

## Darstellung und Kristallstruktur des Tetrakis( $\pi$ -cyclopentadienyl)-di- $\mu$ -silyleno-dititans $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$

Günther Hencken und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 22. Februar 1973

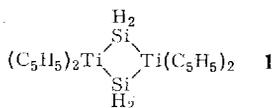
Die Silylierung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit  $SiH_3K$  ergab in Benzol lösliches olivgrünes  $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$  (**1**), das in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/mnm$  ( $a = 8.018 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.113 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ) kristallisiert. Im Molekül liegen zwei  $(C_5H_5)_2Ti$ -Einheiten vor, die über zwei  $SiH_2$ -Brücken verknüpft sind. Der Valenzwinkel  $Ti-Si-Ti$  beträgt  $102.8^\circ$  und liegt damit nur wenig unter dem Tetraederwinkel.

### Preparation and Crystal Structure of Tetrakis( $\pi$ -cyclopentadienyl)-di- $\mu$ -silyleno-dititanium $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$

The silylation of  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  with  $SiH_3K$  yields olive-green  $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$  (**1**), soluble in benzene. The compound crystallizes in the tetragonal space group  $P4_2/mnm$  ( $a = 8.018 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.113 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ). The molecule consists of two  $(C_5H_5)_2Ti$  units linked by two  $SiH_2$  bridges. The bond angle  $Ti-Si-Ti$  is  $102.8^\circ$  and thus differs little from the tetrahedral angle.

In letzter Zeit wurden zahlreiche Übergangsmetallkomplexverbindungen mit den Liganden  $SiR_3$  und  $SiH_3$  bekannt<sup>1)</sup>. Unter anderem wurde von Hengge und Zimmermann<sup>2)</sup> bei der Umsetzung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit  $SiPh_3K$  die Triphenylsilylverbindung  $(C_5H_5)_2Ti(SiPh_3)_2$  erhalten.

Bei Versuchen zur Darstellung der analogen unsubstituierten Silylverbindung,  $(C_5H_5)_2Ti(SiH_3)_2$ , aus  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  und  $SiH_3K$  in Monoglyme wurde jedoch ein Produkt der Zusammensetzung  $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$  isoliert, welches auf Grund einer Röntgenstrukturuntersuchung als Tetrakis( $\pi$ -cyclopentadienyl)-di- $\mu$ -silyleno-dititan (**1**) charakterisiert werden konnte.



### Röntgenstrukturuntersuchung

Aus Schwenk- und Äqui-Inklinations-Weissenberg-Aufnahmen bis  $hk3$  ergab sich eine tetragonale Elementarzelle, deren Abmessungen später aus Einkristalldiffraktometerdaten verfeinert wurden. Sie betragen:

$$a = 8.018 (3) \text{ \AA}, \quad c = 16.113 (14) \text{ \AA}; \quad V = 1033 \text{ \AA}^3.$$

Röntgenographische Dichte  $d = 1.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (bei  $Z = 2$  FormelEinheiten).

<sup>1)</sup> H. G. Ang und P. T. Lau, Organomet. Chem. Rev. **A8**, 235 (1972).

<sup>2)</sup> E. Hengge und H. Zimmermann, Angew. Chem. **80**, 153 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 142 (1968).

