führt (Schema 7).^[86–87] Da diese Art der Polymerisation sehr tolerant gegenüber funktionellen Gruppen ist, kann diese für verschiedenste thermisch stabile Monomere eingesetzt werden. Studien an gespannten [1]Silaferrocenophanen mit unsymmetrisch methylierten Cp-Ringen ergaben, dass die Reaktion über die unselektive Spaltung der C_{ipso} -Element Bindungen verläuft, wobei ein carbanionischer Mechanismus ausgeschlossen werden kann.^[86] Eine vollständige Aufklärung des Mechanismus konnte bis heute nicht erreicht werden. Es gibt jedoch Anzeichen für eine Beteiligung von Radikalen am Kettenwachstum.^[82]



Schema 7. Thermische Polymerisation von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{SiMe}_2]$ (**15**).

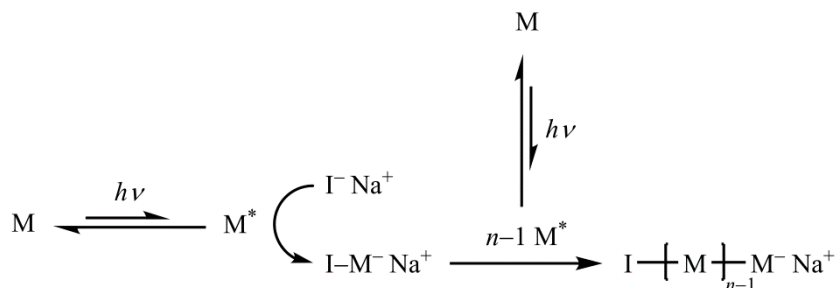
Eine weitere Möglichkeit der Polymerisation bietet die nucleophile Lösungs- oder auch lebende carbanionische ROP von beispielsweise zinnverbrückten [1]Ferrocenophanen. So können Nucleophile, wie Amine oder Lithiumbasen, oder sogar Spuren nucleophiler Verunreinigungen die Polymerisation initiieren. Die Bildung der pentakoordinierten Zwischenstufe stellt dabei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (Schema 8).^[88–90] Diese Methode erfordert somit aber Ausgangssubstanzen mit hohen Reinheitsgraden und inerten funktionellen Gruppen.^[91–93]



Schema 8. Schematische Darstellung der nucleophil induzierten ROP am Beispiel eines [1]Stannaferrocenophans.

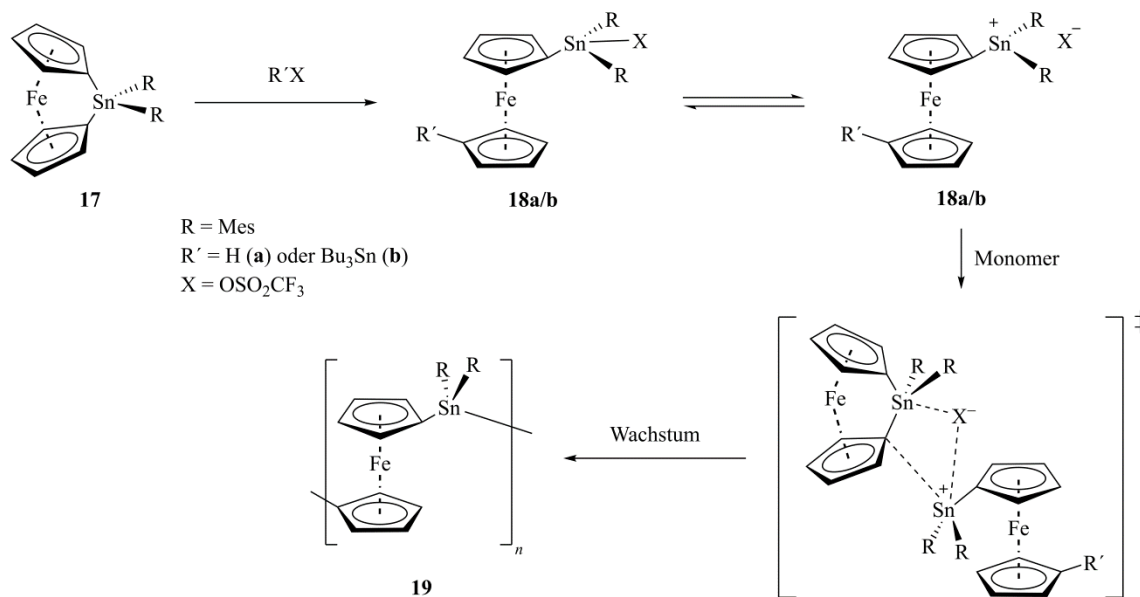
Die Initiierung der ROP mittels UV-Bestrahlung und Nucleophilen ist eine weitere bekannte Polymerisationsmethode, welche vornehmlich bei [1]Phosphaferrocenophanen angewendet wird.^[94–95] Untersuchungen an verschiedenen Komplexen haben ergeben, dass die labile Eisen–Cp-Bindung durch Bestrahlung weiter geschwächt wird. Dies begünstigt einen nucleophilen Angriff von weiteren Liganden am Eisenzentrum, was zu einem Haptizitätsshift

eines Rings und zur Koordination zusätzlicher Liganden am Eisenzentrum führt. Das hierdurch gebildete reaktive Intermediat reagiert mit den verbliebenen Monomeren, was zum Kettenwachstum führt (Schema 9).^[96–99]



Schema 9. Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für die photolytisch-induzierte lebende ROP (M = Monomer, I = Initiator).

Neben der lebenden carbanionischen ROP ist auch eine kationisch-initiierte Polymerisation von *ansa*-Ferrocenen möglich (Schema 10).



Schema 10. Vorgeschlagener Mechanismus der kationischen ROP am Beispiel eines [1]Stannaferrocenophans.

Diese liefert meist Polymere, die vergleichbare Eigenschaften zu denen aus der thermischen ROP aufweisen, wobei auch stereoreguläre Materialien zugänglich sind. Mechanistisch betrachtet verläuft die Polymerisation über eine kationische Zwischenstufe des ringgeöffneten Ferrocenophans mit anschließendem Wachstum der Polymerketten.^[100–104] Jedoch beschränkt sich diese Art der ROP bislang auf eine geringe Anzahl an Einzelbeispielen, weshalb nur wenig über den exakten Mechanismus dieser Reaktion bekannt ist.

Neben Polyferrocenylpolymeren sind auch Copolymere über verschiedene Routen zugänglich. So konnten statistische Polymere sowohl auf thermischem Weg, als auch mittels Übergangsmetallkatalyse synthetisiert werden.^[91, 105–109] Durch sequenzielle, lebende anionische Polymerisation sind weiterhin Blockcopolymere zugänglich, welche neben Polyferrocenyleinheiten auch organische Polymeruntereinheiten enthalten können (Abbildung 5).^[110–113] Blockcopolymere mit zwei unterschiedlichen Metallzentren sind beispielsweise über photolytisch-initiierte, schrittweise Polymerisation der *ansa*-Metalloceen Vorstufen darstellbar (Abbildung 5).^[93]

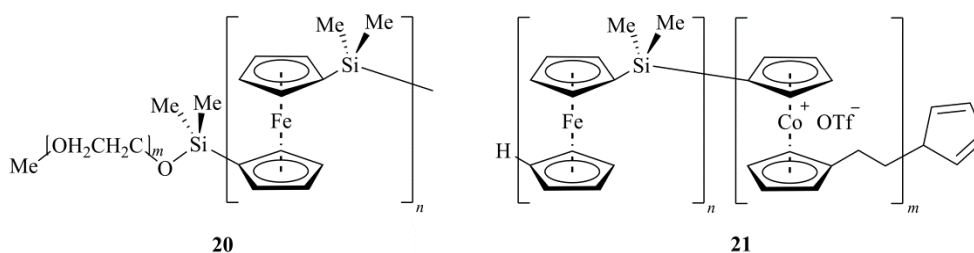


Abbildung 5. Beispiele für Blockcopolymere mit metallocenbasierten Polymeren als Untereinheit.

Untersuchungen an metallocenbasierten Polymeren ergaben, dass solche Makromoleküle höchst interessante Eigenschaften besitzen, weshalb zahlreiche potentielle Anwendungen denkbar erscheinen. Es ist gelungen, ausgehend von Polyferrocenylsilanen, Filme, Formteile oder Fasern herzustellen oder nanostrukturierte Materialien zu erhalten.^[114–124] Weiterhin konnten thermoplastische oder elastische Eigenschaften gefunden werden.^[125–130] Die Elastizität kann auch teilweise durch einen elektrischen Impuls, wie zum Beispiel die Oxidation der Ferrocenuntereinheiten, verändert werden, was einen Einsatz als redoxgetriebenen Einzelmakromolekülmotor möglich machen könnte.^[131–132] Durch die isotropen und optischen Eigenschaften bieten sich die Polymere auch als Beschichtung optischer Gradientenfasern an.^[131–140] Die Redoxeigenschaften, reversibles elektrochromes Verhalten oder Halbleitereigenschaften, machen die Polymere ebenfalls sehr interessant für eine Anwendung in der Elektronik-, Photovoltaik- und Leiterindustrie.^[141–161]

B Zielsetzung

Da die Metallocenverbindungen eine solche Vielseitigkeit und derart interessante Eigenschaften aufweisen, bieten sich Sandwichkomplexe mit größeren π -Ringliganden, die sogenannten Metalloarene, ebenfalls für Studien der Reaktivität und Polymerisation an. Insbesondere das System $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**36**), welches isoelektronisch zu Ferrocen ist, wird in dieser Arbeit im Hinblick auf die Möglichkeit der ROP von gespannten, einfach verbrückten *ansa*-Komplexen untersucht.

Die Untersuchung von Bis(benzol)titan (**75**) soll einen weiteren Beitrag zu den Studien über übergangsmetallhaltige Polymere liefern. Dazu soll ein verbesserter Syntheseweg der Stammverbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) erarbeitet, das Verhalten des Komplexes gegenüber Lewis-Basen und die Möglichkeit der Verbrückung mit verschiedenen Gruppe 14-Verbindungen überprüft werden. Zum Vergleich wird der Komplex $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) auf die Fähigkeit zur Bildung von Metalloarenophanen untersucht, indem eine dilithiierte Spezies dargestellt werden soll, welche ebenfalls mit Dichlorelementverbindungen der Gruppe 14 umgesetzt wird.

Weiterhin sind bislang nur wenige zinnhaltige, paramagnetische Polymere bekannt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. In diesem Zusammenhang konnten bereits die zinnverbrückten Verbindungen $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) dargestellt werden, welche nun auf ihr Polymerisationsverhalten untersucht werden sollen.^[162] Dazu soll das Verhalten bei der übergangsmetallkatalysierten Polymerisation der Komplexe und die Eigenschaften der resultierenden Polymere erforscht werden.

Einen Einstieg in die Chemie der Lanthanoid-Sandwichkomplexe sollen die Arbeiten an den Komplexen der Gruppe 3 bieten. So sollen borsubstituierte Derivate der Verbindung $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**113**) die Eigenschaften dieser heteroleptischen Komplexe aufzeigen. Zusätzlich soll ein Weg zur selektiven Synthese von $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**114**) entwickelt werden.

In diesem Zusammenhang wird auch die Synthese von heteroleptischen Sandwichkomplexen des Ytterbiums untersucht. Dazu wird die bekannte Synthese des Halbsandwichkomplexes $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]\cdot(\text{thf})_3$ (**126**) nachvollzogen und die Charakterisierung der Verbindung vervollständigt. Weiterhin sollen erste Reaktivitätsstudien des Komplexes durchgeführt werden.

Neben den Metalloarenen der Lanthanoide werden auch verbrückte Sandwichkomplexe der Actinoide, welche bevorzugt homoleptische Systeme der Zusammensetzung $[\text{M}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$

bilden, in dieser Arbeit vorgestellt. Dazu soll ein Syntheseweg für die Darstellung von *ansa*-Metalloarenophanen der Elemente Thorium und Uran erarbeitet und die Eigenschaften der neuartigen Verbindungen erforscht werden.

C Hauptteil

Die vielversprechenden Eigenschaften und potentiellen Anwendungsmöglichkeiten der metallocenhaltigen Polymere führen zu einem großen Interesse an der Erforschung des Polymerisationsverhaltens anderer Sandwichverbindungen. Hierbei sind homoleptische Komplexe mit größeren oder kleineren π -Liganden bis zu diesem Zeitpunkt jedoch nur wenig im Hinblick auf die ROP erforscht. Aber auch die ROP heteroleptischer Metalloarene, also Komplexe mit zwei verschiedenen aromatischen Ringliganden, ist bislang nur wenig erforscht. So rückten solche Metalloarene und deren *ansa*-Verbindungen über die vergangenen Jahre in den Fokus unserer Arbeiten.^[163]

1 Untersuchungen von gespannten Manganarenophanen

Neben den Systemen der Verbindungsklasse $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ weist die elektronische Struktur der Systeme $[M(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)_2]$, $[M(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ und $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ gewisse Ähnlichkeiten mit Ferrocen auf. Insbesondere Komplexe, welche isoelektronisch zu Ferrocen sind, stehen in regelmäßigen Abständen im Mittelpunkt von theoretischen und praktischen Untersuchungen. So wird beispielsweise seit Jahrzehnten ein Weg zur Synthese von $[\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)_2]$ (**22**) gesucht, wobei sich die Ergebnisse bislang auf Berechnungen zu dieser Verbindung beschränken.^[164–165] Im Gegensatz dazu ist zum Beispiel $[\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**23**) ein bekannter Metallkomplex mit einem Cyclobutadienyl- und einem Cyclopentadienylring, welcher isoelektronisch zu Ferrocen ist.^[166–167] Während dessen Reaktivität bereits ausgiebig untersucht wurde, konnte bis zu diesem Zeitpunkt kein Syntheseweg für gespannte *ansa*-Verbindungen dieses Komplexes gefunden werden.^[168] Von dem System $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ sind jedoch bereits *ansa*-Derivate mit verschiedenen Zentralmetallatomen bekannt. So konnte für $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**24**) eine effektive Route zur selektiven Dilithierung der Ringe entwickelt werden, wodurch der Zugang zu *ansa*-Komplexen mit Gruppe 14-Brückenelementen ermöglicht wurde (Abbildung 6).^[169–175] Diese neuartigen Komplexe stellen seltene Beispiele für heteroleptische, paramagnetische *ansa*-Spezies dar, die potentiell für die Synthese paramagnetischer Polymere geeignet sind.

Grenzmolekülorbitale des Komplexfragmentes $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (C_{5v}) und der Grenzmolekülorbitale des Benzols erfolgt (Abbildung 9).^[180]

Die Aufspaltung des Komplexfragmentes zeigt, dass die energetisch niedrigsten e_2 -Orbitale δ -Symmetrie aufweisen und so Bindungen sowohl zu dem Fünfring als auch zu den e_{2u} -Orbitalen des Sechsrings möglich sind (Abbildung 9). Das $1a_1$ -Orbital weist hauptsächlich d_{z^2} -Charakter auf, wodurch eine σ -Wechselwirkung zwischen dem Metall und den beiden Ringen stattfinden kann, so wie zum totalsymmetrischen a_{2u} -Orbital des Benzols. Die e_1 -Orbitale liefern einen Beitrag zu den π -Bindungen zwischen den Ringen und dem Zentralatom. Die Bindung zu den e_{1g} -Orbitalen des Benzolrings wird aufgrund der p-d-Hybridisierung der Metallorbitale bevorzugt und somit gestärkt. Weiterhin ist die σ -Bindung zwischen dem größeren Ring und dem Metall aufgrund der s-p-Hybridisierung der Metallorbitale stärker. Dies entspricht der Wechselwirkung des $2a_1$ -Orbitals des $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ -Fragments mit dem a_{2u} -Orbital des Benzols. Zusätzlich ist ein Orbital mit b_{2g} -Symmetrie am Benzolring enthalten, welches prinzipiell in der Lage ist, eine Bindung mit ϕ -Symmetrie auszubilden. Am Cp-M-Fragment steht jedoch kein Orbital mit passender Symmetrie zur Verfügung, sodass diese Orbitale bei der Grenzoritalbetrachtung nur eine geringe Rolle spielen.^[180]

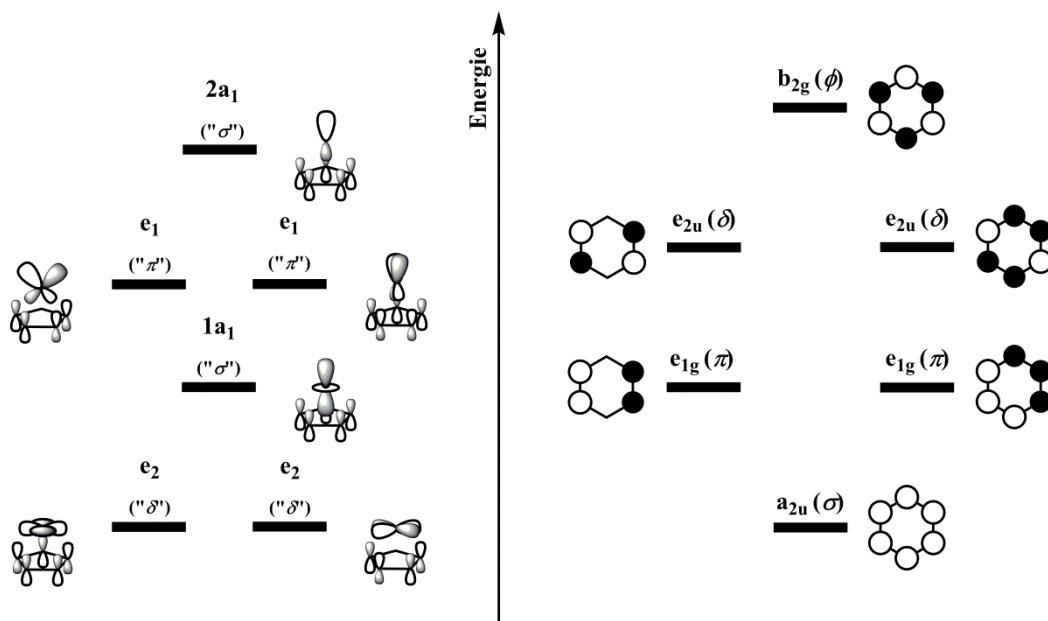


Abbildung 9. Qualitative Betrachtung der Grenzmolekülorbitale des Fragmentes $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (links) und π -Orbitale des aromatischen Ringsystems C_6H_6 (rechts).

Dies führt insgesamt zu einer Aufspaltung, welche dem Molekülorbitalschema des Ferrocens sehr ähnlich ist, wobei sich die exakten energetischen Lagen der Orbitale und deren Abstände zueinander unterscheiden (Abbildung 10).^[181]

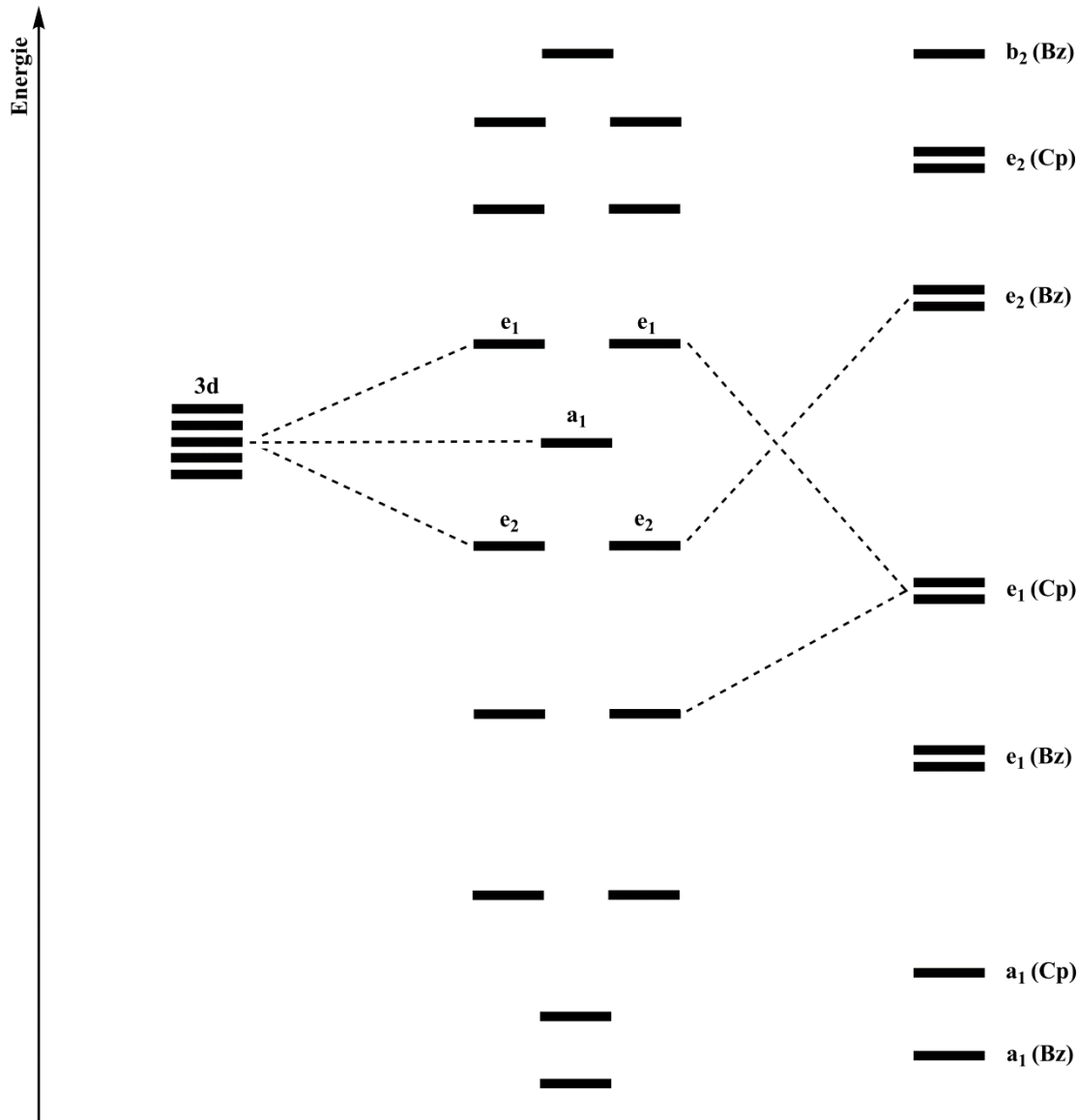
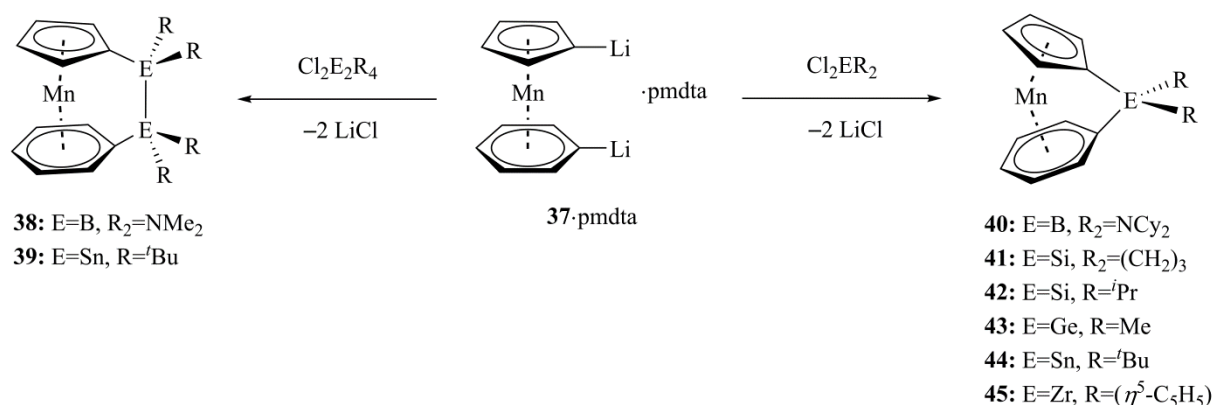


Abbildung 10. Qualitative Kombination der 3d-Orbitale des Metalls und den beiden Ringliganden (Cp = C₅H₅, Bz = C₆H₆) im System [M(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₆H₆)].

Zu den weitaus bekanntesten Verbindungen dieser Substanzklasse zählt [Mn(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₆H₆)] (**36**). Da es sich bei dem Zentralmetall von **36** um ein d⁵-Metall handelt und der Komplex somit isoelektronisch zum Ferrocen ist, stellt das 1a₁-Orbital das HOMO dar und die entarteten e₁-Orbitale die LUMO-Orbitale. Verschiedene Untersuchungen zur elektronischen Struktur von **36** ergaben, dass man diese Kombination als Näherung

einsetzen kann, eine exakte Beschreibung der Bindungssituation hiermit jedoch nicht möglich ist.^[182–193]

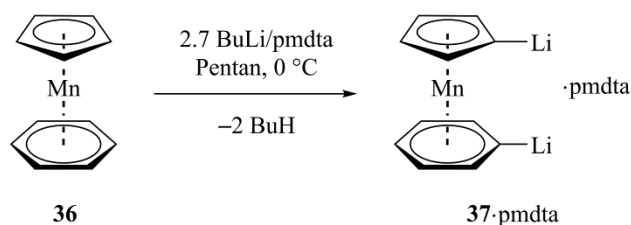
Auch von diesem Komplex konnte bereits eine dilithiierte Spezies isoliert werden, sodass ungespannte und gespannte Manganarenophane zugänglich sind (Schema 11). Neben Diboran-, Monoboran-, Silizium-, Germanium- und Zinnbrücken konnte auch eine Zirconiumbrücke zwischen den Ringen eingeführt werden. Dies macht auch bei diesem Komplex potentielle Vorstufen für Polymere zugänglich.^[194–196]



Schema 11. Synthese von *ansa*-Komplexen des Systems [Mn(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₆H₆)] (**36**).

1.1 Optimierung der Synthese von [Mn(η⁵-C₅H₄Li)(η⁶-C₆H₅Li)]·pmdta (**37·pmdta**)

Die dilithiierte Verbindung [Mn(η⁵-C₅H₄Li)(η⁶-C₆H₅Li)]·pmdta (**37·pmdta**) konnte bislang durch Umsetzung von [Mn(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₆H₆)] (**36**) mit 2.7 Äquivalenten BuLi/pmdta bei Raumtemperatur in Ausbeuten bis 85% dargestellt werden. Wird die Reaktion jedoch bei 0 °C durchgeführt, kann die Ausbeute signifikant auf 95% gesteigert werden.



Schema 12. Selektive Dilithiierung von [Mn(η⁵-C₅H₅)(η⁶-C₆H₆)] (**36**).

1.2 Charakterisierung bereits bekannter *ansa*-Manganoarene

Im Rahmen der Vorarbeiten zu diesem Komplex konnte eine vollständige Charakterisierung einiger einfach verbrückter Derivate nicht durchgeführt werden, weshalb die Synthese von [Mn(η⁵-C₅H₄)(η⁶-C₆H₅)GeMe₂] (**43**) und [Mn(η⁵-C₅H₄)(η⁶-C₆H₅)Sn^ᵀBu₂] (**44**) wiederholt

wird. Die Zusammensetzung von Verbindung **43** wird eindeutig mittels Elementaranalyse bestätigt.^[196] Eine Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung war während dieser Arbeiten jedoch aufgrund des schlechten Kristallisationsverhaltens nicht möglich. Die Veränderung der Kristallisationsmethoden, Kristallisation aus verschiedenen Lösemitteln und auch die Variation der Temperatur während der Kristallisation führen nicht zur Isolation von geeigneten Einkristallen.

Von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) können jedoch aus einer gesättigten Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 11).^[196] Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

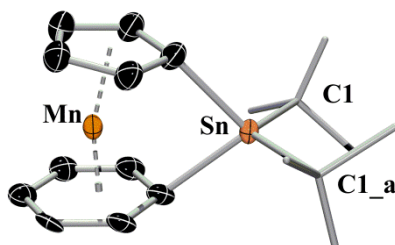


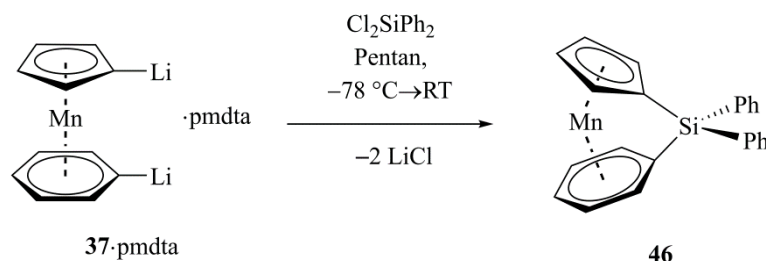
Abbildung 11. Struktur von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\}$ -Einheit ist gezeigt. Symmetrieezeugte Positionen sind mit _a markiert ($-x, y, -z+1/2$). Wasserstoffatome und Ellipsoide der $t\text{Bu}$ -Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Winkel $[\text{ }^\circ]$: C1-Sn-C1_a $116.3(1)$.

Die Struktur zeigt jedoch eine Fehlordnung der beiden Ringe. Somit können die Daten zwar als Strukturbeweis herangezogen werden, eine Diskussion der relevanten Bindungslängen und Winkel innerhalb des Metall-Ring-Fragmentes ist aber nicht möglich. Am Zinnatom ist eine deutliche Abweichung von der sp^3 -Hybridisierung zu beobachten (C1-Sn-C1_a $116.3(1)^\circ$), was einen gewissen Grad an Ringspannung erkennen lässt. Der Vergleich zu der siliziumverbrückten Spezies $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$ (**42**) (C1-Si-C1_a $115.9(2)^\circ$, $\theta = 95.0(2)^\circ$) deutet eine stärkere Verzerrung am Brückenelement an, was vermutlich dem Größenunterschied der Gruppe 14-Elemente in der Brücke zuzuschreiben ist.^[194]

1.3 Synthese neuartiger siliziumverbrückter Manganarenophane

Weiterhin wird der Einfluss verschiedener Substituenten am Brückenelement auf die Spannung von [1]Silamanganarenophanen untersucht. Die Wahl fällt auf aromatische Phenylsubstituenten am Siliziumzentrum, da diese im Vergleich zu den bereits bekannten

Silizium-Manganarenophanen eine höhere Flexibilität aufweisen sollten. So kann durch die Umsetzung von **37**·pmdta mit Cl_2SiPh_2 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**) als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher roter Feststoff in einer Ausbeute von 47% erhalten werden (Schema 13).



Schema 13. Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**).

Die Zusammensetzung der Verbindung kann mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts für die Protonen des C_5H_4 -Rings ($\delta = 3.98\text{ ppm}$, 4.24 ppm) sowie drei getrennte Multipletts für die C_6H_5 -Protonen ($\delta = 4.47\text{ ppm}$, 4.97 ppm , 5.11 ppm). Die Protonen der beiden Phenylringe erzeugen zwei separate Multipletts bei $\delta = 7.50\text{ ppm}$ und $\delta = 8.05\text{ ppm}$ im Verhältnis von 6:4. Die Separierung der α - und β -Protonen des Cp-Rings gilt bei *ansa*-Sandwichkomplexen im Allgemeinen als Indiz für die Ringspannung.^[51, 54, 197–198] Auch bei *ansa*-Manganarenen kann diese zur Abschätzung der Molekülspannung herangezogen werden.^[194–196] Die beiden Komplexe $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{BNCy}_2]$ (**40**) ($\delta = 3.86\text{ ppm}$, 4.12 ppm) und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$ (**42**) ($\delta = 3.70\text{ ppm}$, 4.15 ppm) zeigen im Vergleich zu **46** eine größere Aufspaltung der relevanten Signale, was auf eine geringere Ringspannung in diesem Komplex hindeutet. Ein weiteres Indiz für die geringere Molekülspannung ist auch die Separierung der Protonensignale des Benzolringes, welche bei **46** ebenfalls weniger stark ausgeprägt ist als bei den Komplexen **40** ($\delta = 4.24\text{ ppm}$, 4.96 ppm) und **42** ($\delta = 4.21\text{ ppm}$, 4.78 ppm , 4.96 ppm).^[194–196] Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein deutlicher Hochfeldshift der C_{ipso} -Atome (Cp: $\delta = 34.92\text{ ppm}$, Ph: $\delta = 36.55\text{ ppm}$) gegenüber den restlichen Kohlenstoffatomen der beiden Ringliganden (Cp: $\delta = 76.03\text{ ppm}$, 76.48 ppm ; Ph: $\delta = 77.73\text{ ppm}$, 78.05 ppm , 82.91 ppm) beobachtet werden. Dieser Befund ist wiederum ein Indiz für die starke Auslenkung der Ringe aus der planaren Lage, wobei für bereits bekannte einfach-verbrückte Manganarenophane ähnliche Eigenschaften beschrieben sind (C_{ipso} -Verschiebung: **41**: $\delta = 36.9\text{ ppm}$, 38.0 ppm ; **42**: $\delta = 37.3\text{ ppm}$, 38.2 ppm).^[194, 196] Die Signale der Kohlenstoffatome der beiden Phenylsubstituenten am Siliziumatom werden in einem

Bereich von $\delta = 128.85$ ppm bis $\delta = 134.73$ ppm aufgefunden. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Signal bei $\delta = -4.34$ ppm detektiert werden, was im Vergleich zu **41** ($\delta = 10.6$ ppm) und **42** ($\delta = 9.8$ ppm), welche aliphatische Substituenten am Brückenatom besitzen, deutlich in Richtung Hochfeld verschoben ist.^[194, 196]

Zur weiteren Bestätigung der spektroskopischen Befunde wird die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt (Abbildung 12). Aus einer gesättigten Pentanlösung werden bei -30 °C geeignete Kristalle für Röntgenbeugungsexperimente erhalten. Erneut weist die Sandwicheinheit eine starke Fehlordnung der beiden Ringe auf, weshalb die Mn–C-Abstände und Torsionswinkel im Molekül nicht eindeutig bestimmt werden können. Der Winkel zwischen den beiden Phenylsubstituenten am Siliziumatom beträgt $111.0(2)^\circ$, was etwas geringer ist als bei $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$ (**42**) ($115.9(2)^\circ$, $\theta = 95.0(2)^\circ$), und somit einer geringeren Abweichung des Winkels von der sp^3 -Hybridisierung des Siliziumatoms entspricht.^[194] Auch diese Parameter deuten eine geringere Molekülspannung des aromatisch substituierten Derivats gegenüber den Verbindungen mit aliphatischen Substituenten an der Brücke an.

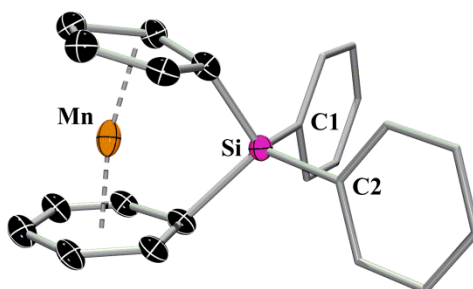


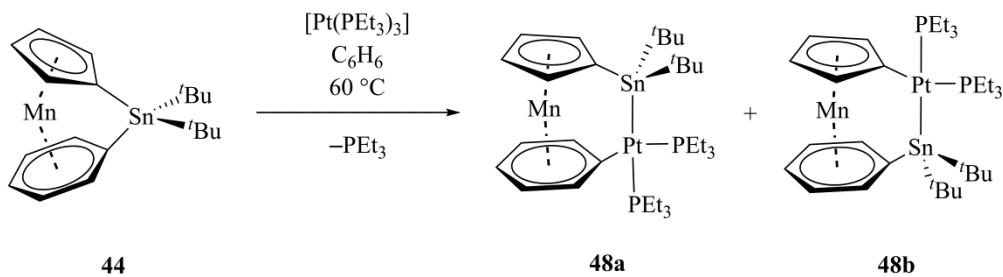
Abbildung 12. Struktur von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $\{\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\}$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 60% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Winkel [°]: C1–Si–C2 $111.0(2)$.

1.4 Verhalten gespannter Manganarenophane bei ROP-Reaktionen

Erste Reaktivitätsstudien zur übergangsmetallkatalysierten ROP deuten darauf hin, dass der gespannte *ansa*-Komplex $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**47**) polymerisiert werden kann. Die Umsetzung von **47** mit Karstedt's Katalysator, einem Pt^0 -Katalysator mit Vinyl-Siloxan-Liganden, konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden, wobei Anzeichen für eine

Oligomerisierung bzw. Polymerisation gefunden werden konnten. Bislang sind jedoch keine vertiefenden Studien zur ROP dieser Komplexe durchgeführt worden.^[194, 196, 199]

Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ -Komplexen erfolgt zunächst die Synthese der potentiellen Zwischenstufe der übergangsmetallkatalysierten ROP-Reaktion. Hierzu wird als Modellverbindung das zinnhaltige Derivat $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) mit der Pt^0 -Verbindung $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ umgesetzt und nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung kann ein orange-farbener Feststoff in 60% Ausbeute erhalten werden (Schema 14).



Schema 14. Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$.

Der Elementaranalyse des Feststoffes zufolge handelt es sich um das Produkt der oxidativen Addition der $\text{C}_{ipso}\text{-Sn}$ -Bindung von **44** an das späte Übergangsmetall. Die NMR-Spektren zeigen Anzeichen für zwei unterschiedliche Verbindungen. So können für die Protonen der Ethyleinheiten an den Phosphoratomen Signale bei $\delta = 0.71$ ppm, 0.91 ppm, 1.19 ppm und 1.71 ppm im Verhältnis von 9:9:6:6 detektiert werden. Diese Signale überlagern einen weiteren Signalsatz von vier Signalen im gleichen Verhältnis, wobei die exakte Verschiebung nicht bestimmt werden kann. Verglichen mit dem ersten Signalsatz besitzt dieser jedoch eine deutlich geringere Intensität. Weiterhin wird ein Signal für die zinngebundenen ^tBu -Protonen bei $\delta = 1.69$ ppm und ein deutlich schwächeres Signal bei $\delta = 1.77$ ppm beobachtet, welches mit den überlagerten Signalen der PEt_3 -Gruppen korreliert. Für die Protonen des Cp-Ringes werden ebenfalls zwei getrennte Signalsätze detektiert ($\delta = 4.21$ ppm, 4.55 ppm; $\delta = 3.81$ ppm, 4.36 ppm), ähnlich wie bei den Phenylprotonen ($\delta = 4.68$ ppm, 4.73 ppm, 4.79 ppm; $\delta = 4.64$ ppm, 4.74 ppm, 4.85 ppm). Diese Befunde deuten auf die Gegenwart von zwei verschiedenen Molekülen hin, was eine unselektive Insertion des Platinfragmentes in die $\text{C}_{ipso}\text{-Sn}$ -Bindungen des Manganarenophanes nahelegt. Aus dem Spektrum geht außerdem hervor, dass eines der beiden Moleküle als Hauptprodukt vorliegt. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum bestätigt diesen unselektiven Ablauf der oxidativen Addition und auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum sind vier Signale detektierbar, die jedoch ebenfalls überlagern, weshalb eine Bestimmung der einzelnen Kopplungskonstanten nicht durchgeführt werden kann. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum

wird nur ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 86.92$ ppm beobachtet ($J(\text{Sn},\text{P}) = 1670$ Hz, $J(\text{Sn},\text{Pt}) = 1948$ Hz). Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen lassen somit darauf schließen, dass eine Mischung aus $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)]$ (**48a**) und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}^t\text{Bu}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2)]$ (**48b**) vorliegt. Jedoch ist eine Zuordnung der Signalsätze zu den beiden Isomeren aufgrund von Überlagerungen in den NMR-Spektren nicht möglich. Eine Auftrennung der beiden Verbindungen durch Säulenchromatographie bzw. fraktionierende Sublimation gelingt während dieser Arbeiten leider nicht.

Geeignete Einkristalle (Raumgruppe: $P2_1/n$) für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Benzollösung gewonnen (Abbildung 13).

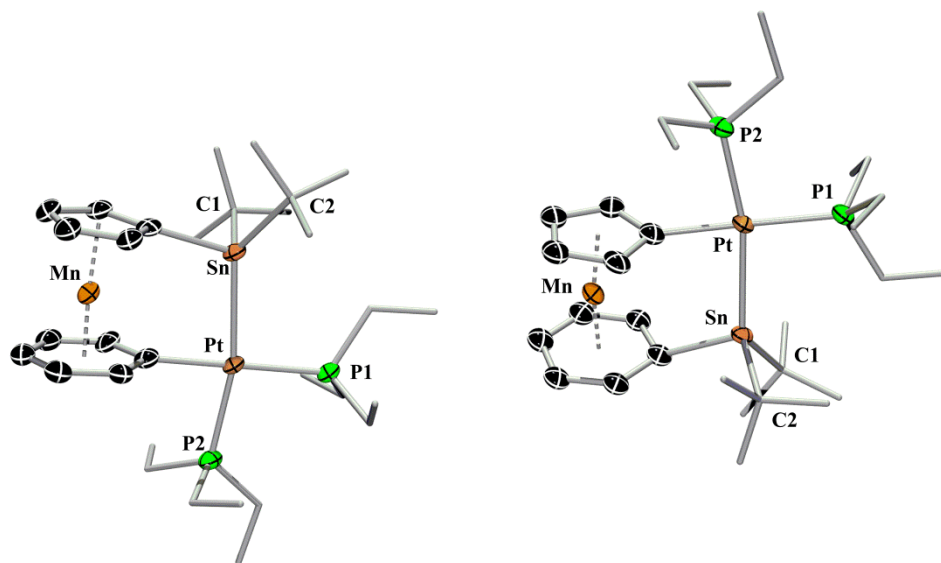
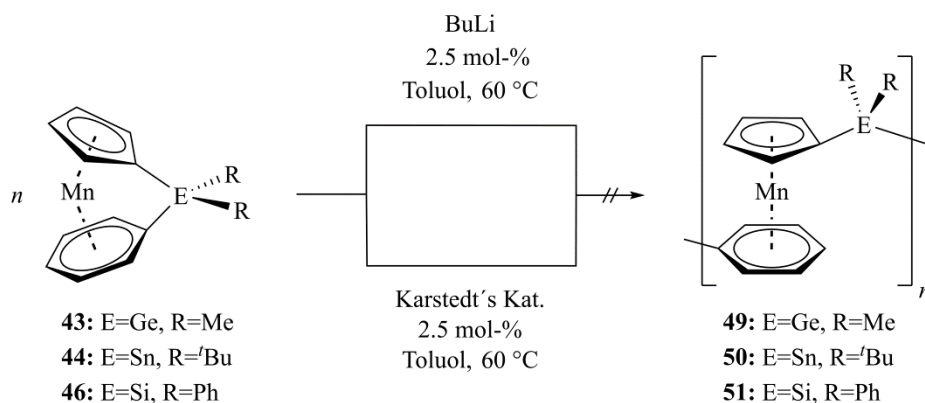


Abbildung 13. Struktur von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)]$ (**48a**, links) und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}^t\text{Bu}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2)]$ (**48b**, rechts) im Kristall. Wasserstoffatome und Ellipsoide der t Bu- und Et-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Pt–P1 229.8(2), Pt–P2 234.4(2), P1–Pt–Sn 95.2(1), P1–Pt–P2 97.5(1), P2–Pt–Sn 166.9(1), C1–Sn–C2 107.3(2).

Die Struktur zeigt eine intramolekulare Überlagerung und somit eine Fehlordnung der $\{\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\}$ -Einheiten, weshalb eine Diskussion der Mn–Kohlenstoffabstände und -winkel zur Beschreibung der Molekülspannung nicht möglich ist. An der Brücke fällt auf, dass aufgrund des *trans*-Einflusses des Zinnatoms die Pt–P2-Bindung gegenüber der Pt–P1-Bindung in beiden Molekülen deutlich aufgeweitet ist (Pt–P1: 229.8(2) pm, Pt–P2: 234.4(2) pm). Es können weiterhin quadratisch-planare Pt-Zentren (P1–Pt–Sn 95.2(1) $^\circ$, P1–Pt–P2 97.5(1) $^\circ$, P2–Pt–Sn 166.9(1) $^\circ$) und annähernd sp^3 -hybridisierte Zinnatome (C1–Sn–C2 107.3(2) $^\circ$) beobachtet werden. Die Kristallstruktur bestätigt somit das Vorhandensein zweier

Regioisomere, was auch mit den Ergebnissen der oxidativen Addition von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ am vergleichbaren Komplex $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**31**) im Einklang steht. Auch hier findet eine unselektive oxidative Addition mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ statt.^[175] Das Zinnatom übt bei **32a** und **32b** einen vergleichbaren *trans*-Einfluss auf die Platin–Phosphor-Bindungen aus (Pt–P1: 229.5(1) pm, Pt–P2: 234.4(1) pm) und das Platinatom ist ebenfalls nahezu quadratisch-planar von den Substituenten umgeben (P1–Pt–Sn 95.4(1)°, P1–Pt–P2 97.3(1)°, P2–Pt–Sn 167.1(1)°). Betrachtet man im Gegensatz dazu das System $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ mit dem größeren Cht-Ring (Cycloheptatrienyl-, C_7H_7) so fällt auf, dass in diesen Fällen eine regioselektive oxidative Addition des Platinfragmentes in die C_{ipso} -Element-Bindung mit der größeren Auslenkung aus der Ringebene stattfindet.^[200–201]

Diese Experimente deuten darauf hin, dass die bekannten Manganarenophane potentielle Vorstufen für Übergangsmetallhaltige Polymere darstellen können. Diese Reaktivität wird im Folgenden an den Komplexen $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**), $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**) untersucht (Schema 15).



Schema 15. Untersuchungen zur Polymerisation gespannter *ansa*-Manganoarene.

Zunächst wird eine anionisch-induzierte ROP durchgeführt. Hierzu werden die Komplexe mit 2.5 mol-% BuLi in Toluol versetzt und anschließend mit ClSiMe_3 gequencht. Bei allen Komplexen ist ein Farbumschlag von hellrot nach dunkelrot erkennbar und nach Aufarbeitung der Reaktionslösung kann ein brauner Feststoff in schlechten Ausbeuten isoliert werden. Die Analyse der isolierten Substanz mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) deutet jedoch nicht auf ein Polymer hin.

Als nächstes werden Versuche zur Übergangsmetallkatalysierten ROP mittels Karstedt's Katalysator (2.5 mol-%, $\text{Pt}_2[(\text{CH}_2\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}]_3$) durchgeführt. Es kann ebenfalls ein

Farbumschlag zu dunkelrot beobachtet werden. Erneut sind braune Feststoffe isolierbar, deren GPC-Analyse wiederum nicht auf die Polymerisation der *ansa*-Manganoarene hindeutet.

Die Reaktivitätsstudien zeigen, dass ringöffnende Polymerisationen von gespannten Manganoarenophanen mittels anionischer und übergangsmetallkatalysierter Reaktionsführung unter den hier gewählten Bedingungen nicht durchführbar sind, obwohl Anzeichen für eine mögliche Polymerisation der Verbindungen erhalten werden können.^[194, 196]

2 Untersuchung der Komplexe $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (76)

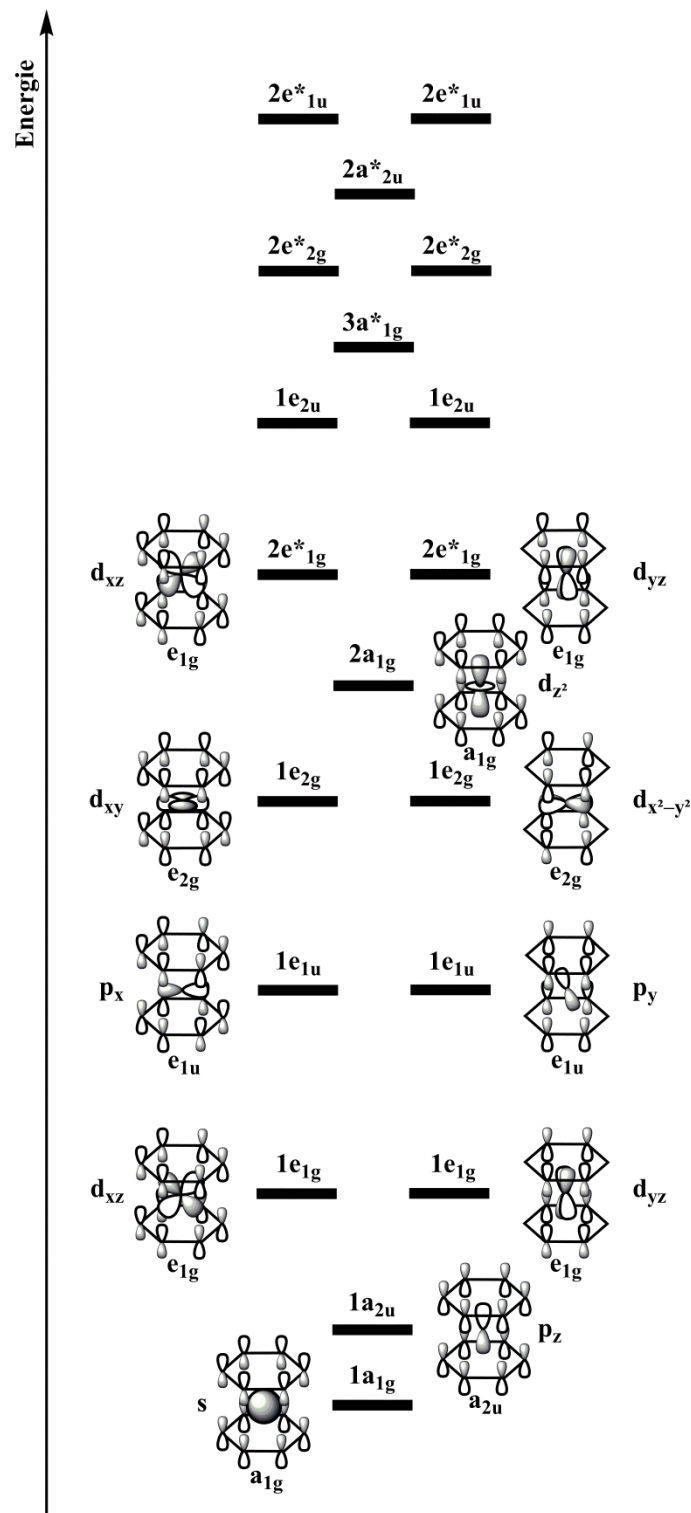


Abbildung 14. Qualitative Betrachtung der Bindungssituation in Komplexen der Zusammensetzung $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (antibindende Orbitale höherer Energie sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Nur vier Jahre nach der endgültigen Aufklärung der Struktur von Ferrocen veröffentlichte E. O. Fischer die Synthese von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (52).^[202] Bis(benzol)chrom ist isoelektronisch zu

Ferrocen und der erste Metallkomplex mit zwei aromatischen Benzolringen in der Ligandensphäre eines Metalls. Die theoretische Betrachtung der Bindungssituation bei den Bis(benzol)komplexen geht hierbei von einer D_{6h} -Symmetrie aus, wodurch die Bindungssituation nur geringfügige Unterschiede in der energetischen Lage der Orbitalniveaus im Vergleich zu Bis(cyclopentadienyl)metallkomplexen aufweist (Abbildung 14).^[180] Der Hauptunterschied besteht in der stärker bindenden Natur der e_{2g} -Molekülorbitale, da sich die Basisorbitale des Metalls und des Liganden ähnlicher sind. Dies ermöglicht eine bessere Überlappung der e_{2g} - π -Orbitale der Liganden mit den d_{xy} - bzw. $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen. Die Bedeutung der δ -Rückbindung nimmt bei Komplexen mit größeren Ringen somit deutlich zu.^[203]

Im Laufe der Jahrzehnte konnte eine Vielzahl derartiger Bis(benzol)metallkomplexe dargestellt werden, wobei über diesen Komplextyp deutlich weniger bekannt ist als über Ferrocen. Neben $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**52**) rückten insbesondere $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**53**) und $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**54**) in das Interesse verschiedener Arbeitsgruppen, da diese Verbindungen mit einfachen Labormethoden in guten Ausbeuten darstellbar sind.^[204–206]

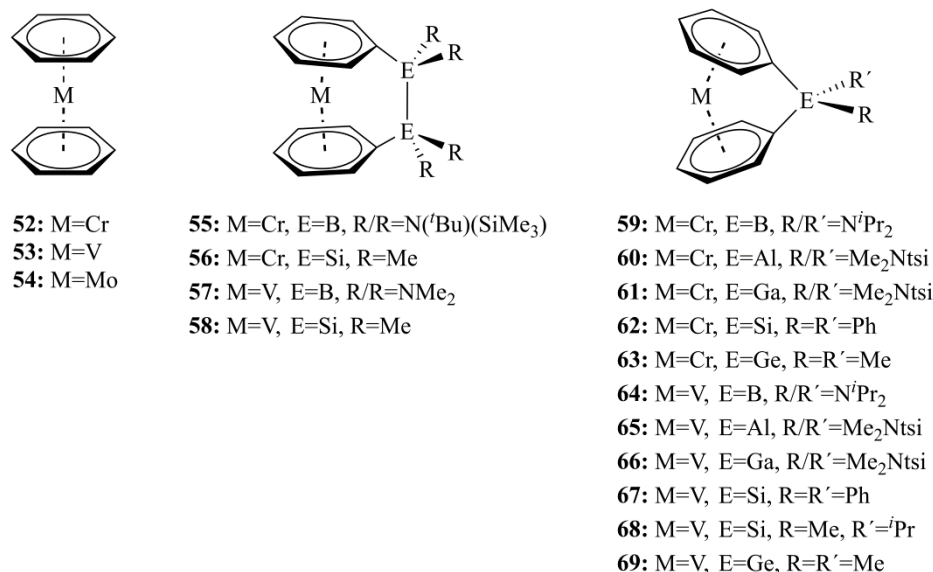


Abbildung 15. Auswahl bekannter Bis(benzol)metallkomplexe und davon abgeleitete *ansa*-Verbindungen.

Diese Sandwichkomplexe lassen sich mittels Lithiumbasen selektiv metallieren, wodurch eine Verbrückung ermöglicht wird.^[207–210] Die ersten Verbindungen dieser Art stellten die siliziumhaltigen Verbindungen **62** und **66** dar, welche von Elschenbroich *et al.* isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten (Abbildung 15).^[211] Nach diesem Durchbruch ist es verschiedenen Arbeitsgruppen gelungen, Elemente der Gruppen 13 (B, Al, Ga), 14 (Si, Ge,

Sn) oder sogar Übergangsmetalle (Zr) als Brückenelement zu etablieren (Abbildung 15).^[208, 212–217]

Einen Spezialfall stellt die Verbrückung von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**54**) dar. Zwar ist es auch hier möglich, eine dilithiierte Zwischenstufe sowie verbrückte Spezies darzustellen, jedoch wird bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{tmeda}$ mit $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ auch ein vollkommen neues Reaktionsmuster beobachtet (Abbildung 16).^[218] So wird bei der Reaktion neben $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**70**) auch der unverbrückte Komplex **54** und das Paracyclophan $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$ (**71**) gebildet (Abbildung 16).^[210] Es wird vermutet, dass bereits entstandenes $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**70**) von noch vorhandenem $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{tmeda}$ in *para*-Position erneut deprotoniert wird, wodurch anschließend das Paracyclophan **71** generiert werden kann.

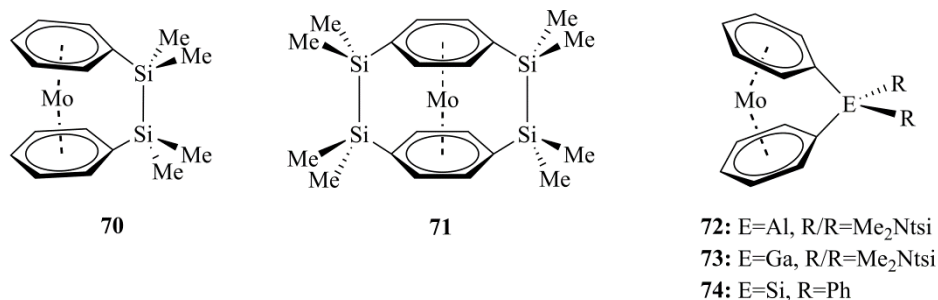


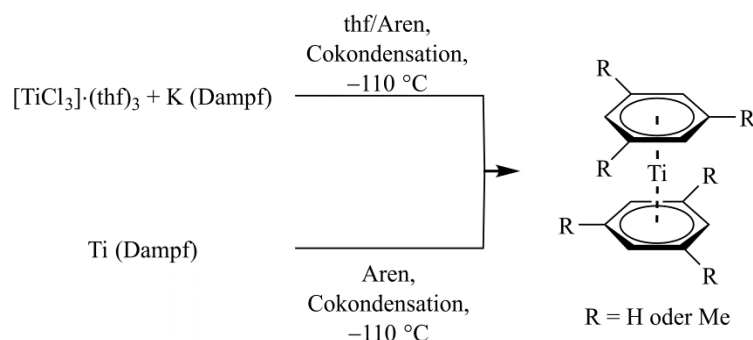
Abbildung 16. Bekannte *ansa*-Molybdoarenophane.

