

**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München**

# **Titanverbindungen mit Diolato-Chelatliganden**

Dipl.-Chem. Philipp Christian Lorenz  
aus München

2010

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 29.06.2010

Name

Dissertation eingereicht am 29.06.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Mündliche Prüfung am 9.9.2010

## Widmung

Meiner Mutter  
Meinem Vater

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Geschichte und Herstellung des Titans . . . . .	1
1.2	Titan als Werkstoff . . . . .	2
1.3	Titandioxid . . . . .	3
1.4	Anwendungen . . . . .	4
1.4.1	Lithiumtitanat-Akku . . . . .	4
1.4.2	Metallorganische Synthese . . . . .	5
1.4.3	Medizin . . . . .	6
1.5	Ziele dieser Arbeit . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>8</b>
2.1	Verbindungen des Titans mit Pinakol . . . . .	8
2.1.1	[Ti(pina)(pinaH <sub>-1</sub> )Cl <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> ) . . . . .	8
2.1.2	[Ti(pina)(pinaH <sub>-1</sub> )Cl <sub>2</sub> ]Cl·H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> ) . . . . .	12
2.1.3	[Ti(pina-κ <sup>2</sup> O,O')(pinaH <sub>-1</sub> -κ <sup>2</sup> O,O')(pinaH <sub>-1</sub> -κO)Cl]Cl ( <b>3</b> ) . . . . .	16
2.1.4	[Ti(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl ( <b>4</b> ) . . . . .	19
2.1.5	[Ti(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl·H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> ) . . . . .	23
2.1.6	[Ti(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl·2 H <sub>2</sub> O ( <b>6</b> ) . . . . .	26
2.1.7	[Ti(pina)(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> ) . . . . .	29
2.1.8	DBUH[Ti(pinaH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> (pinaH <sub>-1</sub> )] ( <b>8</b> ) . . . . .	32
2.2	[Ti(dmpdH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] als eine Verbindung von Titan mit 2,2'-Dimethylpropan-1,3-diol ( <b>9</b> ) . . . . .	36
2.3	[(μ-O)(Ti(tropH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> ] als zweikernige Verbindung von Titan mit Tropolon ( <b>10</b> ) . . . . .	39
2.4	Mehrkernige Verbindungen des Titans mit 2,2'-Biphenol . . . . .	43
2.4.1	[Ti <sub>2</sub> (μ-bpo) <sub>2</sub> (bpo) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ) . . . . .	43
2.4.2	[μ <sub>3</sub> -O-Ti <sub>3</sub> (μ-bpo) <sub>2</sub> (bpo)(bpo) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> ) . . . . .	47
2.4.3	[μ <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ,μ <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> ,μ <sub>4</sub> -O <sub>2</sub> -Ti <sub>7</sub> (bpo)(μ-bpo) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> ) . . . . .	51
2.5	[μ <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> -Ti <sub>4</sub> (μ-bcdH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> (μ-bcdH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> (bcdH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl ( <b>14</b> ) . . . . .	55

<b>3</b>	<b>Diskussion</b>	<b>59</b>
3.1	Literatur . . . . .	59
3.2	Hydrolyse . . . . .	61
3.3	Koordinative Umgebung . . . . .	62
3.4	Bindungsordnung . . . . .	64
3.5	Protonierungsmuster . . . . .	68
3.6	Wasserstoffbrückenbindungssysteme . . . . .	69
3.7	Reaktionsablauf . . . . .	70
3.8	Helicale und axiale Chiralität . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>72</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>75</b>
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik . . . . .	75
5.2	Analytische Methoden . . . . .	76
5.2.1	NMR-Untersuchungen . . . . .	76
5.2.2	Kristallstrukturbestimmungen . . . . .	76
5.3	Verwendete Reagenzien . . . . .	78
5.4	Darstellungen der Edukte . . . . .	79
5.4.1	Darstellung von <i>exo</i> -2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]-heptan . . . . .	79
5.4.2	Darstellung von ( <i>exo</i> / <i>endo</i> )-Norbornan-2,7-diol . . . . .	81
5.4.3	Darstellung von (2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i> ,6 <i>Z</i> )-2-Hydroxycyclohepta-2,4,6-trienon . . . . .	82
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen . . . . .	84
5.5.1	Darstellung von [Ti(pina)(pinaH <sub>-1</sub> )Cl <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> ) . . . . .	84
5.5.2	Darstellung von [Ti(pina)(pinaH <sub>-1</sub> )Cl <sub>2</sub> ]Cl·H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> ) . . . . .	85
5.5.3	Darstellung von [Ti(pina-κ <sup>2</sup> O,O')(pinaH <sub>-1</sub> -κ <sup>2</sup> O,O')(pinaH <sub>-1</sub> -κO)Cl]Cl ( <b>3</b> ) . . . . .	86
5.5.4	Darstellung von [Ti(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl ( <b>4</b> ) . . . . .	87
5.5.5	Darstellung von [Ti(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl·H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> ) . . . . .	88
5.5.6	Darstellung von [Ti(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl·2 H <sub>2</sub> O ( <b>6</b> ) . . . . .	89
5.5.7	Darstellung von [Ti(pina)(pinaH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> ) . . . . .	90
5.5.8	Darstellung von DBUH[Ti(pinaH <sub>-2</sub> ) <sub>2</sub> (pinaH <sub>-1</sub> )] ( <b>8</b> ) . . . . .	91
5.5.9	Darstellung von [Ti(dmpdH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ) . . . . .	92
5.5.10	Darstellung von [(μ-O)(Ti(tropH <sub>-1</sub> ) <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ) . . . . .	93
5.5.11	Darstellung von [Ti <sub>2</sub> (μ-bpo) <sub>2</sub> (bpo) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ) . . . . .	94
5.5.12	Darstellung von [μ <sub>3</sub> -O-Ti <sub>3</sub> (μ-bpo) <sub>2</sub> (bpo)(bpo) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> ) . . . . .	95

## Inhaltsverzeichnis

---

5.5.13	Darstellung von $[\mu_2\text{-O}_2, \mu_3\text{-O}_2, \mu_4\text{-O}_2\text{-Ti}_7(\text{bpo})(\mu\text{-bpo})_6\text{Cl}_2]$ ( <b>13</b> ) . . .	96
5.5.14	Darstellung von $[\mu_3\text{-O}_2\text{-Ti}_4(\mu\text{-bcdH}_{-1})_2(\mu\text{-bcdH}_{-2})_2(\text{bcdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ( <b>14</b> ) . . . . .	97
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>98</b>
6.1	Abbildungen zu den Kristallstrukturen . . . . .	98
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>122</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>1</b> . . . . .	9
2.2	Zuordnungsschema für Pinakol . . . . .	10
2.3	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>1</b> . . . . .	11
2.4	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>2</b> . . . . .	13
2.5	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>2</b> . . . . .	15
2.6	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>3</b> . . . . .	17
2.7	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>3</b> . . . . .	18
2.8	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>4</b> . . . . .	20
2.9	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>4</b> . . . . .	22
2.10	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>5</b> . . . . .	24
2.11	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>5</b> . . . . .	25
2.12	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>6</b> . . . . .	27
2.13	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>6</b> . . . . .	28
2.14	ORTEP-Darstellung der verdoppelten asymmetrischen Einheit von <b>7</b> . . . . .	30
2.15	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>7</b> . . . . .	32
2.16	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>8</b> . . . . .	33
2.17	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>8</b> . . . . .	35
2.18	ORTEP-Darstellung der verdoppelten asymmetrischen Einheit von <b>9</b> . . . . .	37
2.19	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>9</b> . . . . .	38
2.20	Zuordnungsschema für 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol . . . . .	39
2.21	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>10</b> . . . . .	40
2.22	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>10</b> . . . . .	42
2.23	Zuordnungsschema für Tropolon . . . . .	42
2.24	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>11</b> . . . . .	45
2.25	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>11</b> . . . . .	46
2.26	Zuordnungsschema für den Liganden 2,2'-Biphenol . . . . .	47
2.27	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>12</b> . . . . .	48
2.28	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>12</b> . . . . .	50
2.29	ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von <b>13</b> . . . . .	52

## Abbildungsverzeichnis

---

2.30	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>13</b> . . . . .	54
2.31	ORTEP-Darstellung der verdoppelten asymmetrischen Einheit von <b>14</b> . . . . .	56
2.32	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>14</b> . . . . .	58
2.33	Zuordnungsschema für Bicyclo[2.2.1]-heptan2,7-diol . . . . .	58
3.1	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>1</b> und <b>9</b> . . . . .	63
3.2	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>10</b> und <b>14</b> . . . . .	64
3.3	Diagramm der Ti–O-Bindungsängenverteilung von sechsfach koordinierten Titanatomen . . . . .	66
3.4	Diagramm der Ti–O-Bindungsängenverteilung von sechsfach koordinierten Titanatomen . . . . .	67
3.5	VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von <b>8</b> , <b>4</b> und <b>7</b> . . . . .	69
3.6	Helicale und axiale Chiralität. . . . .	71
6.1	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>1</b> . . . . .	99
6.2	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>2</b> . . . . .	100
6.3	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>3</b> . . . . .	101
6.4	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>4</b> . . . . .	102
6.5	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>5</b> . . . . .	103
6.6	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>6</b> . . . . .	104
6.7	MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von <b>6</b> . . . . .	105
6.8	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>7</b> . . . . .	106
6.9	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>8</b> . . . . .	107
6.10	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>9</b> . . . . .	108
6.11	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>10</b> . . . . .	109
6.12	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>11</b> . . . . .	110
6.13	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>12</b> . . . . .	111
6.14	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>13</b> . . . . .	112
6.15	ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von <b>14</b> . . . . .	113

# Tabellenverzeichnis

2.1	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>1</b> . . . . .	11
2.2	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>2</b> . . . . .	15
2.3	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>3</b> . . . . .	19
2.4	Weitere Angaben zu Abbildung 2.8 auf Seite 20 . . . . .	21
2.5	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>4</b> . . . . .	22
2.6	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>5</b> . . . . .	25
2.7	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>6</b> . . . . .	29
2.8	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>7</b> . . . . .	31
2.9	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>8</b> . . . . .	35
2.10	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>9</b> . . . . .	39
2.11	Kurzreichweitige Kontakte in <b>10</b> . . . . .	42
2.12	Weitere Angaben zu Abbildung 2.24 auf Seite 45 . . . . .	44
2.13	Weitere Angaben zu Abbildung 2.27 auf Seite 48. . . . .	50
2.14	Weitere Angaben zu Abbildung 2.29 auf Seite 52. . . . .	53
2.15	Weitere Angaben zu Abbildung 2.29 auf Seite 52. . . . .	54
2.16	Weitere Angaben zu Abbildung 2.31 auf Seite 56. . . . .	57
2.17	Wasserstoffbrückenbindungen in <b>14</b> . . . . .	57
6.1	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>1</b> und <b>2</b> . . . . .	115
6.2	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>3</b> und <b>4</b> . . . . .	116
6.3	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>5</b> und <b>6</b> . . . . .	117
6.4	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>7</b> und <b>8</b> . . . . .	118
6.5	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>9</b> und <b>10</b> . . . . .	119
6.6	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>11</b> und <b>12</b> . . . . .	120
6.7	Angaben zu der Strukturbestimmung von <b>13</b> und <b>14</b> . . . . .	121

## Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl
- 2 [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O
- 3 [Ti(pina-κ<sup>2</sup>O,O')(pinaH<sub>-1</sub>-κ<sup>2</sup>O,O')(pinaH<sub>-1</sub>-κO)Cl]Cl
- 4 [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl
- 5 [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O
- 6 [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl·2 H<sub>2</sub>O
- 7 [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O
- 8 DBUH[Ti(pinaH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(pinaH<sub>-1</sub>)]
- 9 [Ti(dmpdH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·THF
- 10 [(μ-O)(Ti(tropH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>]
- 11 [Ti<sub>2</sub>(μ-bpo)<sub>2</sub>(bpo)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]
- 12 [μ<sub>3</sub>O-Ti<sub>3</sub>(μ-bpo)<sub>2</sub>(bpo)(bpo)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]
- 13 [μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>,μ<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>,μ<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Ti<sub>7</sub>(bpo)(μ-bpo)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>]
- 14 [μ<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-Ti<sub>4</sub>(μ-bcdH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>(μ-bcdH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(bcdH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl

# Abkürzungen und Vereinbarungen

APT	<i>attached proton test</i>
bcd	Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,3-diol
bpo	2,2'-Biphenol
cp <sup>*</sup>	Pentamethylcyclopentadienyl
hSA	humanes Serum Albumin
hTf	humanes Transferrin
pina	Pinakol, 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CIS	<i>Coordination Induced Shift</i>
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i>
DBU	1,3-Diazabicyclo[5.4.0]undecan
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
FID	<i>free induction decay</i>
Me	Methyl
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernmagnetische Resonanz
trop	Tropolon, 2-Hydroxy-2,4,6-cycloheptatrien-1-on

# Abstract

This thesis is about the coordination chemistry of titanium(IV) with small oxygen containing molecules. Such titanium complexes are of medical significance in the field of cancer therapy. Therefore the hydrolytic stability of the complexes is essential, fast hydrolysis leads to inactive titanium dioxide species, no hydrolysis on the other hand results in inactive intact species. For the complexation of bioligands such as sugars, promising biological disposability is very complex. Small molecules containing few bonding sites such as diols of various geometry were used to achieve knowledge of basic coordination patterns. Methods include x-ray single crystal diffraction, NMR spectroscopy and elemental analysis. Complexes of titanium(IV) were obtained containing ligands resulting in chelating bonds with five, six and seven membered rings, the latter as part of aromatic systems. Sterically hindered ligands such as tropolone, bicyclo[2.2.1]-heptan-2,7-diol and 2,2'-biphenol lead to multicore compounds containing two to seven metal atoms.

# 1 Einleitung

## 1.1 Geschichte und Herstellung des Titans

Titan wurde 1751 von William Gregor erstmals beschrieben, der es aus eisenhaltigem Illmenit isolierte. Nur vier Jahre später wurde es von Martin Heinrich Klaproth in Rutil gefunden und benannt. Beide Wissenschaftler waren jedoch nicht in der Lage, Titan in seiner elementaren Form darzustellen. Dies gelang erst 1825 J. J. Berzelius durch Reduktion eines Titansalzes mit elementarem Natrium. Das erste Verfahren zur großtechnischen Herstellung erfand W. Kroll um 1925. Dabei handelt es sich um das heute noch gebräuchliche Verfahren, bei dem Titanerze mittels Carbochlorierung erst zu Titan-tetrachlorid umgesetzt werden, welches dann in einem Stahlgefäß bei 900–1100°C mit flüssigem Magnesium zu Titanschwamm reduziert wird. Die Darstellung durch direkte Reduktion von Titanoxiden mit Wasserstoff oder unedlen Metallen ist nicht möglich, da dabei als Reaktionsprodukte hauptsächlich Suboxide des Titans anfallen<sup>[1, 2]</sup>.

Die Gewinnung von Titan ist mit hohen Herstellungskosten verbunden. Deshalb wird es, obwohl es viele positive Eigenschaften besitzt und an achter Stelle der Elementhäufigkeit in der kontinentalen Erdkruste steht, meist nur für Spezialanwendungen eingesetzt<sup>[3]</sup>. Deshalb sind viele Alternativen der Herstellung des Metalls untersucht worden. Das Hunter-Verfahren ersetzt das flüssige Magnesium durch elementares Natrium und bietet Vorteile in der Weiterverarbeitung. Daneben gibt es noch die Möglichkeit, direkt die Titanoxide mit Calciumhydrid als Reduktionsmittel zu behandeln und damit den Schritt der Carbochlorierung einzusparen<sup>[1]</sup>.

Neuere Verfahren setzen auf direkte elektrochemische Reduktion von Titandioxidpellets in geschmolzenem Calciumchlorid, wobei die Tatsache ausgenutzt wird, dass Titansuboxide Magnelli-Phasen bilden, bei denen es sich im Gegensatz zu den Titan(VI)-Oxiden um Halbleiter handelt, die in der Lage sind, bei den herrschenden Prozesstemperaturen Strom zu leiten<sup>[1, 2, 4]</sup>. Der Karelin-Prozess baut auf Verwendung von Fluoriden die in einen Kreisprozess geführt werden<sup>[5]</sup>.

### 1.2 Titan als Werkstoff

Metallisches Titan wird trotz seines hohen Preises in vielen Bereichen verwendet. Es wird bei der Legierung von Stählen eingesetzt, die bereits durch Mengen unter einem Promille eine höhere Zähig- und Festigkeit, sowie eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit erhalten. Elementares Titan zählt mit einer Dichte von  $4.506 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  zu den Leichtmetallen, und weist bereits gering legiert eine hohe Temperaturbeständigkeit in Verbindung mit einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Auf Grund dieser Eigenschaften wird es verstärkt als thermisch sowie mechanisch hoch belastbares Turbinen-Material im Flugzeugbau eingesetzt.

Durch Passivierung der Oberfläche mit einer festhaftenden Oxidschicht ist es trotz seines unedlen Charakters beständig gegenüber Luft, See- und sogar Königswasser<sup>[1]</sup>.

Weitere interessante Eigenschaften besitzt Nitinol, eine Formgedächtnislegierung aus Titan mit Nickel, die im Naval Ordnance Laboratory 1958 entdeckt wurde und beim Erwärmen mit großer Rückstellkraft in seine ursprüngliche Form zurückkehrt<sup>[6]</sup>.

Titankomplexe sind auch als Precursor-Verbindungen für die Bildung einiger keramischer Werkstoffe interessant, da sich durch Variation der Liganden die Zusammensetzung der Endkeramik leicht beeinflussen lässt. Setzt man beispielsweise stickstoffreiche Liganden ein, fördert man damit die Bildung nitridischer Anteile<sup>[7, 8]</sup>.

Weiterhin eignet sich Titandisilicid als Katalysator für die photolytische Spaltung von Wasser in Wasser- und Sauerstoff<sup>[9]</sup>. Dadurch ist es möglich, ohne die verlustreiche Umwandlung von solarer Energie in Strom und anschließender Elektrolyse von Wasser, elementaren Wasserstoff als umweltfreundlichen Energieträger zu erzeugen.

Einer der derzeit am meisten in Endverbraucheranwendungen eingesetzten Supraleiter ist  $\text{Nb}_3\text{Ti}$ , eine Legierung aus Niob und Titan, die eine Sprungtemperatur von 9.6 K aufweist. Obwohl dies eine kostspielige Kühlung mit flüssigen Helium erfordert, ist das Material leichter zu verarbeiten als keramische Hochtemperatursupraleiter, die Sprungtemperaturen über dem Siedepunkt von flüssigem Stickstoff aufweisen<sup>[1]</sup>.

### 1.3 Titandioxid

Als optische Halbleiter werden Verbindungen bezeichnet, die eine Bandlücke von kleiner als 3.1 eV zwischen dem besetzten Valenz- und dem unbesetzten Leitungsband aufweisen. Durch Zuführung dieser Energiedifferenz können Elektronen in das Leitungsband gelangen, wo sie einen Stromfluss verursachen können. Titandioxid besitzt eine Bandlücke von 3.0 eV für Rutil und 3.2 eV für Anatas. Beide Modifikationen befinden sich an der Grenze zwischen Halbleiter und Isolator, so dass eine Anregung durch Photonen erst durch violettes, beziehungsweise ultraviolettes Licht erfolgen kann. Da die meisten optischen Anwendungen auf die Nutzung des terrestrischen Sonnenlichts abzielen, ist es nötig, die Empfindlichkeit im sichtbaren Teil des Spektrums auszuweiten, um eine höhere Energieausbeute zu erhalten<sup>[1, 10]</sup>.

Dabei gibt es zwei wesentliche Anwendungen. Die erste Anwendung zielt auf die Gewinnung von Strom mit Hilfe der sogenannten Grätzel-Zelle ab. Dabei handelt es sich um eine aus Anatas aufgebaute Schicht, die durch Belegung mit einem Farbstoff in der Lage ist, auch längerwelliges Licht in Strom umzuwandeln. Dabei lassen sich Wirkungsgrade bis zu 10% erzielen. Die Vorteile liegen in den billigen, größtenteils ungiftigen Ausgangsmaterialien im Vergleich zu den heute gebräuchlichen Silicium-, Galliumarsenid- oder Cadminumtellurid-Solarzellen. Solarzellen aus organischen Materialien erreichen dagegen nur Ausbeuten von etwa 6%, da sie im Gegensatz zu anorganischen Materialien nur in einem schmalen Wellenlängenbereich Strahlung absorbieren können<sup>[10, 11]</sup>.

Eine weitere Anwendung beruht auf der Tatsache, dass sich bei Titandioxid in Verbindung mit Wasser und Lichteinwirkung reaktive Hydroxylradikale bilden. Hier ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten bei selbstreinigenden Oberflächen, die unter Einwirkung von Sonnenlicht angelagerte Schmutzpartikel abbauen oder in leichter lösliche Produkte umwandeln. Daneben sind solche Oberflächen in der Lage, Luftschadstoffe wie beispielsweise Stickoxide abzubauen oder Bakterien und Pilze in ihrem Wachstum zu hemmen<sup>[12]</sup>.

Auch die Klärung von organisch belasteten Abwässern zählt zu den Verwendungsmöglichkeiten. Die Schadstoffe werden beim Überleiten der Abwässer an der Oberfläche von aktivierten Titandioxidpartikeln oxidativ abgebaut, wenn sie mit Sonnenlicht oder UV-Lampen bestrahlt werden<sup>[13]</sup>. Man erhält höhere Abbauraten durch Sonnenlicht, wenn man, ähnlich des Aufbaus einer Grätzel-Zelle, Farbstoffe an den Partikeln adsorbiert, um eine Aktivierung schon durch sichtbares Licht zu erhalten<sup>[14]</sup>. Allerdings muss man bei diesen Technologien in Kauf nehmen, dass auch die adsorbierten Farbstoffe, welche die

Empfindlichkeit im sichtbaren Bereich bewirken, einer erhöhten Abbaurrate ausgesetzt sind, und deshalb die Abbauleistung mit der Zeit stark abnimmt<sup>[10]</sup>.

Alternativ dazu kann das Absorptionsverhalten auch durch Dotierung beeinflusst werden, beispielsweise weist mit Stickstoff dotiertes Titandioxid Absorptionsbanden auch im sichtbaren Bereich des Spektrums auf<sup>[15]</sup>. Auch findet bei Kunststoffen, in denen unbehandeltes Titandioxid zugesetzt wird, eine beschleunigte Materialalterung statt. Das ermöglicht die Herstellung photokatalytisch abbaubarer Werkstoffe auf Polymerbasis<sup>[16]</sup>.

## 1.4 Anwendungen

### 1.4.1 Lithiumtitanat-Akku

Lithiumionen-Akkus gehören in modernen Geräten meist schon zum Standard. Ihre größten Probleme waren die geringe Zyklenzahl bei sehr hohen Energiedichten und die relativ langen Ladezeiten. Diese Probleme können vermieden werden, wenn anstatt der bisher üblichen Graphit-Anode, in die bei einem Ladeprozess Lithium interkaliert wird, eine Anode aus Lithiumtitanat eingesetzt wird. Diese verarmt während des Entladevorgangs an eingelagertem Lithium, ohne dabei einer Phasenumwandlung und damit einer signifikanten Volumenänderung unterworfen zu sein<sup>[17]</sup>. Andere Anodenmaterialien, die hohe Mengen an Lithium aufnehmen können, wie beispielsweise Silicium, sind bei Auf- und Abnahme von Lithiumionen großen Volumenänderungen unterworfen, was die Anzahl der möglichen Ladezyklen senkt<sup>[18]</sup>. Durch die hohe erreichbare Oberfläche der Lithiumtitanat-Struktur von bis zu  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  können die Ladezeiten im Vergleich zu heute üblichen Akkus deutlich verringert werden<sup>[17]</sup>.

### 1.4.2 Metallorganische Synthese

Polyethylen und Polypropylen sind bedeutende Produkte der chemischen Industrie. Durch den Einsatz Titan haltiger, metallorganischer Reagenzien ist es gelungen, den Prozess, der bei hohen Temperaturen und unter hohem Druck stattfindet, unter wesentlich milderen Bedingungen ablaufen zu lassen. Man setzt im Ziegler–Natta-Verfahren Katalysatoren aus Titanspezies mit Alkylaluminium ein, um eine stereochemisch kontrollierte Polymerisationen zu erreichen. Damit ist es möglich, gezielt syndio- oder isotaktisches Polypropylen herzustellen, das große kristalline Bereiche aufweist, und damit verbesserte mechanische Eigenschaften besitzt (Nobelpreis 1963)<sup>[19–23]</sup>.

Bei der McMurry-Reaktion kommt als Reagenz ebenfalls eine Titan haltige Spezies zum Einsatz. Es handelt sich bei der Reaktion um eine reduktive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung unter Desoxygenierung. Als metallorganisches Reagenz wird dabei Titantri- oder -tetrachlorid eingesetzt, welches mit Reduktionsmitteln wie Magnesium oder Lithiumaluminiumhydrid nieder valente Titanspezies bildet. Setzt man milde Reduktionsmittel wie Magnesiumamalgam ein, kann die Reaktion auf der Stufe einer Pinnacolreaktion angehalten werden, wobei intermediär ein Titandiolat entsteht. Setzt man dagegen starke Reduktionsmittel ein, erhält man ein vollständig desoxygeniertes Produkt mit einer C–C-Doppelbindung. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von Titanoxidospezies. Als Besonderheit lassen sich mit Hilfe dieser Reaktion auch die schwer zugänglichen mittleren Ringe mit Ringgrößen von sieben bis neun Kohlenstoffatomen aus den entsprechenden Diketonen mit guten Ausbeuten herstellen<sup>[24–33]</sup>.

Auch für stereochemisch kontrollierte Ringöffnungspolymerisationen beispielsweise bei Lactonen finden Titanreagenzien Verwendung. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Molmasse sowie die Molmassenverteilung des Produktes zu beeinflussen. Auch die Herstellung von bioabbaubaren Polycarbonat-Copolymeren aus 1,3-Dioxan-2-on und Isosorbitol, welches aus Stärke hergestellt werden kann, ist möglich<sup>[34–36]</sup>.

*D. Küntzer* gelang die Synthese eines zweikernigen Titankomplexes, der neben zwei  $cp^*$ -Liganden zwei geschützte  $\beta$ -D-Glucopyranosidliganden bindet. Durch diese Bindungen bildet sich eine  $C_2$ -symmetrische Tasche mit zwei Chloroliganden, die für eine chirale Erkennung von Aminen genutzt werden kann<sup>[37–41]</sup>.

### 1.4.3 Medizin

Titan und seine Verbindungen gelten als nicht essentiell und ungiftig für den Menschen, obwohl es sich bei erhöhter Verfügbarkeit im menschlichen Körper anreichert. Der Gehalt an Titan von durchschnittlich 2.4  $\mu\text{M}$  in menschlichen Serum liegt deutlich über der erwarteten Löslichkeit von Titandioxid von etwa 15  $\text{pM}$ <sup>[42, 43]</sup>. Diese erhöhten Konzentrationen lassen auf Interaktion von Serumbestandteilen mit Titanspezies schließen, was eine biologische Wirkung denkbar erscheinen lässt<sup>[44]</sup>.

Auf Grund der geringen Toxizität und seiner mechanischen Eigenschaften gilt elementares Titan als vorteilhaftes Material für Implantate wie Knochenschrauben oder künstliche Gelenke. Dass metallisches Titan trotz seines unedlen Charakters unter physiologischen Bedingungen kaum angegriffen wird, liegt auch an der Bildung einer festhaftenden Oxidschicht, die bei niedrigen Temperaturen einen weiteren Angriff auf das Metall deutlich erschwert<sup>[1]</sup>.

Seit 1969 mit Cisplatin ein wirksamer zytostatischer Übergangsmetallkomplex gefunden wurde<sup>[45]</sup>, der durch direkte Bindung an DNS-Stränge Tumorzellen in ihrer Vermehrung hemmen kann, werden immer mehr Übergangsmetalle auf zytostatische Wirkung untersucht<sup>[46, 47]</sup>. Dabei haben sich Titanverbindungen als Vertreter einer Klasse von Zytostatika herausgestellt, die einen anderen Wirkmechanismus als das etablierte Cisplatin haben<sup>[48]</sup>. Während bei Cisplatin starke Nebenwirkungen auf Nerven und andere gesunde Körperzellen auftreten, scheint sich die Wirkung von Titanverbindungen wie Titanocendichlorid spezifischer auf Tumorzellen zu konzentrieren<sup>[47, 49]</sup>.

Untersuchungen über den Aufnahmeweg in die Zellen haben zwei Theorien über die Interaktion mit biologischen Matrices hervorgebracht. Eine geht davon aus, dass sich die Titanspezies im Körper nach hydrolytischer Abspaltung der Chloridoliganden an humanes Serum Albumin (hSA) bindet, das für den Stofftransport und die Aufrechterhaltung des osmotischen Drucks im Blutkreislauf verantwortlich ist<sup>[50, 51]</sup>. Die andere Theorie behandelt die Aufnahme in die Zellen, nach der sich humanes Transferrin (hTF), das normalerweise für eine Versorgung der Zellen mit Eisen-(III)-Ionen dient, statt des Eisenions mit zwei Titan haltigen Spezies belädt, und dieses in der Zelle wieder abgibt. Dafür wurden zahlreiche Untersuchungen an hTF durchgeführt, die auch eine Charakterisierung eines zwei Titanspezies bindenden hTF umfasst. Hierzu kommen weitere für eine Krebstherapie günstige Faktoren. Zum einen haben Krebszellen normalerweise einen im Gegensatz zu nicht entarteten Körperzellen erhöhten Stoffwechsel. Um diesen aufrecht zu erhalten, wird verstärkt Eisen benötigt, weswegen sich auf der Oberfläche der entarteten Zellen mehr Andockstellen für hTF bilden<sup>[52-54]</sup>. Zum anderen herrscht in

entarteten Zellen ein niedrigerer pH-Wert, der auch in diesem Fall zu einer vermehrten Freisetzung von Eisenionen führt, da sich hTF bei einem pH-Wert von 7.4 mit Eisenionen belädt, und diese bei verringertem pH-Wert unter 5.5 wieder abgibt. Ein ähnlicher Abgabe-Mechanismus wird derzeit für hTF-gebundene Titan(IV)-Ionen diskutiert.

Eine weitere wichtige Rolle für den Einsatz von Titanverbindungen spielt auch die Hydrolyse der eingesetzten Spezies. Ist die Hydrolyse zu schnell, bilden sich binnen kurzer Zeit unlösliche Titanoxidverbindungen, die für eine Aufnahme in die Zellen nicht mehr geeignet sind. Ist die Hydrolyse zu langsam, ist die zytostatische Wirkung ebenfalls verringert, da sich die für den Transport zur Zelle benötigten Verbindungen mit hTF nicht bilden können<sup>[51, 55]</sup>.

Als Wirkmechanismus für die zytostatische Wirkung wird derzeit unter Anderem eine Bindung an DNS-Basen diskutiert, wodurch die Transkription gestört wird. Dazu wurden Untersuchungen an den Nucleotid-Monophosphaten mit Titanocendichlorid durchgeführt, die zu Bindungen an den Basen, sowie zur Verbrückung zwischen Basen und den Phosphatresten führten. Dadurch wurde die korrekte Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zur Basenpaarung gestört<sup>[48, 49, 56, 57]</sup>.

### 1.5 Ziele dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und röntgenographische Untersuchung ein- und mehrkerniger Titan-Verbindungen. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf Liganden, die nicht vollständig deprotoniert gebunden werden. Mit der Valenzbindungsanalyse<sup>[58, 59]</sup> wird dabei eine Methode untersucht, mit der sichere Aussagen über den Protonierungsgrad der Liganden getroffen werden können. Die Reaktivität und Stabilität einfacher Diolatoliganden unter Wassereinfluss wird untersucht, um die gewonnenen Erkenntnisse auf die Reaktivität komplexerer Liganden übertragen zu können. Ein weiteres Ziel ist die Erforschung neuer Leitstrukturen für Krebstherapeutika auf Basis Titan haltiger Komplexverbindungen, wobei das Hydrolyseverhalten der Spezies eine entscheidende Rolle spielt.

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Verbindungen des Titans mit Pinakol

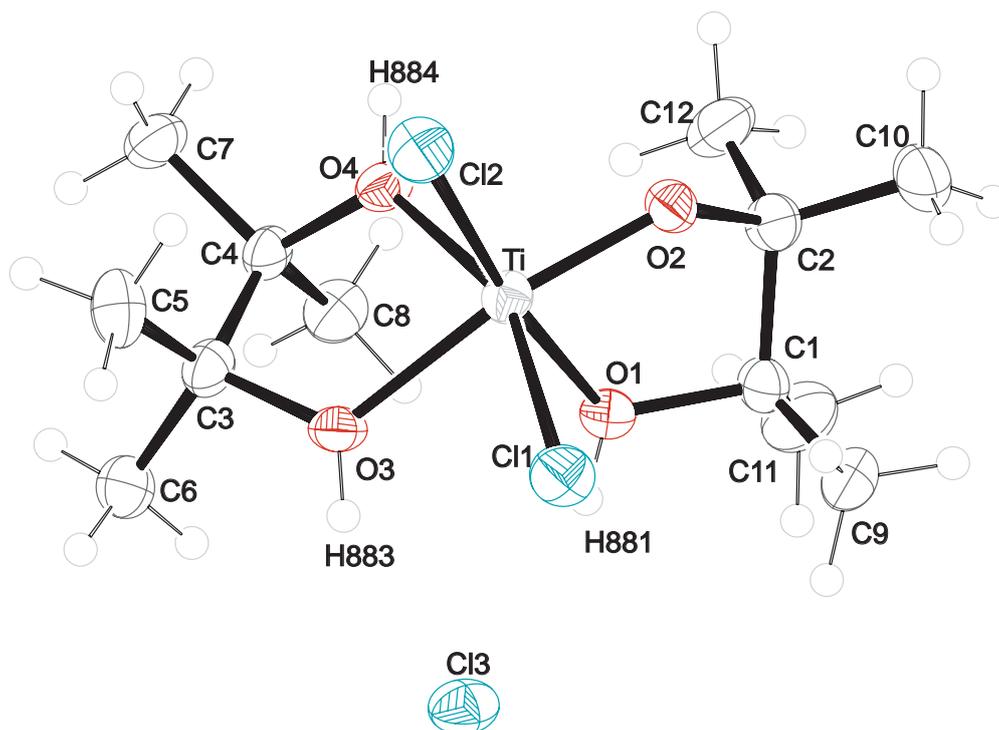
#### 2.1.1 [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (**1**)

Durch Zutropfen einer verdünnten Lösung von einem Äquivalent Titantetrachlorid in Dichlormethan zu einer Lösung von zwei Äquivalenten Pinakol in Dichlormethan werden leicht gelbliche Kristalle von [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (**1**) erhalten. **1** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül der Verbindung und keine Solvensmoleküle.

Das Zentrum der in Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite dargestellten **1** bildet ein Titanatom, das von zwei Chloratomen sowie zwei Pinakolmolekülen chelatisierend gebunden wird. Einer der Pinakolliganden ist einfach deprotoniert gebunden, der andere ist vollständig nicht deprotoniert gebunden. Für das einzige deprotonierte Sauerstoffatom ergibt sich eine Ti–O-Bindungslänge von 177 pm, die nicht deprotonierten Sauerstoff-Ligandatome haben einen Abstand von  $209 \pm 2$  pm zum Titanatom. Bei der Angabe der Abweichung vom angegebenen Mittelwert handelt es sich nicht um eine Standardabweichung, da diese bei einer kleinen Wertemenge nicht sinnvoll zu verwenden ist. Es handelt sich hier und im Folgenden um den Wert der größten Abweichung vom Mittelwert.

Eine Valenzbindungsanalyse nach Brese<sup>[58, 59]</sup> ergibt eine Valenzbindungsordnung von 1.135 für die Bindung Ti–O2, für die drei nicht deprotonierten Sauerstoffatome O1, O3 und O4 ergeben sich Werte von 0.447, 0.482 und 0.503. Zählt man die beiden gebundenen Chloratome Cl1 und Cl2 mit Valenzbindungsordnungen von 0.795 und 0.773 hinzu, ergibt sich eine Gesamt-Valenzbindungsordnung von 4.135 für das Zentralatom.

Es bildet sich um das Titanatom ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder aus vier Sauerstoff- und zwei Chloratomen. Die O–Ti–O-Winkel in den gebildeten Chelatrinen liegen bei  $71.9^\circ$  und  $75.3^\circ$ . Der größte Winkel zweier benachbarter Liganden im Oktaeder beträgt  $107.0^\circ$ , damit ergibt sich ein maximaler Winkelunterschied zwischen dem größten und dem kleinsten Winkel von  $35.2^\circ$ . Die Ti–O–C-Winkel in den Chelatrinen

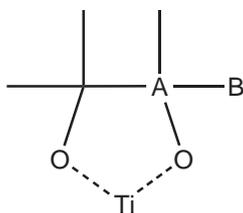


**Abbildung 2.1:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **1** entlang [100]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti–O1 211.3(2), Ti–O2 176.8(2), Ti–O3 208.5(2), Ti–O4 206.8(3), Ti–Cl1 228.53(11), Ti–Cl2 227.46(10). **Winkel [°]:** O1–Ti–Cl1 89.85(8), O1–Ti–Cl2 172.83(8), O1–Ti–O2 75.22(10), O3–Ti–O1 79.61(10), O4–Ti–O1 90.69(10), O2–Ti–Cl1 105.54(9), O2–Ti–Cl2 97.71(8), O2–Ti–O3 152.43(11), O2–Ti–O4 97.06(11), O3–Ti–Cl1 85.28(8), O3–Ti–Cl2 107.05(8), O3–Ti–O4 71.96(10), O4–Ti–Cl1 156.74(9), O4–Ti–Cl2 88.94(7), Cl2–Ti–Cl1 93.31(4). **Diederwinkel [°]:** O1–C1–C2–O2 36.3(3), O3–C3–C4–O4 –39.8(3). **Faltungparameter:**  $^{[60]}\text{Ti-O1-C1-C2-O2}$   $Q_2 = 35.8(3)$  pm,  $\Phi_2 = 262.5(4)^\circ$ ,  $^{C^2}T_{C1}$ ,  $\text{Ti-O3-C3-C4-O4}$   $Q_2 = 37.8(3)$  pm,  $\Phi_2 = 80.6(4)^\circ$ ,  $^{C^3}E$ .

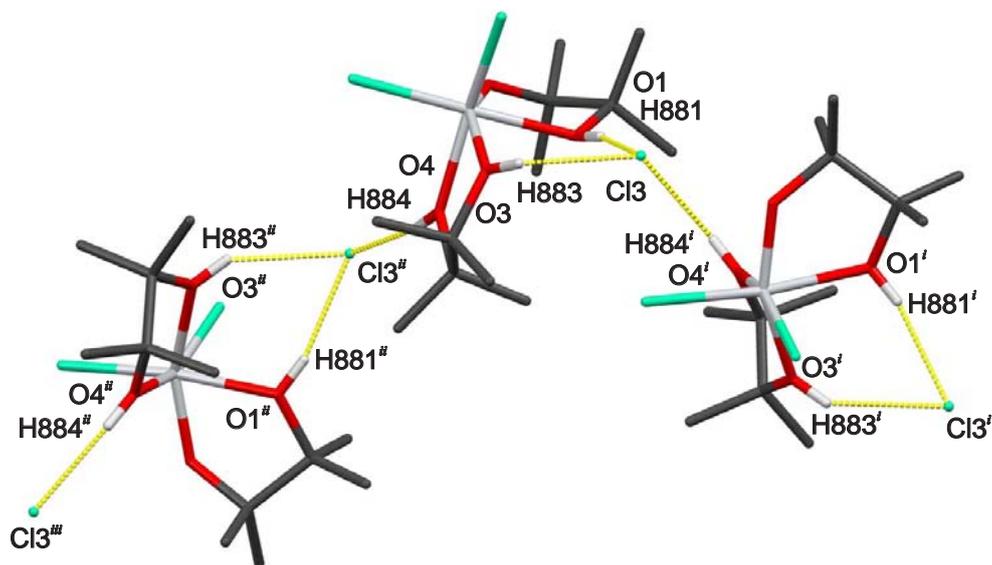
liegen für das deprotonierte O3 bei  $129.2^\circ$ , für die nicht deprotonierten O1, O3 und O4 ergeben sich kleinere Werte von  $120.4 \pm 3.7^\circ$ . Die O–C–O-Diederwinkel der Liganden liegen bei  $38.0 \pm 1.5^\circ$ , das sind  $23.5^\circ$  weniger als der Winkel des freien Liganden<sup>[61–63]</sup>.

Es können drei kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen identifiziert werden, die in Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite dargestellt sind. Die Abstände der Donor- und Akzeptoratome betragen alle  $305 \pm 2$  pm. Sie liegen in allen drei Fällen zwischen einem nicht deprotonierten Sauerstoffatom und dem Chloridion der asymmetrischen Einheit vor. Zusammengenommen bilden die drei Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung des Metallkomplexes und dem Chloridion eine unendliche ein-dimensionale Kette, in der das Chloridion dreifach als Akzeptor für Wechselwirkungen dient, die von den nicht deprotonierten Sauerstoffatomen ausgehen. Weitere Werte für Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.1 auf der nächsten Seite wiedergegeben. Der unäre Deskriptor der Graphensatzanalyse  $N_1$  lautet  $DDD$ <sup>[64]</sup>.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** in Chloroform zeigt eine Verschiebung der quartären Kohlenstoffatome **A** von 85.0 ppm und damit einen CIS von 9.8 ppm. Das Signal der primären Kohlenstoffatome **A** wird im Vergleich zu dem Signal des freien Liganden um 0.2 ppm auf 25.1 ppm verschoben. Es zeigt sich im erwarteten Bereich der Signale für quartäre Kohlenstoffatome ein weiteres Signal, das allerdings bezüglich des Hauptsignals um unter 0.1 ppm verschoben ist, und deshalb nicht eindeutig aufgelöst werden konnte. Eine Auflösung der nur schwach zueinander verschobenen Signale könnte auch durch dynamische Lösungseffekte erschwert werden, wie sie von Bradley, Boyle und Damo für Alkoxidverbindungen von Elementen der Vierten Gruppe beschrieben wurden<sup>[65–67]</sup>. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome ist aus Abbildung 2.2 ersichtlich.



**Abbildung 2.2:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Zuordnungsschema für Pinakol als Ligand.



**Abbildung 2.3:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **1** entlang [010]. In gelb sind die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen drei Einheiten von **1** dargestellt.

**Symmetrie-Operationen:**  $^i -1 - y, -2 + x, \frac{1}{4} - z$ ;  $^{ii} 2 + y, -1 - x, -\frac{1}{4} + z$ ;  $^{iii} 1 - x, -3 - y, -\frac{1}{2} + z$ .

**Tabelle 2.1:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H881 <sup>a</sup>	Cl3	304.8(3)	82(4)	225(4)	164(4)
O3	H883 <sup>a</sup>	Cl3	304.6(3)	81(3)	234(3)	146(3)
O4	H884 <sup>a</sup>	Cl3 <sup>i</sup>	302.7(3)	84(4)	220(4)	171(4)

<sup>a</sup> Abstand zu dem tragenden Sauerstoffatom auf 83 pm festgelegt.

**Symmetrie-Operation:**  $^i 2 + y, -1 - x, -\frac{1}{4} + z$ .

### 2.1.2 [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (2)

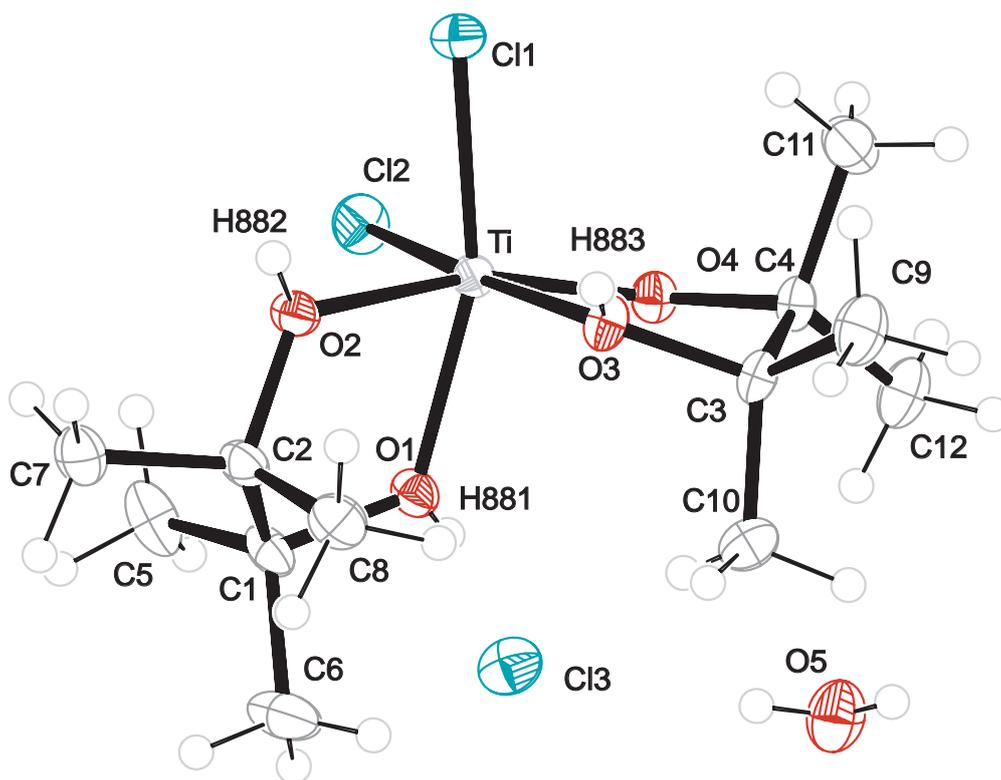
Die Umsetzung von 3.5 Äquivalenten Pinakol mit Titanatetrachlorid in Dichlormethan in einem abgeschlossenen Gefäß ergibt nach zwölf Stunden einen farblosen Feststoff. Dieser wird mit weiterem Dichlormethan gelöst auf drei H-Rohre aufgeteilt, deren zweite Schenkel mit *n*-Pentan gefüllt werden. Im ersten Kristallisationsansatz wird die Lösung ohne Veränderung eingesetzt. In den beiden folgenden Ansätzen wird sie mit einem bzw. zwei Äquivalenten Wasser, bezogen auf den Titangehalt, versetzt. Nach Eindiffundieren des *n*-Pentans fällt im Ansatz ohne Wasserzugabe ein farbloser Feststoff, in Ansatz zwei jedoch farblose Kristalle, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Ansatz drei ergibt nicht vermessbare Kristalle. [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (2) kristallisiert aus Ansatz zwei in der orthorhombischen Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein metallhaltiges Molekül, ein Chloridion und ein Wassermolekül. Eine Darstellung der asymmetrischen Einheit von 2 ist in Abbildung 2.4 auf der nächsten Seite gegeben.

Das Molekül besteht aus einem Titanatom, an dem zwei Pinakolmoleküle und zwei *cis*-ständige Chloratome gebunden sind. Einer der beiden Pinakolliganden liegt zweifach nicht deprotoniert vor, der zweite Ligand weist eine deprotonierte und eine nicht deprotonierte Alkoholfunktion auf.

Der Protonierungsgrad des Moleküls ergibt sich aus der Ladungsbilanz in der kristallographischen Elementarzelle, sowie den gefundenen Restelextronendichten an den betreffenden Sauerstoffatomen und aus den deutlich unterscheidbaren Bindungsabständen der Sauerstoffatome von dem Titanatom. Diese liegen für den deprotonierten Sauerstoffliganden bei 176 pm, für die Abstände zu nicht deprotonierten Sauerstoffliganden zwischen 204 und 210 pm.

Eine Valenz-Bindungs-Analyse nach Brese<sup>[58]</sup> und Brown<sup>[59]</sup> ergibt für das Koordinationspolyeder um das Titanatom Werte von 1.158 für die Bindung zum deprotonierten O4-Atom. Für die Bindungen zu den nicht deprotonierten Sauerstoffatomen O1, O2 und O3 ergeben sich Bindungsordnungen von 0.551, 0.493 und 0.458. Die Bindungen zu den Chloratomen weisen mit 0.773 für Cl1 und 0.745 für Cl2 auch geringere Werte als eine normale Einfachbindung auf. Die Summe der Valenzen ergibt eine Gesamtvalenzbindungsordnung von 4.178.

Das Koordinationspolyeder entspricht einem verzerrten Oktaeder, der Winkel zwischen den chelatisierenden Sauerstoffatomen des vollständig nicht deprotonierten Pinakolmoleküls liegt bei 75.5°, der des nur einfach deprotonierten bei 72.3°. Die gebundenen Chloratome weichen mit 93.0° nur wenig von den idealen Oktaeder-Winkeln mit 90° ab, die



**Abbildung 2.4:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **2**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti–O1 203.54(13), Ti–O2 207.69(13), Ti–O3 210.36(13), Ti–O4 176.07(13), Ti–Cl1 228.55(6), Ti–Cl2 229.90(5). **Winkel [°]:** Cl1–Ti–Cl2 93.08(2), Cl1–Ti–O3 88.56(4), Cl2–Ti–O2 103.85(4), O1–Ti–O2 71.92(5), O2–Ti–O3 84.79(5). **Diederwinkel [°]:** O1–C1–C2–O2 40.59(15), O3–C3–C4–O4 –33.14(16). **Faltungsparmeter:**<sup>[60]</sup> Ti–O1–C1–C2–O2  $Q_2 = 38.90(18)$  pm,  $\Phi_2 = 265.43(19)^\circ$ ,  ${}^{\text{C}2}T_{\text{C}1}$ , Ti–O3–C3–C4–O4  $Q_2 = 31.91(18)$  pm,  $\Phi_2 = 85.5(2)^\circ$ ,  ${}^{\text{C}3}T_{\text{C}4}$ .