Nach den beobachteten Auslöschungen kam entweder die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe  $P4n2$  (Nr. 118) oder die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P4_2/mmm$  (Nr. 136) in Betracht. Eine Entscheidung zwischen den beiden Raumgruppen konnte mit Hilfe der Statistik der  $E$ -Wertverteilung zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P4_2/mmm$  getroffen werden<sup>3)</sup>. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten, wobei sich die Titan- und Siliciumatome jeweils auf speziellen vierzähligen Lagen befinden ( $0,0,z$ ;  $0,0,\bar{z}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$  für Ti und  $x, x, 0$ ;  $\bar{x}, \bar{x}, 0$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$  für Si). Aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese konnten für diese schweren Atome die vorläufigen Koordinaten ermittelt werden ( $z = 0.39$  für Ti und  $x = 0.39$  für Si). Ihre vorläufige Verfeinerung ergab die Werte  $z = 0.396$  und  $x = 0.390$  bei einem Gütefaktor  $R = 0.28$ . Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe besetzen eine spezielle 8-zählige ( $C_1 : (j)$ ) und zwei allgemeine 16-zählige Lagen ( $C_2$  und  $C_3 : (k)$ ), für die plausible Anfangswerte eingesetzt wurden. Eine Verfeinerungsrechnung mit den beobachteten 243 unabhängigen Reflexen führte isotrop zu einem  $R$ -Wert von 0.129. Es wurde die Summe von  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  minimalisiert, wobei sich das Gewicht  $w$  aus der nach der Statistik der Impulszählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude errechnete. Nach Einbeziehung von 39 nichtbeobachteten Reflexen und unter Berücksichtigung von zur Verfeinerung nicht freigegebenen Wasserstofflagen bei anisotropen Temperaturfaktoren wurde ein  $R$ -Wert von 0.09 erreicht\*). Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Atomparameter und Temperaturfaktoren nach der letzten Verfeinerungsrechnung.

Tab. 1. Atomparameter und isotope Temperaturfaktoren von  $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$  (I)

Atom	$x$	$y$	$z$	$\beta$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ti	0.0	0.0	0.3955 (3)	2.31
Si	0.3815 (33)	0.3815 (33)	0.0	9.58
C 1	0.1295 (36)	0.1295 (36)	0.2607 (18)	6.55
C 2	0.0462 (24)	0.2512 (33)	0.3121 (17)	3.59
C 3	0.1385 (21)	0.2680 (21)	0.3852 (17)	5.09
HSi	0.3845 (29)	0.1815 (29)	-0.0094 (23)	10.0

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren von  $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$  (I)

$\beta_{ij} \cdot 10^5$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ti	1245 (138)	1767 (138)	408 (33)	-47 (12)	0	0
Si	4452 (549)	4452 (549)	953 (116)	2540 (376)	0	0
C 1	2865 (739)	2865 (739)	1473 (203)	-656 (206)	-154 (206)	0
C 2	2551 (651)	3965 (955)	727 (230)	-1907 (544)	-492 (239)	1134 (375)
C 3	2608 (424)	2595 (339)	1215 (146)	-1380 (365)	-493 (248)	-167 (230)

Der anisotrope individuelle Temperaturfaktor hat die Form  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

\*) Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren in Dissertation G. Hencken, Universität Hamburg 1972.

3) I. L. Karle, K. S. Dragonette und S. A. Brenner, Acta Crystallogr. 17, 1591 (1964). Die statistischen Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Fortran-Programms „Fame“ von R. Dewar und A. Stone, Illinois Institute of Technology, Chicago 1968.

### Beschreibung der Struktur

Tetrakis( $\pi$ -cyclopentadienyl)-di- $\mu$ -silyleno-dititan (1) kristallisiert in der Raumgruppe  $P4_2/mmm$ . Abb. 1 zeigt das zentrosymmetrische Molekül ohne Wasserstoffatome.

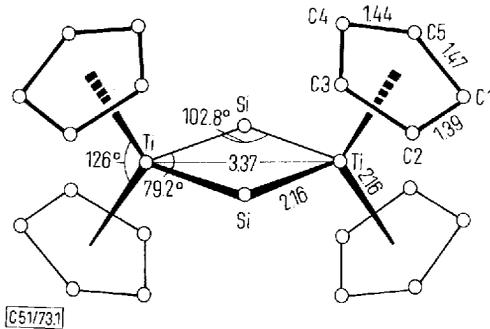


Abb. 1. Molekül von  $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$  (1) ohne H-Atome

Tab. 3 und Abb. 1 enthalten die Bindungsabstände und Valenzwinkel. Der Ti—Ti-Abstand beträgt 3.37 Å. Aus Vergleich mit Strukturen, bei denen eine Ti—Ti-Bindung angenommen wird (3.11 Å<sup>4)</sup>, kann eine Wechselwirkung zwischen den Titanatomen für diese Struktur ausgeschlossen werden. Der Ti—Si-Abstand wird zu 2.16 Å gefunden. Der Valenzwinkel des Siliciums zu den beiden Titanatomen beträgt 102.8° und liegt damit in der Größenordnung des Tetraederwinkels.