Die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wurden mittels NMR- oder ESR-, sowie UV-vis Spektroskopie und DFT-Berechnungen detailliert untersucht.^[163, 208, 211, 213, 216]

Aufgrund der induzierten Ringspannung weisen $[n]$ Metalloarenophane, ähnlich wie $[n]$ Metalloarenophane, eine deutlich erhöhte Reaktivität im Vergleich zu den unverbrückten Sandwichkomplexen auf. So sind beispielsweise Diborierungs- oder Disilylierungsreaktionen von Mehrfachbindungssystemen möglich.^[163, 215, 217, 219] Die weitaus vielversprechendste Anwendungsmöglichkeit dieser *ansa*-Metalloarenophane ist jedoch die ringöffnende Polymerisation. So werden vor allem für Polymere mit der paramagnetischen Sandwicheinheit „ $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2]$ “ aufgrund der vielversprechenden magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften attraktive Einsatzmöglichkeiten prognostiziert.^[213]

Weiterhin ist es auch möglich, mit der sogenannten Metallverdampfungscokondensation (MVCK) aromatische C₆-Ringe als Liganden an Metalle wie Zr, Hf, Nb, Ta oder W zu binden. Jedoch erfordert dies einen hohen experimentellen Aufwand mit teuren und aufwendigen Metallverdampfungsapparaturen unter Schutzgas, wobei häufig nur geringe Ausbeuten der Zielprodukte erhalten werden.^[220] Auch $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) und

$[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) wurden zunächst mittels dieser Route dargestellt (Schema 16), Bönemann *et al.* gelang jedoch die Entwicklung einer nasschemischen Methode zur Synthese dieser Sandwichkomplexe.^[221–223] Diese erfolgt durch die Reduktion von TiCl_4 mit $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ in einer Lösung des gewünschten Liganden unter Ultraschallbehandlung.



Schema 16. Mögliche Synthesewege zu Bis(aren)titankomplexen.

Bei $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) handelt es sich um einen 16-Valenzelektronenkomplex mit interessanten Eigenschaften und Reaktivitäten. Dessen elektrochemisches Verhalten deutet darauf hin, dass eine Reduktion möglich erscheint, weshalb die Bis(benzol)titaneinheit als vielversprechender Bestandteil von Polymeren angesehen wird.^[224–229] Zudem weist **75** ein bemerkenswertes katalytisches Verhalten bei der C–C-Bindungsknüpfung mittels Deoxygenierung von Ketonen oder der Synthese von Polymeren auf.^[230–234]

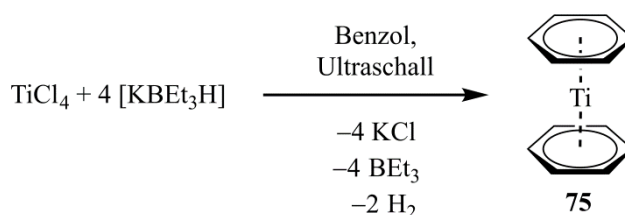
Im Rahmen dieser Arbeiten stehen die beiden Bis(aren)titankomplexe **75** und **76** im Mittelpunkt, wobei das Verhalten gegenüber σ -Donoren sowie die Synthese von *ansa*-Komplexen untersucht werden soll, welche anschließend potentielle Precursoren für Polymere darstellen können.

2.1 Synthese und Reaktivität von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**)

2.1.1 Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**)

Die Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) nach Bönemann erfolgt durch Zugabe einer $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ -Lösung zu einer Lösung aus TiCl_4 in Benzol im Ultraschallbad (Schema 17). Auf diese Weise kann eine Ausbeute von 11% erzielt werden.^[223] Bei dieser Reduktion fallen große Mengen eines schwarzen Feststoffes an, der sich umgehend an der Eintropfstelle der $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ -Lösung bildet und eine Schicht über der Reaktionsmischung ausformt. Dadurch kann das Reduktionsmittel nicht mehr direkt in die Lösung eintropfen und verliert somit seine Wirksamkeit.

Die Reaktionsführung wird durch die zusätzliche Verwendung eines KPG-Rührers verändert, der die permanente Durchmischung der Reaktionslösung gewährleistet und die Bildung dieser Schicht verhindert. Zudem erfordert die Aufarbeitung lediglich das Abtrennen des unlöslichen Feststoffes über Celite und anschließendes Entfernen des Benzols unter vermindertem Druck. Der erhaltene rote Feststoff wird bei tiefer Temperatur (-78 °C) mit sehr wenig kaltem Hexan gewaschen und der verbleibende Feststoff nochmals mit Benzol extrahiert. Hierdurch kann $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) als roter Feststoff in deutlich höheren Ausbeuten von 21% isoliert werden.



Schema 17. Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**).

Zur weiteren Optimierung der Synthese wurden ebenfalls die Reaktionsbedingungen und das Reduktionsmittel variiert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Veränderung der Reaktionsbedingungen bei der Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**).

Reduktionsmittel	Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit)	Ausbeute
K[BEt ₃ H]	RT, kein Ultraschall (2 h)	kein isolierbares Produkt
K	RT, Ultraschall (2 h)	kein isolierbares Produkt
KC ₈	RT, Ultraschall (2 h)	kein isolierbares Produkt
Na	RT, Ultraschall (2 h)	kein isolierbares Produkt
Na[C ₁₀ H ₈]	RT, Ultraschall (2 h)	kein isolierbares Produkt
K[BEt ₃ H]	-78 °C , Ultraschall, (2 h)	8%
K[BEt ₃ H]	0 °C , Ultraschall (2 h)	7%
K[BEt ₃ H]	RT, Ultraschall (1 d)	5%

So führt die Verminderung der Reaktionstemperatur auf 0 °C bzw. -78 °C zu einer geringeren Ausbeute. Auch längere Reaktionszeiten resultieren nicht in einer Erhöhung der Ausbeute an **75**. Weiterhin fällt auf, dass die Ultraschallbehandlung der Reaktionsmischung zwingend erforderlich ist. Bei der Reaktionsführung ohne Ultraschall wird nur schwarzer, unlöslicher Feststoff isoliert. Auch die Abwandlung des Reduktionsmittels liefert kein isolierbares Bis(benzol)titan (**75**).

Die Zusammensetzung von **75** kann mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Verbindung weist im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 4.92$ ppm und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 79.41$ ppm auf.

Obwohl die Kristallstruktur von **75** bereits literaturbekannt ist, sind die Daten der Verbindung weder bei den Zeitschriften, noch bei der Cambridge Structural Database (CCDC) verfügbar.^[235–236] Geeignete Einkristalle (Raumgruppe: $P\bar{1}$) für eine Strukturbestimmung können aus einer gesättigten Benzollösung bei RT gewonnen werden (Abbildung 17). Die Titan–Kohlenstoff-Abstände befinden sich in einem engen Bereich zwischen 224.1(2) pm und 224.7(2) pm und der Ti– X_{Bz} -Abstand (X_{Bz} = Centroid/Schwerpunkt des Benzolringes) beträgt 174.8 pm. Weiterhin sind die Benzolringe parallel zueinander angeordnet ($\alpha = 0^\circ$, $\delta = 180^\circ$). Vergleichbare Bis(aren)titan Komplexe, wie Bis(toluol)titan ($\alpha = 2^\circ$, Ti– $X_{Bz} = 174$ pm) oder Bis(biphenyl)titan ($\alpha = 0^\circ$, Ti– $X_{Bz} = 178$ pm) weisen eine ähnliche Struktur wie **75** auf.^[237–238]

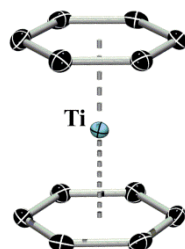


Abbildung 17. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eines der beiden Moleküle aus der asymmetrischen Einheitszelle dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ti– C_{Bz} 224.1(1)–224.7(1), Ti– X_{Bz} 174.7, $\alpha = 0.0(1)$, $\delta = 180$.

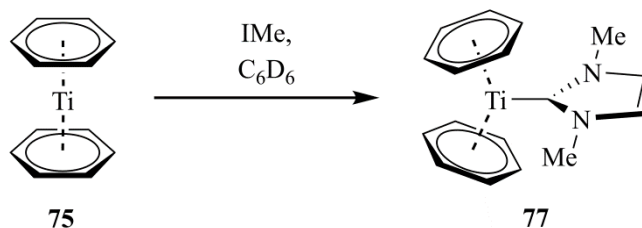
2.1.2 Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) mit Lewisbasen

Da es sich bei $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) um einen 16-Valenzelektronenkomplex handelt, stellt dieser einen potentiellen Akzeptor für die Koordination von Lewis-Basen dar. Zur Untersuchung der Acidität wird **75** mit verschiedenen starken σ -Donorliganden umgesetzt.

Die Zugabe des schwachen σ -Donors CO führt zur sofortigen Entfärbung der bourdeauxroten C_6D_6 -Lösung von **75** und zur Bildung eines unlöslichen schwarzen Feststoffes. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung weist keinerlei Signale für ein definiertes Produkt auf. Der Feststoff erweist sich als unlöslich in verschiedenen polaren und unpolaren aromatischen oder aliphatischen Lösemitteln. Hinweise auf die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung können somit nicht erhalten werden.

Bei der Umsetzung von **75** mit Phosphanen zeigt sich ein anderes Bild. Gibt man zu einer C_6D_6 -Lösung von **75** eine Lösung von PMe_3 , PEt_3 oder PCy_3 (Cy = Cyclohexyl, C_6H_{11}) in C_6D_6 , so ist keinerlei optische Veränderung der Reaktionsmischung erkennbar. Auch im ^1H -NMR- bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können keine Signale gefunden werden, die auf eine Adduktbildung hindeuten.

Die Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) mit dem *N*-heterocyclischen Carben (NHC) 1,3-dimethylimidazol-2-yliden (IMe) führt zur sofortigen Farbänderung der Reaktionslösung von tiefrot nach braun. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation kann $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{IMe}]$ (**77**) als dunkelbrauner Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 18).



Schema 18. Synthese des Addukts $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{IMe}]$ (**77**).

Die Koordination des NHC an das Titanzentrum wird mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine Hochfeldverschiebung der Signale für die Protonen der C_6 -Ringe ($\delta = 4.75$ ppm) sowie der Gerüstprotonen des NHC-Liganden ($\delta = 6.18$ ppm) beobachtet werden. Ein ähnlicher Trend tritt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf, wobei die Signale nur geringfügig gegenüber den Edukten verschoben sind.^[239] Das Signal für das Carben-Kohlenstoffatom kann jedoch auch mittels der Messung von 2D- ^{13}C - ^1H -HSQC- und -HMBC-Spektren mit erhöhter Scananzahl oder von hoch-konzentrierten Lösungen nicht detektiert werden.

Aus einer gesättigten Benzollösung können bei RT geeignete Einkristalle mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ für eine Kristallstrukturbestimmung erhalten werden (Abbildung 18). Die Abstände zwischen dem Metallatom und den Kohlenstoffatomen der Ringe liegen zwischen 227.9(3) pm und 240.2(3) pm und die Centroide der Ringe befinden sich ca. 186 pm vom

Zentralmetall entfernt. Dies entspricht einer deutlichen Aufweitung im Vergleich zu $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**). Der Abstand zwischen Titan und dem Carben-Kohlenstoffatom beträgt 232.3(3) pm, was im Vergleich zur isoelektronischen Verbindung $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2][\text{CN}^t\text{Bu}]$ (222.3(2) pm) oder zum $\text{TiCl}_4\text{-IDiP}$ -Addukt (219.4(7) pm, IDiP = *N,N'*-Diisopropylimidazol-2-yliden) deutlich länger ist.^[240–241] Der NHC-Ligand ist horizontal koordiniert, was zu einer starken Abwinklung der beiden Benzolringe führt ($\alpha = -37.5(1)^\circ$, $\delta = -146.7^\circ$). Ein ähnliches Verhalten zeigen Addukte, die von den isoelektronischen Sandwichkomplexen $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ abgeleitet werden.^[242–243]

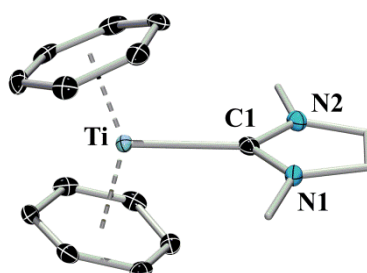
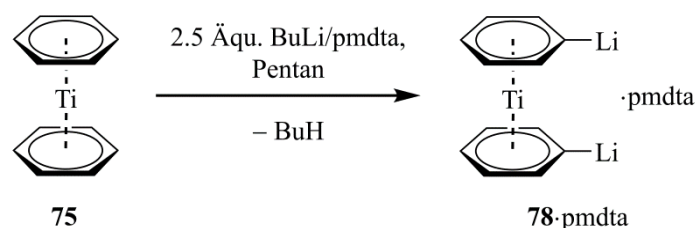


Abbildung 18. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{IMe}]$ (**77**). Wasserstoffatome und Ellipsoide des NHC-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Ti-C_{Bz} 227.9(3)–240.2(3), Ti-X_{Bz} 185.4 und 186.5, Ti-C1 232.3(3), $\alpha = -37.5(1)$, $\delta = -146.7$.

2.1.3 Dilithiierung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**)

Zur Verbrückung der beiden Ringe in $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) ist eine dilithiierte Zwischenstufe erforderlich, die als Ausgangspunkt für *ansa*-Komplexe genutzt werden kann. Die Synthese erfolgt durch die Umsetzung von **75** mit 2.5 Äquivalenten BuLi und *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylentriamin in Pentan, wodurch $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}_2)_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta) als rotbrauner Feststoff in 92% Ausbeute isoliert werden kann (Schema 19).



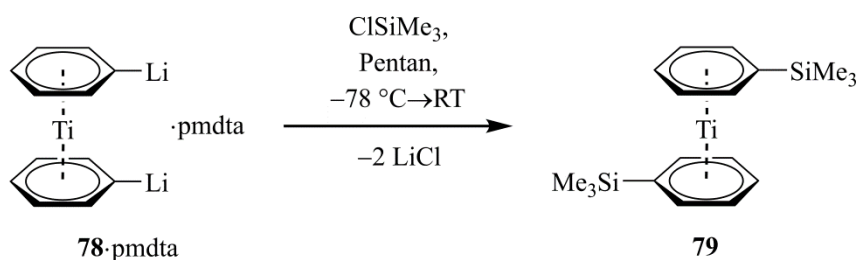
Schema 19. Selektive Dilithiierung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **78**·pmdta in dem koordinierenden Lösemittel $\text{D}_8\text{-thf}$ zeigt zwei Multipletts bei $\delta = 4.70$ ppm und $\delta = 4.92$ ppm in einem relativen Verhältnis von 3 zu 2, welche den Protonen der Benzolringe zugeordnet werden können. Die Signale für die freien pmdta-Moleküle sind in einem Bereich von $\delta = 2.15\text{--}2.41$ ppm erkennbar, analog zu bereits bekannten dilithiierten Bis(benzol)metallkomplexen.^[207, 210] Die Zusammensetzung der Verbindung wird zusätzlich von den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigt. Die Elementaranalyse deutet darauf hin, dass im Festkörper ein Aminmolekül pro Sandwicheinheit vorhanden ist, ähnlich wie in den vergleichbaren Dilithiokomplexen des Bis(benzol)molybdäns oder Bis(benzol)chroms.^[207, 210] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **78**·pmdta konnten aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung leider nicht erhalten werden. Der dimetallierte Komplex **78**·pmdta ist weder in Toluol, noch in Fluorbenzol bei tiefen Temperaturen über längere Zeit stabil. Auch Versuche, Kristalle der thf-koordinierten Spezies $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}_2)_2]\cdot(\text{thf})_x$ (**78**·thf_x) bei tiefen Temperaturen zu isolieren waren nicht erfolgreich.

2.1.4 *ansa*-Komplexe der Verbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**)

Die Isolierung der dilithiierten Verbindung **78**·pmdta ermöglicht die Umsetzung mit Mono- und Dichlorelementverbindungen, womit verschiedene *ansa*-Verbindungen und Derivate des Bis(benzol)titan durch Salzmetathese zugänglich werden.

Zugabe eines Überschusses an ClSiMe_3 zu einer Suspension von **78**·pmdta in Pentan, ergibt in 48% Ausbeute den zweifach silylierten Bis(aren)komplex **79** als roten Feststoff (Schema 20).



Schema 20. Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 0.18$ ppm sowie ein Multiplett bei $\delta = 4.69$ ppm im relativen Verhältnis von 18:10, was die Bildung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) bestätigt. Der analoge Chromkomplex weist im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 0.27$ ppm für die Protonen der Methylgruppen und zwei Multipletts bei $\delta = 4.0$ ppm und $\delta = 4.5$ ppm für die Ringprotonen auf.^[244] Die Isolierung von Einkristallen für eine Strukturbestimmung mittels Röntgenstrahlung erfolgt aus einer gesättigten Pentanlösung.

Jedoch können aufgrund der niedrigen Qualität der Kristalle die erhaltenen Parameter nicht diskutiert werden, weshalb die Messung lediglich den Strukturbeweis liefert (Abbildung 19). Weitere Versuche, geeignete Kristalle zu erhalten bleiben jedoch erfolglos.

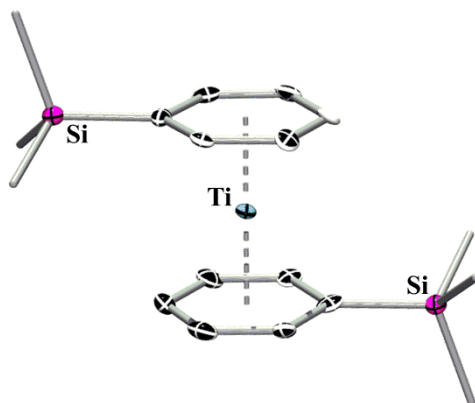
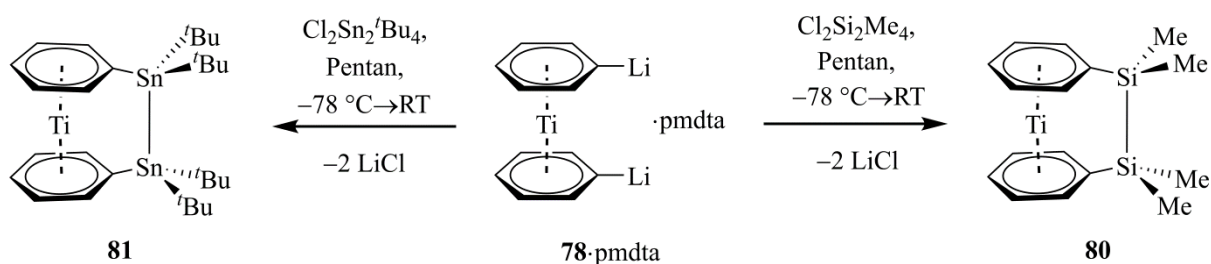


Abbildung 19. Struktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**). Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Nur eines der drei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle ist gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Eine Diskussion ist aufgrund der minderwertigen Qualität der Daten nicht möglich.

Zur Einführung von zweiatomigen Brücken wird die dilithiierte Zwischenstufe **78**·pmdta zum einen mit $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ und zum anderen mit $\text{Cl}_2\text{Sn}_2^t\text{Bu}_4$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt (Schema 21). Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf RT und anschließender Aufarbeitung können $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**81**) als rote Feststoffe in 36% bzw. 46% Ausbeute erhalten werden.



Schema 21. Synthese der zweifach verbrückten Bis(benzol)titankomplexe $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**81**).

Die Ergebnisse der Elementaranalysen und NMR-Spektroskopie bestätigen eindeutig die Zusammensetzung der beiden Verbindungen. In den ^1H -NMR-Spektren treten für die chemisch äquivalenten organischen Reste an den Brückenelementen jeweils ein Protonensignal auf (**80**: $\delta = 0.29\text{ ppm}$; **81**: $\delta = 1.49\text{ ppm}$ [$J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}_{t\text{Bu}}) = 66\text{ Hz}$, $J(^{117}\text{Sn}-$

$^1\text{H}_{tBu}$) = 63 Hz]). Zudem sind jeweils drei Multipletts (**80**: $\delta = 5.14$ ppm, 5.21 ppm, 5.40 ppm; **81**: $\delta = 5.06$ ppm, 5.18 ppm, 5.53 ppm) im Verhältnis von 4:2:4 erkennbar, welche den Protonen der Benzolringe zugeordnet werden können. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **80** kann für die Methylgruppen wiederum nur ein Signal bei $\delta = -2.71$ ppm detektiert werden und das C_{ipso} -Kohlenstoffatom weist eine Resonanz bei $\delta = 87.11$ ppm auf. Die restlichen Kohlenstoffatome ergeben drei Signale bei $\delta = 83.66$ ppm, 84.40 ppm und 85.60 ppm. Im Vergleich dazu werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **81** für die organischen Reste an den Zinnatomen zwei Signale detektiert. Dem quartären Kohlenstoffatom kann ein Signal bei $\delta = 32.51$ ppm [$J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{tBu}) = 53$ Hz] und den Methylgruppen ein Signal bei $\delta = 33.38$ ppm [$J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{tBu}) = 40$ Hz] zugeordnet werden. Die Resonanzen für das C_{ipso} -Atom ($\delta = 93.74$ ppm) und die anderen Ringkohlenstoffatome ($\delta = 81.45$ ppm, 83.77 ppm [$J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{tBu}) = 26$ Hz], 90.44 ppm [$J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{tBu}) = 30$ Hz]) liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei **80**. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **80** zeigt zudem ein Signal bei $\delta = -21.72$ ppm, während das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **81** eine Resonanz bei $\delta = -31.20$ ppm [$J(^{117/119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 1437$ Hz, $J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 264$ Hz] für die chemisch äquivalenten Zinnatome aufweist.

Einkristalle beider Verbindungen, die aus gesättigten Pentanlösungen bei RT erhalten werden, können zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen untersucht werden (Abbildungen 20 und 21).

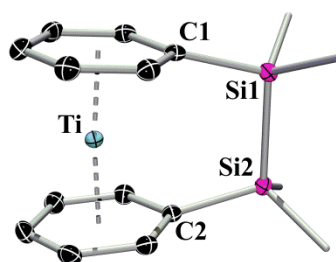


Abbildung 20. Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**). Die Struktur besitzt ein Symmetrieelement $(x, -y+1/2, z)$. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Methylgruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 60% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: $\text{Ti}-\text{C}_{Bz}$ 223.7(1)–226.6(1), $\text{Ti}-\text{X}_{Bz}$ 174.0, $\alpha = 7.3(1)$, $\beta = 10.7$, $\gamma = 0$, $\delta = 174.7$, $\text{C1}-\text{Si1}-\text{Si2}$ 104.5(1), $\text{C2}-\text{Si2}-\text{Si1}$ 104.2(5).

Die Molekülstruktur der Disilaverbindung **80** (Abbildung 20, Raumgruppe: $Pnma$) zeigt, dass sich die Ti–Kohlenstoffabstände in einem kleinen Bereich zwischen 223.7(1) pm und 226.6(1) pm befinden und der Abstand vom Zentralmetallatom zum Centroiden der Ringe 174 pm beträgt. Am Kippwinkel ($\alpha = 7.3(1)^\circ$) und dem Centroid–Metall–Centroid-Winkel

($\delta = 174.7^\circ$) ist ersichtlich, dass die beiden Benzolringe durch die Brücke geringfügig aus der coplanaren Lage ausgelenkt werden. Dies ist auch an den $\text{C}_{ipso}\text{-Si}$ -Bindungen erkennbar, die um $\beta = 10.7^\circ$ aus der Ringebene gebogen sind. Bei analogen Chrom- bzw. Vanadiumsystemen können vergleichbare Parameter aufgefunden werden ($[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**56**): Cr-C_{Bz} 214.3(2)–216.0(3) pm, Cr-X_{Bz} 161.6/162.2 pm, $\alpha = 2.8(2)^\circ$, $\delta = 177.8^\circ$; $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**58**): V-C_{Bz} 219.0(2)–220.9(3) pm, V-X_{Bz} 168.1/167.6 pm, $\alpha = 4.4(2)^\circ$, $\delta = 176.8^\circ$).^[208, 211–217]

Die Untersuchung der Distannaverbindung **81** ergibt, dass sich zwei voneinander unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle (Raumgruppe: $P2_1/c$) befinden, die sich in den strukturellen Parametern kaum unterscheiden (Abbildung 21).

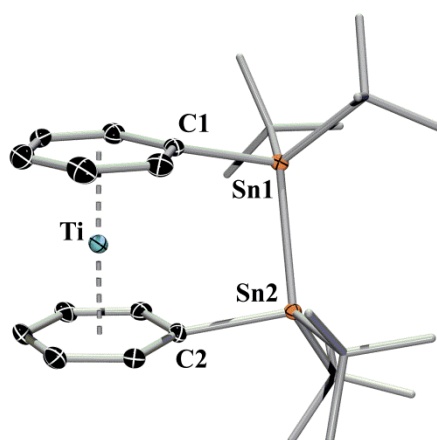


Abbildung 21. Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**81**). Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle der Einheitszelle ist gezeigt und wird hier diskutiert. Wasserstoffatome und Ellipsoide der $t\text{Bu}$ -Gruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Ti-C_{Bz} 223.4(4)–227.0(4), Ti-X_{Bz} 174.1 und 175.0, $\alpha = 2.6(3)$, $\beta = 9.6$ und 11.3 , $\gamma = 22.8$, $\delta = 178.7$, C1-Sn1-Sn2 $95.6(2)$, C2-Sn2-Sn1 $96.8(1)$.

Aus diesem Grund wird hier nur eines der beiden Moleküle diskutiert. Durch die Einführung von zwei Zinnatomen zwischen die Ringe werden die beiden Liganden leicht aus der parallelen Anordnung gezwungen, weshalb sich die Metall-Kohlenstoffabstände (223.4(4)–227.0(4) pm) leicht unterscheiden. Der Ti-X_{Bz} -Abstand ist hingegen mit 174.6 pm nahezu identisch mit dem der Ausgangsverbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**). Anhand der Kippwinkel ($\alpha = 2.6(3)^\circ$, $\delta = 178.7^\circ$) und des Auslenkungswinkels ($\beta \approx 10^\circ$) ist zudem erkennbar, dass die Ringe durch die Verbrückung eine geringe Auslenkung aus der coplanaren Anordnung erfahren. Weiterhin zeigt Komplex **81**, welche im Vergleich zu **80** sterisch anspruchsvollere Reste besitzt, eine Abweichung von einer ekliptischen Anordnung der Ringe ($\gamma = 22.8^\circ$,

Propylgruppen von **85** werden in Form zweier Signale bei $\delta = 1.25$ ppm und 1.27 ppm beobachtet. Die Protonen der Ringliganden werden in den ^1H -NMR-Spektren der symmetrisch substituierten siliziumverbrückten Derivate **83** und **85** als Multiplett bei ca. $\delta = 4$ ppm (**83**: $\delta = 4.07$ ppm, **85**: $\delta = 4.02$ ppm) bzw. bei ca. $\delta = 5.5$ ppm (**83**: $\delta = 5.52$ ppm, 5.60 ppm; **84**: $\delta = 5.53$ ppm, 5.60 ppm) aufgefunden. Aufgrund der verschiedenen Substituenten am Siliziumatom treten bei **84** mehr Signale auf. Es werden zum einen zwei hochfeldverschobene Multipletts ($\delta = 4.02$ ppm, 4.09 ppm) beobachtet und zum anderen treten zwei Multipletts bei $\delta = 5.50$ ppm und 5.62 ppm auf.

Vergleichbare ^1H -NMR-Spektren werden für die Verbindungen **86** und **87** erhalten. Bei $\delta = 0.15$ ppm (**86**) und $\delta = 1.33$ ppm (**87**, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}_{tBu}) = 71$ Hz; $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}_{tBu}) = 68$ Hz) sind die Signale für die Protonen der Brückensubstituenten zu erkennen, wohingegen jeweils ein Multiplett bei $\delta = 3.99$ ppm (**86**) bzw. $\delta = 4.44$ ppm (**87**, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}_{tBu}) = 25$ Hz; $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}_{tBu}) = 21$ Hz) den Ringprotonen zugeordnet werden kann. Die restlichen Ringprotonen bedingen erneut je zwei Multipletts bei ca. $\delta = 5.5$ ppm (**86**: $\delta = 5.58$ ppm, 5.63 ppm; **87**: $\delta = 5.55$ ppm, 5.64 ppm).

Im Vergleich zu den zweifach-verbrückten *ansa*-Titanoarenen **80** und **81** fällt in den Protonenspektren auf, dass bei den einfach-verbrückten Verbindungen ein Multiplett der Ringprotonen deutlich hochfeldverschoben ist. Dies deutet darauf hin, dass die NMR-Verschiebungen als Maß für die Auslenkung der Ringe und somit für die Spannung im Molekül dienen können. Dies ist bereits von anderen *ansa*-Sandwichkomplexen, die beispielsweise vom Ferrocen oder Bis(benzol)chrom abgeleitet werden, bekannt.^[35, 48, 211–217, 245]

Es ist zudem zu erwähnen, dass in den Spektren aller einfach-verbrückten Verbindungen nach ca. 2 h zusätzliche Signale im aromatischen Bereich entstehen, die auf die Abspaltung des kompletten Ligandensystems schließen lassen. Dieser Befund deckt sich auch mit der Beobachtung, dass bei Lösungen aller [1]Titanoarenoephane nach längerer Zeit ein schwarzer Feststoff gebildet wird, welcher in den gängigen Lösemitteln nicht mehr gelöst werden kann.

Durch Untersuchung der Komplexe mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie können ebenfalls Rückschlüsse auf die Ringspannung gezogen werden. Die organischen Reste an der Brücke liefern ^{13}C -NMR-Resonanzen im erwarteten Bereich (**83**: $\delta = -8.70$ ppm; **84**: $\delta = -14.04$ ppm, 5.69 ppm, 16.88 ppm; **86**: $\delta = -8.85$ ppm; **87**: $\delta = 32.84$ ppm ($J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 99$ Hz; $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 136$ Hz), 34.19 ppm). Jeweils ein Signal der Ringkohlenstoffatome ist deutlich hochfeldverschoben (**83**: $\delta = 40.41$ ppm; **84**: $\delta = 40.63$ ppm; **86**: $\delta = 35.47$ ppm;

87: $\delta = 46.07$ ppm). Alle anderen ^{13}C -NMR-Signale können im erwarteten Bereich von $\delta = 70$ ppm–100 ppm aufgefunden werden (**83**: $\delta = 73.84$ ppm, 90.91 ppm, 93.81 ppm; **86**: $\delta = 75.10$ ppm, 91.61 ppm, 93.70 ppm; **87**: $\delta = 80.47$ ppm ($J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 18$ Hz), 89.96 ppm ($J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 9$ Hz), 91.40 ppm ($J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 30$ Hz)). Bei der unsymmetrischen Verbindung **84** treten wiederum mehr Signale auf, da die chemische Äquivalenz der zur Brücke ortho- und metaständigen Kohlenstoffatome hier nicht mehr gegeben ist (**84**: $\delta = 73.90$ ppm, 74.80 ppm, 90.65 ppm, 91.06 ppm, 93.78 ppm). Aufgrund der schlechten Ausbeuten und der schwierigen Aufreinigung kann **85** nicht eindeutig durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Die Heteroatome in der Brücke von **83** ($\delta = 7.38$ ppm) bzw. **84** ($\delta = 13.61$ ppm) können zusätzlich durch $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie bei Verbindung **87** ($\delta = 2.06$ ppm) mittels $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Zur strukturellen Untersuchung dieser Komplexe werden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Leider führen zahlreiche Kristallisationsversuche der siliziumverbrückten Verbindungen **83–85** hauptsächlich zur Isolierung eines unlöslichen amorphen Feststoffes. Dieses Verhalten lässt wiederum auf die Empfindlichkeit der Verbindungen in aliphatischen und aromatischen Lösemitteln schließen. Die gesammelten Daten der Röntgendiffraktometrie von vereinzelt isolierten Kristallen besitzen zudem eine sehr schlechte Qualität, sodass keine eindeutige Struktur bestimmt werden kann. Im Fall von **83** ist lediglich ersichtlich, dass es sich um den vorgestellten Komplex handelt. Es befinden sich jedoch 16 Moleküle in einer Elementarzelle, weshalb sich eine Verfeinerung der Daten als kristallographisch nicht sinnvoll erweist. Von der unsymmetrisch-substituierten Verbindung **84** können keinerlei geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, da sich dieser Komplex als äußerst empfindlich gegenüber allen verfügbaren Lösemitteln erweist. Auch Kristallisationsversuche bei niedrigen Temperaturen oder Diffusionskristallisation verlaufen erfolglos. Im Gegensatz hierzu ist es möglich, von Verbindung **85** Einkristalle ($P-1$) aus einer gesättigten Pentanlösung bei RT zu erhalten (Abbildung 22), jedoch erweist sich der erhaltene Datensatz als qualitativ minderwertig. Zudem deuten die erhaltenen Parameter eine Verzwilligung an, die nicht eindeutig aufgelöst werden kann. Die gemessenen Daten lassen aber darauf schließen, dass es sich um die gewünschte Verbindung handelt. Weitere Kristallisationsversuche resultieren entweder in der Isolierung von Kristallen vergleichbarer Qualität oder liefern keine geeigneten Einkristalle.

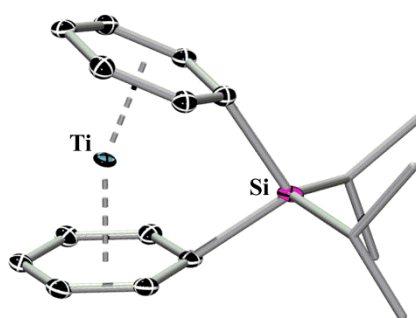


Abbildung 22. Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$ (**85**). Nur eines der zwei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle ist dargestellt. Wasserstoffatome und die Ellipsoide der *iso* Propylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Eine Diskussion der Parameter ist aufgrund der schlechten Qualität der Daten nicht möglich.

Für die germaniumhaltige Verbindung **86** können im Gegensatz dazu geeignete Einkristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ aus Pentan bei RT erhalten werden (Abbildung 23). Die Auswertung der Daten ergibt, dass sich drei unabhängige Moleküle mit ähnlichen strukturellen Parametern in der Elementarzelle befinden, wobei im Folgenden nur eines der Moleküle diskutiert wird.

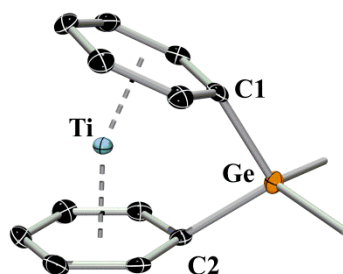


Abbildung 23. Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**86**). Nur eines der drei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle ist dargestellt und wird diskutiert. Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ti-C_{Bz} 221.8(3)–229.4(3), Ti-X_{Bz} 174.1 und 174.4, $\alpha = 25.2(2)$, $\beta_{Bz} = 33.0$ und 33.2 , $\delta = 159.1$, $\theta = 91.4(2)$.

Die Ringe ($\alpha = 25.2(2)^\circ$, $\delta = 159.1^\circ$) und die Brückenelement– C_{ipso} -Bindung ($\beta \approx 33.1^\circ$) sind deutlich aus der coplanaren Anordnung ausgelenkt. Der Winkel am Brückenelement beträgt $\theta = 91.4(2)^\circ$, was einer klaren Abweichung vom idealen sp^3 -Tetraederwinkel entspricht. Die Titan–Kohlenstoffabstände befinden sich in einem Bereich von 221.8(3) pm bis 229.4(3) pm

($\text{Ti-X}_{Bz} = 174.3 \text{ pm}$), was die verzerrte Geometrie ebenfalls bestätigt und somit eine signifikante Ringspannung andeutet. Der isoelektronische Komplex $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2]$ (**88**) ($\alpha = 22.9^\circ$, $\beta_{Cp} = 28.5^\circ$, $\beta_{Chl} = 41.4^\circ$, $\delta = 161.0^\circ$, $\theta = 92.8^\circ$) zeigt vergleichbare Strukturparameter wohingegen der Vergleich zu $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{GeMe}_2]$ (**63**) ($\alpha = 14.4(2)^\circ$) eine deutlich stärker ausgebildete Molekülspannung bei **86** andeutet.^[216, 246]

Auch die Struktur der zinnverbrückten Verbindung **87** (Raumgruppe: Cc) kann mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 24). Beide Benzolringe sind erneut signifikant aus der coplanaren Anordnung gezwungen ($\alpha = 19.9(1)^\circ$, $\delta = 164.1^\circ$) und die Bindungen zwischen den Benzolringen und dem Brückenelement erfahren eine große Abwinklung aus der Ringebene ($\beta_{Bz} \approx 33.0^\circ$). Auch der Winkel an der Heteroatombrücke weicht deutlich von einer idealen sp^3 -Hybridisierung ab ($\theta = 86.3(1)^\circ$). Im Einklang mit diesen Beobachtungen stehen auch die Bindungslängen zwischen den Ringen und dem Zentralmetall, wobei sich die Ti-C -Abstände in einem Bereich zwischen $219.6(3) \text{ pm}$ und $226.8(4) \text{ pm}$ befinden und die Ti-X_{Bz} -Distanzen 173.2 pm betragen.

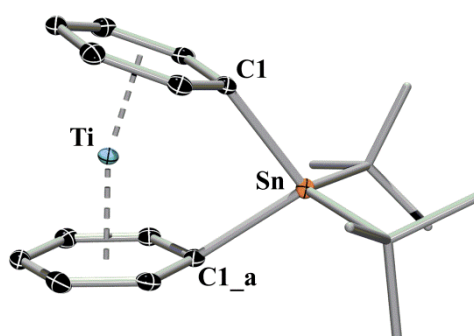


Abbildung 24. Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}'\text{Bu}_2]$ (**87**). Symmetrie-adaptierte Positionen sind mit $_{a}$ gekennzeichnet ($-x+2, y, -z+3/2$). Wasserstoffatome und die Ellipsoide der *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ti-C_{Bz} $219.6(3)$ – $226.8(4)$, Ti-X_{Bz} 173.3 , $\alpha = 19.9(1)$, $\beta = 33.0$, $\delta = 164.1$, $\theta = 86.3(2)$.

Im Vergleich zu **86** mit dem kleineren Brückenatom Germanium besitzt **87** erwartungsgemäß eine geringere Abweichung von einer ungespannten Struktur, wohingegen eine höhere Ringspannung gegenüber der zweifach verbrückten Verbindung **81** zu beobachten ist. Der Vergleich mit der isoelektronischen Verbindung $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SnMes}_2]$ (**89**, $\alpha = 17.2^\circ$, $\delta = 165.7^\circ$) offenbart ähnliche strukturelle Parameter. Jedoch weist **87** eine höhere

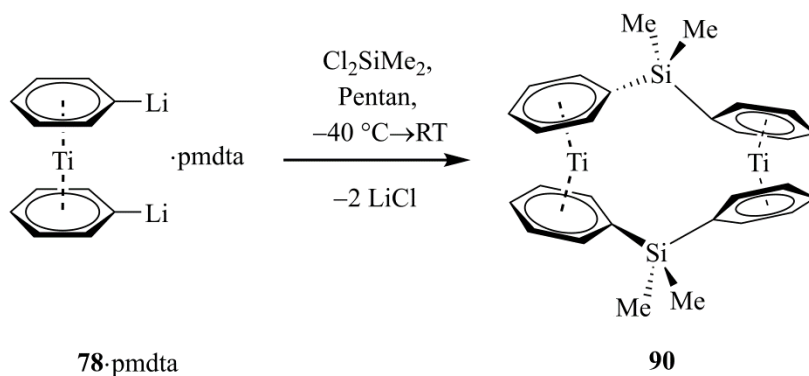
Spannung als $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**, $\alpha = 15.6^\circ$, $\delta = 168.0^\circ$) auf, was vermutlich auf den geringeren Atomradius des Zentralmetalls bei **106** zurückzuführen ist.^[162, 200]

Diese Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen legen somit die Vermutung nahe, dass $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{GeMe}_2]$ (**86**) die höchste Molekülspannung der untersuchten Verbindungen besitzt (Tabelle 2). Dieser Trend kann auch bei verwandten Sandwichkomplexen beobachtet werden.^[207–214, 218]

Tabelle 2. Übersicht der relevanten Strukturparameter der neuen *ansa*-Titanoarene. ^[a] keine Daten verfügbar.

	80	81	86	87
α [°]	7.3(1)	2.6(3)	25.2(2)	19.9(1)
β [°]	10.7	9.6, 11.3	33.1	33.0
δ [°]	174.7	178.7	159.1	164.1
θ [°]	104.5(1), 104.2(5)	95.6(2), 96.8(1)	91.4(2)	86.3(1)
γ [°]	0.0	22.8	– ^[a]	– ^[a]

Einen Spezialfall bildet die Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}_2)_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta) mit Cl_2SiMe_2 bei -40°C und anschließender Aufarbeitung bei RT. Hier kann ein tiefroter Feststoff in 31% Ausbeute isoliert werden, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei $\delta = 0.42$ ppm und drei Multipletts bei $\delta = 4.47$ ppm, 4.83 ppm und 5.38 ppm im relativen Verhältnis von 2:4:4 aufweist. Im Vergleich zu **83** sind die Signale somit deutlich weniger stark separiert, was die Vermutung nahelegt, dass es sich in diesem Fall um eine Verbindung mit geringer Molekülspannung handelt. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich eine Verbrückung der Ringe zu erkennen ist, kann auf eine dimere Struktur $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (**90**) geschlossen werden (Schema 23).



Schema 23. Synthese des Dimers $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (**90**).

Die Röntgenstrukturanalyse (Raumgruppe: Aba_2) von **90** bestätigt die dimere Zusammensetzung (Abbildung 25), wobei zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle vorliegen, von denen aufgrund der ähnlichen Parameter nur eines diskutiert wird.

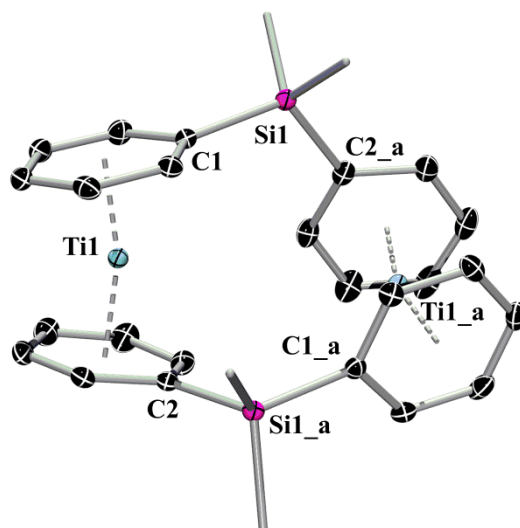


Abbildung 25. Molekülstruktur von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (**90**). Es ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle dargestellt. Symmetrie-adaptierte Positionen sind mit $_a$ gekennzeichnet ($-x+1, -y, z$). Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Ti-C_{Bz} 222.1(1)–229.2(1), Ti-X_{Bz} 174.6, $\alpha = -18.4(1)$, $\beta = -7.7$, $\gamma = 63.5$, $\delta = -164.2$, $\theta = 113.5(1)$.

Das Dimer **90** zeigt Ti–Centroidabstände von 174.6 pm sowie Titan–Kohlenstoffbindungen zwischen 223.0(1) pm und 229.3(1) pm. Die Bindung zwischen dem C_{ipso} -Atom und Silizium ist um $\beta = -2.7^\circ$ bzw. -7.7° aus der Ringebene ausgelenkt und die Ringe schließen einen Neigungswinkel von $\alpha = -18.4(1)^\circ$ ($\delta = -164.2^\circ$) ein. Die Reproduktion der Synthese bleibt jedoch erfolglos, da die exakten Reaktionsbedingungen für die Bildung des Dimers nicht mehr eingestellt werden können.

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Grenzmolekülorbitale werden DFT-Rechnungen ausgewählter Komplexe in der Gasphase von *Dr. Mehmet Ali Celik* durchgeführt (Abbildung 26). Hierbei werden der unverbrückte Komplex $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**), der zweifach silaverbrückte Komplex **80** und die gespannte Verbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_2]$ (**83**) miteinander verglichen. Die Geometrieoptimierung (B3LYP/def2-SVP, Abbildungen 69–71 im Anhang) der Komplexe liefert Strukturen, deren Parameter in Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten stehen.

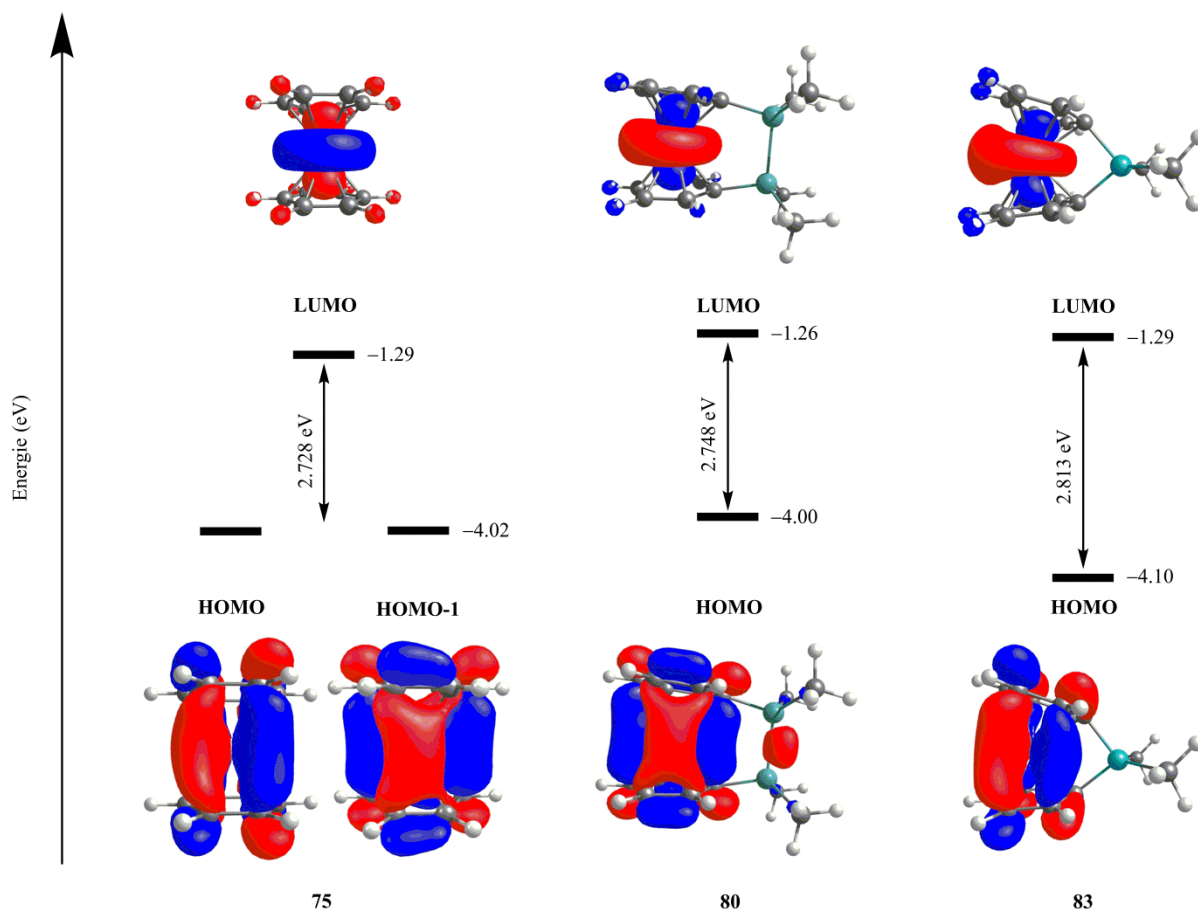


Abbildung 26. Übersicht über die Grenzmolekülorbitale von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_2]$ (**83**).

Für den Sandwichkomplex **75** können zwei isoenergetische Molekülorbitale (HOMO und HOMO–1) gefunden werden, wobei die Entartung durch die Verbrückung der Ringe aufgehoben wird. Bei allen Komplexen fällt auf, dass die HOMO-Orbitale eindeutig durch eine Kombination von π -Orbitalen der Liganden und d-Orbitalen des Metalls (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) gebildet werden. Im Gegensatz dazu besitzt das LUMO in allen Fällen vornehmlich Metallcharakter (d_z). Weiterhin lassen die DFT-Berechnungen darauf schließen, dass sich der HOMO–LUMO-Abstand mit steigender Abwinklung der Ringe, und somit einer Erhöhung der Molekülspannung, vergrößert (**75**: $\Delta E = 2.728 \text{ eV}$; **80**: $\Delta E = 2.748 \text{ eV}$; **83**: $\Delta E = 2.813 \text{ eV}$).^[208]

Dieser Befund wird experimentell durch UV-vis Spektroskopie in einem Bereich zwischen 220 nm und 900 nm untersucht. Das Spektrum von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) in Benzol zeigt Maxima bei 233 nm, 345 nm und 500 nm. Zusätzlich tritt eine Schulter bei 285 nm auf (Abbildung 27).

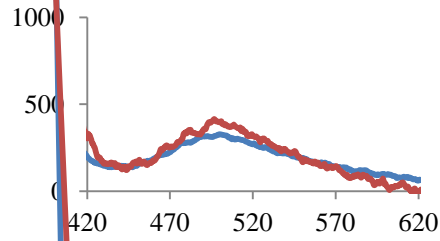


Abbildung 27. UV-vis Spektren (Benzol, RT) von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**, blau) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{IME}]$ (**77**, rot) in einem Bereich von 250 nm bis 700 nm.

Durch die Koordination des zusätzlichen Liganden IMe am Titanzentrum verändert sich das Spektrum nur geringfügig, obwohl ein deutlicher Farbunterschied zwischen den Lösungen von **75** und **77** zu beobachten ist. Das Addukt **77** zeigt Maxima bei 356 nm und 497 nm (Abbildung 27).

Die Einführung einer zweiatomigen Brücke führt zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden zu größeren Wellenlängen (Abbildung 28).

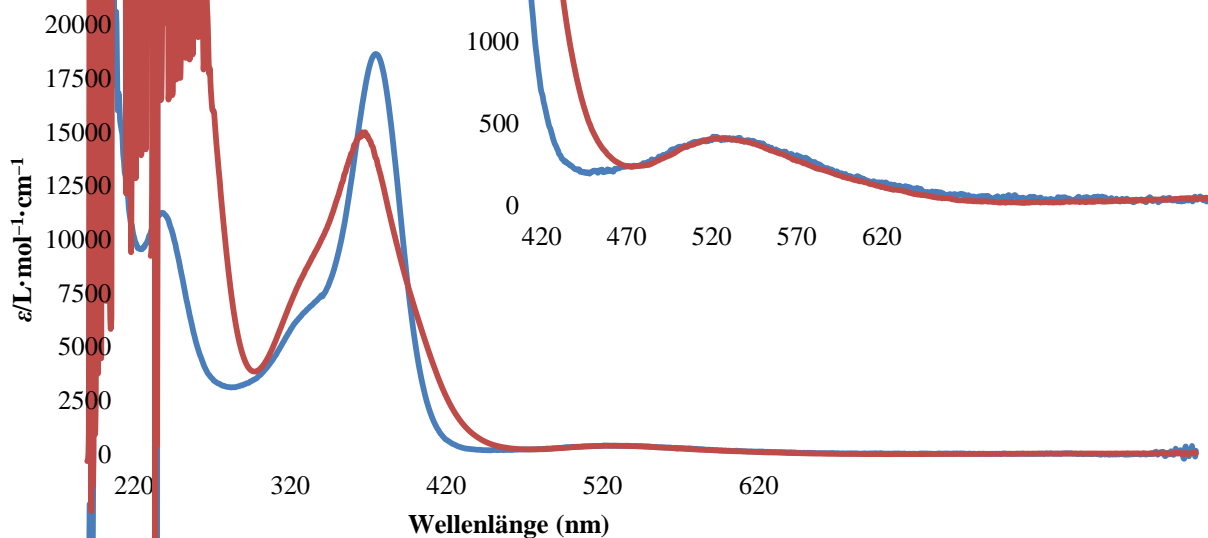


Abbildung 28. UV-vis Spektren (Hexan, RT) von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**, blau) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**81**, rot) in einem Bereich von 220 nm bis 700 nm.

So weist $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) Maxima bei Wellenlängen von 375 nm und 529 nm und das Zinnanalogon **81** bei 367 nm und 522 nm auf.

Im Vergleich dazu kann bei den gespannten, einfach verbrückten *ansa*-Komplexen eine Blauverschiebung der Banden gegenüber dem UV-vis Spektrum von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) beobachtet werden. Sowohl $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_2]$ (**83**), als auch $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**84**), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**86**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^i\text{Bu}_2]$ (**87**) zeigen eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbanden zu höheren Energien (Abbildung 29).

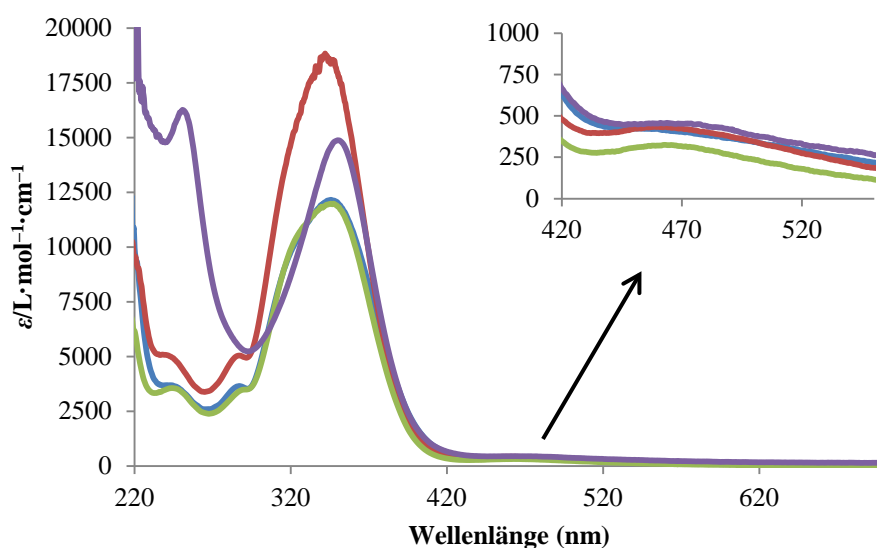


Abbildung 29. UV-vis Spektren (Hexan, RT) von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$ (**83**, blau), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**84**, rot), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{GeMe}_2]$ (**86**, grün) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^i\text{Bu}_2]$ (**87**, violett) in einem Bereich von 220 nm bis 700 nm.

Durch Vergleich der berechneten und gemessenen Daten ist ersichtlich, dass die erwartete Verschiebung der UV-vis Banden zu kleineren Wellenlängen nur teilweise erfüllt wird. So ist eine eindeutige Blauverschiebung der Absorptionsbanden von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_2]$ (**83**) im Vergleich zu $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) erkennbar. Ein eindeutiger Trend kann jedoch nicht gefunden werden, da die Absorptionsbanden für $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) in einem Bereich zwischen denen von **80** und **83** liegen (Tabelle 3). Ein ähnliches Verhalten wird bei der Untersuchung der *ansa*-Komplexe des Systems $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ oder der strukturell verwandte Verbindung $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**53**) vorgefunden, wobei die Effekte hier nicht so deutlich ausgeprägt sind.^[208, 241, 247]

Tabelle 3. Vergleich der Maximas der UV-vis-Spektren der neuen *ansa*-Titanoarene mit dem Kippwinkel α .^[a] keine Daten verfügbar.