Winkel zwischen Chloratomen und Sauerstoffliganden betragen 85.1 bis 104.0°. Die Diederwinkel O–C–C–O liegen für den einfach nicht deprotonierten Liganden bei 33.1° und für den vollständig nicht deprotonierten Liganden bei 40.6°. Freies Pinakol weist Diederwinkel für die *gauche*-Konformation zwischen 57.5 und 64.4° auf<sup>[61–63]</sup>.

In der Kristallstruktur von **2** wurden mehrere Wasserstoffbrückenbindungen gefunden, an denen sowohl das Kristallwasser als auch das in der Zelle verbliebene Chloridion beteiligt sind. Eine Darstellung findet sich in Abbildung 2.5 auf der nächsten Seite. Die Kontakte treten zwischen den Wasserstoffatomen der nicht deprotonierten Liganden und dem Kristallwassermolekül als Akzeptor, zwischen dem am Titanatom gebundenen Chloratom und dem Kristallwassermolekül als einzige Verbindung zwischen den Molekül-Stapeln entlang der kristallographischen *b*-Achse auf. Weitere Brückenbindungen beginnen bei dem Chloridion, welches als Akzeptor für drei Wasserstoffbrückenbindungen fungiert, und bilden zusammen ein zweidimensionales Netzwerk. Eine Graphensatzanalyse nach Bernstein<sup>[64]</sup> ergibt den unären Satz  $N_1 = DDDDD$ . Der einzige binäre Satz  $N_2$  lautet  $C_2^2(6)$ .

Der Donor-Akzeptor-Abstand für Wasserstoffbrückenbindungen zum Chloridion liegt zwischen 295 und 307 pm, der Abstand des Kristallwassermoleküls zum Donoratom beträgt 261 pm. Abbildung 2.5 auf der nächsten Seite zeigt fünf kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen, deren Werte in Tabelle 2.2 auf der nächsten Seite zusammengefasst sind. Es liegt eine Brücke mit einem Sauerstoffatom als Donor und Akzeptor vor, die sich zwischen dem nicht deprotoniertem Sauerstoffatom O2 als Donor und dem Kristallwassermolekül mit einer Länge von 260 pm und einem Winkel von 172.4° befindet. Das freie Chloridion ist mit drei Wasserstoffbrückenbindungen zu OH-Donoren mit Längen von 294 bis 307 pm und Winkeln von 167.9 bis 172.8° eingebunden, das Wassermolekül fungiert zweimal als Wasserstoffbrückendonator und einmal als Akzeptor. Es bildet auch eine Wasserstoffbrücke zu einem Chloratom des benachbarten Stranges aus, die mit 334 pm und einem Winkel von 163.6° ausgebildet ist.

Abgesehen von dieser Brücke liegen in der Kristallstruktur einzelne Stapel entlang der kristallographischen *b*-Achse vor, die sonst nur durch unpolare van-der-Waals-Kräfte wechselwirken. Nimmt man diese Wechselwirkungen hinzu, bildet sich ein zweidimensionales Netzwerk aus.

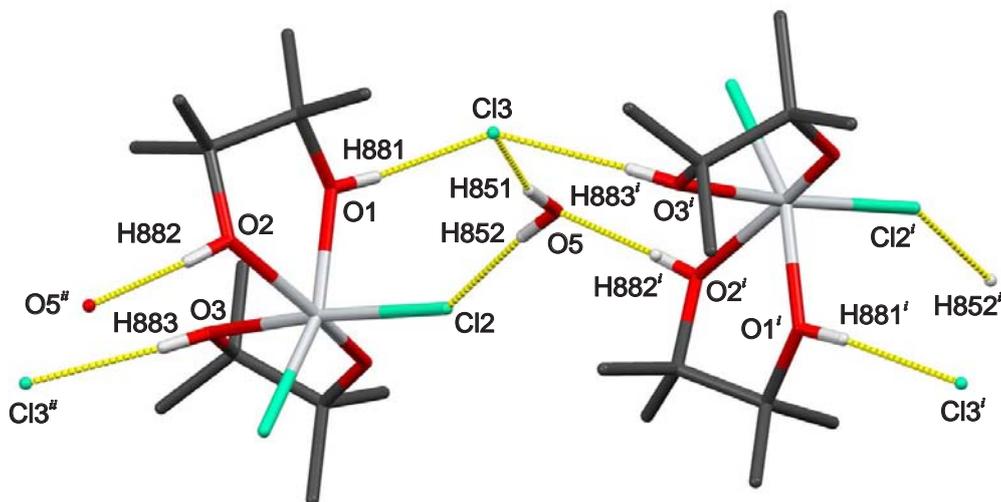


Abbildung 2.5: MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **2** entlang [100]. Dargestellt in gelb sind intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Einheiten von **2**.

**Symmetrie-Operationen:**  $^i 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ;  $^{ii} 1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{5}{2} - z$ .

Tabelle 2.2: Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **2**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H881 <sup>a</sup>	Cl3	295.11(14)	73(2)	223(2)	174(3)
O2	H882 <sup>a</sup>	O5 <sup>i</sup>	260.5(2)	77(2)	184(2)	173(3)
O3	H883 <sup>a</sup>	Cl3 <sup>i</sup>	305.02(13)	72(2)	233(2)	178.1(7)
O5	H851 <sup>a</sup>	Cl3	307.14(18)	82(3)	228(3)	162(2)
O5	H852 <sup>a</sup>	Cl2 <sup>ii</sup>	334.85(17)	69(3)	269(3)	162(3)

<sup>a</sup> Wasserstoffatome frei verfeinert.

**Symmetrie-Operationen:**  $^i 1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{5}{2} - z$ ;  $^{ii} -1 + x, y, z$ .

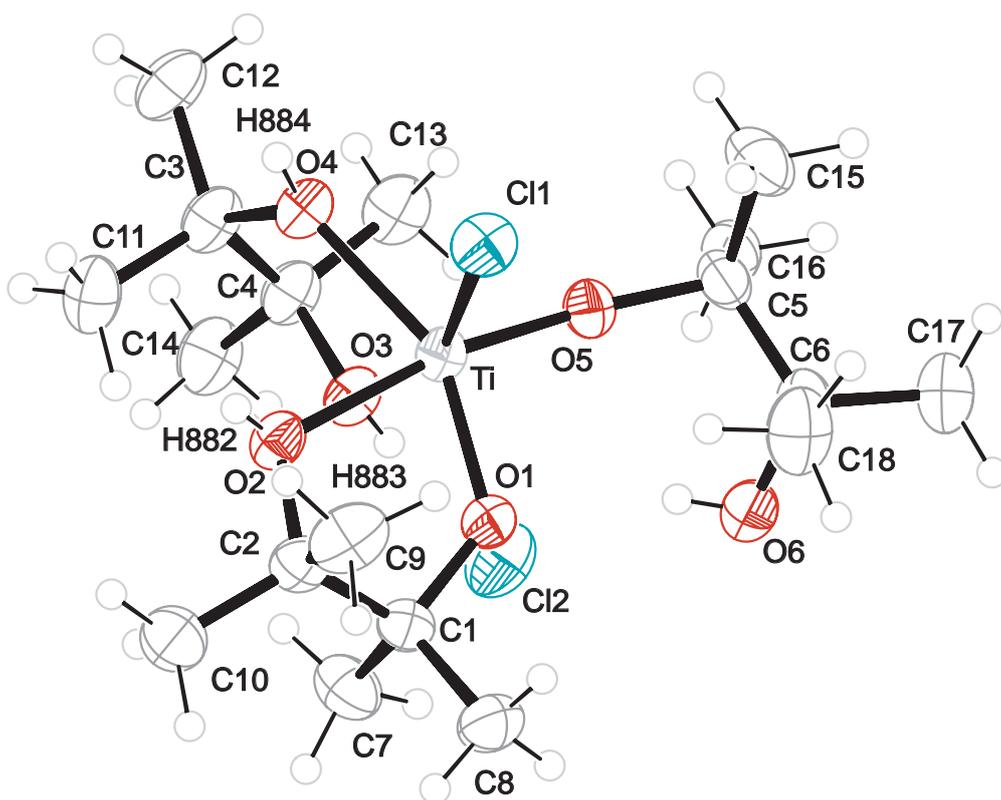
### 2.1.3 [Ti(pina- $\kappa^2$ O,O')(pinaH<sub>-1</sub>- $\kappa^2$ O,O')(pinaH<sub>-1</sub>- $\kappa$ O)Cl]Cl (3)

Wird die Reaktion von Titantetrachlorid mit einem Überschuss an Pinakol in Dichlormethan nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur unterbrochen, ergibt sich ein Produkt, das hinsichtlich der Bindungsverhältnisse zwischen **1** und **4** steht. Der Komplex enthält drei unterschiedlich gebundene Pinakolliganden, eine Darstellung befindet sich in Abbildung 2.6 auf der nächsten Seite. Einer der Liganden liegt in der nicht deprotonierten Form vor, der zweite besitzt eine deprotonierte Funktion neben einer nicht deprotonierten, der dritte ist nicht chelatisierend nur über eine deprotonierte Funktion gebunden. Die letzte freie Koordinationsstelle wird von einem Chloratom besetzt. Für den Ladungsausgleich ist ein weiteres Chloridion pro Titanatom in der Zelle vorhanden. Damit liegen in den beiden Chelatringen drei Sauerstoffatome in der nicht deprotonierten Form vor und nur eines bindet deprotoniert an das Titanatom. [Ti(pina- $\kappa^2$ O,O')(pinaH<sub>-1</sub>- $\kappa^2$ O,O')(pinaH<sub>-1</sub>- $\kappa$ O)Cl]Cl (**3**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Titanatomkomplexmolekül und einem Chloridion in der asymmetrischen Einheit sowie acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Der nicht deprotonierte Ligand besitzt Ti–O-Bindungen mit Längen von 208 bis 211 pm, was die Bindungsaufweitung durch das nicht abgespaltene Proton zeigt. Auch der Ligand, der nur eine nicht deprotonierte Funktion aufweist, zeigt diesen Trend: das nicht deprotonierte Sauerstoffatom ist mit 214 pm deutlich weiter vom Metallatom entfernt als das deprotonierte mit lediglich 182 pm. Den kürzesten Ti–O-Abstand weist der nur einfach angebundene Ligand mit 176 pm auf.

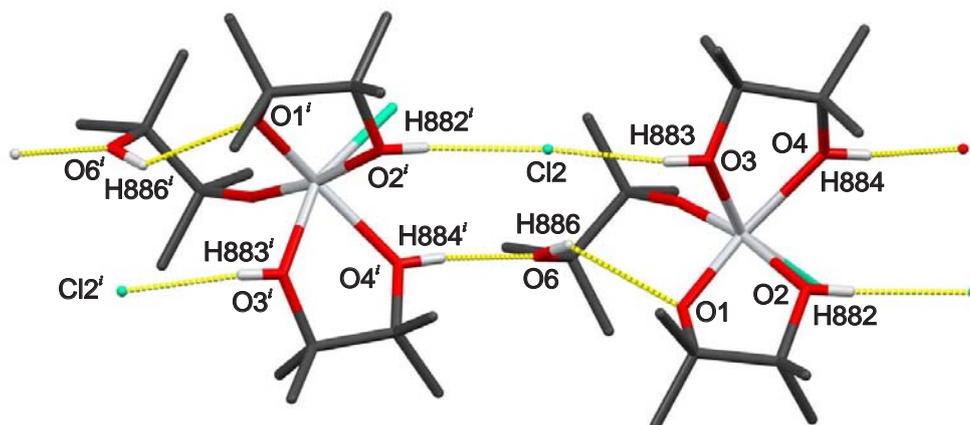
Eine Analyse der Bindungen zu dem Metallatom ergibt für die Bindung Ti–O1 eine Valenzbindungsordnung von 0.982, was genauso wie für die Bindung Ti–O5 mit 1.172 einer Einfachbindung nahekommt. Für Ti–O2, Ti–O3 und Ti–O4 ergeben sich Valenzbindungsordnungen von 0.419, 0.484 und 0.456, die teilweise noch deutlich unter einer halben Valenzbindungsordnung rangieren. Die Bindung Ti–Cl1 liegt mit einer Valenzbindungsordnung von 0.712 zwischen einer Einfach- und einer halben Bindung. In der Summe ergibt sich eine Valenzbindungsordnung von 4.225<sup>[58, 59]</sup>.

Als Koordinationspolyeder um das Titanatom ergibt sich ein verzerrtes Oktaeder mit dem kleinsten Winkel in dem vollständig nicht deprotonierten Chelatring mit 71.1° und dem größten Winkel zwischen dem Chloratom und einem Sauerstoffliganden mit 106.3°. Die Diederwinkel O–C–C–O der Liganden liegen bei 45.1° für den vollständig deprotonierten Liganden, bei 36.6° für den einfach deprotonierten Liganden, und bei 55.3° für den nur einfach angebondenen Liganden.



**Abbildung 2.6:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **3**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti–O1 182.17(17), Ti–O2 213.65(18), Ti–O3 208.35(18), Ti–O4 210.59(18), Ti–O5 175.63(17), Ti–Cl1 231.55(8). **Winkel [°]:** Cl1–Ti–O1 106.18(6), Cl1–Ti–O4 87.44(6), O1–Ti–O3 93.20(8), O2–Ti–O3 88.10(7), O3–Ti–O4 71.06(7), Cl1–Ti–O2 87.94(5), Cl1–Ti–O5 93.88(6), O1–Ti–O4 152.87(8), O2–Ti–O4 82.24(7), O3–Ti–O5 93.60(8), Cl1–Ti–O3 158.47(6), O1–Ti–O2 75.09(7), O1–Ti–O5 95.19(8), O2–Ti–O5 170.23(7), O4–Ti–O5 107.42(8). **Faltungspartner:** <sup>[60]</sup> Ti–O1–C1–C2–O2  $Q_2 = 34.4(3)$  pm,  $\Phi_2 = 279.0(3)^\circ$ , <sup>C2E</sup>, Ti–O3–C4–C3–O4  $Q_2 = 42.7(3)$  pm,  $\Phi_2 = 257.6(2)^\circ$ ,  $E_{C4}$ .

Abbildung 2.7 von 3 zeigt fünf kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen, die zu isolierten Molekül-Stapeln führen. Durch die Wechselwirkungen von H886 mit O1 und O5 lässt sich die Position von H886 nur schwer festlegen, da es zwischen den gedachten Verbindungslinien von H886 zu O1 und O4 liegt. Die Donor-Akzeptor-Abstände liegen bei 274 bzw. 317 pm, die von H886 eingeschlossenen D–H–A-Winkel liegen bei 123 und 137°. Weitere Werte zu den Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich in Tabelle 2.3 auf der nächsten Seite. Eine weitergehende Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen ergibt einen Graphensatz auf unärer Ebene von  $N_1 = DDD$ , auch bei Betrachtung höheren Ebenen ergibt sich kein weiteres Struktur bestimmendes Muster. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung von 3 in Dichlormethan ergab Verschiebungswerte von 89.1 ppm für die Signale der quartären Kohlenstoffatome **A**. Das entspricht einer Tieffeldverschiebung bezüglich der Signale des freien Liganden um 13.9 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom **C**, dessen benachbartes Sauerstoffatom nicht an das Titanatom bindet, und nicht deprotoniert vorliegt, ist mit 75.3 ppm kaum gegenüber dem Signal des freien Liganden von 75.2 ppm verschoben. Die Kohlenstoffatome **B** der Methylgruppen führen zu Signalen bei 25.2 ppm, mit einem CIS von 0.3 ppm.



**Abbildung 2.7:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von 3 entlang [001].  
**Symmetrie-Operation:**  $i \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ .

**Tabelle 2.3:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **3**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O2	H882 <sup>a</sup>	Cl2 <sup>i</sup>	301.64(18)	786(17)	223.3(17)	174(3)
O3	H883 <sup>a</sup>	Cl2	293.0(2)	74(3)	219(3)	172(3)
O4	H884 <sup>b</sup>	O6 <sup>i</sup>	264.5(3)	82(3)	183(3)	174(3)
O6	H886 <sup>a</sup>	O1	316.6(3)	76(3)	257(3)	137(3)
O6	H886 <sup>a</sup>	O5	273.7(3)	76(3)	225(3)	123(3)

<sup>a</sup> Wasserstoffatome frei verfeinert.

<sup>b</sup> Abstand zu dem tragenden Sauerstoffatom auf 83 pm festgelegt.

**Symmetrie-Operation:**  $i \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ .

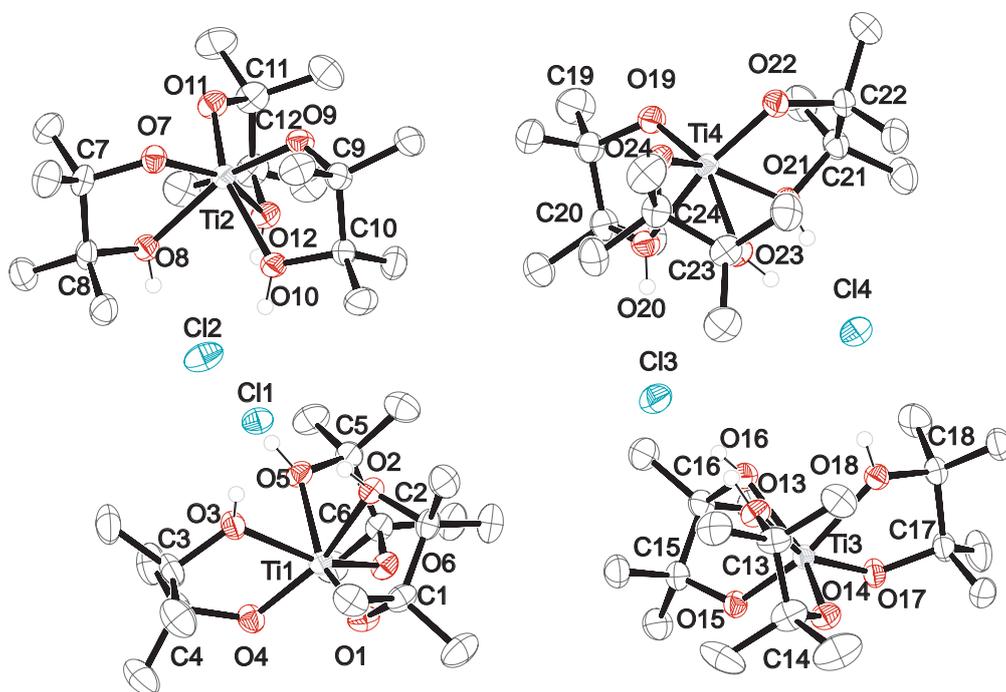
### 2.1.4 [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl (**4**)

Ein homoleptischer Komplex entsteht, wenn drei Äquivalente Pinakol in Xylol mit einem Äquivalent Titanatetrachlorid acht Stunden unter Rückfluss erhitzt werden. Nach dem Abkühlen bilden sich aus der eingeeengten Lösung große Kristalle, die röntgenographisch vermessenbar sind. Die Lösung der Struktur gelingt in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit vier Einheiten in der asymmetrischen Einheit. Pro Titanatom liegt ein Chloratom vor. Die Zelle enthält acht Formeleinheiten. Solvensmoleküle treten in dieser Struktur nicht auf. Abbildung 2.8 auf der nächsten Seite zeigt die asymmetrische Einheit.

Die drei chelatisierend gebundenen Pinakolliganden liegen jeweils nur einfach deprotoniert vor. Die nicht deprotonierten Seiten der Chelatliganden sind gegenüber den deprotonierten Funktionen jeweils facial angeordnet. Die Bindungsabstände der Sauerstoffatome zum Titanatom liegen zwischen 181 und 183 pm für die vollständig deprotonierte Seite. Mit 208 bis zu 218 pm sind sie für die nicht deprotonierte Seite aufgeweitet.

Eine Analyse der Valenzbindungsordnung für Ti1 nach Bresse<sup>[58, 59]</sup> ergibt für die Bindungen zu den deprotonierten Sauerstoffatomen O2, O3 und O6 Werte von 0.984, 0.945 und 0.965, die alle leicht unter einer normalen Titan-Sauerstoff-Einfachbindung liegen. Die Werte für die nicht deprotonierten Sauerstoffatome O1, O4 und O5 liegen dagegen noch deutlich unter 0.5. Sie betragen 0.454, 0.486 und 0.402. Addiert man sämtlich Valenzbindungsordnungen, so ergibt sich ein Wert von 4.237.

Die O–Ti–O-Winkel innerhalb der Chelatfünfringe betragen 75.8 bis 77.0° und sind damit deutlich gestaucht, so dass sich ein verzerrtes Koordinations-Oktaeder um das Zentralmetall bildet. Weitere Werte befinden sich in Abbildung 2.8 auf der nächsten Seite.



**Abbildung 2.8:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **4** entlang [100]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome an Methylgruppen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

**Abstände [pm]:** Ti1–O1 182.61(19), Ti1–O2 217.36(19), Ti1–O3 207.58(19), Ti1–O4 182.12(18), Ti1–O5 210.67(19), Ti1–O6 183.18(17), Ti2–O7 181.29(18), Ti2–O8 212.5(2), Ti2–O9 182.59(18), Ti2–O10 216.93(19), Ti2–O11 182.51(19), Ti2–O12 211.21(18), Ti3–O13 216.50(19), Ti3–O14 183.01(18), Ti3–O15 182.48(19), Ti3–O16 213.67(19), Ti3–O17 181.68(19), Ti3–O18 209.9(2), Ti4–O19 182.89(19), Ti4–O20 211.4(2), Ti4–O21 215.48(19), Ti4–O22 181.8(2), Ti4–O23 208.82(19), Ti4–O24 182.88(18).

**Winkel [°]:** Ausgewählte Winkel befinden sich in Tabelle 2.4 auf der nächsten Seite.

**Diederwinkel [°]:** O1–C1–C2–O2 37.9(3), O3–C3–C4–O4 35.3(3), O5–C5–C6–O6 -37.8(2), O7–C7–C8–O8 37.7(3), O9–C9–C10–O10 -38.5(3), O11–C11–C12–O12 38.2(7), O15–C15–C16–O16 -43.5(3), O17–C17–C18–O18 -38.5(3), O13–C13–C14–O14 -41.9(3), O19–C19–C20–O20 36.6(3), O21–C21–C22–O22 -37.4(3), O23–C23–C24–O24 -36.6(3).

**Faltungswinkel:** <sup>[60]</sup> Ti1–O1–C1–C2–O2  $Q_2 = 37.1(3)$  pm,  $\Phi_2 = 291.6(3)^\circ$ , <sup>C2</sup>E, Ti1–O3–C3–C4–O4  $Q_2 = 33.4(3)$  pm,  $\Phi_2 = 261.0(3)^\circ$ , <sup>C3</sup>T<sub>C4</sub>, Ti1–O5–C5–C6–O6  $Q_2 = 35.4(3)$  pm,  $\Phi_2 = 94.3(3)^\circ$ , <sup>C5</sup>T<sub>C6</sub>, Ti2–O7–C7–C8–O8  $Q_2 = 35.5(3)$  pm,  $\Phi_2 = 261.6(3)^\circ$ , <sup>C7</sup>T<sub>C8</sub>, Ti2–O9–C9–C10–O10  $Q_2 = 37.0(3)$  pm,  $\Phi_2 = 108.8(3)^\circ$ , E, Ti2–O11–C11–C12–O12  $Q_2 = 35.6(7)$  pm,  $\Phi_2 = 269.1(6)^\circ$ , <sup>C111</sup>T<sub>C121</sub>, Ti2–O11–C112–C122–O12  $Q_2 = 38.1(16)$  pm,  $\Phi_2 = 107.0(13)^\circ$ , E, Ti3–O13–C13–C14–O14  $Q_2 = 38.6(3)$  pm,  $\Phi_2 = 90.4(3)^\circ$ , <sup>C13</sup>T<sub>C14</sub>, Ti3–O15–C15–C16–O16  $Q_2 = 40.4(3)$  pm,  $\Phi_2 = 83.5(3)^\circ$ , <sup>C15</sup>T<sub>C16</sub>, Ti3–O17–C17–C18–O18  $Q_2 = 36.3(3)$  pm,  $\Phi_2 = 83.6(3)^\circ$ , <sup>C17</sup>T<sub>C18</sub>, Ti4–O19–C19–C20–O20  $Q_2 = 33.9(3)$  pm,  $\Phi_2 = 266.5(3)^\circ$ , <sup>C19</sup>T<sub>C20</sub>, Ti4–O21–C21–C22–O22  $Q_2 = 37.5(3)$  pm,  $\Phi_2 = 66.2(3)^\circ$ , <sup>C21</sup>E, Ti4–O23–C23–C24–O24  $Q_2 = 35.1(3)$  pm,  $\Phi_2 = 76.0(3)^\circ$ , <sup>C23</sup>E.

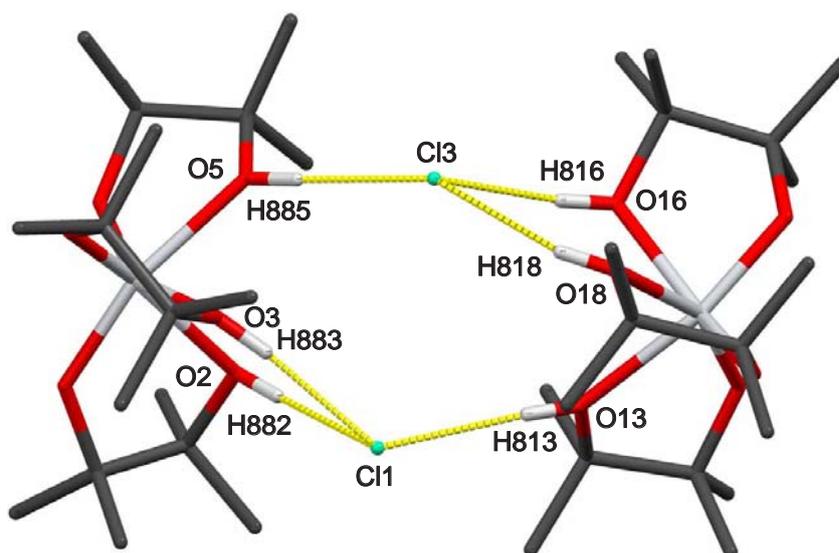
Tabelle 2.4: Winkel [°] von 4

Winkel		Winkel		Winkel	
O1–Ti1–O2	76.25(8)	O1–Ti1–O3	104.87(8)	O1–Ti1–O4	101.37(9)
O1–Ti1–O5	159.25(8)	O1–Ti1–O6	100.28(8)	O2–Ti1–O3	81.24(7)
O2–Ti1–O4	155.96(8)	O2–Ti1–O5	84.40(7)	O2–Ti1–O6	100.36(8)
O3–Ti1–O4	76.25(8)	O3–Ti1–O5	79.12(7)	O3–Ti1–O6	154.40(8)
O4–Ti1–O5	99.37(8)	O4–Ti1–O6	103.58(8)	O5–Ti1–O6	75.65(7)
O7–Ti2–O8	75.83(7)	O7–Ti2–O9	98.37(8)	O7–Ti2–O10	103.53(8)
O7–Ti2–O11	101.39(8)	O7–Ti2–O12	156.27(8)	O8–Ti2–O9	158.59(8)
O8–Ti2–O10	84.52(7)	O8–Ti2–O11	99.62(8)	O8–Ti2–O12	81.40(7)
O9–Ti2–O10	76.76(7)	O9–Ti2–O11	101.74(8)	O9–Ti2–O12	105.30(8)
O10–Ti2–O11	154.99(8)	O10–Ti2–O12	80.60(7)	O11–Ti2–O12	75.72(8)
O13–Ti3–O14	74.75(8)	O13–Ti3–O15	157.67(8)	O13–Ti3–O16	85.45(7)
O13–Ti3–O17	101.33(8)	O13–Ti3–O18	84.12(7)	O14–Ti3–O15	96.63(9)
O14–Ti3–O16	103.85(8)	O14–Ti3–O17	102.41(8)	O14–Ti3–O18	158.17(8)
O15–Ti3–O16	76.55(8)	O15–Ti3–O17	100.63(8)	O15–Ti3–O18	105.08(8)
O16–Ti3–O17	153.74(9)	O16–Ti3–O18	79.48(8)	O17–Ti3–O18	76.08(8)
O19–Ti4–O20	75.60(8)	O19–Ti4–O21	99.55(8)	O19–Ti4–O22	100.69(9)
O19–Ti4–O23	154.25(8)	O19–Ti4–O24	103.56(9)	O20–Ti4–O21	84.80(7)
O20–Ti4–O22	160.49(8)	O20–Ti4–O23	78.96(7)	O20–Ti4–O24	98.02(8)
O21–Ti4–O22	76.87(8)	O21–Ti4–O23	81.92(7)	O21–Ti4–O24	156.71(8)
O22–Ti4–O23	104.63(8)	O22–Ti4–O24	101.45(9)	O23–Ti4–O24	76.00(8)

Jeweils die Hälfte der Komplexeinheiten liegt in der helicalen  $\Delta$ -Form vor, die andere Hälfte dementsprechend in der  $\Lambda$ -Form. Die Einheiten befinden sich in Stapeln gleicher Konformere entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.

Abbildung 2.9 auf der nächsten Seite von  $[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-1})_3]\text{Cl}$  (4) zeigt O–H $\cdots$ Cl-Kontakte, deren Länge etwa 10 pm unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome liegt. Jeweils zwei Titankomplexmoleküle werden über ihre nicht deprotonierten Seiten durch zwei Chloratome verknüpft, so dass sie dreifach als Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung dient. Die so gebildeten dimeren Einheiten zeigen keine besonders kurzen intermolekularen Abstände. Die Donor-Akzeptor-Abstände belaufen sich auf Werte zwischen 361 und 299 pm. Weitere Daten zu den gefundenen Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.5 auf der nächsten Seite wiedergegeben.

Die Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ergibt 88.8 ppm mit einem CIS von 13.6 ppm für die Signale der quartären Kohlenstoffatome und 25.2 ppm für die Signale der Methylgruppen, die um 0.3 ppm zu den Signalen des freien Liganden verschoben sind.



**Abbildung 2.9:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **4**. Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb eingezeichnet. Die Werte zu den hier dargestellten Kontakten befinden sich in Tabelle 2.5.

**Tabelle 2.5:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **4**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O10	H810 <sup>a</sup>	Cl2	309.0(2)	83(2)	227(2)	172(2)
O12	H812 <sup>a</sup>	Cl2	299.0(2)	83(2)	221.3(19)	156(3)
O13	H813 <sup>a</sup>	Cl1	304.4(2)	82(3)	223(3)	172(3)
O16	H816 <sup>a</sup>	Cl3	303.6(2)	83(2)	224(2)	162(3)
O18	H818 <sup>a</sup>	Cl3	300.2(2)	83(3)	222(3)	157(3)
O20	H820 <sup>a</sup>	Cl2	302.8(2)	83(2)	220(2)	175(2)
O21	H821 <sup>a</sup>	Cl4	311.9(2)	82.4(18)	232.1(18)	163(3)
O23	H823 <sup>a</sup>	Cl4	296.4(2)	83(2)	216(3)	164(3)
O2	H882 <sup>a</sup>	Cl1	308.11(18)	83(2)	226(2)	171(3)
O3	H883 <sup>a</sup>	Cl1	293.2(2)	83(4)	211(4)	172(4)
O5	H885 <sup>a</sup>	Cl3	299.7(2)	83(2)	217(2)	177(3)
O8	H888 <sup>a</sup>	Cl4	307.3(2)	83(3)	226(3)	167(3)

<sup>a</sup> Abstand zu dem tragenden Sauerstoffatom auf 83 pm festgelegt.

### 2.1.5 [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (5)

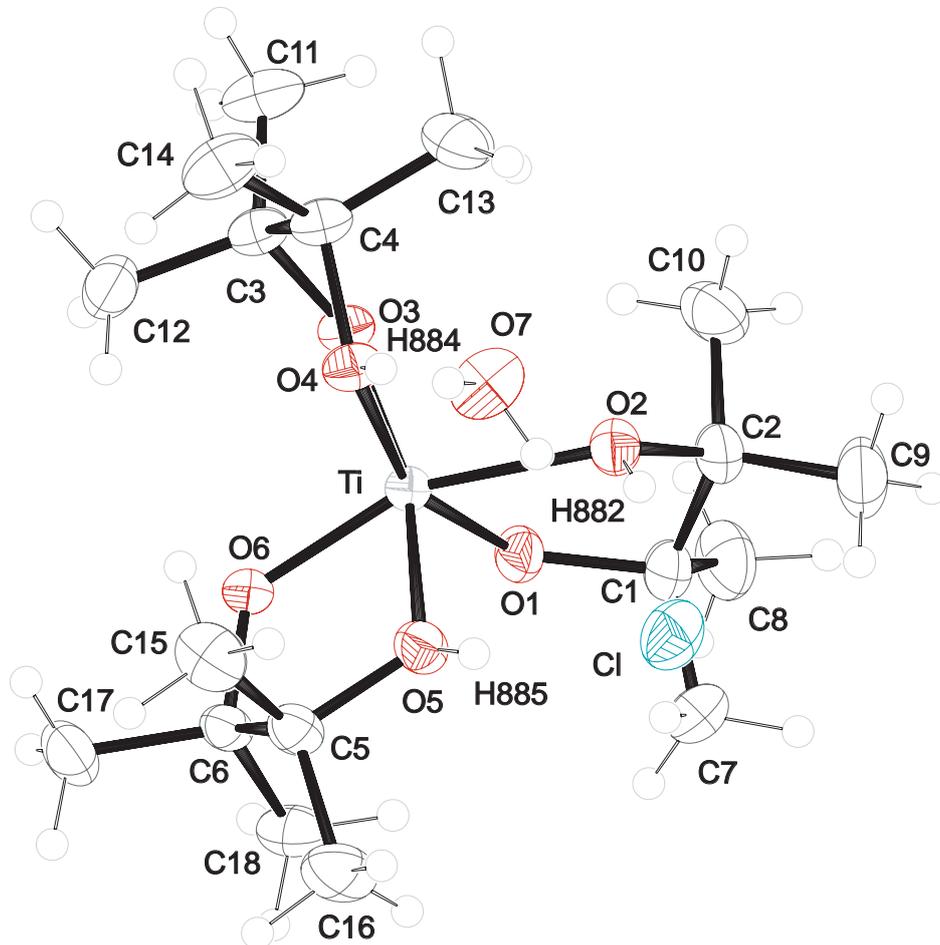
Wird eine Lösung aus drei Äquivalenten Pinakol in Toluol mit einem Äquivalent Titan-tetrachlorid versetzt und bei beendeter Reaktion nach drei Stunden bei 100°C noch ein Äquivalent Wasser zugegeben, wird kein Hydrolyseprodukt von **4** gebildet, sondern mit [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (**5**) eine Verbindung erhalten, die das zugesetzte Wasser in das Kristallgefüge einlagert und über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Abbildung 2.10 auf der nächsten Seite von **5** umfasst neben drei Pinakolliganden mit jeweils einem nicht deprotonierten und einem deprotonierten Sauerstoffatom ein Chloridion zum Ladungsausgleich und ein Molekül Wasser. Die Lösung der Struktur von **5** gelingt in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und jeweils vier Einheiten in der Elementarzelle.

Die gebundenen Liganden bilden eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsumgebung um das Zentralatom. Die nicht deprotonierten Sauerstoffatome O2, O4 und O5 sind mit 209 bis 216 pm deutlich weiter vom Titanatom entfernt als die deprotonierten Funktionen des Liganden mit nur 181 bis 186 pm. Eine Analyse der Valenzbindungsordnung nach Bresse<sup>[58, 59]</sup> ergibt erwartungsgemäß eine Valenzbindungsordnung nahe eins für die deprotonierten Atome O1, O3 und O6 mit den Werten von 0.989, 1.002 und 0.901. Die Valenzbindungsordnungen der nicht deprotonierten Atome O2, O4 und O5 liegen noch unter einer halben Valenzbindungsordnung mit Werten von 0.399, 0.436 und 0.470. Insgesamt ergibt sich eine Gesamtvalenzbindungsordnung für Titan von 4.198.

Die Winkel um das Zentralatom betragen für die O–Ti–O-Bindungen in den Chelatringen 76.2°, zwischen den einzelnen Liganden 87.6 und 101.5°. Die in einem Oktaeder gegenüberliegende Ligandatome bilden einem Winkel von 156.6° aus und weichen damit deutlich von einer linearen Anordnung ab. Die Diederwinkel O–C–C–O in den gebildeten Chelatringen betragen etwa 40, –42 und –39°. In freiem Pinakol weist Winkel der *gauche*-Konformeren Werte von  $-61.5 \pm 4.0^\circ$  auf<sup>[68–70]</sup>.

Es können fünf kristallographisch unterscheidbare Wasserstoffbrückenbindungen identifiziert werden, deren Längen mindestens um 10 pm kürzer sind als der van-der-Waals-Abstand der beteiligten Atome. Eine Abbildung der Wechselwirkungen befindet sich in Abbildung 2.11 auf Seite 25.

Der mit 264 pm kürzeste O···O-Abstand befindet sich zwischen dem Kristallwassermolekül und dem nicht deprotonierten Sauerstoffatom O4. Der Winkel O6–H871–O7 liegt bei 171.2°. Weitere Werte finden sich in Tabelle 2.6 auf Seite 25. Eine weitere Verbrückung findet sich ausgehend vom deprotonierten O6 bis zum Kristallwassermolekül. Sie ist mit 283 pm länger, und auch der Winkel von 166.8° deutet auf eine schwächere Bindung hin.

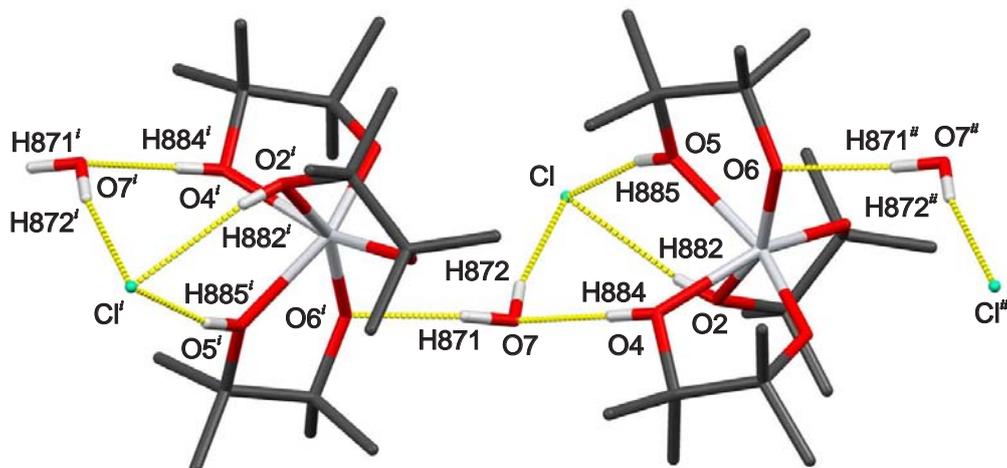


**Abbildung 2.10:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **5** entlang [010]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti–O1 181.92(14), Ti–O2 215.45(17), Ti–O3 181.42(13), Ti–O4 212.18(14), Ti–O5 209.45(14), Ti–O6 185.35(15).

**Winkel [°]:** O1–Ti–O2 76.68(6), O1–Ti–O3 101.14(6), O1–Ti–O4 157.07(7), O1–Ti–O5 101.89(6), O1–Ti–O6 101.34(6), O2–Ti–O3 106.23(6), O2–Ti–O4 82.15(6), O2–Ti–O5 81.68(6), O2–Ti–O6 156.28(6), O3–Ti–O4 76.30(6), O3–Ti–O5 156.82(6), O3–Ti–O6 97.37(6), O4–Ti–O5 83.45(5), O4–Ti–O6 101.58(6), O5–Ti–O6 75.58(6), Ti–O1–C1 126.51(12), Ti–O2–C2 111.78(12), Ti–O3–C3 123.67(11), Ti–O4–C4 114.91(11), Ti–O5–C5 117.60(12), Ti–O6–C6 124.34(12).

**Diederwinkel [°]:** O1–C1–C2–O2 39.95(19), O3–C3–C4–O4 –42.34(19), O5–C5–C6–O6 –38.96(19).

**Faltungswinkel [°]:** <sup>[60]</sup> Ti1–O1–C1–C2–O2  $Q_2 = 37.4(2)$  pm,  $\Phi_2 = 282.4(2)^\circ$ , <sup>C2</sup>E, Ti1–O3–C3–C4–O4  $Q_2 = 39.5(2)$  pm,  $\Phi_2 = 84.9(2)^\circ$ , <sup>C3</sup>T<sub>C4</sub>, Ti1–O5–C5–C6–O6  $Q_2 = 36.4(2)$  pm,  $\Phi_2 = 89.3(2)^\circ$ , <sup>C5</sup>T<sub>C6</sub>.



**Abbildung 2.11:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von 5 entlang [100]. Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb eingezeichnet.

**Symmetrie-Operationen:**  $i - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ;  $ii - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .

Die verbleibenden drei Brückenbindungen führen alle zu dem Chloridion als Akzeptor, weswegen sich eine Kette von Wechselwirkungen ausbildet. Die Längen liegen mit  $305 \pm 7$  pm um bis zu 30 pm unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome.

**Tabelle 2.6:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in 5. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O7	H871 <sup>a</sup>	O6 <sup>i</sup>	282.7(2)	87(3)	197(3)	169(3)
O7	H872 <sup>a</sup>	Cl1	312.5(2)	83(3)	231(3)	168(3)
O2	H882 <sup>a</sup>	Cl1	307.82(16)	77(3)	232(3)	168(3)
O4	H884 <sup>a</sup>	O7	264.3(2)	78(3)	188(3)	168(3)
O5	H885 <sup>a</sup>	Cl1	297.14(18)	74(3)	226(3)	163(3)

<sup>a</sup> Wasserstoffatome frei verfeinert.

Symmetrie-Operation:  $i - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .

### 2.1.6 [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl·2 H<sub>2</sub>O (6)

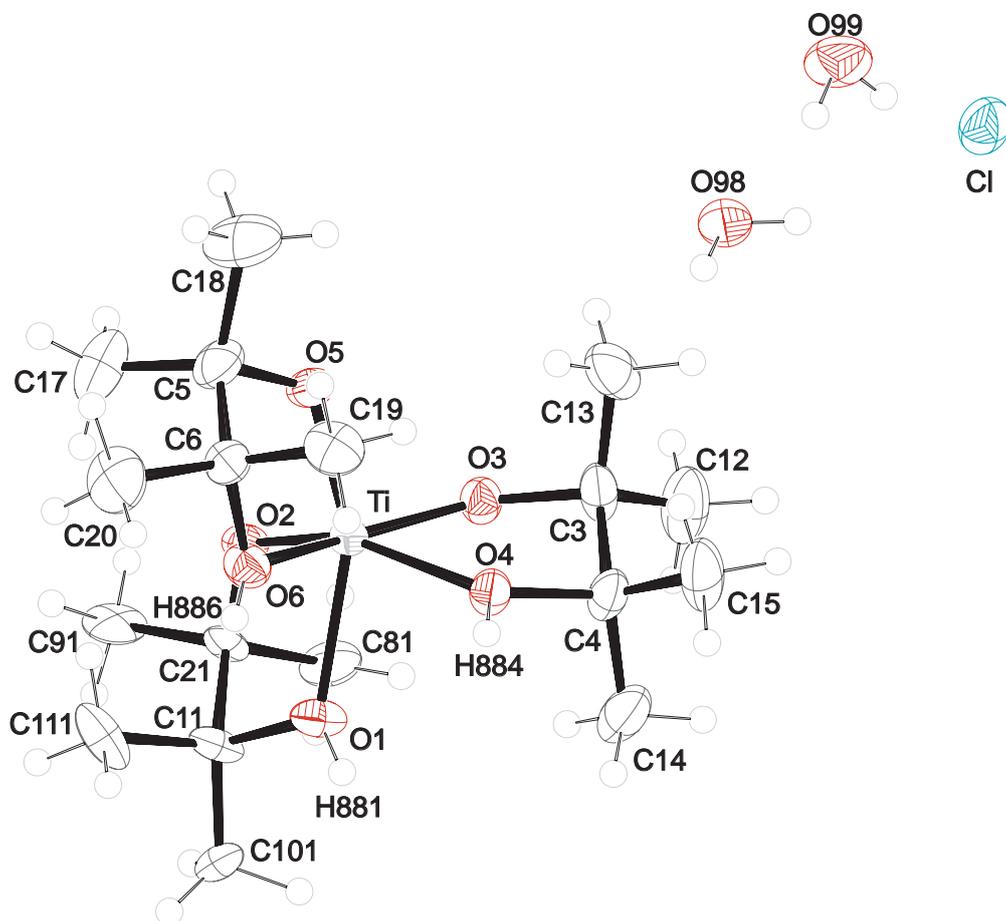
Bei einer Reaktion von drei Äquivalenten Pinakol mit einem Äquivalent Titanatetrachlorid in Dichlormethan entsteht die zwei Kristallwassermoleküle enthaltende Verbindung [Ti(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>3</sub>]Cl·2 H<sub>2</sub>O (6), wenn noch vor der Zugabe der metallhaltigen Spezies zwei Äquivalente Wasser zusetzt werden. Nach mehrmaligen Auswaschen nicht abreagierter Edukte mit Diethylether erhält man leicht gelbliche Kristalle von 6. Ansätze mit höheren Wasserzugaben führen zu nicht charakterisierbaren Produkten und auftretende Trübungen der sonst klaren Lösungen deuten dabei auf Hydrolyse hin.

6 kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_1$  mit einem metallhaltigen Molekül, einem Chloridion und zwei Molekülen Kristallwasser in der asymmetrischen Einheit. Die gesamte Zelle umfasst sechs Titaneinheiten, ebenso viele Chloridionen und zwölf Moleküle Kristallwasser.

Da in der Raumgruppe  $P6_1$  keine invertierenden Symmetrieelemente auftreten, sind alle Moleküle des untersuchten Kristalls in der helicalen  $\Delta$ -Form vorhanden. Dementsprechend liegt der Schluss nahe, dass es weitere enantiomere Kristalle mit Molekülen nur der  $\Lambda$ -Form gibt, allerdings ließen sich die Kristalle optisch nicht unterscheiden und die Auswertung einer zweiten röntgenographischen Vermessung ergab ebenfalls eine Struktur mit Molekülen der  $\Delta$ -Form.

Wie in Abbildung 2.12 auf der nächsten Seite zu sehen, bildet sich um das Titanatom ein verzerrtes Oktaeder aus Sauerstoffatomen, die von drei Pinakolliganden stammen. Jeweils eines der Sauerstoffatome der Liganden ist dabei deprotoniert, das andere nicht. Die Bindungslängen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Die deprotonierten Ligandatome sind mit  $183 \pm 2$  pm am Titanatom gebunden, die nicht deprotonierten Atome mit  $210 \pm 10$  pm. Die Winkel in den gebildeten Chelatringen betragen  $75.9 \pm 0.4^\circ$  und weichen damit weit vom idealen Oktaederwinkel ab. Die Ti–O–C-Winkel in den Chelatringen lassen sich ebenfalls in zwei Gruppen einteilen. Sie sind mit  $124.3 \pm 1.4^\circ$  größer als die Winkel, die sich an den nicht deprotonierten Sauerstoffatomen mit  $115.4 \pm 1.3^\circ$  bilden. Die Diederwinkel entlang der C–C-Einfachbindung der Liganden sind mit  $42.6 \pm 3.0^\circ$  kleiner als die Diederwinkel des freien Liganden mit  $61.5 \pm 4.0^\circ$ . Die Diederwinkel sind nur auf die Konformeren bezogen, die sich in der Nähe der *gauche*-Konformation befinden, die antiperiplanare Konformation mit einem Diederwinkel von  $180^\circ$  des freien Liganden wird dabei nicht berücksichtigt. Auch die Abstände der beiden Sauerstoffatome in einen Chelatring verringern sich von  $277 \pm 4$  pm im freien Liganden auf  $242 \pm 2$  pm.

In der Kristallstruktur von 6 konnten sieben Wechselwirkungen identifiziert werden, deren Länge etwa 10 pm unterhalb der van-der-Waals-Radien der daran beteiligten Atome



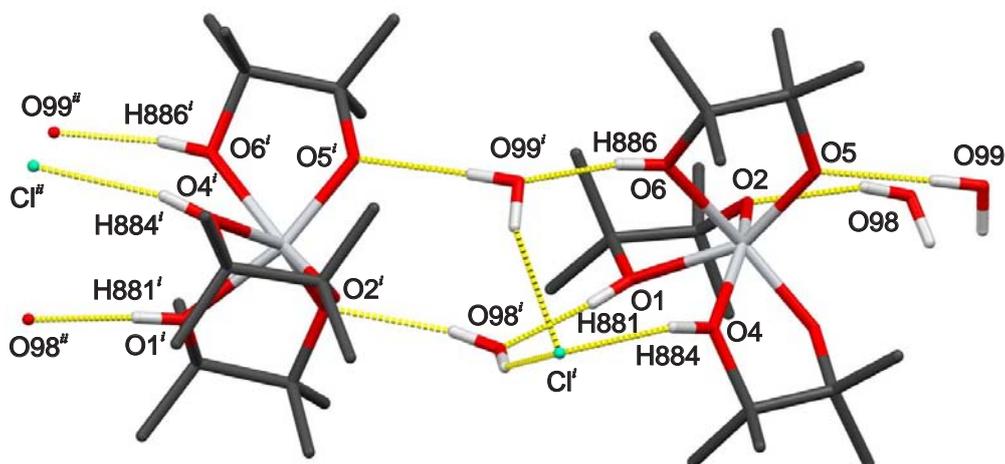
**Abbildung 2.12:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **6** entlang [010]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. Abgebildet ist die asymmetrische Einheit ohne Fehlordnung. **Abstände [pm]:** Ti–O1 210.07(18), Ti–O2 184.35(18), Ti–O3 180.9(2), Ti–O4 211.2(2), Ti–O5 184.45(17), Ti–O6 209.84(19).