Tab. 3. Bindungsabstände und Valenzwinkel von  $[(C_5H_5)_2TiSiH_2]_2$  (1)

Ti—Ti	3.368 (10)
Ti—Si	2.159 (13)
C2—C1	1.394 (33)
C2—C3	1.443 (33)
C1—C5	1.472 (33)
Ti—(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	2.158 (50)
Si—H	1.65 (15)
Si—Ti—Si	79.2° (6)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> —Ti—C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	126° (1)
Ti—Si—Ti	102.8° (7)

Diese Abstände und Winkel sind mit dem Vorliegen von SiH<sub>2</sub>-Brücken in Übereinstimmung.

Eine auf Grund der Elementaranalyse denkbare Struktur mit SiH<sub>3</sub>-Brücken, analog den Methylbrücken in  $[(CH_3)_3Al]_2$ <sup>5)</sup> oder  $[(CH_3)_2Mg]_n$ <sup>6)</sup>, kann aus diesen Ergebnissen ausgeschlossen werden. Hierfür wäre ein Valenzwinkel Ti—Si—Ti von etwa 74°<sup>7)</sup> bei wesentlich größeren Ti—Si-Abständen zu erwarten.

<sup>4)</sup> P. Corradini und A. Sirigu, *Inorg. Chem.* **6**, 601 (1967).

<sup>5)</sup> A. I. Snow und R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **4**, 348 (1951).

<sup>6)</sup> E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **2**, 314 (1964).

<sup>7)</sup> M. S. Bennet und K. A. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7156 (1971).

Die beiden Cyclopentadienyllringe schließen mit dem Titan einen Winkel von  $126^\circ$  ein, wie ähnlich auch für  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ <sup>8)</sup> gefunden wurde.

Für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyllrings wurde eine beste Ebene berechnet\*). In bezug auf ein orthogonales Koordinatensystem  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ , wobei  $x'$  parallel zu  $a$ ,  $y'$  in der  $ab$ -Ebene und  $z'$  parallel zu  $c$  liegen, lautet die Gleichung dieser Ebene:

$$0.6435 x' + 0.6435 y' - 0.4143 z' + 0.0752 = 0$$

Die Abweichungen der C-Atome von der Ebene betragen

$$d_1 = 0.076, \quad d_2 = d_5 = 0.062, \quad d_3 = d_4 = 0.024 \text{ \AA}$$

Ein  $\chi^2$ -Test<sup>9)</sup> rechtfertigt die Annahme eines planaren Cyclopentadienyllrings.

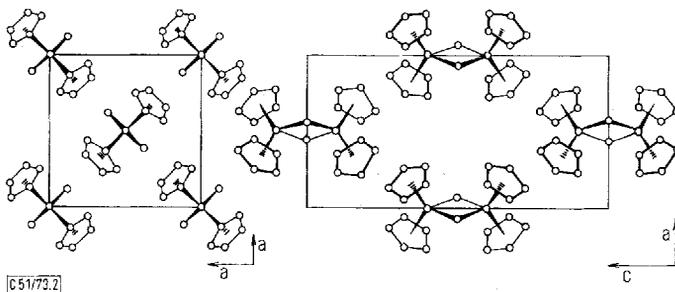


Abb. 2. Projektionen der Elementarzelle auf (100) und (001)

In Abb. 2 sind Projektionen der Elementarzelle dargestellt. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, die um  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  verschoben und in der  $z$ -Richtung um  $90^\circ$  verdreht sind. Es resultiert so eine günstige Packung der Moleküle. Der kleinste intermolekulare Abstand von Kohlenstoffatomen zweier benachbarter Ringe beträgt  $2.96 (3) \text{ \AA}$ . Der kleinste Kohlenstoff-Silicium-Abstand ergibt sich zu  $5.19 (2) \text{ \AA}$ .