	λ_{max} (global) [nm]	λ_{max} [nm]	α [°]
75	345	500	0.0(1)
77	356	497	-37.5(1)
80	375	529	7.3(1)
81	367	522	2.6(3)
83	345	460	- ^[a]
84	341	460	- ^[a]
86	348	463	25.2(2)
87	350	464	19.9(1)

Es ist zudem bekannt, dass es sich bei $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) um einen reduzierbaren Komplex handelt und isoelektronische Komplexe ebenfalls interessante elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Deshalb werden die hier vorgestellten *ansa*-Verbindungen im Hinblick auf das Redoxverhalten mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht.^[224–227, 249–250]

Die Stammverbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) zeigt einen teilweise reversiblen Reduktionsprozess bei $E_{1/2} = -2.95$ V (vs. Fc/Fc^+) sowie eine irreversible Oxidationswelle bei $E_{\text{pa}} = -1.10$ V (Abbildung 30, Diagramm a).

Im Vergleich dazu weisen die Cyclovoltammogramme der *ansa*-Verbindungen irreversible Reduktionsereignisse bei positiveren Potenzialen auf (Abbildung 30). Der germaniumhaltige Komplex $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**86**) geht ähnlich wie **75** einen chemisch reversiblen Reduktionsprozess bei ca. $E_{\text{pc}} = -2.90$ V ein (Abbildung 30, Diagramm e). Zudem treten irreversible Oxidationsprozesse bei den verbrückten Komplexen in einem Bereich zwischen $E_{\text{pa}} = -0.95$ V und -1.25 V auf.

Die Reduktionsprozesse der Titanoarene entsprechen vermutlich der Bildung des erwarteten monoanionischen Komplexes, welcher im Falle des $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[224] Die irreversible Oxidation der Komplexe führt vermutlich zur Abspaltung eines Benzolrings, was mit der Entnahme eines Elektrons aus dem HOMO (Metall–Ligand-Bindungscharakter) zusammenhängen könnte (*vide infra*).

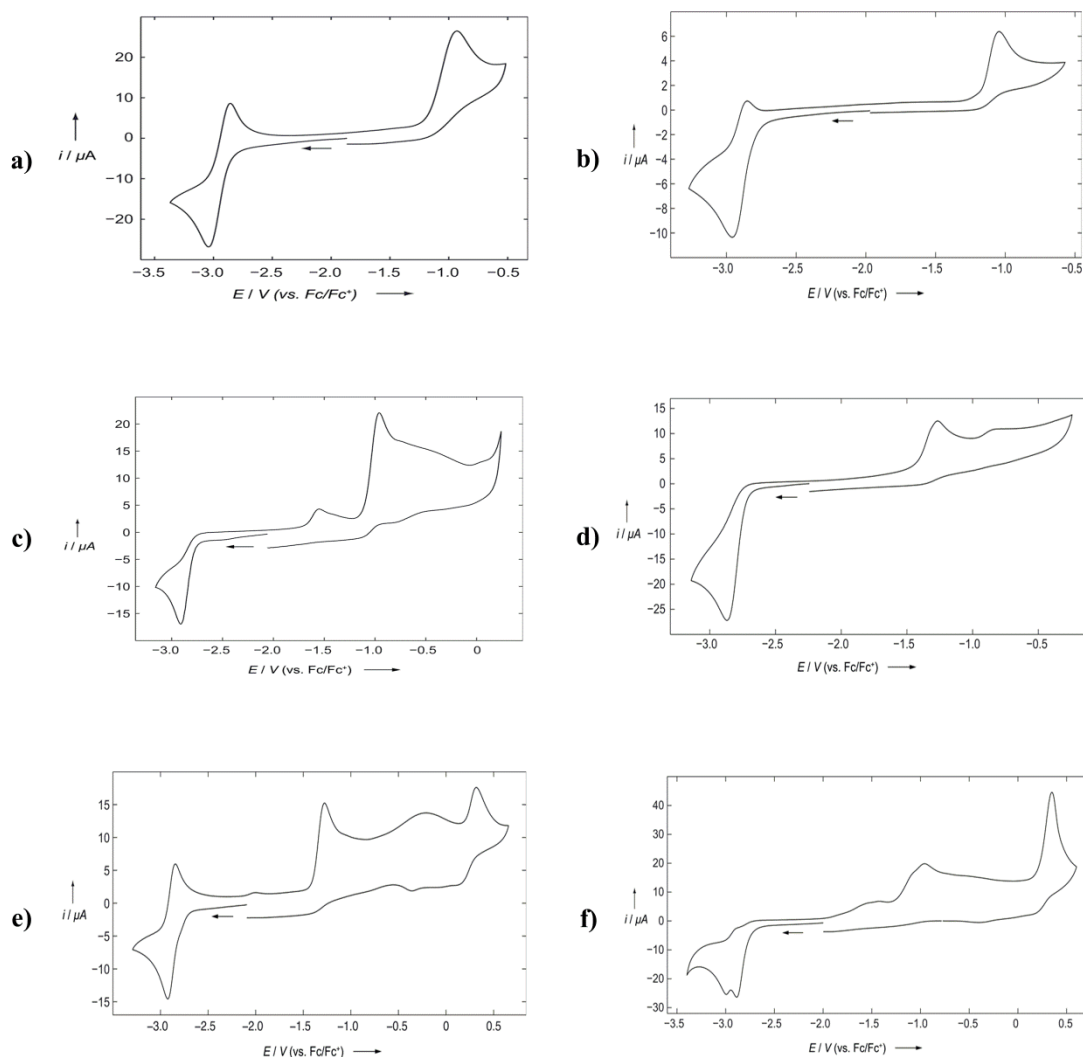


Abbildung 30. Cyclovoltammogramme in $\text{thf}/0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (Scanrate $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) von a) $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**, formale Redoxpotentiale: $E_{\text{pc}} = -2.95$, $E_{\text{pa}} = -1.10$ V, vs. Fc/Fc^+), b) $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**, $E_{\text{pc}} = -2.90$, $E_{\text{pa}} = -1.05$ V), c) $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**81**, $E_{\text{pc}} = -2.86$, $E_{\text{pa}} = -0.96$ V), d) $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}_2]$ (**83**, $E_{\text{pc}} = -2.85$, $E_{\text{pa}} = -1.25$ V), e) $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**86**, $E_{1/2} = -2.86$, $E_{\text{pa}} = -1.24$ V), f) $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**87**, $E_{\text{pc}} = -3.00$ V und -2.88 V, $E_{\text{pa}} = \text{ca. } -0.95$ V und $+0.35$ V).

2.2 ansa-Komplexe des Systems $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**)

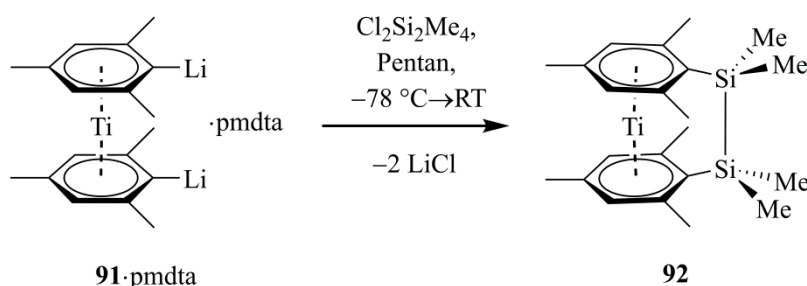
Aufgrund der sehr begrenzten Verfügbarkeit der permethylierten Verbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) können nur wenige Experimente durchgeführt werden.^[223]

Zur Untersuchung des im Vergleich zu $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) sterisch anspruchsvolleren $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) wird zunächst eine Umsetzung mit drei Äquivalenten BuLi und pmdta durchgeführt und **76** in die dilithiierte Spezies $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**91**· pmdta) überführt. Dieser Komplex kann in 73% Ausbeute als brauner Feststoff erhalten werden (Schema 24).

Es gelingt jedoch, aus einer gesättigten thf-Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ geeignete Einkristalle der Raumgruppe $P-1$ für Röntgenbeugungsexperimente zu erhalten (Abbildung 31). Es fällt auf, dass die Kristallisation aus thf mit einem Austausch der pmdta-Moleküle durch 3 thf-Moleküle pro Einheit verbunden ist. Im Festkörper liegt $\mathbf{91} \cdot (\text{thf})_3$ als Dimer vor, bei dem die einzelnen Moleküle über die Alkalimetallatome verbunden sind. Die Auslenkung der Ringe aus der parallelen Anordnung ist jedoch gering ($\alpha = 0.9(2)^\circ$, $\delta = 179.3^\circ$). Dies wird auch durch die Abstände zwischen dem Titanzentrum und den Kohlenstoffatomen ($\text{Ti}-\text{C}_{\text{Mes}}$ 221.9(2) pm–227.0(3) pm) bzw. den Centroiden ($\text{Ti}-\text{X}_{\text{Mes}}$ ca. 173 pm) der Mesitylringe bestätigt. Die Strukturen ähnlicher Verbindungen wie $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}_2)_2] \cdot (\text{thf})_3$, $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}_2)_2] \cdot (\text{thf})_3$ oder $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}_2)_2] \cdot (\text{thf})_3$ befinden sich im Einklang mit $\mathbf{91} \cdot (\text{thf})_3$.^[207–208, 210]

Durch Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{Li})_2] \cdot \text{pmdta}$ ($\mathbf{91} \cdot \text{pmdta}$) mit Dihalogenelementverbindungen gelingt auch hier die Darstellung von *ansa*-Komplexen. Versetzt man $\mathbf{91} \cdot \text{pmdta}$ mit $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ so kann $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{SiMe}_2)_2]$ ($\mathbf{92}$) als dunkelroter Feststoff in 53% Ausbeute isoliert werden (Schema 25).

Bei der Untersuchung des Komplexes mit ^1H -NMR-Spektroskopie werden die Methylgruppen an der Siliziumbrücke ($\delta = 0.51\text{ ppm}$) in einem ähnlichen Bereich wie bei $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ ($\mathbf{80}$) detektiert. Die Protonen der Mesitylringe liefern ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 1.80\text{ ppm}$ und 2.35 ppm , sowie bei $\delta = 4.82\text{ ppm}$. Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. Mit einer Verschiebung von $\delta = -24.11\text{ ppm}$ im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale für die Siliziumatome ebenfalls in einem ähnlichen Bereich wie bei Komplex $\mathbf{80}$ aufgefunden. Folglich kann von einer strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen $\mathbf{80}$ und $\mathbf{92}$ ausgegangen werden.



Schema 25. Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{SiMe}_2)_2]$ ($\mathbf{92}$).

3 Polymerisation von zinnverbrückten Vanadoarenophanen

Bei den frühen Übergangsmetallen treten neben dem Substitutionsmuster mit zwei aromatischen Benzolringen auch heteroleptische Systeme auf. Dabei ist das System $[M(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ mit einem Cp- und einem Cht-Ring in der Koordinationssphäre des Metalls sehr gut untersucht.

Auch der Cht-Ligand besitzt Orbitale mit a_1 -, e_1 - oder e_2 -Symmetrie, welche durch die Kombination mit geeigneten Metallorbitalen σ -, π - oder δ -Bindungen ausbilden können (Abbildung 33).^[180, 250]

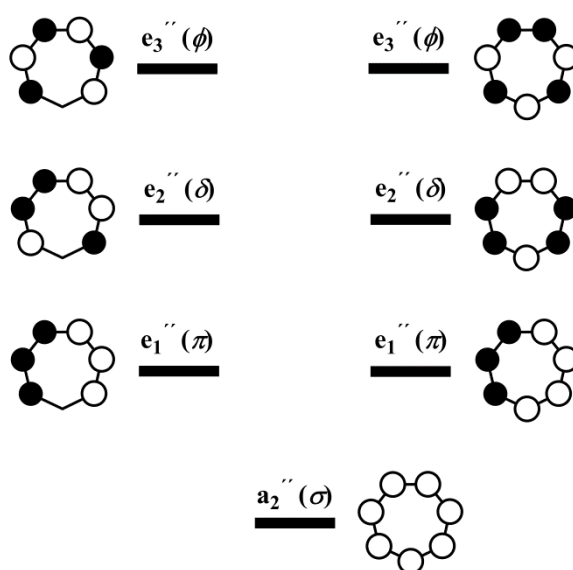


Abbildung 33. Darstellung der Molekülorbitale des Cycloheptatrienringes.

Die Betrachtung eines solchen Siebenringes kann auf zwei Weisen erfolgen (Abbildung 34). Zum einen kann der Ring als Tropyliumkation $[C_7H_7]^+$, und somit als 6π -Elektronen-Ligand angesehen werden (Abbildung 34, rechts). Diese Beschreibung wird bevorzugt bei Komplexen mit Metallen der Gruppe 5 oder 6 verwendet, da bei diesen das a_1 -Molekülorbital das HOMO bildet. Zum anderen besitzt das HOMO in den Systemen mit Gruppe 4-Metallen e_2 -Charakter und es wird bevorzugt die Betrachtungsweise als Trianion $[C_7H_7]^{3-}$ verwendet, da so die e_2 -Orbitale des Rings energetisch günstiger liegen und stabilere Molekülorbitale gebildet werden können (Abbildung 34, links).^[241] Welche der beiden Beschreibungen bevorzugt angewendet wird, obliegt der Beteiligung und der exakten energetischen Lage der Metall- und Ligandenorbitale.

Im Allgemeinen liegen bei $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ die π -Orbitale energetisch deutlich günstiger als bei den anderen bisher vorgestellten Sandwichsystemen, weshalb das e_2 -Molekülorbital der Komplexe eine niedrigere Energie besitzt. Die π -Rückbindung gewinnt dadurch im Vergleich zu Verbindungen mit kleineren Ringen an Bedeutung. Dies wird auch durch Photoelektronenspektren an derartigen Sandwichkomplexen bestätigt. Es fällt zudem auf, dass sich die größeren Siebenringe deutlich näher am Metall befinden als die kleineren Fünfringe, was zusätzlich ein Indiz für die bessere Überlappung der Orbitale größerer Ringe mit den Metallorbitalen ist.^[251]

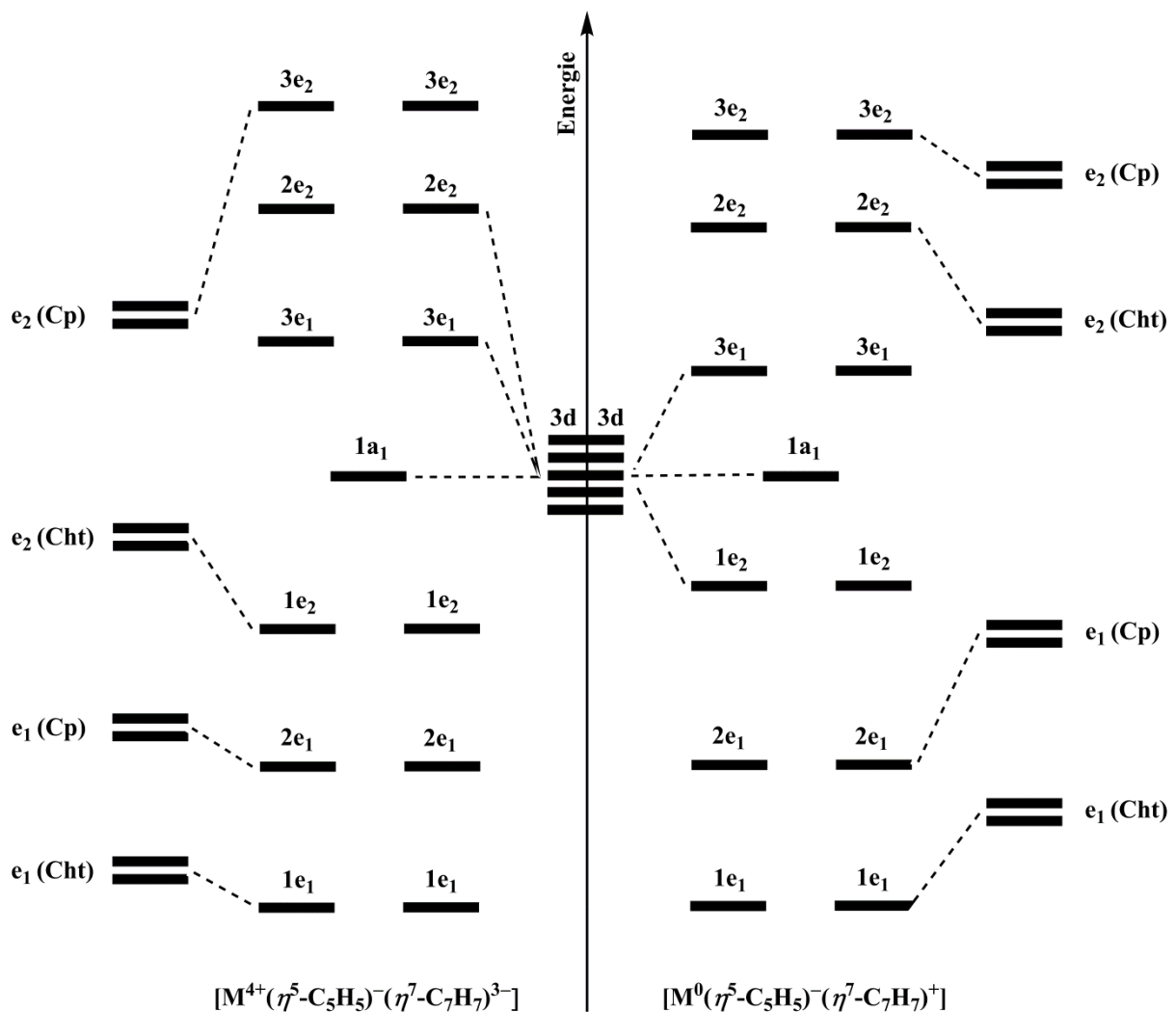


Abbildung 34. Vergleich der beiden Betrachtungsmöglichkeiten der Bindungssituation in $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$. Die bindenden Orbitale niedriger Energie und die antibindenden Orbitale hoher Energie sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Von diesem System sind insbesondere die diamagnetischen Derivate mit Titan, welches isoelektronisch zu $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) ist, sowie Zirkonium, Hafnium und Chrom bekannt und sehr gut untersucht.^[253–254] Den heteroleptischen Sandwichkomplexe der Gruppe 4 werden

Lewis-acide Eigenschaften zugeschrieben, wodurch zusätzliche σ -Donor-Liganden an das Metallzentrum koordiniert werden können.^[240–243] Auch das Potential des Trovicens (**93**, Tropylium-Titan-Cyclopentadienyl) oder Trochrocens (**94**, Tropylium-Chrom-Cyclopentadienyl) zur Verbrückung der Ringe ist bereits bekannt.^[200–201, 246–247, 255–256] Solche Metalloarenophane wurden bereits in ROP-Experimenten zu diamagnetischen, übergangsmetallhaltigen Polymeren umgesetzt.^[200–201] Derartige Polymere sind von besonderem Interesse, da bereits die *ansa*-Komplexe zum Teil redoxaktive Eigenschaften besitzen.^[64–65, 257–262]

Obwohl eine Vielzahl von paramagnetischen, gespannten *ansa*-Metalloarenen bekannt ist, wurden diese nur vereinzelt näher untersucht (Abbildung 35). Insbesondere über die elektrochemischen Eigenschaften und das Polymerisationsverhalten dieser Komplexe ist sehr wenig bekannt.^[208,261, 263–265] Im Hinblick auf paramagnetische Komplexe stehen die beiden isoelektronischen Sandwichverbindungen $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (**53**) und $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ (**95**, Trovacen) seit Jahrzehnten im Mittelpunkt der Forschung. Deren Einbau in größere Makromoleküle durch ROP gelang bislang jedoch nicht und erst vor kurzem ist es gelungen, die ersten niedermolekularen Polymere dieser Verbindungen mittels Platinkatalyse darzustellen.^[208, 213, 266–272] Hierdurch wurden erstmals paramagnetische Polymere mit einer siliziumhaltigen Kette zugänglich (Abbildung 35).^[213, 269]

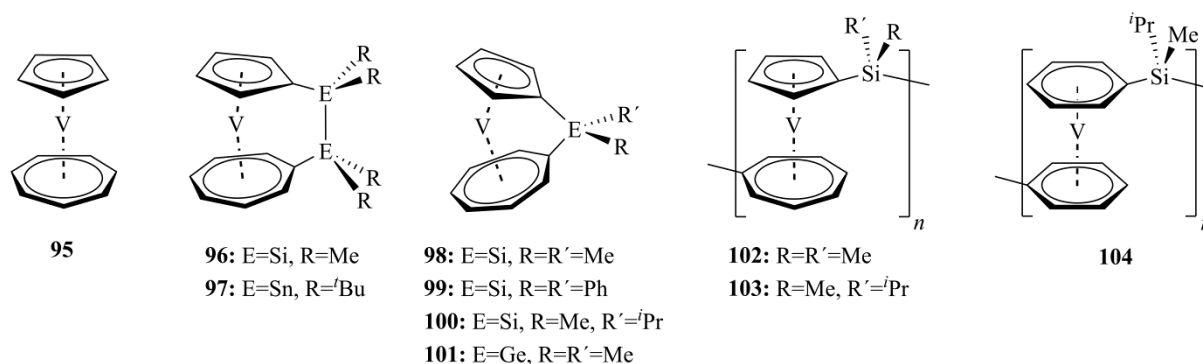


Abbildung 35. Überblick bekannter *ansa*-Trovacene und paramagnetischer, vanadiumhaltiger Polymere.

Aufgrund der hohen Dichte an ungepaarten Spins im Polymer verspricht man sich bemerkenswerte Eigenschaften im Hinblick auf magnetische Anwendungen und leitfähige Makromoleküle. So konnten Elschenbroich *et al.* bereits an siliziumhaltigen Dimeren des Bis(benzol)vanadiums (**53**) eine ausgeprägte intramolekulare elektronische und magnetische Kommunikation der einzelnen Einheiten nachweisen. Diese Eigenschaften sind auch bei

zwei- oder vierkernigen Trovacenyleinheiten mit Zinn als Brückenelement beobachtet worden.^[273–276]

Aus diesem Grund haben wir uns mit der Synthese zinnhaltiger, paramagnetischer Vanadoarenophane beschäftigt. Aufgrund der schwachen C_{ipso} -Sn-Bindung sind sterisch anspruchsvolle Reste am Brückenelement erforderlich, wodurch eine spontane autokatalytische Reaktion verhindert und die Isolierung der gespannten *ansa*-Komplexe ermöglicht wird. Obwohl durch die Verwendung von Zinn als verbrückendes Element die Spannung im *ansa*-Komplex aufgrund der geringen Verkippung der Ringe eher gering ist, bietet die schwache Kohlenstoff-Zinnbindung einen effektiven Angriffspunkt für die Initiierung der ROP.^[48–49, 175, 201] In diesem Zusammenhang konnten bereits die zinnverbrückten Vanadoarenophane $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]$ (**105**) und $[V(\eta^6-C_6H_5)_2Sn^tBu_2]$ (**106**) in unserem Arbeitskreis dargestellt und vollständig charakterisiert werden (Abbildung 36).^[162]

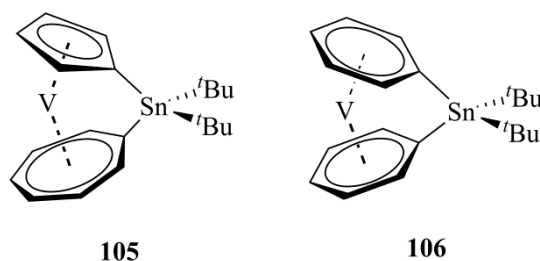


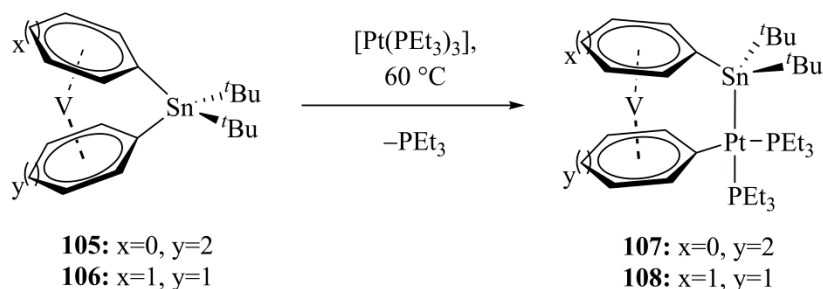
Abbildung 36. $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]$ (**105**) und $[V(\eta^6-C_6H_5)_2Sn^tBu_2]$ (**106**).

Im Folgenden werden diese Vanadoarenophane im Hinblick auf ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften, sowie deren ROP-Verhalten untersucht.

3.1 Reaktivität von $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]$ (**105**) und $[V(\eta^6-C_6H_5)_2Sn^tBu_2]$ (**106**) gegenüber $[Pt(PEt_3)_3]$

Da die DSC-Messungen (differential scanning calorimetry) keine Hinweise auf eine erfolgreiche thermisch-induzierte Polymerisation von **105** und **106** liefern und auch Versuche zur lebenden carbanionischen ROP scheitern, werden die Komplexe auf eine mögliche Aktivierung der C_{ipso} -Sn-Bindung durch Übergangsmetalle hin untersucht.^[90, 162] Ähnliche Systeme wurden bereits erfolgreich mit Platinkomplexen umgesetzt, wobei eine Insertion des Pt^0 -Fragmentes in die Kohlenstoff-Zinnbindung erfolgt.^[49, 175, 201]

Die Reaktion der Komplexe **105** und **106** mit $[Pt(PEt_3)_3]$ in Toluol bei 60 °C (Schema 26) liefert demnach das Platin-di-*tert*-butylstannyl[2]trovacenophan **107** sowie das Platin-di-*tert*-butylstannyl[2]bis(benzol)vanadoarenophan **108** in moderaten Ausbeuten.



Schema 26. Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) bzw. $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$.

Die Insertionsprodukte werden mittels Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Von beiden Komplexen können für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle aus einer gesättigten thf-Lösung bei -30°C erhalten werden (Abbildung 37).

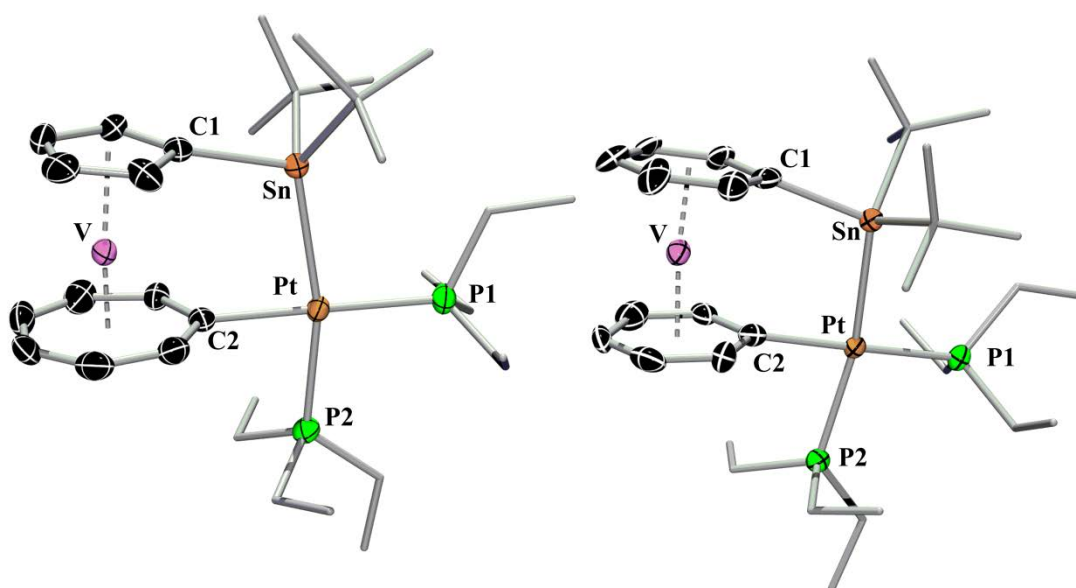


Abbildung 37. Molekülstruktur von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**, links) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**, rechts). Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle von **108** ist dargestellt. Wasserstoffatome und die Ellipsoide der *tert*-Butyl- und Ethylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% (**107**) und 80% (**108**) Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **107**: V-C_{Cp} 221.1(3)–226.6(3), V-C_{Cht} 216.5(3)–221.2(7), V-X_{Cp} 188.3, V-X_{Cht} 144.8, Pt-P1 229.3(1), Pt-P2 234.6(1), C1-Sn-Pt 108.8(1), C2-Pt-Sn 84.8(1), C2-Pt-P1 179.1(2)°, $\alpha = 6.7(2)$, $\beta_{Cp} = 7.5$, $\beta_{Cht} = 1.5$, $\delta = 175.1$; **108**: V-C_{Bz} 215.0(7)–222.5(7), V-X_{Bz} 163.9 und 166.6, Pt-P1 229.6(2), Pt-P2 237.1(2), C1-Sn-Pt 108.9(2), C2-Pt-Sn 82.9(2), C2-Pt-P1 173.8(2)°, $\alpha = 7.5(5)$, $\beta_{Bz} = 15.1$, $\beta_{Bz} = 9.7$, $\delta = 173.6$.

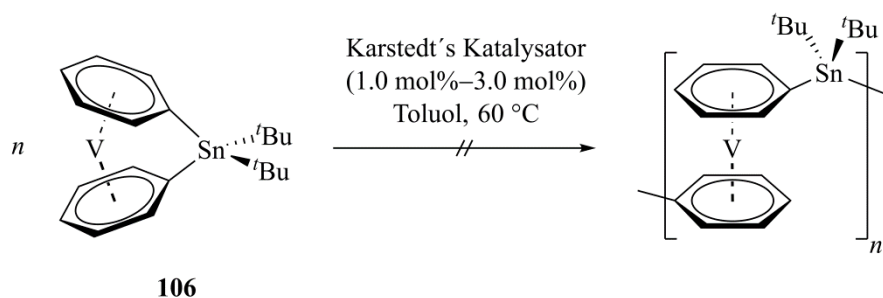
Es fällt auf, dass die Insertion des Pt^0 -Fragments bei **105** regioselektiv in die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Sn}$ -Bindung zwischen dem Cht-Ring und dem Brückenelement erfolgt, wie es bereits für andere Trovacen- oder Troticensysteme beschrieben wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Bindung eine größere Abwinklung gegenüber der Ringebene aufweist und somit vermutlich besser für eine Annäherung des Platinkomplexes empfänglich ist.^[201, 277]

Die Kristallstrukturanalyse von **108** ergibt, dass zwei ähnliche, unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle vorliegen, von denen nur eines diskutiert wird. Im Vergleich mit den einfach-verbrückten zinnhaltigen Komplexen **105** und **106** (**105**: $\alpha = 12.8(2)^\circ$, $\delta = 170.1^\circ$; **106**: $\alpha = 15.6(1)^\circ$, $\delta = 168.0^\circ$) erniedrigt die oxidative Addition eines Pt^0 -Fragments den Kippwinkel der Moleküle deutlich (**107**: $\alpha = 6.7(2)^\circ$, $\delta = 175.1^\circ$; **108**: $\alpha = 7.5(5)^\circ$, $\delta = 173.6^\circ$).^[162] Von den leichteren Homologen $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**98**, $\alpha = 10.6(2)^\circ$, $\delta = 171.9^\circ$) bzw. $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**68**) ist eine ähnliche Reaktivität bekannt ($[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2)]$: $\alpha = 10.6(2)^\circ$, $\delta = 171.9^\circ$), wobei das Produkt der oxidativen Addition bei **68** noch nicht strukturell mittels Röntgenbeugung charakterisiert wurde.^[213, 277] Desweiteren zeigen beide Komplexe eine annähernd quadratisch-planare Umgebung des Platinatoms (**107**: C2–Pt–Sn $84.3(2)^\circ$, P1–Pt–C2 $179.1(2)^\circ$; **108**: C2–Pt–Sn $82.9(2)^\circ$, P1–Pt–C2 $173.8(2)^\circ$). Zusätzlich fällt in beiden Fällen auf, dass die zur Sn–Pt-Bindung *trans*-ständige Phosphor–Platinbindung deutlich länger ist als die *cis*-ständige Pt–P-Bindung, was auf den *trans*-Einfluss der Organozinneinheit zurückzuführen ist (**107**: Pt–P1 $229.3(1)$ pm, Pt–P2 $234.6(1)$ pm; **108**: Pt–P1 $229.6(2)$ pm, Pt–P $237.1(2)$ pm).^[201, 213, 277]

3.2 Studien zur ringöffnenden Polymerisation von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^i\text{Bu}_2]$ (**105**) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^i\text{Bu}_2]$ (**106**)

Diese Ergebnisse legen nahe, dass sowohl **105** als auch **106** als Ausgangssubstanzen für die Synthese paramagnetischer Polymere durch übergangsmetallkatalysierte ROP dienen können. Es wurden bereits bei ähnlichen Systemen sehr gute Ergebnisse mit dem Karstedt Katalysator bei der Polymerisation erzielt, weshalb dieser auch bei den [1]Stannavanadoarenophanen **105** und **106** zum Einsatz kommt.^[199, 213, 269, 278]

Die Polymerisationsstudien erfolgen durch Zugabe von Karstedt's Katalysator (1–3.0 mol%) zu einer Toluollösung von **105** bzw. **106** und anschließender Reaktion bei 60°C über einen Zeitraum von 12 h. Nach beendeter Reaktion werden die Reaktionsmischungen in Hexan getropft, wodurch eine Auftrennung der langkettigen Polymere, den kurzkettigen Oligomeren, sowie den Verunreinigungen erreicht wird.



Schema 27. Umsetzung von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) mit Karstedt's Katalysator.

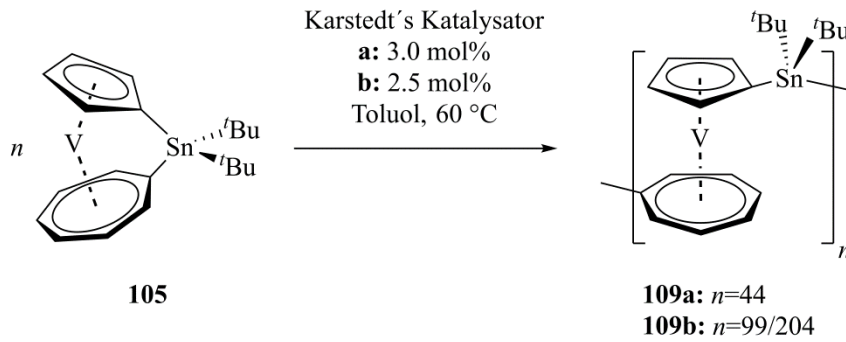
Die Polymerisation von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) verläuft trotz zahlreicher Versuche und Variation der Katalysatorkonzentration nicht erfolgreich (Schema 27). In allen Fällen liefert die Analyse der erhaltenen braunen Feststoffe mittels GPC keinerlei Hinweise auf die Bildung polymerer Materialien (Tabelle 4).

Tabelle 4. Übersicht über die Versuche zur Polymerisation von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**).

Konzentration Karstedt's Katalysator [mol%]	Ausbeute [%]	Ergebnis der GPC-Analyse
1.0	-	Zersetzung
1.5	12	Dimer
2.0	20	Dimer und Monomer
2.5	9	Dimer und Monomer
3.0	4	Monomer

Die Chromatogramme zeigen eindeutig, dass es sich bei den isolierten Produkten um monomere bzw. dimere Strukturen handelt. Bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen sind keinerlei Signale im GPC-Diagramm erkennbar. Da auch kein Monomer mehr nachgewiesen werden kann, ist von Zersetzung der Verbindungen auszugehen.

Im Gegensatz dazu kann bei Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) mit Karstedt's Katalysator bei Konzentrationen von 3.0 mol% (**109a**) bzw. 2.5 mol% (**109b**) jeweils ein violetter Feststoff in moderaten Ausbeuten erhalten werden (**109a**: 46%, **109b**: 44%, Schema 28).



Schema 28. Polymerisation von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) mit Karstedt's Katalysator.

Die Gegenwart polymerer Strukturen in **109a** und **109b** kann durch die Bestimmung des Molekulargewichts mittels GPC in thf relativ zu einem Polystyrolstandard belegt werden (Abbildung 38).

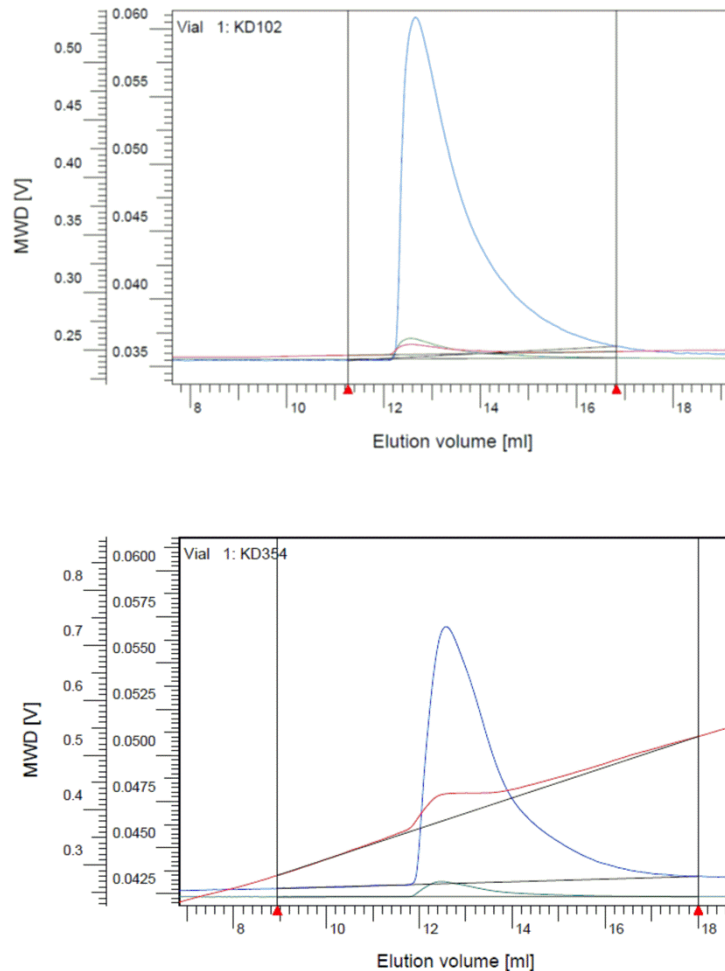


Abbildung 38. Gelpermeationschromatogramm von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109a**, oben) und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**, unten) in thf gegen Polystyrol (**109a:** $M_w = 35155 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 19294 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.82; **109b:** $M_w = 103666 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 43222 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 2.40). Detektoren: UV-Detektor 254 nm (blau), UV-Detektor 360 nm (grün), RID-Detektor 40 °C (rot).

Das Zahlenmittel der Molekulargewichte (M_n) von **109a** beträgt $19294 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit einem Polydispersitätsindex ($\text{PDI} = M_w/M_n$) von 1.82. Dieser Wert entspricht einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (number-average degree of polymerization, DP_n) von ca. 44 Monomereinheiten ($M([\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]) = 438.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die Verringerung der Konzentration an Katalysator von 3.0 mol% auf 2.5 mol% führt zur Bildung eines Polymers **109b** mit einem deutlich höheren Polymerisationsgrad von $\text{DP}_n = 99$ Einheiten ($M_n = 43200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einer Polydispersität von 2.40 (Abbildung 38).

Bei beiden Chromatogrammen ist ein starkes Nachziehen der Signale zu geringen Molekulargewichten zu beobachten. Dies kann als Hinweis auf eine Interaktion der Polymere mit dem Säulenmaterial angesehen werden, wodurch der Entfaltungsprozess der einzelnen Polymerketten behindert wird.

Zur weiterführenden Analyse wird Polymer **109b** deshalb zusätzlich in einer $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ -haltigen (0.1% w/w) thf-Lösung vermessen, welche zur Bestimmung der Flussrate Toluol (1% v/v) enthält (Abbildung 39).

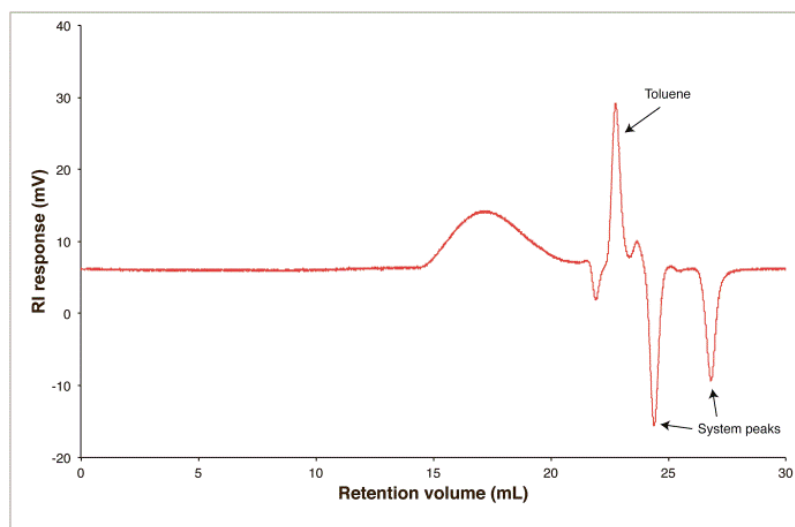


Abbildung 39. Gelpermeationschromatogramm von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**) in thf mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ (1% w/w) gegen Polystyrol mit Toluol (1% v/v) ($M_w = 162400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 89200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.82$).

Unter diesen Bedingungen wird eine deutliche Annäherung der Signale an eine Gaussverteilung erreicht und es kann ein Zahlenmittel von $M_n = 89200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{PDI} = 1.82$) bestimmt werden. Dies entspricht einer deutlich längeren durchschnittlichen Kettenlänge von ca. $\text{DP}_n = 204$, was darauf hindeutet, dass die polaren Wechselwirkungen zwischen dem Säulenmaterial und dem Polymer durch Zusatz von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ reduziert werden können. In

reinem thf verläuft der Entfaltungsprozess der Polymerketten somit vermutlich deutlich schlechter, wodurch das exakte Molekulargewicht unterschätzt wird.

Obwohl sich die Polymere als sehr stabil unter Inertbedingungen erweisen, erfolgt an Luft eine langsame Zersetzung (ca. 1 h) der polymeren Struktur, was mit einer Farbänderung der thf-Lösungen von violett nach braun einhergeht.^[269] Deshalb ist es weiterhin notwendig zu zeigen, dass sich die Makromoleküle während der Messung aufgrund der Anwesenheit von Spuren an Sauerstoff oder Wasser nicht verändern bzw. zersetzen, da bei GPC-Messungen ein kompletter Ausschluss von Luft nicht gewährleistet werden kann. Aus diesem Grund wird eine DLS-Messung (dynamic light scattering) von **109b** in thf durchgeführt. Dieses Verfahren kann unter vollständigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden (Abbildung 40). Das Experiment ergibt eine bimodale Verteilung des hydrodynamischen Radius (R_h) von 3.8 nm (62.8% des Lösungsvolumens) und 14.5 nm (37.2% des Lösungsvolumens). Diese Größen entsprechen einem Molekulargewicht von $20700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $225400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ relativ zu Polystyrolvergleichslösungen.^[279] Obwohl der kleinere Wert ein deutlich geringeres Molekulargewicht anzeigt als in den GPC-Analysen ($M_n = 43200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), kann eindeutig nachgewiesen werden, dass unter Inertgasbedingungen ein hochmolekulares Polymer vorliegt. Vermutlich kommt diese Abweichung durch die Unterschiede der Polydispersitäten und die Limitierung durch das Stokes-Einstein-Modell zustande.^[280] Der länger-kettige Bestandteil des Polymers scheint auf die Zusammenlagerung der einzelnen Polymerknäuel unter den gegebenen Messbedingungen ($c = 2 \text{ mg}\cdot\text{mol}^{-1}$) zurückzuführen zu sein, da die GPC-Messungen nicht auf ein Makromolekül dieser Molmasse hindeuten.

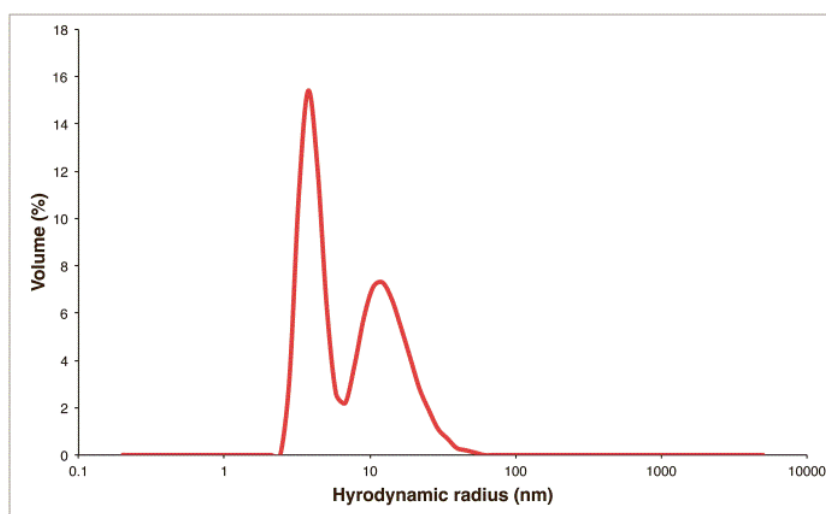


Abbildung 40. DLS Volumenverteilung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**) in thf ($c = 2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). $R_h = 3.8 \text{ nm}$ (62.8%) und 14.5 nm (37.2%).

Im Vergleich zu den zinnhaltigen Polymeren **109a** und **109b** erzielt die Polymerisation der verwandten Systeme $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ (**98**) und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**100**) unter vergleichbaren Bedingungen Polymere mit einem deutlich geringeren durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 38 (**98**: $M_n = 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 2.31, $R_h = 3.4 \text{ nm}$) bzw. 20 Monomereinheiten (**100**: $M_n = 5600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.64, $R_h = 2.3 \text{ nm}$).^[269]

3.3 Elektrochemische und magnetische Untersuchungen der Monomere und Polymere

Alle vanadiumhaltigen Verbindungen werden zudem durch „continuous-wave“-Elektronenspinresonanz (CW-ESR, X-Band Magnetfeld) in Lösung untersucht. Sowohl die Monomere **105** und **106**, als auch die Platin-Insertionsprodukte **107** und **108** zeigen eine Aufspaltung des Signals in acht Hyperfeinlinien ($I = 7/2$ für ^{51}V). Die einzelnen Signalsätze unterscheiden sich nur in der Linienbreite und in den Linienabständen. Dies ist das Resultat der Anisotropie des g -Faktors und der Hyperfeinwechselwirkung a , die in Lösung nicht vollständig herausgemittelt werden kann (Tabelle 5). Eine Simulation der ESR-Spektren unter Berücksichtigung der Molekularbewegung kann ebenfalls durchgeführt werden (Rotationskorrelationszeit: 0.1–1 ns in Pentan und thf).^[281]

Tabelle 5. Übersicht über die Hyperfeinkopplungskonstanten und die g -Faktoren der Vanadoarenophane **105–108** und der Polymere **109a** und **109b**. [a] keine Datenauswertung möglich, [b] keine Daten verfügbar.

	$a_{\text{iso}}(^{51}\text{V})$ [G]	g_{iso}
105	68.5	1.984
106	57.8	1.987
107	71.1	1.988
108	62.3	1.993
109a	–[a]	1.974
109b	–[b]	–[b]

Detaillierte ESR-Studien von Elschenbroich *et al.* belegen, dass die Hyperfeinkopplungskonstanten mit dem Kippwinkel α der Vanadoarenophane korrelieren.^[211]

^{267]} Durch Einführung einer kleineren Brücke und somit durch Erhöhung der Ringspannung

werden demnach kleinere Hyperfeinkopplungskonstanten beobachtet. Dieser Trend findet sich bei den hier untersuchten Systemen wieder (Abbildung 41).

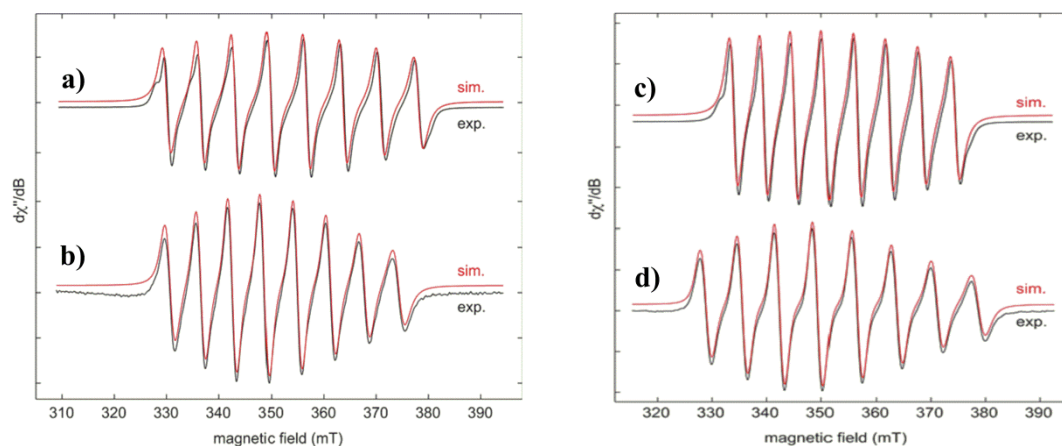


Abbildung 41. Experimentelle (X-Band, 9.86 GHz) und simulierte CW-ESR-Spektren von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**, a) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**, c), sowie den Platininsertionsprodukten $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t(\text{Bu}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**, b) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t(\text{Bu}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**, d) in Pentan oder thf bei RT. Die Schultern beim $m_l = \pm 7/2$ Übergang von **105** und **106** kommen durch verschiedene anisotrope Beteiligungen der Brown'schen Molekularbewegung zustande.

So besitzen die [1]Stannavanadoarenophane **105** und **106** deutlich kleinere a_{iso} -Werte gegenüber den [2]Platinastannavanadoarenophanen **107** und **108**, welche eine geringere Auslenkung der Ringe aus der coplanaren Anordnung aufweisen.

Im Gegensatz dazu zeigt das ESR-Spektrum des kurzketigen Polymers **109a** nur ein einziges breites Signal (Linienbreite = 140 G) ohne Hyperfeinaufspaltung (Abbildung 42).

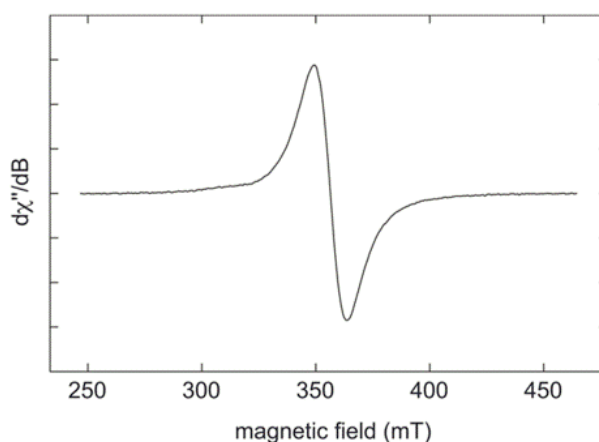


Abbildung 42. CW-ESR-Spektrum (X-Band, 9.85 GHz) von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109a**) in thf bei RT.

Dies verhindert eine Bestimmung des hydrodynamischen Radius des Polymers über die Korrelationszeit. Das Spektrum ist jedoch vergleichbar mit den Spektren der bereits bekannten siliziumhaltigen Trovacenylpolymere.^[269]

Von Polymer **109b** kann über einen Temperaturbereich bis zu 20 K keinerlei Signal im ESR-Spektrum gefunden werden, was auf eine sehr kurze Spin-Gitter-Relaxation aufgrund der Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen hindeutet.

Die magnetischen Eigenschaften von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**) werden weiterhin durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen (SQUID) im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Franc Meyer* untersucht. Hierzu wird ein SQUID-Magnetometer mit einer angelegten magnetischen Feldstärke von 0.5 T in einem Temperaturbereich von 295 K bis 2 K verwendet (Abbildung 43).

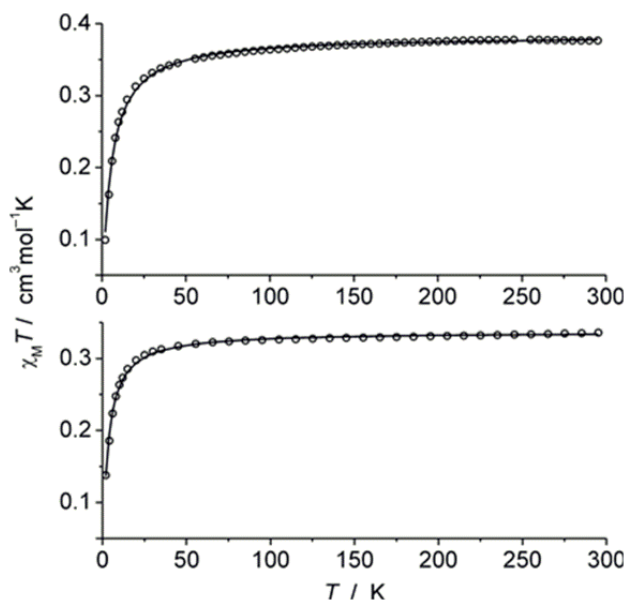


Abbildung 43. Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**, oben) und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**, unten) bei 5000 Oe. Die Linien repräsentieren die angepassten Werte.

Für **105** kann bei RT ein Wert von $\chi_M T = 0.378 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gemessen werden, der bis 50 K keine Veränderungen zeigt. Dies entspricht einem Spinträgersystem von $S = \frac{1}{2}$ ($0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ oder $1.73 \mu_B$ im Falle eines „spin-only“-Wertes von $g = 2.0$). Unterhalb von 50 K nimmt der $\chi_M T$ -Wert auf $0.100 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ab, was vermutlich an der intermolekularen, antiferromagnetischen Spin-Spin-Kopplung liegt. Die Anpassung der Parameter der experimentellen Daten ergibt Werte von $g = 2.02$ und eine Weiss-Temperatur von $\Theta = -4.9 \text{ K}$, was die intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen verdeutlicht. Von anderen trovacenylbasierten Verbindungen sind Weiss-Temperaturen in einem Bereich

zwischen -0.7 K und -8.8 K bekannt.^[282] Ein ähnliches Ergebnis liefert auch die Untersuchung des Polymers $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**) mit Werten von $g = 1.90$ und $\Theta = -2.9$ K. Es fällt auf, dass die Weiss-Temperatur beim Monomer geringfügig größer ist als bei der polymeren Verbindung **109b**. Somit ist zu vermuten, dass die Spin-Spin-Austauschkopplungen über die kovalenten Bindungen des Polymers vermutlich eine geringere Rolle spielen als die intermolekularen Wechselwirkungen durch den Raum.

Zur Untersuchung der Redoxaktivität der Verbindungen **105–109b** werden zusätzlich CV-Messungen in thf durchgeführt.

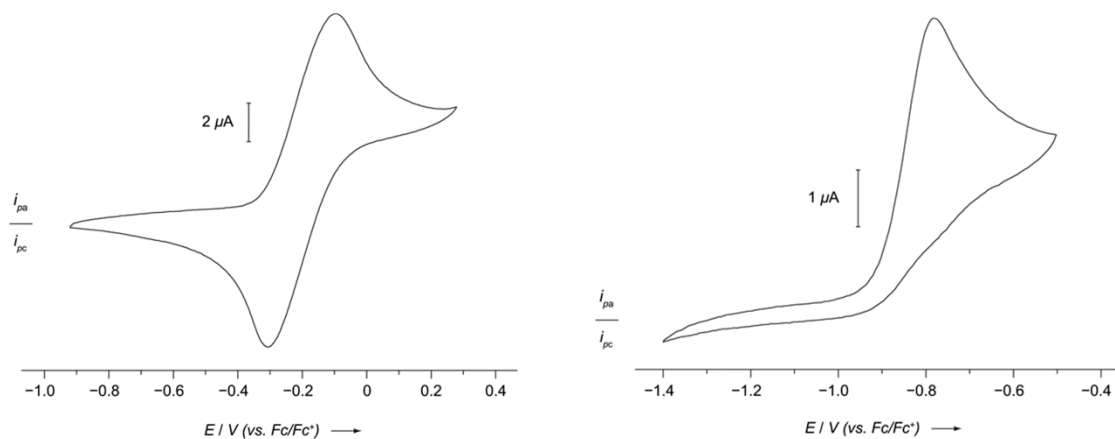
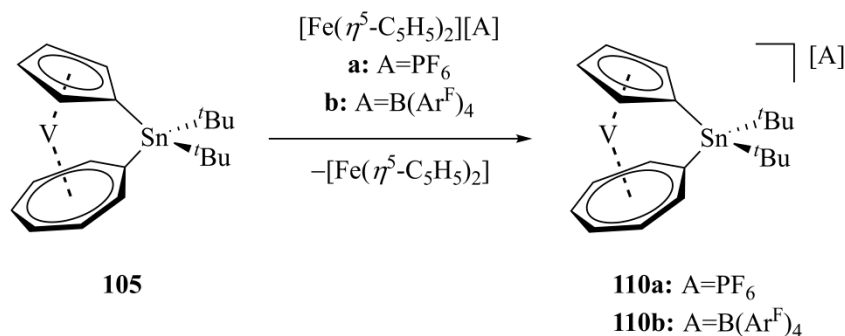


Abbildung 44. Cyclovoltammogramm von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**, links) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**, rechts) in thf/0.1 M [ⁿBu₄N][PF₆] bei RT. Scanrate = 250 mV·s⁻¹.