**Winkel [°]:** O1–Ti–O2 76.03(8), O1–Ti–O3 106.86(8), O1–Ti–O4 85.08(7), O1–Ti–O5 154.85(9), O1–Ti–O6 82.64(7), O2–Ti–O3 97.34(8), O2–Ti–O4 157.08(8), O2–Ti–O5 97.17(8), O2–Ti–O6 106.61(8), O3–Ti–O4 75.63(8), O3–Ti–O5 97.97(8), O3–Ti–O6 155.82(8), O4–Ti–O5 105.34(8), O4–Ti–O6 83.30(8), O5–Ti–O6 76.10(7).

**Diederwinkel [°]:** O1–C11–C21–O2 –45.6(7), O3–C3–C4–O4 –39.8(2), O5–C5–C6–O6 –42.5(3).

**Faltungparameter:** <sup>[60]</sup> Ti–O1–C11–C21–O2  $Q_2 = 43.4(7)$  pm,  $\Phi_2 = 91.4(5)^\circ$ , <sup>C11</sup> $T_{C21}$ , Ti–O1–C12–C22–O2  $Q_2 = 43.0(13)$  pm,  $\Phi_2 = 254.6(9)$ ,  $E_{C12}$ , Ti–O3–C3–C4–O4  $Q_2 = 37.3(3)$  pm,  $\Phi_2 = 89.3(3)^\circ$ , <sup>C3</sup> $T_{C4}$ , Ti–O5–C5–C6–O6  $Q_2 = 39.4(3)$  pm,  $\Phi_2 = 91.0(3)^\circ$ , <sup>C16</sup> $T_{C17}$ .

liegt. Diese Kontakte trennen sich in O-H...O- und O-H...Cl-Kontakte auf und sind in Abbildung 2.13 dargestellt.



**Abbildung 2.13:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **6** entlang [010]. Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb eingezeichnet.

**Symmetrie-Operationen:**  $^i y, 1 - x + y, -\frac{1}{6} + z$ ;  $^{ii} x, -1 + y, z$ .

Der kürzeste Kontakt tritt zwischen dem nicht deprotonierten Atom O6 und einem Molekül Kristallwasser auf. Seine Länge beträgt mit 258 pm 46 pm weniger als der van-der-Waals-Abstand der beteiligten Atome. Der Winkel, der von dem Donor, dem daran gebundenen Wasserstoffatom H886 und dem zugehörigen Akzeptor eingeschlossen wird, beträgt  $169.9^\circ$ . Ein weiterer Kontakt zwischen dem nicht deprotonierten O1 und dem Kristallwassermolekül, das O98 enthält, ist mit 262 pm vergleichbar. Die Summe der van-der-Waals-Radien wird hier um 42 pm unterschritten. Der gebildete Winkel mit  $173.7^\circ$  liegt in der Nähe eines Winkels von  $180^\circ$ , und deutet damit auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung hin<sup>[71–73]</sup>.

Werden die Wechselwirkungen zwischen den vollständig deprotonierten Sauerstoffatomen O5 und O2 ausgehend von den beiden Kristallwassermolekülen betrachtet, ergeben sich Abstände von 281 und 292 pm. Die Summen der van-der-Waals-Radien werden hierbei um 23 bzw. 11 pm unterschritten. Weitere kurzreichweitige Wechselwirkungen findet man zwischen den Kristallwassermolekülen als Donor und dem Chloridion. Sie treten ausgehend von den beiden Sauerstoffatomen O98 und O99 des Kristallwassers zu dem benachbarten Chloridion in einer Länge durchschnittlich 312 pm auf. Die genauen Werte und deren Standardabweichungen sind in Tabelle 2.7 auf der nächsten Seite angegeben.

**Tabelle 2.7:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **6**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H881 <sup>a</sup>	O98 <sup>i</sup>	262.4(3)	82(2)	180(2)	173(3)
O4	H884 <sup>a</sup>	Cl <sup>i</sup>	300.3(2)	83(3)	218(3)	167(3)
O6	H886 <sup>a</sup>	O99 <sup>i</sup>	258.0(3)	82.6(17)	176.4(17)	169(2)
O98	H981 <sup>a</sup>	O2 <sup>ii</sup>	291.5(3)	82(2)	212(2)	163(3)
O98	H982 <sup>a</sup>	Cl	313.1(3)	83(3)	238(3)	151(3)
O99	H991 <sup>a</sup>	Cl	310.0(3)	83(3)	233(3)	155(3)
O99	H992 <sup>a</sup>	O5 <sup>ii</sup>	281.0(3)	82(2)	200(2)	177.3(13)

<sup>a</sup> Abstand zu dem tragenden Sauerstoffatom auf 83 pm festgelegt.

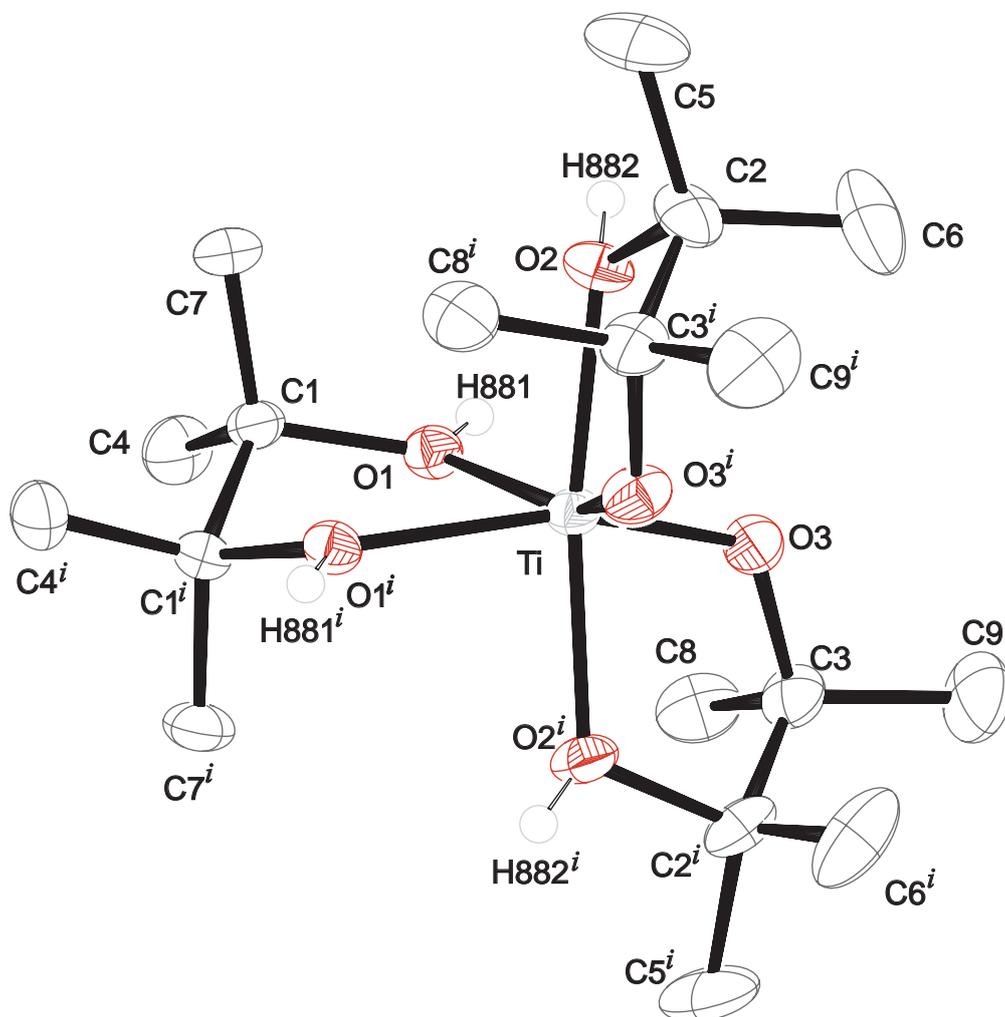
Symmetrie-Operationen: <sup>i</sup> $y, 1 - x + y, -\frac{1}{6} + z$ ; <sup>ii</sup> $x, -1 + y, z$ .

### 2.1.7 [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (**7**)

Die Umsetzung von Titantetrachlorid in der Pinakolschmelze mit mehrfachen Pinakolüberschuss führt zu einem Komplexaddukt, welches, wie bei Umsetzungen **3–6**, drei Pinakolliganden gebunden hat. Im Unterschied zu diesen, bei denen die Deprotonierung facial erfolgt, erhält man im hier vorliegendem Fall nur zwei deprotonierte Hydroxylgruppen, die anderen vier Positionen liegen nicht deprotoniert vor.

[Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (**7**) kristallisiert nach dreimaligen Waschen des Feststoffs mit je 10 mL Diethylether und Zugabe von Wasser in Form farbloser Kristalle der orthorhombischen Raumgruppe *F*2*dd* mit einem halben Titankomplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Daneben liegen noch ein Chloridion und ein Molekül Kristallwasser vor. Die verdoppelte asymmetrische Einheit ist in Abbildung 2.14 auf der nächsten Seite dargestellt. In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten, die racemisch entweder in  $\Delta$ - oder  $\Lambda$ -Form vorliegen.

Der Abstand des Titanatoms zu den Sauerstoffatomen der Chelatliganden beträgt für den deprotonierten Fall 108 pm, für die Abstände zu den nicht deprotonierten Liganden ergeben sich Längen von 204 und 206 pm. Die O–Ti–O-Winkel in den Chelatringen betragen 72.6 und 77.1°, wobei der kleinere der beiden Winkel im beidseitig nicht deprotonierten Pinakolliganden auftritt.



**Abbildung 2.14:** ORTEP-Darstellung der verdoppelten asymmetrischen Einheit von **7** entlang [001]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti–O1 205.97(7), Ti–O2 204.32(6), Ti–O3 180.41(7).

**Winkel [°]:** O1–Ti–O2 85.22(3), O1–Ti–O3 92.44(3), O2–Ti–O3 97.73(3).

**Diederwinkel [°]:** O1–C1–C1<sup>i</sup>–O1<sup>i</sup> 42.71(8), O2–C2–C3<sup>i</sup>–O3<sup>i</sup> 41.23(10).

**Faltungswinkel:** <sup>[60]</sup> Ti–O1–C1–C1<sup>i</sup>–O1<sup>i</sup>  $Q_2 = 40.37(9)$  pm,  $\Phi_2 = 270.00(8)^\circ$ , <sup>C1<sup>i</sup></sup>T<sub>C1</sub>, Ti–O2–C2–C3<sup>i</sup>–O3<sup>i</sup>  $Q_2 = 39.04(11)$  pm,  $\Phi_2 = 266.67(10)^\circ$ , <sup>C3<sup>i</sup></sup>T<sub>C2</sub>, Ti–O3–C3–C2<sup>i</sup>–O2<sup>i</sup>  $Q_2 = 39.04(11)$  pm,  $\Phi_2 = 273.33(10)^\circ$ , <sup>C2<sup>i</sup></sup>T<sub>C3</sub>.

**Symmetrie-Operationen:**  $i_x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ .

Eine Betrachtung der Bindungen um das zentrale Titanatom ergibt in der Summe eine Valenzbindungsordnung von 4.171. Das deprotonierte Atom O3 zeigt in seiner Bindung zum Titanatom eine Valenzbindungsordnung von 1.030 und liegt damit sehr nahe an einer Einfachbindung. Die nicht deprotonierten Atome O1 und O2 zeigen Valenzbindungsordnungen von 0.516 und 0.540<sup>[58, 59]</sup>.

Der Diederwinkel O–C–C–O der Liganden wird von dem Protonierungsgrad der Sauerstoffatome kaum beeinflusst. Er liegt in allen drei Chelatringen unabhängig vom Protonierungsgrad bei  $41.7 \pm 1.0^\circ$ .

In der Kristallstruktur von **7** können vier kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen gefunden werden, die in Abbildung 2.15 auf der nächsten Seite dargestellt sind. Der kürzeste O–O-Kontakt besteht mit 254 pm zwischen dem nicht deprotonierten Sauerstoffatom O2 und O99. Die Summe der van-der-Waals-Radien wird hierbei um 50 pm unterschritten, der korrespondierende Winkel liegt bei  $170.5^\circ$ . Weitere Kontakte ergeben sich von Sauerstoffdonoratomen zu dem Chloridion in der Zelle. Sie sind ausgehend von O1 297 pm, von O99 306 pm und nochmals von O99 310 pm lang. Die Summe der van-der-Waals-Radien wird um bis zu 30 pm unterschritten. Weitere Werte zu den angegebenen Kontakten sind in Tabelle 2.8 angegeben.

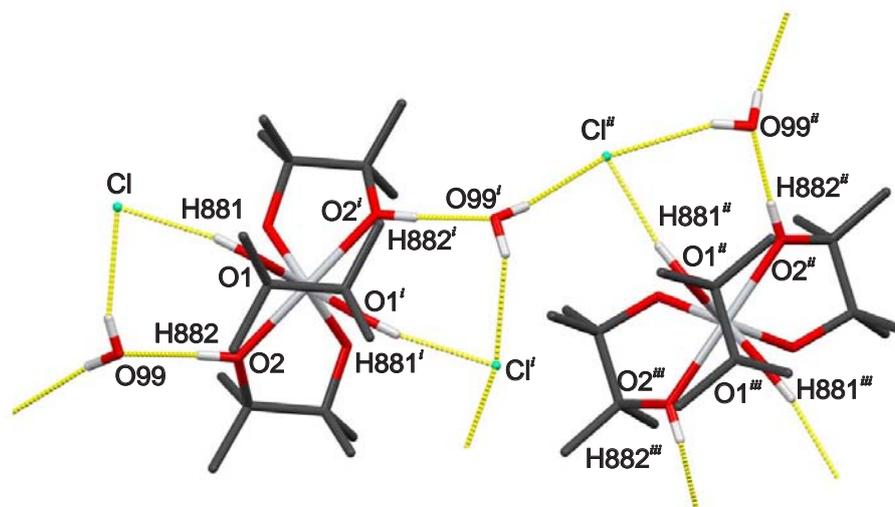
Die Untersuchung einer Lösung von **7** mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ergab Signallagen von 88.9 ppm für die quartären Kohlenstoffatome mit einem CIS von 13.7 ppm sowie 25.4 ppm mit einem CIS von 0.5 ppm für die Methylgruppen.

**Tabelle 2.8:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D···A	D-H	H···A	D-H···A
O1	H881 <sup>a</sup>	Cl	296.81(6)	83.4(17)	214.3(17)	170.3(16)
O2	H882 <sup>a</sup>	O99	254.26(12)	79(2)	176(2)	171(3)
O99	H891 <sup>a</sup>	Cl	310.33(10)	77.3(19)	237.7(19)	157.0(19)
O99	H892 <sup>a</sup>	Cl <sup>i</sup>	309.46(10)	82(2)	228(2)	171.1(19)

<sup>a</sup> Wasserstoffatome frei verfeinert.

Symmetrie-Operation:  $i1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{5}{2}-z$ .

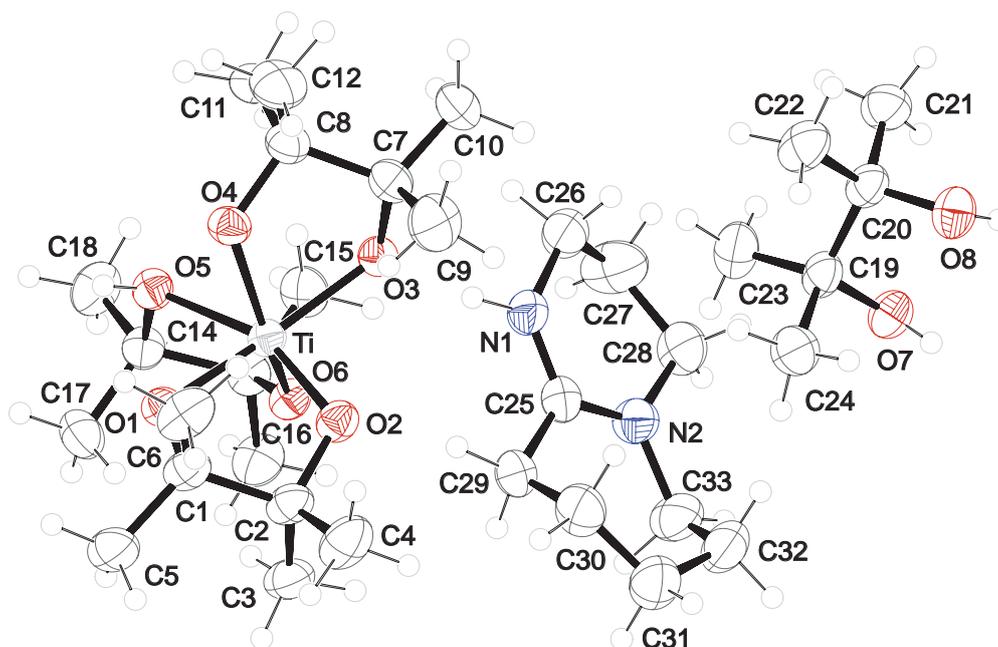


**Abbildung 2.15:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **7** entlang  $[100]$ . Dargestellt sind zwei Komplexmoleküle der verdoppelten asymmetrischen Einheit. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb dargestellt.

**Symmetrie-Operationen:**  $i$   $x, -y, -z$ ,  $ii$   $\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - z$ ,  $iii$   $\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z$ .

### 2.1.8 DBUH[Ti(pinaH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(pinaH<sub>-1</sub>)] (**8**)

Die Umsetzung von drei Äquivalenten Pinakol mit einem Äquivalent Titan-tetrachlorid-Etherat in Diethylether führt in Anwesenheit eines Überschusses an DBU zu einem farblosen Feststoff. Dieser wird nach einer Stunde Reaktionszeit vom Lösungsmittel getrennt, anschließend mit Diethylether gewaschen und in THF aufgenommen. Aus der Lösung kristallisiert nach Einengen DBUH[Ti(pinaH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(pinaH<sub>-1</sub>)] (**8**) in Form farbloser Blöcke. Die Lösung der Kristallstruktur gelingt in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit von **8**, die in Abbildung 2.16 auf der nächsten Seite dargestellt ist, enthält zwei oktaedrische Metallkomplexe, einen in der  $\Delta$ - und einen in der  $\Lambda$ -Konfiguration. Die zweizähligen Schraubachsen entlang  $[010]$  führen jeweils einen Komplex der einen Form in ein weiteres Molekül der gleichen Form über, wohingegen die Spiegelebenen entlang  $[101]$  und die Inversionszentren die Formen ineinander überführen. Pro metallhaltigem Molekül liegt ein Molekül protoniertes DBUH<sup>+</sup> und ein Molekül freies Pinakol vor. Dieses Molekül ist nur über Wasserstoffbrückenbindungen zu O1, O4 und O5 gebunden, der kürzeste Abstand zum Titanatom beträgt 373 pm. Die gesamte Zelle enthält vier metallhaltige Einheiten, je zwei in der  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Form, neben vier Einheiten DBUH<sup>+</sup> und vier freien Pinakoleinheiten.



**Abbildung 2.16:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **8** entlang [001]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Stickstoff: blau. **Abstände [pm]:** Ti–O1 194.69(14), Ti–O2 186.67(15), Ti–O3 195.34(15), Ti–O4 194.21(14), Ti–O5 222.48(16), Ti–O6 187.35(14).

**Winkel [°]:** O1–Ti–O2 80.55(6), O1–Ti–O3 162.81(6), O1–Ti–O4 88.80(6), O1–Ti–O5 83.42(6), O1–Ti–O6 106.09(6), O2–Ti–O3 92.14(6), O2–Ti–O4 111.08(6), O2–Ti–O5 158.25(6), O2–Ti–O6 96.72(6), O3–Ti–O4 79.28(6), O3–Ti–O5 107.10(6), O3–Ti–O6 90.13(6), O4–Ti–O5 83.06(6), O4–Ti–O6 150.42(6), O5–Ti–O6 73.72(6).

**Diederwinkel [°]:** O1–C1–C2–O2 40.3(2), O3–C7–C8–O4 43.0(2), O6–C13–C14–O5 43.86(19).

**Faltungparameter:** <sup>[60]</sup> Ti1–O1–C1–C2–O2  $Q_2 = 37.0(2)$  pm,  $\Phi_2 = 278.6(2)^\circ$ , <sup>C2</sup>T<sub>C1</sub>-Form, Ti1–O3–C7–C8–O4  $Q_2 = 39.4(2)$  pm,  $\Phi_2 = 258.1(2)^\circ$ , <sup>E</sup>C<sub>7</sub>-Form, Ti1–O5–C14–C13–O6  $Q_2 = 39.9(2)$  pm,  $\Phi_2 = 264.7(2)^\circ$ , <sup>C13</sup>T<sub>C14</sub>-Form.

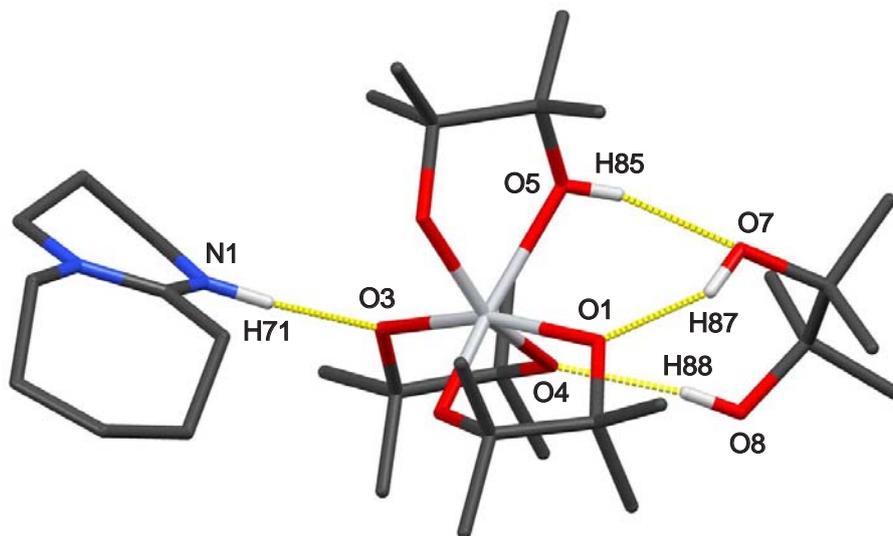
Die Bindungslängen um das Titanatom betragen zu dem nicht deprotoniertem Sauerstoffatom O5 223 pm, zu den vollständig deprotonierten Atomen O2 und O6  $187 \pm 1$  pm. Bei den übrigen Sauerstoffatomen O1, O3 und O4 liegen die Werte zwischen denen der deprotonierten und den nicht deprotonierten Atomen mit  $195 \pm 1$  pm.

Eine Betrachtung der Valenzbindungsordnung des Titanatoms ergibt Werte von 0.870 und 0.854 für die Atome O2 und O6, 0.700, 0.688 und 0.709 für O1, O3 und O4. Das nicht deprotonierte Atom O5 ist laut der Analyse nur noch mit einer Valenzbindungsordnung von 0.330 angebunden. Damit ergibt sich in der Summe eine Gesamt-Valenzbindungsordnung von  $4.151^{[58, 59]}$ .

Die Sauerstoff-Titan-Sauerstoff-Winkel in den drei Chelatringen betragen  $74$ ,  $80$  und  $81^\circ$ , wobei der kleinste Winkel in dem Chelating mit O5, das nicht deprotoniert vorliegt, auftritt. Auch die Winkel zwischen den Ligand-Sauerstoffatomen, an denen O5 beteiligt ist, fallen mit  $83 \pm 1$  pm kleiner aus als die Winkel, an denen keine nicht deprotonierten Sauerstoffatome beteiligt sind. Bei diesen liegen die Abstände bei  $92 \pm 5$  pm. Die drei in einem Oktaeder linearen Winkel zwischen Sauerstoffatomen weichen mit  $150$ ,  $158$  und  $162^\circ$  stark von der idealen Geometrie ab. Die O–C–O-Diederwinkel betragen  $41$ ,  $43$  und  $44^\circ$  und weichen damit weit von den Winkeln des freien Pinakols von  $-61.5 \pm 4.0^\circ$  ab<sup>[68–70]</sup>.

In der Struktur von **8** können vier kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen identifiziert werden, deren genaue Werte in Tabelle 2.9 auf der nächsten Seite angegeben sind. Es besteht ein Kontakt zwischen O3 und der protonierten DBU-Einheit, der die Summe der van-der-Waals-Radien um 39 pm unterschreitet, die anderen drei Kontakte bilden sich zu dem freien Pinakolmolekül aus.

Die Analyse der Resonanzlagen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ergibt Signale bei 89.2 ppm, die von den quartären Kohlenstoffatomen hervorgerufen werden, mit einer Verschiebung von 14.0 ppm im Vergleich zu nicht komplexiertem Pinakol. Die primären Kohlenstoffatome führen zu einem Signal bei 25.3 ppm mit einem CIS von 0.4 ppm.



**Abbildung 2.17:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **8** entlang [010]. Wasserstoffbrückenbindungen sind gelb eingezeichnet.

**Tabelle 2.9:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **8**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
N1	H71 <sup>a</sup>	O3	267.7(2)	98(4)	170(4)	172(3)
O5	H85 <sup>a</sup>	O7 <sup>i</sup>	272.5(2)	79(3)	197(3)	159(3)
O7	H87 <sup>a</sup>	O1 <sup>ii</sup>	265.0(2)	79(3)	191(3)	155(3)
O8	H88 <sup>a</sup>	O4 <sup>ii</sup>	276.6(2)	82(2)	196(3)	171(2)

<sup>a</sup> Wasserstoffatome frei verfeinert.

Symmetrie-Operationen: <sup>i</sup>  $-1 + x, y, z$ ; <sup>ii</sup>  $1 + x, y, z$ .

## 2.2 $[\text{Ti}(\text{dmpdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]$ als eine Verbindung von Titan mit 2,2'-Dimethylpropan-1,3-diol (9)

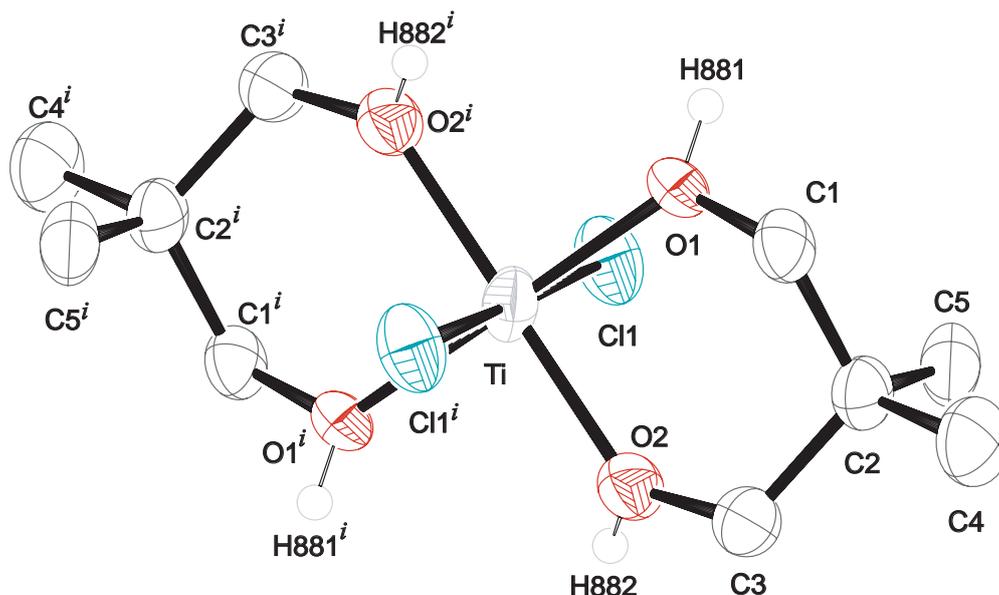
Bei der Umsetzung von 2,2'-Dimethylpropan-1,3-diol mit Titantetrachlorid in Dichlormethan bei Raumtemperatur wird nach 18 Stunden Reaktionszeit ein farbloses Pulver ohne Kristallisationsneigung erhalten. Wird für eine Kristallisation allerdings ein Lösungsmittel verwendet, welches Akzeptorstellen für Wasserstoffbrückenbindungen bereitstellt, entstehen farblose Kristallnadeln von mehreren Zentimetern Länge, die sich für die Untersuchung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.

$[\text{Ti}(\text{dmpdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]$  (9) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei halbierten Titankomplexmolekül mit je nur einem 2,2'-Dimethylpropan-1,3-diol als Ligand und einem Tetrahydrofuranmolekül, das zur Hälfte fehlgeordnet vorliegt, in der asymmetrischen Einheit und vier neutrale Komplex- und vier Tetrahydrofuranmolekülen in der gesamten Zelle.

Das Zentrum der metallhaltigen Moleküle bildet ein Titanatom, das zwei chelatisierende Liganden und zwei Chloratome bindet. Als Koordinationspolyeder ergibt sich ein nahezu ideales Oktaeder, mit zwei *trans*-ständigen Chloratomen und den chelatisierenden Liganden in einer Ebene. Die Winkel weichen nur geringfügig von den idealen Oktaederwinkeln ab, zwischen den beiden Sauerstoffatomen der chelatisierenden Liganden liegen sie bei  $88.3^\circ$ , zwischen den beiden Liganden liegt der O–Ti–O-Winkel bei  $91.7^\circ$ . Weitere Werte befinden sich unter Abbildung 2.18 auf der nächsten Seite.

Eine Betrachtung der Valenzbindungsordnung ergibt eine fast homogene Verteilung auf alle Bindungen, die Werte von 0.635 bis 0.690 einnehmen. Lediglich die Bindung von Ti1 zu O11 fällt mit 0.793 aus dieser Reihe. Eine Analyse nach Brese ergibt eine Gesamtvalenzbindungsordnung von 4.030<sup>[58, 59]</sup>.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Strukturen, in denen sich der Protonierungsgrad leicht aus den unterschiedlichen Bindungsabständen der nicht oder der deprotonierten Sauerstoffatome zu dem zentralen Titanatom ableiten lässt, ergibt sich hier ein anderes Bild: Die vier in etwa gleich langen Bindungen mit 193 bis 197 pm liegen zwischen den erwarteten Werten für vollständig deprotonierte und noch protonierte Sauerstoffatome mit 182 bzw. 210 pm. Da sich keine Gegenionen in der Zelle befinden, müssen insgesamt zwei Protonen pro Komplexmolekül vorhanden sein. Nimmt man noch die Fehlordnung der Solvensmoleküle hinzu, die in zwei um  $60^\circ$  gedrehten Anordnungen mit einem Besetzungsfaktor nahe 0.5 vorliegen, ergibt sich eine statistische Halbbesetzung der Protonen über alle vier vorhandenen Sauerstoffatome.



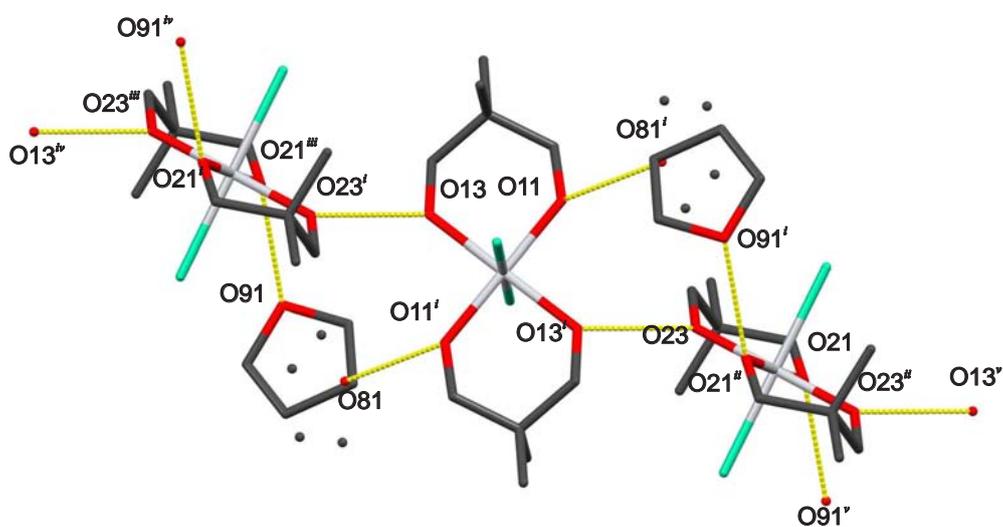
**Abbildung 2.18:** ORTEP-Darstellung der verdoppelten asymmetrischen Einheit von **9** entlang [010]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti1–Cl1 235.81(8), Ti1–O11 192.2(2), Ti1–O13 196.45(18), Ti1–Cl1<sup>i</sup> 235.81(8), Ti1–O11<sup>i</sup> 192.2(2), Ti1–O13<sup>i</sup> 196.45(18), O11–C11 142.5(4), O13–C13 143.9(3), C11–C12 152.2(4), C12–C13 153.0(4), C12–C14 153.6(4), C12–C15 152.6(4).

**Winkel [°]:** Cl1–Ti1–O11 87.94(6), Cl1–Ti1–O13 88.07(6), Cl1–Ti1–Cl1<sup>i</sup> 180.00, Cl1–Ti1–O11<sup>i</sup> 92.06(6), Cl1–Ti1–O13<sup>i</sup> 91.93(6), O11–Ti1–O13 88.85(8), O11–Ti1–Cl1<sup>i</sup> 92.06(6), O11–Ti1–O11<sup>i</sup> 180.00, O11–Ti1–O13<sup>i</sup> 91.16(8), O13–Ti1–Cl1<sup>i</sup> 91.93(6), O13–Ti1–O11<sup>i</sup> 91.16(8), O13–Ti1–O13<sup>i</sup> 180.00, Cl1<sup>i</sup>–Ti1–O11<sup>i</sup> 87.94(6), Cl1<sup>i</sup>–Ti1–O13<sup>i</sup> 88.07(6), O11<sup>i</sup>–Ti1–O13<sup>i</sup> 88.85(8).

**Faltungparameter:** <sup>[60]</sup> Ti1–O11–C11–C12–C13–O13  $Q = 50.1(3)$  pm,  $\Theta_2 = 26.2(2)$ ,  $\Phi_2 = 190.1(7)^\circ$ , <sup>1</sup>C<sub>4</sub>-Form, Ti2–O21–C21–C22–C23–O23  $Q = 50.7(3)$  pm,  $\Theta_2 = 157.0(3)$ ,  $\Phi_2 = 4.2(8)^\circ$ , <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Form.

Diese Annahme wird auch durch die Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen gestützt, die in Abbildung 2.19 dargestellt sind. Es befinden sich vier Wasserstoffbrückenbindungen mit Sauerstoff-Donoren und -Akzeptoren in der Zelle. Sie haben eine sehr ähnliche Länge von 268 bis 270 pm. Eine Wasserstoffbrücke bildet sich zwischen den Titan-Komplex-Molekülen aus und bildet eine eindimensionale unendliche Kette, in der jede Position zu 50 % mit Protonen belegt ist. Es bilden sich daher zwei gegenläufige Wasserstoffbrückenbindungsketten aus. Die zweite Bindung befindet sich zwischen einem der beiden fehlgeordneten Tetrahydrofuraneinheiten und dem Komplexmolekül und ist nur zu 50 % besetzt.

Die Verschiebungen der Signale für das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum betragen für die Kohlenstoffatome **A** 87.1 ppm, womit die Signallagen bezüglich des freien Liganden um 18.7 ppm verschoben sind. Das Kohlenstoffatom **B** führt zu einem Signal bei 37.0 ppm, das entspricht einer Verschiebung um 1.5 ppm ins tiefe Feld. Die beiden Methylgruppen (**C**) verursachen Signale um 21.6 ppm mit einem CIS von 0.4 ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgt wie in Abbildung 2.20 auf der nächsten Seite.



**Abbildung 2.19:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **9** entlang [010]. Abgebildet ist ein Molekül mit den benachbarten Kontakten. Die nicht abgebildeten, an den Brückenbindungen beteiligten Wasserstoffatome sind zu jeweils 50% besetzt. Kurze Donor-Akzeptor-Abstände sind in gelb eingezeichnet.

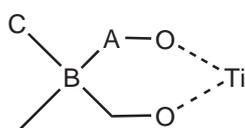
**Symmetrie-Operationen:**  $i$   $1 - x, -y, 1 - z$ ;  $ii$   $2 - x, -y, 2 - z$ ;  $iii$   $-1 + x, y, -1 + z$ ;  $iv$   $-x, -y, -z$ ;  $v$   $1 + x, y, 1 + z$ .

**Tabelle 2.10:** Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **9**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O13	H813 <sup>a</sup>	O23 <sup>i</sup>	267.9(2)	85	183	180
O21	H821 <sup>a</sup>	O91 <sup>i</sup>	281.8(5)	82	202	162
O23	H823 <sup>a</sup>	O13 <sup>i</sup>	267.9(2)	85	183	180

<sup>a</sup> Abstand zu dem tragenden Sauerstoffatom auf 83(2) pm festgelegt.

Symmetrie-Operationen: <sup>i</sup>1 - x, -y, 1 - z; <sup>ii</sup>1 + x, y, 1 + z.



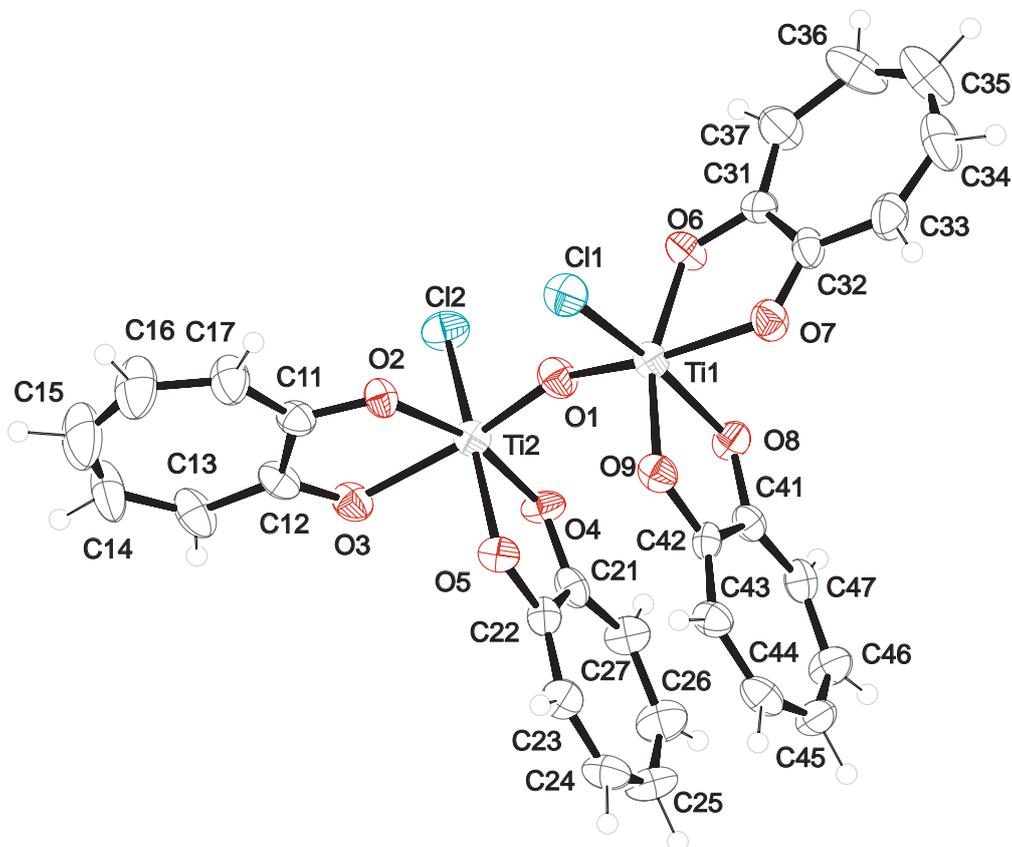
**Abbildung 2.20:** <sup>13</sup>C-NMR-Zuordnungsschema für den Liganden 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol.

### 2.3 $[(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{tropH}_{-1})_2\text{Cl})_2]$ als zweikernige Verbindung von Titan mit Tropolon (**10**)

Eine Umsetzung von drei Äquivalenten Tropolon in Dichlormethan mit einem Äquivalent Titanatetrachlorid, das zuvor im Verhältnis 2:1 mit Wasser versetzt wurde, führt nach zweimaligem Auswaschen des überschüssigen Eduktes mit Dichlormethan und anschließendem Lösen in heißem DMF zu leuchtend orangen Kristallnadeln.

$[(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{tropH}_{-1})_2\text{Cl})_2]$  (**10**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit neben vier Molekülen DMF, die unterschiedlich stark fehlgeordnet sind. Eine Darstellung der Kristallstruktur findet sich in Abbildung 2.21 auf der nächsten Seite. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten und acht Moleküle DMF.

Der zweikernige Komplex besteht aus zwei Titanatomen, die über ein Sauerstoffatom verbrückt sind. Die Bindungslängen von 181 und 180 pm, der Winkel von  $158.1^\circ$ , sowie das Fehlen größerer Restelektronendichten um das Sauerstoffatom O1 lassen auf eine vollständige Deprotonierung des Atoms schließen. An jedem der beiden Titanatome befinden sich ein Chloratom und zwei chelatisierend gebundene Tropolonmoleküle, die eine positive Ladung in ihrem aromatisierten Siebenring tragen. Durch die Koordination und die Aromatisierung werden die beiden Bindungsstellen annähernd äquivalent.



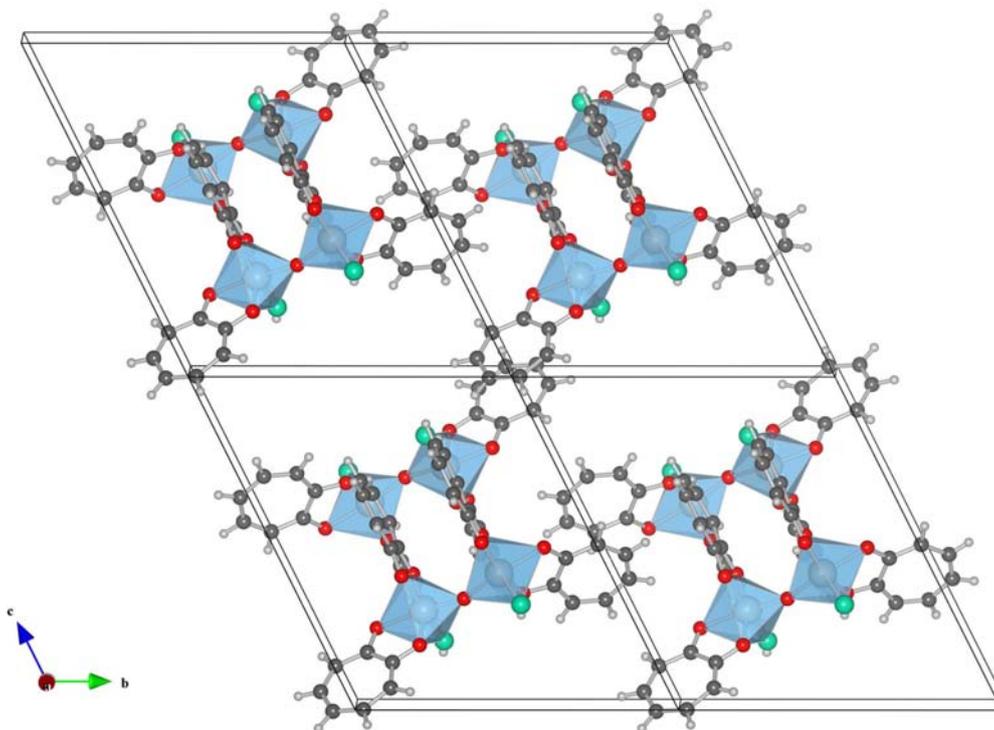
**Abbildung 2.21:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **10** entlang [100]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti1–Cl1 231.40(19), Ti1–O1 180.8(4), Ti1–O6 195.3(4), Ti1–O7 205.1(4), Ti1–O8 201.4(4), Ti1–O9 196.7(4), Ti2–Cl2 231.73(18), Ti2–O1 179.5(4), Ti2–O2 196.8(3), Ti2–O3 207.2(4), Ti2–O4 197.2(3), Ti2–O5 199.8(4). **Winkel [°]:** Ti1–O1–Ti2 158.1(2), Cl1–Ti1–O1 96.53(13), Cl1–Ti1–O6 99.00(12), Cl1–Ti1–O7 90.83(12), Cl1–Ti1–O8 165.72(13), Cl1–Ti1–O9 89.78(12), O1–Ti1–O6 90.34(17), O1–Ti1–O7 165.17(17), O1–Ti1–O8 90.45(17), O1–Ti1–O9 104.58(16), O6–Ti1–O7 75.76(16), O6–Ti1–O8 93.38(15), O6–Ti1–O9 161.78(18), O7–Ti1–O8 85.32(15), O7–Ti1–O9 88.25(16), O8–Ti1–O9 76.38(15), Cl2–Ti2–O1 98.08(13), Cl2–Ti2–O2 98.82(11), Cl2–Ti2–O3 88.52(12), Cl2–Ti2–O4 88.07(11), Cl2–Ti2–O5 162.92(12), O1–Ti2–O2 88.86(17), O1–Ti2–O3 163.66(17), O1–Ti2–O4 103.39(17), O1–Ti2–O5 92.84(16), O2–Ti2–O3 75.31(15), O2–Ti2–O4 165.04(14), O2–Ti2–O5 94.47(15), O3–Ti2–O4 91.71(15), O3–Ti2–O5 84.51(15), O4–Ti2–O5 76.61(14). **Diederwinkel [°]:** O2–C11–C12–O3 -1.7(10), O4–C21–C22–O5 1.7(9), O6–C31–C37–O7 0.9(9), O8–C41–C47–O9 2.2(10). **Faltungparameter:**<sup>[60]</sup> Die Faltungparameter der vier Chelat-Fünfringe konnten nicht bestimmt werden, da die Auslenkungsamplituden in den annähernd planaren Ringen zu gering sind.

Die Bindungslängen zwischen den Titan- und den Sauerstoffatomen der chelatisierenden Liganden betragen  $200 \pm 7$  pm, wobei die Sauerstoffatome, die *trans*-ständig zu dem verbrückenden Sauerstoff- oder den beiden Chloratomen stehen, mit durchschnittlich 7 pm leicht größere Bindungslängen aufweisen.

Der Abstand der beiden Titanatome zueinander beträgt  $353.8 \pm 2$  pm, das entspricht 100 pm weniger als der Abstand der Summe der van-der-Waals-Radien beider Atome. Die Winkel in den gebildeten Chelatrings betragen  $76 \pm 1$  pm, zwischen den chelatisierenden Liganden liegen sie mit  $90^\circ \pm 5$  pm im Mittel bei den erwarteten Werten für eine oktaedrische Verbindung. Die *trans*-ständigen Liganden stehen in Winkeln von  $164 \pm 2.3^\circ$  zueinander.

Ein Merkmal der Struktur von **10** ist die  $\pi$ -Stapelung der aromatischen Ringe, bei denen die Ringe parallel übereinander gestapelt attraktive Wechselwirkungen aufweisen. Abbildung 2.22 auf der nächsten Seite zeigt vier Elementarzellen mit Koordinationspolyedern um die Titanatome. Es werden zwei Moleküle über einen intermolekularen Kontakt verbunden, der Centroid-Centroid-Abstand beträgt in diesem Fall 398 pm und die beiden Ringebenen stehen parallel zueinander. Der weitere intramolekulare Kontakt weist einen Centroid-Centroid-Abstand von 367 pm und einen Neigungswinkel von  $3.9^\circ$  auf. Es gibt vier kurze Kontakte mit C–H als Donor und Sauerstoffatomen als Akzeptor mit einem Abstand von 332 bis 338 pm, deren Werte in Tabelle 2.11 auf der nächsten Seite ersichtlich sind.

Die Untersuchung einer Lösung von **10** mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Methoden ergibt folgende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: für die Kohlenstoffatome **A** ergibt sich eine Resonanz bei 180.0 ppm, was einem CIS von 8.1 ppm entspricht, für die Atome **B** ergeben sich Resonanzen bei 125.8 ppm mit einem CIS von  $-0.5$  ppm. Die Atome **C** verursachen Signale bei 142.3 ppm mit einer Verschiebung ins hohe Feld von 2.1 ppm, das Signal des Kohlenstoffatoms **D** liegt bei 133.3 ppm mit einem CIS von  $-2.1$  ppm. Die Zuordnung der Buchstaben zu den Kohlenstoffatomen ist in Abbildung 2.23 auf der nächsten Seite ersichtlich.



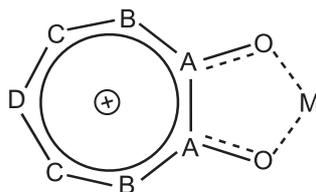
**Abbildung 2.22:** VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von **10** entlang  $[\bar{1}00]$ . Die Solvensmoleküle in den Kavitäten werden nicht abgebildet.

**Tabelle 2.11:** Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$  der Kontakte in **10**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C13	H13 <sup>a</sup>	O6 <sup>i</sup>	338.1(8)	95	259	141
C14	H14 <sup>a</sup>	O8 <sup>i</sup>	332.4(7)	95	240	165
C24	H24 <sup>a</sup>	O5 <sup>ii</sup>	334.8(6)	95	246	155
C25	H25 <sup>a</sup>	O2 <sup>ii</sup>	332.1(6)	95	254	140

<sup>a</sup> Wasserstoffatome befinden sich an berechneten Positionen.