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen und insbesondere für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in einer Umlaufapparatur über einer K/Na-Legierung absolutiert.

*Tetrakis*( $\pi$ -cyclopentadienyl)-di- $\mu$ -silyleno-dititan (**1**): Zu einer mit festem  $CO_2/\text{Äthanol}$  gekühlten Lösung von  $1.512 \text{ g SiH}_3K$ <sup>10)</sup> ( $21.6 \text{ mmol}$ ) in  $250 \text{ ml}$  Monoglyme wurde innerhalb von  $3 \text{ h}$  unter Rühren eine Lösung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  ( $1.982 \text{ g}$ ,  $8.1 \text{ mmol}$ ) in  $250 \text{ ml}$  Monoglyme getropft. Während der Reaktion war eine geringe Gasentwicklung zu beobachten,

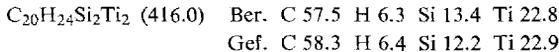
\*) Herrn Dr. G. Huttner, Techn. Univ. München, danken wir für die Überlassung dieses Programms.

<sup>8)</sup> N. V. Alekseev und I. A. Ronova, Zh. Strukt. Khim. **7**, 103 (1966) [C. A. **65**, 6434 h (1966)].

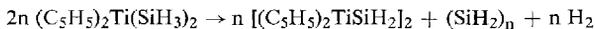
<sup>9)</sup> G. H. Stout und L. H. Jensen, X-ray Structure Determination, Collier-Macmillan Limited, London 1969.

<sup>10)</sup> E. Amberger, R. Römer und A. Layer, J. Organomet. Chem. **12**, 417 (1968); E. Weiss, G. Hencken und H. Kühn, Chem. Ber. **103**, 2868 (1970).

gleichzeitig entstand ein weißlicher Niederschlag. Über Nacht wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt, dann das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen und der braungrüne Rückstand mehrfach mit wenig Benzol extrahiert. Beim langsamen Abdampfen der olivgrünen Benzol-Lösung unter vermindertem Druck wurden braun bis schwarzgrün schillernde Plättchen erhalten.



Es wird angenommen, daß **1** aus primär gebildetem  $(C_5H_5)_2Ti(SiH_3)_2$  entsteht. Dessen Zerfall scheint jedoch nicht unter Abspaltung von  $SiH_4$ , sondern von Wasserstoff und Polysilen entsprechend der Reaktionsgleichung



zu erfolgen, da keine merklichen Mengen an Silan beobachtet wurden.

#### *Röntgenstrukturuntersuchung*

Die luftempfindliche Verbindung bildet aus benzolischer Lösung je nach Dicke braune bis schwarzgrüne Blättchen. Sie wurden in *Lindemann*-Röhrchen präpariert. Nur wenige der zahlreichen untersuchten Präparate erwiesen sich als Einkristalle. Zur Vermessung gelangte ein Blättchen mit den Abmessungen  $0.3 \times 0.3 \times 0.03$  mm. Da keine Korrekturen für die durch die Form bedingten Absorptions- und Extinktionseffekte angebracht wurden, mußte eine etwas geringere Genauigkeit der Strukturbestimmung in Kauf genommen werden.

Die Registrierung der Intensitätsdaten erfolgte mit einem rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometer der Firma Hilger & Watts unter Verwendung von Zr-gefilterter Molybdän-Strahlung. Es konnten Intensitätswerte von 243 unabhängigen Reflexen bis zu einem Winkel von  $\Theta = 26^\circ$  nach der  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik registriert werden.

[51/73]