Neben einer irreversiblen Oxidationswelle bei $E_{pa} = -0.8$ V zeigt das Cyclovoltammogramm von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) ein zusätzliches Reduktionsereignis bei $E_{pc} = -3.1$ V (Abbildung 44, Potentiale relativ zum Ferrcon/Ferrocenium-Redoxpaar Fc/Fc⁺). Dies ist einem metallzentrierten Reduktionsprozess zum 18-Valenzelektronenkomplex zuzuordnen.^[283]

Im Gegensatz dazu weist $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) eine anodisch-verschobene quasi-reversible Oxidationsbande bei $E_{1/2} = -0.2$ V auf, was der unterschiedlichen elektronischen Struktur der beiden Komplexe geschuldet ist (Abbildung 44).

Dieser Oxidationsprozess wird im Folgenden auch experimentell durch Umsetzung von **105** mit verschiedenen ferroceniumbasierten Oxidationsmitteln in CH₂Cl₂ untersucht (Schema 29).



Schema 29. Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) mit verschiedenen Oxidationsmitteln.

Die Analyse der resultierenden Spezies erfolgt durch NMR-Spektroskopie. Es können jedoch weder im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - noch im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale detektiert werden, die auf die Bildung der oxidierten Spezies hindeuten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt lediglich mehrere breite Signale im Alkyl- und Arylbereich, die jedoch nicht eindeutig der gebildeten Struktur zugeordnet werden können. Durch Elementaranalysen können die isolierten Feststoffe hingegen als die 16-Valenzelektronenkomplexe $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2][\text{PF}_6]$ (**110a**) bzw. $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**110b**, $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis(trifluoromethyl)phenyl}$ -) identifiziert werden.

Leider können keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, da sich die Komplexe als sehr instabil in allen gängigen Lösemitteln erweisen.

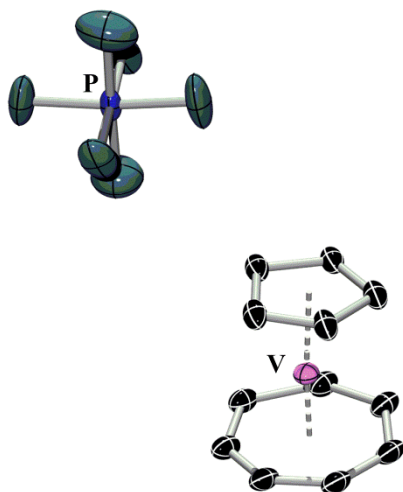


Abbildung 45. Struktur von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)][\text{PF}_6]$ (**111**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)][\text{PF}_6]$ -Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Eine Diskussion der Struktur ist aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes nicht möglich.

In diesem Zusammenhang kann jedoch das Nebenprodukt $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)][\text{PF}_6]$ (**111**, Abbildung 45) mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden, was ein weiteres Indiz für die geringe Stabilität der oxidierten Verbindungen **110a** und **110b** darstellt. Eine Diskussion der Struktur ist aber aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes und der Fehlordnung im Molekül nicht möglich.

Die elektrochemischen Parameter der Platininsertionsprodukte $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t(\text{Bu}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t(\text{Bu}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**) zeigen eine Verschiebung der Potentiale zu negativen Werten (**107**: $E_{1/2} = -0.67$ V, **108**: $E_{1/2} = -1.2$ V) im Vergleich zu **105** und **106** (Abbildung 46).

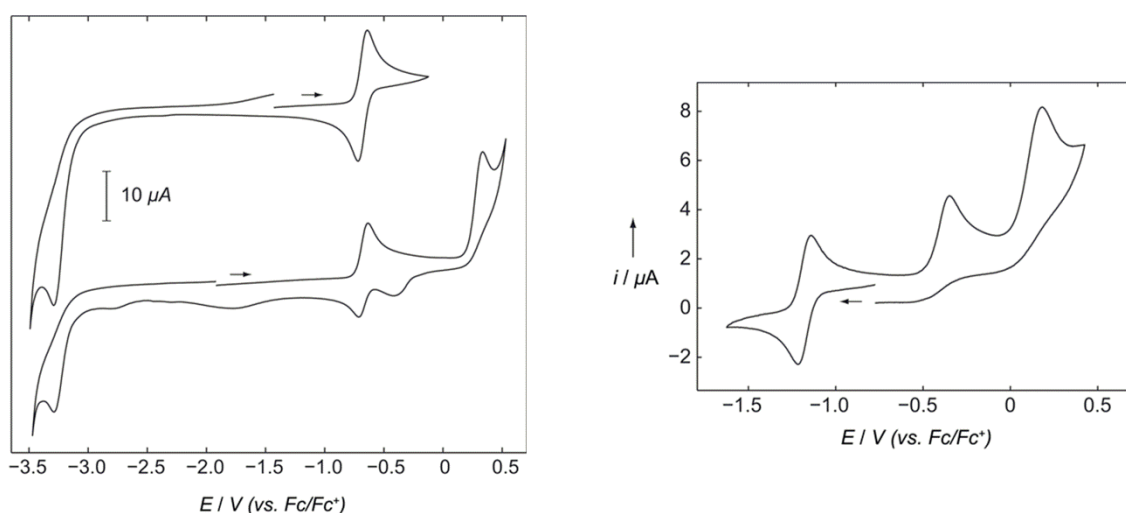


Abbildung 46. Cyclovoltammogramme von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**, links) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t(\text{Bu}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**, rechts) in thf/0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei RT. Scanrate = $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Elektrochemische Daten: **107**: $E_{\text{pc}} = -3.26$ V, $E_{1/2}(1) = -0.67$ V, $E_{\text{pa}}(2) = 0.31$ V; **108**: $E_{1/2}(1) = -1.18$ V, $E_{\text{pa}}(2) = -0.35$ V, $E_{\text{pa}}(3) = 0.19$ V.

Dies deutet darauf hin, dass die zweiatomige Metallbrücke im Vergleich zu der einfachen Zinnbrücke einen elektronenschiebenden Effekt auf das Vanadiumzentrum ausübt. Interessanterweise kann beim Bis(benzol)-Derivat **108** nun eine chemisch reversible Oxidationswelle beobachtet werden, was vermutlich der geringeren induzierten Ringspannung zuzuschreiben ist. Diese Trends sind vergleichbar mit bereits bekannten CV-Daten, die den Ringsubstituenten und der *ansa*-Brücke eine gewichtige Rolle bei der elektronischen Struktur der Komplexe zuschreiben.^[211, 216, 283]

Das Cyclovoltammogramm des kurzgekettigen Polymers $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109a**) offenbart zwei getrennte aufeinanderfolgende Oxidationsbanden ($E_{1/2}(1) = -0.25$ V, $E_{1/2}(2) = -0.06$ V, $\Delta E = 0.19$ V) mit geringen Signalabständen von 20 mV und 50 mV

(Abbildung 47). Dieser Befund lässt auf eine geringe elektronische Kommunikation der Vanadiumzentren über die Zinnbrücken schließen, was bereits durch die magnetischen Messungen angedeutet wird. Ein ähnliches Redoxverhalten wird auch bei Poly(ferrocenyl)silanen oder -germanen vorgefunden.^[141] Zusätzlich wird ein Reduktionsereignis bei ca. $E_{pc} = -3.0$ V und eine dazugehörige Oxidationswelle bei $E_{pa} = -1.8$ V beobachtet. Im Cyclovoltammogramm des langkettigen Polymers $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]_n$ (**109b**) wird ein ähnliches elektrochemisches Verhalten detektiert, wobei jedoch keine ausgeprägten Reduktionsereignisse sichtbar sind (Abbildung 47).

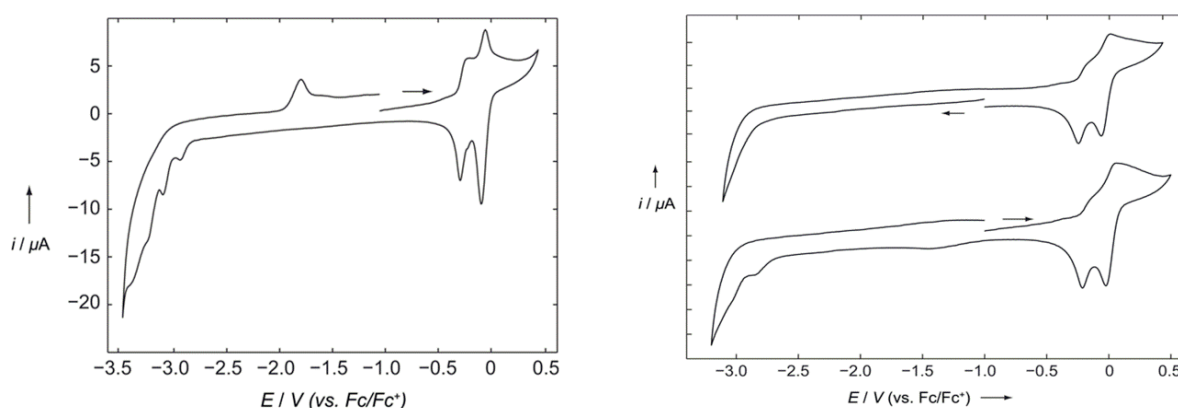


Abbildung 47. Cyclovoltammogramm von $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]_n$ (**109a**, links) und $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]_n$ (**109b**, rechts) in thf/0.1 M $[nBu_4N][PF_6]$ bei RT. Scanrate = $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Elektrochemische Daten: **109a**: $E_{1/2}(1) = -0.25$ V, $E_{1/2}(2) = -0.06$ V; **109b**: $E_{1/2}(1) = -1.18$ V, $E_{pa}(2) = -0.26$ V, $E_{pa}(3) = -0.06$ V.

Die elektronische Struktur der Komplexe wird weiterhin auch mittels UV-vis Spektroskopie in thf in einem Bereich zwischen 220 nm und 710 nm untersucht. Im UV-vis Spektrum der Bis(benzol)verbindung **106** treten zwei Absorptionsbanden im Spektrum bei 325 nm und 436 nm auf, was im Vergleich zum unverbrückten Komplex $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (**53**, 320 nm und 445 nm) nur einer geringen Verschiebung der Signale entspricht (Abbildung 48).^[284] Die Beobachtung, dass die UV-vis Übergänge mit den Kippwinkeln α korrelieren, ist bereits für die Systeme $[V(\eta^6-C_6H_5)_2BN^iPr_2]$ (**64**, 416 nm) und $[V(\eta^6-C_6H_5)_2SiMe_iPr]$ (**68**, 428 nm) bekannt. So ist ein steigender Kippwinkel mit einer Blauverschiebung der Banden verbunden.^[208] Die Absorptionsbanden hoher Energie können sowohl „Charge-Transfer“-Übergängen, als auch Übergängen zwischen ligandzentrierten Orbitalen zugeordnet werden. Die Banden mit niedriger Energie entsprechen Übergängen vom „singly occupied molecular orbital“ (SOMO) in Molekülorbitale mit Ligand-, Metall- oder gemischtem Metall-

Ligandcharakter. Zwischen diesen Banden werden die Absorptionssignale der Metall–Ligand-Charge-Transfer-Übergänge beobachtet.^[208, 284] Dementsprechend zeigt das UV-vis Spektrum von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**), welches einen geringeren Kippwinkel als **106** besitzt, rotverschobene Absorptionsbanden (341 nm und 462 nm, Abbildung 48). Im Vergleich zu Ferrocen, welches eine Rotverschiebung der Signale mit steigendem Kippwinkel aufweist, scheinen *ansa*-Komplexe des $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**53**) einem gegensätzlichen Trend zu folgen. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte jedoch noch nicht zweifelsfrei gefunden werden.^[208]

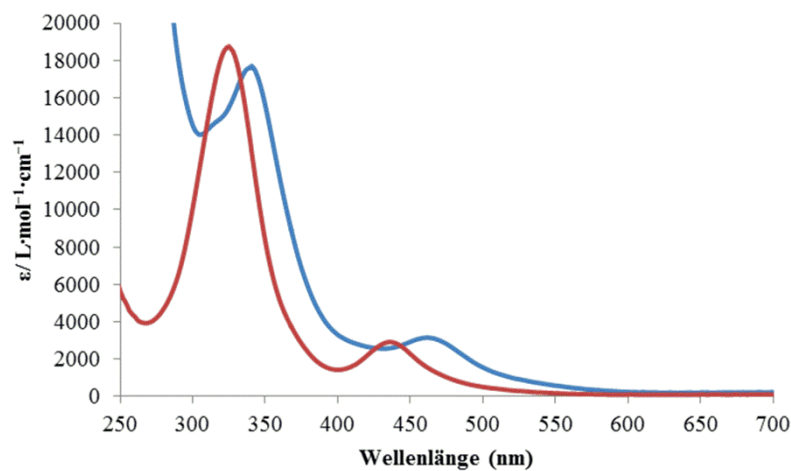


Abbildung 48. UV-vis Spektren (thf, RT) von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) (rot) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**) (blau) in einem Bereich von 250 nm bis 700 nm.

Die UV-vis Untersuchung von **105** lässt Absorptionsmaxima bei 213 nm und 611 nm, sowie eine Schulter bei ca. 320 nm erkennen (Abbildung 49). Im Gegensatz dazu können im UV-vis Spektrum von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**) neben zwei Schultern bei ca. 290 nm und 350 nm, auch ein globales Maximum bei 216 nm sowie ein schwaches Maximum bei 571 nm detektiert werden (Abbildung 49).

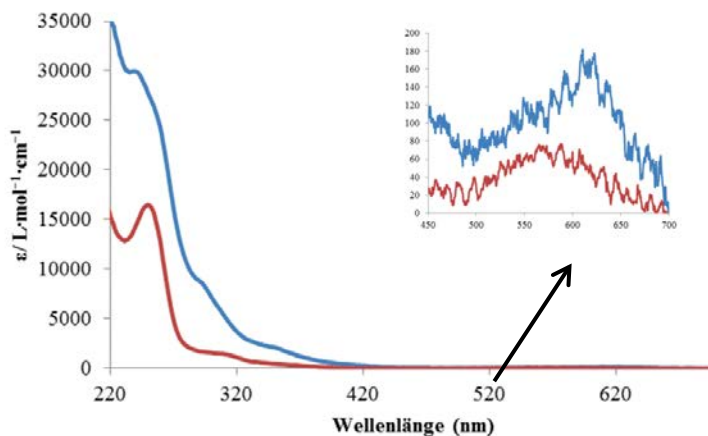


Abbildung 49. UV-vis Spektren (thf, RT) von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) (rot) und $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t(\text{Bu}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**) (blau) in einem Bereich von 220 nm bis 700 nm.

Beim kurzkettigen Polymer $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109a**) finden die Übergänge in einem ähnlichen Energiebereich statt (Abbildung 50). Es werden vier Maxima bei 269 nm, 284 nm, 460 nm und 582 nm, sowie zwei Schultern bei ca. 310 nm und 456 nm beobachtet.

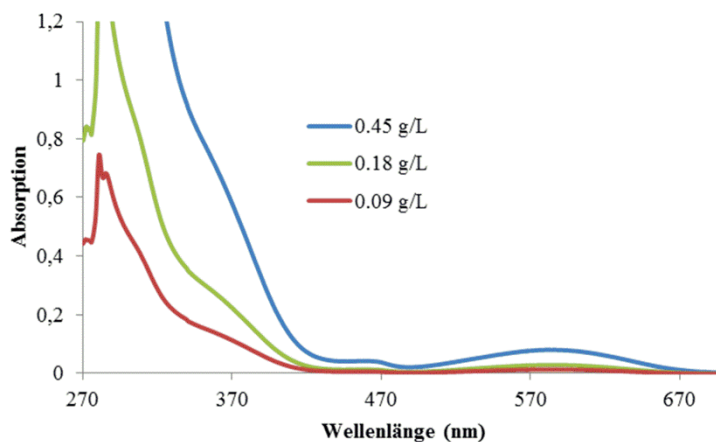


Abbildung 50. UV-vis Spektren (thf, RT) von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109a**) in einem Bereich von 270 nm bis 700 nm.

Das langkettige Polymer $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**) zeigt ein vergleichbares UV-vis Spektrum (Abbildung 51) mit Absorptionsmaxima bei 258 nm, 467 nm und 602 nm, sowie zwei schwach ausgebildete Schultern bei ca. 310 nm und 370 nm.

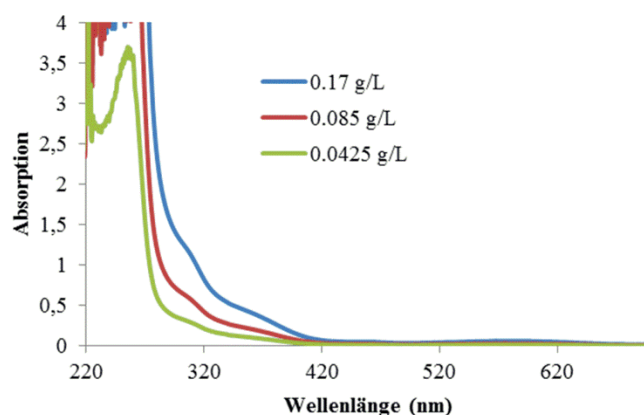


Abbildung 51. UV-vis Spektren (thf, RT) von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]_n$ (**109b**) in einem Bereich von 220 nm bis 700 nm.

Der unverbrückte Sandwichkomplex $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**95**) weist im Vergleich dazu eine Absorptionsbande bei 243 nm, sowie eine Schulter bei 274 nm auf, welche „Charge-Transfer“-Übergängen zwischen Ligandorbitalen zugeschrieben werden können.^[285–286] Weiterhin können zwei schwache Schultern bei ca. 300 nm und 340 nm für „ligand-to-metal“- und „metal-to-ligand-Charge-Transfer“-Übergänge detektiert werden.^[286] Zusätzlich tritt ein breites Absorptionsmaximum bei 571 nm auf, was elektronischen Übergängen vom SOMO in Orbitale mit Metall- oder Ligandcharakter zugeordnet werden kann.^[286] Es muss jedoch angemerkt werden, dass eine allgemein gültige Korrelation zwischen dem Kippwinkel α und der Verschiebung der Absorptionsbanden nicht aufgefunden werden kann.

4 Untersuchung des Systems $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (M = Sc, Y)

Die frühen Übergangsmetalle bilden nicht nur Systeme der Zusammensetzung $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$, sondern auch COT-Ringe (COT = Cyclooctatetraenyl-) können an das Metall koordinieren und Sandwichkomplexe bilden. So sind beispielsweise Verbindungen mit zwei COT-Ringen in der Ligandensphäre von p-Block-Metallen bekannt, wobei jedoch meist einer der beiden Ringe η^4 -gebunden ist.^[287–290]

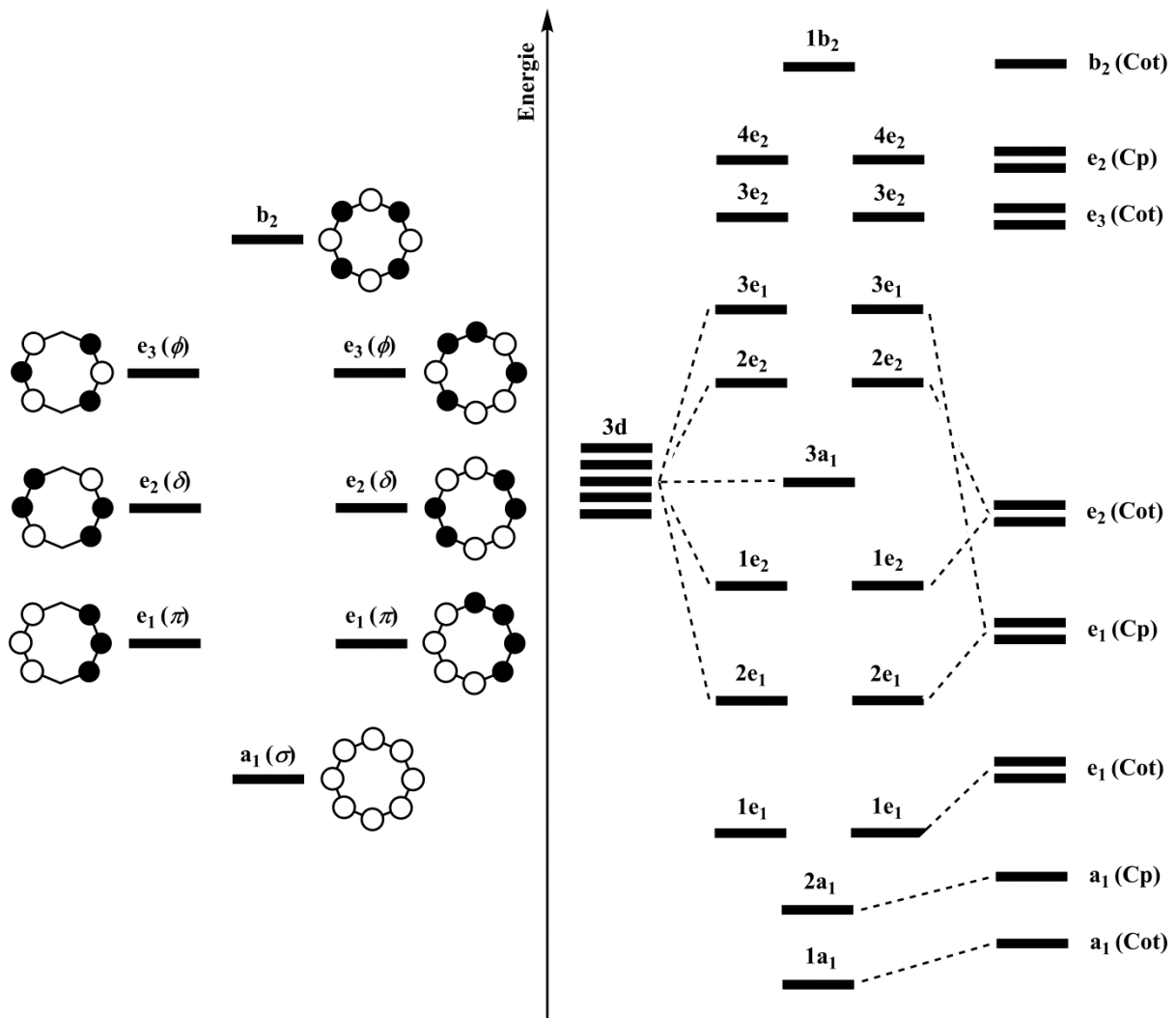


Abbildung 52. Überblick der Molekülorbitale von $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ (links) und Molekülorbitalaufspaltung von $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (rechts).

Die weitaus interessantere Bindungssituation besitzen jedoch die Sandwichkomplexe des Systems $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (M = Ti (112), Sc (113), Y (114)).^[291–293] Bei diesem System (Abbildung 52) ergibt sich eine ähnliche Molekülorbitalaufspaltung wie bei den

heteroleptischen Komplexen mit einem Cht-Ring. Hier gewinnt jedoch die δ -Rückbindung vom Metall zu den Ringen an Bedeutung, da die e_2 -Orbitale energetisch tiefer liegen als bei den Komplexen $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$. Weiterhin überlappen die Orbitale des großen COT-Ringes deutlich besser mit den d-Orbitalen der Zentralmetalle, wodurch ein geringerer Abstand zwischen dem Metall und der Ringebene des COT-Ringes im Vergleich mit dem zum Cp-Ring zustande kommt.

Von den schwereren Homologen der Gruppe 3 und auch den Lanthanoiden sind hingegen überwiegend Sandwichkomplexe mit permethylierten Cp-Ringen bekannt, welche für ihre interessanten chemischen Eigenschaften bekannt sind und teilweise als „single-ion magnets“ betrachtet werden.^[294–295]

Als seltenes und gut untersuchtes Beispiel einer übergangsmetallhaltigen Verbindung dieses Systems gilt $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**112**), welches bereits ausgiebig theoretisch, spektroskopisch und elektrochemisch untersucht wurde.^[296–303] Das Metallierungsverhalten dieser heteroleptischen Sandwichkomplexe wurde bislang jedoch nur wenig erforscht. Zwar kann freies COT mittels Alkalimetallen reduziert und somit metalliert werden, jedoch erfolgt eine einfache Metallierung nur über den Umweg eines Halogen-Metallaustausches am C_8 -Ring.^[304–308] Erst vor kurzem ist es Braunschweig *et al.* gelungen eine selektive Dilithiierung des Komplexes $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**112**) durchzuführen, ohne den Umweg über die anspruchsvolle Halogenierung der Ringe einzuschlagen (Abbildung 53).^[196, 309] Hierdurch konnten auch erstmals *ansa*-Komplexe eines heteroleptischen Sandwichsystems mit COT in der Ligandensphäre dargestellt werden. Auch die Oxidierbarkeit dieser Systeme mit Iod oder ferroceniumbasierten Oxidationsmitteln wurde eindeutig nachgewiesen.^[309–310]

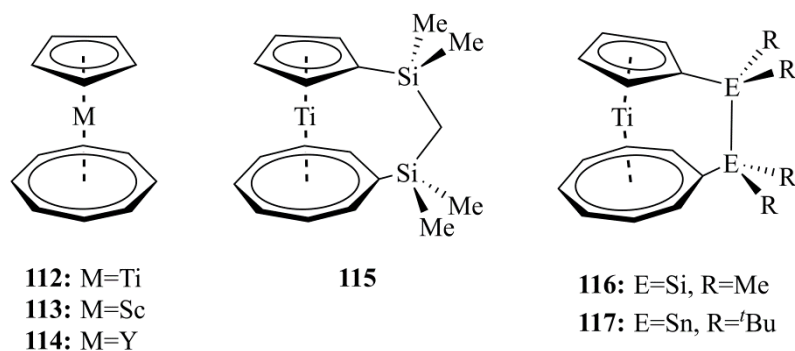


Abbildung 53. Auswahl bekannter Komplexe des Systems $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ und davon abgeleitete *ansa*-Komplexe.

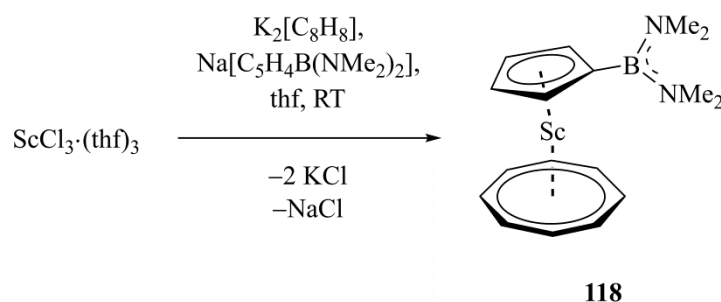
Aufgrund dieser Ergebnisse rückten die heteroleptischen Sandwichkomplexe der Gruppe 3 in den Fokus unserer Arbeiten. Obwohl die Syntheseroute zu $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**114**)

vereinfacht werden konnte und eine erhöhte Ausbeute erzielt wurde, ist es bis zu diesem Zeitpunkt nicht gelungen, eine selektive Dimetallierung dieses Systems erfolgreich durchzuführen.^[162] Da jedoch der Sandwichkomplex in sehr hohen Ausbeuten darstellbar ist, soll nun untersucht werden, ob die Einführung von derivatisierten Cp- und COT-Ringen zu ringsubstituierten Sandwichkomplexen führt. Weiterhin wird eine Syntheseroute für $[Y(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ erarbeitet und dieser Komplex im Detail untersucht.

4.1 Synthese ringsubstituierter Verbindungen des Systems $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (113)

Aufgrund des großen Interesses unserer Arbeitsgruppe an den Eigenschaften des Elementes Bor fällt die Wahl des Substituenten an den Ringen auf die $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Einheit, welche sich üblicherweise als leicht zugängliche Substituenteneinheit und sehr robust gegenüber Reduktionsmitteln erweist. Dies ermöglicht sowohl eine anschließende Deprotonierung als auch eine Reduktion der Ringe.^[311–312] Zudem wurde die Borierung des Cyclopentadienylringes sowie die nachfolgende Deprotonierung bereits beschrieben.^[313]

Die Umsetzung von $\text{ScCl}_3 \cdot (\text{thf})_3$ mit $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$ und $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ in thf bei RT führt nach Sublimation zur Isolierung von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (118) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 39% (Schema 30).



Schema 30. Synthese von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (118).

Verbindung **118** kann mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Die Protonen der Methylgruppen werden im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.65$ ppm als Singulett und die Protonen des C_5 -Ringes bei $\delta = 5.42$ ppm und 5.62 ppm als Multipllett beobachtet. Das Signal der COT-Ringprotonen kann bei $\delta = 6.39$ ppm detektiert werden. Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum steht im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Während die Kohlenstoffatome der Methylgruppen ein Signal bei $\delta = 41.69$ ppm ergeben, treten für die Kohlenstoffatome der Ringe Signale bei $\delta = 94.01$ ppm (COT), sowie

$\delta = 107.10$ ppm und 114.05 ppm (Cp) auf. Für das C_{ipso} -Atom des Cp-Ringes kann keine eindeutige ^{13}C -NMR-Resonanz auffindig gemacht werden, trotz der Messung von 2D-Spektren mit erhöhter Konzentration der Lösung bzw. höheren Scanraten. Die unsubstituierte Stammverbindung $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**114**) zeigt Signale für die Ringe in einem ähnlichen Bereich wie **118** (^1H : $\delta = 5.13$ ppm (Cp), 6.34 ppm (COT); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 93.72$ ppm (COT), 104.35 ppm (Cp)).^[162] Der Borylligand am Cp-Ring bedingt ein Signal bei $\delta = 30.42$ ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, was nur eine geringe Verschiebung gegenüber dem unkoordinierten Boran darstellt ($\delta = 30$ ppm).^[313]

Zur weiteren Charakterisierung gelingt zudem eine Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper durch Röntgendiffraktometrie. Geeignete Einkristalle (Raumgruppe: $P2_1/c$) können hierfür aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei RT erhalten werden (Abbildung 54). Demnach beträgt der Abstand zwischen dem Metall und dem Centroiden des Cp-Ringes 221.7 pm ($\text{Sc}-C_{Cp}$ $242.2(2)$ pm– $248.1(2)$ pm) sowie vom Metall zum Centroid des COT-Ringes 154.9 pm ($\text{Sc}-C_{COT}$ $231.4(3)$ pm– $239.6(3)$ pm).

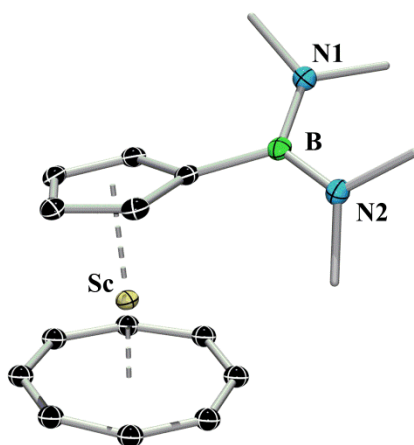
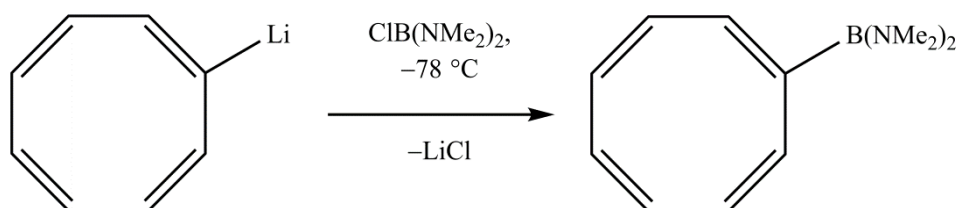


Abbildung 54. Struktur von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**118**) im Kristall. Nur eine fehlgeordnete (C_8H_8)-Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Sc}-C_{Cp}$ $242.2(2)$ – $248.1(3)$, $\text{Sc}-X_{Cp}$ 212.7 , $\text{Sc}-C_{COT}$ $231.4(3)$ – $239.6(3)$, $\text{Sc}-X_{COT}$ 154.9 , $\alpha = -10.9(1)$, $\beta = -1.6$, $\delta = -169.3$, $\text{N1}-\text{B}-\text{N2}$ $119.7(1)$.

Somit ist eine geringere Aufweitung der Sc -Centroid-Abstände im Vergleich zur unsubstituierten Sandwichverbindung **113** ($\text{Sc}-X_{Cp}$ 213.0 pm, $\text{Sc}-X_{COT}$ 150.1 pm) zu beobachten.^[162] Die Einführung eines Substituenten am Cp-Ring führt jedoch zu einer deutlichen Abwinkelung der Ringe aus der parallelen Anordnung ($\alpha = -10.9(1)^\circ$, $\delta = -169.3^\circ$) im Vergleich zu **113** ($\alpha = 3.3(2)^\circ$, $\delta = 177.4^\circ$). Die Umgebung des Boratoms zeigt keinerlei

Auffälligkeiten und es wird eine trigonal planare Anordnung der Substituenten am Borzentrum aufgefunden ($\text{N1-B-N2 } 119.7(1)^\circ$).

Für eine Derivatisierung des COT-Ringes mit einer $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Einheit finden sich bislang keine Beispiele in der Literatur. Eine ähnliche Verbindung ($\text{C}_8\text{H}_7\text{BPr}_2$) konnte jedoch bereits als gelbes Öl isoliert werden.^[314] Die analoge Umsetzung von $[\text{C}_8\text{H}_7\text{Li}]$ mit $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ bei -78°C liefert nach fraktionierender Destillation des Reaktionsgemisches $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**) als gelbes Öl in 89% Ausbeute.



Schema 31. Synthese von $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**).

Die Zusammensetzung von **119** kann mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie eindeutig bestätigt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei breite Signale bei $\delta = 5.75$ ppm, 5.86 ppm und 6.06 ppm auf, die den Protonen des COT-Ringes zugeordnet werden können. Die Protonen der Methylgruppen liefern ein Signal bei $\delta = 2.64$ ppm. Weiterhin werden acht Signale für die Kohlenstoffatome des COT-Ringes im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in einem Bereich zwischen $\delta = 128.35$ ppm und $\delta = 137.07$ ppm, sowie eine Resonanz für die Substituenten am Boratom bei $\delta = 40.78$ ppm detektiert. Das ^{11}B -NMR-Signal der Borylgruppe ($\delta = 30.03$ ppm) liegt in einem vergleichbaren Bereich wie das des analogen Cp-Ringes ($\delta = 30$ ppm).

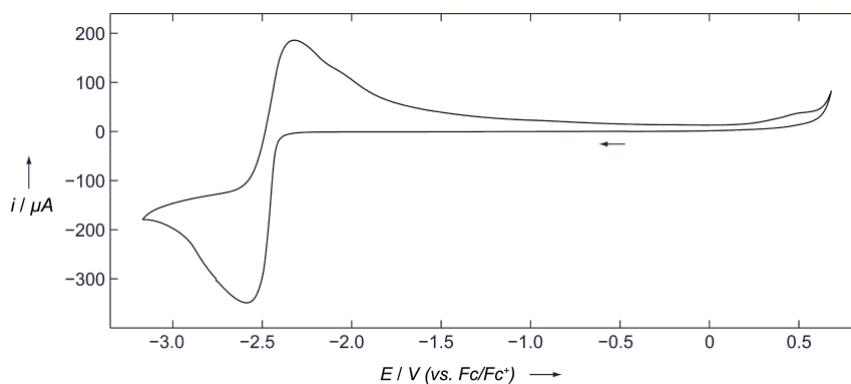
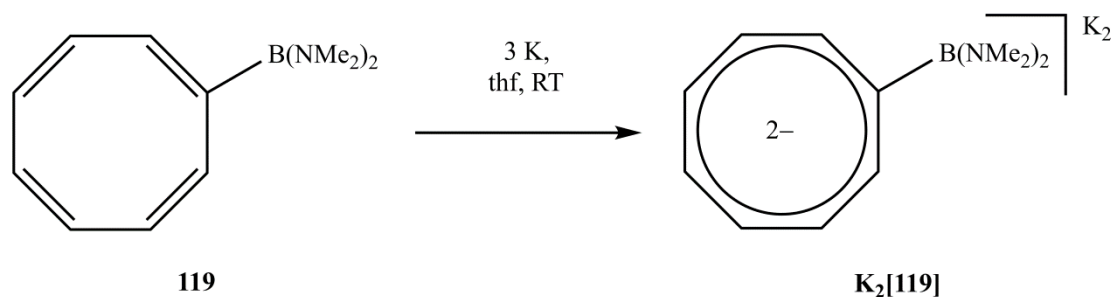


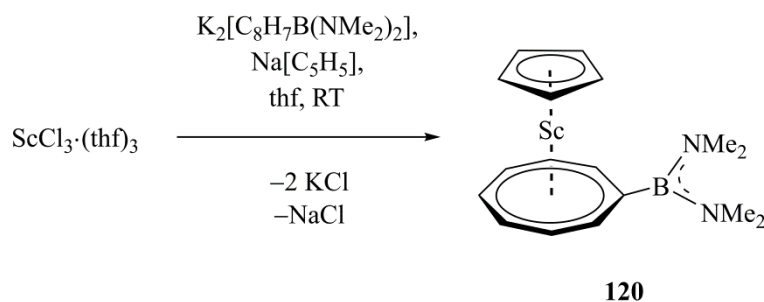
Abbildung 55. Cyclovoltammogramm von $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**) in thf/0.1 M $[\text{t}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ bei RT. Scanrate = $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Das CV-Spektrum von **119** zeigt, dass eine quasi-reversible Reduktion bei ca. -2.45 V (vs. Fc/Fc^+) stattfindet (Abbildung 55). Dies lässt darauf schließen, dass der COT-Ring in **119** analog zu C_8H_8 zweifach reduzierbar ist, womit auch Dianionen zugänglich sein sollten (Schema 32).^[305]



Schema 32. Reduktion von $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**).

Dementsprechend führt die Umsetzung von $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**) mit einem Überschuss an Kalium zur zweifachen Reduktion, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung von gelb nach tief braun verändert (Schema 33). Diese dianionische Zwischenstufe kann dann direkt mit $\text{ScCl}_3 \cdot (\text{thf})_3$ umgesetzt werden, wodurch nach Zugabe von $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ und anschließender Sublimation $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**120**) als farbloser Feststoff isoliert werden kann (Schema 33).



Schema 33. Synthese von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**120**).

Die Identität von **120** wird mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei breite Signale bei $\delta = 2.55$ ppm und 2.81 ppm für die Protonen der Methylgruppen detektiert. Der C_5H_5 -Ring liefert erwartungsgemäß ein Protonensignal bei $\delta = 5.21$ ppm, während die Protonen des $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ -Liganden als zwei Multipletts bei $\delta = 6.35$ ppm und 6.53 ppm, sowie zwei Singulets bei $\delta = 6.81$ ppm und 6.83 ppm in einem Verhältnis von 3:2:1:1 beobachtet werden. Dementsprechend werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **120** wiederum zwei Signale für die Methylkohlenstoffatome

($\delta = 41.50$ ppm und 41.78 ppm) und ein Signal für die C-Atome des Cp-Ringes vorgefunden. Das Bor-gebundene Kohlenstoffatom ergibt wiederum keine eindeutige Resonanz im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum, wohingegen die restlichen Kohlenstoffatome des C_8 -Ringes vier deutliche Signale ($\delta = 94.12$ ppm, 94.47 ppm, 94.83 ppm, 99.99 ppm) bedingen. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt in Analogie zur Struktur von **120** ein Signal bei $\delta = 35.89$ ppm. Diese Daten bestätigen eindeutig, dass sich der COT-Ring als Ligand am Metall befindet und auch der Cp-Ring metallgebunden ist.

Dieser Befund wird auch durch die Kristallstruktur von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**120**) bestätigt (Abbildung 56, Raumgruppe: $P2_1/c$). Der Abstand vom Metallatom zum Cp-Ring beträgt hierbei 214.5 pm ($\text{Sc}-\text{C}_{\text{Cp}}$ $245.3(2)$ pm– $246.2(2)$ pm) und der zum COT-Ring 149.6 pm ($\text{Sc}-\text{C}_{\text{COT}}$ $237.1(2)$ pm– $242.1(2)$ pm). Die Abwinkelung der beiden Ringe entgegen des Borsubstituenten ist in **120** jedoch deutlich weniger ausgeprägt ($\alpha = -3.9(1)^\circ$, $\delta = -175.9^\circ$) als in **118**. Auch hier ist die trigonal planare Umgebung des Boratoms eindeutig zu erkennen ($\text{N1}-\text{B}-\text{N2} = 119.8(2)^\circ$).

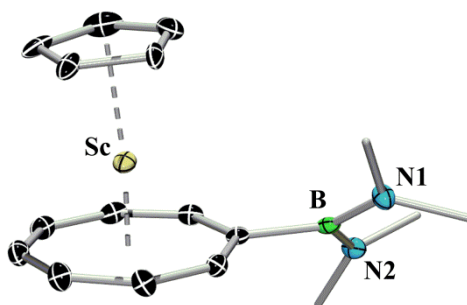
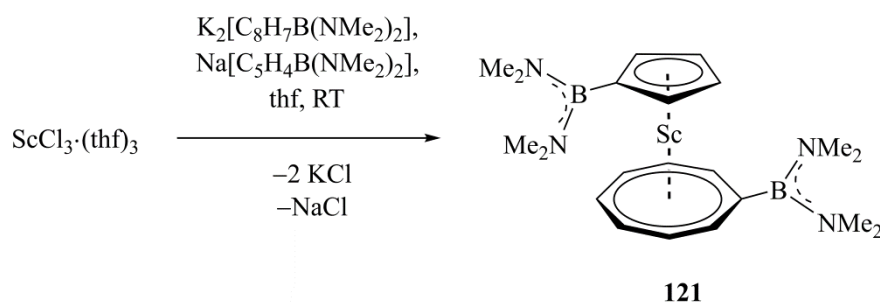


Abbildung 56. Struktur von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**120**) im Kristall. Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheitszelle ist dargestellt. Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: $\text{Sc}-\text{C}_{\text{Cp}}$ $245.3(2)$ – $246.2(2)$, $\text{Sc}-\text{X}_{\text{Cp}}$ 214.5 , $\text{Sc}-\text{C}_{\text{COT}}$ $237.1(2)$ – $242.1(2)$, $\text{Sc}-\text{X}_{\text{COT}}$ 149.6 , $\alpha = -3.9(1)$, $\beta = 0.7$, $\delta = -175.9$, $\text{N1}-\text{B}-\text{N2}$ $119.8(2)$.

Weiterhin führt die Umsetzung von $\text{ScCl}_3 \cdot (\text{thf})_3$ mit $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ und $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**) zur Isolierung eines öligen, gelben Stoffes, der weder durch Sublimation, noch durch Umkristallisation vollständig gereinigt werden kann (Schema 34).



Schema 34. Synthese von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**121**).

Die NMR-spektroskopische Analyse deutet jedoch auf die Synthese von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**121**) hin. Die COT-gebundenen $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum zwei breite Signale bei $\delta = 2.57$ ppm und 2.88 ppm, während die entsprechenden Methylgruppen der $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Einheit am Cp-Ring als Signal bei $\delta = 2.65$ ppm erkennbar sind. Die Cp-Protonen werden als Multiplett bei $\delta = 5.51$ ppm und 5.63 ppm beobachtet, die COT-Protonen als Multiplet bei $\delta = 6.40$ ppm, 6.47 ppm, 6.55 ppm und 6.61 ppm bzw. als Singulet bei $\delta = 6.86$ ppm und 6.88 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Kohlenstoffatome der $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Substituenten Resonanzen bei $\delta = 41.50$ ppm und 41.90 ppm (COT) bzw. bei $\delta = 41.69$ ppm (Cp). Die C-Atome des Achtringes werden weiterhin bei $\delta = 94.32$ ppm, 94.94 ppm, 95.33 ppm und 100.33 ppm und die des Fünfringes bei $\delta = 107.27$ ppm und 114.40 ppm detektiert. Die Bor-gebundenen Kohlenstoffatome der Ringe sind wiederum nicht beobachtbar. Die Boratome liefern Signale bei $\delta = 30.84$ ppm und 36.31 ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Diese Daten lassen darauf schließen, dass es sich um $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**121**) handelt, eine eindeutige und vollständige Charakterisierung mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse steht indes noch aus.

4.2 Synthese von $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**114**)

Im Rahmen unserer Studien an $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ -Systemen ist auch das Yttriumanalogon **114** in den Fokus unserer Untersuchungen gerückt. Obwohl die Verbindung bereits in der Literatur beschrieben ist, wurde bislang noch keine spezifische Syntheseroute für diesen Komplex publiziert.^[292] Neben dem Cp-Derivat ist zusätzlich auch noch die permethylierte Cp*-Verbindung bekannt, welche auf ähnliche Weise wie **114** synthetisiert werden kann.^[315]

Die Synthese erfolgt durch die Umsetzung von YCl_3 mit äquimolaren Mengen an $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ und $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$ in thf bei RT (Schema 35).

252.7(3) pm. Dies entspricht Metall–Centroid-Distanzen von $\text{Y–X}_{Cp} = 233.4$ pm und $\text{Y–X}_{COT} = 172.3$ pm, was einer deutlichen Aufweitung der Abstände im Vergleich zum analogen Scandiumkomplex entspricht ($\text{Sc–X}_{Cp} = 213.0$ pm, $\text{Sc–X}_{COT} = 150.1$ pm, $\alpha = 3.3(2)^\circ$, $\delta = 177.4^\circ$).^[162] Zudem wird bei **114** eine deutlich stärkere Auslenkung der beiden Ringe aus der parallelen Anordnung vorgefunden ($\alpha = 6.0(2)^\circ$, $\delta = 174.8^\circ$) als bei $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**113**).

5 Vorarbeiten zur Synthese von heteroleptischen Sandwichkomplexen der Lanthanoide

Neben den Metallen der Gruppen 3 und 4 treten heteroleptische Sandwichkomplexe der Zusammensetzung $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ bevorzugt bei den Lanthanoiden auf. Aufgrund der Größe und Diffusität der f-Orbitale bieten die Metallatome ideale Voraussetzungen für die Koordination eines aromatischen $(\text{C}_8\text{H}_8)^{2-}$ -Ringes in ihrer Ligandensphäre.^[316–317] So beschrieben Streitwieser *et al.* bereits 1970 die ersten Lanthanoidverbindungen mit COT-Ringen, wobei es sich um anionische Spezies der Zusammensetzung $A[M(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ (A = Alkalimetall) handelte.^[318–319] Weiterhin ist es möglich, Lanthanoidocene und *ansa*-Lanthanoidocene mit zwei Cp-Ringen und einem zusätzlichen metallgebundenen Liganden wie zum Beispiel Halogene oder Alkylgruppen darzustellen (Abbildung 58). Daneben wurden im Laufe der Jahre auch zunehmend Mehrfachdeckerkomplexe sowie heteroleptische Sandwichverbindungen der Lanthanoide beschrieben (Abbildung 58).^[292,320–322]

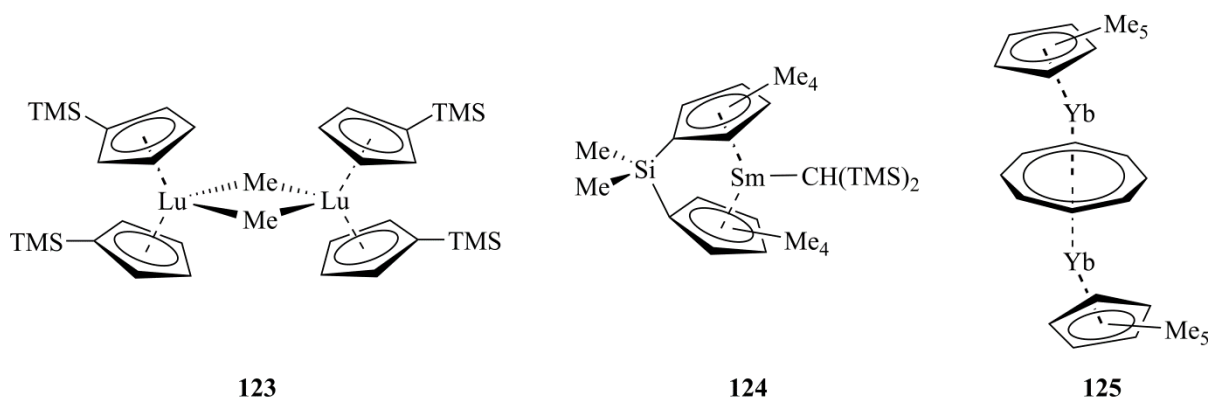
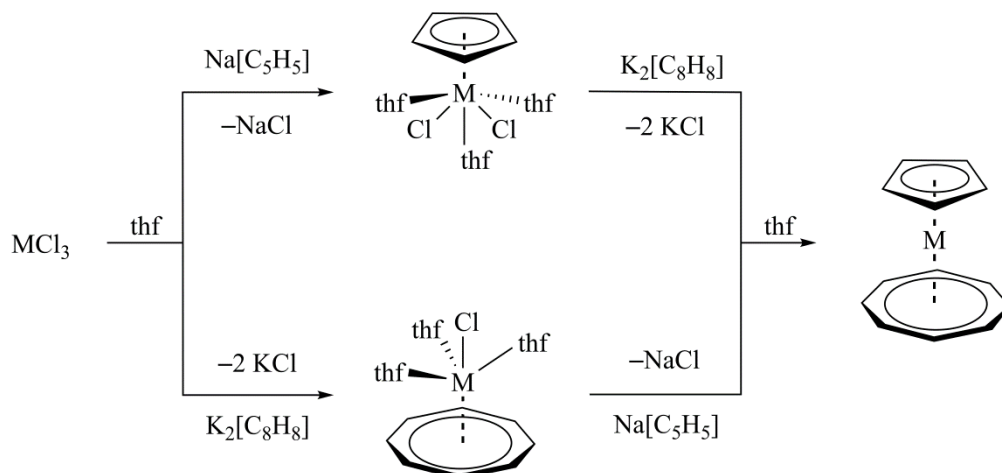


Abbildung 58. Auswahl bekannter Struktur motive der Lanthanoidsandwichkomplexe.

Die Synthese erfolgt, im Gegensatz zu der analogen Scandiumverbindung, über die Zwischenstufen der Halbsandwichkomplexe $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]\cdot(\text{thf})_3$ bzw. $[M(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Cl}]\cdot(\text{thf})_3$, sodass das System $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ anschließend durch Umsetzung mit dem entsprechend anderen anionischen Ringsystem dargestellt werden kann (Schema 36).^[323–325]

Das Interesse an Sandwichkomplexen der 4f-Metalle gründet sich insbesondere auf deren Fähigkeit zur Katalyse von Hydroaminierungs- und Cyclisierungsreaktionen von Olefinen sowie deren Nutzen in der organischen Synthese.^[320, 326] Speziell die hier vorgestellten heteroleptischen Lanthanoidverbindungen besitzen Eigenschaften von *single-ion magnets*

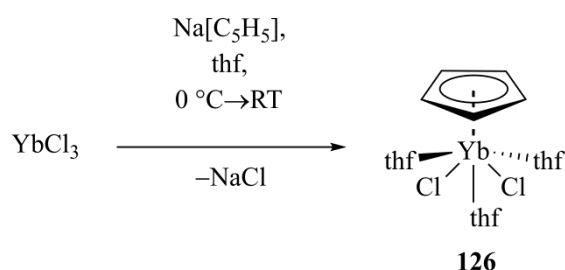
(SIM), welche analog zu den klassischen Magneten die Fähigkeit besitzen, Magnetisierung zu speichern.^[294–295] Dies eröffnet ein potientiell Anwendungsbereich beispielsweise im Bereich der Datenspeicherung.^[327]



Schema 36. Synthese von heteroleptischen Sandwichkomplexen der Lanthanoide.

5.1 Synthese und Reaktivität von $[Yb(\eta^5-C_5H_5)Cl_2] \cdot (thf)_3$ (**126**)

Zur Untersuchung von Sandwichkomplexen der Lanthanoide wird zunächst der bereits bekannte Halbsandwichkomplex $[Yb(\eta^5-C_5H_5)Cl_2] \cdot (thf)_3$ (**126**) dargestellt. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von $YbCl_3$ mit einer äquimolaren Menge $Na[C_5H_5]$ in thf (Schema 37), sodass Verbindung **126** als orange-farbener, paramagnetischer Feststoff in 44% Ausbeute isoliert werden kann.



Schema 37. Synthese von $[Yb(\eta^5-C_5H_5)Cl_2] \cdot (thf)_3$ (**126**).

Aus einer gesättigten thf -Lösung werden geeignete Einkristalle ($P2_1/n$) für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 59). Der Yb–Centroid-Abstand beträgt 235.5 pm, wobei die Abstände zwischen dem Zentralmetall und den einzelnen Kohlenstoffatomen des Ringes zwischen 262.2(3) pm und 266.0(3) pm liegen. Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen nimmt einen Wert von $155.4(1)^\circ$ an. Somit wird die

bereits bekannte gestauchte Pianostuhlstruktur von Verbindung **126** sowie die Koordination von drei thf-Molekülen an das Metallatom bestätigt.^[328]

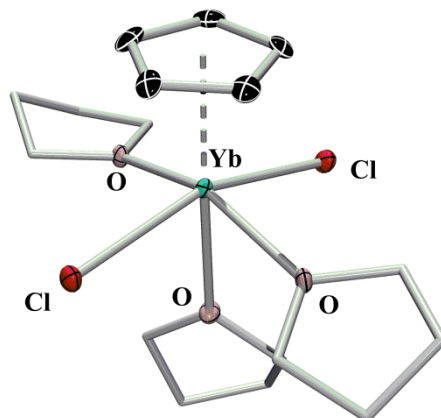
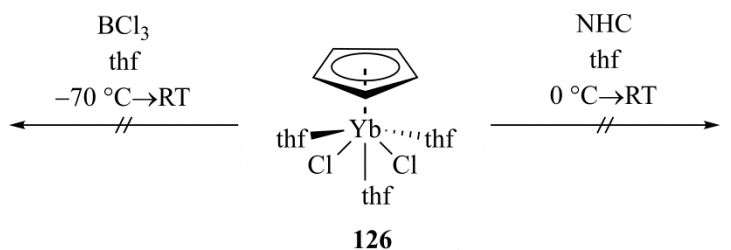


Abbildung 59. Molekülstruktur von $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]\cdot(\text{thf})_3$ (**126**). Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Lösemittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Yb-C_{Cp} 262.2(3)–266.0(3), Yb-X_{Cp} 235.5, Yb-O 232.4(2)–239.2(2), Yb-Cl_1 260.4(2), Yb-Cl_2 260.8(1), $\text{Cl}_1\text{-Yb-Cl}_2$ 155.4(1).

Die Umsetzung von **126** mit der Lewis-Säure BCl_3 (Schema 3) bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer Farbänderung von tiefrot nach hellblau. Beim Erwärmen auf RT ist jedoch eine erneute Farbänderung zu tiefbraun beobachtbar. Die Analyse des isolierten Stoffes mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die eindeutige Bildung von Borsäureestern, jedoch keine selektive Umsetzung.

Bei Umsetzung von **126** mit den σ -Donor/ π -Akzeptor-Systemen IMe und IDiPP (*N,N'*-2,6-Di(isopropyl)phenylimidazol-2-yliden) bei RT (Schema 38) können jeweils braune Feststoffe isoliert werden, deren NMR-spektroskopische Untersuchung mittels ^1H -NMR Spektroskopie ebenfalls keine selektive Reaktion erkennen lässt.