Symmetrie-Operationen: <sup>i</sup>  $-x, 1 - y, 1 - z$ ; <sup>ii</sup>  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ .



**Abbildung 2.23:** <sup>13</sup>C-NMR-Zuordnungsschema für den Liganden Tropolon.

## 2.4 Mehrkernige Verbindungen des Titans mit 2,2'-Biphenol

Mit 2,2'-Biphenol als Ligand bietet sich die Möglichkeit, ein durch ein aromatisches System in der Konformation eingeschränktes 1,4-Diol einzusetzen, das damit nicht die Flexibilität einer Alkylkette besitzt. Die Fähigkeit, viele Metalle und Halbmetalle wie zum Beispiel Titan oder Silicium zu komplexieren, liegt unter Anderem an der anfänglich geringen Rotationsbarriere für die Drehung um die Bindung zwischen den beiden Phenylringen. Dadurch kann sich der Ligand auf die bevorzugte Koordinationsumgebung des Metallatoms einstellen. Die phenolischen Hydroxylgruppen stellen zudem eine leichte Deprotonierung und die damit erleichterte Koordination auch unter sauren Bedingungen sicher.

### 2.4.1 $[\text{Ti}_2(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})_2(\text{DMF})_2]$ (11)

Es ist bisher kaum gelungen, zweikernige Titan-Oxido-Komplexe mit chelatisierenden Liganden zu synthetisieren und strukturell aufzuklären. Eine Ausnahme besteht in dem von *G. D. Andreotti* vorgestellten Komplex mit zwei cyclischen Liganden, wobei die Titanatome neben den sechs Koordinationsstellen des cyclischen Liganden über eine siebte Koordinationsstelle miteinander über eine Oxidobrücke verbunden sind<sup>[74]</sup>. Die Umsetzung von 2,2'-Biphenol mit Titantetrachlorid im Verhältnis 6:3 in Anwesenheit zweier Äquivalente Wasser in Dichlormethan führt nach 24 Stunden Reaktionszeit zu einem zweikernigen Titankomplex, an den vier 2,2'-Biphenolliganden neben zwei DMF-Molekülen binden.  $[\text{Ti}_2(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})_2(\text{DMF})_2]$  (11) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem metallhaltigen Molekül und je zwei Toluol- und Wassermolekülen in der asymmetrischen Einheit. In der Zelle befinden sich zwei Komplexeinheiten und vier Toluolmoleküle neben vier Wassermolekülen in der Nähe des Inversionszentrums. Dadurch ordnen die Wassermoleküle fehl, so dass sie räumlich nicht genau lokalisiert werden können.

Den Kern des in Abbildung 2.24 auf Seite 45 dargestellten Moleküls bilden zwei oktaedrisch umgebene Titanatome, die durch zwei Ligandsauerstoffatome verbrückt werden. An jedem Titanatom befindet sich jeweils ein chelatisierend gebundener Biphenolligand und ein über ein Sauerstoffatom gebundenes DMF-Molekül. Die vorhandenen Toluolsolvensmoleküle sind fehlgeordnet. Die Ti–O-Abstände liegen zwischen 185 und 186 pm für

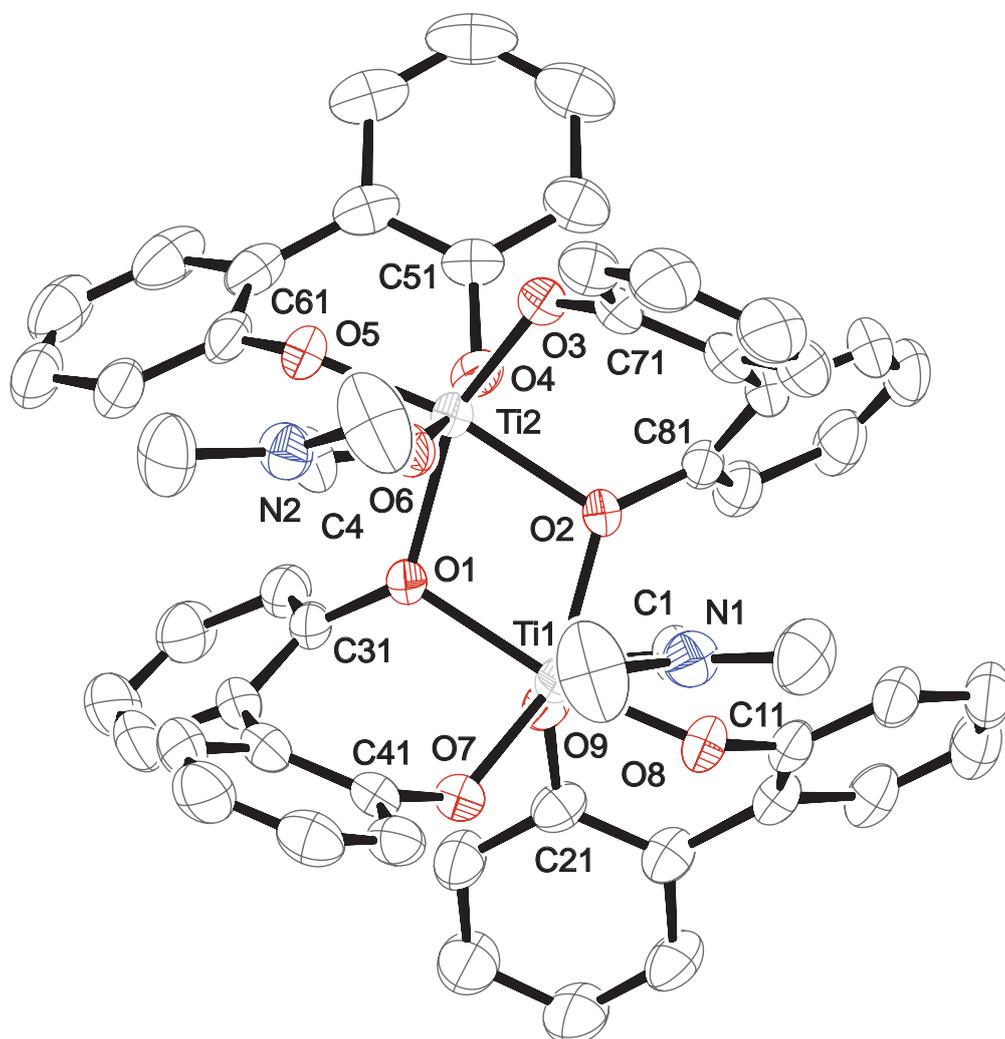
die einfach angebondenen Sauerstoffatome der Biphenolliganden, bei 202 bis 208 pm für die verbrückenden Atome, und die längste Ti–O-Bindung ergibt sich mit 212 pm für die koordinativ gebundenen DMF-Moleküle.

Eine Betrachtung der Valenzbindungsordnung der Titanatome ergibt mit 4.188 für Ti1 und 3.948 für Ti2 annähernd vierfache Valenz, wobei die beiden verbrückenden Sauerstoffatome O1 und O2 mit jeweils 0.485 bzw. 0.530 und 0.581 bzw. 0.460 an das Atom Ti1 bzw Ti2 angebunden sind. Die Sauerstoffatome der DMF-Moleküle weisen Abstände von  $211 \pm 1$  pm auf, was einer Valenzbindungsordnung von 0.437 bis 0.427 entspricht. Die Bindungen der übrigen Sauerstoffatome liegen mit Werten von 0.920, 0.890 und 0.876 zu Ti1 und 0.860, 0.839 und 0.832 zu Ti2 jeweils leicht unter einer Einfachbindung<sup>[58, 59]</sup>.

Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen eines chelatisierend gebundenen Biphenols weichen mit  $88.9^\circ$  nur minimal vom für ein reguläres Oktaeder erwarteten Wert ab. Das zeigt die besondere Eignung des 1,4-Diols, sich auf die Koordinationsumgebung durch eine Drehung um seine C–C-Bindung einzustellen. Der größte O–Ti–O-Winkel beträgt  $105.3^\circ$ , der kleinste Winkel wird mit  $71.6^\circ$  zwischen den verbrückenden Sauerstoff- und den Titanatomen erreicht. Der Winkel zwischen Titanatomen liegt im Mittel bei  $107.9^\circ$ . Die Diederwinkel der Biphenolliganden entlang der C–C-Bindung zwischen den Phenylringen liegen bei  $45.7$  und  $51.3^\circ$ , im Vergleich dazu liegt der Diederwinkel bei dem kristallisierten freien Liganden bei  $-51.4^\circ$ <sup>[76]</sup>. Die beiden verbrückenden Liganden liegen also nahezu in ihrer Grundgeometrie vor, für die Anbindung an ein Titanatom muss sich der Diederwinkel bereits um  $5.7^\circ$  ändern.

Tabelle 2.12: Winkel [°] von 11

Winkel		Winkel		Winkel	
Ti1–O1–Ti2	107.57(9)	Ti1–O2–Ti2	108.13(9)	O1–Ti1–O2	71.67(8)
O1–Ti1–O7	85.80(9)	O1–Ti1–O8	168.97(8)	O1–Ti1–O9	87.46(9)
O1–Ti1–O10	97.88(8)	O2–Ti1–O7	150.59(9)	O2–Ti1–O8	98.48(8)
O2–Ti1–O9	98.91(8)	O2–Ti1–O10	82.17(8)	O7–Ti1–O8	105.12(9)
O7–Ti1–O9	98.71(9)	O7–Ti1–O10	82.49(9)	O8–Ti1–O9	89.26(9)
O8–Ti1–O10	85.36(9)	O9–Ti1–O10	174.61(9)	O1–Ti2–O2	71.59(8)
O1–Ti2–O3	151.79(9)	O1–Ti2–O4	100.00(8)	O1–Ti2–O5	97.46(8)
O1–Ti2–O6	82.75(8)	O2–Ti2–O3	86.82(8)	O2–Ti2–O4	87.80(9)
O2–Ti2–O5	167.78(8)	O2–Ti2–O6	97.93(8)	O3–Ti2–O4	97.00(9)
O3–Ti2–O5	105.26(9)	O3–Ti2–O6	82.50(9)	O4–Ti2–O5	88.85(9)
O4–Ti2–O6	174.20(9)	O5–Ti2–O6	85.72(9)		



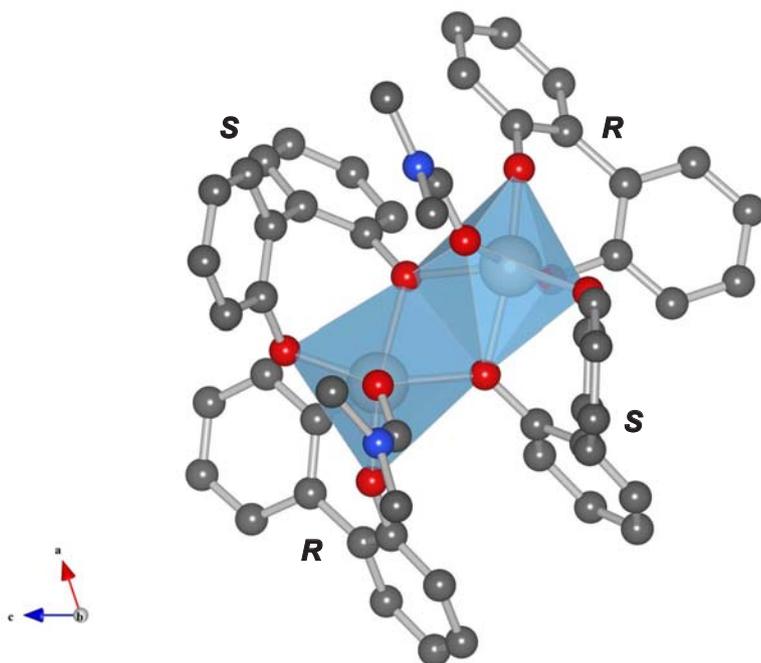
**Abbildung 2.24:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **11**. Die Schwingungselipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Titan: hellgrau, Stickstoff: blau. **Abstände [pm]:** Ti1–O1 208.3(2), Ti1–O2 201.62(18), Ti1–O7 185.8(2), Ti1–O8 186.4(2), Ti1–O9 184.6(2), Ti1–O10 212.1(2), Ti2–O1 202.57(18), Ti2–O2 207.8(2), Ti2–O3 185.6(2), Ti2–O4 184.7(2), Ti2–O5 185.9(2), Ti2–O6 210.6(2). **Winkel [°]:** Ausgewählte Winkel befinden sich Tabelle 2.13 auf Seite 50.

**Diederwinkel [°]:** C11–C12–C22–C21 46.0(4), C31–C32–C42–C41 -51.4(4), 51–C52–C62–C61 45.7(4), C71–C72–C82–C81 -53.4(4).

**Faltungparameter:** <sup>[60, 75]</sup> Ti1–O1–Ti2–O2  $Q_2 = 13.43(15)$ . Ti1–O1–C31–C32–C42–C41–O7  $Q_2 = 96.5(3)$  pm,  $\Phi_2 = 88.95(16)^\circ$ ,  $Q_3 = 10.5(3)$  pm,  $\Phi_3 = 55.9(14)^\circ$ ,  $Q = 97.0(3)$  pm, BS4-Form; Ti1–O8–C11–C12–C22–C21–O9  $Q_2 = 82.4(3)$  pm,  $\Phi_2 = 277.47(19)^\circ$ ,  $Q_3 = 10.9(3)$  pm,  $\Phi_3 = 325.4(15)^\circ$ ,  $Q = 83.0(3)$  pm, S7-Form; Ti2–O2–C81–C82–C72–C71–O3  $Q_2 = 96.5(3)$  pm,  $\Phi_2 = 90.00(16)^\circ$ ,  $Q_3 = 9.9(3)$  pm,  $\Phi_3 = 52.9(15)^\circ$ ,  $Q = 97.0(3)$  pm, TB6-Form; Ti2–O4–C51–C52–C62–C61–O6  $Q_2 = 107.6(3)$  pm,  $\Phi_2 = 266.75(14)^\circ$ ,  $Q_3 = 21.6(3)$  pm,  $\Phi_3 = 303.8(7)^\circ$ ,  $Q = 109.8(3)$  pm, TB3-Form.

Eine Betrachtung der axialen Chiralität<sup>[77]</sup>, die durch die Biphenol-Liganden verursacht wird, ergibt zwei Liganden in  $S_a$ - und zwei in  $R_a$ -Konfiguration. Die Lage der Liganden ist in Abbildung 2.25 dargestellt. Für weitere Ausführungen zur axialen Chiralität, siehe Abschnitt 3.8 auf Seite 71 der Diskussion.

In der Kristallstruktur von **11** konnten keine D–H···A-Kontakte gefunden werden, deren Länge 20 pm unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien der daran beteiligten Atome liegt. In Abbildung 2.25 sieht man die beiden Titanatome mit ihren verzerrt oktaedrischen Koordinationssphären, die über je eine Kante verknüpft sind.



**Abbildung 2.25:** VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von **11** entlang  $[0\bar{1}0]$ . Neben den Liganden sind die Stereodeskriptoren der axialen Chiralität angegeben.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **11** zeigt eine Verschiebung von 164.4 ppm mit einem CIS von 11.5 ppm für die Signale der Kohlenstoffatome **A**. Die Nummerierung der Atome des freien Liganden ist in Abbildung 2.26 auf der nächsten Seite angegeben, die Bezeichnung der Atome von **11** erfolgt analog. Für die Signallagen der Atome **C** ergeben sich Werte von 130.5 ppm mit einer Verschiebung bezüglich der Signale des freien Liganden von  $-1.0$  ppm. Die Atome **E** führen zu Resonanzen um 129.5 ppm mit einem CIS von  $-0.5$  ppm. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome **B** liegen bei 126.4 ppm mit CIS-Werten von 2.3 ppm. Die Signale von **D** treten bei 122.0 ppm mit einem CIS von 0.2 ppm auf, die von **F** bei 117.7, mit einer Verschiebung von 0.9 ppm.

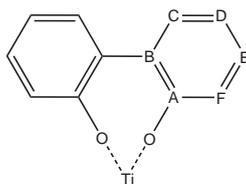


Abbildung 2.26:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Zuordnungsschema für den Liganden 2,2'-Biphenol.

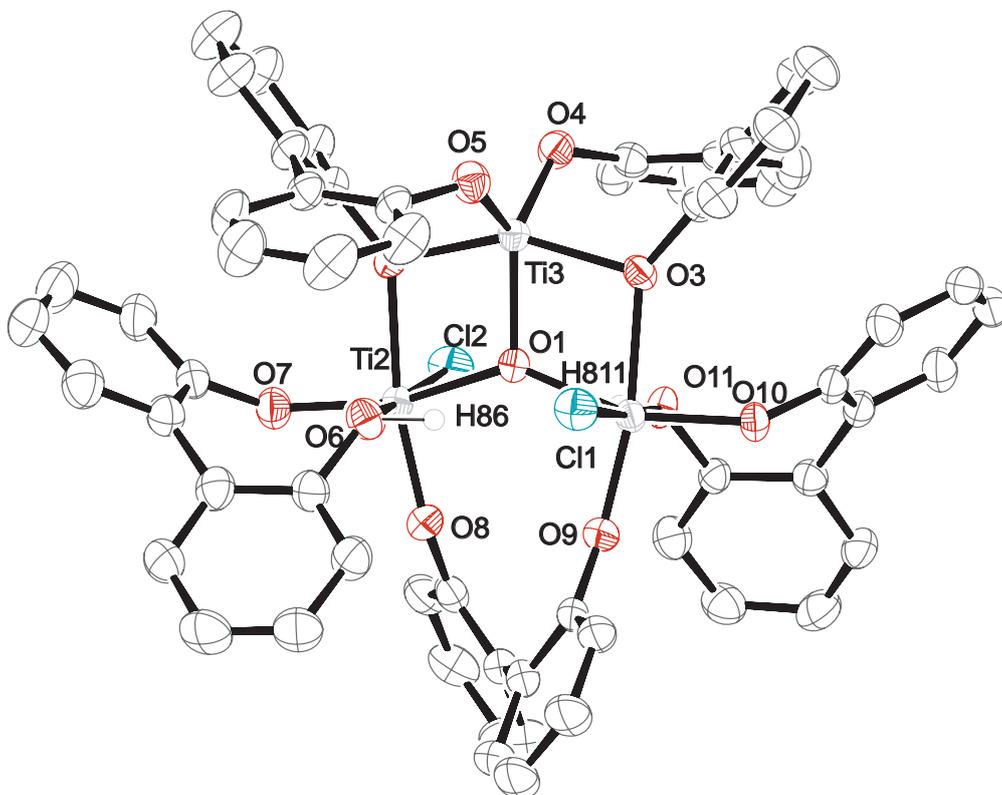
#### 2.4.2 $[\mu_3\text{-O-Ti}_3(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})(\text{bpo})_2\text{Cl}_2]$ (**12**)

In der Literatur sind zahlreiche dreikernige Titankomplexe bekannt<sup>[7, 50, 78–81]</sup>. Einige davon bilden ähnliche Struktur motive zu der hier vorgestellten Struktur aus, wie etwa eine  $\mu_3$ -Verbrückung der drei Metallatome über ein zentrales Sauerstoffatom. Allerdings besitzen diese Strukturen kaum chelatisierende Liganden, und die vorherrschende Koordinationszahl für die Titanatome liegt bei sechs. Werden drei Äquivalente Biphenol mit einem Teil Titantetrachlorid in Dichlormethan umgesetzt, bilden sich nach zwölf Stunden Reaktionszeit rote Kristalle, die aus der intensiv gefärbten Lösung nach Einengen ausfallen.

$[\mu_3\text{-O-Ti}_3(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})(\text{bpo})_2\text{Cl}_2]$  (**12**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül der Titanspezies und zwei Molekülen Dichlormethan als Solvens in der asymmetrischen Einheit und der jeweils doppelten Menge in einer Elementarzelle.

Der Cluster aus Abbildung 2.27 auf der nächsten Seite besteht aus drei Titanatomen, von denen eines fünffach mit Sauerstoffatomen, die anderen beiden jeweils fünffach mit Sauerstoffatomen und einem Chloratom verbunden sind. Alle Metallatome sind über ein  $\mu_3$ -gebundenes Sauerstoffatom zusammengefasst, zwei Sauerstoffatome weisen größere Bindungslängen auf als die restlichen Ligand-Sauerstoffatome. Es handelt sich dabei um die Bindungen von Titanatomen zu den nicht deprotonierten Sauerstoffatomen O6 und O11, die eine Länge von  $221 \pm 1$  pm aufweisen. Bindungen zu normal deprotonierten Sauerstoffatomen liegen bei  $181 \pm 1$  pm, Titanatome  $\mu_2$ -verbrückende Sauerstoffatome weisen Bindungslängen zu diesen von  $195 \pm 3$  pm auf. Lediglich die beiden Sauerstoffatome, die eine  $\mu_2$ -Verbrückung zu dem fünffach koordinierten Titanatom bilden, weichen mit Bindungslängen von 210 und 213 pm von den Längen der vorher genannten Verbrückungen ab.

Die insgesamt fünf Liganden von **12** bilden drei unterschiedliche Bindungsmuster aus: zwei binden ausschließlich an eines der  $\lambda^6$ -koordinierten Titanatome Ti1 und Ti2, weitere zwei bilden jeweils Verbrückungen zwischen Ti1 und Ti2 mit dem  $\lambda^5$ -koordinierten Ti3 und der letzte Ligand bildet einen Chelatneunring mit den Atomen Ti1 und Ti2.



**Abbildung 2.27:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **12**. Die Schwingungselipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti1–Cl1 233.28(15), Ti1–O1 196.5(4), Ti1–O3 209.7(4), Ti1–O9 179.5(4), Ti1–O10 181.1(4), Ti1–O11 220.5(4), Ti2–Cl2 232.67(16), Ti2–O1 195.2(4), Ti2–O2 212.5(4), Ti2–O6 220.7(4), Ti2–O7 180.2(4), Ti2–O8 180.3(4), Ti3–O1 191.9(4), Ti3–O2 194.6(4), Ti3–O3 196.5(4), Ti3–O4 181.6(4), Ti3–O5 180.8(4).

**Winkel [°]:** Ausgewählte Winkel befinden sich Tabelle 2.13 auf Seite 50.

**Diederwinkel [°]:** C37–C38–C39–C40 –58.0(8), C49–C50–C51–C52 51.7(8), C1–C2–C3–C4 55.9(7), C13–C14–C15–C16 53.8(7), C25–C26–C27–C28 48.6(9).

**Faltungswinkel:** <sup>[60, 75]</sup> O1–Ti1–O9–C1–C40–C39–C38–C37–O8–Ti2  $Q = 125.5(4)$  pm,  $Q_2 = 124.5(4)$  pm,  $\Phi_2 = 90.8(2)^\circ$ ,  $Q_3 = 15.4(4)$  pm,  $\Phi_3 = 271.8(18)^\circ$ ,  $Q_4 = 2.8(5)$  pm,  $\Phi_2 = 75(7)^\circ$ ; Ti1–O10–C49–C50–C51–C52–O11  $Q = 92.2(5)$  pm,  $Q_2 = 90.4(5)$  pm,  $\Phi_2 = 280.4(3)^\circ$ ,  $Q_3 = 18.2(4)$  pm,  $\Phi_3 = 337.0(16)^\circ$ , *S*<sub>7</sub>-Form; Ti3–O3–C1–C2–C3–C4–O4  $Q = 102.5(5)$  pm,  $Q_2 = 101.8(5)$  pm,  $\Phi_2 = 263.0(3)^\circ$ ,  $Q_3 = 11.8(5)$  pm,  $\Phi_3 = 221(2)^\circ$ , *S*<sub>2</sub>-Form; Ti3–O2–C16–C15–C14–C13–O5  $Q = 98.0(5)$  pm,  $Q_2 = 97.1(5)$  pm,  $\Phi_2 = 263.2(3)^\circ$ ,  $Q_3 = 13.5(5)$  pm,  $\Phi_3 = 215(2)^\circ$ , *S*<sub>2</sub>-Form; Ti2–O6–C25–C26–C27–C28–O7  $Q = 86.5(5)$  pm,  $Q_2 = 84.6(5)$  pm,  $\Phi_2 = 260.4(3)^\circ$ ,  $Q_3 = 18.1(5)$  pm,  $\Phi_3 = 203.8(18)^\circ$ , *S*<sub>2</sub>-Form.

Da sich in der Elementarzelle von **12** keine Gegenionen befinden, der Komplex bei einer ersten Betrachtung allerdings zweifach negativ geladen erscheint, ist es zum Ladungsausgleich erforderlich, dass zwei zusätzliche positive Ladungen vorhanden sind. Die Aufweitung zweier Ti–O-Bindungen um 40 pm weist darauf hin, dass sich die Protonen an den nicht verbrückenden Sauerstoffatomen befinden.

Die Titanatome bilden mit dem zentralen Sauerstoffatom eine annähernd planare Ebene, so dass die beiden Chloridoliganden senkrecht auf unterschiedlichen Seiten dieser Ebene stehen. Es entstehen dabei zwei ebenfalls planare Ti–O–Ti–O Vierringe und ein weiterer neungliedriger Ring unter Beteiligung der aromatischen Kohlenstoffringe des verbrückenden Liganden neben den äußeren siebengliedrigen Chelatringen mit den anderen Liganden. Im neungliedrigen Ring beträgt die Verdrehung um die C–C-Bindung zwischen den beiden Ringen des Liganden  $-58.0^\circ$ , in den verbrückend gebundenen Liganden zwischen  $55.9$  und  $53.8^\circ$ , in den siebengliedrigen nur noch zwischen  $51.6$  und  $48.6^\circ$ . Der Diederwinkel in freiem 2,2'-Biphenol beträgt dagegen  $-51.4^\circ$ <sup>[76]</sup>.

Abbildung 2.28 auf der nächsten Seite zeigt eine Darstellung von **12** mit Koordinationspolyedern um die Titanatome. Man erkennt zwei verzerrte Oktaeder mit einem Chloratom als Ecke und eine verzerrte trigonale Bipyramide, die sich mit einem Wert von 34.6% auf dem Weg zu einer quadratischen Pyramide befindet<sup>[82]</sup>. Bei der hier betrachteten asymmetrischen Einheit liegen vier der fünf axiale Chiralität aufweisenden Liganden in der  $S_a$ -Konformation vor. Lediglich der letzte die beiden sechsfach koordinierten Titanatome verbrückende Ligand liegt in  $R_a$ -Form vor. Damit ergibt sich ein Verhältnis von vier zu eins in der asymmetrischen Einheit. Durch Inversion liegt das zweite Molekül in der Zelle in komplementärer Form vor.

Die Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums liegen für die Atome **A** bei 163.8 (10.9) ppm, für **C** bei 130.4 (–1.1) ppm, für **E** bei 128.9 (–1.1) ppm, für **B** bei 126.5 (2.4) ppm, für **D** bei 121.7 (–0.1) ppm und für **F** bei 117.4 (0.6) ppm. In Klammern sind die Verschiebungen bezüglich der Signale des freien Liganden angegeben, die Benennung der Atome ist Abbildung 2.26 auf Seite 47 zu entnehmen. Die Signale der terminalen oder verbrückenden 2,2'-Biphenolliganden lassen sich wegen der großen Anzahl an Signalen in aromatischen Bereich und der geringen Verschiebung zueinander nicht eindeutig abgrenzen. Die Signale des koordinierten DMF-Moleküls konnten durch Überlagerung mit Solvenssignalen nicht eindeutig abgegrenzt werden.

Tabelle 2.13: Winkel [°] von 12.

$\lambda^5$ -Ti3	Winkel	$\lambda^6$ -Ti1	Winkel	$\lambda^6$ -Ti2	Winkel
O1-Ti3-O3	76.03(16)	O1-Ti1-O3	72.07(15)	O1-Ti2-O2	71.64(15)
O1-Ti3-O2	76.40(16)	O1-Ti1-O11	79.76(15)	O1-Ti2-O6	79.01(15)
O3-Ti3-O4	91.57(17)	O10-Ti1-O11	82.27(16)	O6-Ti2-O7	82.14(16)
O2-Ti3-O5	93.33(16)	Cl1-Ti1-O3	87.20(11)	O2-Ti2-O6	84.98(14)
O2-Ti3-O4	102.52(17)	O3-Ti1-O11	87.85(14)	Cl2-Ti2-O2	87.95(11)
O3-Ti3-O5	103.91(17)	O3-Ti1-O10	88.95(16)	O2-Ti2-O7	90.73(16)
O4-Ti3-O5	110.75(17)	Cl1-Ti1-O1	91.10(11)	O6-Ti2-O8	91.23(16)
O1-Ti3-O5	123.12(17)	O9-Ti1-O11	91.23(16)	Cl2-Ti2-O1	91.28(12)
O1-Ti3-O4	126.12(16)	Cl1-Ti1-O9	92.20(13)	Cl2-Ti2-O8	94.12(13)
O2-Ti3-O3	152.30(16)	O1-Ti1-O9	97.63(17)	O1-Ti2-O8	96.53(17)
Ti2-O2-Ti3	102.02(16)	O9-Ti1-O10	101.13(17)	O7-Ti2-O8	99.99(17)
Ti1-O3-Ti3	102.05(17)	Cl1-Ti1-O10	105.63(13)	Cl2-Ti2-O7	105.87(14)
Ti1-O1-Ti3	108.85(19)	O1-Ti1-O10	154.20(17)	O1-Ti2-O7	155.11(16)
Ti2-O1-Ti3	109.74(18)	O3-Ti1-O9	169.66(17)	O2-Ti2-O8	168.06(17)
Ti1-O1-Ti2	141.4(2)	Cl1-Ti1-O11	170.59(11)	Cl2-Ti2-O6	169.40(11)

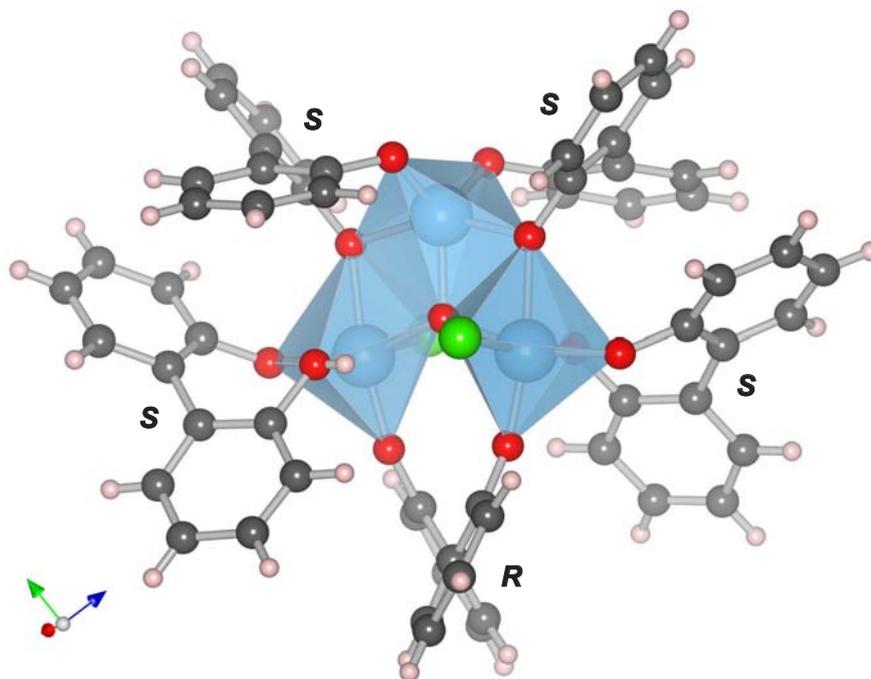


Abbildung 2.28: VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von 12.

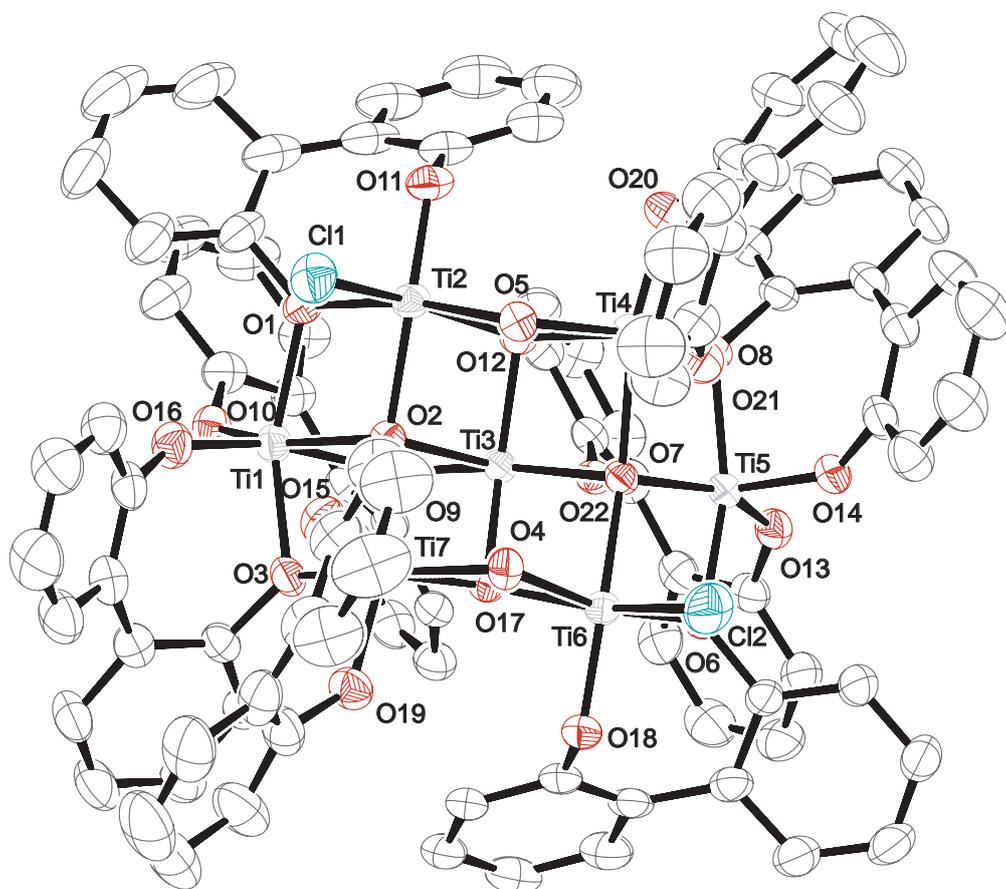
### 2.4.3 $[\mu_2\text{-O}_2, \mu_3\text{-O}_2, \mu_4\text{-O}_2\text{-Ti}_7(\text{bpo})(\mu\text{-bpo})_6\text{Cl}_2]$ (13)

Drei siebenkernige Titan-Oxido-Cluster mit einzähnigen Alkoholatoliganden sind bisher bekannt und strukturell untersucht worden<sup>[83–85]</sup>. Wird allerdings statt der einfachen Ethanolatoliganden das chelatisierende 2,2'-Biphenol in Toluol eingesetzt, so bildet sich die gleiche Kernstruktur, allerdings in einem Komplex, dessen eine Seite komplett mit hydrophoben Biphenol-Ringen abgedeckt ist, während auf der anderen Seite zwei hydrophile Taschen mit je einem Chlorido- und einem verbrückend gebundenen Hydroxidoliganden gebildet wird. Eine weitere Funktionalisierung beispielsweise mit Aminen oder Metallen ist hier durch die reaktionsfähigen Chloridoliganden möglich.

$[\mu_2\text{-O}_2, \mu_3\text{-O}_2, \mu_4\text{-O}_2\text{-Ti}_7(\text{bpo})(\mu\text{-bpo})_6\text{Cl}_2]$  (13) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In der Zelle liegen neben zwei Komplexmolekülen noch mehrere nicht genau lokalisierbare Wassermoleküle vor. Der Kern aus Titan- und Sauerstoffatomen der in Abbildung 2.29 auf der nächsten Seite dargestellten Verbindung besteht aus sieben Titanatomen, die über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Es befinden sich jeweils zwei  $\mu_4$ - und  $\mu_3$ -verbrückende Sauerstoffatome, sowie zwei  $\mu_2$ -verbrückende Hydroxidoliganden zwischen den Titanatomen. Die Sauerstoffatome der Biphenolliganden nehmen an sechs Stellen an der Verbrückung der Titan- mit den Sauerstoffatomen teil, ansonsten sind sie je einem Titanatom zugeordnet. Keine der einfachen Titan-Sauerstoff-Bindungen weist eine Aufweitung über 200 pm auf, was auf eine ausgebliebene Deprotonierung hinweisen würde. Die Werte liegen alle um 180 pm, im Gegensatz zu den verbrückend gebundenen Sauerstoffatomen. Deren Abstände zu Titanatomen liegen für den Fall der  $\mu_2$ -Verbrückung zwischen 200 und 204 pm. Auch die gebundenen Hydroxidoliganden lassen hier keinen Unterschied erkennen. Die  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatome unterscheiden sich in den Bindungen zu Titanatomen und lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Die Bindung des zentralen Titanatoms erfolgt mit Längen um 189 pm, die zu den Metallatomen, die noch ein Chloratom tragen, mit 199 pm und die der restlichen beiden Atome mit 204 pm. Die Titan-Sauerstoff-Abstände der  $\mu_4$ -verbrückenden Sauerstoffatome liegen zwischen 202 und 215 pm.

Die Diederwinkel um die C–C-Bindungen zwischen den aromatischen Ligandringen liegen mit durchschnittlich  $46.3^\circ$  um  $5.1^\circ$  unter dem Diederwinkel der freien Liganden<sup>[76]</sup>.

Abbildung 2.30 auf Seite 54 zeigt eine Darstellung der Kristallstruktur von 13 mit den Koordinationspolyedern um die Titanatome. Man erkennt sechs über drei Kanten verknüpfte verzerrte Oktaeder. Das Koordinationspolyeder um Titanatom Ti3 weist insgesamt sechs gemeinsame Kanten mit seinen Nachbarn auf. Da der Ligand als Racemat eingesetzt wird, kommen im Produkt unterschiedlich konfigurierte Liganden vor.



**Abbildung 2.29:** ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **13**. Die Schwingungselipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Titan: hellgrau, Chlor: grün.

**Abstände [pm]:** Ausgewählte Bindungslängen befinden sich Tabelle 2.15 auf Seite 54.

**Winkel [°]:** Ausgewählte Winkel befinden sich Tabelle 2.14 auf der nächsten Seite.

**Diederwinkel [°]:** C11–C12–C22–C21  $-50(2)$ , C31–C32–C42–C41  $41(3)$ , C51–C52–C62–C61  $-49(3)$ , C81–C82–C92–C91  $43(3)$ , C101–C102–C112–C111  $43(2)$ , C121–C122–C132–C131  $-51(2)$ , C141–C142–C152–C151  $-50(2)$ , C161–C162–C172–C171  $45(3)$ .

**Faltungsparemeter:** <sup>[60, 75]</sup> Ti2–O5–Ti4–O12  $Q_2 = 19.4(8)$  pm, Ti6–O4–Ti7–O17  $Q_2 = 18.6(8)$  pm, Ti1–O10–C11–C12–C22–C21–O9  $Q = 87.3(13)$  pm,  $Q_2 = 86.9(14)$  pm,  $\Phi_2 = 86.0(9)^\circ$ ,  $Q_3 = 8.6(14)$  pm,  $\Phi_3 = 132(9)^\circ$ ,  $TB\bar{3}$ -Form; Ti1–O3–C41–C42–C32–C31–O16  $Q = 84.5(14)$  pm,  $Q_2 = 81.1(15)$  pm,  $\Phi_2 = 250.9(10)^\circ$ ,  $Q_3 = 24.1(13)$  pm,  $\Phi_3 = 197(4)^\circ$ ,  $S\bar{2}$ -Form; Ti2–O1–C61–C62–C52–C51–O11  $Q = 90.9(15)$  pm,  $Q_2 = 90.5(16)$  pm,  $\Phi_2 = 95.3(10)^\circ$ ,  $Q_3 = 9.1(19)$  pm,  $\Phi_3 = 77(8)^\circ$ ,  $TC\bar{1}$ -Form; Ti4–O20–C81–C82–C92–C91–O21  $Q = 73.7(15)$  pm,  $Q_2 = 72.6(16)$  pm,  $\Phi_2 = 282.5(13)^\circ$ ,  $Q_3 = 13.4(14)$  pm,  $\Phi_3 = 341(8)^\circ$ ,  $S7$ -Form; Ti5–O13–C121–C122–C132–C131–O22  $Q = 88.8(13)$  pm,  $Q_2 = 88.1(13)$  pm,  $\Phi_2 = 93.1(9)^\circ$ ,  $Q_3 = 10.9(13)$  pm,  $\Phi_3 = 140(7)^\circ$ ,  $S\bar{7}$ -Form; Ti5–O14–C111–C112–C102–C101–O8  $Q = 88.0(13)$  pm,  $Q_2 = 84.6(14)$  pm,  $\Phi_2 = 289.2(9)^\circ$ ,  $Q_3 = 23.9(12)$  pm,  $\Phi_3 = 342(4)^\circ$ ,  $S7$ -Form; Ti6–O6–C141–C142–C152–C151–O18  $Q = 93.5(13)$  pm,  $Q_2 = 93.1(13)$  pm,  $\Phi_2 = 93.6(8)^\circ$ ,  $Q_3 = 8.2(16)$  pm,  $\Phi_3 = 83(8)^\circ$ ,  $TC\bar{1}$ -Form; Ti7–O15–C171–C172–C162–C161–O19  $Q = 72.6(16)$  pm,  $Q_2 = 71.5(17)$  pm,  $\Phi_2 = 261.0(14)^\circ$ ,  $Q_3 = 13.2(14)$  pm,  $\Phi_3 = 197(8)^\circ$ .

Tabelle 2.14: Winkel [°] in der Kristallstruktur von 13.

	Winkel	Winkel	Winkel	Winkel	Winkel		
O2-Ti1-O9	73.8(3)	O2-Ti3-O9	78.3(4)	O7-Ti5-O22	74.0(3)	O2-Ti7-O3	74.2(4)
O1-Ti1-O2	74.4(4)	O2-Ti3-O12	78.5(4)	O6-Ti5-O7	75.2(4)	O4-Ti7-O17	74.2(4)
O2-Ti1-O3	76.3(4)	O7-Ti3-O17	78.6(4)	O7-Ti5-O8	77.1(4)	O2-Ti7-O17	76.6(4)
O3-Ti1-O16	83.1(5)	O7-Ti3-O22	78.6(4)	O8-Ti5-O14	83.2(5)	O3-Ti7-O17	88.1(4)
O9-Ti1-O10	84.9(4)	O7-Ti3-O12	81.6(4)	O13-Ti5-O22	84.3(4)	O2-Ti7-O15	89.1(4)
O3-Ti1-O9	85.6(4)	O2-Ti3-O17	82.2(4)	O8-Ti5-O22	84.6(4)	O4-Ti7-O15	90.0(5)
O1-Ti1-O10	94.2(5)	O9-Ti3-O22	92.8(4)	O6-Ti5-O13	93.6(5)	O3-Ti7-O19	90.9(5)
O1-Ti1-O9	95.0(4)	O12-Ti3-O22	97.4(4)	O6-Ti5-O14	95.0(5)	O15-Ti7-O19	92.4(5)
O1-Ti1-O16	96.2(5)	O9-Ti3-O17	98.0(4)	O6-Ti5-O22	96.8(4)	O4-Ti7-O19	95.5(5)
O10-Ti1-O16	97.3(5)	O9-Ti3-O12	106.1(4)	O13-Ti5-O14	98.9(5)	O2-Ti7-O4	99.7(4)
O2-Ti1-O16	106.3(4)	O17-Ti3-O22	106.4(4)	O7-Ti5-O14	105.4(4)	O3-Ti7-O15	106.3(5)
O3-Ti1-O10	116.4(5)	O2-Ti3-O7	111.0(4)	O8-Ti5-O13	115.7(5)	O17-Ti7-O19	106.5(4)
O1-Ti1-O3	149.3(4)	O12-Ti3-O17	145.1(4)	O6-Ti5-O8	150.6(4)	O15-Ti7-O17	156.3(4)
O2-Ti1-O10	154.6(4)	O2-Ti3-O22	168.6(4)	O7-Ti5-O13	153.9(4)	O3-Ti7-O4	162.3(4)
O9-Ti1-O16	168.4(5)	O7-Ti3-O9	169.2(4)	O14-Ti5-O22	167.6(5)	O2-Ti7-O19	164.7(5)
O1-Ti2-O2	74.7(4)	O7-Ti4-O8	73.7(4)	O6-Ti6-O7	74.8(4)		
O5-Ti2-O12	75.4(4)	O5-Ti4-O12	74.1(4)	O4-Ti6-O17	75.7(4)		
O2-Ti2-O12	76.5(4)	O7-Ti4-O12	76.2(4)	O7-Ti6-O17	76.7(4)		
O1-Ti2-O11	86.8(5)	O8-Ti4-O12	87.9(4)	O6-Ti6-O18	86.1(4)		
O11-Ti2-O12	87.3(4)	O5-Ti4-O21	88.4(5)	O17-Ti6-O18	87.3(4)		
Cl1-Ti2-O5	89.1(3)	O7-Ti4-O21	90.6(4)	Cl2-Ti6-O4	87.6(3)		
Cl1-Ti2-O1	93.2(3)	O8-Ti4-O20	90.8(5)	Cl2-Ti6-O6	93.5(3)		
O2-Ti2-O5	94.6(4)	O20-Ti4-O21	91.9(5)	O4-Ti6-O7	94.5(4)		
Cl1-Ti2-O2	99.8(3)	O5-Ti4-O20	96.2(5)	Cl2-Ti6-O7	100.7(3)		
O1-Ti2-O12	101.0(4)	O5-Ti4-O7	99.4(4)	Cl2-Ti6-O18	101.3(4)		
Cl1-Ti2-O11	101.6(4)	O12-Ti4-O20	106.4(5)	O6-Ti6-O17	102.2(4)		
O5-Ti2-O11	103.0(5)	O8-Ti4-O21	108.2(5)	O4-Ti6-O18	104.2(5)		
O2-Ti2-O11	152.3(4)	O12-Ti4-O21	155.7(5)	O7-Ti6-O18	151.6(4)		
Cl1-Ti2-O12	163.6(3)	O5-Ti4-O8	161.8(4)	Cl2-Ti6-O17	162.7(3)		
O1-Ti2-O5	169.3(5)	O7-Ti4-O20	164.3(4)	O4-Ti6-O6	169.2(5)		
Ti3-O7-Ti4	96.3(4)	Ti1-O9-Ti3	103.0(4)	Ti1-O2-Ti2	104.9(5)	Ti1-O3-Ti7	105.8(4)
Ti3-O2-Ti7	96.4(4)	Ti2-O5-Ti4	103.7(5)	Ti5-O7-Ti6	105.3(4)	Ti3-O17-Ti6	105.9(4)
Ti3-O7-Ti6	98.9(4)	Ti6-O17-Ti7	104.1(4)	Ti3-O7-Ti5	105.4(4)	Ti2-O2-Ti7	144.3(5)
Ti2-O2-Ti3	99.3(4)	Ti6-O4-Ti7	104.1(5)	Ti4-O8-Ti5	105.5(5)	Ti4-O7-Ti6	144.5(5)
Ti4-O7-Ti5	101.4(4)	Ti3-O17-Ti7	104.5(4)	Ti3-O12-Ti4	105.6(5)		
Ti1-O2-Ti7	101.7(4)	Ti2-O12-Ti4	104.6(4)	Ti2-O12-Ti3	105.7(4)		
Ti3-O22-Ti5	102.0(4)	Ti5-O6-Ti6	104.7(5)	Ti1-O1-Ti2	105.7(5)		

Sie teilen sich im Verhältnis eins zu eins auf die  $R_a$  und die  $S_a$ -Form auf. Die Lage der einzelnen Liganden ist in Abbildung 2.30 dargestellt.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **13** treten Signale der Atome **A** bei 163.5 (10.6) ppm, **C** 130.2 (−1.3) ppm, **E** 129.8 (−0.2) ppm, **B** 126.6 (2.5) ppm, **D** 121.9 (0.1) ppm und **F** 117.3 (0.5) ppm auf. Die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auch den CIS bezüglich des unkoordinierten Liganden, die Benennung der Kohlenstoffatome erfolgt analog Abbildung 2.26 auf Seite 47.

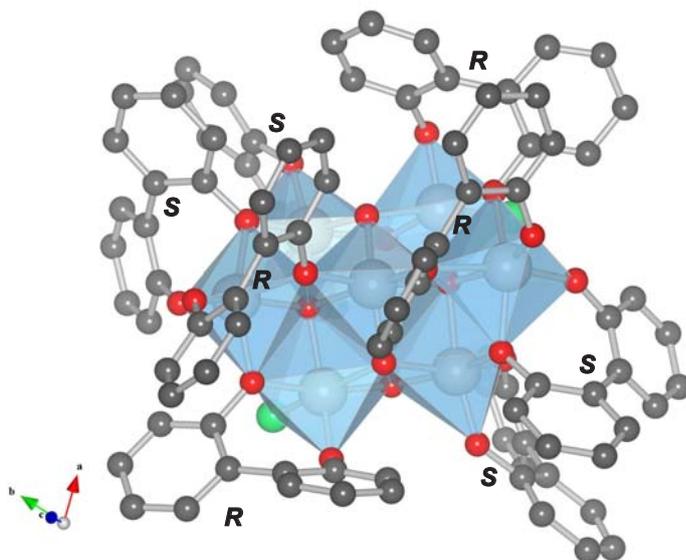


Abbildung 2.30: VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von **13** entlang  $[00\bar{1}]$ .

Tabelle 2.15: Abstände [pm] in der Kristallstruktur von **13**.