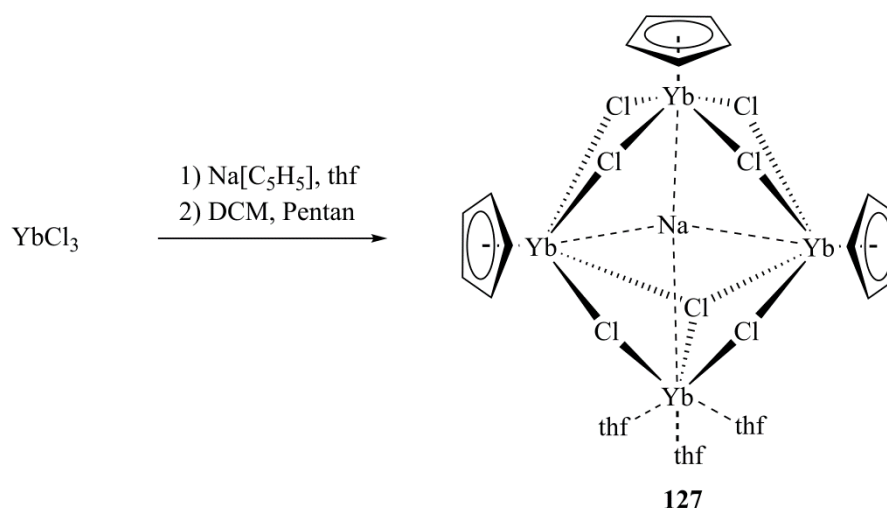


NHC = IMe oder IDiPP

Schema 38. Untersuchung der Reaktivität von $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]\cdot(\text{thf})_3$ (**126**).

5.2 Synthese eines Ytterbiumclusters

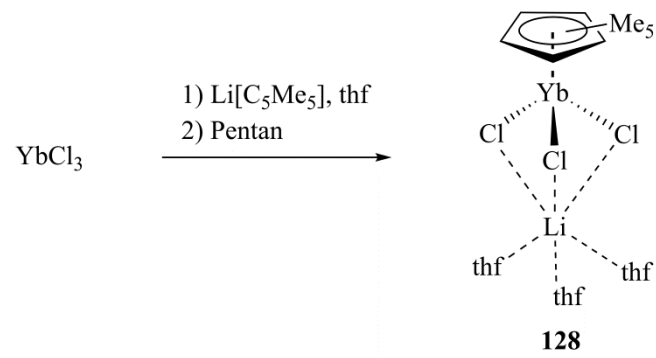
Setzt man YbCl_3 analog zur Synthese von **126** mit einer äquimolaren Menge an $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ in thf um und löst den erhaltenen orange-farbenen Feststoff wiederum in DCM, erhält man eine tiefrote Lösung. Einengen und Zugabe von Pentan liefert einen hellroten Feststoff in 10%-iger Ausbeute (Schema 39).



Schema 39. Synthese des Ytterbiumclusters **127**.

Aus einer gesättigten DCM-Lösung können messbare Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Qualität der Einkristalle liefert jedoch keinen verlässlichen Datensatz. Die Verfeinerung deutet auf die Bildung des anionischen Yb-Clusters **127** hin, welcher vermutlich aus drei $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ -Einheiten und einer $[\text{YbCl}]\cdot(\text{thf})_3$ -Einheit aufgebaut ist. Zudem handelt es sich bei **127** um eine monoanionische Struktur und es wird ein Natriumatom als Gegenion gefunden. Eine befriedigende Verfeinerung der Daten gelingt jedoch nicht. Die Elementaranalyse untermauert die Vermutung, dass es sich um den dargestellten Yb-Cluster **127** handelt. Es war im Rahmen dieser Arbeiten aber nicht möglich, nähere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und zur Stöchiometrie der Reaktion durchzuführen.

Die analoge Umsetzung von YbCl_3 mit dem sterisch anspruchsvolleren $\text{Li}[\text{C}_5\text{Me}_5]$ und abschließende Ausfällung des Produkts mit Pentan aus DCM führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Demnach kann hier der anionische Komplex $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]^-$ mit Li^+ als Gegenion isoliert werden (Schema 40).^[329] Im Gegensatz zu **127**, welche den sterisch weniger anspruchsvollen Cp-Liganden beinhaltet, wird in diesem Fall somit keine Verclustering beobachtet.



Schema 40. Umsetzung von YbCl_3 mit $\text{Li}[\text{C}_5\text{Me}_5]$.

6 Synthese von Actinoidarenophanen

Die Actinoide weisen verschiedene Koordinationsmuster von aromatischen Ringliganden auf, wie zum Beispiel $[\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4]$ oder $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{U}]$.^[41, 330] Der eigentliche Durchbruch auf dem Gebiet der f-Block-Sandwichkomplexe gelang jedoch Streitwieser *et al.* mit der Synthese und Isolierung des Uranocens $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ (**129**) und dessen Strukturaufklärung im darauf folgenden Jahr.^[331–333]

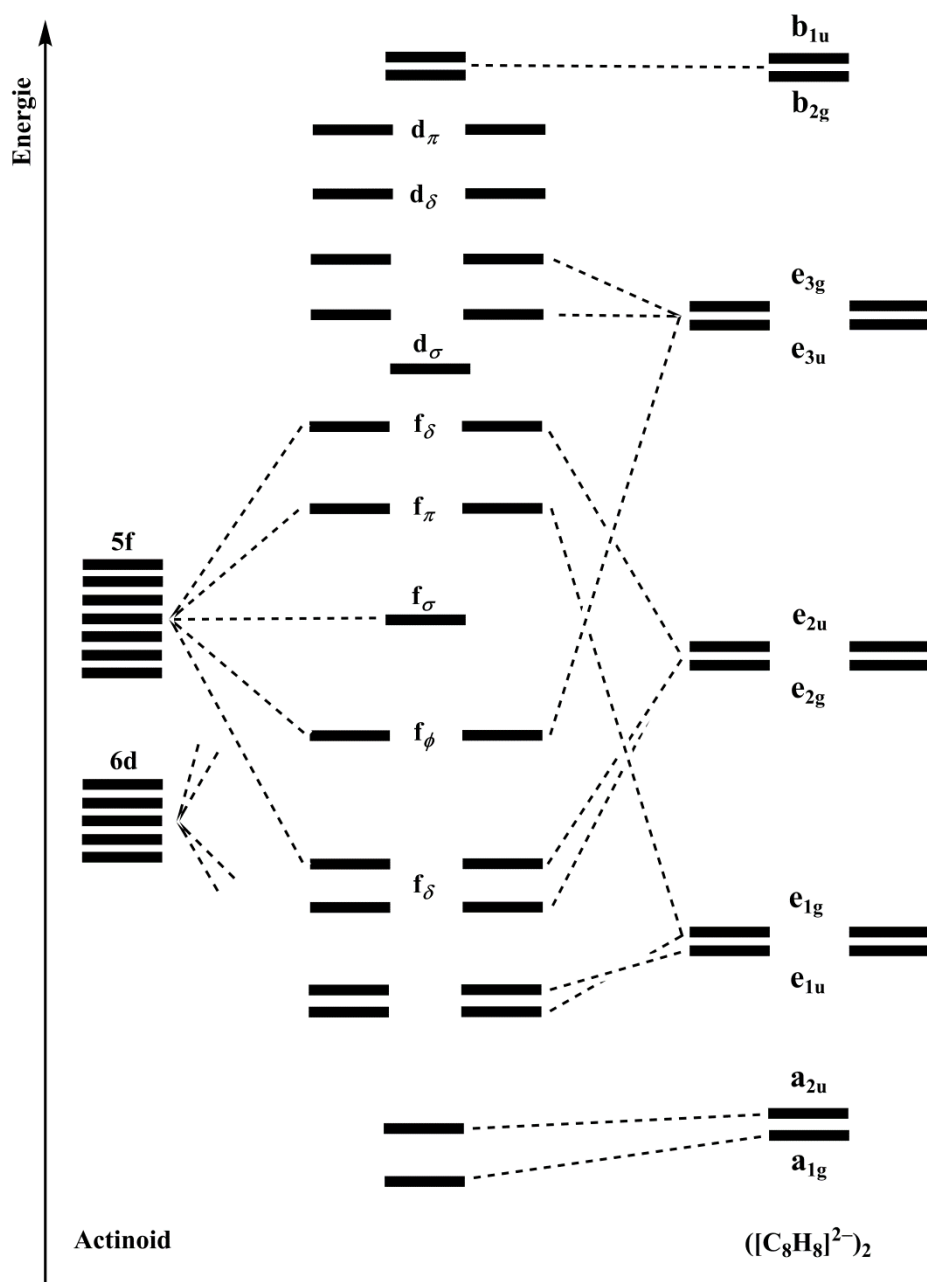


Abbildung 60. Qualitative Betrachtung der Bindungssituation in Komplexen der Zusammensetzung $[\text{M}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ ($\text{M} = \text{Actinoid}$).

Die neue Bindungssituation kann durch die Überlappung sowohl von 5f- als auch von 6d-Metallorbitalen mit Orbitalen des COT-Ringes beschrieben werden (Abbildung 60). Da bei den f-Block-Elementen zusätzlich Orbitale mit e_{2u} - und e_{3u} -Symmetrie auftreten, können sich nun durch Überlappung mit geeigneten Ligandorbitalen zusätzliche bindende MO ausbilden. Jedoch müssen aufgrund der schweren Zentralmetallatome auch die Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Effekte in die Diskussion mit einbezogen werden.^[334–335]

Im Laufe der Jahre wurde die Serie an Actinoidocen-Komplexen um die Zentralmetalle Thorium, Protactinium, Plutonium, Neptunium und Americium erweitert.^[336–340] Untersuchungen der Sandwichkomplexe und deren Reaktivität ergaben interessante Eigenschaften wie Lewisacidität oder Redoxaktivität. Dennoch sind diese Verbindungen bislang nur sehr wenig untersucht.^[341–347] Insbesondere über die Synthese von *ansa*-Komplexen, welche die potentiellen Vorstufen für Polymere darstellen, ist sehr wenig bekannt. Das einzige Beispiel für ein Actinoidarenophan in der Literatur beschränkt sich auf das *ansa*-Uranocen **135** (Abbildung 61) mit einer vieratomigen Brücke, wobei diese Spezies kaum untersucht wurde.^[348]

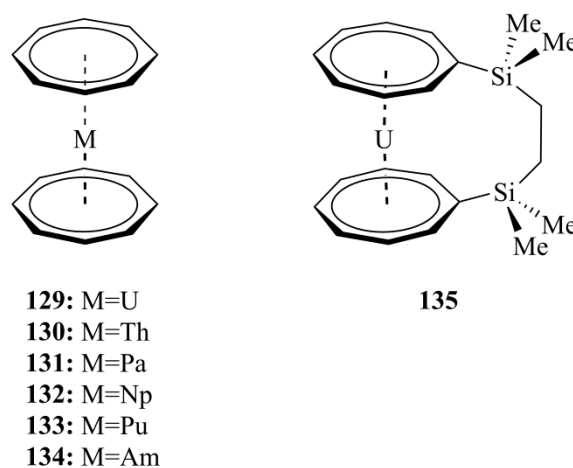


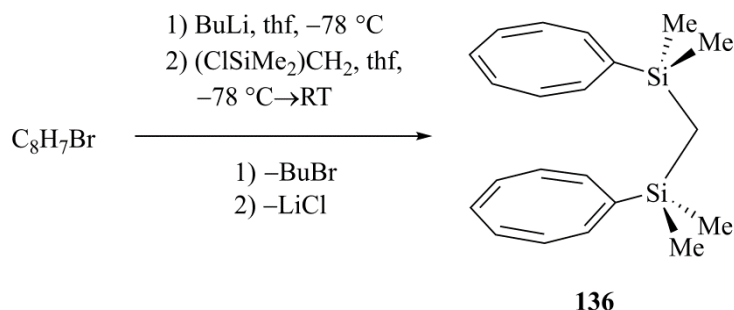
Abbildung 61. Überblick bekannter Bis(cyclooctatetraenyl)komplexe der Actinoide.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nun die Synthese solcher Actinoidarenophane mithilfe der „*flytrap*“-Methode durchgeführt und die erhaltenen Verbindungen spektroskopisch untersucht.

6.1 Synthese eines cyclooctatetraenylhaltigen Ligandensystems

Die Synthese der Actinoidarenophane verläuft bekanntermaßen über den „*flytrap*“-Ansatz durch Reaktion des vorgeformten Ligandensystems mit dem Metallsalz. Hierzu wird $[\text{LiC}_8\text{H}_7]$

mit $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{CH}_2$ umgesetzt, wodurch prinzipiell eine dreiatomige Brücke zwischen den Ringen realisiert werden kann (Schema 41). Verbindung **136** kann als gelbes Öl in einer Ausbeute von 68% isoliert werden.



Schema 41. Synthese von $(\text{C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2$ (**136**).

Die Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung. Im ^1H -NMR-Spektrum treten Signale bei $\delta = -0.09$ ppm und 0.16 ppm für die Brückenprotonen auf, sowie mehrere Multipletts zwischen $\delta = 5.67$ ppm und 6.02 ppm für die Protonen des Ringsystems. Die Brückenkohlenstoffatome zeigen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Resonanzen bei $\delta = -0.33$ ppm und 0.15 ppm, wohingegen die Atome des C_8 -Ringes zwischen $\delta = 129$ ppm und 151 ppm detektiert werden. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die Brücke bei $\delta = -5.17$ ppm.

Die Analyse mittels Cyclovoltammetrie offenbart zwei überlappende Reduktionsprozesse bei ca. -2.50 V (vs. Fc/Fc^+), weshalb von einer schrittweisen Reduktion zum Tetraanion ausgegangen werden kann (Abbildung 62).

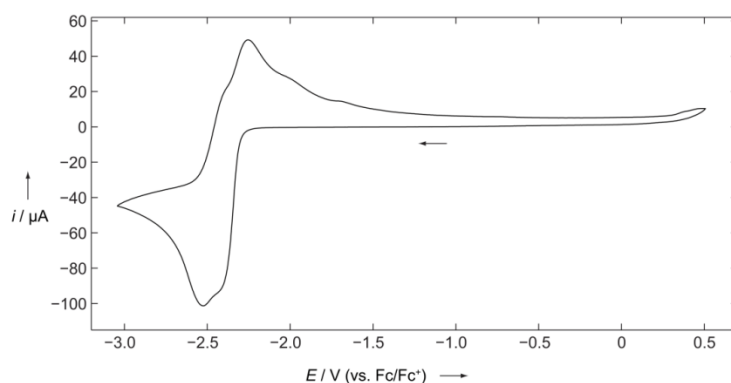
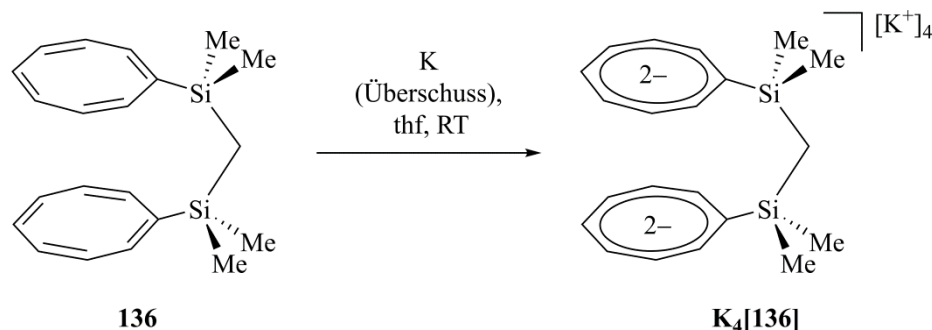


Abbildung 62. Cyclovoltammogramm von $(\text{C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2$ (**136**) in thf/0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (Scanrate: $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

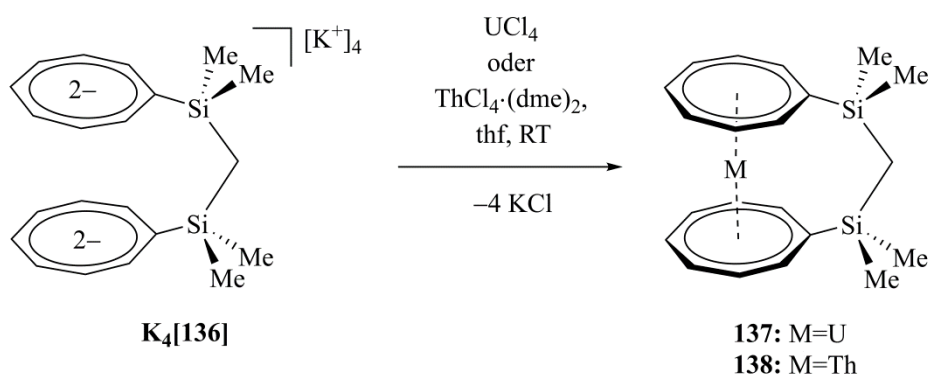
Experimentell erfolgt die Reduktion mit einem Überschuss an Kalium, wodurch eine tiefbraune Reaktionslösung erhalten wird (Schema 42), welche nach Aufarbeitung mit Metall(IV)chloriden umgesetzt werden kann.



Schema 42. Reduktion des „flytrap“-Systems (COTSiMe₂)CH₂ (**136**) mittels Kalium.

6.2 Synthese von [U(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (**137**) und [Th(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (**138**)

Die Umsetzung des „flytrap“-Systems K₄[**136**] verläuft sowohl mit UCl₄, als auch mit ThCl₄·(dme)₂ erfolgreich und es können [U(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (**137**) als grüner Feststoff in 14% Ausbeute sowie [Th(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (**138**) in 30% Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden.



Schema 43. Synthese der Actinoidarenophane [U(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (**137**) und [Th(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (**138**).

Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie. Der Urankomplex **137** zeigt paramagnetische Eigenschaften und dementsprechend stark hochfeldverschobene Signale in den NMR-Spektren. Im ¹H-NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = -5.34$ ppm für die Protonen der Methylgruppen und ein Signal bei $\delta = -25.88$ ppm für die verbrückende CH₂-Einheit detektiert. Dem gleichen Trend

folgen die Protonen der C₈-Ringe, welche in einem Bereich zwischen $\delta = -32.14$ ppm und $\delta = -39.82$ ppm aufgefunden werden. Dies ist im Einklang mit bereits bekannten Uranocenverbindungen, die ebenfalls solch stark hochfeldverschobene Resonanzen aufweisen.^[348] Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum weist lediglich Signale für die Brückenkohlenstoffatome bei $\delta = 1.65$ ppm und -30.26 ppm auf. Für die Kohlenstoffatome der Ringe können keinerlei Resonanzen vorgefunden werden, obwohl hoch konzentrierte Lösungen mit erhöhten Scanzahlen in einem Bereich zwischen $\delta = 200$ ppm und -400 ppm vermessen wurden. Im Gegensatz dazu wird im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum ein ebenfalls stark in Richtung Hochfeld verschobenes Signal bei $\delta = -125.22$ ppm beobachtet. Zusätzliche ESR-Untersuchungen an **137** ergeben jedoch keinerlei Signale.

Die NMR-Spektren des Thorocenophan **138** weisen eindeutig auf einen diamagnetischen Komplex hin. Folglich sind die Signale der Protonen der verbrückenden Einheit im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 0.33$ ppm und 0.57 ppm sowie die der COT-Ringe zwischen $\delta = 6.40$ ppm und 6.88 ppm beobachtbar. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum werden die Resonanzen der Brückenkohlenstoffatome bei $\delta = 1.89$ ppm und 5.11 ppm und die Kohlenstoffatome der COT-Ringe in Form von fünf Resonanzen zwischen $\delta = 107.32$ ppm und 116.45 ppm detektiert. Die zwei chemisch äquivalenten Siliziumatome können im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta = 4.82$ ppm ausfindig gemacht werden.

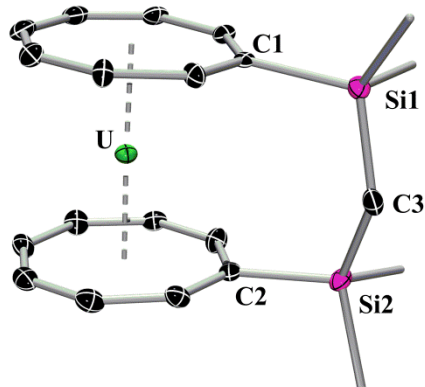


Abbildung 63. Struktur von $[U(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**137**) im Kristall. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: $U\text{-C}_{\text{COT}}$ 262.8(7)–267.7(7), $U\text{-X}_{\text{COT}}$ 190.7 und 191.7, $\alpha = 3.3(3)$, $\beta = 0.04$ und 0.06 , $\gamma = 4.1$, $\delta = 178.2$, C1-Si1-C3 111.8(3), C2-Si2-C3 111.4(3), Si1-C3-Si2 121.7(3).

Zusätzlich können geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die $U\text{-C}_{\text{COT}}$ -Distanzen des Urankomplexes **137** (Raumgruppe: *Pbcas*) liegen zwischen

262.8(7) pm und 267.7(7) pm, was einem Metall–Centroid-Abstand von 191 pm entspricht (Abbildung 63). Die Abwinkelung der Ringe aus der parallelen Anordnung ist mit $\alpha = 3.3(3)^\circ$ ($\delta = 178.2^\circ$) und einer Auslenkung der C_{ipso} –Si-Bindung von $\beta = 0.1^\circ$ eher gering. Zusätzlich kann eine Verdrehung der Ringe zueinander ($\gamma = 4.1^\circ$) beobachtet werden. Die unverbrückte Stammverbindung Uranocen (**129**) weist Uran–Kohlenstoffabstände zwischen 263.5(1) pm und 267.5(11) pm und somit einen mittleren Ring–Ring-Abstand von 384.7(10) pm (U– X_{COR} ca. 192 pm) auf.^[336]

Auch bei der Thoriumverbindung **138** (Raumgruppe: *Pbca*) befinden sich die Metall–Kohlenstoffabstände in einem engen Bereich zwischen 268.2(3) pm und 272.4(3) pm, wobei eine Distanz von $Th-X_{COR} = 199$ pm beobachtet werden kann (Abbildung 64). Der Kippwinkel α beträgt $5.0(2)^\circ$ ($\delta = 176.8^\circ$) und die Bindung zwischen dem Ring und der Brücke ist um $\beta = 5.0^\circ$ aus der Ringebene ausgelenkt. Weiterhin ist eine Abweichung der Ringe von einer ekliptischen Anordnung von $\gamma = 3.0^\circ$ ersichtlich. Durch den Vergleich mit Thorocen (**130**) lässt sich nur eine geringfügige strukturelle Änderung ($Th-C_{COR}$ 269.8(10) pm–270.6(8) pm, $Th-X_{COR}$ ca. 200 pm) durch die Einführung der Brücke beobachten.^[336]

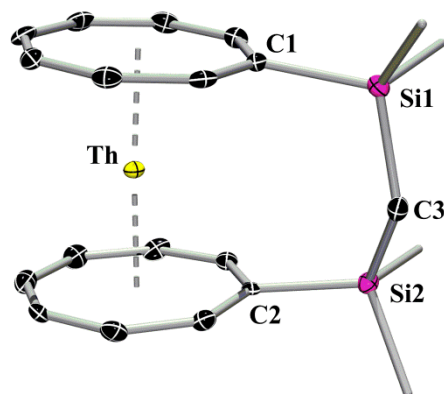


Abbildung 64. Struktur von $[Th(\eta^8-C_8H_7SiMe_2)CH_2]$ (**138**) im Kristall. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: $Th-C_{COR}$ 268.2(3)–272.4(3), $Th-X_{COR}$ 198.3 und 199.3, $\alpha = 5.0(2)$, $\beta = 4.4$ und 5.9 , $\gamma = 3.4$, $\delta = 176.8$, C1–Si1–C3 111.2(2), C2–Si2–C3 111.2(2), Si1–C3–Si2 123.1(2).

Diese Befunde deuten darauf hin, dass es sich bei den [3]Actinoidarenophanen **137** und **138** um wenig gespannte Komplexe handelt, wobei der Unterschied zwischen den beiden Strukturen vermutlich auf die Größe der Zentralmetallatome zurückzuführen ist.

Das elektrochemische Verhalten von **137** und **138** wird zusätzlich mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 65). Neben zwei irreversiblen Oxidationsprozessen, beginnend bei ca. -0.30 V (vs. Fc/Fc⁺), zeigt der Urankomplex **137** eine irreversible Reduktion bei $E_{pc} = -2.57$ V (vs. Fc/Fc⁺), welche durch die Reduktion von U(IV) zu U(III) zustande kommt.^[349–350] Im Gegensatz dazu können beim Thoriumkomplex **138** im gleichen Potentialbereich keinerlei Oxidationsereignisse beobachtet werden. Jedoch treten zwei aufeinanderfolgende irreversible Reduktionswellen bei $E_{pc} = -2.54$ V und -3.00 V (vs. Fc/Fc⁺) auf. Die Reduktionsprozesse, welche zu dem Dianion von **138** und somit zu einer isoelektronischen Spezies zu **137**, führen sind interessanterweise nicht reversibel, was auf deutliche strukturelle Veränderungen während der Reduktion von **138** hindeutet.^[351]

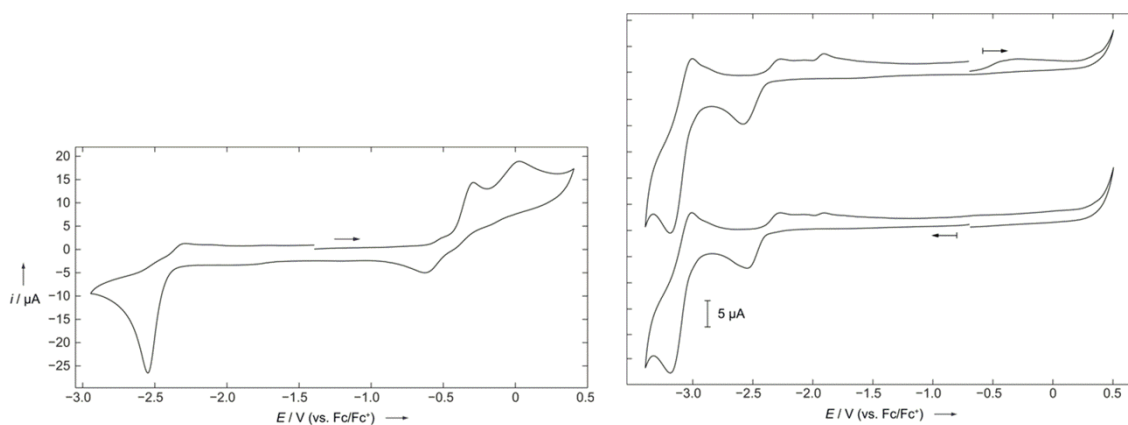


Abbildung 65. Cyclovoltammogramm von $[U(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**137**, links) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**138**, rechts) in thf/0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (Scanrate: $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Da es sich bei beiden Komplexen um farbige Verbindungen handelt, wird die elektronische Struktur der Verbindungen auch mittels UV-vis Spektroskopie in einem Bereich zwischen 230 nm und 700 nm untersucht (Abbildung 66).

Das UV-vis Spektrum des grünen Uranocenophans **137** zeigt Absorptionsmaximas bei 295 nm und 308 nm, sowie im sichtbaren Bereich bei 605 nm, 632 nm und 652 nm. Weiterhin kann eine Schulter bei 390 nm detektiert werden. Im Vergleich dazu weist das UV-vis Spektrum des unverbrückten $[U(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ (**129**) Maximas bei 291 nm, 304 nm, 615 nm, 641 nm und 680 nm auf.^[352–353]

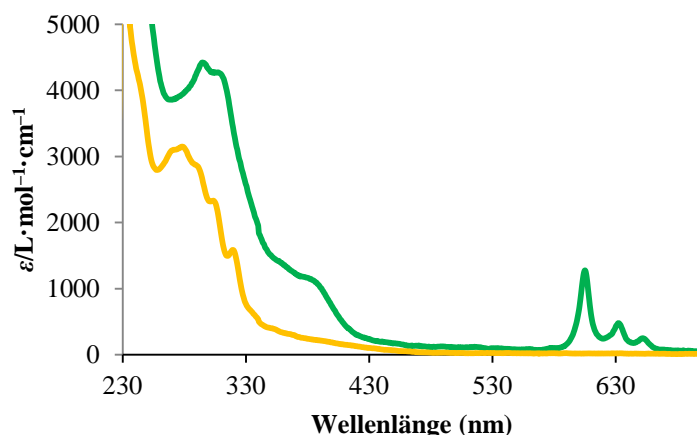


Abbildung 66. UV-vis Spektren von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**137**, grün) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**138**, gelb) in einem Bereich von 230 nm bis 700 nm.

TD-DFT-Rechnungen (COSMO-TD-BP86/TZVP) von *Dr. Mehmet Ali Celik* ermöglichen die Zuordnung der Elektronenübergänge zu den drei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich zwischen 600 nm und 700 nm (Tabelle 6 und Abbildungen 72–73 im Anhang). Demnach entspricht eine Bande bei 642.9 nm einem elektronischen Übergang vom SOMO (U(5f)-Charakter) in das LUMO+10 (σ^* -Charakter). Eine Anregung bei 633.3 nm besteht hingegen aus einer Kombination von vier verschiedenen Übergängen: $\text{U}(5f) \rightarrow \pi^*$: $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+2$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$; $\text{U}(5f) \rightarrow \sigma^*$: $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}+1$. Das dritte Maximum bei 629.5 nm ist mit drei $\text{U}(5f) \rightarrow \pi^*$ ($\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}+2$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+2$) bzw. zwei $\text{U}(5f) \rightarrow \sigma^*$ ($\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$, $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}+1$) Elektronenübergängen verbunden.

Tabelle 6. Überblick der berechneten Elektronenübergänge und deren Anteil an der Absorptionsbande im UV-vis Spektrum von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**137**).

$\lambda = 629.5 \text{ nm}$		$\lambda = 633.3 \text{ nm}$		$\lambda = 642.9 \text{ nm}$	
	Anteil (%)		Anteil (%)		Anteil (%)
HOMO-1 \rightarrow LUMO	33.8%	HOMO \rightarrow LUMO+2	44.4%	SOMO \rightarrow LUMO+10	98.7
HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	28.6%	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	33.1%		
HOMO \rightarrow LUMO+1	15.2%	HOMO \rightarrow LUMO	11.1%		
HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	8.2%	HOMO-1 \rightarrow LUMO	3.3%		
HOMO \rightarrow LUMO+2	6.1%				

Im UV-vis Spektrum von $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**138**) können zahlreiche Absorptionen in einem Bereich zwischen 230 nm und 350 nm detektiert werden. Ausgeprägte Maxima sind bei 278 nm, 304 nm und 320 nm erkennbar, sowie zusätzliche Schultern bei 270 nm, 295 nm und 340 nm. Eine Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Elektronenübergängen mittels TD-DFT-Rechnungen kann mit den uns zur Verfügung stehenden Möglichkeiten jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Da Untersuchungen des Thorocens (**130**) und dessen Derivate sehr rar sind, können nur wenige Informationen über **130** erhalten werden. So ist lediglich bekannt, dass das UV-vis Spektrum von **130** ein breites Maximum bei 450 nm mit einem sehr kleinen Extinktionskoeffizienten aufweist und eine breite Schulter zu kleineren Wellenlängen hin auftritt.^[317, 353]

Es ist aber möglich die Strukturen und Energien der Grenzmolekülorbitale mittels theoretischer Gasphasen-Untersuchungen zu bestimmen. Die strukturellen Parameter der optimierten Komplexe (BP86/TZVP) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten (Abbildung 74).

Da es sich bei $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**137**) um einen paramagnetischen Komplex handelt, wird ein Tripletzustand („*open-shell*“) für den Komplex angenommen (Abbildung 67).

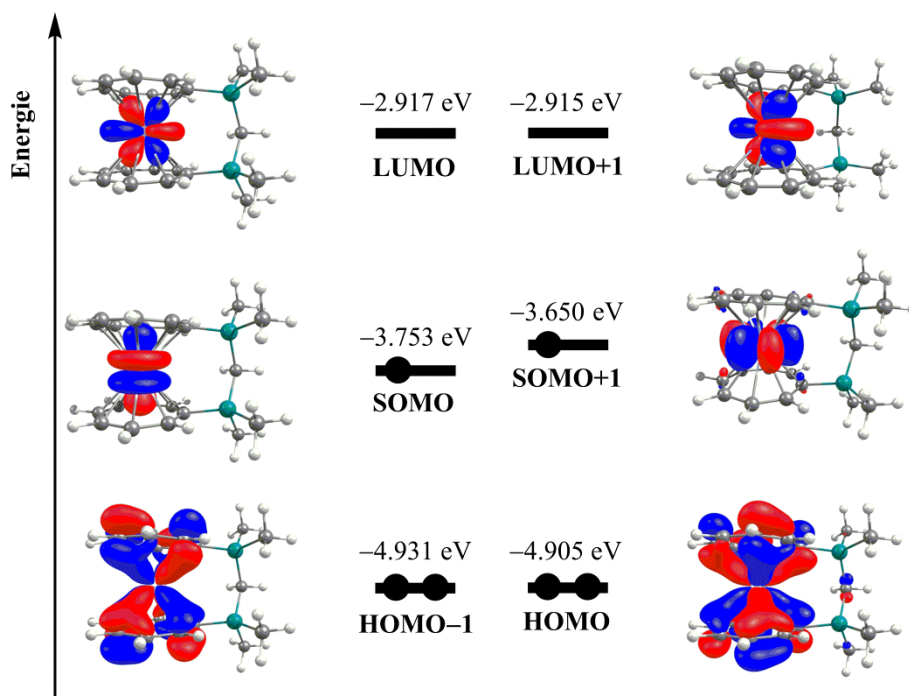


Abbildung 67. Qualitative Übersicht der berechneten Grenzmolekülorbitale (BP86/TZVP) des Komplexes $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**137**).

Die Aufspaltung der Grenzmolekülorbitale von **137** ergibt zwei Sätze von nahezu isoenergetischen Orbitalen für HOMO (−4.905 eV) und HOMO−1 (−4.931 eV) sowie LUMO (−2.917 eV) und LUMO+1 (−2.915 eV). Bei den einfach besetzten Orbitalen zeigt sich im Vergleich zu den HOMO oder LUMO-Orbitalen eine geringfügige Entartung (SOMO: −3.753 eV, SOMO+1: −3.650 eV). Die höchsten voll besetzten Orbitale gehen auf eine Kombination zwischen Ligand- π -Orbitalen und f-Orbitalen des Urans zurück. Im Gegensatz dazu ist bei den einfach besetzten SOMO und unbesetzten LUMO eindeutig der Metallcharakter der Grenzmolekülorbitale zu erkennen, wobei das SOMO σ -Symmetrie aufweist und das SOMO+1 δ -Symmetrie. Auch die LUMO-Orbitale besitzen Metallcharakter und zeigen π -Symmetrie.^[316, 334–335, 354–355]

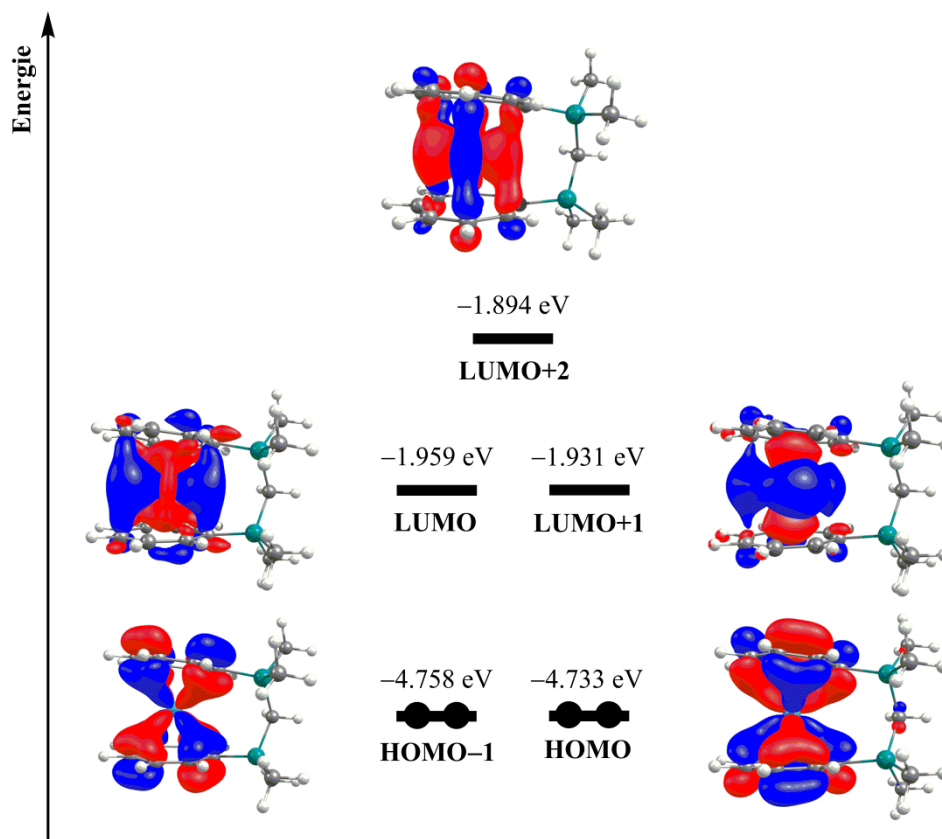


Abbildung 68. Qualitative Übersicht der berechneten Grenzmolekülorbitale (BP86/TZVP) des Komplexes $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2]$ (**138**).

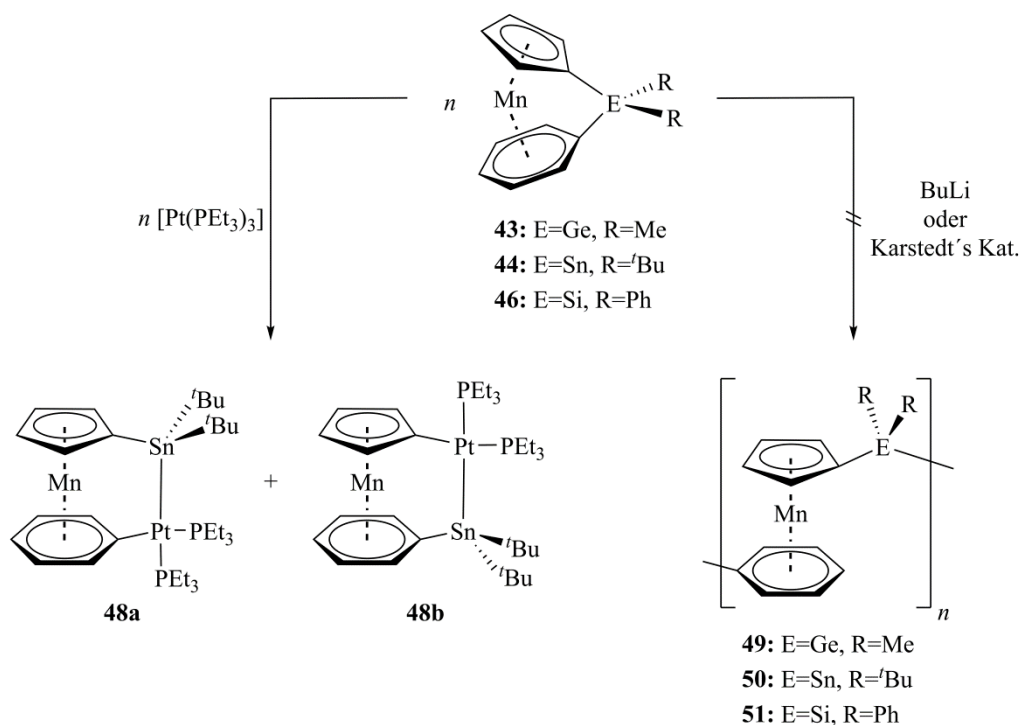
Für den *ansa*-Thorocenkomplex **138** wird ein Singulettzustand („*closed-shell*“) angenommen (Abbildung 68). Sowohl für das HOMO−1 (−4.758 eV) und HOMO (−4.733 eV), als auch für das LUMO (−1.951 eV) und LUMO+1 (−1.931 eV) werden zwei annähernd isoenergetische Orbitale erhalten. Es fällt auf, dass die höchsten besetzten Molekülorbitale einer Kombination

aus π -Orbitalen der Liganden und den f-Orbitalen des Metalls entsprechen. Im Gegensatz dazu steigt bei den energetisch niedrigsten unbesetzten Orbitalen die Beteiligung der Metallorbitale deutlich an. Dieser Trend setzt sich beim LUMO+2 (-1.894 eV) fort.^[316, 334–335, 354–355]

Weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der Brücke auf die exakte Orbitalabfolge bei den f-Block Sandwichkomplexen konnten im Zuge dieser Arbeiten jedoch nicht ausgeführt werden.

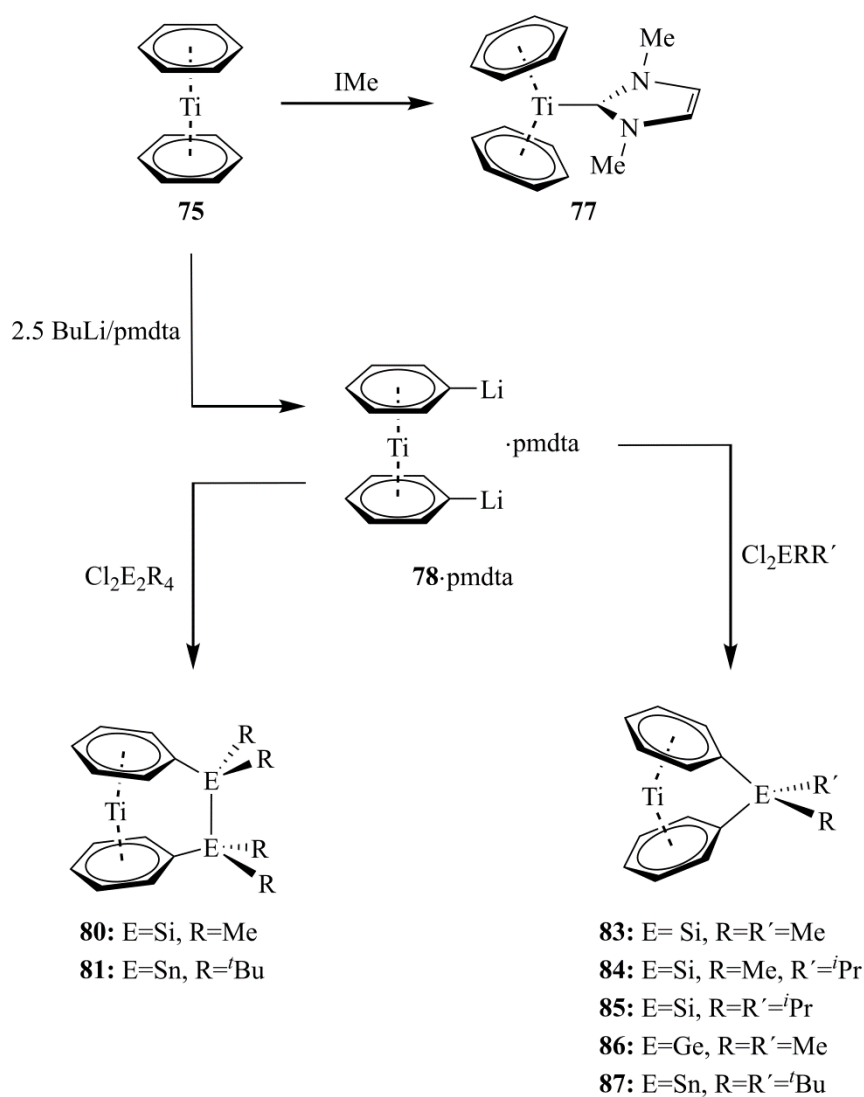
D Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeiten war die Untersuchung gespannter *ansa*-Komplexe des heteroleptischen Systems $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**36**). In diesem Zusammenhang konnte die Ausbeute bei der Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**37**·pmdta) deutlich gesteigert werden. Zudem gelang es die Zusammensetzung der bereits bekannten gespannten Komplexe $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**) und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) mittels Elementaranalyse (Komplex **43**) sowie Kristallstrukturanalyse (Komplex **44**) eindeutig zu bestätigen. Auch die Synthese des neuartigen siliziumverbrückten *ansa*-Komplexes $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**) konnte bewerkstelligt werden, wobei dessen Charakterisierung auf eine geringere Ringspannung als bei den bereits bekannten siliziumhaltigen Manganorenophanen hindeutet. Die Untersuchungen zur Polymerisation dieser *ansa*-Manganoarene zeigten, dass eine oxidative Addition der Komplexe an Pt^0 -Verbindungen nicht, wie üblich, regioselektiv verläuft, sondern an beiden C_{ipso} -Element-Bindungen stattfindet. Dies konnte mittels NMR-Spektroskopie und kristallographischen Studien bestätigt werden. Versuche zur übergangsmetallkatalysierten und lebenden anionischen ROP und somit die Darstellung metallhaltiger Polymere verliefen jedoch nicht erfolgreich (Schema 44).



Schema 44. Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten gespannter Manganorenophane.

Im Rahmen der Suche nach neuen Vorstufen zur ROP von *ansa*-Sandwichkomplexen wurde $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) ausgiebig untersucht (Schema 45). Zunächst war es möglich, eine nasschemische reduktive Methode zur Synthese der Ausgangsverbindung $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) zu optimieren und den Sandwichkomplex in deutlich höheren Ausbeuten von bis zu 21% zu isolieren. Der 16-Valenzelektronenkomplex **75** besitzt die Fähigkeit, das sterisch wenig anspruchsvolle *N*-heterocyclische Carben 1,3-dimethylimidazol-2-yliden (IMe) als zusätzlichen Liganden an das Titanzentrum zu koordinieren (**77**). Die selektive Dilithiierung von **75** gelang mit BuLi und pmdta, wodurch $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta) zugänglich gemacht werden konnte. Dies eröffnete anschließend den Weg zur Synthese verbrückter [2]- und [1]Titanarenophane mit Silizium-, Germanium- oder Zinnatomen in der Brücke.

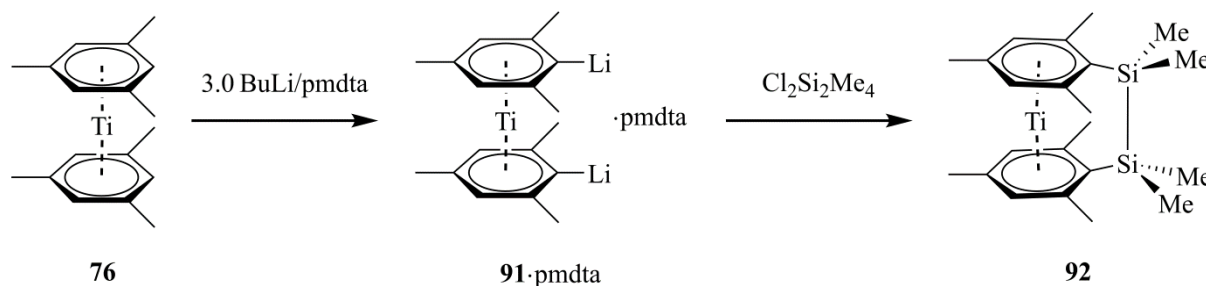


Schema 45. Überblick der neuen Verbindungen basierend auf $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**).

Die Komplexe **80**, **81** und **83–87** wurden mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Hierbei fällt auf, dass die Verkippung der Ringe mit der Separierung der ^1H - sowie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale korreliert. Bei den einfach-verbrückten Verbindungen ist ein im Vergleich zu den anderen Resonanzen der Ringprotonen deutlich hochfeldverschobenes Signal detektierbar. Dieser Befund wurde zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalysen bestätigt. So ist eindeutig zu sehen, dass mit steigendem Kovalenzradius der Brückenatome die Auslenkung der Ringliganden aus der coplanaren Anordnung abnimmt und somit auch die induzierte Ringspannung vermindert wird (**80**: $\alpha = 7.3(1)^\circ$, **81**: $\alpha = 2.6(3)^\circ$, **86**: $\alpha = 25.2(2)^\circ$, **87**: $\alpha = 19.9(1)^\circ$).

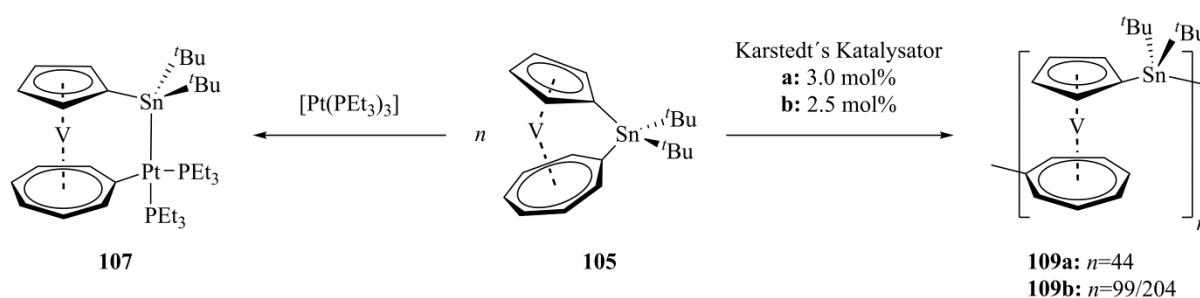
In den UV-vis Spektren konnte ebenfalls eine Abhängigkeit der Absorptionsmaxima von der Ringspannung beobachtet werden. So ist für die zweifach-verbrückten Derivate **80** und **81** eine im Vergleich zum unverbrückten Sandwichkomplex $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) eindeutige Rotverschiebung der Signale zu beobachten, wohingegen die Absorptionsbanden der gespannten Komplexe **83–87** in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben sind. Dies bestätigen in gewisser Weise auch die DFT-Rechnungen zu den Grenzmolekülorbitalen, welche eine Vergrößerung des HOMO–LUMO-Abstands bei einer Erhöhung der induzierten Ringspannung andeuten. Die elektrochemischen Untersuchungen der Titankomplexe **75**, **80**, **81**, **83**, **86** und **87** mittels Cyclovoltammetrie zeigen bei allen Komplexen eine Reduktion zum entsprechenden Monoanion und zusätzlich ein Oxidationsereignis, welches der Abspaltung eines Benzolrings zugeordnet werden kann.

Als Vergleich zu **75** wurde auch der ringsubstituierte Titankomplex $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) untersucht (Schema 46). Auch bei **76** konnte eine selektive Dimetallierung der Ringe erreicht werden, was mittels NMR-Spektroskopie und Kristallographie belegt wurde. Die Einführung einer zweiatomigen Siliziumbrücke zwischen den Ringen war ebenfalls möglich, wobei $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{SiMe}_2)_2]$ (**92**) eine geringere Abweichung der Struktur von der parallelen Anordnung der Ringe ($\alpha = 6.4(1)^\circ$) aufweist als die analoge Verbindung **80** ($\alpha = 7.3(1)^\circ$).



Schema 46. Umsetzung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) mit BuLi/pmdta und Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{SiMe}_2)_2]$ (**92**).

Ein weiteres Ziel dieser Arbeiten war die Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**). Da die beiden zinnhaltigen Vanadoarenophane weder thermisch, noch anionisch-induzierte ROP-Reaktionen eingehen, wurde deren Eignung für die übergangsmetallkatalysierte ROP untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine oxidative Addition der C_{ipso} -Element-Bindung an einem Pt^0 -Komplex stattfinden kann, was die Grundlage für eine erfolgreiche Polymerisation darstellt. Eine Isolierung von Polymeren ausgehend von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) verlief jedoch nicht erfolgreich, wohingegen $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) mit Karstedt's Katalysator ($\text{Pt}_2[(\text{CH}_2\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}]_3$) in Polymere überführt werden konnte (Schema 47).

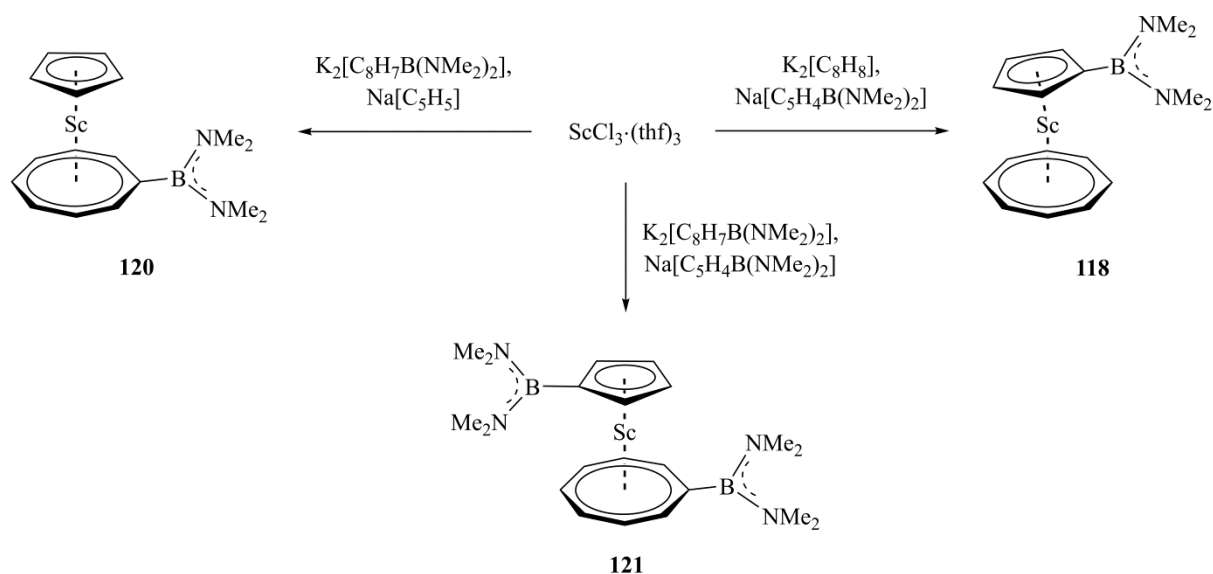


Schema 47. Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) mit einem Pt^0 -Komplex und Polymerisation von **105** mit Karstedt's Katalysator.

Auf diesem Weg kann die Kettenlänge der Polymere durch Zugabe definierter Mengen des Katalysators gesteuert werden, wodurch Makromoleküle mit Molgewichten zwischen $M_n = 19300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (gegen Polystyrol gemessen, Polydispersitätsindex $\text{PDI}(M_w/M_n) = 1.82$, 44 Wiederholungseinheiten) und $89200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{PDI} = 1.82$, 204 Wiederholungseinheiten) zugänglich wurden. Die Polymere erwiesen sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich und auch eine Zersetzung der Polymere durch Interaktion mit den Säulenmaterialien der GPC-Anlage (Gelpermeationschromatographie) kann nicht ausgeschlossen werden. Jedoch bestätigten GPC- und DLS-Messungen („dynamic light scattering“) die Größe der Polymere. Die elektronischen Eigenschaften wurden mittels UV-vis und ESR-Spektroskopie untersucht, wodurch die paramagnetischen Eigenschaften der Verbindungen bestätigt wurden. SQUID-Messungen (superconducting quantum interference device, supraleitende Quanteninterferenzeinheit) bestätigen den Paramagnetismus zusätzlich und offenbaren auch eine antiferromagnetische Kommunikation der benachbarten Spinzentren (Weiss-Temperatur: $\theta = -2.9 \text{ K}$).

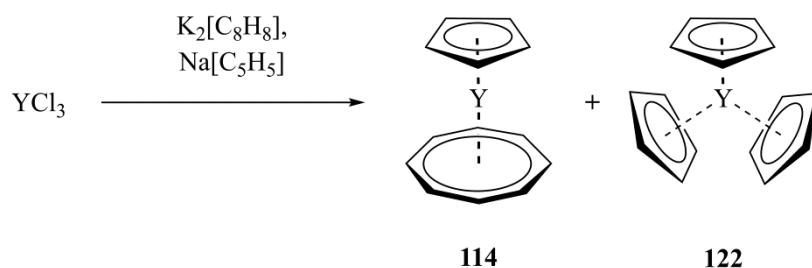
Weiterhin konnte das neue Boran $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**) dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Die Umsetzung von $\text{ScCl}_3\cdot(\text{thf})_3$ mit dem entsprechenden Dianion des

Borans $K_2[C_8H_7B(NMe_2)_2]$ (K_2 [**119**]) oder auch mit $Na[C_5H_4B(NMe_2)_2]$ führte zur Bildung der ringsubstituierten heteroleptischen Sandwichverbindungen $[Sc(\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)_2)(\eta^8-C_8H_8)]$ (**118**) und $[Sc(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_7(BNMe_2)_2)]$ (**120**) (Schema 48), welche vollständig mittels Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Im Gegensatz dazu war die Charakterisierung des zweifach-derivatisierten Komplexes $[Sc(\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)_2)(\eta^8-C_8H_7(BNMe_2)_2)]$ (**121**) nur durch NMR-Spektroskopie möglich.



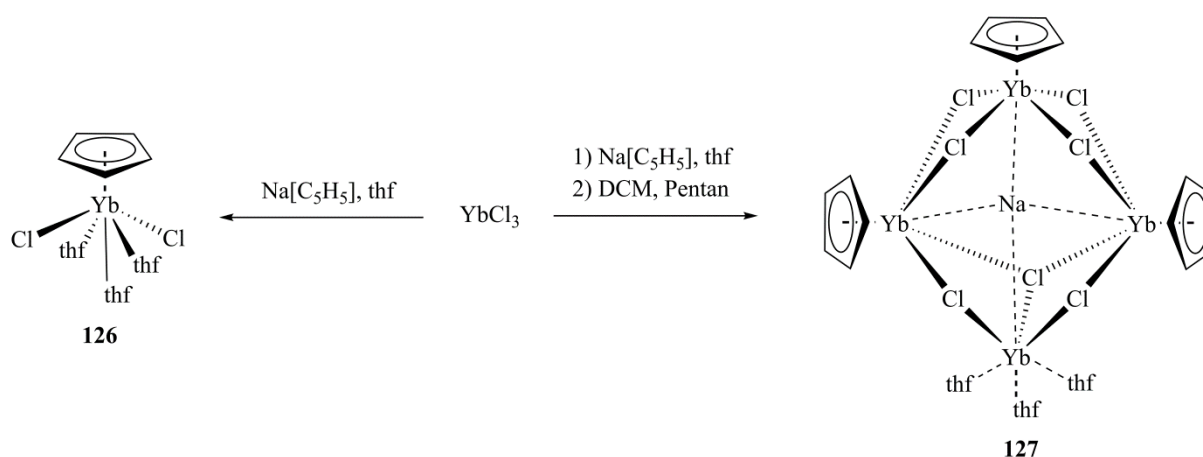
Schema 48. Synthese ringsubstituierter Scandiumarene.

Die Untersuchung der Synthese des analogen Komplexes $[Y(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)]$ (**114**) führte zwar zur Darstellung von **114**, was strukturell nachgewiesen werden konnte. Jedoch war die Umsetzung von YCl_3 mit $Na[C_5H_5]$ und $K_2[C_8H_8]$ ebenfalls mit der Bildung von $[Y(\eta^5-C_5H_5)_3]$ (**122**) als Nebenprodukt verbunden, welches nicht erfolgreich abgetrennt werden konnte (Schema 49).



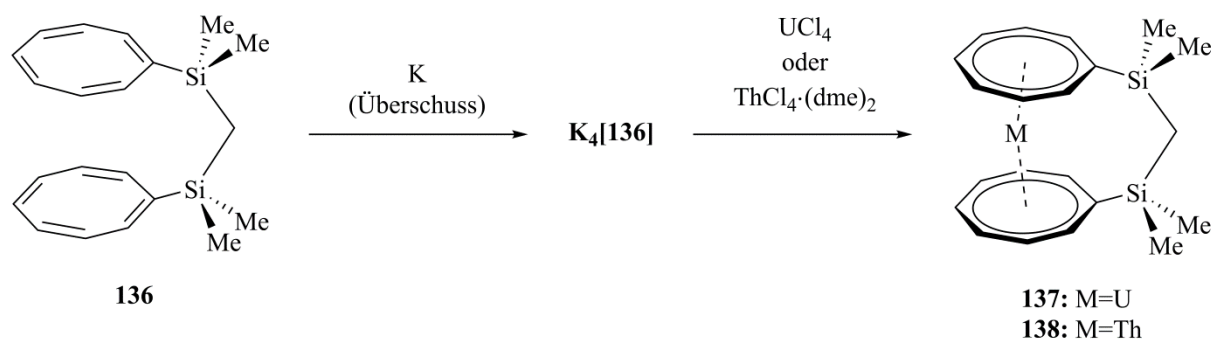
Schema 49. Umsetzung von YCl_3 mit $Na[C_5H_5]$ und $K_2[C_8H_8]$.

Die Studien zu Yb-haltigen Sandwichkomplexen resultierten in der Isolierung des Halbsandwichkomplexes $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]\cdot(\text{thf})_3$ (**126**), der vollständig charakterisiert werden konnte. Durch leichte Veränderungen bei der Aufarbeitung des Komplexes war es zusätzlich möglich, den Ytterbiumcluster $\text{Na}\{[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]_3\text{YbCl}\}\cdot(\text{thf})_3$ (**127**) zu isolieren (Schema 50).



Schema 50. Vorversuche zur Synthese heteroleptischer Lanthanoidsandwichkomplexe.

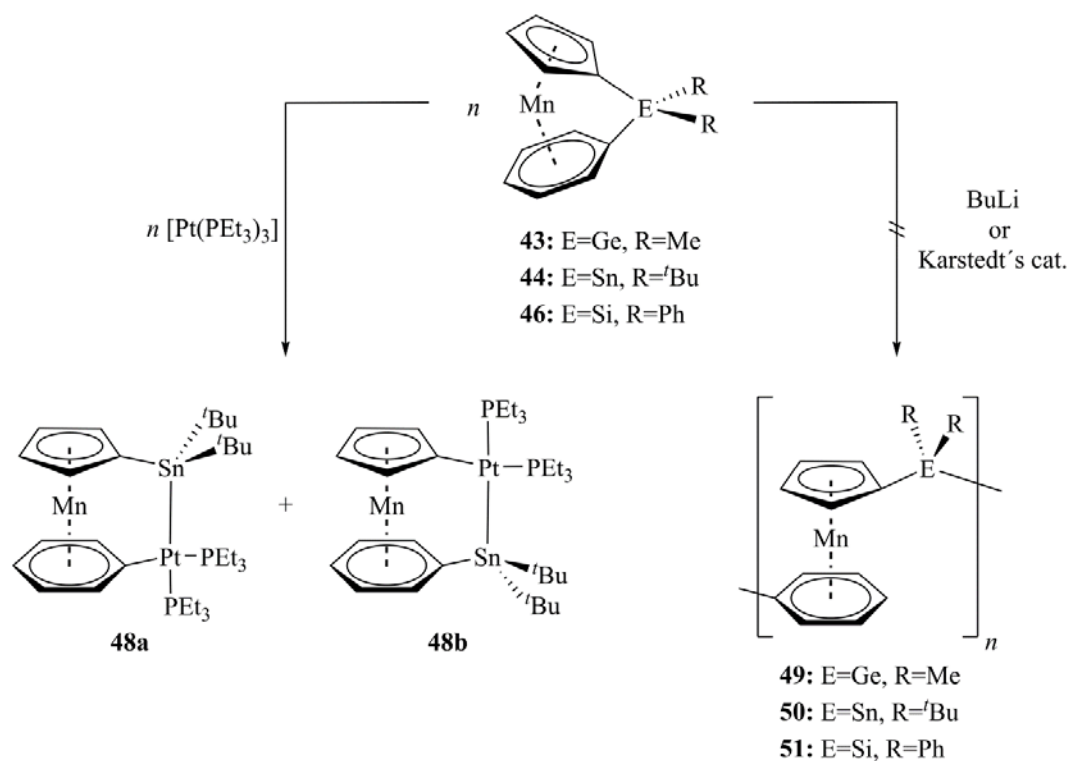
Die Synthese von verbrückten Actinoidkomplexen des Uran und des Thorium konnte mittels „flytrap“-Reaktion durchgeführt werden (Schema 51). Dazu wurde das neue Ligandensystem $(\text{C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2$ (**136**) mit Kalium reduziert und anschließend mit UCl_4 und $\text{ThCl}_4\cdot(\text{dme})_2$ umgesetzt, was die Isolierung der Actinoidarenophane $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**138**) ermöglichte, welche durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie charakterisiert werden konnten. NMR-spektroskopische Untersuchungen offenbarten zusätzlich den paramagnetischen Charakter von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**). Die neuartigen *ansa*-Komplexe der f-Block-Metalle weisen sowohl Reduktionswellen (**137** und **138**), als auch Oxidationswellen (**137**) in deren Cyclovoltammogramm auf. Zusätzlich wurden UV-vis Spektren von **137** und **138** aufgenommen, und die beobachteten Absorptionsbanden konnten mithilfe von TD-DFT-Rechnungen teilweise den entsprechenden Elektronenübergänge zugeordnet werden. Gasphasen-DFT-Rechnungen dienten ebenfalls zur Analyse der Gestalt und der Energien der Grenzorbitalorbitale von **137** und **138**.



Schema 51. Synthese der Actinoidarenophane **137** und **138** mittels „flytrap“-Reaktion.

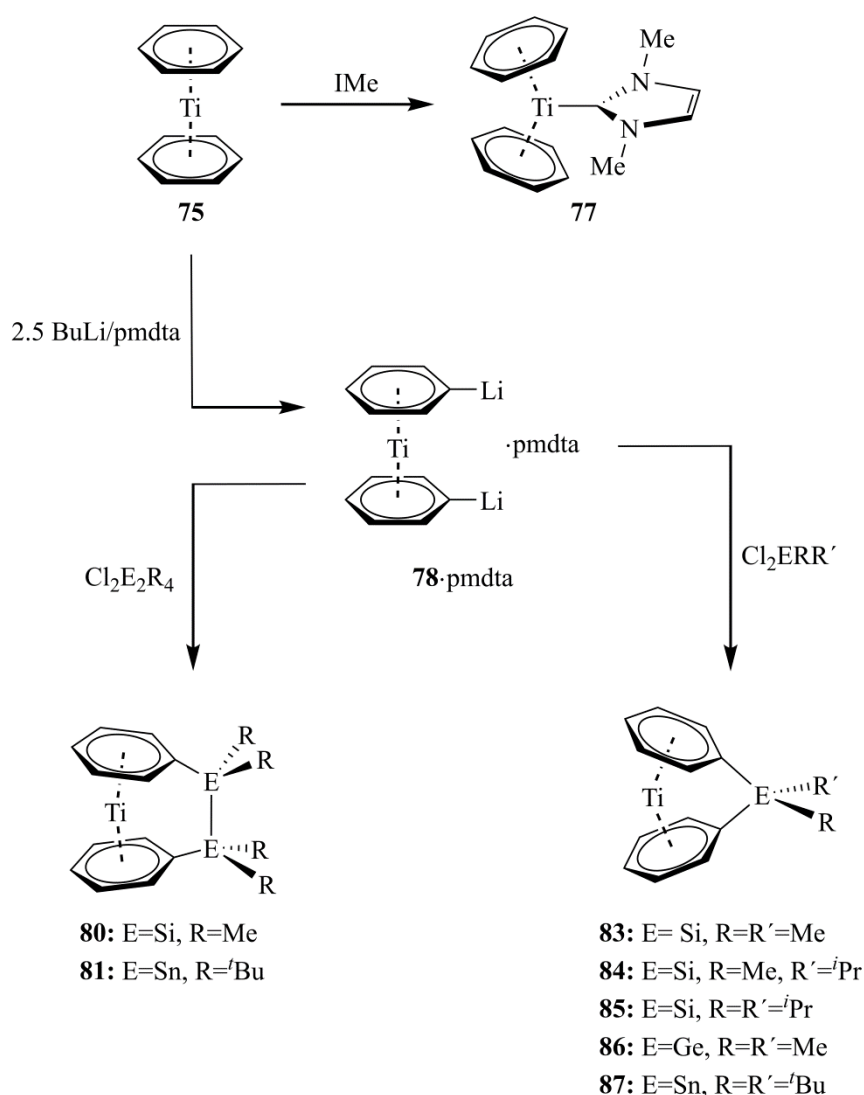
E Summary

One part of this work dealt with the investigation of strained *ansa*-complexes of the heteroleptic system $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**36**). In this regard it was possible to significantly improve the yield of $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**37**·pmdta). In addition the composition of the known strained compounds $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**) and $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) was confirmed by elemental analysis (complex **43**) and X-ray diffraction (complex **44**) unambiguously. Moreover, the synthesis of the new silicon-bridged *ansa* complex $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**) was accomplished, which shows a less-strained molecular structure than other known [1]silamanganoarenophanes. Investigations on the ROP behavior of this system showed that their oxidative addition to Pt^0 moieties proceeds non-regioselectively. In contrast to heteroleptic *ansa*-sandwich compounds with larger rings, the addition occurred at both C_{ipso} -element-bonds, as verified by NMR spectroscopy and crystallography. Polymerization experiments of the [1]manganoarenophanes by transition-metal catalysis or living anionic ROP did not result in the formation of metal-containing macromolecules (Scheme 1).



Scheme 1. Investigations concerning polymerization of strained [1]manganoarenophanes.

During our search for new ROP precursors, we have been able to investigate the sandwich compound $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**, Scheme 2) extensively. We were able to optimize the solution-based reductive preparation of $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**), which enabled the isolation of **75** in yields up to 21%. Bis(benzene)titanium (**75**) exhibits 16 valence electrons, which facilitates the coordination of the sterically less-demanding *N*-heterocyclic carbene 1,3-dimethylimidazole-2-ylidene (IME) to the titanium centre of **75** (**77**). Furthermore, dilithiation of $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**) was selectively accomplished to afford $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta). This opens the door to the synthesis of [2]- and [1]titanoarenophanes with silicon-, germanium- or tin atoms in bridging positions.



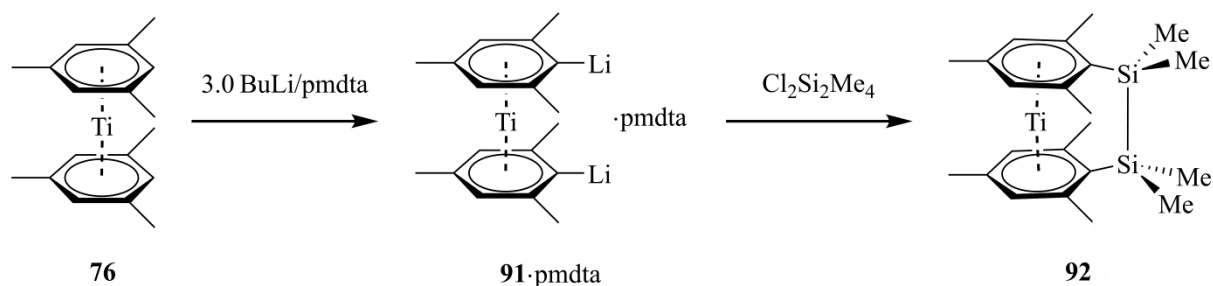
Scheme 2. Overview of the new compounds derived from $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**).

Complexes **80**, **81** and **83–87** have been characterized by elemental analysis and NMR spectroscopy. It is noteworthy that the degree of ring tilting correlates with the separation of the NMR signals, as one resonance of the benzene rings is clearly shifted highfield in the ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the singly bridged bis(benzene)titanium complexes. Thus, the NMR shifts are associated with the induced ring-strain arising from the bridging element, which can also be proven by crystal structure determination. The deviation of a coplanar arrangement of the ring ligands is evidentially coupled to the increasing covalent radii of the bridging atom as verified by the structure of **80** ($\alpha = 7.3(1)^\circ$), **81** ($\alpha = 2.6(3)^\circ$), **86** ($\alpha = 25.2(2)^\circ$) and **87** ($\alpha = 19.9(1)^\circ$) in the solid state.

UV-vis spectroscopy also revealed a strong dependency of the absorption maxima on the amount of ring strain. Thus, absorption of the two-atom-bridged disila- and distannatitanoarenophanes **80** and **81** are red-shifted with respect to $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**). In contrast, the strained species **83–87** show noticeable shifts of the absorption bands to smaller wavelengths. DFT calculations on the frontier molecular orbitals of **75**, **80** and **83** also confirmed an increase of the HOMO–LUMO gap by increasing the ring strain.

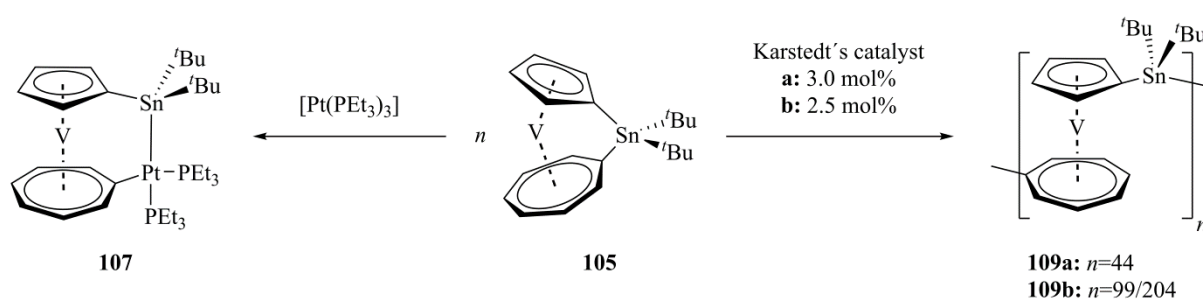
Electrochemical studies of the complexes by cyclic voltammetry showed that all compounds undergo a reduction to the corresponding monoanions, but also an irreversible oxidation wave appears in the UV-vis spectra, which is most likely associated with the separation of one benzene ring from the complex and thus decomposition.

For comparison, we also studied the ring-substituted titanium complex $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) (Scheme 3). Hence, **76** could also be selectively dimetallated at the rings, which was verified by NMR spectroscopy and X-ray diffraction. It was also possible to introduce a [2]sila bridge in between the rings to form $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{SiMe}_2)_2]$ (**92**), which featured a smaller deviation from the coplanar arrangement of the rings ($\alpha = 6.4(1)^\circ$) than that of $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**, $\alpha = 7.3(1)^\circ$).



Scheme 3. Dimetallation of $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) by BuLi/pmdta and subsequent conversion into $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{SiMe}_2)_2]$ (**92**).

Another focus of this work was the investigation of the polymerization behavior of $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) and $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**). As it was shown that it is not possible to perform thermal or anionically induced ROP with the tin-containing compounds, we concentrated on transition-metal-catalyzed polymerization techniques. Thus **105** and **106** are accessible for the oxidative addition of the $\text{C}_{ipso}\text{-Sn}$ bond to Pt^0 centres, which represents the basis for the subsequent ROP experiments. While no polymer derived from $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) could be isolated, we were able to convert $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) into different polymers by applying Karstedt's catalyst ($\text{Pt}_2[(\text{CH}_2\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}]_3$) (Scheme 4).

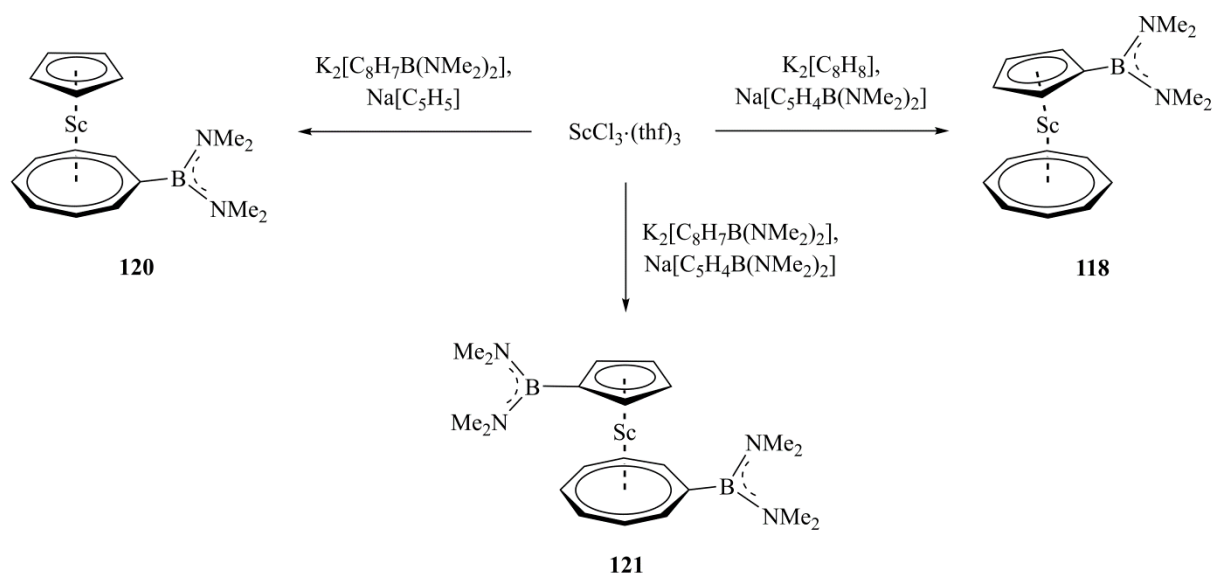


Scheme 4. Investigation of the polymerization behavior of $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**).

Careful control of the amounts of added catalyst facilitated the isolation of polymers with different number average molecular weights in a range between $M_n = 19300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vs. polystyrene, polydispersity index $\text{PDI} (M_w/M_n) = 1.82$, 44 repeating units) and $89200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{PDI} = 1.82$, 204 repeating units). The polymers are both air- and moisture-sensitive, and decomposition through interactions with the column material of the GPC columns (gel permeation chromatography) can also not be ruled out. However, further GPC and DLS analysis (dynamic light scattering) confirmed the size of the polymers. The electronic properties of the compounds were also investigated by UV-vis and EPR spectroscopy (electron paramagnetic resonance), illustrating the paramagnetic nature of the molecules. Additionally, both monomer and polymers were studied by magnetic measurements (superconducting quantum interference device, SQUID), which determined the paramagnetism and the antiferromagnetic communication of neighboring spin-carrying centres (Weiss temperature $\Theta = -2.9 \text{ K}$).

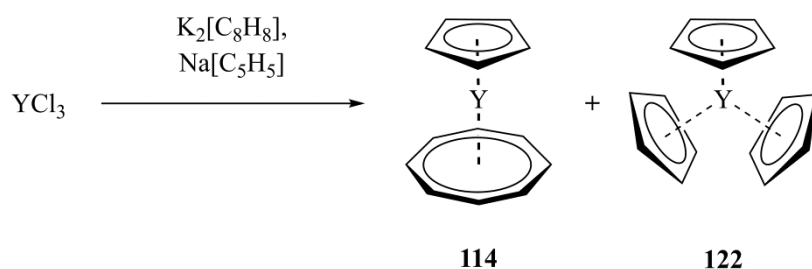
During the course for this work we also accomplished the synthesis and characterization of the new borane $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**). Reaction of $\text{ScCl}_3\cdot(\text{thf})_3$ with the corresponding dianion $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{K}_2[\textbf{119}]$) or $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (Scheme 5) afforded the ring-

substituted heteroleptic sandwich complexes $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**118**) and $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7(\text{BNMe}_2)_2)]$ (**120**), which were fully characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy and X-ray diffraction. Moreover, synthesis of the 1,1'-substituted derivative $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**121**) could also be performed and verified via NMR spectroscopy, though structural evidence for the composition of **121** by crystallographic measurements and elemental analysis is still outstanding.



Scheme 5. Synthesis of ring-substituted scandium arenes.

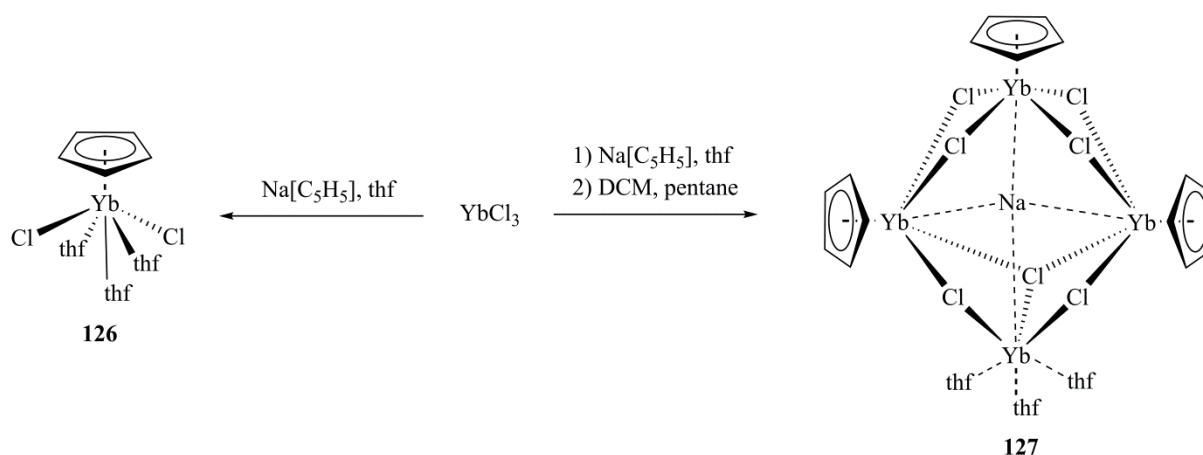
The related species $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**114**) was also successfully prepared and characterized both in solution and in the solid state. However, treatment of YCl_3 with $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ and $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$ was always accompanied by the formation of the by-product $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$ (**122**), which could not be separated from the reaction mixture.



Scheme 6. Reaction of YCl_3 with $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ and $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$.

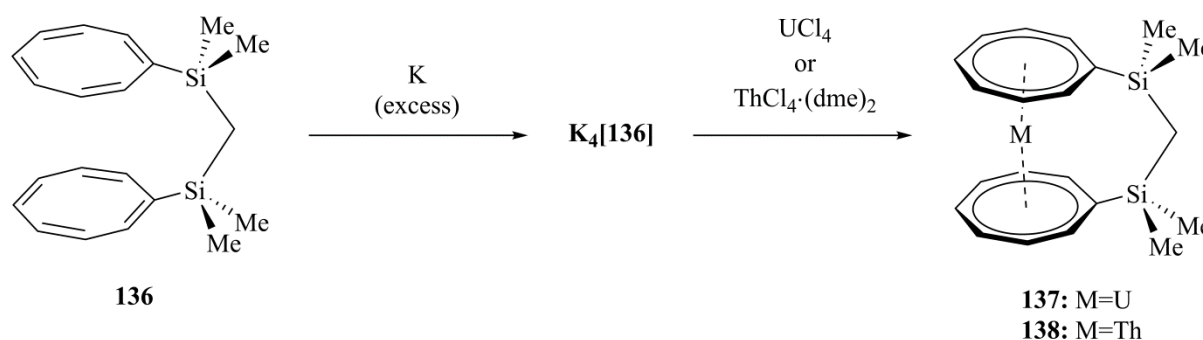
In addition, our studies on Yb-based sandwich compounds (Scheme 7) resulted in the isolation of the half-sandwich complex $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2] \cdot (\text{thf})_3$ (**126**), which was fully

characterized. Slight modifications of the work-up procedure subsequently enabled the formation of the ytterbium cluster $\text{Na}\{[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]_3\text{YbCl}\}\cdot(\text{thf})_3$ (**127**).



Scheme 7. Preliminary experiments for the synthesis of heteroleptic lanthanide sandwich compounds.

The synthesis of bridged uranium- and thorium-containing actinide species was performed by so-called “flytrap” reactions. Thus, reduction of the new ligand system $(\text{C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)\text{CH}_2$ (**136**) by potassium and subsequent addition of UCl_4 and $\text{ThCl}_4\cdot(\text{dme})_2$ resulted in the formation of the actinidearenophanes $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**) and $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**138**), which were characterized by elemental analysis and X-ray diffraction (Scheme 8).



Scheme 8. Synthesis of the actinidearenophanes $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**) and $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**138**).

The paramagnetic nature of $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**) was demonstrated by NMR spectroscopy and electrochemical studies of the novel f-block *ansa*-complexes revealed both reduction (**137** and **138**) and oxidation (**138**) events during analysis by cyclic voltammetry. Moreover the electronic structure of **137** and **138** was studied by UV-vis spectroscopy and

DFT calculations. Accordingly, it was possible to identify the electronic transitions responsible for the observed absorption maxima in the visible region of the UV-vis spectra of $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**), as well as to determine the shape and energy of the frontier molecular orbitals of **137** and **138**.

F Experimentaltail

1 Allgemein

Sämtliche Reaktionen wurden mit der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Argonatmosphäre oder in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Alle Lösemittel wurden nach den üblichen Standardmethoden absolutiert und vor der Verwendung entgast: Pentan, Hexan, Heptan (NaK), dme, DEE, Toluol (Na), Benzol, thf (K), DCM (P₂O₅). Alle deuterierten Lösemittel (C₆D₆, D₈-thf, CD₂Cl₂) wurden vor Verwendung durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und ebenso wie nichtdeuterierte Lösemittel über aktiviertem Molekularsieb (4Å) gelagert.

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker aufgenommen: Avance 400 (¹H: 400.1 MHz, ¹¹B{¹H}: 128.4 MHz) oder Avance 500 (¹H: 500.1 MHz, ⁷Li: 194.4 MHz, ¹¹B{¹H}: 160.5 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz, ²⁹Si{¹H}: 99.4 MHz, ³¹P{¹H}: 162.0 MHz, ¹¹⁹Sn{¹H}: 186.5 MHz). Die Messtemperatur betrug 296 K. Alle ¹¹B{¹H}, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H} und ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren wurden unter ¹H-Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösemittels (¹H) oder das Lösemittelsignal selbst (¹³C{¹H}) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und bezieht sich auf SiMe₄ (¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H}), LiCl (⁷Li{¹H}), BF₃·Et₂O (¹¹B{¹H}), 85% H₃PO₄ (³¹P{¹H}) oder SnMe₄ (¹¹⁹Sn{¹H}) als externen Standard.

Die CW ESR Messungen wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker ELEXSYS E580 CW EPR X-Band Spektrometer (9.86 GHz) durchgeführt. Die Simulation der Spektren wurde mittels MATLAB 8.0 und der „EasySpin 4.5.1 toolbox“ durchgeführt.^[281]

Die quantitative Elementaranalyse (C, H, N) wurde mittels Verbrennungs- und gaschromatographischer Analyse an einem „Elementar Vario MICRO elemental analyzer“- oder an einem „Leco CHNS-932 elemental analyzer“ System durchgeführt.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem Gamry Instruments Reference 600 Potentiometer aufgenommen. Es wurde ein Standardaufbau der Zelle mit drei Elektroden genutzt (Arbeitselektrode: Platin- oder Goldelektrode, Zählelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silberdraht (abgetrennt durch eine Vycor[®]-Fritte)). Die Redoxpotentiale wurden formal auf das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar (Fc/Fc⁺) (Ferrocen oder Decamethylferrocen ($E_{1/2} = -0.427$ V)) als interner Standard referenziert.^[356] Als Elektrolyt

diente Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat ($[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$). Es wurde eine vollständige Kompensation von Widerstandsverlusten (iR Abfall) für alle Messungen angenommen.

Alle UV-vis Spektren wurden an einem JASCO V-660 UV-vis Spektrometer durchgeführt.

Die GPC-Analysen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

SECcurity GPC System (1260 Infinity) der Firma Agilent mit drei Detektoren (Lichtbrechung, Refraktometer und Viskosimeter). Als Lösemittel wurde thf mit einer Fließrate von $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet. Alle Daten sind relativ zu einem monodispersen Polystyrolstandard gemessen und repräsentieren den Mittelwert der von den verschiedenen Detektoren erhaltenen Messgrößen.

Viscotek RImax Chromatograph mit Autosampler, Vakuumpumpe, Einspritzdüse und interner Entgasungsvorrichtung. Die Chromatographiesäulen befinden sich in einem Ofen (35°C) und bestehen aus einem Styrol-/Divinylbenzolgel mit einer Porengröße von 500 \AA bis 100000 \AA . Als Lösemittel wurde thf mit $0.1\% \text{ w/w } [\text{tBu}_4\text{N}]\text{Br}$ mit einer Fließrate von $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet. Die Proben wurden in thf gelöst ($2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) und Toluol ($1\% \text{ v/v}$) wurde zur bestimmung der Flussrate zugegeben. Die Mischung wurde für 1 h bei RT gerührt und vor der Analyse mittels einem Ministart SRP 15-Filter (Polytetrafluoroethan-Membran mit einer Porengröße von $0.45 \mu\text{m}$) von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt.

Die Dynamic light scattering-Messungen (DLS) wurden an einem Zetasizer Nano S der Firma Malvern Instruments mit einem 5 mW He-Ne Laser (633 nm) bei 25°C gemessen. Die Korrelationsfunktion wurde in Echtzeit übernommen und mittels einer für die Simulation von Mehrfachexponentialen geeigneten Funktion analysiert. Die Diffusionskoeffizienten der Polymerpartikel wurden anschließend aus den Daten herausgelesen. Diese werden als effektiver Hydrodynamischer Radius (R_h) durch das Volumen über die Stokes-Einstein Gleichung berechnet. Die Proben wurden mit einer Konzentration von $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ präpariert und anschließend über einen Membranfilter (Porengröße: $0.2 \mu\text{m}$) in eine optische Glassküvette (Breite: 10.0 mm) filtriert.

Die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen (SQUID) wurden an einem *Quantum-Design* MPMS-XL-5 SQUID Magnetometer (Magnet: 5 Tesla) in einem Bereich zwischen 295 K und 2.0 K bei einem magnetischen Feld von 0.5 T durchgeführt. Die pulverförmige Probe wurde in eine Gelatine kapsel eingelassen und auf einem nicht-magnetischen Probenhalter fixiert. Die gemessenen Daten des magnetischen Moments wurden unter Berücksichtigung des diamagnetischen Beitrages der Gelatine kapsel nach $M^{\text{dia}}(\text{Kapsel}) = \chi_g \cdot m \cdot H$ (mit der experimentell erhaltenen Gramm-Suszeptibilität χ_g der Gelatine kapsel) korrigiert. Die molaren Suszeptibilitätsdaten wurden für den diamagnetischen

Beitrag mittels Pascal-Konstanten und der Inkrement-Methode nach Haberditzl^[357–358] korrigiert. Die experimentellen Daten wurden mittels der Hamiltongleichung für die Zeemanaufspaltung angepasst (Gleichung 1).^[359]

$$\hat{H} = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1)$$

Die temperaturunabhängigen paramagnetischen Eigenschaften (TIP) wurden folgendermaßen berücksichtigt: $c_{calc} = (1 - PI) \cdot c + PI \cdot c_{mono} + TIP$ ($TIP = 410 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ für $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**)). Intermolekulare Wechselwirkungen wurden bei einer durchschnittlichen Feldannäherung mittels der Weiss-Temperatur Θ berücksichtigt.^[360] Die Weiss-Temperatur $\Theta = zJS(S + 1)/3k$ bezieht sich auf eine intermolekulare Wechselwirkung $zJ = -13.6 \text{ cm}^{-1}$ ($[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**)), wobei J den Wechselwirkungsparameter zwischen zwei direkt nebeneinander liegenden magnetischen Zentren, k die Boltzmann-Konstante ($0.695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und z die Anzahl der benachbarten Spins darstellt.

2 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Versuchsvorschriften hergestellt: $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}) \cdot \text{pmdta}]$ (**37**·pmdta),^[194] $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**),^[196] $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**),^[196] 1,3-dimethylimidazole-2-ylidene (IMe),^[239] $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**),^[162] $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**),^[162] $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2] \cdot (\text{thf})_3$ (**126**),^[328] $\text{Cl}_2\text{Sn}_2^t\text{Bu}_4$,^[361] $\text{Cl}_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$,^[361] $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$,^[362–363] $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$,^[364] $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$,^[307] $(\text{Cl}_2\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2$,^[365] UCl_4 ,^[366] $\text{ThCl}_4 \cdot \text{dme}_2$,^[367] $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$,^[313] $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$.^[368]

$[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (**76**) wurde von *Dr. Thomas Kupfer* zur Verfügung gestellt.

TiCl_4 (Merck Chemicals) wurde unter Argonatmosphäre destilliert und bei 0 °C unter Argon gelagert. $\text{K}[\text{BET}_3\text{H}]$ wurde frisch aus KH (Acros Chemicals oder ABCR) und BEt_3 (Sigma-Aldrich) in Benzol synthetisiert und direkt umgesetzt.^[369] BuLi wurde als $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.6 M) oder $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.5 M) Lösung in Hexan von Aldrich bezogen. Pmdta wurde über Kalium getrocknet und vor Gebrauch unter Argon destilliert. ScCl_3 , YCl_3 , YbCl_3 , COT, $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$, Cl_2SiMe_2 , $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$, $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$, Cl_2SiPh_2 , $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6)$, Cl_2GeMe_2 wurden von ABCR kommerziell bezogen. Karstedt's Katalysator wurde als 2.1–2.3 Gew.-% Lösung von $\text{Pt}_2[(\text{CH}_2\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}]_3$ in Xylol von ABCR bezogen. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3 Untersuchung von gespannten Manganoarenophanen

Verbesserung der Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**37**·pmdta):

Eine Suspension von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**36**) (840 mg, 4.24 mmol) und pmdta (1.98 g, 11.45 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei 0 °C über einen Zeitraum von 15 min mit BuLi (4.58 mL, 11.45 mmol, 2.5 M) versetzt und anschließend 48 h bei RT gerührt. Die braune Lösung wird danach über eine D4-Fritte abgetrennt, der Feststoff mit Pentan (3·10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**37**·pmdta) kann als rötlicher Feststoff erhalten werden (1.55 g, 4.04 mmol, 95%).

Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**):

Eine Lösung von Cl_2GeMe_2 (237 mg, 1.37 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei -78 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**37**·pmdta) (500 mg, 1.30 mmol) in Pentan (20 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend langsam auf RT erwärmt, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Nach 24 h wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, die Lösung auf ca. 5 mL eingeeengt und für 12 h bei -70 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung abgetrennt und nochmals mit kaltem Pentan (3·5 mL) gewaschen. Danach wird der Rückstand bei RT in Pentan (15 mL) gelöst, von allen unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, sodass $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**) als roter Feststoff erhalten werden kann (107 mg, 0.36 mmol, 28%).

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{GeMn}$ ($297.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 52.05, H 5.06; gefunden: C 52.05, H 4.91.

Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**):

Eine Suspension von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot\text{pmdta}$ (**37**·pmdta) (500 mg, 1.30 mmol) in Pentan (20 mL) wird bei -78 °C innerhalb von 1 h tropfenweise mit einer Lösung von Cl_2SiPh_2 (347 mg, 1.37 mmol) in Pentan (15 mL) versetzt. Nach dem langsamen Aufwärmen der Reaktionslösung auf RT wird diese abfiltriert, das Filtrat auf ca. 5 mL eingeeengt und über Nacht bei -70 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird anschließend bei -78 °C vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert, der rote Feststoff wird mit kaltem Pentan (3·5 mL) gewaschen, bei RT in Pentan gelöst und von allen unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nachdem das Lösemittel im Hochvakuum entfernt wurde, kann $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**) als roter Feststoff erhalten werden (232 mg, 0.61 mmol,

47%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus Pentan bei RT gewonnen werden.

NMR: ^1H (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 3.98$ (bs, 2H, $(\text{CH}^{\text{Cp}})_2$), 4.24 (bs, 2H, CH^{Cp}), 4.47 (bs, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 4.97 (bs, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.11 (bs, 1H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 7.50 (bs, 6H, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 8.05 (bs, 4H, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 34.92$ (C^{Cp}), 36.55 (C^{Benzol}), 76.03 (C^{CpH}), 76.48 (C^{CpH}), 77.73 ($\text{C}^{\text{BenzolH}}$), 78.05 ($\text{C}^{\text{BenzolH}}$), 82.91 ($\text{C}^{\text{BenzolH}}$), 128.85 ($\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 130.74 ($\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 134.60 ($\text{Si}(\text{C}_{\text{ipso}}$)), 134.73 ($\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -4.34$;

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{MnSi}$ ($378.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 73.00, H 5.06; gefunden: C 73.11, H 5.31.

Synthese von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**48a/b**):

Zu einer Lösung von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (64 mg, 0.12 mmol) in Benzol (10 mL) wird ein Lösung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) (50 mg, 0.12 mmol) in Benzol (5 mL) gegeben und für 24 h gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abgetrennt, das Lösemittel entfernt und der Feststoff mit Pentan (5 mL) gewaschen, sodass $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**48a/b**) als orange-farbener Feststoff erhalten werden kann (60 mg, 0.07 mmol, 60%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer gesättigten Toluollösung bei RT gewonnen werden.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz): Molekül 1: $\delta = 0.71$ (m, 9H, PEt_3), 0.94 (m, 9H, PEt_3), 1.19 (m, 6H, PEt_3), 1.69 (s, 18H, Sn^tBu_2), 1.71 (m, 6H, PEt_3), 4.21 (m, 2H, CH^{Cp}), 4.55 (m, 2H, CH^{Cp}), 4.68 (m, 1H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 4.73 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 4.79 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$); Molekül 2: $\delta = \text{ca. } 0.71$ (m, 9H, PEt_3), ca. 0.94 (m, 9H, PEt_3), ca. 1.19 (m, 6H, PEt_3), ca. 1.71 (m, 6H, PEt_3), 1.77 (s, 18H, Sn^tBu_2), 3.81 (m, 2H, CH^{Cp}), 4.36 (m, 2H, CH^{Cp}), 4.64 (m, 1H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 4.74 (m, 1H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 4.85 (m, 1H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.17 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 7.89$ (PEt_3), 7.96 (PEt_3), 9.22 (PEt_3), 9.25 (PEt_3), 14.35 (PEt_3), 14.50 (PEt_3), 22.31 (PEt_3), 23.05 (PEt_3), 31.96 (PEt_3), 32.95 (Sn^tBu_2), 33.12 (Sn^tBu_2), 34.00 (Sn^tBu_2), 34.07 (Sn^tBu_2), 70.21, 73.63, 74.28, 74.53, 75.67, 75.72, 78.25, 79.14, 82.70; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 3.90$, 9.77, 11.25, 15.80; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 149.2 MHz): $\delta = 86.92$ (dd, $J(\text{Sn},\text{P}) = 1670 \text{ Hz}$, $J(\text{Sn},\text{Pt}) = 1948 \text{ Hz}$).

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{MnP}_2\text{PtSn}$ ($861.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 43.20, H 6.67; gefunden: C 43.30, H 6.77.

Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (46**) mit Karstedt's Katalysator:**

Zu einer Lösung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiPh}_2]$ (**46**) (36.1 mg, 0.10 mmol) in Toluol (5 mL) wird Karstedt's Katalysator (121 μL , 108 mg, 2.38 μmol , 2.5 mol-% Pt) getropft. Die Reaktionsmischung wird bei 60 °C für 12 h gerührt und anschließend langsam bei RT in schnell gerührtes Hexan (30 mL) eingetropft. Der ausgefallene Feststoff wird von der überstehenden Lösung abgetrennt, in Toluol (5 mL) gelöst und erneut in schnell gerührtes Hexan (30 mL) eingetropft. Diese Prozedur wird noch 2-mal wiederholt, sodass ein brauner Feststoff erhalten werden kann (6 mg, 16%).

GPC (in thf gegen Polystyrol): Hinweis auf monomere Struktur, keine Hinweise auf polymere Strukturen auffindbar.

Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (43**) mit Karstedt's Katalysator:**

Eine Lösung von Karstedt's Katalysator (212 μL , 189 mg, 4.18 μmol , 2.5 mol-% Pt) wird zu einer Lösung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**) (50 mg, 0.17 mmol) in Toluol (5 mL) gegeben und für 12 h auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei RT langsam in schnell gerührtes Hexan (30 mL) eingetropft und der ausgefallene Feststoff von der überstehenden Lösung abgetrennt. Der Rückstand wird in Toluol gelöst und erneut in schnell gerührtes Hexan (30 mL) überführt. Diese Prozedur wird noch 2-mal wiederholt, sodass ein brauner Feststoff isoliert werden kann (3 mg, 6%).

GPC (in thf gegen Polystyrol): keine Hinweise auf polymere Strukturen auffindbar.

Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (43**) mit BuLi:**

Zu einer Lösung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**43**) (50 mg, 0.17 mmol) in Toluol (5 mL) wird BuLi (1.67 μL , 4.18 μmol , 2.5 M, 2.5 mol-% BuLi) getropft und für 24 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit ClSiMe_3 (ca. 0.1 mL) versetzt und die Lösung langsam in schnell gerührtes Hexan (30 mL) eingetropft. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert und der Rückstand in Toluol (5 mL) gelöst. Die Lösung wird wiederum in schnell gerührtes Hexan eingebracht und diese Prozedur noch 2-mal wiederholt, sodass ein brauner Feststoff erhalten werden kann (3 mg, 6%).

GPC (in thf gegen Polystyrol): Hinweise auf monomere und dimere Struktur, keine Hinweise auf polymere Strukturen auffindbar.

Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (44**) mit Karstedt's Katalysator:**

$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) (44 mg, 0.10 mmol) wird in Toluol (5 mL) gelöst und mit Karstedt's Katalysator (131 μL , 116 mg, 2.58 μmol , 2.5 mol-% Pt) versetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird für 12 h bei 60 °C gerührt und anschließend bei RT langsam in schnell gerührtes Hexan (30 mL) eingetropft. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt, in Toluol gelöst und wiederum in schnell gerührtes Hexan (30 mL) eingetropft. Diese Prozedur wird 2-mal wiederholt und der erhaltene braune Feststoff im Hochvakuum getrocknet (8 mg, 18%).

GPC (in thf gegen Polystyrol): Hinweise auf monomere Struktur, keine Hinweise auf polymere Strukturen auffindbar.

Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (44**) mit BuLi:**

Zu einer Lösung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**44**) (50 mg, 0.12 mmol) in Toluol (5 mL) wird BuLi (1.16 μL , 2.91 μmol , 2.5 M, 2.5 mol-% BuLi) getropft und die Lösung bei 60 °C für 12 h gerührt. Nachdem ClSiMe_3 (ca. 0.1 mL) zugegeben wurde, tropft man die Lösung in schnell gerührtes Hexan (30 mL) ein und trennt den erhaltenen Feststoff ab. Dieser wird in Toluol gelöst und erneut in schnell gerührtes Hexan (30 mL) überführt. Diese Prozedur wird 2-mal wiederholt, wodurch ein brauner Feststoff isoliert werden kann (2 mg, 4%).

GPC (in thf gegen Polystyrol): keine Hinweise auf polymere Strukturen auffindbar.

4 Untersuchung der Komplexe $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ (76)

4.1 Synthese und Reaktivität von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75)

Verbesserte Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75):

Zu einer gut gerührten gelben Lösung von TiCl_4 (2.3 mL, 4.04 g, 21.3 mmol) in Benzol (50 mL) wird eine Lösung von frisch synthetisiertem $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ (11.77 g, 85.2 mmol) in Benzol (200 mL) über einen Zeitraum von 1 h unter Ultraschallbehandlung zugetropft. Die tief rote Reaktionslösung wird nach einer weiteren Stunde Ultraschallbehandlung vorsichtig über eine dicke Celiteschicht (ca. 5 cm) filtriert, sodass kein Feststoff durch den Frittenboden gedrückt wird. Das Lösemittel wird anschließend unter Vakuum entfernt, der rot-braune Rückstand bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit wenig kaltem Hexan (5 mL) gewaschen und der Feststoff mit Benzol extrahiert. Nachdem das Lösemittel erneut bei vermindertem Druck entfernt wurde, kann $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) als roter Feststoff erhalten werden. Zusätzlich können aus der Waschlösung nach Einengen und Lagerung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 d tief rote Einkristalle von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (896 mg, 4.39 mmol, 21%).

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 4.92$ (s, 12H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): 79.41 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$);

UV-vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 233 nm ($3724\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 285 nm (sh), 345 nm ($20561\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 500 nm ($248\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

$[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{IME}]$ (77):

Zu einer Lösung von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (75) (20 mg, 98 μmol) in C_6D_6 (0.3 mL) wird eine Lösung von IMe (10 mg, 98 μmol) in C_6D_6 (0.2 mL) gegeben wobei ein sofortiger Farbumschlag von Bordeauxrot nach Braun beobachtet werden kann. Nach Filtration, Entfernen des Lösemittels und Waschen mit Pentan (3·5 mL) kann $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{IME}]$ (77) als dunkelbrauner Feststoff erhalten werden (29 mg, 97 μmol , 98%). Tief braune bis schwarze Einkristalle für die Bestimmung der Struktur im Festkörper mittels Röntgenstreuung können aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei RT gewonnen werden.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 3.42$ (s, 6H, NCH_3), 4.75 (s, 12H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 6.18 (s, 2H, CH^{NHC}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 37.89$ (NCH_3), 79.33 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 119.50 ($\text{C}^{\text{NHC}}\text{H}$);

UV-vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 356 nm ($37517\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 497 nm ($415\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

CHN: berechnet (%) für $C_{17}H_{20}N_2Ti$ ($300.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 67.97, H 6.72, N 9.33; gefunden: C 66.39, H 6.53, N 9.47.

Synthese von $[Ti(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot pmdta$ (**78**·pmdta):

Eine Suspension von $[Ti(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (**75**) (340 mg, 1.67 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei Raumtemperatur mit BuLi (2.60 mL, 4.16 mmol, 1.6 M) und pmdta (721 mg, 4.16 mmol) versetzt und für 12 h bei 40 °C gerührt. Die rötlich-braune Reaktionslösung wird anschließend über eine D4-Fritte abfiltriert, der erhaltene Feststoff mit 3·10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, sodass $[Ti(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot pmdta$ (**78**·pmdta) als brauner Feststoff erhalten wird (600 mg, 1.54 mmol, 92%).

NMR: 1H (D_8 -thf, 500.1 MHz): $\delta = 2.15$ (s, 24H, $N(CH_3)^{pmdta}$), 2.20 (s, 6H, $N(CH_3)^{pmdta}$), 2.31 (m, 8H, CH_2^{pmdta}), 2.41 (m, 8H, CH_2^{pmdta}), 4.70 (m, 6H, CH^{Benzol}), 4.92 (m, 4H, CH^{Benzol}); $^{13}C\{^1H\}$ (D_8 -thf, 125.8 MHz): $\delta = 43.71$ ($N(CH_3)^{pmdta}$), 46.18 ($N(CH_3)_2^{pmdta}$), 56.67 (CH_2^{pmdta}), 58.68 (CH_2^{pmdta}), 76.67 ($C^{Benzol}H$), 77.59 ($C^{Benzol}H$), 87.91 ($C^{Benzol}H$), 123.30 (C^{Benzol}); 7Li (D_8 -thf, 194.4 MHz): $\delta = 2.26$ ppm;

CHN: berechnet (%) für $C_{21}H_{33}Li_2N_3Ti$ ($389.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 64.74, H 8.54, N 10.79; gefunden: C 64.72, H 8.94, N 10.42.

Synthese von $[Ti(\eta^6-C_6H_5SiMe_3)_2]$ (**79**):

Zu einer Suspension von $[Ti(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot pmdta$ (**78**·pmdta) (44 mg, 0.11 mmol) in Pentan (5 mL) wird $ClSiMe_3$ ($2.8\mu\text{L}$, 226 mmol) tropfenweise innerhalb von fünf Minuten gegeben. Nach 1 h wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, sodass $[Ti(\eta^6-C_6H_5SiMe_3)_2]$ (**79**) nach abtrennen von den Salzen als dunkelroter Feststoff erhalten wird (19 mg, 0.05 mmol, 48%). Durch Umkristallisation aus einer Pentanlösung bei -30 °C können geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

NMR: 1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.18$ (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 4.96 (m, 10H, CH^{Benzol}).

Synthese von $[Ti(\eta^6-C_6H_5SiMe_2)_2]$ (**80**):

Zu einer Suspension von $[Ti(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot pmdta$ (**78**·pmdta) (250 mg, 0.64 mmol) in Pentan (10 mL) wird eine Lösung von $Cl_2Si_2Me_4$ (126 mg, 0.67 mmol) in Pentan (5 mL) tropfenweise innerhalb von einer Stunde bei -78 °C gegeben. Nach weiteren 2 h bei -78 °C wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung entfernt und der

Rückstand mit Pentan (3·10 mL) extrahiert. Die tief rote Lösung wird auf ca. 5 mL eingengt, 24 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert und der ausgefallene Feststoff bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit kaltem Pentan (3·10 mL) gewaschen. Nachdem alle unlöslichen Bestandteile nach erneutem Lösen in Pentan (5 mL) durch Filtration entfernt und das Lösemittel bei vermindertem Druck abgezogen wurde, kann $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) als dunkelroter Feststoff erhalten werden (103 mg, 0.30 mmol, 46%). Durch Umkristallisation aus einer Pentanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ können geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.29$ (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.14 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.21 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.40 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = -2.71$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 83.66 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 84.40 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 85.60 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 87.11 (C^{Benzol}); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -21.72$;

UV-vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 239 nm ($7829\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 330 nm (sh), 375 nm ($16417\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 529 nm ($357\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{Ti}$ ($318.52\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 60.27, H 7.00; gefunden: C 59.39, H 6.75.

$[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**81**):

Eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta) (250 mg, 0.64 mmol) in Pentan (10 mL) wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 1 h tropfenweise mit einer Lösung von $\text{Cl}_2\text{Sn}_2^t\text{Bu}_4$ (362 mg, 0.67 mmol) in Pentan (5 mL) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt, wobei sich die Farbe der Suspension von braun zu tief rot verändert und ein schwarzer Niederschlag ausfällt. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Pentan extrahiert (3·10 mL). Die tief rote Reaktionsmischung wird bis auf ca. 5 mL eingengt und für 12 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene orange-farbene Feststoff wird mit kaltem Pentan (3·5 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen, bei RT in Pentan gelöst, von allen unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt, sodass $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Sn}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**80**) als orange-roter Feststoff erhalten werden kann (156 mg, 0.23 mmol, 36%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer gesättigten Pentan-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 1.49$ [s, 18H, ^tBu , $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}_{t\text{Bu}}) = 63\text{ Hz}$; $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}_{t\text{Bu}}) = 66\text{ Hz}$], 5.06 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.18 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.53 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.51$ ($\text{SnC}(\text{CH}_3)_3$, $J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 50\text{ Hz}$; $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 53\text{ Hz}$), 33.38 ($\text{SnC}(\text{CH}_3)_3$, $J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 40\text{ Hz}$), 81.45 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$),

83.77 ($C^{Benzol}H$, $J(^{117/119}Sn-^{13}C) = 26$ Hz), 90.44 ($C^{Benzol}H$, $J(^{117/119}Sn-^{13}C) = 30$ Hz), 93.74 (C^{Benzol}); $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 186.5 MHz): -31.20 [$J(Sn-^{117/119}Sn) = 1437$ Hz; $J(Sn-^{13}C) = 264$ Hz];

UV-vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 255 nm (sh), 325 nm (sh), 367 nm (11793 L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), 522 nm (334 L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$);

CHN: berechnet (%) für $C_{28}H_{46}Sn_2Ti$ (667.95 g·mol $^{-1}$): C 50.35, H 6.94; gefunden: C 49.89, H 6.83.

Synthese von $[Ti(\eta^6-C_6H_5)_2SiMe_2]$ (**83**):

Eine Lösung von Cl_2SiMe_2 (236 mg, 1.84 mmol) in Pentan (10 mL) wird über 30 min zu einer Suspension von $[Ti(\eta^6-C_6H_5Li)_2]$ -pmdta (**78**-pmdta) (598 mg, 1.54 mmol) in Pentan (25 mL) bei -78 °C getropft. Nach abgeschlossener Zugabe wird die Reaktionslösung über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der schwarze Niederschlag wird mit Pentan extrahiert (3·10 mL) und das tief rote Filtrat bis auf ca. 5 mL eingengt. Durch Lagerung der Suspension bei -70 °C für 24 h kann ein orange-farbener Feststoff erhalten werden, der mit kaltem Pentan (3·5 mL) bei -78 °C gewaschen wird. $[Ti(\eta^6-C_6H_5)_2SiMe_2]$ (**83**) kann als orange-farbener Feststoff nach dem erneuten Lösen in Pentan, Entfernen unlöslicher Bestandteile und Trocknung im Hochvakuum erhalten werden (128 mg, 0.48 mmol, 32%).

NMR: 1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.05$ (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 4.07 (m, 4H, CH^{Benzol}), 5.52 (m, 4H, CH^{Benzol}), 5.60 (m, 2H, CH^{Benzol}); $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = -8.70$ ($Si(CH_3)_2$), 40.41 (C^{Benzol}), 73.84 ($C^{Benzol}H$), 90.91 ($C^{Benzol}H$), 93.81 ($C^{Benzol}H$); $^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = 7.38$;

UV-vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 245 nm (sh), 287 nm (3650 L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), 345 nm (12129 L·mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), 460 nm (sh);

CHN: berechnet (%) für $C_{14}H_{16}SiTi$ (260.05 g·mol $^{-1}$): C 64.60, H 6.20; gefunden: C 64.13, H 6.20.