Abstände		Abstände		Abstände		Abstände	
Ti1–O1	202.4(11)	Ti1–O2	203.9(9)	Ti1–O3	201.5(12)	Ti1–O9	216.5(9)
Ti1–O10	180.6(11)	Ti1–O16	179.9(11)	Ti2–Cl1	227.6(5)	Ti2–O1	202.2(11)
Ti2–O2	202.7(10)	Ti2–O5	200.9(11)	Ti2–O11	180.5(12)	Ti2–O12	199.3(9)
Ti3–O2	203.8(9)	Ti3–O7	204.7(9)	Ti3–O9	196.2(9)	Ti3–O12	189.3(9)
Ti3–O17	188.3(10)	Ti3–O22	196.5(9)	Ti4–O5	203.6(11)	Ti4–O7	214.8(9)
Ti4–O8	204.2(10)	Ti4–O12	202.7(9)	Ti4–O20	180.0(12)	Ti4–O21	181.1(11)
Ti5–O6	202.5(10)	Ti5–O7	202.2(9)	Ti5–O8	201.2(11)	Ti5–O13	180.3(10)
Ti5–O14	179.7(10)	Ti5–O22	219.4(10)	Ti6–Cl2	225.5(5)	Ti6–O4	200.6(11)
Ti6–O6	203.8(10)	Ti6–O7	202.5(10)	Ti6–O17	199.3(10)	Ti6–O18	181.6(10)
Ti7–O2	212.2(10)	Ti7–O3	203.0(10)	Ti7–O4	202.6(11)	Ti7–O15	181.8(11)
Ti7–O17	204.0(9)	Ti7–O19	180.4(12)				

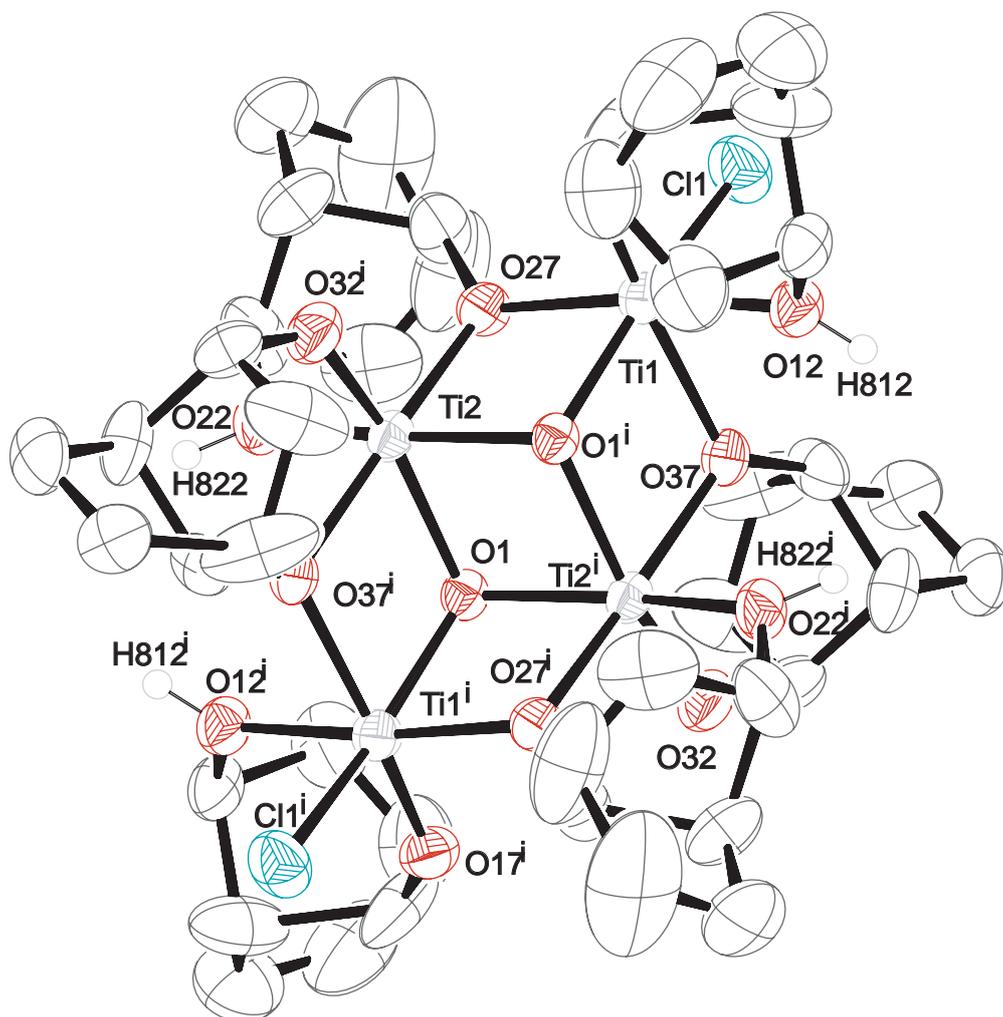
## 2.5 $[\mu_3\text{-O}_2\text{-Ti}_4(\mu\text{-bcdH}_{-1})_2(\mu\text{-bcdH}_{-2})_2(\text{bcdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (14)

Der hier vorgestellte Komplex ist der erste bidentate Komplex mit einem chelatisierenden 1,3-Diol mit vier Titanatomen. Ähnliche Strukturen besitzen entweder nur monodentate Liganden<sup>[86]</sup>, tridentate Liganden<sup>[87]</sup> oder aromatische Ligand-Strukturen<sup>[88]</sup>. Er entsteht bei der Umsetzung von drei Äquivalenten des Diols mit einem Äquivalent Titanatetrachlorid in Dichlormethan. **14** enthält sechs teilweise fehlgeordnete chelatisierend gebundene Bicyclo[2.2.1]-heptan2,7-diol-Einheiten und zwei nicht umgesetzte Chloratome an zwei der vier Metallatome. Die Titanatome werden über zwei  $\mu_3$ -verbrückende Sauerstoffatome verbunden, wobei eines der Sauerstoffatome etwa 80 pm oberhalb, das andere unterhalb einer gedachten Ebene durch die vier Titanatome liegt. In der in Abbildung 2.31 auf der nächsten Seite dargestellten asymmetrischen Einheit liegt neben einem halben Komplexmolekül ein Chloridion und ein Chloroformmolekül vor. Die Strukturlösung erfolgt in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Metallkomplex in der Zelle neben zwei Chloridionen und zwei Solvensmolekülen.

Die Längen der Ti–O-Bindungen lassen sich in vier Gruppen aufteilen. Die Bindungen vom Metall zu vollständig deprotonierte Sauerstoffatomen der Liganden weisen eine Länge von  $178 \pm 1$  pm auf. Zu Sauerstoffatomen, die verbrückend zwischen zwei Titanatomen liegen, liegen die Abstände bei  $202 \pm 7$  pm, zu nicht deprotonierten Sauerstoffatomen bei  $206 \pm 1$  pm. Die  $\mu_3$ -verbrückend gebundenen Sauerstoffatome sind in Abständen von  $196 \pm 7$  pm an die Titanatome gebunden.

Auch an den Winkeln in den gebildeten Chelatringen lässt sich der unterschiedliche Protonierungszustand ablesen. An Sauerstoffatomen, die deprotoniert vorliegen, sind die Winkel mit  $138 \pm 3^\circ$  um fast  $10^\circ$  größer als an Atomen, die bei einem Winkel von  $128 \pm 4^\circ$  noch ein Proton tragen. Die O–Ti–OWinkel in den Chelatringen liegen mit  $85 \pm 3^\circ$  nur wenig unter dem Winkel eines idealen Oktaeders, allerdings weichen die Winkel der *trans*-ständigen Liganden mit minimal  $157^\circ$  deutlich von  $180^\circ$  ab. Die Winkel um die  $\mu_3$ -gebundenen Sauerstoff- zwischen den Titanatomen liegen bei  $104 \pm 3^\circ$ .

In der Struktur von  $[\mu_3\text{-O}_2\text{-Ti}_4(\mu\text{-bcdH}_{-1})_2(\mu\text{-bcdH}_{-2})_2(\text{bcdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (**14**) können zwei kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen identifiziert werden. Sie verbinden zwei nicht deprotonierte Sauerstoffliganden mit einem Chloridion in der Zelle. Sie haben eine Länge von  $293 \pm 1$  pm und schließen einen D–A–DWinkel von  $68^\circ$  ein. Weitere Werte befinden sich in Tabelle 2.17 auf Seite 57.



**Abbildung 2.31:** ORTEP-Darstellung der verdoppelten asymmetrischen Einheit von **14**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atomfarben: Kohlenstoff: dunkelgrau, Sauerstoff: rot, Wasserstoff: weiss, Titan: hellgrau, Chlor: grün. **Abstände [pm]:** Ti1–Cl1 232.25(14), Ti1–O12 204.9(4), Ti1–O17 176.7(3), Ti1–O27 200.9(3), Ti1–O37 208.2(3), Ti1–O1<sup>i</sup> 193.5(3), Ti2–O1 203.9(3), Ti2–O22 206.1(4), Ti2–O27 200.6(3), Ti2–O1<sup>i</sup> 190.7(3), Ti2–O32<sup>i</sup> 178.4(3), Ti2–O37<sup>i</sup> 197.9(3).

**Winkel [°]:** Ausgewählte Winkel befinden sich Tabelle 2.16 auf der nächsten Seite

**Faltungparameter:** <sup>[60, 75]</sup> Ti1–O12–C12–C11–C17–O17  $Q_2 = 59.8(6)$ ,  $\Phi_2 = 354.9(5)$ ,  $Q_3 = -42.5(5)$ ,  $Q = 73.3(7)$ ,  $\Theta = 125.5(4)$ ,  $\Phi = 354.9(5)$ , <sup>4</sup>*E*-Form; Ti2–O22–C22–C21–C27–O27  $Q_2 = 79.2(5)$ ,  $\Phi_2 = 353.5(4)$ ,  $Q_3 = -24.4(5)$ ,  $Q = 82.9(6)$ ,  $\Theta = 107.1$ ,  $\Phi = 353.5(4)$ , <sup>4</sup>*E*-Form; Ti2–O32–C32–C31–C37–O37  $Q_2 = 56.9(5)$ ,  $\Phi_2 = 353.7(5)$ ,  $Q_3 = -30.8(5)$ ,  $Q = 64.6(6)$ ,  $\Theta = 118.5(4)$ ,  $\Phi = 353.7(5)$ ; Ti1–O12–C12–C13–C14–C17–O17  $Q_2 = 114.2(6)$ ,  $\Phi_2 = 189.6_3$ ,  $Q_3 = 18.0(7)$ ,  $\Phi_3 = 61.0(17)$ ,  $Q = 115.6(6)$ , *TB7*-Form; Ti2–O22–C22–C23–C24–C27–O27  $Q_2 = 103.6(6)$ ,  $\Phi_2 = 193.8(4)$ ,  $Q_3 = 31.7(6)$ ,  $\Phi_3 = 28.3(14)$ ,  $Q = 108.3(7)$ , *BSI*-Form; Ti2–O32–C32–C33–C34–C37–O37  $Q_2 = 213.2(6)$ ,  $\Phi_2 = 3.04(16)$ ,  $Q_3 = 87.3(4)$ ,  $\Phi_3 = 358.1(5)$ ,  $Q = 230.4(5)$ , *S $\bar{1}$* -Form.

Tabelle 2.16: Winkel [°] von **14**.

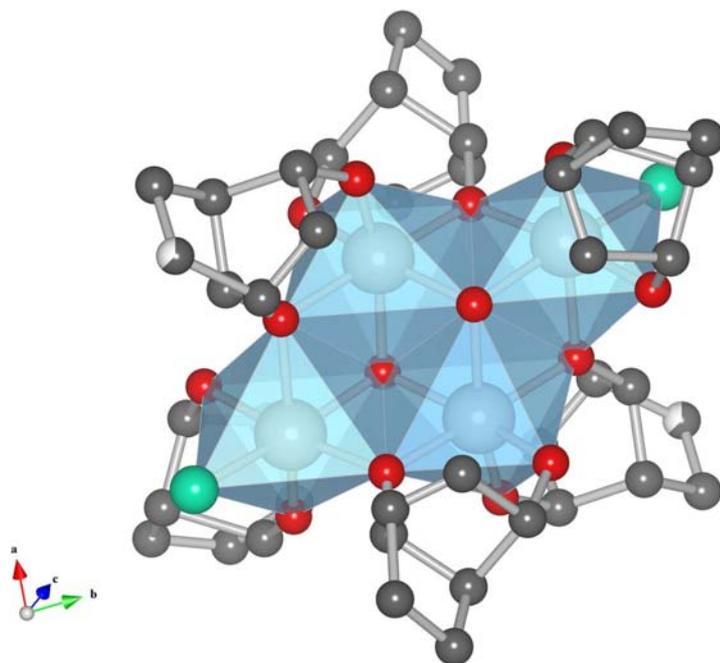
	Winkel		Winkel		Winkel
O37-Ti1-O1 <sup>i</sup>	75.14(11)	O1-Ti2-O37 <sup>i</sup>	75.18(11)	Ti2-O1-Ti2 <sup>i</sup>	101.00(12)
O27-Ti1-O1 <sup>i</sup>	77.50(10)	O27-Ti2-O1 <sup>i</sup>	78.20(11)	Ti1 <sup>i</sup> -O1-Ti2 <sup>i</sup>	104.49(12)
O12-Ti1-O37	82.98(11)	O1-Ti2-O1 <sup>i</sup>	79.00(12)	Ti2-O1-Ti1 <sup>i</sup>	106.44(13)
O12-Ti1-O17	83.73(15)	O22-Ti2-O27	82.98(13)		
Cl1-Ti1-O37	91.16(8)	O32 <sup>i</sup> -Ti2-O37 <sup>i</sup>	87.79(15)		
Cl1-Ti1-O27	91.92(8)	O22-Ti2-O37 <sup>i</sup>	90.28(13)		
O27-Ti1-O37	94.81(11)	O1-Ti2-O22	90.46(11)		
O12-Ti1-O1 <sup>i</sup>	94.84(13)	O22-Ti2-O32 <sup>i</sup>	97.74(15)		
Cl1-Ti1-O12	95.46(11)	O1-Ti2-O27	98.11(11)		
O17-Ti1-O27	97.24(15)	O1 <sup>i</sup> -Ti2-O32 <sup>i</sup>	98.69(15)		
O17-Ti1-O1 <sup>i</sup>	97.38(15)	O27-Ti2-O32 <sup>i</sup>	99.70(15)		
Cl1-Ti1-O17	98.76(13)	O1 <sup>i</sup> -Ti2-O37 <sup>i</sup>	106.59(11)		
Cl1-Ti1-O1 <sup>i</sup>	161.70(9)	O22-Ti2-O1 <sup>i</sup>	156.80(13)		
O17-Ti1-O37	164.10(14)	O1-Ti2-O32 <sup>i</sup>	161.16(14)		
O12-Ti1-O27	172.33(13)	O27-Ti2-O37 <sup>i</sup>	170.51(11)		

Tabelle 2.17: Abstände [pm] und Winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in **14**. D: Donor, A: Akzeptor.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O12	H812 <sup>a</sup>	Cl99	84	294.1(3)	213	161
O22	H822 <sup>a</sup>	Cl99	84	291.7(4)	208	171

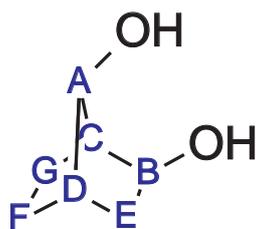
<sup>a</sup> Abstand zu dem tragenden Sauerstoffatom auf 84 pm festgelegt.

Abbildung 2.32 auf der nächsten Seite zeigt eine Darstellung von **14** mit Abbildung der Koordinationspolyeder um die Titanatome. Zwei der verzerrten Oktaeder bilden Verbindungen zu ihren beiden benachbarten Oktaedern über jeweils eine Kante, die mittleren beiden Oktaeder sind mit jeweils drei benachbarten Koordinationspolyedern über jeweils eine Kante verbunden.



**Abbildung 2.32:** VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von 14.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale von **A** bei 92.8 ppm mit einer Verschiebung von 12.0 ppm bezüglich des freien Liganden. Die Nummerierung der Ligandatome ist in Abbildung 2.33 ersichtlich. Die Signale **B** erscheinen mit einem CIS von 7.8 ppm bei 84.0 ppm. Die Brückenkopfatome **C** und **D** erscheinen bei 46.2 und 40.8 ppm, mit CIS-Werten von 1.9 und 0.8 ppm. Die Resonanz von **E** tritt bei 39.3 ppm auf und ist mit 0.3 ppm leicht hochfeldverschoben. Die Signale der Atome **F** und **G** treten bei 25.3 und 20.6 ppm auf und sind um jeweils 3.0 bzw.  $-1.0$  ppm bezüglich des Eduktsignals verschoben.



**Abbildung 2.33:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Zuordnungsschema für Bicyclo[2.2.1]-heptan-2,7-diol.

## 3 Diskussion

### 3.1 Literatur

In Arbeiten verschiedener Gruppen finden sich Titankomplexe, die neben den dominierenden monodentaten Alkoxidoliganden bereits einzelne chelatisierende Liganden aufweisen. Die meisten Gruppen gehen dabei von Titan-tetraisopropoxid als Edukt aus und führen die Liganden über Umesterungen ein. Dadurch werden auch mit Molekülen wie Ethylenglycol und Pinakol mehrkernige Verbindungen erhalten, in denen Sauerstoffatome verbrückend koordiniert sind. Arbeiten von *Pedersen*, *Williams* und *Sharpless* umfassen Titanverbindungen mit substituierten Tartraten. Die zwei-, drei- und vierkernigen, kettenförmig aufgebauten Verbindungen koordinieren nur über die Hydroxidofunktionen der Liganden, die äußeren Titanatome binden dabei noch monodentate Alkoxidverbindungen oder nichtalkoholische Hilfsliganden, die inneren Metallatome sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Einige der so erhaltenen Verbindungen wurden auf ihre Eignung für asymmetrische Epoxidierungen untersucht<sup>[89, 90]</sup>.

*Snell* entwickelte einen Katalysator für die Polymerisation von Styrol auf Titan/Aluminiumbasis. Für die Herstellung wird zunächst eine dreikernige Titanverbindung mit vier 1,2-Propandiol-, zwei Chlorido- und zwei  $cp^*$ -Liganden ausgehend von  $cp^*TiCl_3$  und 1,2-Propandiol synthetisiert. Diese Verbindung wird mit  $(Al(CH_3)O)_n$  in den aktiven Katalysator überführt und zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol eingesetzt<sup>[91]</sup>.

*Gainsford et al.* untersuchten einen alternativen Weg, Titandioxide mit organischen Liganden in lösliche Formen zu überführen. Sie erhielten anionische Verbindungen aus einem Titanatom mit drei Ethylenglycolliganden, die durch den Einsatz von Natrium- oder Kaliumhydroxid als Natrium- und Kaliumsalze aus Ethylenglycol kristallisierten<sup>[92]</sup>.

*Day et al.* beschäftigten sich wie später *Köferstein et al.* mit Precursormaterialien für die Bariumtitanat- beziehungsweise gemischte Zinn-Bariumtitanat-Herstellung. Sie erhielten bei Umsetzungen von Titan-tetraisopropoxid und Bariumsalzen in Ethylenglycol Kristalle von Tetrakis(ethylenglycol)bariumtris(ethylenglycol)titan, die sie bei höheren Temperaturen zu den gewünschten Titanaten pyrolysieren konnten<sup>[93, 94]</sup>.

*Chuck* erhielt bei der Umsetzung von Titanetraisisopropoxid mit 2,3-Butandiol neben einer zweikernigen Verbindung mit monodentat gebundenen Liganden eine dreikernige Verbindung, in der insgesamt acht Liganden vorhanden sind. Dabei tritt an zwei Stellen eine Bindung von dem Liganden an das Metallatom über ein nicht deprotoniertes Sauerstoffatom auf. Zwei weitere Liganden werden nur monodentat von den beiden äußeren Titanatomen der linearen Anordnung gebunden. Bei den erhaltenen Verbindungen wurde eine Wirkung als Initiator für Ringöffnungspolymerisationen mit Lactonen beobachtet<sup>[95]</sup>.

Mit verschiedenen 1,3-Diolen und  $\text{cp}^*\text{TiCl}_3$  gelang es *Huang et al.* zwei- und dreikernige Verbindungen zu charakterisieren, die neben den chelatisierend gebundenen Liganden noch  $\text{cp}^*$ - oder Chloridoliganden aufweisen. Daneben sind noch teilweise THF- oder  $\text{BH}_4$ -Moleküle an die Titanatome koordiniert. Verbrückt werden die Metallatome der Komplexe über Hydroxidofunktionen der chelatisierenden Liganden<sup>[96, 97]</sup>.

Ein weiterer dreikerniger Komplex entsteht, wenn Titanetraisisopropoxid, 1,3-Propandiol und 2,2'-Methyliminodiethanol miteinander reagieren. *Kemmitt, Gainsford et al.* gelang es die Struktur dieses dreikernigen Komplexes aufzuklären. Die Titanatome sind darin V-förmig angeordnet. Dabei ist nur das zentrale Titanatom oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert, an den beiden äußeren Metallatomen befindet sich jeweils ein dreibindiger stickstoffhaltiger Hilfsligand<sup>[98]</sup>. *Damo et al.* untersuchten einen dimeren Komplex in der flüssigen, festen und der Gasphase, der zwei fünffach koordinierte Titanatome mit vier 2,4-Dimethyl-2,4-pentandiolliganden enthält<sup>[67]</sup>.

Mit Tropolon oder einfach alkylsubstituierten Derivaten als Ligand sind bisher nur zwei Verbindungen beschrieben: Eine Verbindung besitzt neben nur einem Tropolonmolekül einen vierzähligen, stickstoffhaltigen Hilfsliganden<sup>[99]</sup>, die andere Verbindung ist röntgenographisch nicht exakt charakterisiert worden, die Autoren gehen von einer Zusammensetzung von zwei Chlorido- und zwei Tropolonliganden pro Titanatom aus<sup>[100]</sup>.

Biphenole und die verwandten Binaphthole werden als wertvolle Synthesebausteine vielfach eingesetzt. Auch mit Titan ist eine Reihe von Verbindungen bekannt, die ähnlichen Mustern folgen, wie die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. In den untersuchten Arbeiten überwiegen oligomere Strukturen monomere Strukturen, die meist nur einen biphenolischen Liganden besitzen und eine weitere Oligomerisierung durch den Einsatz mehrbindiger oder sterisch anspruchsvoller Hilfsliganden unterdrücken. *Gigant* gelang die Darstellung einer Reihe von Komplexen, in welchen von Pyrocatechol über Salicylsäure bis zu 2,2'-Biphenol aromatische Diole mit 1,2-, 1,3- und 1,4-Koordinationsmustern gebunden sind. Die Verbindungen reichen dabei von monomeren Komplexen mit zwei bis drei Pyrocatechol- oder Salicylsäureliganden bis zu vier, fünf und sechs

Metallatome enthaltenden Verbindungen mit Biphenol, Salicylsäure oder Pyrocatechol. Auch eine zehnkernige Verbindung konnte erhalten werden. Versuche, die Verbindungen unter Schutzgasbedingungen für molare Verhältnisse von Ligand zu Titanatomen von über eins zu erhalten schlugen fehl, erst durch Zugabe kleiner Mengen Wasser konnte eine Kristallisation ausgelöst werden<sup>[101]</sup>. Wasser scheint hier die Oligomerisierung durch Unterstützung des Ligandenaustausches und den geringeren Platzbedarf der gebildeten Oxidbrücken zu fördern.

Eine weitere Arbeit über Titan mit 2,2-Biphenol und 1,1-Binaphthol lieferten *Corden et al.* Sie beschäftigt sich mit der Synthese und strukturellen Aufklärung von di-, tri- und pentameren Komplexen mit Titan-tetra-isopropoxid als Ausgangsmaterial. Die Verbindungen besitzen einen hohen Anteil nicht chelatisierender Alkoxidliganden. Die trimeren Verbindungen weisen eine V-förmige Anordnung der Titanatome auf, die pentamere Verbindung besitzt ringförmige Struktur. Jeweils drei der fünf Titanatome sind über eine  $\mu_3$ -Oxidbrücke verknüpft, daneben treten verbrückende Alkoxidliganden auf<sup>[102]</sup>.

## 3.2 Hydrolyse

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen besitzen eine gewisse Hydrolysebeständigkeit. Dies zeigt sich bei den Komplexen mit aliphatischen Liganden zum Einen darin, dass es Strukturen mit unterschiedlichen Wassergehalten gibt. Eine Spezies mit zwei Pinakolliganden konnte sowohl wasserfrei (**1**), als auch mit einem Äquivalent Kristallwasser (**2**) kristallisiert werden. Bei der Verbindung von Titan mit drei Pinakoleinheiten gelang darüber hinaus auch die Kristallisation mit zwei Kristallwassermolekülen (**6**). Zum Anderen zeigen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der gelösten Verbindungen, die mit unterschiedlichen Wassermengen versetzt wurden, auch bei mehrfachem Wasserüberschuss noch Signale der komplexierten Liganden. So konnten zum Beispiel bei **4** erst ab zehn Äquivalenten Wasser bezogen auf Titan keine Signale, die einer Komplexverbindung zuzuordnen sind, detektiert werden.

Die Verbindungen mit aromatischen Biphenolliganden zeigen eine geringere Toleranz gegenüber Wasser. Dies spiegelt sich in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dadurch wider, dass bereits bei mehr als vier Wassermolekülen pro Titanatom keine Signale von komplexierten Liganden erkennbar sind, außerdem konnten keine Verbindungen kristallisiert werden, die gleichzeitig Kristallwasser und Oxidbrücken enthalten. Es bildeten sich mehrkernige Komplexe mit bis zu sieben Metallatomen, die Sauerstoffatome aus dem zugegebenen Wasser in Form von Oxidbrücken enthalten (**12–14**). Dabei treten Sauerstoffatome

$\mu_2$ -,  $\mu_3$ -, und bei **13** auch  $\mu_4$ -verbrückend auf. Bei den  $\mu_4$ -verbrückenden Atomen ist eine Bindung länger als die übrigen drei, sie beträgt durchschnittlich 214 pm im Vergleich zu 203 pm für die drei anderen Bindungen.

Die im Gegensatz zu den aliphatischen Verbindungen erhöhte Hydrolyseempfindlichkeit läßt sich auf unterschiedliche Arten erklären. Die Hydroxidofunktionen aromatischer und aliphatischer Verbindungen besitzen eine um mehrere Größenordnungen unterschiedliche Säurekonstante, die zu unterschiedlichen Stabilitäten führen kann. So wurden bei **10–13** kaum nicht deprotonierte Sauerstoffatome gefunden, während sie bei **1–9** die Regel waren. Versuche, einkernige Verbindungen mit 2,2'-Biphenol oder Bicyclo [2.2.1]-heptan-2,7-diol zu erhalten, schlugen fehl. Erst die Zugabe von Wasser führte analog zu <sup>[101]</sup> zur Bildung mehrkerniger Komplexe. Die Koordinationsgeometrie der verwendeten Liganden läßt bei Verbindungen, die Titanatome in nichtlinearer Anordnung enthalten, eine Verbrückung ausschließlich über Ligandsauerstoffatome nicht zu, so dass hierfür Oxidobrücken ohne organische Reste bevorzugt werden.

Kristallisationsansätze an Luft mit einem molarem Pinakol:Zentralatom-Verhältnis von 3:1 ergaben mehrmals die zwei Kristallwasser enthaltende Verbindung **6**. Diese ist über einen Zeitraum von mehreren Wochen an Luft beständig.

### 3.3 Koordinative Umgebung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Titanverbindungen mit 1,2-, 1,3- und 1,4-Diolen mit unterschiedlichen Bindungsmustern synthetisiert werden. Liganden, die kurze Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände aufweisen, neigen zur Bildung einkerniger Komplexe mit Titan. Sind die koordinierenden Atome weiter voneinander entfernt, treten verstärkt verbrückende Muster auf, was zu mehrkernigen Verbindungen führt.

Verbindungen mit Chelatfünfringen und kurzen Abständen zwischen Sauerstoffatomen wie **1–8** mit Pinakol, bilden mit Titantetrachlorid als Edukt bevorzugt einkernige Verbindungen. Synthetisiert man die Verbindungen allerdings durch Umesterung von Titanalkoxiden, treten auch mit Liganden wie 1,2- und 1,3-Diolen verstärkt mehrkernige Verbindungen auf<sup>[92, 94, 95]</sup>. Sind wie bei **1** und **2** terminale Chloridoliganden vorhanden, so sind diese *cis*-ständig angeordnet und kommen daher für weitere Komplexierungen chelatisierender Liganden in Frage.

Bei den Chelatsechsringsen in **9** mit 2,2'-Dimethylpropan-1,3-diol als Ligand sind die beiden Chloridoliganden in *trans*-Position angeordnet und stehen daher nicht mehr für eine Komplexierung eines dritten Chelatliganden zur Verfügung. Eine Gegenüberstellung der möglichen Anordnungen der Chloridoliganden ist in Abbildung 3.1 gegeben.

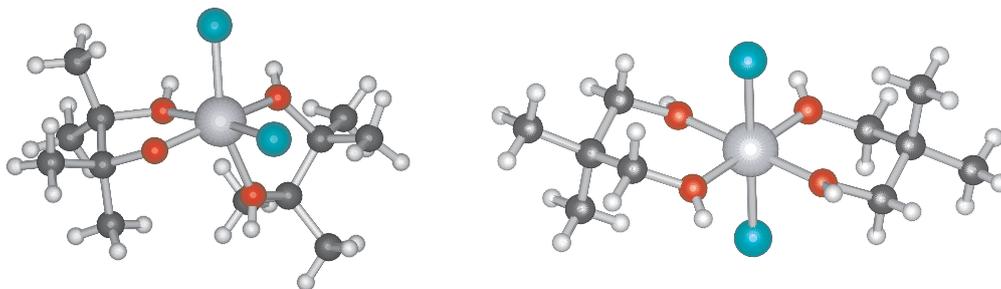


Abbildung 3.1: VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von **1** (links) und **9** (rechts).

Tropolon nimmt eine Mittelstellung ein. Zwar sind die interatomaren Abstände der Chelatsauerstoffatome kleiner als bei Pinakol, aber durch die planare Anordnung, den sterischen Anspruch der aromatischen Siebenringe und deren positive Ladung, gelang es nicht, einkernige Verbindungen darzustellen. Tropolon ist auf Grund seiner starren aromatischen Struktur nicht in der Lage, sich an die Koordinationsgeometrie des Zentralatoms durch Torsion anzupassen, wie das bei Diolen mit Alkylen der Fall ist, die Abstände der Sauerstoffatome verringern sich um maximal 9 pm, die Planarität der Ringe bleibt durch das aromatische Gerüst des Liganden erhalten. Da sich die Abstände der Sauerstoffatome des freien und des gebundenen Liganden nur geringfügig unterscheiden, liegt der Ligand entweder in einer für die Komplexierung von Titan günstigen Geometrie vor, oder wird durch den starren aromatischen Teil daran gehindert, sich durch Torsion an das Metallatom anzupassen. Bekannte Metalltristropolonatverbindungen existieren vor allem von dreiwertigen Metallkationen wie Aluminium(III), Gallium(III), Indium(III), aber auch von Übergangsmetallen wie Cobalt(III), Mangan(III) oder Scandium(III). Eine Ausnahme bildet eine kationische Verbindung mit Silicium(IV). Mit Zirkon(IV) und Hafnium(IV) wurden Verbindungen erhalten, die entweder vier Tropolonatoliganden binden, oder neben drei Chelatliganden noch einen Cyclopentadienylliganden besitzen<sup>[103]</sup>. Dass unter den hier gewählten Bedingungen keine Tristropolonatotitanverbindungen erhalten wurden, kann also einerseits an den im Vergleich zu den höheren Homologen Zirkon und Hafnium geringeren Atomradien liegen, andererseits könnten auch elektrostatische Gründe eine Rolle spielen, da mit **10** eine elektrisch neutrale Verbindung erhalten wurde.

Bicyclo[2.2.1]-2,7-diol bildet mit vier Titanatomen **14**. Man erkennt an interatomaren O–O-Abständen, die zwischen 256–270 pm variieren, dass der Ligand trotz des starren bicyclischen Gerüsts in der Lage ist, unterschiedliche Bindungsmuster zu bedienen. Die Koordinationsgeometrie des Liganden führt zu verbrückenden Baumustern, Verbindungen mit nur einem Titanatom wurden nicht erhalten. Die vorhandenen Chloridoliganden stehen in entgegengesetzte Richtungen, eine Darstellung der Ligandgeometrie ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

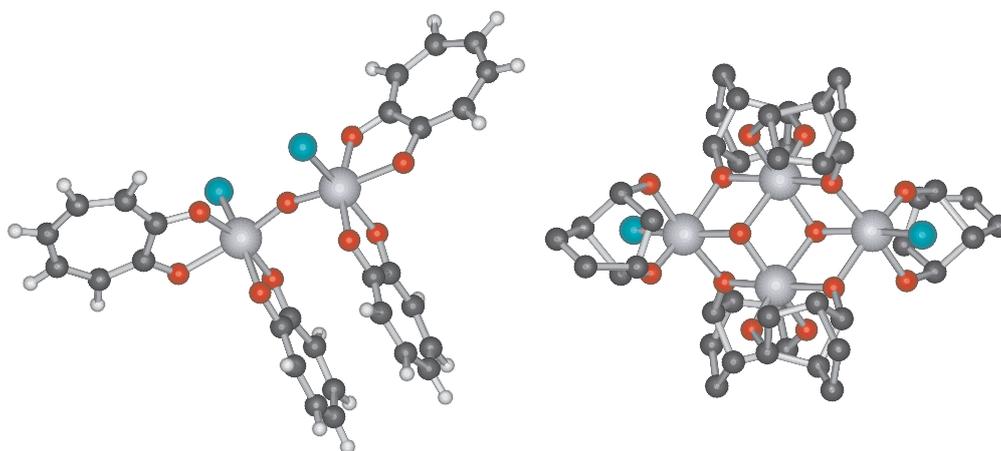


Abbildung 3.2: VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von **10** (links) und **14** (rechts).

Mit 2,2'-Biphenol als Ligand konnten nur mehrkernige Verbindungen (**11–13**) mit zwei bis sieben Titanatomen synthetisiert werden. Dabei wurden die Bindungsabstände der Chelatsauerstoffatome von ursprünglich 261 pm auf Werte von 253 pm verkleinert, sowie auf Werte von maximal 296 pm aufgeweitet. Dies ist auch hier der Tatsache geschuldet, dass Biphenol eine geringe Rotationsbarriere für kleine Drehungen um die Bindung zwischen den Phenylringen aufweist. Dadurch kann sich der Ligand flexibel an die Anforderungen des Metallatom anpassen. Wegen der großen Abstände führt diese Anordnung jedoch vermehrt zu verbrückenden Liganden, was sich in der Bildung mehrkerniger Komplexe **11–13** äußert. Dabei bilden sich gefaltete Chelatsieben- bis -neunringe.

### 3.4 Bindungsordnung

*Brown*<sup>[59]</sup> entwickelte bereits 1970 ein Modell, das später von *Brese*<sup>[58]</sup> erweitert wurde. Es handelt sich um ein rein empirisches Verfahren, in dem die Bindungslänge benutzt wird,

die Bindungsordnung nach untenstehender Formel zu bestimmen. Der *bond valence parameter* ist der Wert einer Bindungslänge, für die sich die Bindungsordnung 1.00 ergibt.

$$v_{ij} = \exp [(R_{ij} - d_{ij})/b] \quad (3.1)$$

$v_{ij}$  : Bindungsvalenz,  $R_{ij}$  : *bond valence parameter*,  $d_{ij}$  : gemessener Bindungsabstand,  
 $b$  : Softness (normalerweise 0.37 Å), Maß für die Verformbarkeit der Bindung.

Dazu wurden die Werte homoleptischer Verbindungen ausgewertet und tabellarisch erfaßt. *Brown* beschränkte sich im wesentlichen auf die Bindungen von Metallkationen zu Sauerstoff- und Chloratomen. *Brese* erweiterte den Datenbestand wesentlich auf Halogene, Chalkogenide und Pentele, wobei fehlende Werte interpoliert wurden. Die Summe der Bindungsvalenzen  $v_{ij}$  ergibt nach untenstehender Formel die Gesamtvalenz  $V$  des betrachteten Atoms.

$$V = \sum v_{ij} \quad (3.2)$$

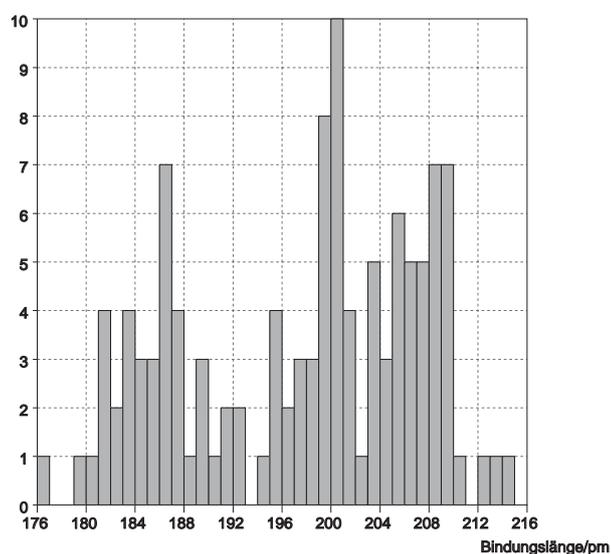
Die Einsatzmöglichkeiten des Modells beschränken sich nicht auf den Vergleich verschiedenen langer Bindungen, auch die Oxidationsstufe der Elemente kann abgeschätzt werden. In bestimmten Fällen können röntgenographisch schlecht unterscheidbare, weil isoelektrische Metallionen, wie beispielsweise  $K^+$  und  $Ca^{2+}$  oder  $Al^{3+}$  und  $Si^{4+}$  durch ihre unterschiedlichen Valenzen zugeordnet werden.

Analysen der Valenzbindungsordnungen der hier vorgestellten Titanverbindungen ergeben für Titan meist Werte von knapp über vier. Da die Titanatome sechs Bindungen eingehen, müssen diese im Mittel unter einer Valenzbindungsordnung von eins liegen. Da das Modell auf Bindungslängen exemplarischer Verbindungen beruht, fordert das Modell, dass einige Bindungen elongiert vorliegen müssen. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass Bindungen von Titan- zu nicht deprotonierten Sauerstoffatomen im Schnitt um ca. 28 pm länger sind als Bindungen zu deprotonierten Atomen.

1–8 enthalten jeweils Bindungen zu nicht deprotonierten Sauerstoffatomen mit Werten für die Valenzbindungsordnung von knapp unter 0.5. Bei 9 liegen alle Bindungen von Titan- zu Sauerstoffatomen um etwa 13 pm elongiert vor. Dies lässt auf eine Halbbesetzung der Protonen an Sauerstoffatomen schließen, der Wert ist in etwa halb so groß wie der eines vollständig nicht deprotonierten Atoms, die Bindungsordnung von Titan- zu Sauerstoffatomen liegt im Mittel bei 0.682.

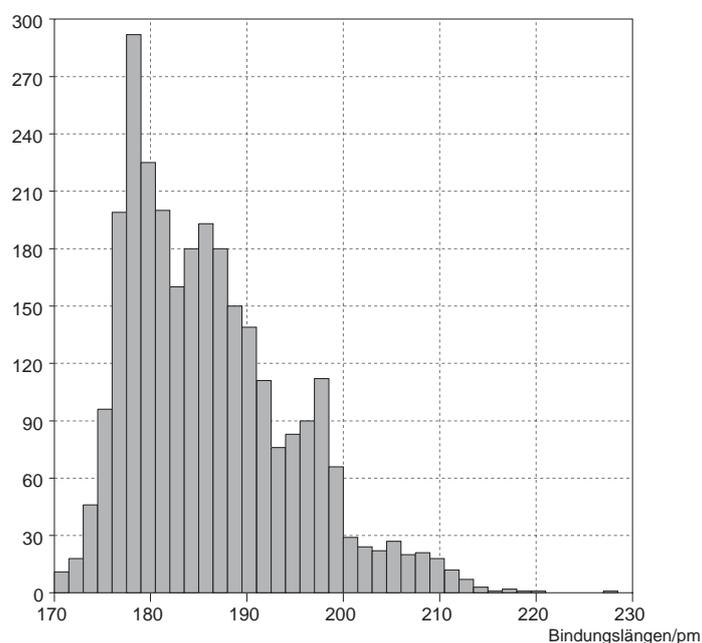
In den mehrkernigen Verbindungen ergeben sich Valenzbindungsordnungen von knapp unter eins für einfach gebundene Sauerstoffatome und Werte von knapp unter 0.5 für Sauerstoffatome, die mehrere Metallatome überbrücken. Eine genaue Aufstellung der Werte ist bei der jeweiligen Verbindung zu finden.

Bei einem Abgleich der in dieser Arbeit erhaltenen Ti–O-Bindungsabstände mit der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centres* für sechsfach koordinierte Titanatome und Sauerstoffatome in einem fünfgliedrigem Chelating ergibt sich eine Verteilung die in Abbildung 3.3 wiedergegeben ist. Sauerstoffatome, die nicht deprotoniert an Titanatome binden wurden dabei nicht mit berücksichtigt. Die Graphik zeigt zwei Bereiche, der eine beginnt bei 176 pm und reicht bis 193 pm. Hier finden sich Ti–O-Abstände im erwarteten Bereich, die Bindungsordnungen liegen über 0.75. Der zweite Bereich beginnt nach einer Lücke bei 195 pm und reicht bis 215 pm. Hier liegen Ti–O-Bindungen, die einer Bindungsordnung von unter 0.75 entsprechen. 23 von den insgesamt 119 untersuchten Bindungen liegen sogar im Bereich einer Bindungsordnung von unter 0.5, und würden sich für eine Überprüfung der Bindungssituation eignen. Bei einigen dieser Strukturen wurde ein mangelnder Ladungsausgleich<sup>[88, 104–106]</sup> beobachtet, der sich durch nicht deprotonierte Liganden erklären lassen könnte.



**Abbildung 3.3:** Diagramm der Ti–O-Bindungslängenverteilung von sechsfach koordinierten Titanatomen

Betrachtet man die Ti–O-Bindungen von sechsfach koordinierten Titanatomen ohne Einschränkung auf chelatisierende Liganden erhält man in der CCDC-Datenbank 2816 Einträge, deren Verteilung in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Nicht deprotonierte Sauerstoffatome, die an Titanatome binden wurden dabei nicht mit berücksichtigt. Erkennbar ist ein Abfall der Häufigkeit bei einer Bindungslänge von 200 pm. Dadurch bleiben etwa 200 Bindungen, deren Bindungsaufweitung zunächst nicht geklärt erscheint. Diese könnte neben nicht deprotonierten Liganden auch an sterischen und weiteren Effekten liegen, empfiehlt sich aber dennoch für eine gesonderte Überprüfung auf nicht deprotonierte Sauerstoffatome.



**Abbildung 3.4:** Diagramm der Ti–O-Bindungslängenverteilung von sechsfach koordinierten Titanatomen

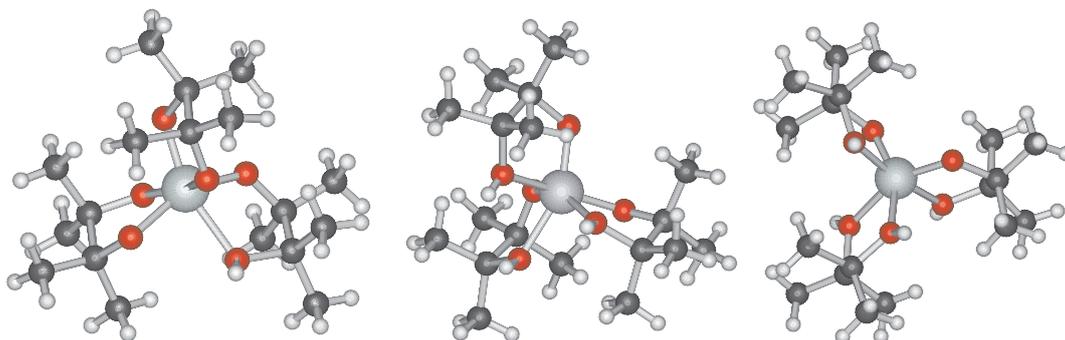
### 3.5 Protonierungsmuster

Während *Sharma* <sup>[107]</sup> von einer Koordination von Titan mit drei Einheiten Pinakol und nur zwei nicht deprotonierten Stellen berichtet, wurden im Rahmen dieser Arbeit bei **4**, **5** und **6** drei nicht deprotonierte Funktionen gefunden, bei **7** sogar vier nicht deprotonierten Einheiten. Es wurden **1** und **2** mit zwei Pinakolliganden erhalten, bei welchen jeweils ein Ligand vollständig nicht deprotoniert vorliegt. Der andere Ligand weist hingegen nur eine nicht deprotonierte Funktion auf. **9** mit zwei Einheiten 1,3-Diol enthält laut Röntgenstrukturdaten vier Funktionen mit jeweils einem halb besetzten Proton, so dass sich wiederum eine nicht deprotonierte Stelle pro Ligand ergibt. Der Ladungsausgleich der insgesamt positiv geladenen Komplexe findet dabei durch Chloridionen statt. Negative Ladungen werden durch protonierte Basen kompensiert.

Die Umsetzung von Titanatetrachlorid in geschmolzenem Pinakol ergab **7** mit drei Einheiten komplexiertem Pinakol, von denen ein Molekül noch vollständig nicht deprotoniert vorliegt. Die beiden anderen Liganden sind hierbei nur einfach deprotoniert, aber chelatierend gebunden.

Durch den Einsatz von DBU als Base war es außerdem möglich, den Deprotonierungsgrad zu steigern. So konnte **9** isoliert werden, die neben einem nur über Wasserstoffbrückenbindungen fixierten Liganden eine Einheit DBUH<sup>+</sup> und drei Pinakolliganden an einem Titanatom besitzt. Die Liganden sind hierbei an vier Stellen nicht deprotoniert, durch eine nicht vollständige Besetzung dieser Stellen reduziert sich die gesamte Anzahl der protonierten Stellen auf zwei. Interessant ist die Tatsache, dass auch bei äquimolarem Einsatz von Base nicht alle Funktionen deprotoniert vorliegen. Das Protonierungsmuster ist also durch den Zusatz von Base nur in Grenzen beeinflussbar. Daneben ist eine Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel erkennbar. So entstand **7** mit nur zwei deprotonierten Funktionen in geschmolzenem Pinakol, wohingegen die dreifach deprotonierten Spezies **4**, **5** und **6** aus Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Xylol entstanden. Abbildung 3.5 auf der nächsten Seite enthält eine Übersicht über die erhaltenen Protonierungsmuster. Die Reaktionstemperatur fällt dabei weniger ins Gewicht, sogar unter Rückflussbedingungen in Xylol konnte **4** mit drei Liganden und drei nicht deprotonierten Funktionen neben Chloridionen in der Zelle erhalten werden. Die gebildeten Wasserstoffbrückenbindungssysteme stabilisieren die Protonen neben den Chloridionen stark genug, um eine Abspaltung von Chlorwasserstoff zu verhindern.

Auch die eingesetzten aromatischen Liganden liegen in ihren Titanverbindungen nicht vollständig deprotoniert vor. Allerdings ist in keinem Fall eine mehrkernige Verbindung



**Abbildung 3.5:** VESTA-Darstellung der Kristallstruktur von **8** (links), **4** (mitte) und **7** (rechts). **8** besitzt eine, **4** drei und **7** vier nicht deprotonierte Funktionen.

entstanden, die zum Ladungsausgleich überschüssiger Protonen Chloridionen enthält. Die Menge an nicht deprotonierten Liganden ist im Gegensatz zu einkernigen Strukturen, die pro Metallatom bis zu vier nicht abgespaltene Protonen enthalten können, deutlich geringer. Meist sind pro metallhaltiger Spezies nur zwei Funktionen nicht deprotoniert. Dies steht im Einklang mit der gegenüber aliphatischen Hydroxidofunktionen erhöhten Acidität der aromatischen Vertreter.

### 3.6 Wasserstoffbrückenbindungssysteme

In den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen liegen oft Wasserstoffbrückenbindungssysteme vor, die von nicht oder nicht vollständig deprotonierten Liganden ausgehen und oft auch Chloridionen als Akzeptoren enthalten, die sich zum Ladungsausgleich der positiv geladenen Komplexe in der Zelle befinden. Teilweise, wie beispielsweise bei **4** sind die Chloridionen von zwei Komplexeinheiten regelrecht eingeschlossen und weisen meist drei auf sie zeigende Brückenbindungen auf. Diese Brückenbindungssysteme sind derart stark, dass sie in Verbindung mit den nicht abgespaltenen Protonen an den Ligandsauerstoffatomen selbst bei Temperaturen bis 140°C Bestand haben und nicht als Chlorwasserstoff abgespalten werden.

In der Struktur von **9** in Abbildung 2.19 auf Seite 38 ist eine Kette von Komplexmolekülen vorhanden, die auf Grund einer Fehlordnung keine definierte Richtung aufweist. Vielmehr ist die Hälfte der untersuchten Molekülketten entgegengesetzt zu der anderen Hälfte orientiert. Die weiteren Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zu THF-Molekülen aus, die über ihre Ringsauerstoffatome als Akzeptoren fungieren. Diese zu-

sätzlichen Akzeptorstellen sind für die Ausbildung einer geordneten Struktur nötig. Ohne Zugabe eines Donor haltigen Solvens unterbleibt eine Kristallisation, mit THF und Dioxan dagegen können mehrere Zentimeter große Kristalle von **9** erhalten werden.

### 3.7 Reaktionsablauf

Reproduktionen von mehrkernigen Verbindungen mit 2,2'-Biphenol als Ligand in dieser Arbeit zeigten keinen Unterschied in der Ausbildung der Spezies in Bezug auf den Zeitpunkt der Zugabe des Wassers. Es wurden Versuche durchgeführt, in denen die Wasserzugabe bereits vor der Zugabe des Biphenolliganden erfolgte. Auf diese Weise ließ sich die zweikernige Spezies **10** aus Titanatetrachlorid, das mit einem halben Äquivalent Wasser versetzt wurde, erhalten. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Kristallisation und die Bildung der mehrkernigen Verbindungen erst zwölf Stunden nach der Reaktion von Titanatetrachlorid mit drei Äquivalenten des Liganden durch die Zugabe von Wasser ausgelöst. Die dreikernige Spezies **12** entstand ebenso wie die vierkernige Spezies **14** mit dem bicyclischen Liganden und die siebenkernige Verbindung **13** nach der Eindiffusion von Wasser. Nimmt man noch den sterischen Anspruch der 2,2'-Biphenolliganden hinzu, ergibt sich das Bild einer einkernigen Spezies mit ein bis zwei chelatisierenden Liganden, wobei die restlichen Valenzen durch Chlorido- oder Hydroxidoliganden abgesättigt sind. Diese sind auch nach ihrer Bildung in der Lage, über die nicht chelatisierenden Chloridoliganden mehrkernige Verbindungen zu bilden. Ein weiteres Indiz für solche Spezies sind die in allen mehrkernigen Verbindungen verbliebenen Chloridoliganden, lediglich in **11** wurden diese aufgrund der hohen Temperaturen durch DMF-Liganden ersetzt. **12** enthält neben zwei sechsfach koordinierten Titanatomen mit je einem Chloridoliganden ein weiteres, nur fünffach koordiniertes Titanatom, welches an keinen Chloridoliganden bindet.

Bei den einkernigen Verbindungen mit Pinakol und 2,2'-Dimethylpropan-1,3-diol findet bei Zugabe von bis zu zwei Äquivalenten Wasser keine Reaktion statt. Das zugegebene Wasser wird in die Kristallstruktur über Wasserstoffbrückenbindungen eingebaut. Erst bei Zugabe von mehr als drei Äquivalenten Wasser findet eine Reaktion statt, die allerdings keine charakterisierbaren Verbindungen hervorbrachte.

### 3.8 Helicale und axiale Chiralität

Bei den hier vorgestellten Verbindungen tritt oft Chiralität auf. Bei 3–8 handelt es sich dabei um eine helicale Chiralität<sup>[77]</sup>, die auftritt, wenn drei chelatisierende Liganden oktaedrisch um ein Metallatom angeordnet sind. Die Zuordnung der beiden Enantiomere ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Effekt tritt erst bei einer Komplexierung auf, die Liganden besitzen keine prochiralen Eigenschaften. Da sich die Enantiomere chemisch nicht unterscheiden, treten sie meist als Racemat auf, es ist aber auch möglich, Kristalle zu isolieren, die nur eine Variante enthalten. Racemische Kristalle konnten von 3–4, 7 und 8 isoliert werden. Die Vermessung von Kristallen von 6 zeigte enantiomerenreine Kristalle der  $\Delta$ -Form. Weitere Vermessungen lieferten ebenfalls keine Strukturen mit Molekülen der  $\Lambda$ -Form. Die Unterscheidung der beiden Isomere war optisch nicht möglich, da sich die Kristalle im Habitus nicht unterscheiden.

Axiale Chiralität tritt bei Allenen und in dem Spezialfall der Atropisomerie bei *ortho*-substituierten Biphenolen auf, und resultiert aus der nicht planaren Anordnung der Substituenten, die sich nur durch Inversion ineinander überführen lassen, da die Rotation entlang der chiralen Achse nur eingeschränkt möglich ist. Je nach Höhe der Rotationsbarriere können die beiden Atropisomere bei erhöhten Temperaturen ineinander übergehen.

2,2'-Biphenol zeigt axiale Chiralität, da sich die  $S_a$ -Form des Liganden neben der  $R_a$ -Form isolieren lässt<sup>[77]</sup>. Die mehrkernigen Titanverbindungen 11–13 binden mehrere dieser chiralen Liganden, wobei 11 und 13 keine Präferenzen für Liganden eines der beiden Atropisomere aufweisen, von 12 allerdings Kristalle mit einem Atropisomerenüberschuss von eins zu vier auskristallisieren, von denen das Isomer mit  $S_a$ -Überschuss vermessen wurde. Eine Gegenüberstellung der beiden möglichen Enantiomere und Atropisomere ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

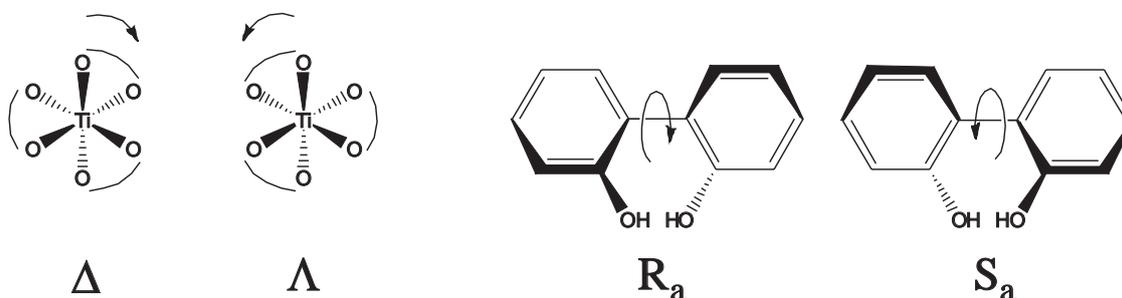


Abbildung 3.6: Helicale und axiale Chiralität.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Titanverbindungen mit Diolaten synthetisiert. Es konnten mehrere Verbindungen von Titan mit Pinakol charakterisiert werden, die jeweils zwei, zweieinhalb oder drei Liganden binden. Das Augenmerk liegt auf dem unterschiedlichen Deprotonierungsgrad der Liganden.  $[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (**1**) und  $[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) enthalten zwei Pinakolliganden und zwei Chloratome. Sie besitzen jeweils einen Liganden, der zwei nicht deprotonierte Funktionen aufweist. Der andere Ligand weist nur eine deprotonierte Funktion auf, so dass sich ein insgesamt einfach positiv geladener Komplex ergibt. **1** kristallisiert wasserfrei, die Formeleinheit von **2** enthält ein Wassermolekül, welches durch Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden ist.

$[\text{Ti}(\text{pina}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{pinaH}_{-1}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{pinaH}_{-1}-\kappa\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$  (**3**) enthält drei gebundene Liganden, von denen einer nur über eine Funktion an das Titanatom bindet. Damit stellt **3** ein Bindeglied zwischen den Verbindungen mit zwei und drei Pinakolliganden dar. In Analogie zu den vorher beschriebenen Komplexen besitzt er einen zweifach und einen weiteren einfach nicht deprotonierten Liganden. Der dritte Ligand ist ausschließlich über eine deprotonierte Funktion gebunden. Es ergibt sich ein einfach positiv geladener Komplex, dessen Ladung durch ein Chloridion ausgeglichen wird.

In  $[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-1})_3]\text{Cl}$  (**4**),  $[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-1})_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**5**) und  $[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-1})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**) binden jeweils drei Pinakolliganden an ein Titanatom, die Liganden sind jeweils einfach deprotoniert. Die Verbindungen unterscheiden sich nur im Wassergehalt der Kristallstruktur. Dadurch bilden sich unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungssysteme. In **4** bilden sich dabei Dimere, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils zwei Chloridionen verknüpft sind. Bei **5** bilden sich strangförmige Einheiten über Chloridionen und Wassermoleküle und bei **6** bilden sich mit den Chloridionen und den zwei Kristallwassermolekülen leiterartige Strukturen aus.

$[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**7**) entsteht aus der Schmelze von Pinakol mit Titantrichlorid und enthält drei Pinakolliganden, von denen zwei einfach nicht deprotoniert, und der dritte aber vollständig nicht deprotoniert gebunden ist. Die Ladung des zweifach positiv geladenen Komplexes wird durch zwei Chloridionen ausgeglichen.

Versuche durch Zugabe von Base die Pinakolliganden die Deprotonierung zu steuern resultierten in  $\text{DBUH}[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-2})_2(\text{pinaH}_{-1})]$  (**8**). Dabei handelt es sich um eine Verbindung mit ebenfalls drei Liganden, von denen zwei vollständig deprotoniert vorliegen. Der dritte Ligand trägt noch ein Proton an einem Sauerstoffatom. Die Ladung des somit einfach negativ geladene Komplexes wird durch ein protoniertes DBU-Molekül kompensiert.

In  $[\text{Ti}(\text{dmpdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{THF}$  (**9**) gelang es, mit 2,2'-Dimethylpropan-1,3-Diol ein 1,3-Diol zu komplexieren, und so einen Chelatsechsring zu erhalten. Dabei binden zwei Liganden an ein Titanatom, die beiden restlichen Positionen werden von *trans*-ständigen Chloratomen besetzt. Die zum Ladungsausgleich benötigten zwei Protonen sind dabei statistisch auf alle Sauerstoffatome eines Komplexes verteilt. Daraus resultieren vier annähernd gleichlange Ti–O-Bindungen mit Bindungsordnungen von etwa 0.75. Die Wasserstoffbrückenbindungen bilden dabei gegenläufige, halb besetzte lineare Strukturen über die Sauerstoffatome der Komplexmoleküle und Querverbindungen zu mit kristallisierten Solvensmolekülen aus.

Durch den Einsatz cyclischer Liganden gelang es neuartige, bis zu sieben über Sauerstoffatome verbrückte Metallatome enthaltende Titanverbindungen zu syntetisieren und strukturell aufzuklären.  $[(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{tropH}_{-1})_2\text{Cl})_2]$  (**10**) besteht aus zwei Titanatomen, die über eine Oxidobrücke verbunden sind. Als Liganden sind dabei vier Tropolonmoleküle chelatisierend über einen annähernd planaren Chelatfünfring gebunden. Des Weiteren befindet sich an jedem der Metallatome noch ein Chloridoligand. Die Ladung des insgesamt neutralen Komplexes wird nicht durch Gegenionen, sondern durch positive Ladungen in den aromatisierten Siebenringen ausgeglichen. Struktur bestimmend sind bei **10** nicht Wasserstoffbrückenbindungen, sondern  $\pi$ -Stapelungen der aromatischen Ringe, was zu dimeren Einheiten führt.

$[\text{Ti}_2(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})_2(\text{DMF})_2]$  (**11**) enthält zwei Titanatome, die über vier 2,2'-Biphenolmoleküle als chelatisierendem Ligand verbunden sind. Die beiden noch verbleibenden Koordinationsstellen werden von N,N'-Dimethylformamidmolekülen besetzt, die über ihre Sauerstoffatome binden. 2,2'-Biphenol bietet als 1,4-Diol die Möglichkeit Chelatsiebenringe zu erhalten, die bei Umsetzung mit flexiblen aliphatischen Diolen selten erhalten werden, oder schlechte Kristallisationseigenschaften zeigen.

$[\mu_3\text{-O-Ti}_3(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})(\text{bpo})_2\text{Cl}_2]$  (**12**) ist ein dreikerniger Titankomplex, der über zwei sechsfach und ein fünffach von Sauerstoffatomen koordiniertes Titanatom verfügt. Alle Metallatome sind über ein  $\mu_3$ -Sauerstoffatom verbunden. An den beiden sechsfach koordinierten Atomen befindet sich noch jeweils ein Chloridoligand, insgesamt sind fünf

2,2'-Biphenolmoleküle als Chelatliganden gebunden. Einer der Liganden verbrückt zwei Titanatome, so dass neben zwei Chelatsiebenringen ein Chelatneunring vorliegt.

Der Komplex  $[\mu_2\text{-O}_2, \mu_3\text{-O}_2, \mu_4\text{-O}_2\text{-Ti}_7(\text{bpo})(\mu\text{-bpo})_6\text{Cl}_2]$  (**13**) enthält sieben Titanatome, acht chelatisierend gebundene 2,2'-Biphenolmoleküle und zwei Chloridoliganden. Die Struktur der Titan- und Sauerstoffatome enthaltenden Einheit erinnert stark an die der Isopolysäure Ammoniumheptamolybdat, in der ebenfalls sieben Oktaeder kantenverknüpft in gleicher Geometrie vorliegen.

Der Komplex  $[\mu_3\text{-O}_2\text{-Ti}_4(\mu\text{-bcdH}_{-1})_2(\mu\text{-bcdH}_{-2})_2(\text{bcdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (**14**) besteht aus vier Titanatomen, sechs Bicyclo[2.2.1]-2,7-diolliganden und zwei Chloridoliganden. Durch die unterschiedlich großen Ringe, an denen sich die Hydroxidogruppen befinden, kann dieser Ligand sowohl als 1,3- als auch als ein 1,4-Diol bezeichnet werden.

Protonen können in der Röntgenstrukturanalyse teils schlecht durch Restelextronendichten zugeordnet werden, da sie alle Elektronen in die Bindung zu ihrem Partneratom einbringen. Durch Vergleich der Ti–O-Bindungslängen wurde mit dem Valenzbindungsmodell von *Brese* und *Brown* ein leistungsfähiges Modell zur Vorhersage und Validierung von Protonenlagen untersucht. Zusammen mit den Röntgenstrukturdaten ergibt sich bei den hier vorgestellten Verbindungen ein stimmiges Bild einer aufgeweiteten Ti–O-Bindung und einer Bindungsordnung kleiner eins für nicht deprotonierte Liganden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Die Aufbewahrung und der Umgang mit hydrolyseempfindlichen und hygroskopischen Verbindungen erfolgte unter Stickstoff oder Argon-Inertgasatmosphäre. Die verwendete Vakuumanlage erreichte einen Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrer Verwendung mehrmals im Vakuum ausgeheizt und mit Inertgas gespült.

Flüssige niedrig viskose Substanzen wurden mit einstellbaren EPPENDORF-Pipetten 10-100  $\mu\text{L}$  und 100-1000  $\mu\text{L}$  dosiert. Die Dichte der Substanzen wurde vorher durch Auswiegen von 1000 beziehungsweise 100  $\mu\text{L}$  in den auf wässrige Lösungen kalibrierten Spitzen bestimmt. Viskose Flüssigkeiten wurden durch Differenzwägung von Einweg-Spritzen vor und nach der Zugabe über Septen dosiert.

Ansätze mit hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff-Inertgasatmosphäre in Gefäßen mit seitlich angesetztem Hahn (Schlenk-Technik) durchgeführt. Die eingesetzten Produkte wurden gemäß Standardprozeduren in Lösungen über Molsieb  $4 \text{ \AA}$  über Nacht oder mit Calciumhydrid mit anschließender Destillation getrocknet<sup>[108]</sup>. Der Stickstoff entstammt der Hausleitung und wurde ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

Um ausreichend große Kristalle zu erhalten, die mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden können, wurden gesättigte Lösungen in abgeschmolzenen NMR-Rohren auf  $4^\circ\text{C}$  abgekühlt und übersättigte Lösungen durch Einengen in Schlenk-Gefäßen hergestellt. In H-Rohren wurde ein Schenkel mit der gesättigten Lösung der Verbindung gefüllt. In den zweiten Schenkel wurde ein leicht flüchtiges Solvens eingefüllt, das langsam in die gesättigte Lösung diffundiert, und so zu einer langsamen Übersättigung der Lösung führt, und auf diese Weise die Kristallisation der Verbindungen fördert.

## 5.2 Analytische Methoden

- NMR-Spektroskopie: *Jeol* EX 400, *Jeol* GSX 270
- Röntgenbeugungsexperimente: Oxford Diffraction XCalibur Kappa CCD, *Nonius* Kappa CCD mit FR591 Drehanode, beide mit *Oxford-Kryostream* Kühlanlage
- Kristallauswahl: MZ6-Mikroskop mit Polarisationsvorrichtung (*Leica*)
- Elementaranalyse: *vario el* (*Elementar*)

### 5.2.1 NMR-Untersuchungen

Alle NMR-Messungen wurden in 5 mm Röhren durchgeführt. Die Signale wurden auf die Werte des verwendeten Solvens referenziert<sup>[68]</sup>. Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 270 MHz (*Jeol* GSX 270) und 400 MHz (*Jeol* EX400/ Eclipse 400) für  $^1\text{H}$ , 68 MHz und 100 MHz für  $^{13}\text{C}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden Protonen Breitband entkoppelt ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) oder als APT- und DEPT-135-Experiment durchgeführt. Durch die zusätzlich zum normalen FID erhaltenen Phaseninformationen können bei diesen Experimenten Aussagen über die Anzahl der an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome getroffen werden. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA<sup>[109]</sup>.

### 5.2.2 Kristallstrukturbestimmungen

Die polarisationsoptisch geprüften Kristalle wurden an einem Einkristalldiffraktometer Oxford Diffraction XCalibur Kappa CCD bzw. *Nonius* Kappa CCD mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Temperaturregelung erfolgte mit gekühltem Stickstoff auf 200 K. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[110]</sup>, SIR97<sup>[111]</sup>). Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97<sup>[110]</sup>) mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2 - F_c^2$  verfeinert. Die Berechnung der Abstände und Winkel erfolgte mit dem Programm PLATON<sup>[112]</sup>, für die Abbildungen wurden die Programme ORTEP<sup>[113]</sup>, MERCURY<sup>[114]</sup> und VESTA<sup>[115]</sup> verwendet.

Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen, sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Gütewerte sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (5.1)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2} \quad (5.2)$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (5.3)$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (5.4)$$

Die Wichtungsfaktoren  $w$  und  $P$  sind wie folgt definiert:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(f_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad (5.5)$$

$$P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (5.6)$$

Die Werte der Parameter  $x$  und  $y$  wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von  $w(F_c^2/F_o^2)$  über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ist.

Der Koeffizient  $U_{\text{eq}}$  ist definiert durch:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.7)$$

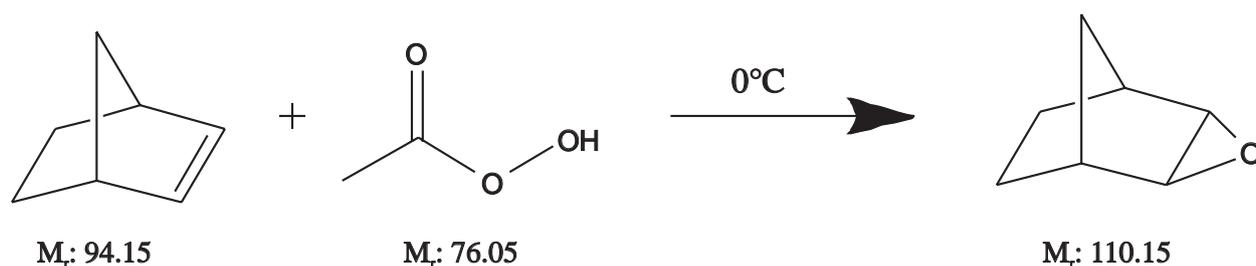
### 5.3 Verwendete Reagenzien

Reagenz	Reinheit	Hersteller
Aceton	99.8 %	Acros
Ameisensäure	98–100 %	Merck
Argon	4.8	Air Liquide
2,2'-Biphenol	98.0 %	Fluka
Chloroform	99.9 %	Acros
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	99.0 %	Fluka
Dichloracetylchlorid	97.0 %	Acros
Dichlormethan	99.8 %	Acros
Dicyclopentadien	95.0 %	Fluka
Diethylether	99.5 %	Acros
2,2-Dimethylpropan-1,3-diol	98.0 %	Fluka
N,N'-Dimethylformamid	99.8 %	Acros
1,4-Dioxan	99.8 %	Fluka
Essigsäure	99.0 %	Sigma-Aldrich
Isohexan	90 %	Staub & Co.
Natriumacetat	99.0 %	Grüssing
Natriumhydroxid	98.0 %	VWR
Natriumsulfat	99.0 %	Acros
Norbornen	99.0 %	Acros
Methanol	99.8 %	Fluka
<i>n</i> -Pentan	99.0 %	Sigma-Aldrich
Peressigsäure	40 %ig in HOAc	Fluka
Pinakol	98.0 %	Fluka
Tetrahydrofuran	99.85 %	Acros
Titantetrachlorid	99.9 %	Acros
Toluol	99.8 %	Fluka
Triethylamin	99.5 %	Fluka
Tropolon	98.0 %	Sigma-Aldrich
Wasser, entionisiert		Hausanlage
Xylol	98 %	Acros

## 5.4 Darstellungen der Edukte

### 5.4.1 Darstellung von *exo*-2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]-heptan

Reaktionsschema:



**Edukte:**

Chloroform, Natriumacetat, Natriumhydroxid, Natriumsulfat, Norbornen, Peressigsäure (40 %ig in Essigsäure).

**Literatur:**

H. M. Walborsky, D. F. Loncrini, Oxidation of Bicyclo[2.2.2]octene-2 and Bicyclo[2.2.1]-heptene-2, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5396–5399; R. Betz, Persönliche Mitteilung.

**Darstellung:**

In einem 250-mL-Rundkolben wird eine Lösung von Norbornen (47.00 g, 499 mmol) in Chloroform (30 mL) vorgelegt und mittels eines Eisbades auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von Natriumacetat (25.00 g, 305 mmol) tropft man über einen Zeitraum von 2 Stunden Peressigsäure (40 %, 125 mL, 143.75 g) in Essigsäure, entsprechend Peressigsäure (57.50 g, 756 mmol), wobei die Temperatur ständig auf 0°C gehalten wird. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Nach beendeter Zugabe wird der Kolbeninhalt eine weitere Stunde unter Eiskühlung gerührt und anschließend mit einer Lösung von Natriumhydroxid (40.00 g, 1000 mmol) in 60 mL Wasser versetzt, wodurch der Feststoff nahezu vollständig in Lösung geht und eine deutliche Gasentwicklung beobachtet werden kann. Der Ansatz wird unter Nachspülen mit 50 mL Chloroform in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige einmalig mit weiteren 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat

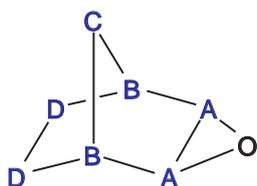
getrocknet und nach Filtration unter vermindertem Druck von den leichtflüchtigen Komponenten befreit. Der hellgrüne Kolbeninhalt wird abschließend über eine luftgekühlte Claisen-Brücke destilliert ( $T = 44^{\circ}\text{C}$ ), wobei man gegebenenfalls das bereits im Kühler erstarrende Produkt mit vorsichtigem Erwärmen in die eisgekühlte Vorlage übertreibt. Man erhält einen farblosen Feststoff.

**Ausbeute:**

40.12 g, 364 mmol, 73 % farbloser Feststoff

**Summenformel,  $M_r$ /g·mol<sup>-1</sup>:**

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , 110.15



**<sup>1</sup>H-NMR, 25°C, CDCl<sub>3</sub>:**

$\delta = 3.06$  (s, 2 H, **a**), 2.45 (s, 2 H, **b**), 1.54–1.42 (m, 2 H, **c**), 1.33–1.30 (m, 1 H, **d**), 1.23–1.18 (m, 2 H, **e**), 0.72–0.68 (m, 1 H, **f**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, 25°C, CDCl<sub>3</sub>:**

$\delta = 51.4$  (2 C, **A**), 36.6 (2 C, **B**), 26.3 (1 C, **C**), 25.1 (2 C, **D**).

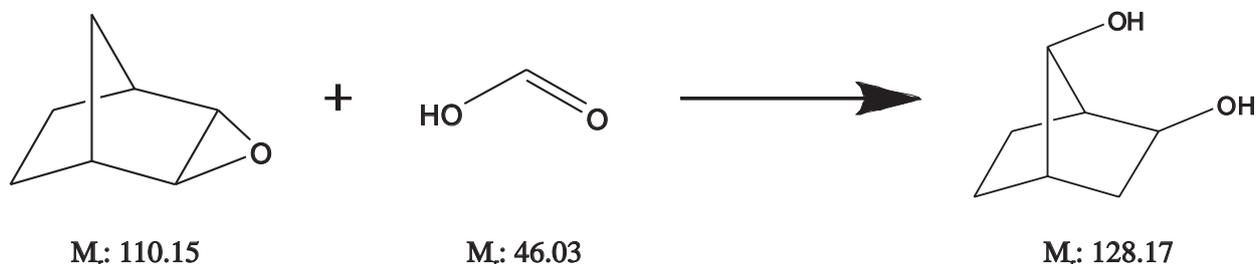
**Elementaranalyse (%):**

berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ : C 76.33, H 9.15

gefunden: C 74.68, H 8.83

5.4.2 Darstellung von (*exo/endo*)-Norbornan-2,7-diol

## Reaktionsschema:



## Edukte:

Ameisensäure, Diethylether, *exo*-2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]-heptan, Natriumhydroxid, Methanol, Petrolether(Isohexan), Wasser.

**Literatur:** T. Hirata, S. Izumi, M. Aoki, S. Gotoh, R. Utsumi, *Chirality* **1997**, 9, 250–253; R. Betz, Persönliche Mitteilung.

## Darstellung:

In einem Rundkolben werden *exo*-2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]-heptan (3.03 g, 27.5 mmol) mit einer Mischung aus 15 mL Ameisensäure (98–100 %) und 2.50 mL Wasser versetzt, wodurch der Feststoff unter deutlicher Wärmeentwicklung in Lösung geht. Der Kolbeninhalt wird anschließend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die flüchtigen Komponenten werden unter vermindertem Druck entfernt, dann wird der schwach gelblichen Rückstand mit einer Lösung von Natriumhydroxid (4.17 g, 104 mmol) in 38 mL Wasser versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwach gelbe, ölige Rückstand wird über Nacht offen bei Raumtemperatur gelagert, wobei er erstarrt. Man erhält einen schwach gelben Feststoff. Nach Umkristallisation aus einem Gemisch von Methanol und Petrolether im Verhältnis 1:1 erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

## Ausbeute:

2.27 g, 17.7 mmol, 64 % farblose Plättchen.

**Summenformel,  $M_r$ /g·mol<sup>-1</sup>:**

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, 128.17

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR, 25°C, CDCl<sub>3</sub>:

$\delta$  = 80.8 (1 C, A), 76.2 (1 C, B), 44.3 (1 C, E), 40.0 (1 C, D), 39.0 (1 C, C), 22.3 (1 C, F), 21.6 (1 C, G). Die Zuordnung ist Abbildung 2.33 auf Seite 58 zu entnehmen.

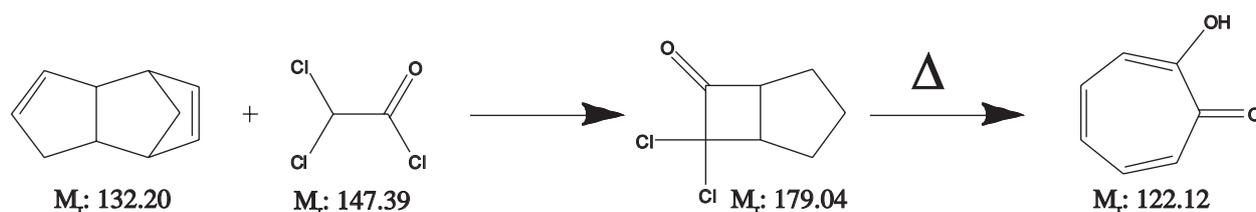
**Elementaranalyse (%)**:

berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C 65.60, H 9.44

gefunden: C 66.40, H 9.55

### 5.4.3 Darstellung von (2E,4Z,6Z)-2-Hydroxycyclohepta-2,4,6-trienon

**Reaktionsschema:**



**Edukte:**

Dichloroacetylchlorid, Dicyclopentadien, Essigsäure, Natriumacetat, *n*-Pentan, Toluol, Triethylamin.

**Literatur:**

R. A. Minns, *Org. Synth.* **1977**, 57, 117–121, B. F. Straub, persönliche Mitteilung.

**Darstellung:**

In einen Dreihalskolben werden 500 mL *n*-Pentan, frisch destilliertes Dicyclopentadien (340 mL, 4.00 mol) und Dichloroacetylchlorid (68.0 mL, 1.40 mol) in 500 mL *n*-Pentan gelöst und innerhalb von vier Stunden über einen Tropftrichter zugegeben. Danach wird Triethylamin (230 mL, 1.70 mol) innerhalb von 1.5 Stunden durch den Tropftrichter zugegeben. Das entstandene Produkt wird destillativ bei vermindertem Druck gereinigt. Drei Fraktionen werden getrennt. Fraktionen zwei und drei enthalten 7,7-Dichlorobicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on und werden in einem weiteren Schritt in einem 2 L Schlenk-Kolben

mit Natriumacetat (216 g, 2.63 mol) und 520 mL Eisessig vermischt und drei Tage unter Rückflusskühlung erhitzt. Die inhomogene, mit dunkelbraunen Feststoffanteilen durchsetzte Mischung wird anschließend zwei Tage im Extraktor mit 600 mL Toluol extrahiert. Die anfangs farblose organische Phase färbt sich dabei gelb-bräunlich. Diese wird mit dem Produkt wird von der wässrigen Phase im Scheidetrichter getrennt und mit Wasser gewaschen, um Essigsäurereste zu entfernen. Das Toluol wird anschließend filtriert, um Feststoffreste abzutrennen. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand bei  $10^{-2}$  mbar und  $75^{\circ}\text{C}$  destilliert. Es entstehen leicht gelbliche Kristalle in der gelblichen Flüssigkeit.

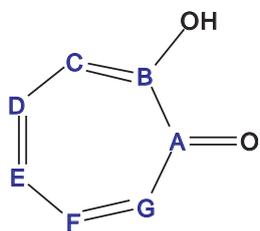
**Ausbeute:**

43.0 g, 352 mmol, 25 % gelbliche Blöcke

**Summenformel,  $M_r$  /  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :**

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , 122.12

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ :**



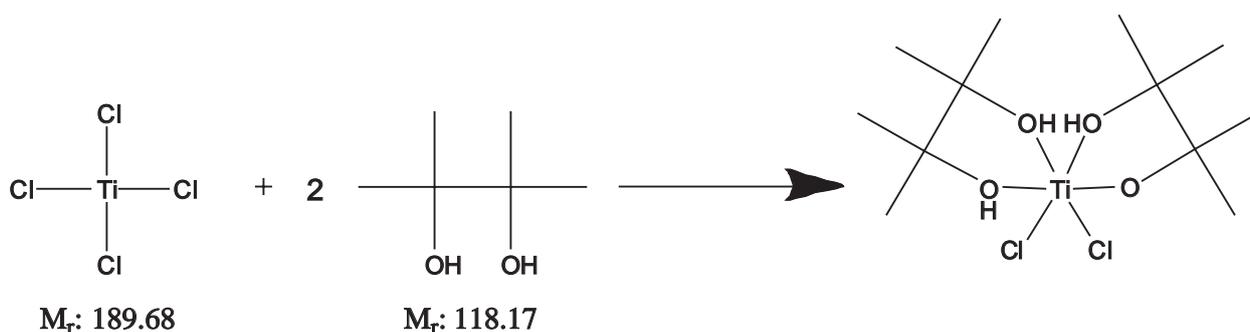
$\delta = 172.0$  (2 C, A, B),  $137.9$  (2 C, D, F),  $128.5$  (1 C, E),  $124.1$  (2 C, C, G).

Durch die Symmetriehöherung verursacht durch den schnellen Austausch des Wasserstoffatoms an dem Sauerstoffatom mit der Ketogruppe ist der Signalsatz halbiert.

## 5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

### 5.5.1 Darstellung von $[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1)

Reaktionsschema:



**Edukte:**

Dichlormethan, Diethylether, Pinakol, Titantetrachlorid.

**Darstellung:**

Pinakol (0.709 g, 6.05 mmol) wird in 5 mL Dichlormethan gelöst und Titantetrachlorid (0.335 mL, 3.00 mmol), gelöst in 5 mL Dichlormethan wird zugetropft. Nach Zugabe der Hälfte der Lösung trübt sich das Reaktionsgemisch und es fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt, der verbliebene gelbliche Feststoff zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen und in Dichlormethan unter Erwärmen aufgenommen. Kristalle von **1** bilden sich nach einen Tag bei Raumtemperatur.

**Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :**

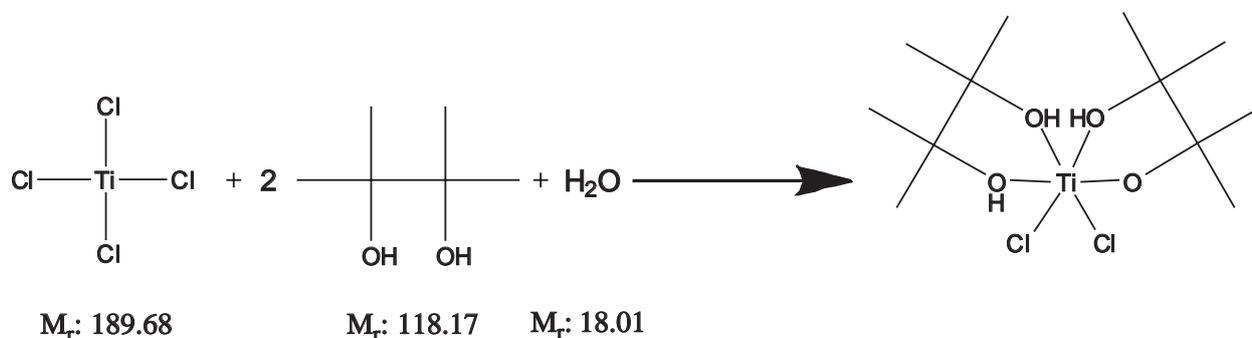
$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ti}$ , 354.11

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ :

$\delta = 85.0$  (4 C, **A**), 25.1 (8 C, **B**).

5.5.2 Darstellung von  $[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2)

Reaktionsschema:



Edukte:

Dichlormethan, *n*-Pentan, Pinakol, Titantetrachlorid, Wasser.

Darstellung:

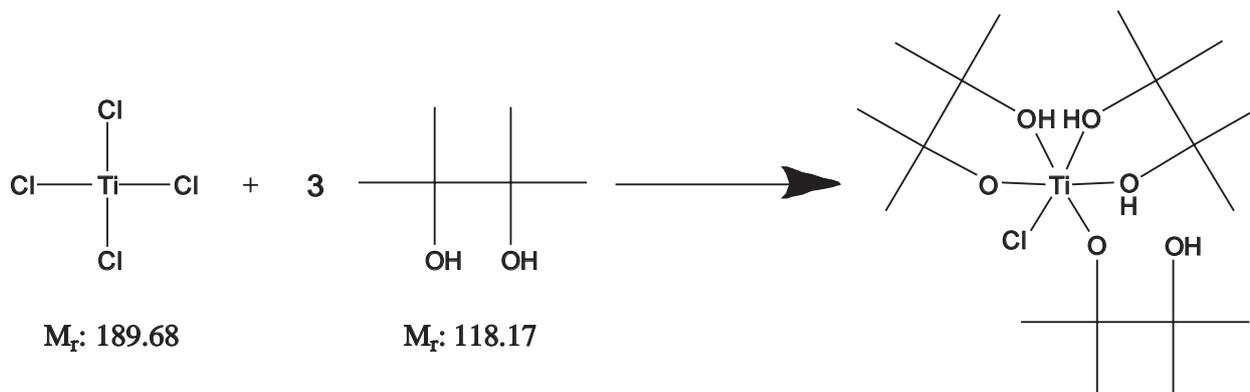
Pinakol (1.670 g, 14.131 mmol) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und Titantetrachlorid (0.473 mL, 4.240 mmol) zugegeben. Das Gefäß wird verschlossen, um das Entweichen von Chlorwasserstoff zu verhindern und es wird bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Bereits nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung und es fällt ein gelblicher Feststoff aus. Durch Zugabe von Dichlormethan wird dieser gelöst und auf drei H-Rohre aufgeteilt, in die kein, ein und zwei Äquivalente Wasser zu der Lösung pipettiert werden. Der andere Schenkel wird mit *n*-Pentan gefüllt. In dem Rohr mit einem Äquivalent Wasser bilden sich in wenigen Tagen leicht gelbliche Kristalle von **2**.

Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ti}$ , 354.11

## 5.5.3 Darstellung von



Reaktionsschema:



Edukte:

Dichlormethan, Pinakol, Titantetrachlorid.

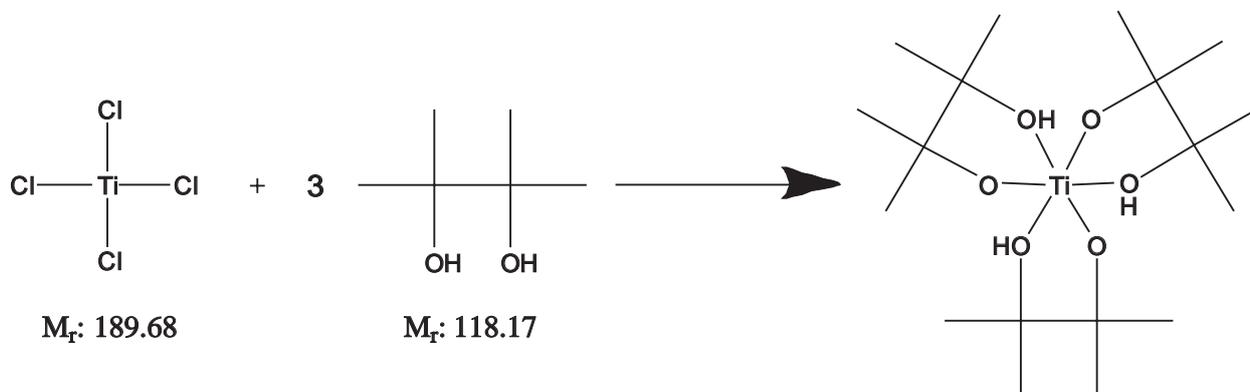
Darstellung:

Zu einer Lösung aus Pinakol (0.715 g, 6.050 mmol) in 20 mL Dichlormethan wird Titantetrachlorid (0.112 mL, 1.000 mmol), gelöst in 20 mL Dichlormethan innerhalb von 35 Minuten zugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird das Lösungsmittel abdekantiert und der verbliebene gelbliche Feststoff in 2 mL Dichlormethan aufgenommen. Die Flüssigkeit wird vom Bodensatz mittels eines Spritzenfilters abgetrennt. Aus dieser gesättigten, klaren Lösung werden nach wenigen Tagen leicht gelbliche Kristalle von **3** erhalten.

Summenformel,  $M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :
 $\delta = 89.1$  (4 C, A),  $75.3$  (1 C, C)  $25.2$  (8 C, B).

5.5.4 Darstellung von  $[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-1})_3]\text{Cl}$  (**4**)

Reaktionsschema:

**Edukte:**

Pinakol, Titantetrachlorid, Xylol.

**Darstellung:**

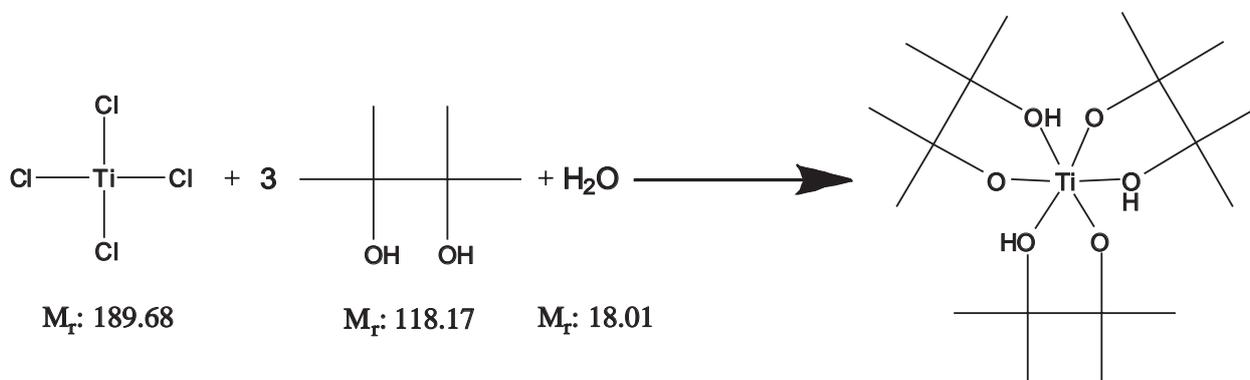
Pinakol (4.680 g, 39.601 mmol) wird in 40 mL Xylol gelöst. Titantetrachlorid (1.116 mL, 10.00 mmol) wird in 20 mL Xylol gelöst und innerhalb von 30 min zugetropft. Beim Zutropfen entfärbt sich die anfänglich rote Lösung von Titantetrachlorid bis auf eine leichte Gelbfärbung und bildet es bildet sich eine Suspension. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung in Schritten zu 20°C bis zum Reflux erhitzt. Nach insgesamt 8 h Reaktionszeit bilden sich farblose Kristalle von **4** beim Abkühlen der Lösung.

**Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :** $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{Ti}$ , 399.37 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C,  $\text{CDCl}_3$**  $\delta = 88.8$  (6 C, **A**), 25.2 (12 C, **B**).**Elementaranalyse:**berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{Ti}$ : C 49.45, H 8.99, Cl 8.16

gefunden: C 49.31, H 9.23, Cl 8.30

5.5.5 Darstellung von  $[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-1})_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (5)

Reaktionsschema:



Edukte:

Pinakol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Titantetrachlorid, Toluol, Wasser.

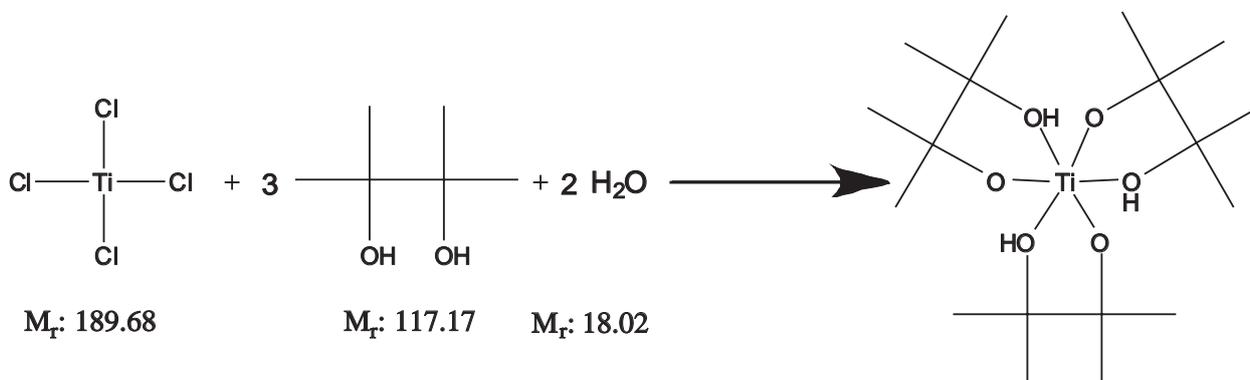
Darstellung:

In eine Lösung aus Pinakol (1.432 g, 12.117 mmol) und 10 mL Toluol wird Titantetrachlorid (0.466 mL, 4.00 mmol), in 10 mL Toluol gelöst, langsam innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Danach wird für 3 h auf 100°C erhitzt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, mit 10 mL Diethylether gewaschen und der verbleibende farblose Feststoff in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser (0.072 mL, 4.00 mmol) versetzt und aus der auf die Hälfte eingedampften Lösung fallen nach einigen Tagen farblose Kristalle von 5 aus.

Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{Ti}$ , 399.37

5.5.6 Darstellung von  $[\text{Ti}(\text{pinaH}_{-1})_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6)

Reaktionsschema:



Edukte:

Chloroform, Dichlormethan, Diethylether, Pinakol, Titantetrachlorid, Wasser.

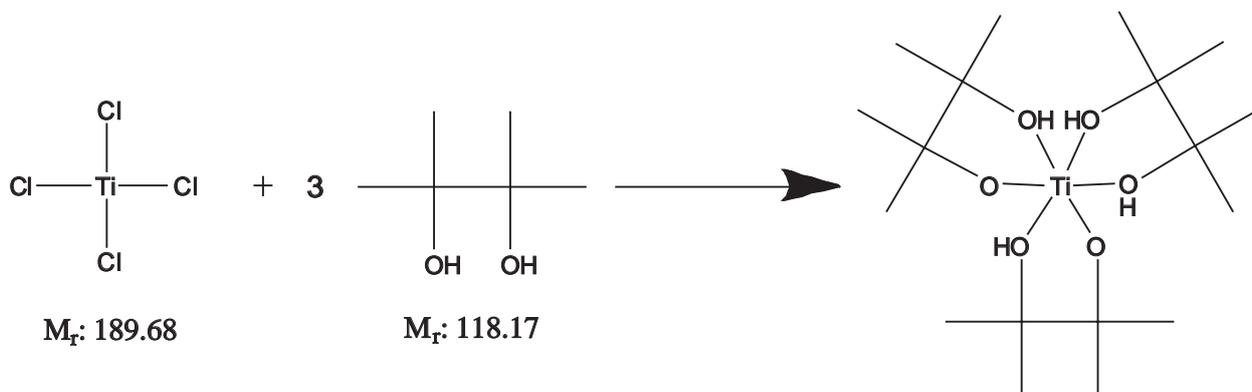
Darstellung:

Zu einer Lösung aus Pinakol (3.545 g, 30.00 mmol) und Wasser (0.108 mL, 6.00 mmol) in 5 mL Dichlormethan werden über einen Tropftrichter langsam Titantetrachlorid (0.335 mL, 3.00 mmol) in weiteren 5 mL Dichlormethan zugegeben. Das Lösungsmittel der klaren Lösung wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und in Chloroform aufgenommen. Ein Teil der gesättigten Lösung wird in ein NMR-Rohr überführt, in dem sich nach einigen Tagen leicht gelbliche Kristalle in dem abgeschmolzenem NMR-Rohr bilden.

Summenformel,  $M_r/g\cdot\text{mol}^{-1}$ : $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{Ti}$ , 399.37 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C,  $\text{CHCl}_3$  $\delta = 89.0$  (6 C, A), 25.2 (12 C, B).

5.5.7 Darstellung von  $[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (7)

Reaktionsschema:

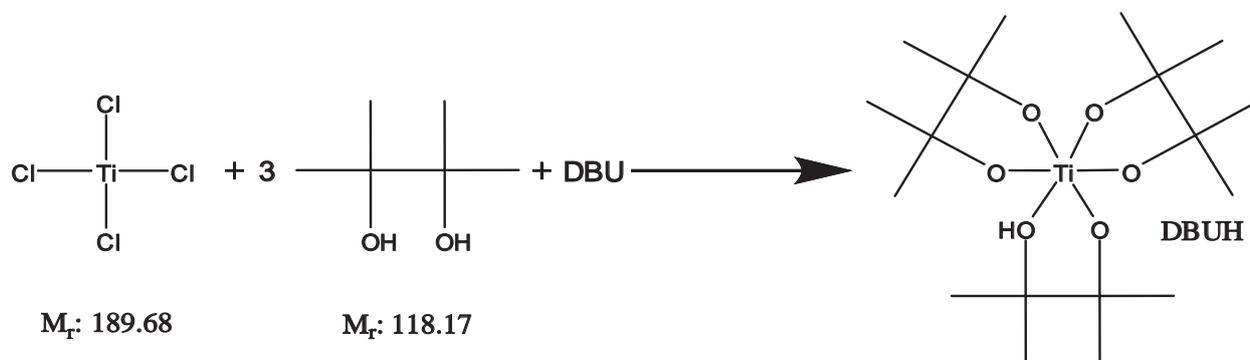
**Edukte:**Diethylether, *n*-Pentan, Pinakol, Tetrahydrofuran, Titantetrachlorid, Wasser.**Darstellung:**

Zu einem Überschuss an Pinakol (2.420 g, 20.477 mmol) gibt man unter Kühlung auf  $-196^\circ\text{C}$  tropfenweise Titantetrachlorid (0.223 mL, 2.000 mmol) und lässt das Kühlbad langsam auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach 2 h Reaktionszeit wird der gelb-orange Feststoff viermal mit 10 mL Diethylether gewaschen und in 3 mL Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Lösung wird auf drei H-Rohre aufgeteilt und unverändert, mit einem Äquivalent Wasser (0.12 mL, 0.66 mmol) und zwei Äquivalenten Wasser (0.24 mL, 1,33 mmol) versetzt. Mit *n*-Pentan als Fällungsmittel, das über die Gasphase langsam eindiffundiert, bilden sich bei einer Zugabe von einem Äquivalent Wasser farblose Kristalle von 7. Die verbleibenden beiden Ansätze zeigen keine Kristallisationsneigung.

**Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :** $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Ti}$ , 400.37 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $25^\circ\text{C}$ , THF:** $\delta = 88.9$  (6 C, A),  $25.4$  (12 C, B).

5.5.8 Darstellung von DBUH[Ti(pinaH<sub>-2</sub>)<sub>2</sub>(pinaH<sub>-1</sub>)] (8)

Reaktionsschema:



Edukte:

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Diethylether, Tetrahydrofuran, Titantetrachlorid.