Synthese von $[Ti(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$ (**84**):

Eine Suspension von $[Ti(\eta^6-C_6H_5Li)_2]$ -pmdta (**78**-pmdta) (266 mg, 0.68 mmol) in Pentan (20 mL) wird über 30 min tropfenweise mit einer Lösung aus Cl_2SiMe^iPr (112 mg, 0.72 mmol) in Pentan (10 mL) bei -78 °C versetzt. Die tief rote Reaktionsmischung wird über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im

Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan (3·10 mL) extrahiert, das rote Filtrat auf ca. 5 mL eingengt und anschließend bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 d gelagert. Der entstandene orange-rote Feststoff wird mit kaltem Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen (3·10 mL), wiederum in Pentan gelöst und abfiltriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, sodass $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**84**) als hellroter Feststoff erhalten werden kann (78 mg, 0.27 mmol, 40 %).

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = -0.02$ (s, 3H, SiCH_3), 1.11 (s, 6H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (s, 1H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.02 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 4.09 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.52 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.60 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = -14.04$ (SiCH_3), 5.69 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 16.88 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 40.63 (C^{Benzol}), 73.90 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 74.80 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 90.65 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 91.06 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 93.78 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = 13.61$;

UV-vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 240 nm (sh), 287 nm (sh), 341 nm ($18715\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 460 nm ($434\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);

Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$ (**85**):

Eine Suspension von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta) (200 mg, 0.51 mmol) in Pentan (20 mL) wird über 30 min tropfenweise mit einer Lösung aus $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$ (95 mg, 0.52 mmol) in Pentan (10 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt. Die tief rote Reaktionsmischung wird über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan (3·10 mL) extrahiert, das rote Filtrat auf ca. 5 mL eingengt und anschließend bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 d gelagert. Der entstandene orange-rote Feststoff wird mit kaltem Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen (3·10 mL), wiederum in Pentan gelöst und abfiltriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, sodass $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$ (**85**) als hellroter Feststoff erhalten werden kann (3 mg, 0.01 mmol, 2 %).

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 1.25$ (s, 12H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (s, 2H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.02 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.53 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.60 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$).

Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**86**):

Über einen Zeitraum von 30 min wird eine Lösung von Cl_2GeMe_2 (170 mg, 0.99 mmol) in Pentan (10 mL) tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta) (320 mg, 0.82 mmol) in Pentan (20 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend langsam auf RT erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Pumpenvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit Pentan extrahiert (3·10 mL). Die tief rote Reaktionslösung wird auf ca. 5 mL konzentriert und durch Lagerung der Mischung bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 h erhält man einen orange-farbenen Niederschlag,

der mit kaltem Pentan (3·5 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen, anschließend bei RT in Pentan gelöst und nochmals filtriert wird. Das Lösemittel wird komplett entfernt und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{GeMe}_2]$ (**86**) (106 mg, 0.35 mmol, 43%) kann als orange-farbener Feststoff erhalten werden. Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente können bei RT aus einer gesättigten Pentan-Lösung gewonnen werden.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.15$ (s, 6H, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$), 3.99 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.58 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.63 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = -8.85$ ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$), 35.47 (C^{Benzol}), 75.10 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 91.61 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$), 93.70 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$);

UV-vis (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 245 nm ($3575\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 285 nm (sh), 348 nm ($12029\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 463 nm ($326\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{GeTi}$ ($304.00\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 55.26, H 5.30; gefunden: C 55.45, H 5.36.

Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**87**):

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$ (553 mg, 1.82 mmol) in Pentan (10 mL) wird tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**78**·pmdta) (530 mg, 1.51 mmol) in Pentan (25 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 30 min gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt, wobei sich die Farbe der Lösung zu tief rot ändert. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der ausgefallene schwarze Feststoff mit Pentan extrahiert (3·10 mL). Das rote Filtrat wird auf ca. 5 mL eingeeengt, bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h gelagert und der ausgefallene Niederschlag anschließend mit kaltem Pentan (3·5 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen. Der orange-farbene Feststoff wird bei RT im Ultrahochvakuum ($2\cdot 10^{-6}$ mbar) in ein auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Sublimationsrohr sublimiert und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**87**) kann anschließend als hellroter Feststoff gewonnen werden (190 mg, 0.43 mmol, 29%). Aus einer gesättigten Pentan-Lösung können nach Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ rote Einkristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 1.33$ (s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}_{t\text{Bu}}) = 68\text{ Hz}$; $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}_{t\text{Bu}}) = 71\text{ Hz}$), 4.44 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$, $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}_{t\text{Bu}}) = 21\text{ Hz}$; $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}_{t\text{Bu}}) = 25\text{ Hz}$), 5.55 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$), 5.64 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{Benzol}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 32.84$ ($\text{SnC}(\text{CH}_3)_3$, $J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 99\text{ Hz}$; $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 136\text{ Hz}$), 34.19 ($\text{SnC}(\text{CH}_3)_3$), 46.07 (C^{Benzol}), 80.47 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$, $J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 18\text{ Hz}$), 89.96 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$, $J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 9\text{ Hz}$), 91.40 ($\text{C}^{\text{Benzol}}\text{H}$, $J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 30\text{ Hz}$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 186.5 MHz): $\delta = 2.06$;

UV-vis (Hexan): λ_{\max} (ϵ) = 251 nm (16258 L mol⁻¹ cm⁻¹), 290 nm (sh), 350 nm (14877 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 464 nm (458 L mol⁻¹ cm⁻¹);

CHN: berechnet (%) für C₂₀H₂₈SnTi (434.79 g·mol⁻¹): C 55.04, H 6.47; gefunden: C 54.47, H 6.35.

Synthese von [Ti(η^6 -C₆H₅SiMe₂)(η^6 -C₆H₅)] (90):

Eine Suspension von [Ti(η^6 -C₆H₅Li)₂] \cdot pmdta (**78** \cdot pmdta) (243 mg, 0.62 mmol) in Pentan (20 mL) wird über 30 min tropfenweise mit einer Lösung aus Cl₂SiMe₂ (87 mg, 0.68 mmol) in Pentan (10 mL) bei -40 °C versetzt. Die tief rote Reaktionsmischung wird über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan (3·10 mL) extrahiert, das rote Filtrat auf ca. 5 mL eingengt und anschließend bei -70 °C für 1 d gelagert. Der entstandene orange-farbene Feststoff wird mit kaltem Pentan bei -78 °C gewaschen (3·10 mL), wiederum in Pentan gelöst und abfiltriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, sodass [Ti(η^6 -C₆H₅SiMe₂)(η^6 -C₆H₅)] (**90**) als orange-farbener Feststoff erhalten werden kann (50 mg, 0.10 mmol, 31 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer gesättigten Pentanlösung bei RT gewonnen werden.

NMR: ¹H (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 0.42 (s, 12H, Si(CH₃)₂), 4.47 (m, 2H, CH^{Benzol}), 4.83 (m, 4H, CH^{Benzol}), 5.38 (m, 4H, CH^{Benzol}).

4.2 *ansa*-Komplexe des Systems [Ti(η^6 -C₆H₃Me₃)₂] (76)

Synthese von [Ti(η^6 -C₆H₂Me₃Li)₂] \cdot pmdta (**91** \cdot pmdta):

Eine Suspension von [Ti(η^6 -C₆H₃Me₃)₂] (**76**) (500 mg, 1.73 mmol) in Pentan (15 mL) wird bei Raumtemperatur mit BuLi (3.06 mL, 5.20 mmol, 1.6 M) und pmdta (902 mg, 5.20 mmol) versetzt und für 12 h bei 40 °C gerührt. Die rötlich-schwarze Reaktionslösung wird anschließend über eine D4-Fritte abfiltriert, der erhaltene Feststoff mit 3·10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, sodass [Ti(η^6 -C₆H₂Me₃Li)₂] \cdot pmdta (**91** \cdot pmdta) als brauner Feststoff erhalten wird (594 mg, 1.25 mmol, 73%). Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente werden aus einer gesättigten thf-Lösung bei -78 °C gewonnen.

NMR: ¹H (D₈-thf, 400.1 MHz): δ = 1.83 (s, 6H, C^{Mes}(CH₃)), 1.96 (s, 12H, C^{Mes}(CH₃)), 2.15 (s, 24H, N(CH₃)^{pmdta}), 2.20 (s, 6H, N(CH₃)^{pmdta}), 2.31 (m, 8H, CH₂^{pmdta}), 2.42 (m, 8H, CH₂^{pmdta}), 4.54 (s, 4H, CH^{Mes}).

Synthese von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{SiMe}_2)_2]$ (92**):**

Eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ (99 mg, 0.53 mmol) in Pentan (10 mL) wird über 30 min zu einer Suspension von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{Li})_2]\cdot\text{pmdta}$ (**91**·pmdta) (250 mg, 0.53 mmol) in Pentan (25 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Nach abgeschlossener Zugabe wird die Reaktionslösung über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der schwarze Niederschlag wird mit Pentan extrahiert (3·10 mL) und das tief rote Filtrat bis auf ca. 5 mL eingengt. Durch Lagerung der Suspension bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h kann ein orange-farbener Feststoff erhalten werden, der mit kaltem Pentan (3·5 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gewaschen wird. $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$ (**92**) kann als dunkelroter Feststoff nach dem erneuten Lösen in Pentan, Entfernen unlöslicher Bestandteile und Trockenziehen erhalten werden (113 mg, 0.28 mmol, 53%). Einkristalle die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen werden aus Pentan bei RT gewonnen.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.51$ (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.80 (s, 6H, $\text{C}^{\text{Mes}}(\text{CH}_3)$), 2.35 (s, 12H, $\text{C}^{\text{Mes}}(\text{CH}_3)$), 4.82 (s, 4H, CH^{Mes}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 6.43$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 20.47 ($\text{C}(\text{C}^{\text{Mes}}\text{H}_3)$), 25.42 ($\text{C}(\text{C}^{\text{Mes}}\text{H}_3)$), 88.83 (C^{Mes}), 90.89 ($\text{C}^{\text{Mes}}\text{H}$), 95.08 ($\text{C}^{\text{Mes}}(\text{CH}_3)$), 99.59 ($\text{C}^{\text{Mes}}(\text{CH}_3)$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -24.11$;

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{Ti}$ ($402.17\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 65.64, H 8.52; gefunden: C 65.39, H 8.22.

5 Polymerisation von zinnverbrückten Vanadoarenophanen

Synthese von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**):

Eine Lösung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) (50 mg, 0.11 mmol) und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (63 mg, 0.11 mmol) in Benzol (5 mL) wird für 72 h bei 60 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden anschließend von der grünlichen Reaktionslösung entfernt und der graue Feststoff wird mit Hexan (3·5 mL) gewaschen. Der Rückstand wird in Toluol (10 mL) gelöst, von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und das Lösemittel im Hochvakuum entfernt, sodass $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**107**) als grauer Feststoff isoliert werden kann (39 mg, 0.05 mmol, 39 %). Aus einer gesättigten Toluol-Lösung können bei –30 °C geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

ESR (thf, 295 K): $g_{\text{iso}} = 1.988$, $a_{\text{iso}} (51\text{V}) = 71.1 \text{ G}$;

UV-vis (thf): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 216 \text{ nm} (39118 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$, 290 nm (sh), 350 nm(sh), 571 nm ($104 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{PtSnV}$ ($870.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 44.12, H 6.72; gefunden: C 44.54, H 6.73.

Synthese von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**):

Ein Gemisch aus $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**106**) (50 mg, 0.11 mmol) und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (63 mg, 0.11 mmol) in Benzol (5 mL) wird für 24 h auf 60 °C erhitzt. Die rot-braune Lösung wird anschließend über ein Celitepad filtriert und danach alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit kaltem Pentan (3·5 mL) bei –78 °C gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, sodass $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**108**) als rot-brauner Feststoff erhalten werden kann (47 mg, 0.05 mmol, 47 %). Eine bei –30 °C gelagerte gesättigte Toluol-Lösung ergibt für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

ESR (thf, 295 K): $g_{\text{iso}} = 1.993$, $a_{\text{iso}} (51\text{V}) = 62.3 \text{ G}$;

UV-vis (thf): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 341 \text{ nm} (17692 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$, 462 nm ($3157 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{PtSnV}$ ($870.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 44.12, H 6.72; gefunden: C 44.02, H 6.72.

Polymerisation von $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]$ (105**):**

Ein Schlenkkolben mit *Y. Joung*-Verschluss wird mit einer Lösung von $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]$ (**105**) (**109a**: 100 mg, 0.23 mmol; **109b**: 50 mg, 0.12 mmol) in Toluol (2 mL) bestückt und anschließend mit Karstedt's Katalysator (**109a**: 0.35 mL, 3.0 mol-% Pt; **109b**: 0.14 mL, 2.5 mol-% Pt) versetzt, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung sofort von Violett nach Dunkelgrün verändert. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei 60 °C gerührt und anschließend zügig in schnell gerührtes Hexan (50 mL) eingetropfelt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der ausgefallene Feststoff in Toluol gelöst. Diese Reinigungsmethode wird zweimal wiederholt, sodass $[V(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Sn^tBu_2]_n$ (**109a** und **109b**) als leicht-violetter (**109a**) oder dunkel-violetter (**109b**) Feststoff erhalten werden kann, welcher unter vermindertem Druck getrocknet wird (**109a**: 46 mg, 46 %; **109b**: 22 mg, 44%).

109a:

ESR (thf, 295 K): $g_{iso} = 1.974$;

UV-vis (thf): $\lambda_{max} = 269$ nm (maxima), 284 nm (maxima), 310 nm (sh), 456 nm (sh), 582 nm (maxima);

GPC (in thf gegen Polystyrol): $M_w = 35155$ g/mol, $M_n = 19294$ g/mol, $M_w/M_n = 1.82$.

109b:

UV-vis (thf): $\lambda_{max} = 258$ nm (maxima), 310 nm (sh), 370 nm (sh), 467 nm (maxima), 602 nm (maxima);

GPC (in thf gegen Polystyrol): $M_w = 103666$ g/mol, $M_n = 43222$ g/mol, $M_w/M_n = 2.40$;

GPC (in thf mit 0.1% w/w $[^nBu_4N]Br$ gegen Polystyrol): $M_w = 162,400$ g·mol⁻¹, $M_n = 89,200$ g·mol⁻¹, $M_w/M_n = 1.82$;

DLS: $R_h = 3.8$ nm (62.8%), 14.5 nm (37.2%).

Oxidation von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (105**):**

Zu einer Mischung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$ (**105**) und eines Oxidationsmittels (siehe Tabelle) wird CH_2Cl_2 (10 mL) gegeben und für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Feststoff mit Pentan (3·5 mL) und Toluol (3·5 mL) gewaschen und trocken gezogen, sodass in beiden Fällen ein rötlich-brauner Feststoff isoliert werden kann.

	$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{PF}_6]$	$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$
Edukt (105)	20 mg (0.05 mmol)	25 mg (0.06 mmol)
Oxidationsmittel	15 mg (0.05 mmol)	60 mg (0.06 mmol)
Produkt (Ausbeute)	$[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2][\text{PF}_6]$ 15 mg (0.03 mmol; 56 %)	$[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Sn}^t\text{Bu}_2][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ 46 mg (0.04 mmol; 61 %)
CHN (%)	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{PSnV}$ (583.05 g·mol ⁻¹) berechnet: C 41.09, H 4.83 gefunden: C 40.39, H 4.96	$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{BF}_{24}\text{SnV}$ (1301.30 g·mol ⁻¹) berechnet: C 47.99, H 3.10 gefunden: C 48.22, H 3.28

6 Untersuchung des Systems $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}$)

6.1 Synthese ringsubstituierter Verbindungen des Systems $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (113)

Synthese von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (118):

Eine Suspension von $\text{ScCl}_3 \cdot (\text{thf})_3$ (500 mg, 1.36 mmol) in thf (20 mL) wird bei 0 °C mit einer Lösung von frisch hergestelltem $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$ (260 mg, 1.43 mmol) in thf (20 mL) über einen Zeitraum von 30 min versetzt und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird innerhalb von 30 min eine Lösung von $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ in thf (10 mL) bei 0 °C zugetropft und für 12 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird danach abgetrennt, mit Pentan (3·5 mL) extrahiert und das Lösemittel vom Filtrat unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird dann bei 70 °C und vollem Pumpenvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) sublimiert, sodass $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (118) als farbloser Feststoff gewonnen werden kann (176 mg, 0.56 mmol, 39%). Einkristalle die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen werden aus DEE bei RT gewonnen.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 2.65$ (s, 12H, $\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 5.42 (m, 2H, CH^{Cp}), 5.62 (m, 2H, CH^{Cp}), 6.39 (s, 8H, CH^{COT}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 41.69$ ($\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 94.01 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 104.35 (C^{Cp}), 107.10 ($\text{C}^{\text{Cp}}\text{H}$), 114.05 ($\text{C}^{\text{Cp}}\text{H}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 160.5 MHz): $\delta = 30.42$;

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{Sc}$ ($312.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 65.35, H 7.75, N 8.97; gefunden: C 63.83, H 7.61, N 8.06.

Synthese von $[(\text{C}_8\text{H}_7)\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (119):

Eine Lösung von $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$ (1.00 mL, 1.53 g, 8.36 mmol) in DEE (50 mL) wird bei -78 °C über 30 min mit BuLi (5.49 mL, 8.78 mmol, 1.6M) versetzt und für 20 min gerührt. Anschließend wird bei -78 °C eine Lösung von $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ (1.18 mg, 8.78 mmol) in DEE über 30 min zugegeben und die Reaktionsmischung über 12 h auf RT erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Pumpenvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der resultierende Rückstand mit Pentan (3·5 mL) extrahiert. Das Lösemittel wird im Anschluss bei vermindertem Druck entfernt und der ölige, gelbe Rückstand destillativ aufgearbeitet, sodass $[(\text{C}_8\text{H}_7)\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (119) als gelbes Öl erhalten werden kann (1.50 g, 7.42 mmol, 89%, Sdp: $57\text{--}59$ °C bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar).

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 2.64$ (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.75 (bs, 4H, CH^{COT}), 5.86 (bs, 2H, CH^{COT}), 6.06 (bs, 1H, CH^{COT}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 40.78$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 128.35 (C^{COT}), 128.76 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 131.39 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 132.59 (C^{COT}), 132.76 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 134.27 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 136.03 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 137.07 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 160.5 MHz): $\delta = 30.03$;

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BN}_2$ ($202.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 71.23, H 9.47, N 13.85; gefunden: C 71.29, H 9.23, N 13.65.

Synthese von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**120**):

Zu einer Suspension von Kalium (186 mg, 4.77 mmol) in thf (10 mL) wird $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**, 321 mg, 1.59 mmol) getropft und für 24 h gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile der Reaktionsmischung mittels Umkehrfritte abgetrennt und die Lösung zu einer Suspension von $\text{ScCl}_3\cdot(\text{thf})_3$ (616 mg, 1.67 mmol) in thf (20 mL) bei 0°C über einen Zeitraum von 30 min gegeben und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird innerhalb von 30 min eine Lösung von $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ (140 mg, 1.59 mmol) in thf (10 mL) bei 0°C zugetropft und für 12 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird danach abgetrennt, mit Pentan (3.5 mL) extrahiert und das Lösemittel vom Filtrat unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird dann bei 60°C und vollem Pumpenvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) sublimiert, sodass $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**120**) als leicht gelber Feststoff gewonnen werden kann (190 mg, 0.61 mmol, 38%). Einkristalle die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen werden aus DEE bei RT gewonnen.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 2.55$ (s, 6H, $\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.81 (s, 6H, $\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 5.21 (s, 5H, CH^{Cp}), 6.31–6.41 (m, 3H, CH^{Cot}), 6.51–6.56 (m, 2H, CH^{Cot}), 6.81 (s, 1H, CH^{Cot}), 6.83 (s, 1H, CH^{Cot}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 41.50$ ($\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 41.78 ($\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 94.12 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 94.47 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 94.83 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 99.99 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 104.39 (C^{COT}), 104.63 ($\text{C}^{\text{Cp}}\text{H}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 160.5 MHz): $\delta = 35.89$;

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{Sc}$ ($312.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 65.35, H 7.75, N 8.97; gefunden: C 65.54, H 7.94, N 8.85.

Synthese von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2)]$ (**120**):

Zu einer Suspension aus K (156 mg, 4 mmol) in thf (10 mL) wird $[\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (**119**, 268 mg, 1.33 mmol) getropft und für 24 h gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile der Reaktionsmischung mittels Umkehrfritte abgetrennt und die Lösung zu einer Suspension von $\text{ScCl}_3\cdot(\text{thf})_3$ (526 mg, 1.43 mmol) in thf (20 mL) bei 0°C über einen Zeitraum von 30 min getropft und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird innerhalb von

30 min eine Lösung von $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ (251 mg, 1.33 mmol) in thf (10 mL) bei 0 °C zugetropft und für 12 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird danach abgetrennt, mit Pentan (3·5 mL) extrahiert und das Lösemittel vom Filtrat unter vermindertem Druck entfernt. Es kann eine ölige, gelbe Substanz isoliert werden, die aufgrund der sehr guten Löslichkeit nicht umkristallisiert werden kann. Weiterhin führt eine Sublimation ebenfalls nur zu Zersetzungsprodukten.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 2.57$ (s, 6H, $\text{B}^{\text{COT}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.65 (s, 12H, $\text{B}^{\text{Cp}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.88 (s, 6H, $\text{B}^{\text{COT}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 5.51 (m, 2H, CH^{Cp}), 5.63 (m, 2H, CH^{Cp}), 6.40–6.47 (m, 3H, CH^{Cot}), 6.55–6.61 (m, 2H, CH^{Cot}), 6.86 (s, 1H, CH^{Cot}), 6.88 (s, 1H, CH^{Cot}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 41.50$ ($\text{B}^{\text{COT}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 41.69 ($\text{B}^{\text{Cp}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 41.90 ($\text{B}^{\text{COT}}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$), 94.32 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 94.94 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 95.33 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 100.33 ($\text{C}^{\text{COT}}\text{H}$), 107.27 ($\text{C}^{\text{Cp}}\text{H}$), 114.40 ($\text{C}^{\text{Cp}}\text{H}$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 160.5 MHz): $\delta = 36.31$, 30.84.

6.2 Synthese von $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (114)

Eine Suspension von YCl_3 (1.00 g, 5.16 mmol) in thf (20 mL) wird bei 0 °C über 1 h mit einer Lösung von frisch hergestelltem $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_8]$ (941 mg, 5.16 mmol) in thf (10 mL) versetzt und anschließend für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird die grün-blaue Reaktionsmischung mit einer Lösung aus $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ (454 mg, 5.16 mmol) in thf (10 mL) über 30 min versetzt und die blaue Suspension für 12 h gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die nichtlöslichen Bestandteile mit Toluol (3·10 mL) extrahiert. Nachdem das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird der Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (Alox V, Toluol) und eine Mischung aus $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (114) und $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$ (122) kann als ein hell-grüner Feststoff isoliert werden (426 mg, 1.65 mmol, 32%). Einkristalle die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen werden aus DCM bei RT gewonnen.

NMR: ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz): $\delta = 5.39$ (s, 5H, $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$), 5.94 (s, $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$), 6.31 (s, 8H, $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$).

7 Vorarbeiten zur Synthese von heteroleptischen Sandwichkomplexen der Lanthanoide

Na{[Yb(η^5 -C₅H₅)Cl₂]₃YbCl}·(thf)₃ (**127**):

Zu einer Suspension von YbCl₃ (1.00 g, 3.58 mmol) in thf (15 mL) wird bei 0 °C eine Lösung von NaCp (315 mg, 3.58 mmol) in thf innerhalb von 25 min getropft. Die Suspension wird anschließend 15 h bei RT gerührt und danach der unlösliche Feststoff abfiltriert. Das Lösemittel wird im Anschluss im Vakuum entfernt, der orangene Rückstand in DCM (5 mL) aufgenommen und mit Pentan (15 mL) versetzt. Der ausgefallene orange-rote Feststoff wird mit Pentan (3·10 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, sodass Na{[Yb(η^5 -C₅H₅)Cl₂]₃YbCl}·(thf)₃ (**127**) als hellroter Feststoff erhalten werden kann (486 mg, 0.36 mmol, 10%).

CHN: berechnet (%) für C₂₇H₃₉Cl₇NaO₃Yb₄ (1374.82 g·mol⁻¹): C 23.57, H 2.86; gefunden: C 23.01, H 2.95.

8 Synthese von Actinoidarenophanen

$[(C_8H_7SiMe_2)_2CH_2]$ (**136**):

Eine Lösung von COTBr (2 mL, 3.06 g, 16.72 mmol) in thf (120 mL) wird über 30 min tropfenweise bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit BuLi (5.66 mL, 9.06 mmol) versetzt und für 15 min gerührt. Anschließend wird zu der braunen Lösung eine thf-Lösung (20 mL) von $(ClSiMe_2)_2CH_2$ (877 mg, 4.36 mmol) so zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über $-70\text{ }^\circ\text{C}$ steigt (ca. 30 min). Die Reaktionsmischung wird über 12 h auf RT erwärmt und danach mit $NH_4Cl(aq.)$ (5 mL) versetzt. Die gold-gelbe organische Phase wird abgetrennt und mit dest. Wasser (3·50 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Diethylether (3·50 mL) extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatographie (Hexan, Silicagel 60, Körnung 0.040–0.063 mm) gereinigt, was $[(COTSiMe_2)_2CH_2]$ (**136**) als gelbes Öl liefert (1.90 g, 5.64 mmol, 68%).

NMR: 1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = -0.09$ (s, 2H, CH_2), 0.16 (s, 12H, $Si(CH_3)_2$), 5.67–6.02 (m, 14H, C_8H_7). $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = -0.33$ (CH_2), 0.15 ($Si(CH_3)_2$), 129.55 (C_8H_7), 131.75 (C_8H_7), 131.91 (C_8H_7), 132.39 (C_8H_7), 133.75 (C_8H_7), 135.34 (C_8H_7), 139.10 (C_8H_7), 150.26 (C_8H_7); $^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -5.17$;

CHN: berechnet (%) für $C_{21}H_{28}Si_2$ ($336.62\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 74.93, H 8.38; gefunden: C 74.79, H 8.43.

$[U(\eta^8-C_8H_7SiMe_2)_2CH_2]$ (**137**):

Frisch geschnittenes Kalium (540 mg, 16.81 mmol) in thf (15 mL) wird mit $[(C_8H_7SiMe_2)_2CH_2]$ (**136**) (465 mg, 1.38 mmol) versetzt und 30 h gerührt. Die Suspension wird über eine D4-Fritte filtriert und anschließend wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von UCl_4 (560 mg, 1.47 mmol) in thf (20 mL) über 30 min zugetropft. Die grüne Reaktionsmischung wird dann bei RT für 48 h gerührt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird danach mit Pentan (5·20 mL) extrahiert, welches anschließend im Vakuum wieder entfernt wird. Der grüne Feststoff wird mit kaltem Pentan (3·10 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, wodurch $[U(\eta^8-C_8H_7SiMe_2)_2CH_2]$ (**137**) als grüner Feststoff erhalten werden kann (114 mg, 0.20 mmol, 14 %).

NMR: ^1H (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = -5.34$ (s, 12H, CH_2), -25.88 (s, 2H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -32.14 (broad s, 2H, CH^{Cot}), -34.85 (broad s, 4H, CH^{Cot}), -37.08 (broad s, 4H, CH^{Cot}), -39.82 (broad s, 4H, CH^{Cot}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 1.65$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -30.26 (CH_2), keine weiteren Signale detektierbar; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -125.22$;

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{U}$ ($574.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 43.89, H 4.91; gefunden: C 43.94, H 5.30.

[Th(η^8 - $\text{C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2$) $_2\text{CH}_2$] (138):

$[(\text{C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**136**) (319 mg, 0.95 mmol) wird zu einer Suspension von frisch geschnittenem Kalium (390 mg, 9.48 mmol) in thf (15 mL) getropft und für 30 h bei RT gerührt. Nach Filtration der Lösung über eine D4-Fritte wird eine Lösung von $\text{ThCl}_4\cdot(\text{dme})_2$ (530 mg, 0.96 mmol) in thf (20 mL) bei 0°C über 30 min tropfenweise zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird anschließend für 48 h bei RT gerührt und danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit thf (5·20 mL) extrahiert, das Lösemittel erneut entfernt und der gelbe Feststoff mit Pentan (3·10 mL) extrahiert. Nachdem das Lösemittel wiederum unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird der Rückstand auf -78°C gekühlt und mit kaltem Pentan (3·5 mL) gewaschen, sodass $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**138**) nach dem Trocknen im Vakuum als gelber Feststoff erhalten werden kann (127 mg, 0.22 mmol, 30 %).

NMR: ^1H (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 0.59$ (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.62 (s, 2H, CH_2), 6.51 – 6.55 (m, 6H, CH^{Cot}), 6.78 – 6.84 (m, 4H, CH^{Cot}), 6.88 (s, 2H, CH^{Cot}), 6.90 (s, 2H, CH^{Cot}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 1.79$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.37 (CH_2), 107.25 (C^{CotH}), 107.50 (C^{CotH}), 110.28 (C^{CotH}), 112.94 (C^{CotH}), 116.60 (C^{Cot}); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = 4.82$;

CHN: berechnet (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{Th}$ ($568.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 44.36, H 4.96; gefunden: C 43.58, H 4.89.

G Anhang

1 Anhang zu den quantenchemischen Rechnungen

Für die Durchführung aller quantenchemischen Berechnungen möchte ich mich bei *Dr. Mehmet Ali Celik* bedanken.

1.1 $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**)

Die Geometrieoptimierungen von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$ (**83**) wurden mithilfe des Programmes Gaussian 09, Revision D.01 angefertigt.^[370] Die Rechnungen erfolgten mit DFT-Methoden unter der Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals^[371–373] und der def2-SVP-Basissätze.^[374] Die Strukturen entsprechen dem Minimum der Frequenzberechnungen.

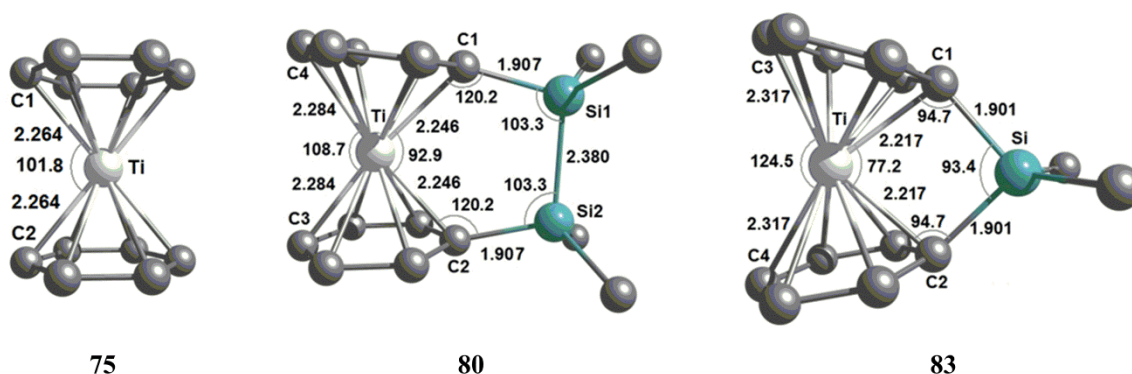


Abbildung 69. Optimierte Strukturen von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$ (**83**) (B3LYP/def2-SVP).

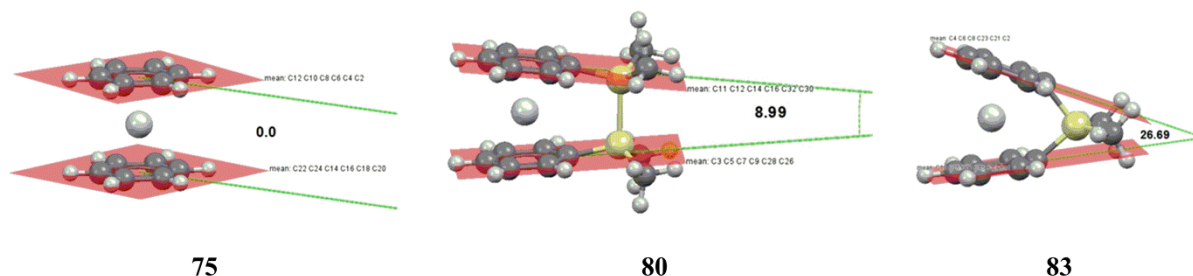


Abbildung 70. Berechnete Kippwinkel α von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$ (**81**).

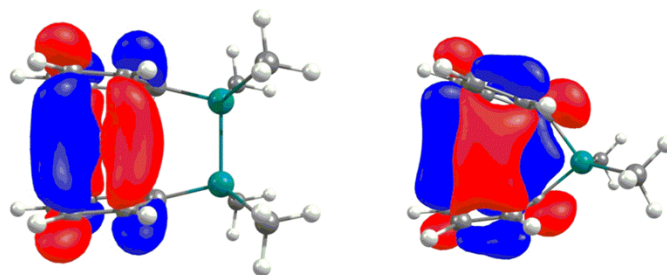


Abbildung 71. Plots des HOMO-1 von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) (links, -4.050 eV) und des HOMO-1 von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$ (**83**) (rechts, -4.278 eV).

Tabelle 7. Kartesische Koordinaten (Å) und Energien (a.u.) von $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**), $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**) und $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$ (**81**). Berechnet mit: B3LYP/def2-SVP.

$[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**75**)

E= -1313.5267609

Ti	0.00000000	-0.00001100	-0.00001700
C	1.75685900	1.26092700	-0.66982500
H	1.73266700	2.22514200	-1.18144400
C	1.75647500	0.05040200	-1.42678600
H	1.73039900	0.08876700	-2.51766000
C	1.75706400	-1.21041300	-0.75699000
H	1.73234800	-2.13597900	-1.33570200
C	1.75704400	-1.26084900	0.66975700
H	1.73295900	-2.22507900	1.18135600
C	1.75659800	-0.05034700	1.42670700
H	1.73058300	-0.08868300	2.51758400
C	1.75700300	1.21048200	0.75691900
H	1.73225000	2.13602600	1.33566300
C	-1.75686400	-1.26092400	0.66982800
H	-1.73267500	-2.22514200	1.18144200
C	-1.75643600	-0.05040300	1.42679500
H	-1.73033200	-0.08877100	2.51766800
C	-1.75702100	1.21041600	0.75700400
H	-1.73227300	2.13597900	1.33571900
C	-1.75704000	1.26085800	-0.66974300
H	-1.73295200	2.22508900	-1.18134100
C	-1.75663700	0.05035900	-1.42669700
H	-1.73064900	0.08869800	-2.51757500
C	-1.75704700	-1.21047300	-0.75691500
H	-1.73232400	-2.13601400	-1.33566500

$[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)_2]$ (**80**)

E= -2050.7408887

Ti	-1.50229500	-0.00002400	-0.00000200
Si	1.90042400	1.18992600	-0.00000100
C	0.04477100	1.62865500	0.00000100
Si	1.90037800	-1.18993400	0.00000100
C	-0.69584600	1.69776900	1.23154600
H	-0.17331400	1.64120300	2.18923300
C	-2.12005500	1.80761300	1.23274800
H	-2.66426900	1.82739200	2.17975000
C	-2.83301600	1.85660900	0.00000400
H	-3.92423400	1.90581400	0.00000400
C	0.04473000	-1.62863100	0.00000000
C	-0.69589400	-1.69774900	1.23155400
H	-0.17335200	-1.64122800	2.18924000
C	-2.12010600	-1.80755800	1.23275200
H	-2.66432500	-1.82736900	2.17975100
C	-2.83307300	-1.85651800	-0.00000200
H	-3.92429200	-1.90568500	-0.00000300
C	2.72064300	1.93920700	1.54454400
H	3.80505700	1.72193800	1.55248700
H	2.29760900	1.53434600	2.48176900
H	2.59393200	3.03815000	1.56233100
C	2.72057800	-1.93926100	1.54453800
H	2.59347700	-3.03815600	1.56249300
H	2.29785300	-1.53412200	2.48178200
H	3.80507100	-1.72238000	1.55225400
C	-0.69584800	1.69777600	-1.23154200
H	-0.17331700	1.64121500	-2.18923100
C	-2.12005700	1.80762000	-1.23274200
H	-2.66427200	1.82740400	-2.17974400
C	-0.69589100	-1.69775100	-1.23155500
H	-0.17334900	-1.64123100	-2.18924000
C	-2.12010400	-1.80756000	-1.23275500
H	-2.66432000	-1.82737100	-2.17975600
C	2.72063900	1.93920300	-1.54455100
H	3.80505200	1.72193500	-1.55249600
H	2.29760200	1.53433900	-2.48177300
H	2.59392700	3.03814600	-1.56234100
C	2.72058100	-1.93926400	-1.54453200

H	2.59347800	-3.03816000	-1.56248500
H	2.29785900	-1.53412700	-2.48177800
H	3.80507500	-1.72238600	-1.55224700

[Ti(η^6 -C₆H₅)₂SiMe₂] (**83**)

E= -1681.5273383

Ti	-1.02113300	-0.00000400	-0.00000100
C	0.71195200	1.38318400	-0.00000100
Si	2.01551400	-0.00000700	0.00000000
C	-0.01574200	1.57444900	1.23449800
H	0.48873800	1.44445000	2.19474900
C	-1.40496200	1.90200100	1.23242600
H	-1.94072800	2.00932500	2.17859300
C	-2.09899000	2.05085300	-0.00000100
H	-3.17419200	2.24765800	-0.00000100
C	0.71194300	-1.38318900	0.00000100
C	-0.01575400	-1.57444500	1.23450200
H	0.48872600	-1.44445100	2.19475300
C	-1.40497800	-1.90198600	1.23242900
H	-1.94074500	-2.00930600	2.17859600
C	-2.09900800	-2.05083700	0.00000100
H	-3.17421100	-2.24763300	0.00000100
C	3.09565200	-0.00000500	1.54774300
H	3.74628900	-0.89393000	1.56294800
H	2.50658600	-0.00005300	2.48146100
H	3.74621500	0.89397300	1.56299500
C	-0.01574200	1.57444900	-1.23450000
H	0.48873900	1.44444900	-2.19475100
C	-1.40496100	1.90200100	-1.23242800
H	-1.94072700	2.00932400	-2.17859500
C	-0.01575400	-1.57444800	-1.23449900
H	0.48872700	-1.44445600	-2.19475000
C	-1.40497700	-1.90198900	-1.23242700
H	-1.94074300	-2.00931100	-2.17859300
C	3.09565200	-0.00000700	-1.54774300
H	3.74628700	-0.89393400	-1.56294800
H	2.50658600	-0.00005500	-2.48146100
H	3.74621700	0.89396900	-1.56299600

1.2 $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (137) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (138)

Die Strukturoptimierungen von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (137) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (138) wurden mithilfe des Programmes TURBOMOLE V6.6 durchgeführt.^[375–376] Die Rechnungen erfolgten mittels DFT-Methoden unter Verwendung des BP86-Hybridfunktionales^[371, 377] und den TZVP-Basissätzen^[378–379] und der Stuttgart Relativistic Small Core ECP-Basissätze für U und Th.^[380–381] Die Strukturen entsprechen dem Minimum der Frequenzberechnungen. Zusätzlich wurden TD-DFT-Rechnungen für $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (137) unter Verwendung des BP86-Hybridfunktionales und der TZVP-Basissätze angefertigt, bei denen der Lösemittelleffekt mittels COSMO-Näherung (COSMO-BP86/TZVP) berücksichtigt wurde.^[382]

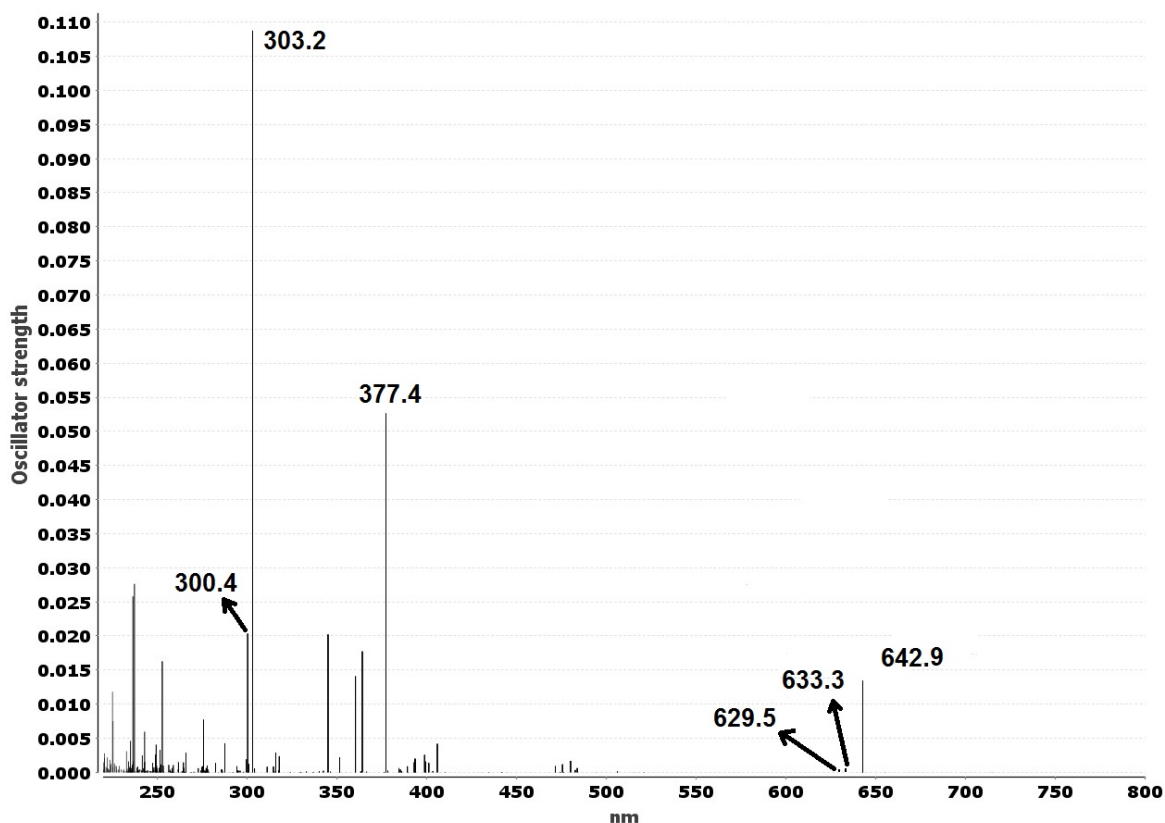


Abbildung 72. Berechnetes UV-vis-Spektrum (COSMO-BP86/TZVP) von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (137).

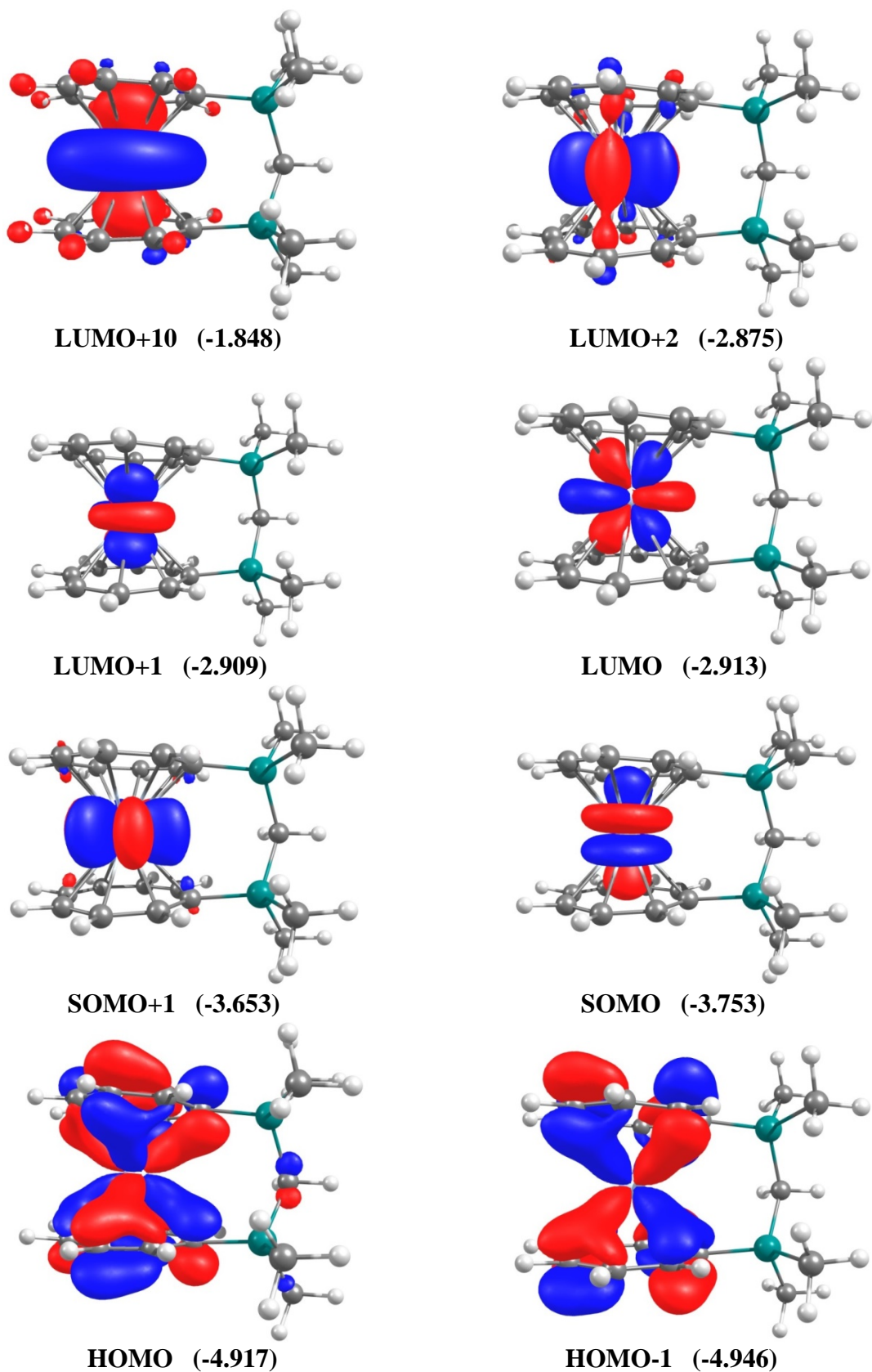


Abbildung 74. Plots der Grenzmolekülorbitale (COSMO-BP86/TZVP) von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (137).

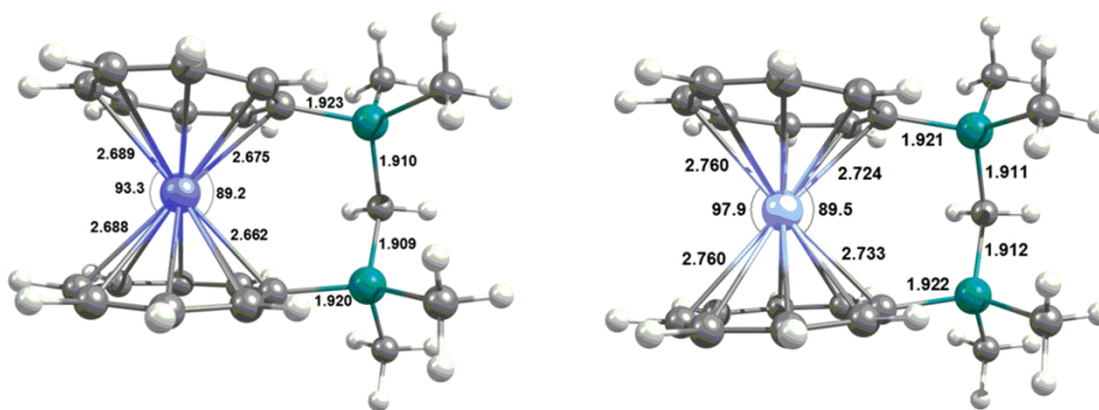


Abbildung 73. Optimierte Strukturen (BP86/TZVP) von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**, links) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**138**, rechts).

Tabelle 8. Kartesische Koordinaten (Å) und Energien (a.u) von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**) (BP86/TZVP und COSMO-BP86/TZVP) und $[\text{Th}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**138**) (BP86/TZVP)

$[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2]$ (**137**)

(BP86/TZVP)

E=-1873.691922926

U	6.17922313529705	5.42192593808431	8.59929657346466
Si	4.15257180081353	1.81181541109381	8.09658984653330
Si	6.71046979368436	1.65236708016172	10.24587875247595
C	4.43943251042054	3.64881689166209	7.60746274363690
C	5.38383006220884	3.86920299736210	6.56539290748706
H	5.84081328979929	2.94483945206408	6.20305042783042
C	5.98116342396284	4.99415626933305	5.94619424506432
H	6.77161952748694	4.70397079306199	5.24861667236531
C	5.90685457499883	6.39708534758381	6.10909091040821
H	6.65652604167551	6.92603315642457	5.51508962450737
C	5.15449861015867	7.26713264481016	6.93235869549447
H	5.45891682196847	8.31176018506044	6.83034340408935
C	4.15945563054289	7.08343426368525	7.91955693869308
H	3.86888612190844	8.02130987657573	8.39995047688096
C	3.54277749167951	5.96075121956176	8.51608469194646
H	2.88694437906771	6.24428344427251	9.34371653806215
C	3.67537687841376	4.55459860937867	8.40132012487919
H	3.08296150265175	4.05191666897659	9.17293569239328
C	7.20698298608211	3.50405583446517	10.13247892543531
C	8.23109676132215	3.82069321960780	9.19504983003196

H	8.58173045768987	2.94936096276610	8.63667876363543
C	8.84209998276867	5.00248905793030	8.70868253709331
H	9.52815572586979	4.79619253165616	7.88248670183736
C	8.67405741384124	6.38965274777566	8.92348194297615
H	9.25414826504955	6.99315492840585	8.22067298306019
C	7.85088187120290	7.17673905975853	9.76167753317256
H	7.93752506818479	8.24611989379482	9.55388073975700
C	6.88240367989348	6.89063644754922	10.75180560008271
H	6.39803856401839	7.79182220725253	11.13640304906745
C	6.31555117365339	5.70854719885872	11.27918507718501
H	5.50166262499194	5.91995975734097	11.97817610336879
C	6.43709781998847	4.32378320068284	11.00951699590084
H	5.68115675794791	3.76020565247544	11.56709393670497
C	2.27411697772748	1.49638471890628	8.15686145643896
H	2.07175799141286	0.44038029656864	8.39286550604849
H	1.80905389290570	1.72444989981613	7.18646933033973
H	1.77109938344321	2.10731691760821	8.92013060723477
C	4.86960666681811	0.64088587066170	6.77903326016265
H	5.95993978631176	0.71366996034793	6.66720846223355
H	4.41238678624114	0.83189937122790	5.79696125620498
H	4.63943789308199	-0.39932218110255	7.05622391273318
C	4.86564009940891	1.40390865734551	9.82104122159648
H	4.28146600484333	1.98358325943696	10.55853153194535
H	4.62214271206993	0.34577554569623	10.02999659338564
C	7.81778082661204	0.57693229728197	9.13326791126000
H	7.49557565226427	-0.47318975439779	9.20313870695623
H	8.86716868182056	0.62280702811250	9.46021781400085
H	7.77992351341313	0.86133161616692	8.07255818408002
C	6.98025275333103	1.07829785317234	12.04259365817888
H	6.71656719057860	0.01565549926708	12.15675603431485
H	6.36713193654517	1.65257429955815	12.75229970139942
H	8.03337012767290	1.20276474714854	12.33548946960025

[U(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (137)

(COSMO-BP86/TZVP)

E= -1873.702575770

U	6.178731452	5.419376714	8.599358803
Si	4.152922225	1.806920368	8.098859215
Si	6.709344792	1.646583845	10.244452315
C	4.438262026	3.647463357	7.607908481
C	5.384171180	3.867998198	6.565896165

H	5.843375200	2.944066758	6.205266736
C	5.985322281	4.993431818	5.947856767
H	6.779672997	4.702315454	5.255020842
C	5.913120718	6.397641362	6.112204099
H	6.667710129	6.925420115	5.523323890
C	5.160697121	7.268716658	6.936723504
H	5.470591692	8.312266184	6.840184930
C	4.163671723	7.085364859	7.923983952
H	3.877822105	8.022648878	8.408476515
C	3.544860681	5.961913475	8.520055798
H	2.893389614	6.244878487	9.351353410
C	3.675379729	4.554256197	8.403490285
H	3.085996723	4.052856377	9.178129611
C	7.206582937	3.501640058	10.132436804
C	8.230285511	3.818954802	9.193367826
H	8.579131914	2.948630481	8.632082791
C	8.839922602	5.002169338	8.704486604
H	9.521528214	4.796242440	7.874505397
C	8.670490648	6.390577000	8.918967243
H	9.245492250	6.994014267	8.211894287
C	7.845565017	7.178073002	9.757369683
H	7.926872584	8.246975921	9.544916796
C	6.876198297	6.891501365	10.748392505
H	6.386579494	7.792090142	11.127794452
C	6.309605522	5.708044485	11.276415841
H	5.491004647	5.918871508	11.970033153
C	6.434287371	4.321749619	11.008614502
H	5.675520464	3.759308420	11.563327978
C	2.273137490	1.497917343	8.157773553
H	2.072793262	0.441639109	8.395517926
H	1.811041207	1.723483495	7.184707535
H	1.773667141	2.112080251	8.921232119
C	4.869876976	0.641345726	6.778301588
H	5.960262757	0.716880513	6.667337134
H	4.411182426	0.835666744	5.797220611
H	4.638089747	-0.398204027	7.057260681
C	4.865212226	1.402736426	9.822516545
H	4.281403945	1.981731413	10.560613344
H	4.624857073	0.342996204	10.026942311
C	7.818809796	0.575377241	9.132569335

H	7.495910078	-0.474490844	9.207112156
H	8.868170607	0.626001665	9.459734844
H	7.777945351	0.860046832	8.071894408
C	6.981857355	1.079794230	12.043632991
H	6.717218570	0.017021408	12.156948195
H	6.367156728	1.656783372	12.750311934
H	8.036620695	1.203145767	12.333056675

[Th(η^8 -C₈H₇SiMe₂)₂CH₂] (**138**)

(BP86/TZVP)

E=-1804.420041355

Th	2.73486716805460	4.27988960464695	14.54707997925360
Si	2.18437534710283	8.08495959773779	12.88863877222724
Si	4.75260434125896	7.93310433025927	15.05867807835293
C	4.02951155902311	8.31476288652386	13.33028397857999
H	4.28170728005283	9.36856216796523	13.10839763681042
H	4.61187681249641	7.72333396171689	12.60047624551482
C	1.93975881444486	8.68108987707128	11.09567584353674
H	2.55247888298913	8.10743404831545	10.38518574974683
H	2.21714956199755	9.74164666535149	10.99523097636725
H	0.88817357545751	8.57260994842117	10.79134388778871
C	1.07779180329164	9.16044511483956	14.00148613995177
H	1.40640406179469	10.20898926667177	13.93859035539284
H	1.10947383434250	8.87061734738253	15.06094734784678
H	0.02980302170422	9.12161549639125	13.66921334495010
C	4.01089872354094	9.09759129571531	16.36798565951823
H	4.20851829372009	10.14091622840035	16.07798538186372
H	4.47955014322122	8.93040629046524	17.34899084365025
H	2.92381290291867	8.99427910752387	16.48748519238914
C	6.62298856456913	8.29219258425786	14.98841159933147
H	6.80064988698064	9.35042470055908	14.74244128370058
H	7.13765706680125	7.68613762988664	14.22884675112417
H	7.09612809217461	8.08314555215272	15.95926133445435
C	1.66796113551454	6.23748215667991	12.98116015966953
C	2.43205779668385	5.41851780445232	12.09743872727046
H	3.18474521979559	5.98229190563836	11.53595099254316
C	2.54616041476363	4.03222575520606	11.81910292025159
H	3.35003303791108	3.82071221337534	11.10899221547138
C	1.95537473152250	2.84806349122804	12.32359796168450
H	2.41453611540110	1.94564337793690	11.91237838039808
C	0.97183030076829	2.56095890281618	13.30001159108936

H	0.85143381419528	1.48869081648034	13.47368132226296
C	0.16933894938828	3.34696326765873	14.15992088240699
H	-0.43341736863217	2.74071049132875	14.84081589194377
C	0.03237170881703	4.73528034569672	14.40735929924739
H	-0.65638507328746	4.93924511534770	15.23157235801987
C	0.65125034486453	5.91935095194169	13.92760717363835
H	0.30549129071856	6.78894714957436	14.49142274500217
C	4.50921000183427	6.09409302333501	15.56310306402087
C	5.28489546353990	5.19853911219070	14.76828523243739
H	5.87329110767628	5.70941856035390	13.99909981854348
C	5.43110041140783	3.79217892715579	14.64839499468270
H	6.09271849307332	3.51708617098335	13.82277143974657
C	4.84435571044722	2.65812755123331	15.26165964644660
H	5.15929284169130	1.72194774155067	14.79383135177408
C	3.87927994300758	2.45988834467595	16.27783379923521
H	3.61629796661417	1.40732246340708	16.40945622218080
C	3.11636065256995	3.32022465515282	17.10205860446230
H	2.40301941696732	2.77814267042704	17.72804998721852
C	2.99810531292907	4.72526373641468	17.24068296332857
H	2.21677162849359	5.00348804692762	17.95294578479327
C	3.56634992873209	5.86085834698900	16.60603740562926
H	3.09840436059292	6.77851353900214	16.97061293397615

2 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Die Kristalldaten wurden mittels $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und CCD-Flächendetektor mit einem Bruker D8 APEX I-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator, mit einem Bruker X8 APEX II-Diffraktometer mit Multilayer-Spiegel-Monochromator oder mit einem Bruker D8 QUEST-Diffraktometer mit Multilayer-Spiegel-Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem ShelX Software Paket verfeinert^[383] und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden soweit nicht anders vermerkt idealisierte Positionen zugewiesen und diese wurden in die Berechnung der Struktur Faktoren mit einbezogen. Ausgewählte Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der *Crystallographic Database Cambridge* (CCDC) hinterlegt und können unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen, sowie gegebenenfalls die CCDC-Nummern der Verbindungen angegeben.