Darstellung:

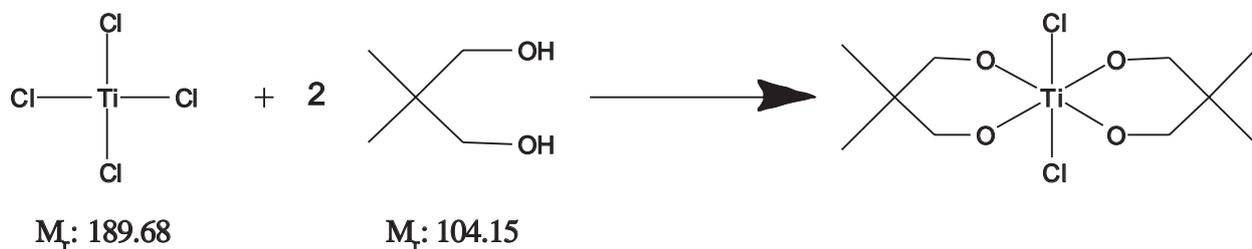
In einem 25-mL-Schlenk-Kolben wird Pinakol (0.729 g, 6.169 mmol) in 5 mL Diethylether gelöst, und mit DBU (1.809 mL, 12.00 mmol) versetzt. Über einen Tropftrichter wird Titantetrachlorid (0.225 mL, 2.018 mmol) in 5 mL Diethylether langsam zugetropft, wobei sich sofort ein oranger Niederschlag bildet. Nach einer Stunde Reaktionszeit entfärbt sich der Niederschlag vollständig. Das überstehende Lösungsmittel wird abdekantiert, der Niederschlag mit 10 mL Diethylether gewaschen und anschließend in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen. Farblose Kristalle von **8** bilden sich innerhalb von 24 h.

Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ti}$ , 550.59 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C, THF:

$\delta = 89.2$  (6 C, A), 25.3 (12 C, B). Signale der DBUH<sup>+</sup>-Einheit: 162.9, 52.9, 48.1, 41.0, 34.0, 29.3, 27.6, 26.2, 21.2.

5.5.9 Darstellung von  $[\text{Ti}(\text{dmpdH}_{-1})_2\text{Cl}_2]$  (**9**)

Reaktionsschema:

**Edukte:**

Dichlormethan, Diethylether, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Dioxan, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran, Titantetrachlorid

**Darstellung:**

In einem 100-mL-Schlenk-Kolben wird 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (0.625 g, 6.000 mmol) in 30 mL Dichlormethan gelöst und mit Titantetrachlorid (0.223 mL, 2.000 mmol) versetzt. Die anfänglich gelbliche klare Flüssigkeit entfärbt sich sofort und nach drei Minuten bildet sich farbloser Niederschlag. Nach 18 h Reaktionszeit wird das klare Lösungsmittel abdekantiert, es wird mit 10 mL kaltem Diethylether gewaschen und der verbliebene Feststoff in einem H-Rohr in Tetrahydrofuran aufgenommen. *n*-Pentan wird als Fällungsreagenz in den zweiten Schenkel des H-Rohrs gefüllt. Nach drei Tagen bilden sich bis zu 2 cm große stabförmige Kristalle von **9**. Versuche, das Produkt aus Lösungsmitteln zu kristallisieren, die keine Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren bereitstellen schlugen alle fehl.

**Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :**

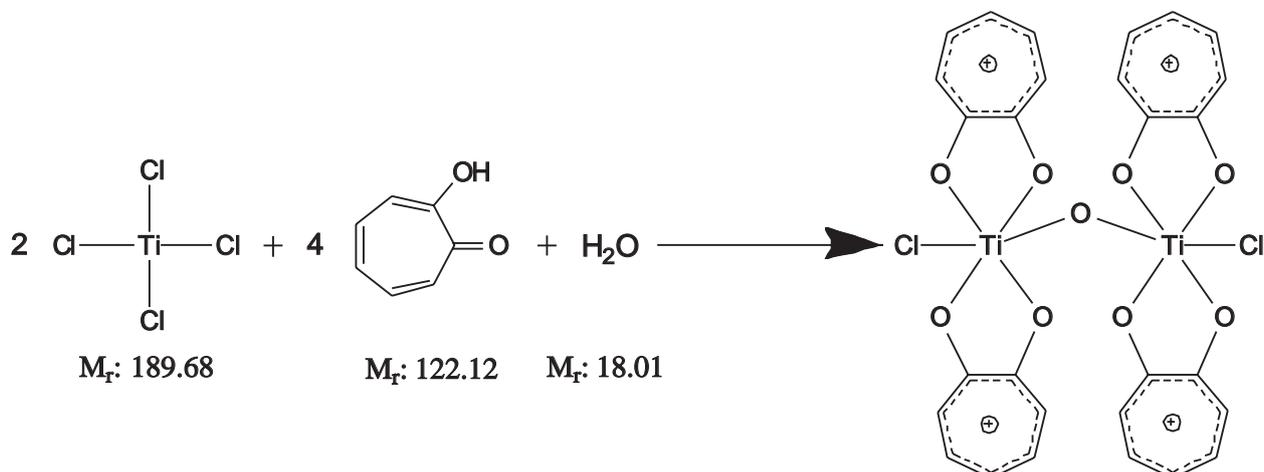
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ti}$ , 232.04

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C, THF:**

$\delta = 87.1$  (4 C, **A**),  $37.0$  (2 C, **B**),  $21.6$  (4 C, **C**).

5.5.10 Darstellung von  $[(\mu\text{-O})(\text{Ti}(\text{tropH}_{-1})_2\text{Cl})_2]$  (10)

Reaktionsschema:

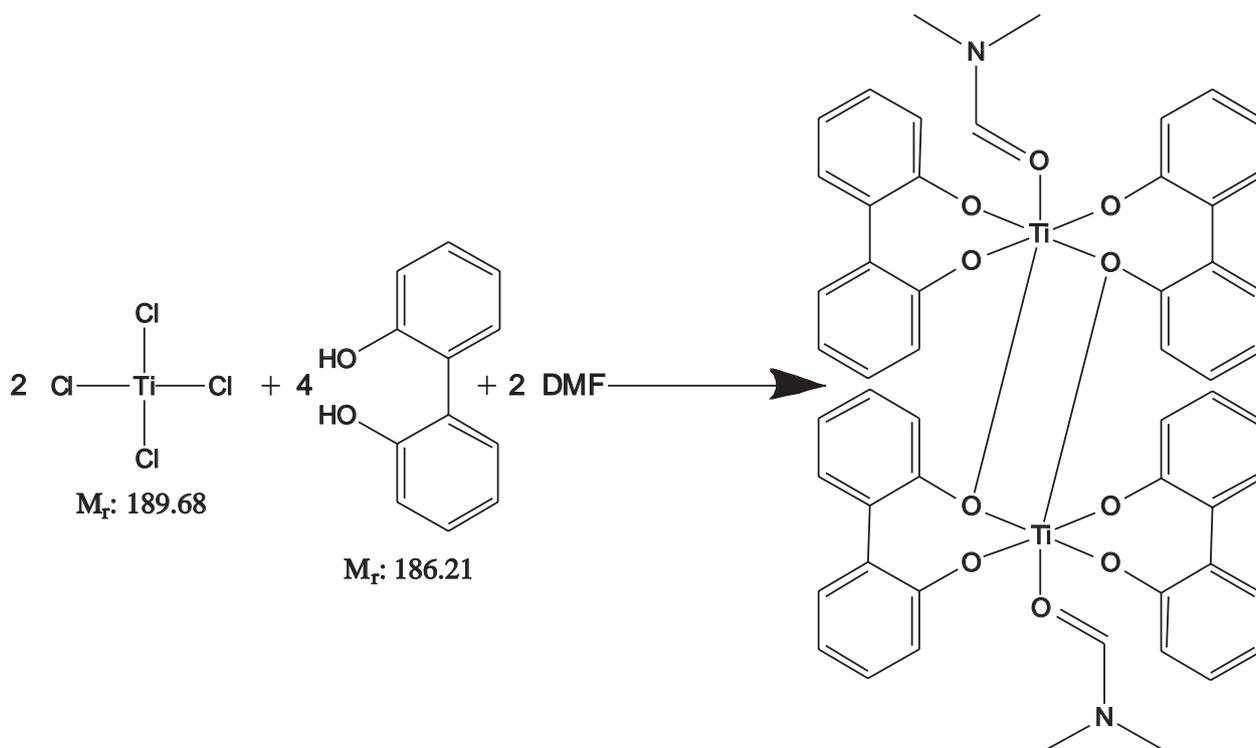
**Edukte:**Dichlormethan, *N,N'*-Dimethylformamid, Titantetrachlorid, Tropolon, Wasser.**Darstellung:**

Eine Lösung wird aus Tropolon (0.863 g, 7.067 mmol) in 10 ml Dichlormethan bereitet. Dazu wird eine Mischung aus Titantetrachlorid (0.260 mL, 2.330 mmol) und Wasser (21  $\mu\text{L}$ , 1.165 mmol) in 10 mL Dichlormethan getropft. Die anfänglich intensiv dunkelrote Lösung hellt sich bereits nach wenigen Tropfen Titantetrachlorid auf, wird nach wenigen Minuten trüb und es fällt ein leuchtend oranger Niederschlag. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und das zurückgebliebene Pulver wird zweimal mit je 10 mL Dichlormethan gewaschen und der Rückstand in heißem *N,N'*-Dimethylformamid gelöst. Orange Nadeln bilden sich beim Abkühlen der Lösung.

**Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :** $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_9\text{Ti}$ , 667.09 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C, DMF:** $\delta = 180.0$  (8 C, A), 142.3 (8 C, C), 133.3 (4 C, D), 125.8 (8 C, B).

5.5.11 Darstellung von  $[\text{Ti}_2(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})_2(\text{DMF})_2]$  (**11**)

Reaktionsschema:

**Edukte:**2,2'-Biphenol, Dichlormethan, N,N'-Dimethylformamid, *n*-Pentan, Toluol, Wasser.**Darstellung:**

Zu einer braunen Suspension von 2,2'-Biphenol (3.401 g, 18.264 mmol) in 300 mL Dichlormethan wird innerhalb einer Stunde eine Lösung aus Titantetrachlorid (1.004 mL, 9.000 mmol) in 50 mL Dichlormethan getropft. Dabei färbt sich die Lösung nach wenigen Tropfen intensiv dunkelrot. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdekantiert und die Reste unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird mit 50 mL *n*-Pentan gewaschen und in 120 mL 100°C heißem N,N'-Dimethylformamid aufgenommen. Die Lösung wird auf vier H-Rohre aufgeteilt und abgekühlt mit einem, zwei, drei und fünf Äquivalenten Wasser versetzt. Die Lösungen hellen sich mit zunehmender Menge Wasser immer mehr auf. Aus dem Ansatz mit zwei Äquivalenten Wasser entstehen nach vier Tagen Eindiffusion von Toluol rote Kristalle von **11**. Die Ansätze mit drei und fünf Äquivalenten Wasser zeigen nach 18 bzw. vier Stunden farblosen Niederschlag von Titandioxid.

**Summenformel,  $M_r/g \cdot \text{mol}^{-1}$ :**

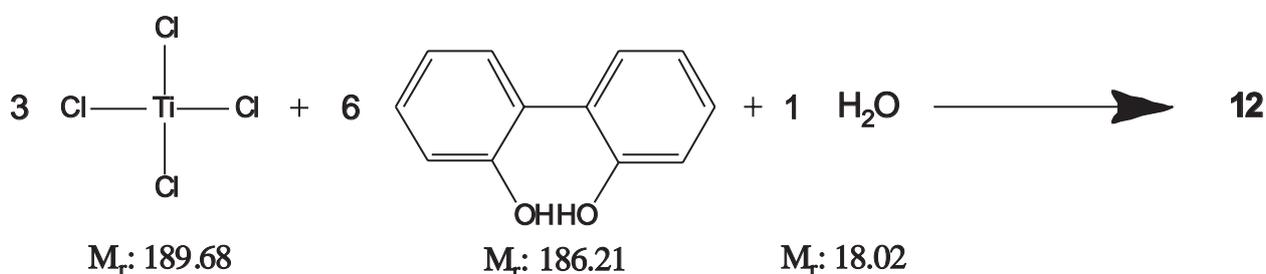
$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ti}_2$ , 978.68

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C, DMF:

$\delta = 164.4$  (8 C, A), 130.5 (8 C, C), 127.9 (8 C, E), 126.4 (8 C, B), 122.0 (8 C, D), 117.7 (8 C, F).

### 5.5.12 Darstellung von $[\mu_3\text{-O-Ti}_3(\mu\text{-bpo})_2(\text{bpo})(\text{bpo})_2\text{Cl}_2]$ (**12**)

**Reaktionsschema:**



**Edukte:**

2,2'-Biphenol, Dichlormethan, Wasser.

**Darstellung:**

In einem 250-mL-Schlenk-Kolben wird eine Lösung aus 2,2'-Biphenol (0.560 g, 3.01 mmol) und 40 mL Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser tropft man eine weitere Lösung aus 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Titantetrachlorid (0.112 mL, 1.00 mmol) wobei sich eine intensiv rote, klare Lösung bildet. Nach 12 h Reaktionszeit engt man bis zur Trockne ein. Nach 30 h bilden sich dunkelrote Kristallblöcke von **12** aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan.

**Summenformel,  $M_r/g \cdot \text{mol}^{-1}$ :**

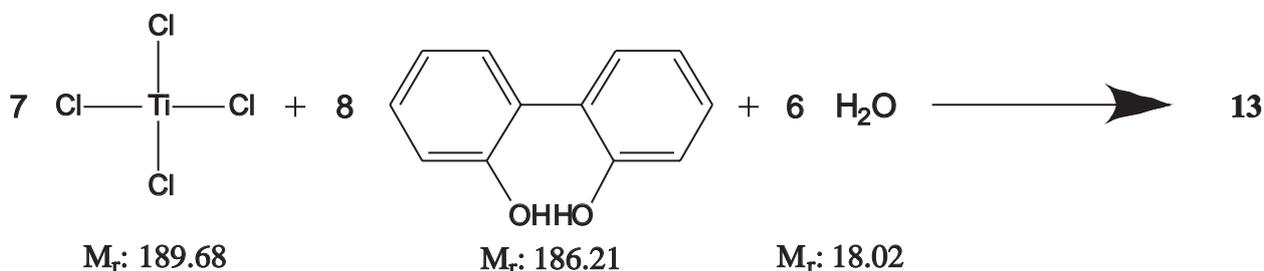
$\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_{13}\text{Ti}$ , 1335.65

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :

$\delta = 163.8$  (10 C, A), 130.4 (10 C, C), 128.9 (10 C, E), 126.5 (10 C, B), 121.7 (10 C, D), 117.4 (10 C, F).

5.5.13 Darstellung von  $[\mu_2\text{-O}_2, \mu_3\text{-O}_2, \mu_4\text{-O}_2\text{-Ti}_7(\text{bpo})(\mu\text{-bpo})_6\text{Cl}_2]$  (**13**)

Reaktionsschema:



Edukte:

2,2'-Biphenol, Dichlormethan, *n*-Pentan, Titantetrachlorid, Toluol, Wasser.

Darstellung:

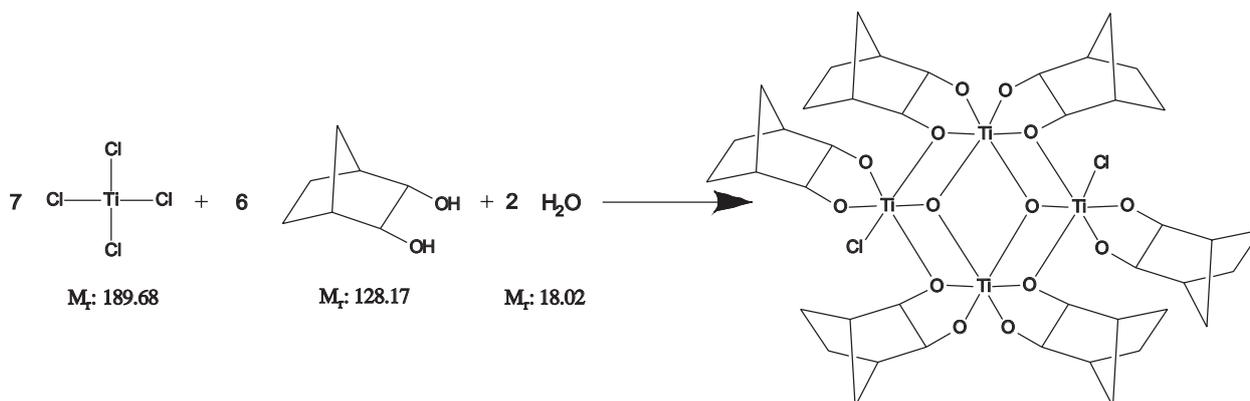
2,2'-Biphenol (0.745 g, 4.00 mmol) wird in 20 mL Toluol unter Erwärmen gelöst. Bei der Zugabe von Titantetrachlorid (0.223 mL, 2.00 mmol) färbt sich die Lösung sofort dunkelrot. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, und der verbliebene dunkelrote Feststoff wird zweimal mit 10 mL *n*-Pentan gewaschen und in 10 mL Dichlormethan gelöst. Es werden Kristalle von **13** nach Eindiffusion von Wasser als rote Blöcke erhalten.

Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : $\text{C}_{96}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{O}_{22}\text{Ti}_7$ , 1975.62 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :
 $\delta = 163.5$  (16 C, A),  $130.2$  (16 C, C),  $129.8$  (16 C, E),  $126.6$  (16 C, B),  $121.9$  (16 C, D),  $117.3$  (16 C, F).

## 5.5.14 Darstellung von



Reaktionsschema:

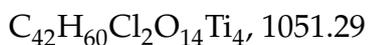


Edukte:

Aceton, Bicyclo[2.2.1]-norbornan-2,3-diol, Chloroform, Dichlormethan, Titantetrachlorid.

Darstellung:

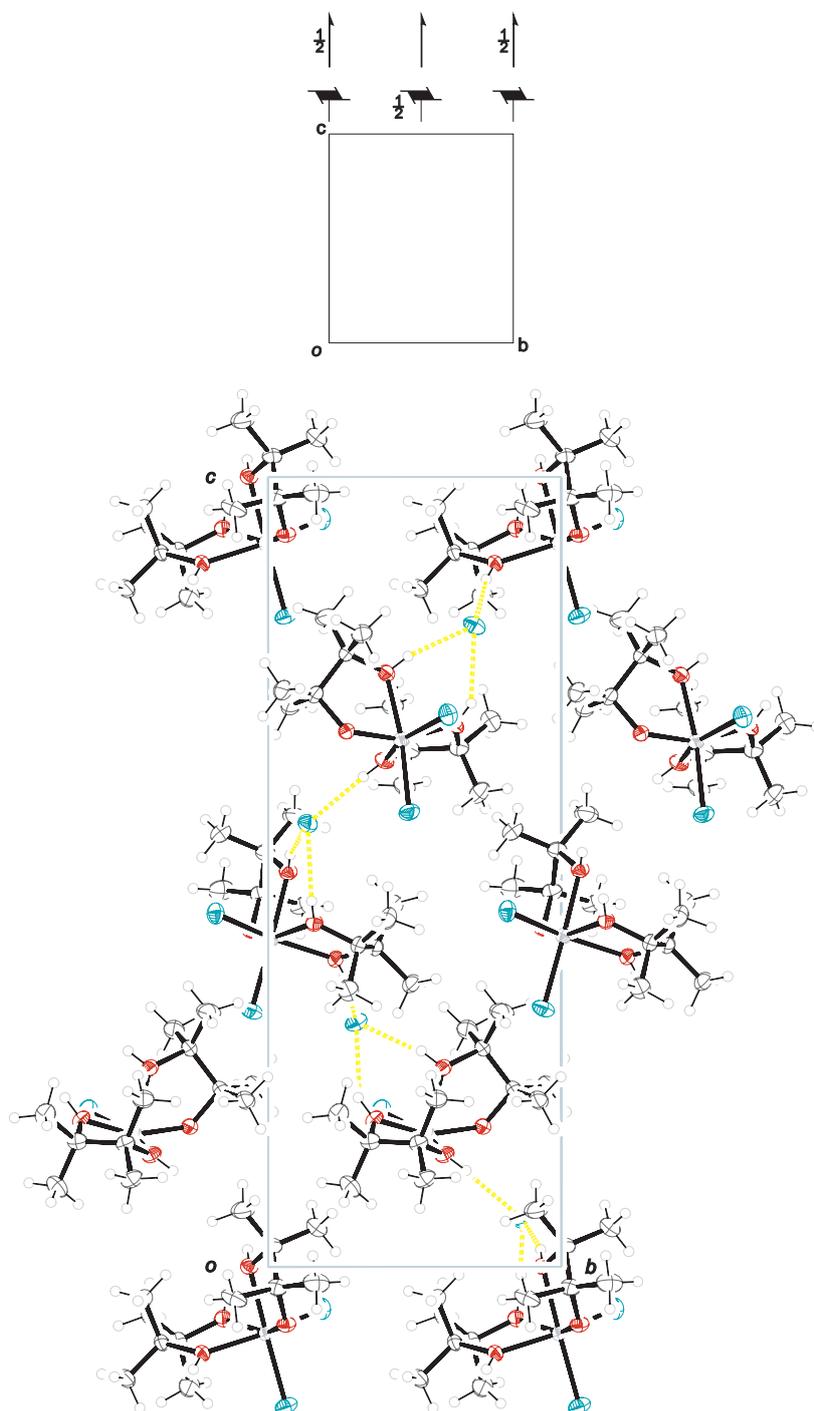
In eine Suspension aus Bicyclo[2.2.1]-norbornan-2,3-diol (0.797 g, 6.22 mmol) und 10 mL Dichlormethan wird Titantetrachlorid (0.226 mL, 2.03 mmol) getropft. Sofort fällt viel gelber Feststoff, der im Laufe einer Stunde immer dunkler wird. Die Flüssigkeit über dem Feststoff wird abdekantiert, der Feststoff in 2 mL Chloroform aufgenommen und mit Aceton als Fällungsreagenz entstehen nach wenigen Tagen farblose Kristalle von **14**.

Summenformel,  $M_r/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 25°C,  $\text{CHCl}_3$ :

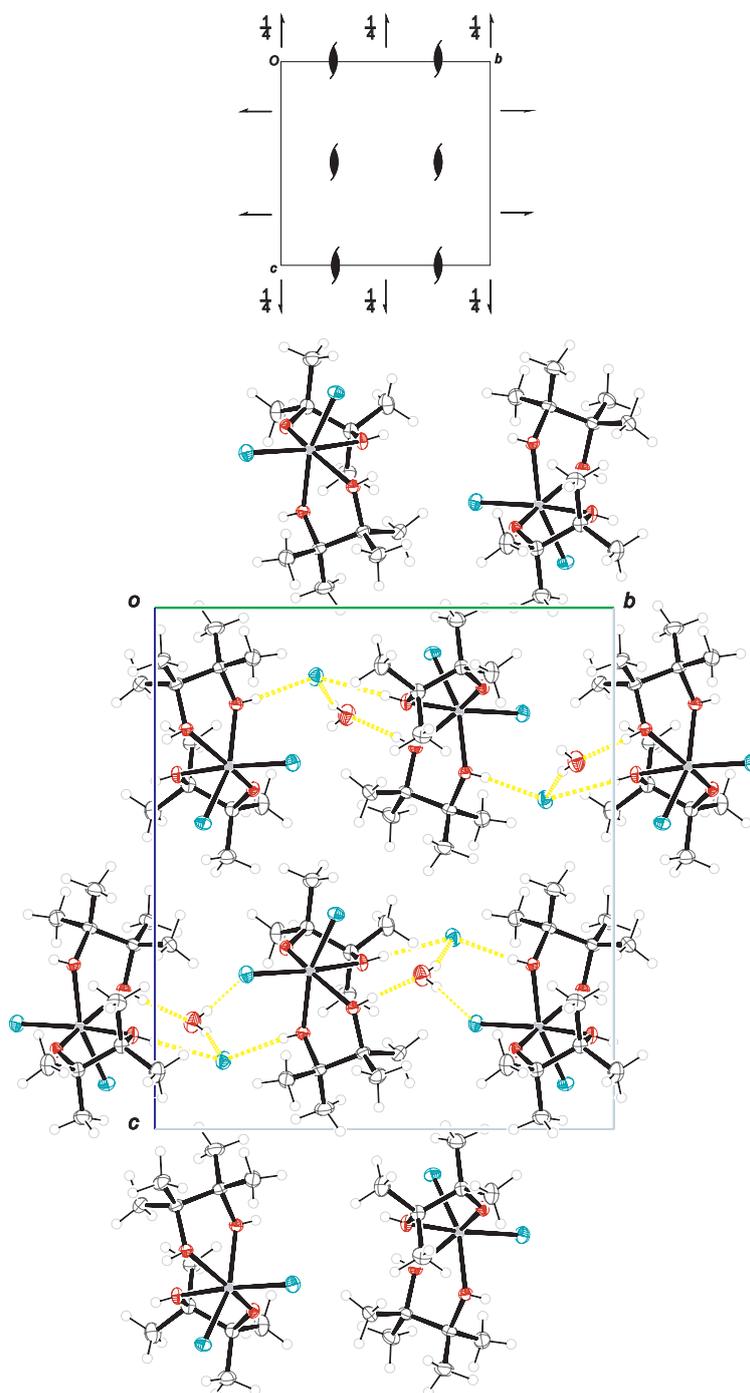
$\delta = 92.8$  (6 C, **A**),  $84.0$  (6 C, **B**),  $46.2$  (6 C, **C**),  $40.8$  (6 C, **D**),  $39.3$  (6 C, **E**),  $25.3$  (6 C, **F**),  $20.6$  (6 C, **G**).

## **6 Anhang**

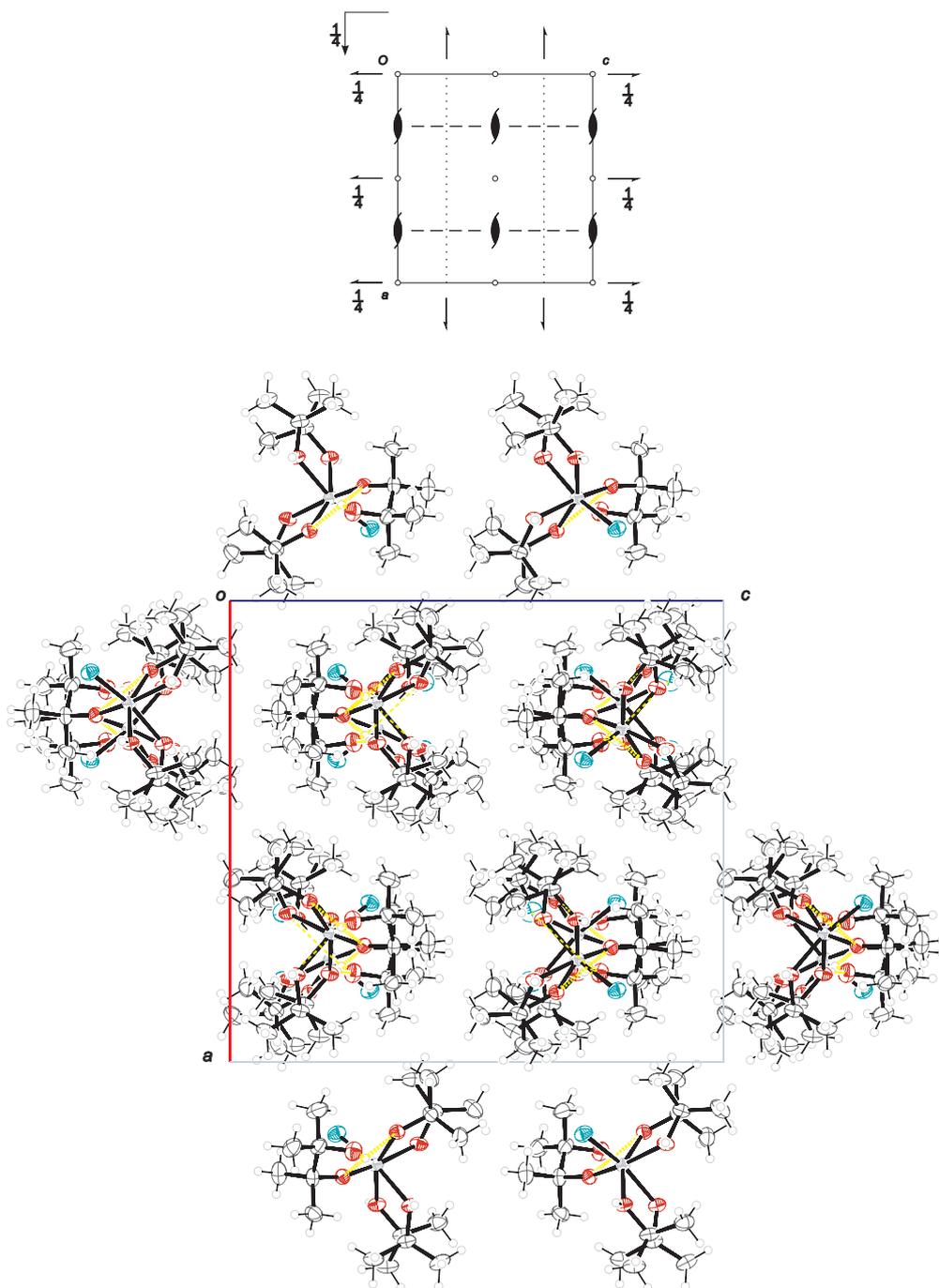
### **6.1 Abbildungen zu den Kristallstrukturen**



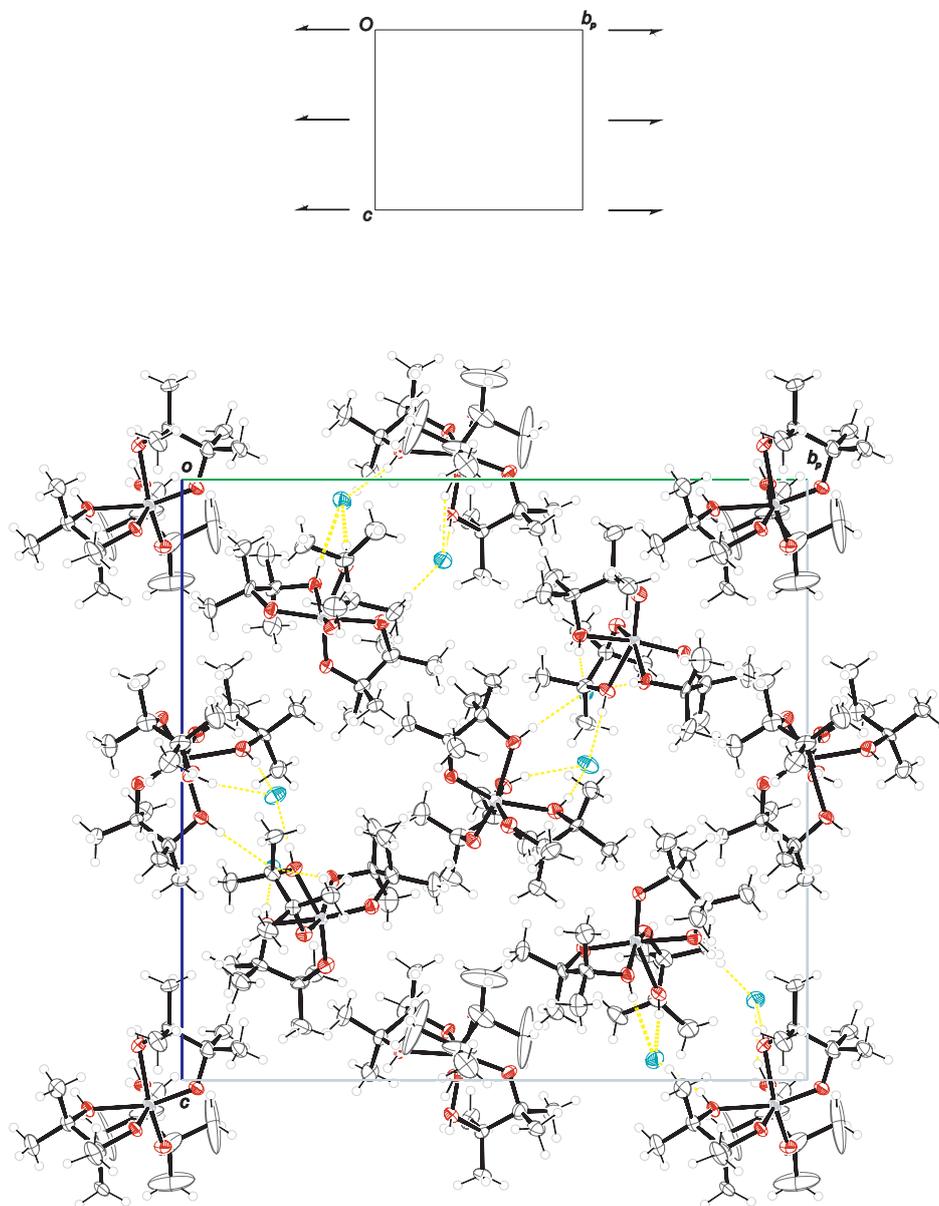
**Abbildung 6.1:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **1** entlang  $[\bar{1}00]$ . Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P4_1$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



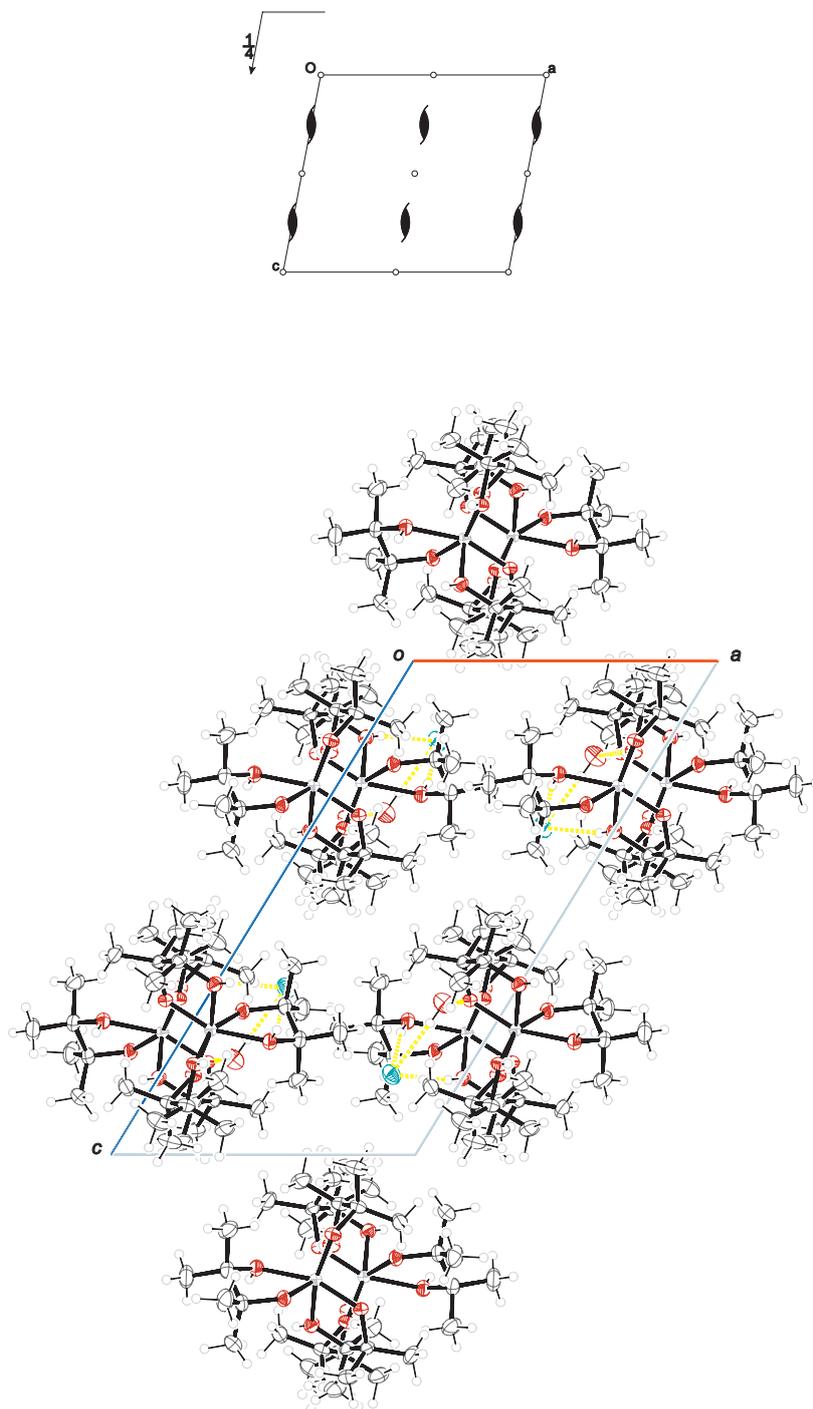
**Abbildung 6.2:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 2 entlang [100] betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



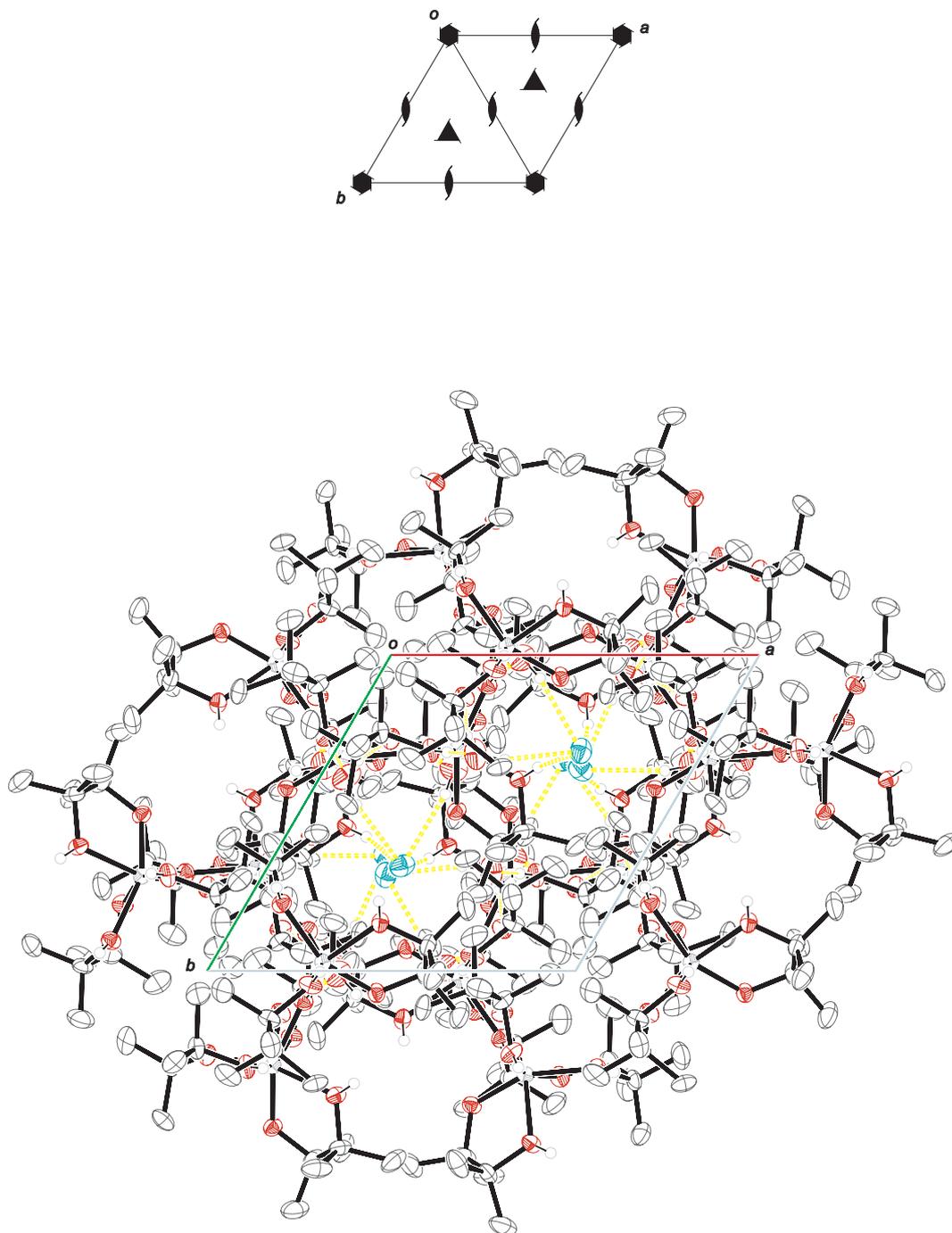
**Abbildung 6.3:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **3** entlang  $[010]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $Pbca$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



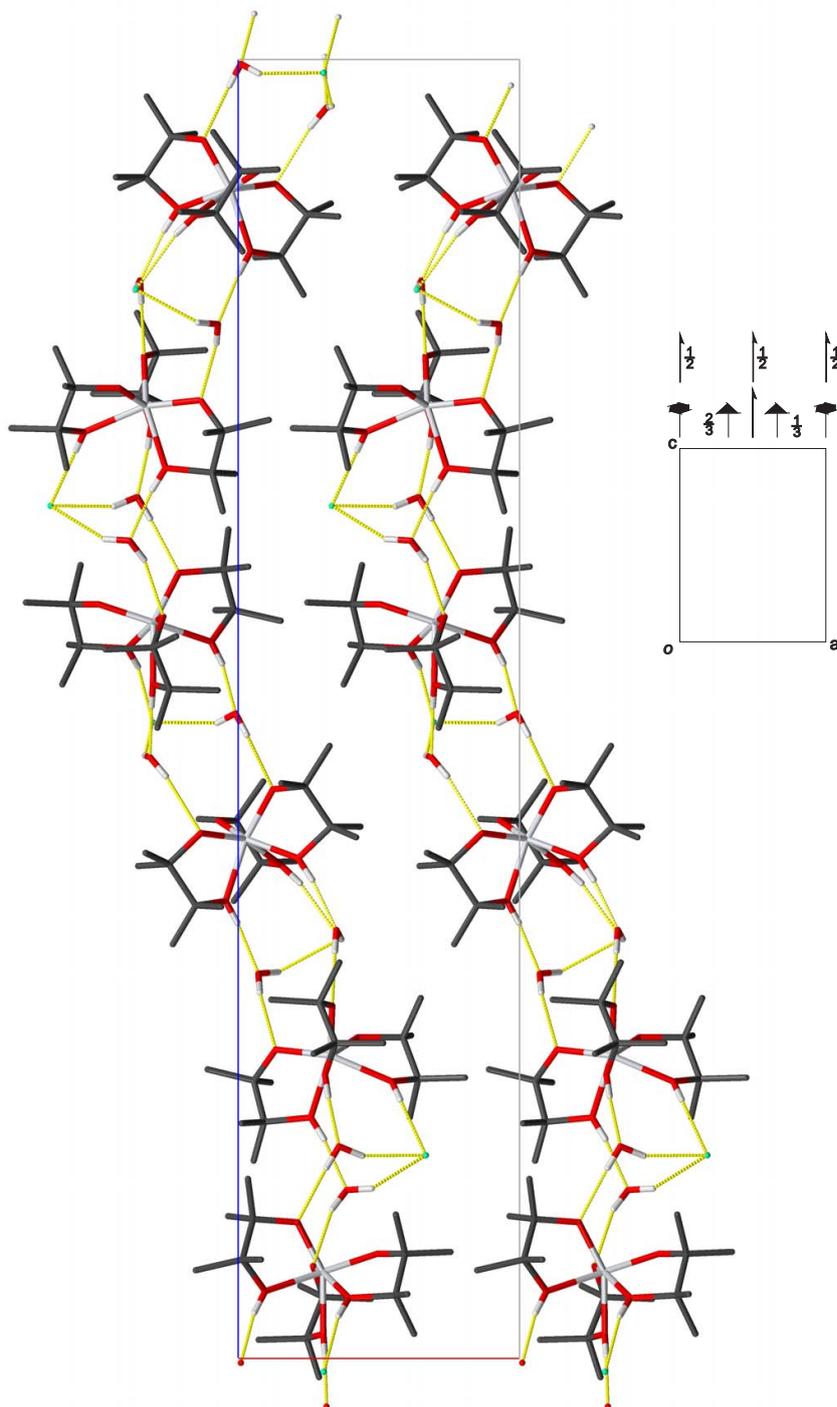
**Abbildung 6.4:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **4** entlang  $[100]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P2_1$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



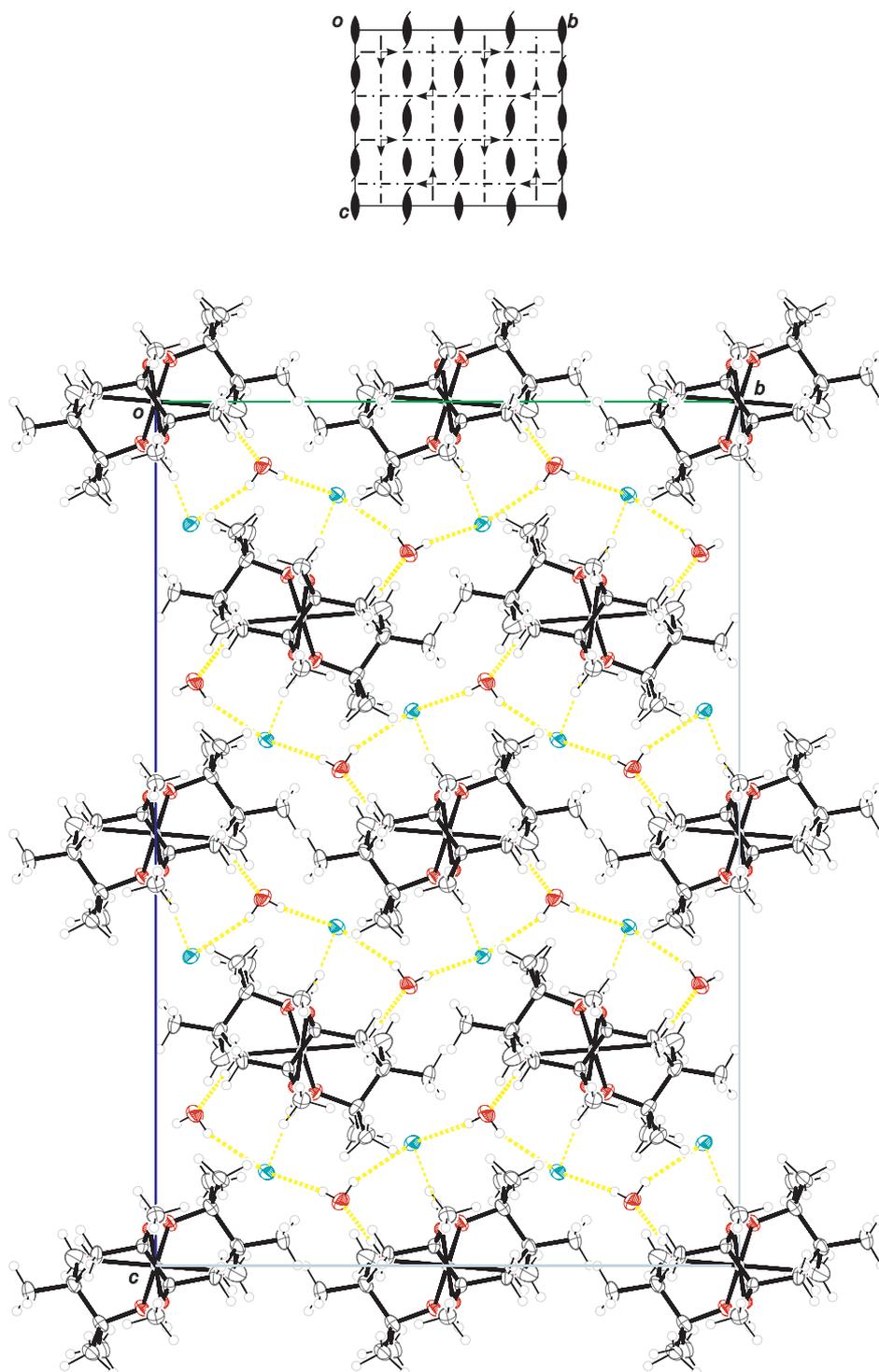
**Abbildung 6.5:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **5** entlang  $[0\bar{1}0]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P2_1/n$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



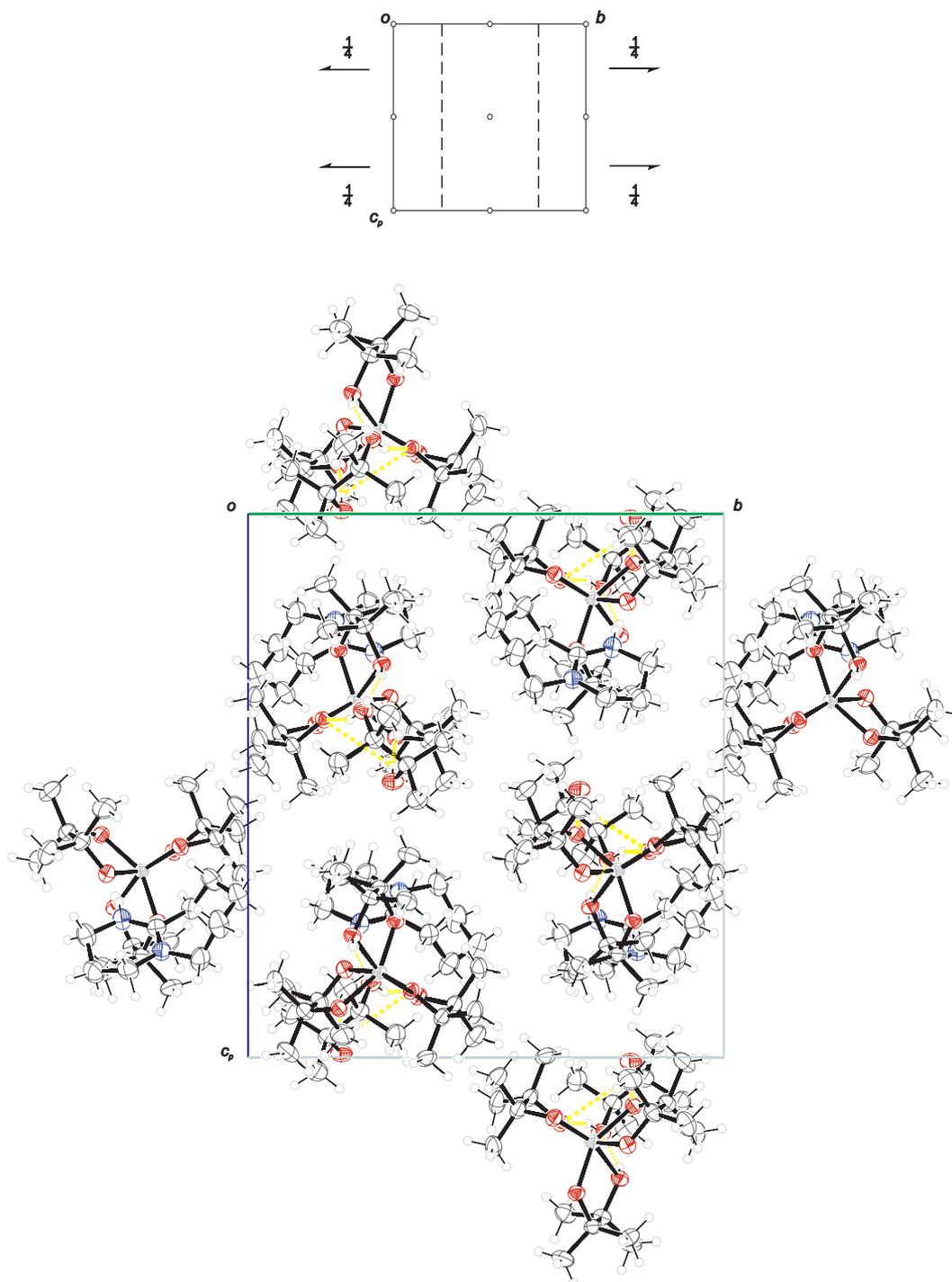
**Abbildung 6.6:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **6** entlang [001] betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P6_1$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