Für die Messungen der Kristallstrukturanalysen möchte ich mich bei *Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Alexander Damme, Dr. Christian Hörl, Dr. Florian Hupp, Thomas Kramer* und *Christoph Schneider* bedanken.

Verbindung	44	46	48a/b
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₇ MnSn	C ₂₃ H ₁₉ MnSi	C ₃₁ H ₅₇ MnP ₂ PtSn
M [g·mol ⁻¹]	429.04	378.41	860.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	14.982(11)	7.627(17)	11.366(8)
<i>b</i> [Å]	9.899(7)	18.462(19)	19.135(13)
<i>c</i> [Å]	12.646(10)	12.79(3)	15.838(10)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	109.498(13)	91.37(17)	102.22(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1768(2)	1800(6)	3367(4)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.612	1.396	1.698
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.119	0.801	5.363
<i>F</i> (000)	864	784	1704
Beugungsbereich	2.75 bis 26.66°	1.94 bis 26.65°	1.69 bis 26.75°
Gemessene Reflexe	2725	26826	44955
Unabhängige Reflexe	1610	3716	7168
Min./Max. Transmission	0.5224/0.7454	0.6498/0.7454	0.4894/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	1610 / 196 / 2	3716 / 326 / 356	7168 / 437 / 426
GOF von <i>F</i> ²	1.078	0.512	0.944
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0276, wR ² = 0.0714	R ₁ = 0.0422, wR ² = 0.1199	R ₁ = 0.0290, wR ² = 0.0721
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0300, wR ² = 0.0728	R ₁ = 0.0681, wR ² = 0.1581	R ₁ = 0.0403, wR ² = 0.0800
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.918 / -0.605	0.387 / -0.365	1.780 / -1.743
Diffraktometer	X8-APEX II	X8-APEX	X8-APEX II

Verbindung	75	77	80
CCDC-Nummer	1030722	1047224	1030723
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₂ Ti	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ Ti	C ₁₆ H ₂₂ Si ₂ Ti
M [g·mol ⁻¹]	204.12	300.25	318.42
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	6.1005(5)	7.8409(10)	13.2694(6)
<i>b</i> [Å]	7.8030(6)	22.889(3)	11.8143(5)
<i>c</i> [Å]	9.7289(7)	7.8881(9)	9.8493(4)
α [°]	88.650(3)	90.00	90.00
β [°]	84.731(3)	101.484(4)	90.00
γ [°]	82.038(3)	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	456.69(6)	1387.3(3)	1544.06(11)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.484	1.438	1.370
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.878	0.608	0.694
<i>F</i> (000)	212	632	672
Beugungsbereich	2.10 bis 26.92°	2.65 bis 26.02°	2.58 bis 26.76°
Gemessene Reflexe	1975	2740	22835
Unabhängige Reflexe	1975	2740	1730
Min./Max. Transmission	0.655860/0.745433	0.630734/0.74543	0.6326/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	1975 / 122 / 0	2740 / 184 / 0	1730 / 99 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.048	1.057	1.103
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0215, wR ² = 0.0547	R ₁ = 0.0345, wR ² = 0.0789	R ₁ = 0.0224, wR ² = 0.0621
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0242, wR ² = 0.0560	R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0814	R ₁ = 0.0240, wR ² = 0.0631
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.269 / -0.233	0.288 / -0.297	0.347 / -0.272
Diffraktometer	X8-APEX II	X8-APEX II	X8-APEX II

Verbindung	81	85	86
CCDC-Nummer	1047225		1030724
Empirische Formel	C ₂₈ H ₄₆ Sn ₂ Ti	C ₁₈ H ₂₄ SiTi	C ₁₄ H ₁₆ GeTi
M [g·mol ⁻¹]	667.93	316.36	304.76
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	30.2820(14)	8.01(2)	16.959(6)
<i>b</i> [Å]	11.1978(5)	11.068(18)	21.554(8)
<i>c</i> [Å]	16.8386(8)	18.61(5)	10.571(4)
α [°]	90.00	99.40(18)	90
β [°]	90.586(2)	102.30(13)	102.766(14)
γ [°]	90.00	91.34(14)	90
Volumen [Å ³]	5709.5(5)	1588(6)	3769(2)
<i>Z</i>	8	4	12
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.554	1.323	1.611
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.022	0.603	2.997
<i>F</i> (000)	2688	672	1848
Beugungsbereich	1.34 bis 26.37°	2.274 bis 26.371°	2.190 bis 26.373°
Gemessene Reflexe	101880	18446	41313
Unabhängige Reflexe	11660	6143	7693
Min./Max. Transmission	0.6368/0.7456	0.6310/0.7454	0.6117/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	11660 / 583 / 0	6143 / 321 / 336	7693 / 439 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.178	1.166	1.048
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0357, wR ² = 0.0659	R ₁ = 0.1367, wR ² = 0.3689	R ₁ = 0.0290, wR ² = 0.0709
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0474, wR ² = 0.0695	R ₁ = 0.1617, wR ² = 0.3877	R ₁ = 0.0422, wR ² = 0.0757
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.002 / -0.726	4.593 / -1.344	1.292 / -0.699
Diffraktometer	X8-APEX II	D8-QUEST	D8-QUEST

Verbindung	87	90	91·pmdta
CCDC-Nummer	1047226		
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₈ SnTi	C ₂₈ H ₃₂ Si ₂ Ti ₂	C ₆₀ H ₉₂ Li ₄ O ₆ Ti ₂
M [g·mol ⁻¹]	435.01	520.52	1032.90
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Aba2</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	12.507(16)	17.9625(15)	10.1132(8)
<i>b</i> [Å]	9.658(13)	17.4935(15)	12.0080(13)
<i>c</i> [Å]	15.076(19)	7.7844(7)	13.0457(12)
α [°]	90	90.00	90.422(4)
β [°]	107.49(3)	90.00	98.680(3)
γ [°]	90	90.00	114.864(2)
Volumen [Å ³]	1737(4)	2446.1(4)	1416.5(2)
<i>Z</i>	4	4	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.663	1.413	1.211
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.892	0.766	0.330
<i>F</i> (000)	880	1088	556
Beugungsbereich	2.713 bis 26.372°	2.27 bis 26.76°	1.58 bis 26.77°
Gemessene Reflexe	9588	22418	11460
Unabhängige Reflexe	1772	2603	6037
Min./Max. Transmission	0.6471/0.7455	0.6503/0.7454	0.6352/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	1772 / 104 / 0	2603 / 147 / 1	6037 / 377 / 224
GOF von <i>F</i> ²	1.096	1.096	1.025
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0202, wR ² = 0.0446	R ₁ = 0.0196, wR ² = 0.0483	R ₁ = 0.0523, wR ² = 0.1185
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0220, wR ² = 0.0450	R ₁ = 0.0213, wR ² = 0.0490	R ₁ = 0.0926, wR ² = 0.1361
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.764 / -0.474	0.209 / -0.152	0.673 / -0.380
Diffraktometer	X8-APEX II	X8-APEX II	X8-APEX II

Verbindung	92	107	108
CCDC-Nummer		1029710	1029709
Empirische Formel	$C_{22}H_{34}Si_2Ti$	$C_{32}H_{58}P_2PtSnV$	$C_{32}H_{58}P_2PtSnV$
M [$g \cdot mol^{-1}$]	402.57	869.44	869.44
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	13.8377(14)	11.6024(5)	21.9178(14)
b [Å]	11.1057(11)	19.1333(9)	18.6844(11)
c [Å]	14.8019(15)	15.8714(7)	17.9740(11)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	110.829(4)	102.149(2)	109.179(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	2126.1(4)	3444.4(3)	6952.2(7)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.258	1.677	1.661
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.518	5.149	5.102
$F(000)$	864	1724	3448
Beugungsbereich	2.42 bis 26.73°	2.09 bis 26.78°	0.98 bis 26.04°
Gemessene Reflexe	23678	71666	73931
Unabhängige Reflexe	2257	7296	13538
Min./Max. Transmission	0.5292/0.7454	0.4999/0.7454	0.5690/0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	2257 / 119 / 0	7296 / 346 / 0	13538 / 691 / 12
GOF von F^2	1.089	1.054	0.869
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0299,$ $wR^2 = 0.0796$	$R_1 = 0.0229,$ $wR^2 = 0.0479$	$R_1 = 0.0402,$ $wR^2 = 0.0818$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0327,$ $wR^2 = 0.0824$	$R_1 = 0.0303,$ $wR^2 = 0.0506$	$R_1 = 0.0709,$ $wR^2 = 0.0965$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.537 / -0.413	1.098 / -1.031	1.065 / -0.922
Diffraktometer	X8-APEX	X8-APEX	X8-APEX II

Verbindung	111	114	118
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₂ F ₆ PV	C ₁₃ H ₁₃ Y	C ₁₇ H ₂₄ BN ₂ Sc
M [g·mol ⁻¹]	352.13	258.14	312.15
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pna2₁</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	13.5995(11)	11.390(19)	12.7834(19)
<i>b</i> [Å]	12.2983(10)	10.676(8)	11.5971(18)
<i>c</i> [Å]	7.7683(6)	8.795(8)	11.2620(18)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	90.00	108.206(4)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1299.25(18)	1070(2)	1586.0(4)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.800	1.603	1.307
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.943	5.407	0.458
<i>F</i> (000)	704	520	664
Beugungsbereich	2.23 bis 26.75°	2.93 bis 26.70°	2.43 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	15798	19271	24999
Unabhängige Reflexe	2755	1191	3237
Min./Max. Transmission	0.6336/0.7454	0.6089/0.7454	0.6468/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	2755 / 354 / 490	1191 / 67 / 0	3237 / 177 / 333
GOF von <i>F</i> ²	1.061	1.041	1.040
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0399, wR ² = 0.0959	R ₁ = 0.0179, wR ² = 0.0349	R ₁ = 0.0327, wR ² = 0.0824
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0599, wR ² = 0.1092	R ₁ = 0.0232, wR ² = 0.0363	R ₁ = 0.0361, wR ² = 0.0850
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.693 / -0.278	0.248 / -0.238	0.431 / -0.265
Diffraktometer	X8-APEX II	X8-APEX II	X8-APEX II

Verbindung	120	126	137
CCDC-Nummer			1047313
Empirische Formel	$C_{17}H_{24}BN_2Sc$	$C_{17}H_{29}Cl_2O_3Yb$	$C_{21}H_{28}Si_2U$
M [$g \cdot mol^{-1}$]	312.15	525.34	574.64
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pbcas$
a [Å]	8.515(6)	7.7255(5)	8.8829(4)
b [Å]	19.878(9)	16.8078(10)	19.5256(8)
c [Å]	19.714(8)	14.7736(9)	23.0177(9)
α [°]	90	90.00	90
β [°]	90.478(19)	95.400(2)	90
γ [°]	90	90.00	90
Volumen [Å ³]	3337(3)	1909.8(2)	3992.3(3)
Z	8	4	8
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.243	1.827	1.912
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.435	5.187	8.252
$F(000)$	1328	1036	2192
Beugungsbereich	2.295 bis 26.765°	1.84 bis 26.57°	2.266 bis 26.371°
Gemessene Reflexe	59391	27683	32399
Unabhängige Reflexe	6979	3984	4081
Min./Max. Transmission	0.6425/0.7454	0.5312/0.7454	0.5248/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	6979 / 433 / 60	3984 / 208 / 0	4081 / 221 / 42
GOF von F^2	1.061	1.024	1.130
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0500,$ $wR^2 = 0.0921$	$R_1 = 0.0234,$ $wR^2 = 0.0441$	$R_1 = 0.0356,$ $wR^2 = 0.0627$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0704,$ $wR^2 = 0.0996$	$R_1 = 0.0349,$ $wR^2 = 0.0472$	$R_1 = 0.0561,$ $wR^2 = 0.0678$
Max./Min. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.363 / -0.320	0.881 / -0.569	1.875 / -1.602
Diffraktometer	D8-QUEST	X8-APEX II	D8-QUEST

Verbindung	138
CCDC-Nummer	1047312
Empirische Formel	C ₂₁ H ₂₉ Si ₂ Th
M [g·mol ⁻¹]	569.66
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	8.9278(4)
<i>b</i> [Å]	19.4708(8)
<i>c</i> [Å]	23.2141(10)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	90.00
Volumen [Å ³]	4035.3(3)
Z	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.875
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.510
<i>F</i> (000)	2184
Beugungsbereich	1.75 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	35087
Unabhängige Reflexe	4118
Min./Max. Transmission	0.5073/0.7455
Daten / Parameter / Einschränkungen	4118 / 221 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.031
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0187, wR ² = 0.0344
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0289, wR ² = 0.0370
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.761 / -0.677
Diffraktometer	D8-QUEST

H Literaturverzeichnis

- [1] Kealy, T. J.; Pauson, P. L.; *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [2] Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F.; *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [3] Kaplan, L.; Kester, W. L.; Katz, J. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5531.
- [4] Eiland, P. F.; Pepinsky, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4971.
- [5] Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [6] Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458.
- [7] Fischer, E. O.; Pfab, W.; *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377.
- [8] Fischer, E. O.; Ruch, E.; *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 676.
- [9] Jaffé, H. H.; *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 156.
- [10] Moffitt, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3386.
- [11] Dunitz, J. D.; Orgel, L. E.; *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 954.
- [12] Bohn, R. K.; Haaland, A.; *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 470.
- [13] Dehn, J. T.; Mulay, L. N.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 3095.
- [14] Dehn, J. T.; Mulay, L. N.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 3103.
- [15] Lauher, J. W.; Hoffmann, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [16] Green, J. C.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263.
- [17] Carter, S.; Murrell, J. N.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 399.
- [18] Summers, L.; Uloth, R. H.; Holmes, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3604.
- [19] Green, M. L. H.; McCleverty, J. A.; Pratt, L.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc.* **1961**, 4854.
- [20] Dave, L. D.; Evans, D. F.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc.* **1959**, 3684.
- [21] Scibelli, J. V.; Curtis, M. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 924.
- [22] Guggenberger, L. J.; *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 294.
- [23] Bünder, W.; Weiss, E.; *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33b, 1235.
- [24] Rosenblum, M.; Brawn, N.; Papenmeier, J.; Applebaum, M.; *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 173.
- [25] Lindsay, J. K.; Hauser, C. R.; *J. Organic Chem.* **1957**, 22, 355.
- [26] Fish, R. W.; Rosenblum, M.; *J. Organic Chem.* **1965**, 30, 1253.
- [27] Petrov, A. R.; Jess, K.; Freytag, M.; Jones, P. G.; Tamm, M.; *Organometallics* **2013**, 32, 5946.
- [28] Rausch, M. D.; Ciappenelli, D. J.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 127.
- [29] Sanders, R.; Mueller-Westerhoff, U. T.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 219.
- [30] Guillaneux, D.; Kagan, H. B.; *J. Organic Chem.* **1995**, 60, 2502.
- [31] Herbert, D. E.; Mayer, U. F. J.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5060.
- [32] Masson, G.; Beyer, P.; Cyr, P. W.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Macromolecules* **2006**, 39, 3720.
- [33] Sedova, N. N.; Moiseev, S. K.; Sazonova, V. A.; *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, C53.
- [34] Roling, P. V.; Rausch, M. D.; *J. Organic Chem.* **1974**, 39, 1420.
- [35] Osborne, A. G.; Whiteley, R. H.; *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C27.
- [36] K. L. Rinehart, Jr.; Frerichs, A. K.; Kittle, P. A.; Westman, L. F.; Gustafson, D. H.; Pruett, R. L.; McMahon, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4111.
- [37] Bishop, J. J.; Davison, A.; Katcher, M. L.; Lichtenberg, D. W.; Merrill, R. E.; Smart, J. C.; *J. Organomet. Chem.* **1971**, 241.
- [38] Herberhold, M.; Steffl, U.; Milius, W.; Wrackmeyer, B.; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1803.
- [39] Broussier, R.; Darold, A.; Gautheron, B.; Dromzee, Y.; Jeannin, Y.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1817.
- [40] Whittell, G. R.; Partridge, B. M.; Presly, O. C.; Adams, C. J.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4354.
- [41] Bucaille, A.; Borgne, T. Le; Ephritikhine, M.; Daran, J.-C.; *Organometallics* **2000**, 19, 4912.
- [42] Berenbaum, A.; Braunschweig, H.; Dirk, R.; Englert, U.; Green, J. C.; Jaekle, F.; Lough, A. J.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5765.
- [43] Schachner, J. A.; Lund, C. L.; Quail, J. W.; Mueller, J.; *Organometallics* **2005**, 24, 785.
- [44] Schachner, J. A.; Lund, C. L.; Quail, J. W.; Mueller, J.; *Organometallics* **2005**, 24, 4483.

- [45] Bagh, B.; Sadeh, S.; Green, J. C.; Mueller, J.; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*.
- [46] Stoeckli-Evans, H.; Osborne, A. G.; Whiteley, R. H.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91.
- [47] Foucher, D. A.; Edwards, M.; Burrow, R. A.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Organometallics* **1994**, *13*, 4959.
- [48] Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1805.
- [49] Jäkle, F.; Rulkens, R.; Zech, G.; Foucher, D. A.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117.
- [50] Withers, H. P. Jr.; Seyferth, D.; *Organometallics* **1982**, *1*, 1283.
- [51] Seyferth, D.; Withers, H. P.; *Organometallics* **1982**, *1*, 1275.
- [52] Butler, I. R.; Cullen, W. R.; Einstein, F. W. B.; Rettig, S. J.; Willis, A. J.; *Organometallics* **1983**, *2*, 128.
- [53] Pudelski, J. K.; P.Gates, D.; Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506.
- [54] Rulkens, R.; Gates, D. P.; Balaishis, D.; Pudelski, J. K.; Mcintosh, D. F.; Lough, A. J.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976.
- [55] Alt, H. G.; Milius, W.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 113.
- [56] Antinolo, A.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodriguez, A. M.; *Organometallics* **1998**, *17*, 5454.
- [57] Schaper, F.; Wrobel, O.; Schwörer, R.; Brintzinger, H.-H.; *Organometallics* **2004**, *23*, 3552.
- [58] Sinnema, P.-J.; Shapiro, P. J.; Foo, D. Min Jin; Twamley, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10996.
- [59] Conway, S. L. J.; Dijkstra, T.; Doerrer, L. H.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Stephens, A. H. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2689.
- [60] Heinekey, D. M.; Radzewich, C. E.; *Organometallics* **1999**, *18*, 3070.
- [61] Conway, S. L. J.; Doerrer, L. H.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Scottow, A.; Stephens, A. H. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 329.
- [62] Apostolidis, C.; Kanellakopulos, B.; Maier, R.; Rebizant, J.; Ziegler, M. L.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 243.
- [63] Braunschweig, H.; Hupp, F.; Kramer, T.; Mager, J.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9060.
- [64] Drewitt, M. J.; Barlow, S.; O'hare, D.; Nelson, J. M.; Nguyen, P.; Manners, I.; *Chem. Commun.* **1996**, 2153.
- [65] Fox, S.; Dunne, J. P.; Tacke, M.; Schmitz, D.; Dronskowski, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039.
- [66] Arnold, T.; Braunschweig, H.; Damme, A.; Hörl, C.; Kramer, T.; Krummenacher, I.; Mager, J.; *Organometallics* **2014**, *33*, 1659.
- [67] Bauer, F.; Braunschweig, H.; Gruss, K.; Kupfer, T.; *Organometallics* **2011**, *30*, 2869.
- [68] Bauer, F.; Braunschweig, H.; Gruß, K.; Lambert, C.; Pandey, K. K.; Radacki, K.; Reitzenstein, D.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5230.
- [69] Bauer, F.; Braunschweig, H.; Schwab, K.; *Organometallics* **2010**, *29*, 934.
- [70] Herberhold, M.; Steffl, U.; Milius, W.; Wrackmeyer, B.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1027.
- [71] Braunschweig, H.; Gross, M.; Radacki, K.; Rothgaengel, C.; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9979.
- [72] Brandt, P. F.; Rauchfuss, T. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926.
- [73] Arnold, T.; Braunschweig, H.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Radacki, K.; Sen, S. S.; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9114.
- [74] Arnold, T.; Braunschweig, H.; Hupp, F.; Radacki, K.; Sen, S. S.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5027.
- [75] Braunschweig, H.; Brenner, P.; Gross, M.; Radacki, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11343.
- [76] Arnold, T.; Braunschweig, H.; Gross, M.; Kaupp, M.; Müller, R.; Radacki, K.; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014.
- [77] Braunschweig, H.; Dirk, R.; Müller, M.; Nguyen, P.; Resendes, R.; Gates, D. P.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2338.
- [78] Jeong, N. S.; Chan, W. Y.; Lough, A. J.; Haddow, M. F.; Manners, I.; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1253.
- [79] Berenbaum, A.; Jäkle, F.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Organometallics* **2002**, *21*, 2359.
- [80] Ni, Y.; Rulkens, R.; Pudelski, J. K.; Manners, I.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [81] Reddy, N. P.; Yamashita, H.; Tanaka, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2263.

- [82] Bellas, V.; Rehahn, M.; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082.
- [83] Gómez-Elipse, P.; Macdonald, P. M.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 762.
- [84] Sheridan, J. B.; Temple, K.; Lough, A. J.; Manners, I.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 711.
- [85] Temple, K.; Jäkle, F.; Sheridan, J. B.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355.
- [86] Pudelski, J. K.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265.
- [87] Pudelski, J. K.; Foucher, D. A.; Honeyman, C. H.; Macdonald, P. M.; Manners, I.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894.
- [88] Jäkle, F.; Rulkens, R.; Zech, G.; Massey, J. A.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231.
- [89] Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
- [90] Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I.; Lovelace, S. R.; Grant, C.; Geiger, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683.
- [91] Peckham, T. J.; Massey, J. A.; Edwards, M.; Manners, I.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 2396.
- [92] Resendes, R.; Massey, J. A.; Dorn, H.; Winnik, M. A.; Manners, I.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 8.
- [93] Gilroy, J. B.; Patra, S. K.; Mitchels, J. M.; Winnik, M. A.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5851.
- [94] Mizuta, T.; Onishi, M.; Miyoshi, K.; *Organometallics* **2000**, *19*, 5005.
- [95] Mizuta, T.; Imamura, Y.; Miyoshi, K.; *Organometallics* **2005**, *24*, 990.
- [96] Mizuta, T.; Imamura, Y.; Miyoshi, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068.
- [97] Tanabe, M.; Bourke, S. C.; Herbert, D. E.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886.
- [98] Tanabe, M.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434.
- [99] Tanabe, M.; Vandermeulen, G. W. M.; Chan, W. Y.; Cyr, P. W.; Vanderark, L.; Rider, D. A.; Manners, I.; *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 467.
- [100] Resendes, R.; Nguyen, P.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Chem. Commun.* **1998**, 1001.
- [101] Baumgartner, T.; Jäkle, F.; Rulkens, R.; Zech, G.; Lough, A. J.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [102] Hatanaka, Y.; Okada, S.; Minami, T.; Goto, M.; Shimada, K.; *Organometallics* **2005**, *24*, 1053.
- [103] Rasburn, J.; Petersen, R.; Jahr, T.; Rulkens, R.; Manners, I.; Vancso, G. J.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 871.
- [104] Rasburn, J.; Foucher, D. A.; Reynolds, W. F.; Manners, I.; Vancso, G. J.; *Chem. Commun.* **1998**, 843.
- [105] Fossum, E.; Matyjaszewski, K.; Rulkens, R.; Manners, I.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 401.
- [106] Rulkens, R.; Resendes, R.; Verma, A.; Manners, I.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 8165.
- [107] Sheridan, J. B.; Elipse, P. G.; Manners, I.; *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 319.
- [109] Temple, K.; Dziadek, S.; Manners, I.; *Organometallics* **2002**, *21*, 4377.
- [110] Rulkens, R.; Ni, Y.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121.
- [111] Ni, Y.; Rulkens, R.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [112] Gohy, J.-F.; Lohmeijer, B. G. G.; Alexeev, A.; X.-S. Wang; Manners, I.; Winnik, M. A.; Schubert, U. S.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4315.
- [113] Wang, X.-S.; Winnik, M. A.; Manners, I.; *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 403.
- [114] Maclachlan, M. J.; Ginzburg, M.; Coombs, N.; Coyle, T. W.; Raju, N. P.; Greedan, J. E.; Ozin, G. A.; Manners, I.; *Science* **2000**, *287*, 1460.
- [115] Chen, Z.; Foster, M. D.; Zhou, W.; Fong, H.; Reneker, D. H.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 6156.
- [116] O'Brien, S.; Tudor, J.; Barlow, S.; Drewitt, M. J.; Heyes, S. J.; O'hare, D.; *Chem. Commun.* **1997**, 641.
- [117] O'Brien, S.; Keates, J. M.; Barlow, S.; Drewitt, M. J.; Payne, B. R.; O'Hare, D.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4088.
- [118] Maclachlan, M. J.; Aroca, P.; Coombs, N.; Manners, I.; Ozin, G. A.; *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 144.
- [119] Maclachlan, M. J.; Ginzburg, M.; Coombs, N.; Raju, N. P.; Greedan, J. E.; Ozin, G. A.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3878.
- [120] Ferreira, P.; Goncalves, I. S.; Mosselmans, F.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Thursfield, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 97.

- [121] Ginzburg-Margau, M.; Fournier-Bidoz, S.; Coombs, N.; Ozin, G. A.; Manners, I.; *Chem. Commun.* **2002**, 3022.
- [122] Galloro, J.; Ginzburg, M.; Miguez, H.; Yang, S. M.; Coombs, N.; Safa-Sefat, A.; Greedan, J. E.; Manners, I.; Ozin, G. A.; *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 382.
- [123] Miller, C. J.; O'Hare, D.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5070.
- [124] Yim, H.; Foster, M. D.; Balaishis, D.; Manners, I.; *Langmuir* **1998**, *14*, 3921.
- [125] Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Manners, I.; Vancso, G. J.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 795.
- [126] Foucher, D. A.; Ziembinski, R.; Petersen, R.; Pudelski, J. K.; Edwards, M.; Ni, Y.; Massey, J. A.; Jaeger, C. R.; Vancso, G. J.; Manners, I.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 3992.
- [127] Tang, H.; Liu, Y.; Chen, X.; Qin, J.; Inokuchi, M.; Kinoshita, M.; Jin, X.; Wang, Z.; Xu, B.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 9785.
- [128] Foucher, D. A.; Ziembinski, R.; Tang, B.-Z.; Macdonald, P. M.; Massey, J. A.; Jaeger, C. R.; Vancso, G. J.; Manners, I.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878.
- [129] Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2141.
- [130] Shi, W.; Cui, S.; Wang, C.; Wang, L.; Zhang, X.; Wang, X.; Wang, L.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 1839.
- [131] Zou, S.; Hempenius, M. A.; Schönherr, H.; Vancso, G. J.; *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 103.
- [132] Zou, S.; Korczagin, I.; Hempenius, M. A.; Schönherr, H.; Vancso, G. J.; *Polymer* **2006**, *47*, 2483.
- [133] Smith, C. W.; Tan, K. H.; Evans, K. E.; Resendes, R.; Bartole-Scott, A.; Manners, I.; *J. Polym. Sci. B* **2005**, *43*, 2280.
- [134] Paquet, C.; Cyr, P. W.; Kumacheva, E.; Manners, I.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5205.
- [135] Paquet, C.; Cyr, P. W.; Kumacheva, E.; Manners, I.; *Chem. Commun.* **2004**, 234.
- [136] Espada, L. I.; Shadaram, M.; Robillard, J.; Pannell, K. H.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2000**, *10*, 169.
- [137] Cyr, P. W.; Tzolov, M.; Hines, M. A.; Manners, I.; Sargent, E. H.; Scholes, G. D.; *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2213.
- [138] Yang, J.; Cyr, P. W.; Wang, Y.; Soong, R.; Macdonald, P. M.; Chen, L.; Manners, I.; Winnik, M. A.; *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 262.
- [139] Arsenault, A. C.; Halfyard, J.; Wang, Z.; Kitaev, V.; Ozin, G. A.; Manners, I.; *Langmuir* **2005**, *21*, 499.
- [140] Fleischhaker, F.; Arsenault, A. C.; Wang, Z.; Kitaev, V.; Peiris, F. C.; Freymann, G. V.; Manners, I.; Zentel, R.; Ozin, G. A.; *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2455.
- [141] Foucher, D. A.; Honeyman, C. H.; Nelson, J. M.; Tang, B. Z.; Manners, I.; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1709.
- [142] Nguyen, M. T.; Diaz, A. F.; Dementeev, V. V.; Pannell, K. H.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 952.
- [143] Wang, X.-J.; Wang, L.; Wang, J.-J.; *J. Polym. Sci. B* **2004**, *42*, 2245.
- [144] Wang, X.; Wang, L.; Wang, J.; Chen, T.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5627.
- [145] Chen, T.; Wang, L.; Jiang, G.; Wang, J.; Dong, X.; Wang, X.; Zhou, J.; Wang, C.; Wang, W.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4624.
- [146] Peter, M.; Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; Os, M. V.; Knoll, W.; Beulen, M. W. J.; Reinhoudt, D. N.; *Chem. Commun.* **1999**, 359.
- [147] Peter, M.; Hempenius, M. A.; Kooij, E. S.; Jenkins, T. A.; Roser, S. J.; Knoll, W.; Vancso, G. J.; *Langmuir* **2004**, *20*, 891.
- [148] Zou, S.; Ma, Y.; Hempenius, M. A.; Schönherr, H.; Vancso, G. J.; *Langmuir* **2004**, *20*, 6278.
- [149] Peter, M.; Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; *Langmuir* **2005**, *21*, 5115.
- [150] Bakueva, L.; Sargent, E. H.; Resendes, R.; Bartole, A.; Manners, I.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2001**, *12*, 21.
- [151] Espada, L.; Pannell, K. H.; Papkov, V.; Leites, L.; Bukalov, S.; Suzdalev, I.; Tanaka, M.; Hayashi, T.; *Organometallics* **2002**, *21*, 3758.
- [152] Pannell, K. H.; Imshennik, V. I.; Maksimov, Y. V.; Il'ina, M. N.; Sharma, H. K.; Papkov, V. S.; Suzdalev, I. P.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1844.
- [153] Wang, L.; Wang, X. J.; Pan, J.; Feng, L. X.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3508.

- [154] Giannotti, M. I.; Lv, H.; Ma, Y.; Steenvoorden, M. P.; Overweg, A. R.; Roerdink, M.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2005**, *15*, 527.
- [155] Resendes, R.; Berenbaum, A.; Stojevic, G.; Jäkle, F.; Bartole, A.; Zamanian, F.; Dubois, G.; Hersom, C.; Balmain, K.; Manners, I.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 327.
- [156] Bartole-Scott, A.; Berenbaum, A.; Resendes, R.; Manners, I.; Dubois, G.; Balmain, K. G.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2005**, *15*, 485.
- [157] Cyr, P. W.; Tzolov, M.; Manners, I.; Sargent, E. H.; *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 915.
- [158] Tzolov, M.; Cyr, P. W.; Sargent, E. H.; Manners, I.; *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1990.
- [159] Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Sargent, E. H.; Manners, I.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5770.
- [160] Arsenaault, A. C.; Míguez, H.; Kitaev, V.; Ozin, G. A.; Manners, I.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 503.
- [161] Arsenaault, A. C.; Kitaev, V.; Manners, I.; Ozin, G. A.; Mihi, A.; Míguez, H.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 133.
- [162] Dück, K.; *Diplomarbeit* **2011**,
- [163] Braunschweig, H.; Kupfer, T.; *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43*, 455.
- [164] Clack, D. W.; Warren, K. D.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C55.
- [165] Pitzer, R. M.; Goddard, J. D.; Iii, H. F. Schaefer; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5681.
- [166] Amiet, R. G.; Pettit, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1059.
- [167] Rosenblum, M.; North, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1060.
- [168] Rosenblum, M.; North, B.; Wells, D.; Giering, W. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1239.
- [169] Fischer, E. O.; Kögler, H. P.; *Z. Naturforsch. B* **1958**, *13b*, 197.
- [170] Fischer, E. O.; Breitschaft, S.; *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2213.
- [171] Fritz, H. P.; Manchot, J.; *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 8.
- [172] Betz, P.; Döhring, A.; Emrich, R.; Goddard, R.; Jolly, P. W.; Krüger, C.; Romao, C. C.; Schönfelder, K. U.; Tsay, Y.-H.; *Polyhedron* **1993**, *12*, 2651.
- [173] Angermund, K.; Betz, P.; Döhring, A.; Jolly, P. W.; Krüger, C.; Schönfelder, K. U.; *Polyhedron* **1993**, *12*, 2663.
- [174] Döhring, A.; Emrich, R.; Goddard, R.; Jolly, P. W.; Krüger, C.; *Polyhedron* **1993**, *12*, 2671.
- [175] Braunschweig, H.; Breher, F.; Capper, S.; Dueck, K.; Fuß, M.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Krummenacher, I.; Kupfer, T.; Nied, D.; Radacki, K.; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 270.
- [176] Fischer, E. O.; Kohl, F. J.; *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 98; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 134.
- [177] Nesmeyanov, A. N.; Vol'Kenau, N. A.; Shilovtseva, L. S.; Petrakova, V. A.; *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 329.
- [178] Morrison, W. H.; Ho, E. Y.; Hendrickson, D. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3603.
- [179] Moreno, A.; Pregosin, P. S.; Veiros, L. F.; Albinati, A.; Rizzato, S.; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5617.
- [180] Bridgeman, A. J.; Empson, C. J.; *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2252.
- [181] Clack, D. W.; Warren, K. D.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 421.
- [182] Fritz, H. P.; Manchot, J.; *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 8.
- [183] Denning, R. G.; Wentworth, R. A. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4619.
- [184] Evans, S.; Green, J. C.; Jackson, S. E.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1972**, *68*, 249.
- [185] Clack, D. W.; Warren, K. D.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 83.
- [186] Clack, D. W.; Warren, K. D.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, C60.
- [187] Böhm, M. C.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 7044.
- [188] Böhm, M. C.; *J. Phys. B* **1984**, *17*, 3103.
- [189] Ketkov, S. Y.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 225.
- [190] Herberhold, M.; Hofmann, T.; Milk, W.; Wrackmeyer, B.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 175.
- [191] Wrackmeyer, B.; Hofmann, T.; Herberhold, M.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 255.
- [192] Herberhold, M.; Hofmann, T.; Weinberger, S.; Wrackmeyer, B.; *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52b*, 1037.
- [193] Bühl, M.; *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 336.
- [194] Braunschweig, H.; Kupfer, T.; Radacki, K.; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630.
- [195] Braunschweig, H.; Friedrich, M.; Kupfer, T.; Radacki, K.; *Chem. Commun.* **2011**, 3998.
- [196] Fuß, M.; *Dissertation* **2011**,

- [197] Fischer, A. B.; Kinney, J. B.; Staley, R. H.; Wrighton, M. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 501.
- [198] Herberhold, M.; Dörfler, U.; Wrackmeyer, B.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117.
- [199] Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G.; *Platinum Metals Rev.* **1997**, *41*, 66.
- [200] Braunschweig, H.; Fuß, M.; Mohapatra, S. K.; Kraft, K.; Kupfer, T.; Lang, M.; Radacki, K.; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M.; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11732.
- [201] Kuate, A. C. Tagne; Daniliuc, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1727.
- [202] Fischer, E. O.; Hafner, W.; *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 665.
- [203] Osborne, J. H.; Trogler, W. C.; Morand, P. D.; Francis, C. G.; *Organometallics* **1987**, *6*, 94.
- [204] Hein, F.; Zeiss, H.; Tsutsui, M.; *Organometallics* **2002**, *21*, 1520.
- [205] Fischer, E. O.; Kögler, H. P.; *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 250.
- [206] Fischer, E. O.; Stahl, H.-O.; *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1805.
- [207] Elschenbroich, C.; *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 157.
- [208] Braunschweig, H.; Kaupp, M.; Adams, C. J.; Kupfer, T.; Radacki, K.; Schinzel, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376.
- [209] Green, M. L. H.; Treurnicht, I.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 145.
- [210] Braunschweig, H.; Buggisch, N.; Englert, U.; Homberger, M.; Kupfer, T.; Leusser, D.; Lutz, M.; Radacki, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4840.
- [211] Elschenbroich, C.; Hurley, J.; Metz, B.; Massa, W.; Baum, G.; *Organometallics* **1990**, *9*, 889.
- [212] Braunschweig, H.; Homberger, M.; Hu, C.; Zheng, X.; Gullo, E.; Clentsmith, G.; Lutz, M.; *Organometallics* **2004**, *23*, 1968.
- [213] Braunschweig, H.; Adams, C. J.; Kupfer, T.; Manners, I.; Richardson, R. M.; Whittell, G. R.; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3826.
- [214] Lund, C. L.; Schachner, J. A.; Quail, J. W.; Müller, J.; *Organometallics* **2006**, *25*, 5817.
- [215] Hultzsch, K. C.; Nelson, J. M.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Organometallics* **1995**, *14*, 5496.
- [216] Elschenbroich, C.; Schmidt, E.; Gondrum, R.; Metz, B.; Burghaus, O.; Massa, W.; Wocadlo, S.; *Organometallics* **1997**, *16*, 4589.
- [217] Braunschweig, H.; Kupfer, T.; *Organometallics* **2007**, *26*, 4634.
- [218] Lund, C. L.; Schachner, J. A.; Quail, J. W.; Müller, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9313.
- [219] Braunschweig, H.; Kupfer, T.; Lutz, M.; Radacki, K.; Seeler, F.; Sigritz, R.; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048.
- [220] Cloke, F. G. N.; Green, M. L. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1938.
- [221] Benfield, F. W. S.; Green, M. L. H.; Ogden, J. S.; Young, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 866.
- [222] Hawker, P. N.; Timms, P. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1123.
- [223] Bönnemann, H.; Korall, B.; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1490.
- [224] Bandy, J. A.; Berry, A.; Green, M. L. H.; Perutz, R. N.; Prout, K.; Verpeaux, J.-N.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 729.
- [225] Jaeger, T. D.; Heijnsbergen, D. Van; Klippenstein, S. J.; Helden, G. Von; Meijer, G.; Duncan, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981.
- [226] Miyajima, K.; Yabushita, S.; Knickelbein, M. B.; Nakajima, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8473.
- [227] Sohnlein, B. R.; Lei, Y.; Yang, D.-S.; *J. Chem. Phys.* **2007**, 114302.
- [228] Wu, M.; Zeng, X. C.; *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 053121.
- [229] Yang, Z.; Zhang, B.; Liu, X.; Li, X.; Y. Yang, C.; Xionge, S.; Xu, B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1902.
- [230] Akhmedov, V. M.; Anthony, M. T.; Green, M. L. H.; Young, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 777.
- [231] Tullock, C. W.; Tebbe, F. N.; Mulhaupt, R.; Ovenall, D. W.; Setterquist, R. A.; Ittel, S. D.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1989**, *27*, 3063.
- [232] Kvashina, E. F.; Petrova, G. N.; Belov, G. P.; Roshchupkina, O. S.; Efimov, O. N.; *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 817.
- [233] Kvashina, E. F.; Dzhabieva, Z. M.; Efimov, O. N.; Kaplunov, M. G.; *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1669.

- [234] Ledon, H.; Tkatchenko, I.; Young, D.; *Tetrahedron Lett.* **1979**, *2*, 173.
- [235] Tairova, G. G.; Kvashina, E. F.; Krasochka, O. N.; Kichigina, G. A.; Shvetsov, Y. A.; Lisetskii, E. M.; Atovmyan, L. O.; Borod'ko, Y. G.; *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 603.
- [236] Krasochka, O. N.; Shestakov, A. F.; Tairova, G. G.; Shvetsov, Y. A.; Kvashina, E. F.; Ponomarev, V. I.; Atovmyan, L. O.; Borod'ko, Y. G.; *Khim. Fiz.* **1983**, *11*, 1459.
- [237] Tairova, G. G.; Krasochka, O. N.; Ponomaryov, V. I.; Kvashina, E. F.; Shvetsov, Y. A.; Lisetsky, E. M.; Kiryukhin, D. P.; Atovmyan, L. O.; Borod'ko, Y. G.; *Transit. Metal Chem.* **1982**, *7*, 189.
- [238] Blackburn, D. W.; Britton, D.; Ellis, J. E.; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1495.
- [239] Arduengo, A. J.; Dias, H. V. Rasika; Harlow, R. L.; Kline, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [240] Kuhn, N.; Kratz, T.; Bläser, D.; Boese, R.; *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *238*, 179.
- [241] Tamm, M.; *Chem. Commun.* **2008**, 3089.
- [242] Baker, R. J.; Bannenberg, T.; Kunst, A.; Randoll, S.; Tamm, M.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4797.
- [243] Büschel, S.; Bannenberg, T.; Hrib, C. G.; Glöckner, A.; Jones, P. G.; Tamm, M.; *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1244.
- [244] Elschenbroich, C.; Koch, J.; *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 139.
- [245] Osborne, A. G.; Whiteley, R. H.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [246] Tamm, M.; Kunst, A.; Bannenberg, T.; Randoll, S.; Jones, P. G.; *Organometallics* **2007**, *26*, 417.
- [247] Tamm, M.; Kunst, A.; Bannenberg, T.; Herdtweck, E.; Sirsch, P.; C. J. Elsevier; Ernsting, J. M.; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530.
- [249] Robbins, J. K.; Edelstein, N. M.; Cooper, S. R.; Smart, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3853.
- [250] Green, J. C.; Kaltsoyannis, N.; Sze, K. H.; MacDonald, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1994.
- [251] Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Ketkov, S. Y.; *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 130.
- [253] Fischer, E. O.; Breitschaft, S.; *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2905.
- [254] Oven, H.-O. Van; Groenenboom, C. J.; Meijer, H. J. De Liefde; *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 379.
- [255] Braunschweig, H.; Lutz, M.; Radacki, K.; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647.
- [256] Bartole-Scott, A.; Braunschweig, H.; Kupfer, T.; Lutz, M.; Manners, I.; Nguyen, T.-L.; Radacki, K.; Seeler, F.; *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266.
- [257] Evans, S.; Green, J. C.; Jackson, S. E.; Higginson, B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 304.
- [258] Benn, R.; Blank, N. E.; Haenel, M. W.; Klein, J.; Koray, A. R.; Weidenhammer, K.; Ziegler, M. L.; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 45; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 44.
- [259] Shapiro, P. J.; Sinnema, P.-J.; Perrotin, P.; Budzelaar, P. H. M.; Weihe, H.; Twamley, B.; Zehnder, R. A.; Nairn, J. J.; *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6212.
- [260] Jeffery, J.; Mawby, R. J.; Hursthouse, M. B.; Walker, N. P. C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1411.
- [261] Mayer, U. F. J.; Gilroy, J. B.; O'hare, D.; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10382.
- [262] Mayer, U. F. J.; Charmant, J. P. H.; Rae, J.; Manners, I.; *Organometallics* **2008**, *27*, 1524.
- [263] Baljak, S.; Russell, A. D.; Binding, S. C.; Haddow, M. F.; D. O'Hare; Manners, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5864.
- [264] Elschenbroich, C.; Stohler, F.; *Chimia* **1974**, *28*, 730.
- [265] Elschenbroich, C.; Schmidt, E.; Metz, B.; Harms, K.; *Organometallics* **1995**, *14*, 4043.
- [266] King, R. B.; Stone, F. G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5263.
- [267] Elschenbroich, C.; Paganelli, F.; Nowotny, M.; Neumüller, B.; Burghaus, O.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599.
- [268] Braunschweig, H.; Lutz, M.; Radacki, K.; Schaumlöffel, A.; Seeler, F.; Unkelbach, C.; *Organometallics* **2006**, *25*, 4433.
- [269] Adams, C. J.; Braunschweig, H.; Fuß, M.; Kraft, K.; Kupfer, T.; Manners, I.; Radacki, K.; Whittell, G. R.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10379.

- [270] Elschenbroich, C.; Lu, F.; Harms, K.; Burghaus, O.; *Polyhedron* **2014**, 79, 300.
- [271] Müller, J.; Mertschenk, B.; *J. Organomet. Chem.* **1972**, 34, 165.
- [272] Müller, J.; Goll, W.; *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 257.
- [273] Elschenbroich, C.; A. Bretschneider-Hurley; Hurley, J.; Massa, W.; Wocadlo, S.; Pebler, J.; *norg. Chem.* **1993**, 32, 5421.
- [274] Elschenbroich, C.; Bretschneider-Hurley, A.; Hurley, J.; Behrendt, A.; Massa, W.; Wocadlo, S.; Reijerse, E.; *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 743.
- [275] Elschenbroich, C.; Lu, F.; Burghaus, O.; Pietzonka, C.; Harms, K.; *Chem. Commun.* **2007**, 3201.
- [276] Elschenbroich, C.; Lu, F.; Nowotny, M.; Burghaus, O.; Pietzonka, C.; Harms, K.; *Organometallics* **2007**, 26, 4025.
- [277] Tamm, M.; Kunst, A.; Herdtweck, E.; *Chem. Commun.* **2005**, 1729.
- [278] Karstedt, B.; *United States Patent and Trademark Office* **1973**, US3775452 (A).
- [279] Fetters, L. J.; Hadjichristidis, N.; Lindner, J. S.; Mays, J. W.; *J. Chem. Phys. Ref. Data* **1994**, 23, 619.
- [280] Schultz, S. C.; Solomon, A. K.; *J. Gen. Physiol.* **1961**, 44, 1189.
- [281] Stoll, S.; Schweiger, A.; *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.
- [282] Elschenbroich, C.; Plackmeyer, J.; Nowotny, M.; Behrendt, A.; Harms, K.; Pebler, J.; Burghaus, O.; *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7427.
- [283] Elschenbroich, C.; Bilger, E.; Metz, B.; *Organometallics* **1991**, 10, 2823.
- [284] Andrews, M. P.; Mattar, S. M.; Ozin, G. A.; *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1037.
- [285] Gulick, W. M.; Geskei, D. H.; *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1320.
- [286] Green, J. C.; Ketkov, S. Y.; *Organometallics* **1996**, 10, 4747.
- [287] Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Hitchcock, P. B.; Joseph, S. C. P.; Mountford, P.; Kaltsoyannis, N.; Mccamley, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2867.
- [288] Rogers, D. M.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S.; *Organometallics* **1991**, 10, 2419.
- [289] Breil, H.; Wilke, G.; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 898.
- [290] Dietrich, H.; Dierks, H.; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 899.
- [291] Oven, H. O. Van; Meijer, H. J. De Liefde; *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 373.
- [292] Jamerson, J. D.; Masino, A. P.; Takats, J.; *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, C33.
- [293] Westerhof, A.; Meijer, H. J. De Liefde; *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 319.
- [294] Jiang, S.-D.; Liu, S.-S.; Zhou, L.-N.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S.; *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3079.
- [295] Baldoví, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11323.
- [296] Su, M.-D.; Chu, S.-Y.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 298, 107.
- [297] Wang, H.; Chen, X.; Xie, Y.; King, R. B.; Iii, H. F. Schaefer; *Organometallics* **2010**, 29, 1934.
- [298] Clack, D. W.; Warren, K. D.; *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 24, 35.
- [299] Kroon, P. A.; Helmholdt, R. B.; *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 451.
- [300] Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Hitchcock, P. B.; Joseph, S. C. P.; Mountford, P.; Kaltsoyannis, N.; Mccamley, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2867.
- [301] Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Ketkov, S. Y.; *Russ. Chem. Bull.* **2001**, 50, 130.
- [302] Páez-Hernández, D.; Arratia-Pérez, R.; *Polyhedron* **2012**, 36, 69.
- [303] Samuel, E.; Guery, D.; Vedel, J.; *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, C43.
- [304] Gausing, W.; Wilke, G.; *Angew. Chem.* **1978**, 90, 380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 371.
- [305] Burton, N. C.; Cloke, F. G. N.; Joseph, S. C. P.; Karamallakis, H.; Sameh, A. A.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 39.
- [306] Gottfriedsen, J.; Miloslavina, A.; Edelmann, F. T.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3583.
- [307] Gasteiger, J.; Gream, G. E.; Huisgen, R.; Konz, W. E.; Schnegg, U.; *Chem. Ber.* **1971**, 104, 412.
- [308] Echegoyen, L.; Maldonado, R.; Nieves, J.; Alegria, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7692.
- [309] Braunschweig, H.; Fuß, M.; Kupfer, T.; Radacki, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5780.
- [310] Knol, J.; Westerhof, A.; Oven, H. O. Van; Meijer, H. J. De Liefde; *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 257.
- [311] Skinner, H. A.; Smith, N. B.; *J. Chem. Soc.* **1954**, 2324.
- [312] Baldwin, J. C.; Lappert, H. F.; Pedley, J. B.; Riley, P. N. K.; Sedgwick, R. D.; *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1965**, 1, 57.

- [313] Herberich, G. E.; Fischer, A.; *Organometallics* **1996**, *15*, 58.
- [314] Gurskii, M. E.; Gridnev, I. D.; Buevich, A. V.; Potapova, T. V.; Mstislavsky, V. I.; Krasavin, A. O.; Bubnov, Y. N.; *Mendeleev Commun.* **1994**, *4*, 221.
- [315] Booiij, M.; Kiers, N. H.; Heeres, H. J.; Teuben, J. H.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79.
- [316] Kerridge, A.; Coates, R.; Kaltsoyannis, N.; *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2896.
- [317] Ferraro, F.; Barboza, C. A.; Arratia-Pérez, R.; *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4170.
- [318] Markes, F.; Hodgson, K.; Streitwieser, A.; *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C68.
- [319] Kilimann, U.; Schäfer, M.; Herbst-Irmer, R.; Edelmann, F. T.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C15.
- [320] Molander, G. A.; Romero, J. A. C.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161.
- [321] Walter, M. D.; Wolmershäuser, G.; Sitzmann, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17494.
- [322] Evans, W. J.; Johnston, M. A.; Greci, M. A.; Ziller, J. W.; *Organometallics* **1999**, *18*, 1460.
- [323] Manastyrski, S.; Maginn, R. E.; Dubeck, M.; Day, C. S.; Vollmer, S. H.; Day, V. W.; Ernst, R. D.; Jamerson, J. D.; Masino, A. P.; Takats, J.; *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* **1997**, *6*, 76.
- [324] Manastyrskij, S.; Maginn, R. E.; Dubeck, M.; *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 904.
- [325] Mares, F.; Hodgson, K. O.; Streitwieser, A.; *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, C24.
- [326] Hong, S.; Marks, T. J.; *Accounts Chem. Res.* **2004**, *37*, 673.
- [327] Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A.; *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [328] Adam, M.; Li, X.-F.; Oroschin, W.; Fischer, R. D.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, C19.
- [329] Watson, P. L.; Whitney, J. F.; Harlow, R. L.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3271.
- [330] Fischer, E. O.; Hristidu, Y.; *Z. Naturforsch. B* **1962**, *17b*, 275.
- [331] Streitwieser, A.; Müller-Westerhoff, U.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364.
- [332] Zalkin, A.; Raymond, K. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, *91*, 5667.
- [333] Seyferth, D.; *Organometallics* **2004**, *23*, 3562.
- [334] Li, J.; Bursten, B. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11456.
- [335] Pepper, M.; Bursten, B. E.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 719.
- [336] Avdeef, A.; Raymond, K. N.; Hodgson, K. O.; Zalkin, A.; *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1083.
- [337] Goffart, J.; Fuger, J.; Gilbert, B.; Kanellakopulos, B.; Duyckaerts, G.; *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1972**, *8*, 403.
- [338] Starks, D. F.; Streitwieser, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3423.
- [339] Karraker, D. G.; *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1105.
- [340] Starks, D. F.; Parsons, T. C.; Streitwieser, A.; Edelstein, N.; *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1307.
- [341] Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; *Organometallics* **2008**, *27*, 1664.
- [342] Eisenberg, D. C.; Streitwieser, A.; Kot, W. K.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 10.
- [343] Butcher, J. A.; Pagni, R. M.; Chambers, J. Q.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 223.
- [344] Hervé, A.; Garin, N.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Berthet, J.-C.; *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6304.
- [345] Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Garin, N.; Dognon, J.-P.; Cantat, T.; Ephritikhine, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10003.
- [346] Hervé, A.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Berthet, J.-C.; *Organometallics* **2014**, *33*, 2088.
- [347] Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; *Comptes Rendus Chimie* **2014**, *17*, 526.
- [348] Streitwieser, A.; Barros, M. T.; Wang, H.-K.; Boussie, T. R.; *Organometallics* **1993**, *12*, 5023.
- [349] J. A. Butcher; J. Q. Chambers; R. M. Pagni; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1012.
- [350] Soulié, E.; Folcher, G.; Kanellakopulos, B.; *Canad. J. Chem.* **1980**, *58*, 2377.
- [351] Morris, D. E.; Re, R. E. Da; Jantunen, K. C.; Castro-Rodriguez, I.; Kiplinger, J. L.; *Organometallics* **2004**, *23*, 5142.
- [352] Streitwieser, A.; Müller-Westerhoff, U.; Sonnichsen, G.; Mares, F.; Morrell, D. G.; Hodgson, K. O.; Harmon, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8644.
- [353] Levanda, C.; Streitwieser, A.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 656.
- [354] Kerridge, A.; *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16428.
- [355] Minasian, S. G.; Keith, J. M.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Clark, D. L.; Kozimor, S. A.; Martin, R. L.; Shuh, D. K.; Tyliszczaka; *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 351.

- [356] Noviandri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713.
- [357] Haberditzel, W.; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 288.
- [358] Bain, G. A.; Berry, J. F.; *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [359] *Simulation der experimentellen magnetischen Daten wurde mit dem julX Programm (E. Bill: Max-Planck Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim/Ruhr, Deutschland)*
- [360] Kahn, O.; *Molecular Magnetism* **1993**, Mülheim/Ruhr, Germany.
- [361] Englich, U.; Hermann, U.; Prass, I.; Schollmeier, T.; Ruhlandt-Senge, K.; Uhlig, F.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 271.
- [362] Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S.; Parshall, G. W.; Peet, W. G.; *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 110.
- [363] Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S.; Parshall, G. W.; Peet, W. G.; Binger, P.; Brinkmann, A.; Wedemann, P.; *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 107.
- [364] Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W.; *Organometallics* **2003**, *22*, 877.
- [365] Einholz, W.; Gollinger, W.; Haubold, W.; *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 25.
- [366] Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J.; *Organometallics* **2002**, *21*, 5978.
- [367] Cantat, T.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 919.
- [368] Kollan, Carsten; *Interne Versuchsvorschrift*
- [369] Brown, C. A.; Krishnamurthy, S.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 111.
- [370] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; *Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2009**.
- [371] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [372] Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [373] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [374] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [375] Ahlrichs, R.; Bar, M.; Haser, M.; Horn, H.; Kolmel, C.; *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [376] Turbomole, V6.5; *a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007*, **2013**.
- [377] Perdew, J. P.; *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [378] Weigand, F.; Ahlrichs, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [379] Weigand, F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [380] Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535.
- [381] Cao, X.; Dolg, M.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *673*, 203.
- [382] Klamt, A.; Schüürmann, G.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *5*, 799.
- [383] Sheldrick, G. M.; *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

Synthese, Untersuchung und Polymerisation neuartiger Sandwichkomplexe

selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Würzburg, 06.03.2015

Klaus Dück