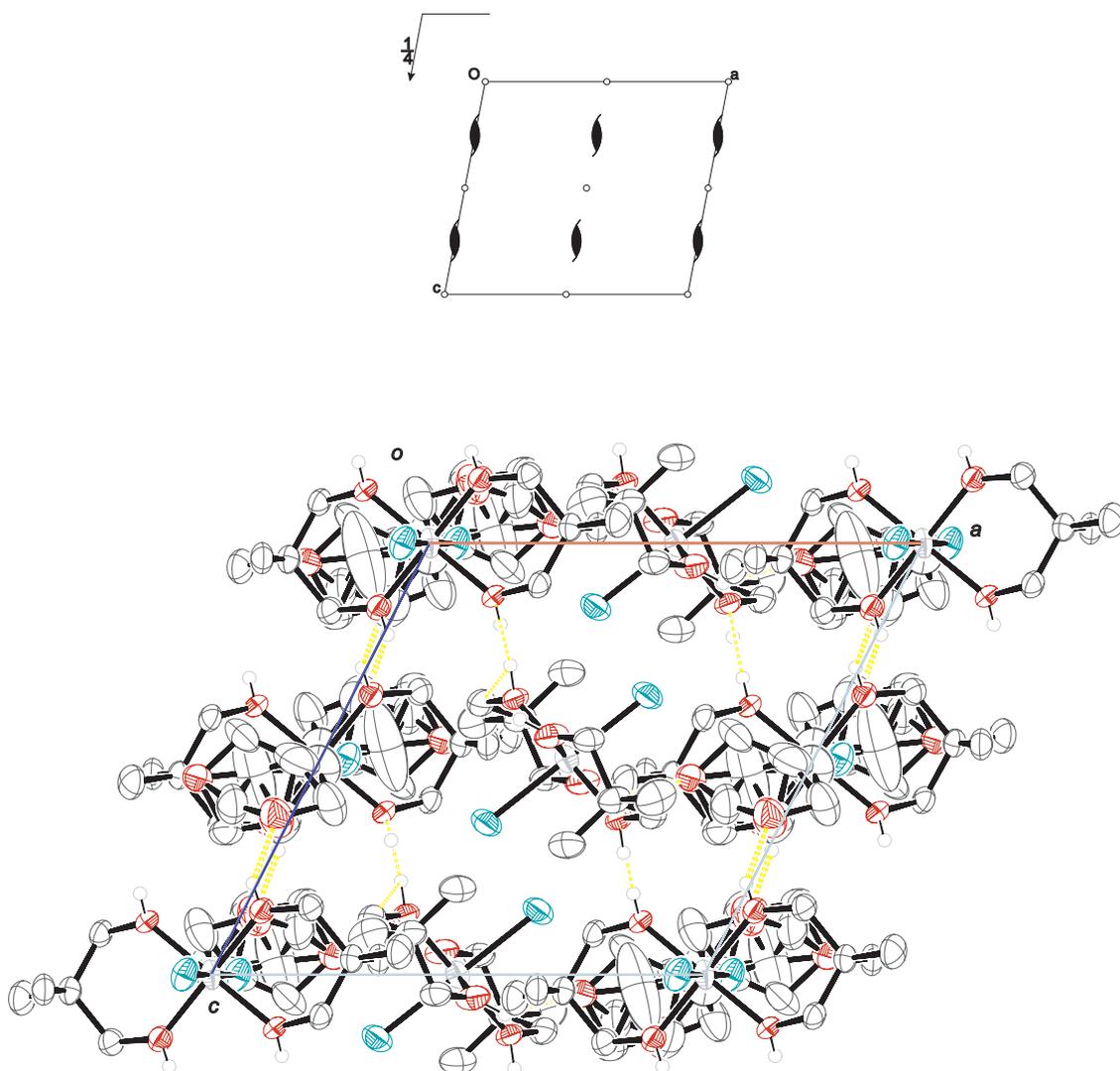
**Abbildung 6.7:** MERCURY-Darstellung der Kristallstruktur von **6**. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P6_1$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Das dreieckige Symbol stellt eine  $3_1$ -Achse, das sechseckige Symbol eine  $6_1$ -Achse, die jeweils in der Papierebene liegt, dar. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



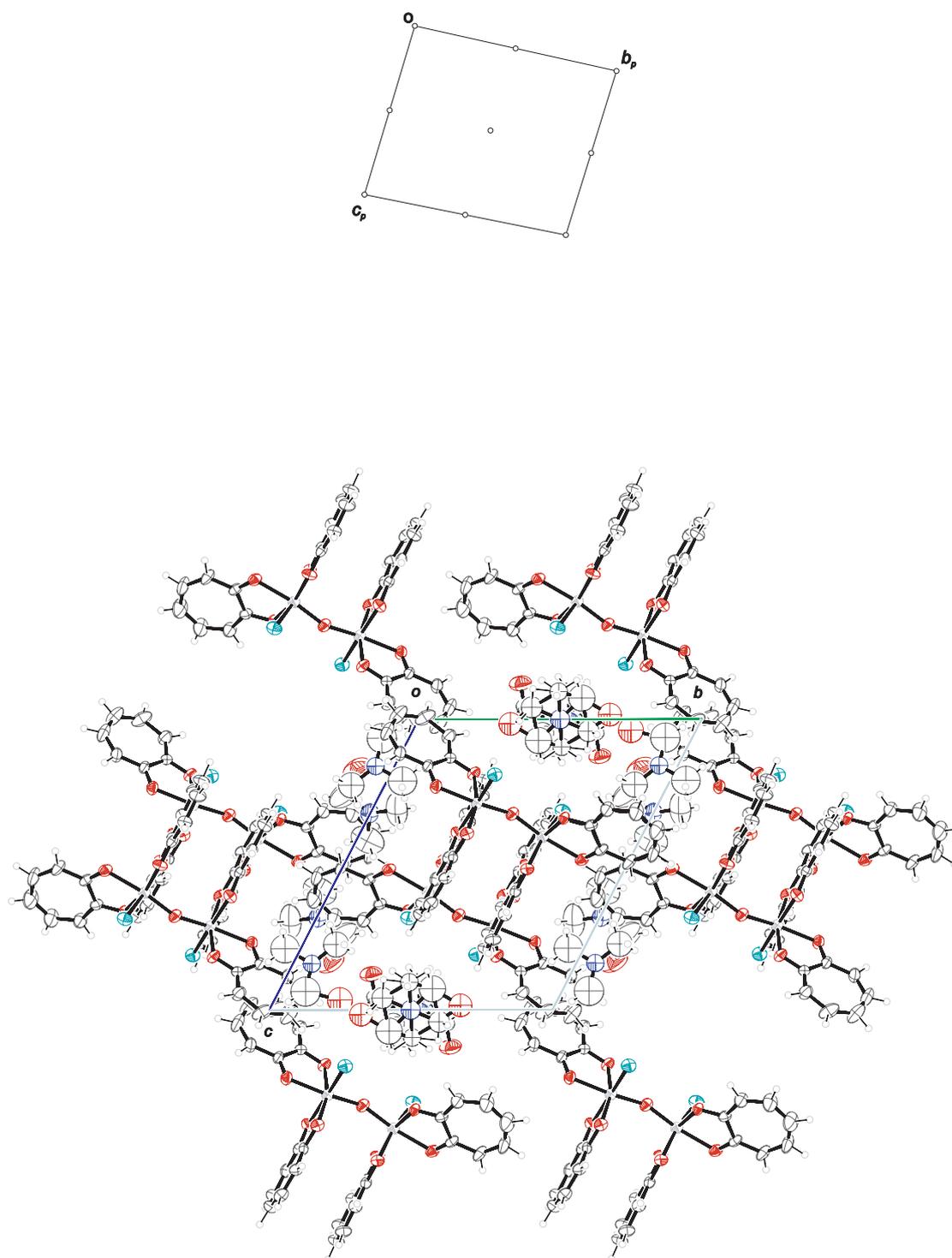
**Abbildung 6.8:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 7 entlang [100] betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $F2dd$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



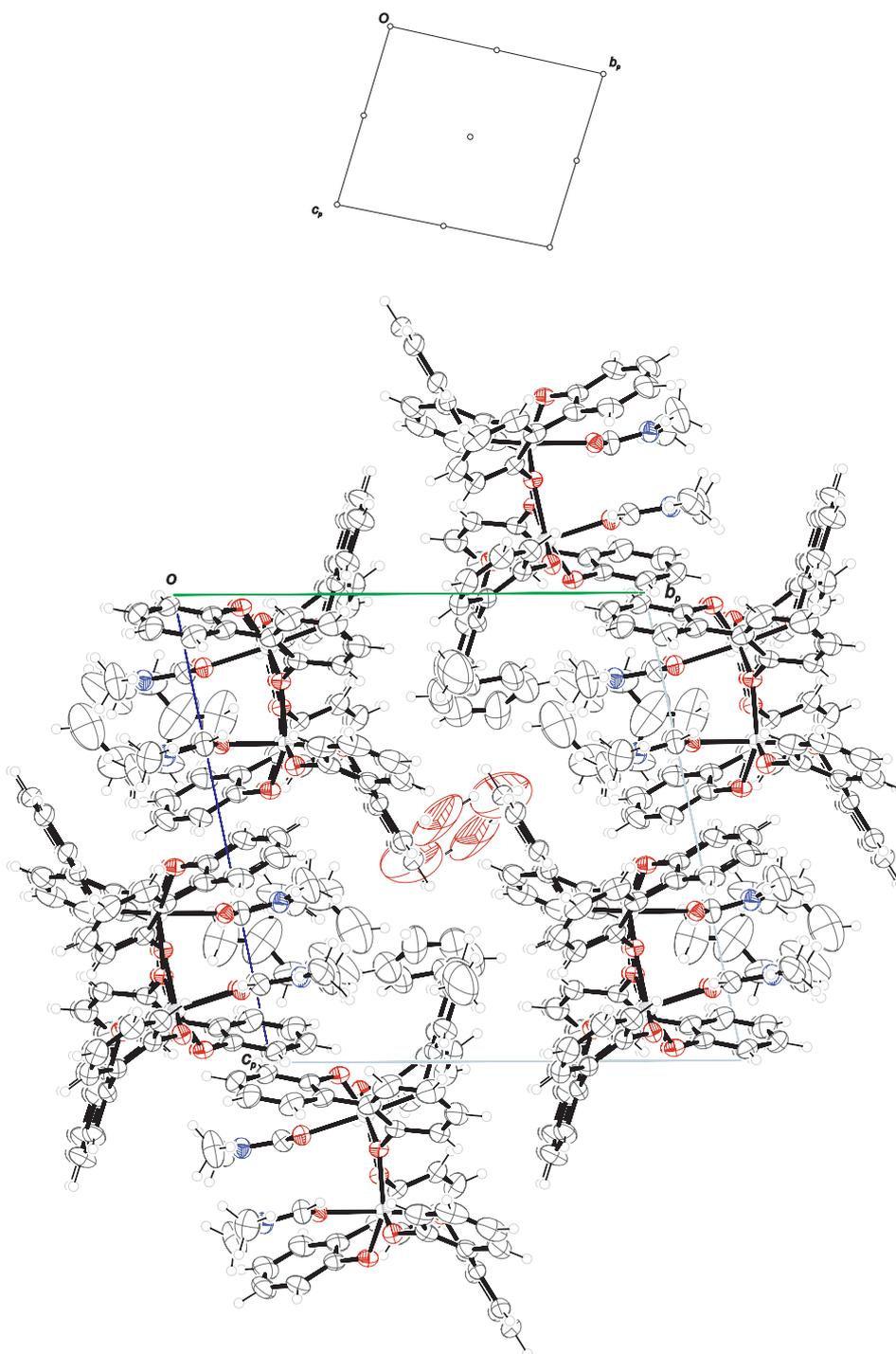
**Abbildung 6.9:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **8** entlang  $[100]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P2_1/n$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



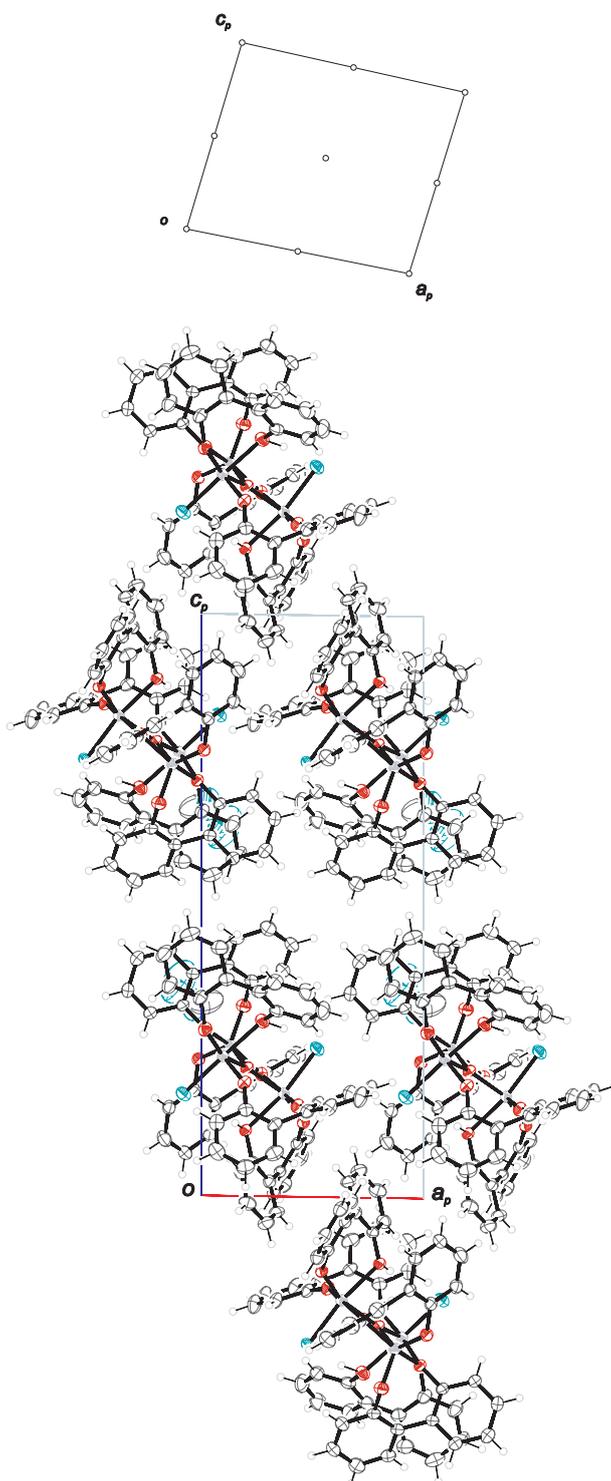
**Abbildung 6.10:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **9** entlang [010] betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P2_1/c$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gelbe gestrichelte Linien eingezeichnet.



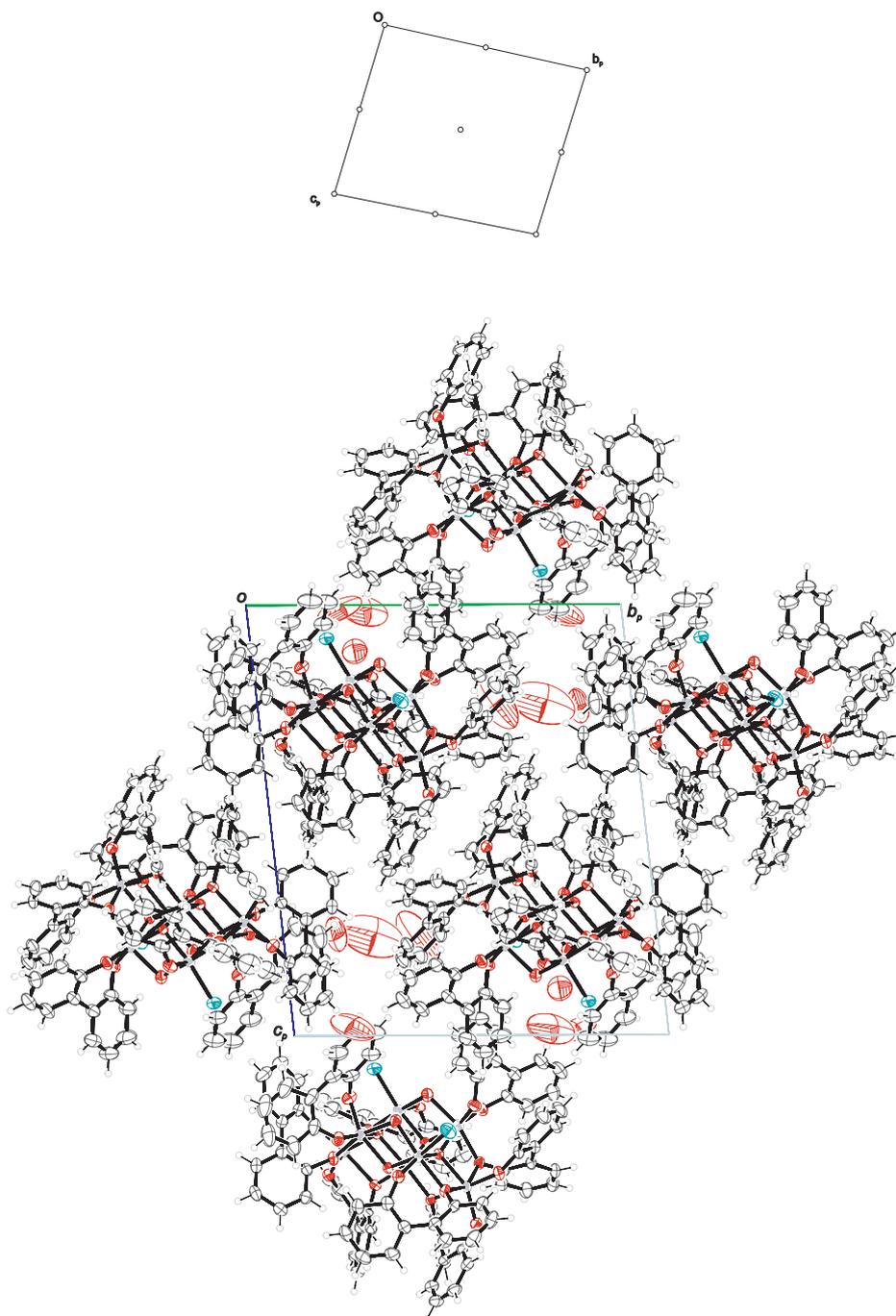
**Abbildung 6.11:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **10** entlang  $[100]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein).



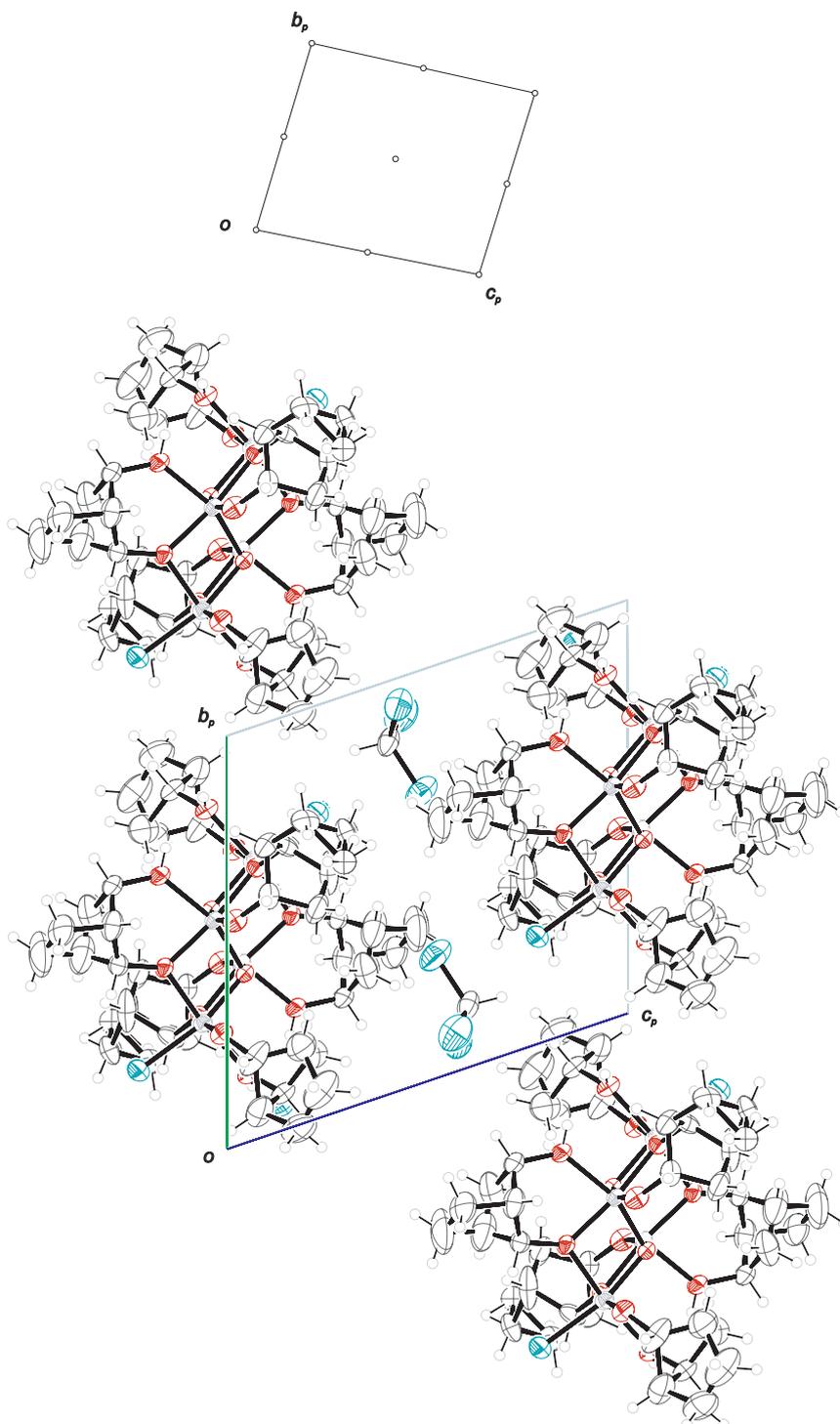
**Abbildung 6.12:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **11** entlang  $[100]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (hellgrau, klein).



**Abbildung 6.13:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **12** entlang [010]. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (hellgrau, klein).



**Abbildung 6.14:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **13** entlang  $[100]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein).



**Abbildung 6.15:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von **14** entlang  $[100]$  betrachtet. Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ist aus dem oberen Teil der Abbildung ersichtlich. Dargestellt sind thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Atomfarben: Titan (grau), Kohlenstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Wasserstoff (hellgrau, klein).

## **6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen**

**Tabelle 6.1:** Angaben zu der Strukturbestimmung von [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (**1**) und [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**2**).

	<b>1</b>	<b>2</b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Ti	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Ti
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	389.59	407.60
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombic
Raumgruppe	$P4_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	8.7513(2)	8.3820(2)
$b/\text{Å}$	8.7513(2)	14.1340(3)
$c/\text{Å}$	23.7327(4)	16.1800(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1817.573(66)	1916.86(8)
$Z$	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.428	1.412
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.923	0.879
Kristallgröße/mm	0.07 $\times$ 0.04 $\times$ 0.02	0.20 $\times$ 0.20 $\times$ 0.18
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Rotationsanode	Rotationsanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.30-25.33	3.50-27.46
Reflexe für Metrik	81253	14860
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.957-0.982	0.839-0.854
Reflexe gemessen	12464	4334
unabh. Reflexe	3307	4334
$R_{\text{int}}$	0.0877	0.0262
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0800	0.0307
Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$	2781	4013
$x, y$ (Wichtung)	0, 0	0.0130, 0.7849
Verfeinerung	$a$	$b$
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	-0.06(3)	-0.01(2)
Parameter	202	214
<i>restraints</i>	4	5
$R(F_{\text{obs}})$	0.0356	0.0262
$R_w(F^2)$	0.0591	0.0531
$S$	0.997	1.063
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	0.218	0.198
min. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	-0.236	-0.258

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei Uiso an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 Å festgelegt.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei Uiso an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

**Tabelle 6.2:** Angaben zu der Strukturbestimmung von [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (**3**) und [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**4**).

	<b>3</b>	<b>4</b>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ti	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> ClO <sub>6</sub> Ti
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	471.30	434.84
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub>
$a/\text{Å}$	17.3570(7)	10.3010(1)
$b/\text{Å}$	15.3420(3)	21.5880(3)
$c/\text{Å}$	18.4210(8)	21.0990(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	98.9450(8)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	4905.3(3)	4634.89(10)
$Z$	8	8
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.276	1.246
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.594	0.512
Kristallgröße/mm	0.32 × 0.06 × 0.007	0.39 × 0.20 × 0.19
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Rotationsanode	Rotationsanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	4.18-25.92	3.15-27.49
Reflexe für Metrik	54903	129642
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.958-0.996	0.884-0.907
Reflexe gemessen	17483	21138
unabh. Reflexe	4729	21138
$R_{\text{int}}$	0.0637	0.0000
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0452	0.0525
Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$	3459	17004
$x, y$ (Wichtung)	0.0335, 2.9011	0.0352, 1.5737
Verfeinerung	a	b
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	0.00(5)
Parameter	272	1089
<i>restraints</i>	1	13
$R(F_{\text{obs}})$	0.0410	0.0413
$R_w(F^2)$	0.0972	0.0889
$S$	1.072	1.031
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.269	0.464
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	-0.247	-0.298

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei Uiso an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 Å festgelegt.

**Tabelle 6.3:** Angaben zu der Strukturbestimmung von [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (5) und [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (6).

	5	6
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>41</sub> ClO <sub>7</sub> Ti	C <sub>18</sub> H <sub>43</sub> ClO <sub>8</sub> Ti
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	452.86	470.87
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 6 <sub>1</sub>
$a/\text{Å}$	10.2910(2)	10.2518(3)
$b/\text{Å}$	13.8550(4)	10.2518(3)
$c/\text{Å}$	19.6735(5)	41.2137(18)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	121.274(2)	90
$\gamma/^\circ$	90	120
$V/\text{Å}^3$	2397.49(12)	3751.2(2)
$Z$	4	6
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.255	1.251
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.500	0.485
Kristallgröße/mm	0.34 × 0.21 × 0.17	0.40 × 0.29 × 0.27
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Rotationsanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.00
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.18-27.50	3.75-25.33
Reflexe für Metrik	31174	8948
Absorptionskorrektur	multi-scan	keine
Transmissionsfaktoren	0.882-0.919	—
Reflexe gemessen	10411	23815
unabh. Reflexe	5457	4473
$R_{\text{int}}$	0.0296	0.0512
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0412	0.0658
Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$	4148	3518
$x, y$ (Wichtung)	0.0382, 1.0317	0.0270, 0
Verfeinerung	a	b
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	-0.001(18)
Parameter	276	341
<i>restraints</i>	0	10
$R(F_{\text{obs}})$	0.0379	0.0341
$R_w(F^2)$	0.0951	0.0551
$S$	1.049	0.938
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.002
max. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	0.403	0.375
min. Restdichte/e Å <sup>-3</sup>	-0.277	-0.231

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei Uiso an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 Å festgelegt.

**Tabelle 6.4:** Angaben zu der Strukturbestimmung von [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (7) und [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (8).

	7	8
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ti	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ti
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	507.33	668.79
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>F2dd</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
$a/\text{Å}$	9.7983(2)	12.4198(3)
$b/\text{Å}$	18.9371(3)	16.3470(3)
$c/\text{Å}$	28.2619(4)	19.1653(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	100.8762(12)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	5244.04(15)	3821.17(14)
Z	8	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.285	1.163
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.566	0.270
Kristallgröße/mm	0.27 $\times$ 0.22 $\times$ 0.22	0.15 $\times$ 0.11 $\times$ 0.09
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Rotationsanode	Rotationsanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.60-34.98	3.22-27.45
Reflexe für Metrik	24825	55322
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.861-0.883	0.965-0.976
Reflexe gemessen	17956	30051
unabh. Reflexe	5662	8702
$R_{\text{int}}$	0.0273	0.0643
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0254	0.0548
Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$	5244	5857
$x, y$ (Wichtung)	0.0306, 1.7287	0.0480, 1.8102
Verfeinerung	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	-0.016(13)	—
Parameter	151	425
<i>restraints</i>	3	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0261	0.0482
$R_w(F^2)$	0.0643	0.1233
S	1.055	1.008
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.002	0.001
max. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	0.222	0.780
min. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	-0.290	-0.347

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

**Tabelle 6.5:** Angaben zu der Strukturbestimmung von [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (**9**) und [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**10**).

	<b>9</b>	<b>10</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ti	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub>
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	397.18	934.90
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	11.3151(2)	12.3260(5)
$b / \text{\AA}$	17.4934(4)	13.4570(7)
$c / \text{\AA}$	11.1642(2)	15.0760(8)
$\alpha / ^\circ$	90	114.581(2)
$\beta / ^\circ$	116.6780(10)	94.138(3)
$\gamma / ^\circ$	90	105.741(3)
$V / \text{\AA}^3$	1974.59(7)	2139.31(18)
Z	4	2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.336	1.451
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.721	0.623
Kristallgröße/mm	0.31 × 0.08 × 0.05	0.28 × 0.03 × 0.03
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Rotationsanode	Rotationsanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.16-27.53	3.52-27.41
Reflexe für Metrik	8465	24421
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.933-0.965	0.978-0.981
Reflexe gemessen	16635	18401
unabh. Reflexe	4535	9610
$R_{\text{int}}$	0.0322	0.1085
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0244	0.1812
Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$	3877	4339
$x, y$ (Wichtung)	0.0508, 7.5617	0.1024, 1.5193
Verfeinerung	a	b
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	—
Parameter	266	534
restraints	138	7
$R(F_{\text{obs}})$	0.0702	0.0853
$R_w(F^2)$	0.1916	0.2631
S	1.115	1.021
shift/error <sub>max</sub>	0.003	0.003
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.653	1.403
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.478	-0.965

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 Å festgelegt.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert.

**Tabelle 6.6:** Angaben zu der Strukturbestimmung von [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl (**11**) und [Ti(pina)(pinaH<sub>-1</sub>)Cl<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**12**).

	<b>11</b>	<b>12</b>
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub>	C <sub>123</sub> H <sub>90</sub> Cl <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Ti <sub>6</sub>
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	1199.03	2561.85
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	14.0910(4)	9.6800(2)
$b/\text{Å}$	14.9960(5)	13.0540(2)
$c/\text{Å}$	15.9680(4)	24.4290(3)
$\alpha/^\circ$	74.999(2)	85.6320(10)
$\beta/^\circ$	69.449(2)	89.5430(10)
$\gamma/^\circ$	77.786(2)	72.6790(10)
$V/\text{Å}^3$	3024.48(15)	2938.02(8)
$Z$	2	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.317	1.448
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.329	0.685
Kristallgröße/mm	0.26 $\times$ 0.08 $\times$ 0.07	0.22 $\times$ 0.16 $\times$ 0.10
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Rotationsanode	Rotationsanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.25-27.51	3.18-27.49
Reflexe für Metrik	13038	60970
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.969-0.977	0.877-0.934
Reflexe gemessen	26000	25322
unabh. Reflexe	13824	13396
$R_{\text{int}}$	0.0386	0.0297
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0593	0.0486
Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$	9323	10090
$x, y$ (Wichtung)	0.0778, 2.3391	0.1625, 3.5716
Verfeinerung	a	b
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	—
Parameter	777	741
<i>restraints</i>	21	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0620	0.0762
$R_w(F^2)$	0.1728	0.2507
$S$	1.030	1.039
<i>shift/error</i> <sub>max</sub>	0.001	0.001
max. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	1.295	3.475
min. Restdichte/e $\text{Å}^{-3}$	-0.730	-1.404

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 Å festgelegt.

<sup>b</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

**Tabelle 6.7:** Angaben zu der Strukturbestimmung von  $[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (**13**) und  $[\text{Ti}(\text{pina})(\text{pinaH}_{-1})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**14**).

	<b>13</b>	<b>14</b>
Summenformel	$\text{C}_{96}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{O}_{26}\text{Ti}_7$	$\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{Cl}_{10}\text{O}_{14}\text{Ti}_4$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	2051.77	1365.07
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	13.4640(2)	9.9420(2)
$b/\text{\AA}$	17.9550(3)	12.2400(4)
$c/\text{\AA}$	21.2880(3)	12.3170(4)
$\alpha/^\circ$	80.6000(10)	70.664(2)
$\beta/^\circ$	73.4290(10)	84.398(2)
$\gamma/^\circ$	77.1670(11)	79.678(2)
$V/\text{\AA}^3$	4781.74(12)	1390.24(7)
Z	2	1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.425	1.630
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.685	1.095
Kristallgröße/mm	$0.32 \times 0.29 \times 0.08$	$0.15 \times 0.13 \times 0.10$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Anode	Rotationsanode	Rotationsanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$	3.18-27.52	3.17-27.48
Reflexe für Metrik	19641	6061
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.803-0.947	0.849-0.896
Reflexe gemessen	38262	11922
unabh. Reflexe	21594	6316
$R_{\text{int}}$	0.0387	0.0214
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0660	0.0322
Reflexe mit $I \geq \sigma(I)$	14023	5279
$x, y$ (Wichtung)	0.0956, 3.4753	0.1012, 2.8045
Verfeinerung	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	—
Parameter	1228	388
restraints	21	227
$R(F_{\text{obs}})$	0.0618	0.0672
$R_w(F^2)$	0.1931	0.1975
S	1.085	1.079
shift/error <sub>max</sub>	0.004	0.001
max. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	0.963	2.111
min. Restdichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	-0.832	-0.672

<sup>a</sup> Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, Uiso wurde mit einer Variable für alle Wasserstoffatome verfeinert. Die Lagen der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0.83 Å festgelegt.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Bd. 101., Walter de Gruyter, **1995**.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Bd. 4. Auflage, Walter de Gruyter, **1999**.
- [3] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **2005**.
- [4] G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, *Nature* **2000**, 407(6802), 361–364.
- [5] Patent, UA 74647, **2006**.
- [6] G. B. Kauffman, *Chemical Educator* **1997**, 2, 1–18.
- [7] T. Boyle, *Polyhedron* **2005**, 1143–1152.
- [8] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, **1978**.
- [9] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wüstkamp, K. Kerpen, C. Weidenthaler, M. Demuth, *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, 46(41), 7770–7774.
- [10] M. Grätzel, B. Oregan, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [11] P. Heremans, D. Cheyns, B. P. Rand, *Acc Chem Res* **2009**, 42(11), 1740–1747.
- [12] N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 1632–1646.
- [13] R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3328–3333.
- [14] D. Chatterjee, A. Mahata, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 153, 199–204.
- [15] R. Asahi, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 57–63.

- [16] J. Shang, M. Chai, Y. Zhu, *Environ Sci Technol* **2003**, 37(19), 4494–4499.
- [17] Patent, US 6 689 716 B2, **2004**.
- [18] R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T.-M. Lu, P. N. Kumta, N. Koratkar, *Small* **2009**, 5(20), 2236–2242.
- [19] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547.
- [20] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 10–19.
- [21] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553–566.
- [22] (Hrsg.: K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore), *Organische Chemie*, (Hrsg.: K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore), Wiley-VCH, **2004**.
- [23] E. J. Arlman, *Journal of Catalysis* **1966**, 5, 178–189.
- [24] E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 260–265.
- [25] J. E. McMurry, N. O. Siemers, *Tetrahedron Letters* **1993**, 34, 7891–7894.
- [26] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 896–897.
- [27] J. E. McMurry, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3929–3930.
- [28] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3255–3266.
- [29] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 405–411.
- [30] J. E. McMurry, J. R. Matz, K. L. Kees, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1777–1780.
- [31] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 281–286.
- [32] R. Adams, E. W. Adams, *Org. Synth.* **1932**, 448–452.
- [33] R. Dams, M. Malinowski, I. Westdrop, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 248–259.

- [34] E. L. Whitelaw, M. D. Jones, M. F. Mahon, G. Kociok-Kohn, *Dalton Trans* **2009**, 41(41), 9020–9025.
- [35] Y. A. Piskun, I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, K. V. Zaitsev, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Journal of Polymer Science Part A* **2010**, 48, 1230–1240.
- [36] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11583–11584.
- [37] L. M. J. Heck, Vortrag am 28.1.2010, *LMU München* **2010**.
- [38] H. Huang, Z. Zhang, H. Luo, C. Bai, X. Hu, H. Chen, *J. Org.Chem.* **2004**, 69, 2355–2361.
- [39] J. Cossy, S. BouzBouz, F. Pradaux, C. Willis, V. Bellosta, *Synlett* **2002**, 1595–1606.
- [40] M. Dieguez, A. R. C. Claver, *Chem. Commun.* **2001**, 2702–2703.
- [41] A. Hafner, R. O. Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2321–2336.
- [42] N. Lavi, Z. B. Alfassi, *Analyst* **1990**, 115(6), 817–822.
- [43] K. G. Knauss, M. J. Dibley, W. L. Bourcier, H. F. Shaw, *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 1115–1128.
- [44] C. W. Schwietert, J. P. McCue, *Coord. Chem. ReV.* **1999**, 184, 67–89.
- [45] B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, 222(5191), 385–386.
- [46] E. Y. Tshuva, J. A. Ashenurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2203–2218.
- [47] P. Köpf-Maier, *Eur J Clin Pharmacol* **1994**, 47(1), 1–16.
- [48] Z. Zhang, P. Yang, M. Guo, *Trans Met Chem* **1996**, 21, 322–326.
- [49] E. Meléndez, *Crit Rev Oncol Hematol* **2002**, 42(3), 309–315.
- [50] Q.-S. Guo, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2006**, 632, 721–722.

- [51] A. D. Tinoco, E. V. Eames, A. M. Valentine, *J Am Chem Soc* **2008**, 130(7), 2262–2270.
- [52] W. P. Faulk, B. L. Hsi, P. J. Stevens, *Lancet* **1980**, 2(8191), 390–392.
- [53] M. Panaccio, J. R. Zalcberg, C. H. Thompson, M. J. Leyden, J. R. Sullivan, M. Lichtenstein, I. F. McKenzie, *Immunol Cell Biol* **1987**, 65 ( Pt 6), 461–472.
- [54] M. Cazzola, G. Bergamaschi, L. Dezza, P. Arosio, *Blood* **1990**, 75(10), 1903–1919.
- [55] A. D. Tinoco, E. V. Eames, C. D. Incarvito, A. M. Valentine, *Inorg Chem* **2008**, 47(18), 8380–8390.
- [56] Z. Zhang, P. Yang, M. Guo, H. J. Wang, *Inorg Biochem* **1996**, 63, 183–190.
- [57] J. H. Murray, M. M. Harding, *J Med Chem* **1994**, 37(13), 1936–1941.
- [58] N. Brese, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2001**, 192–197.
- [59] I. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, Oxford University Press, **2002**.
- [60] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97(6), 1354–1358.
- [61] G.A.Jeffrey, A.Robbins, *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Crystallogr. Cryst.Chem.* **1978**, 34, 3817.
- [62] R. M.Dahlqvist, *J.Mol.Struct.* **2000**, 524, 141.
- [63] X. Hao, S.Parkin, C.P.Brock, *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.* **2005**, 61, 689.
- [64] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, 34, 1555–1573.
- [65] D. C. Bradley, C. E. Holloway, *J. Chem. SOC.* **1968**, 1316–1319.
- [66] T. J. Boyle, T. M. Alam, E. R. Mechenbier, B. L. Scott, J. W. Ziller, *Inorg Chem* **1997**, 36(15), 3293–3300.

- [67] S. M. Damo, K. C. Lam, A. Rheingold, M. A. Walters, *Inorg Chem* **2000**, 39(8), 1635–1638.
- [68] H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62(21), 7512–7515.
- [69] M. Dahlgqvist, R. Sillanpaa, *J. Mol. Struct.* **2000**, 524, 141–149.
- [70] X. Hao, S. Parkin, C. P. Brock, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2005**, 61, 689–699.
- [71] G. Gilli, P. Gilli, *Journal of Molecular Structure* **2000**, 1–15.
- [72] E. R. Lippincott, R. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1099–1106.
- [73] R. Schroeder, E. R. Lippincott, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 921–928.
- [74] P. S. Ammala, S. R. Batten, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 75–81.
- [75] I. Boessenkool, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1980**, 10, 11–18.
- [76] J. J. Byrne, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, 54, 1154–1156.
- [77] G. P. Mosset, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2193–2222.
- [78] H. Barrow, D. A. Brown, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 115, 8469–8470.
- [79] T. Boyle, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121(51), 12104–12112.
- [80] I. Mijatovic, G. Kickelbick, M. Puchberger, U. Schubert, *New J. Chem.* **2003**, 27(3), 3–5.
- [81] A. Pandev, V. D. Gupta, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem* **2000**, 1351–1357.
- [82] R. R. Holmes, *Inorg. Chem. Phys.* **1984**, 32, 119–235.
- [83] R. Schmid, A. Mosset, J. Galy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1999–2006.
- [84] V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 113, 8190–8192.
- [85] F. Biechel, J. Dubuc, M. Henry, *New J. Chem.* **2004**, 28, 764–769.
- [86] J. A. Ibers, *Nature* **1963**, 197, 686–687.

- [87] T. J. Boyle, R. W. Schwartz, R. J. Doeders, J. W. Ziller, *Inorg. Chem* **1995**, *34*, 1110–1120.
- [88] A. Rammal, F. Brisach, M. Henry, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*(23), 5612–5613.
- [89] I. D. Williams, S. F. Pedersen, K. B. Sharpless, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc* **1984**, *106*, 6431–6433.
- [90] S. F. Pedersen, J. C. Dewan, R. R. Eckman, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1279.
- [91] A. Snell, G. Kehr, O. Kataeva, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem* **2003**, *687*, 171–177.
- [92] G. J. Gainsford, T. Kemmit, C. Lensink, N. B. Milestone, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 746–748.
- [93] V. W. Day, T. A. Eberspacher, M. H. Frey, W. G. Klemperer, S. Liang, D. A. Payne, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 330–332.
- [94] R. Köferstein, L. Jäger, V. Lorenz, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf, *Solid State Sciences* **2005**, *7*, 1280–1288.
- [95] C. J. Chuck, M. G. Davidson, M. D. Jones, G. Kociok-Köhn, M. D. Lunn, S. Wu, *Inorg Chem* **2006**, *45*(17), 6595–6597, DOI 10.1021/ic060969+.
- [96] Y. Huang, D. W. Stephan, *Organometallics* **1995**, *14*, 2835–2842.
- [97] Y. Huang, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 956–962.
- [98] T. Kemmitt, G. J. Gainsford, H. Robson-Marsden, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, 310–312.
- [99] K. Nomiya, K. Onodera, K. Tsukagoshi, K. Shimada, A. Yoshizawa, T. Itoyanagi, A. Sugie, S. Tsuruta, R. Sato, N. C. Kasuga, *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, *362*, 43–50.
- [100] K. C. Fortner, J. P. Bigi, S. N. Brown, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2803–2814.
- [101] K. Gigant, A. Rammal, M. Henry, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*(47), 11632–11637.
- [102] J. P. Corden, W. Errington, P. Moore, M. G. Partridge, M. G. H. Wallbridge, *Dalton Trans* **2004**, 1846–1851.

- [103] , **2010**, weitere Daten zu den hier genannten Strukturen finden sich in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Kürzeln COTROQ, HELPIX, IPACIL, LOLLEE, PUMBUU, TRCPZR, TROHFD10, TROPAL, TROPMN, TROPSC, TROPZR, YAGTOG01, YAXTIA, YAXTOG.
- [104] P. G. Cozzi, E. Solari, C. Floriani, C. Rizzoli, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1361–1368.
- [105] C. Campbell, S. G. Bott, R. Larsen, W. G. V. D. Sluys, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4950–4958.
- [106] S. Pandiaraju, G. Chen, A. Lough, A. K. Yudin, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*(16), 3850–3851.
- [107] M. K. Sharma, A. Singh, R. C. Mehrota, *Indian Journal of Chemistry, Section A* **2001**, *40*, 236–240.
- [108] K. Schwetlick, *Organikum*, Bd. 23. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [109] N. A., *Jeol USA Inc.* **1990-2005**, v. 4.3.4, "Delta NMR Processing and Control Software".
- [110] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*(1), 112–122, a short history of SHELX.
- [111] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*(1), 115–119, SSIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement".
- [112] A. L. Spek, PLATON, **1999**, a Multipurpose Crystallographic Tool.
- [113] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*(5), 565, oRTEP 3 for Windows—a version of ORTEP III with a Graphical User Interface (GUI).
- [114] C. F. Macrae, P. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*(3), 453–457, "Mercury: visualization and analysis of crystal structures".
- [115] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653–658, "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis".

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Klüfers danke ich für den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, dem Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für die herausragenden Arbeitsbedingungen.

Den Festangestellten des Arbeitskreises und allen Mitarbeitern der Analytikabteilungen möchte ich für die stets gute Versorgung mit Chemikalien, Labormaterialien, Analytikergebnissen und manch nützlicher Erkenntnis danken.

Großen Dank schulde ich den F-Praktikanten und Bachelorstudenten Mathias Hopfinger, Nina Schöffl, Andreas Schaller, Sebastian Köck und Elija Wiedemann für Ihre Mitarbeit an dieser Arbeit.

Den Korrekturlesern Helene Giglmeier, Natascha Ghaschghaie, Johanna Schulten und Daniel Bichler möchte ich meinen Dank für Ihre Geduld und manch nötige Kritik aussprechen.

Philipp Grimminger, Anna Zangl, Eike Kaps, Richard Betz und Oliver Labisch danke ich besonders für eine angenehme Zusammenarbeit und Inspiration nicht nur während der Arbeitszeit.

Ich danke allen Mitarbeitern des AK-Klüfers für die gute Atmosphäre und eine schöne Zeit: Sandra Albrecht, Thorsten Allscher, Dr. Hans-Christian Böttcher, Anna Filser, Natascha Ghaschghaie, Helene Giglmeier, David Heß, Sarah Illi, Xaver Kästele, Tobias Kersch, Dr. Peter Mayer, Tobias Mayer, Christine Neumann, Maximilian Pfister, Moritz Reichvilser, Felix Roeßner, Johanna Schulten, Thomas Schwarz, Martin Steinborn, Xaver Wurzenberger und allen Ehemaligen, die ich noch kennenlernen durfte.

Ein Dank geht auch an die Chemiker und Vertreter anderer Fachrichtungen, die mich in meiner Studienzzeit unter anderem lehrten, was es heißt in einem "Kollektiv" zu leben.

Danke für eine einzigartige Zeit!

Ein besonderes Dankeschön geht an meine Familie sowie an Stefanie Kloppe und ihre Familie für die Unterstützung, die Geduld, die Aufmunterung und das Vertrauen das sie mir entgegengebracht haben.

Zum Schluß möchte ich nochmal Allen danken, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

**Danke!**

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

<b>Name</b>	Phillipp Christian Lorenz
<b>Geburtsdatum</b>	01.10.1978
<b>Geburtsort</b>	München
<b>Staatsangehörigkeit</b>	deutsch
<b>Familienstand</b>	ledig

<b>Schulausbildung</b>	1996–1991	Prinzregent-Luitpold-Gymnasium, München
	1991–1998	Justus-von-Liebig-Gymnasium, Neusäß
	1998	Abitur

<b>Zivildienst</b>	07/1998–08/1999	Pflegeheim am Lohwald, Neusäß
--------------------	-----------------	-------------------------------

<b>Hochschulausbildung</b>	10/1999–04/2005	Ludwig-Maximilians-Universität, München Wahlfach im Hauptstudium: Analytische Chemie
	06/2005–12/2005	Diplomarbeit, LMU München Thema: „Silicium-Diolato-Komplexe“
	2005	Diplom Chemiker
	02/2006–06/2010	Doktorarbeit, LMU München „Titan-Verbindungen mit Diolato-Chelatliganden“

<b>Berufstätigkeit</b>	02/2006–06/2010	Wissenschaftlicher Angestellter am Department Chemie und Biochemie der LMU München
------------------------	-----------------	--