Journal of Organometallic Chemistry, 393 (1990) 343-348 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne JOM 20891

Bildung von μ -Oxo-bis(η^5 -cyclopentadienyldichlorotitan(IV)) aus η^5 -Cyclopentadienyl-tris(methylselenolato)titan(IV)

Petra Gowik, Thomas Klapötke * und Joachim Pickardt **

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

(Eingegangen den 5. März 1990)

Abstract

The recrystallization of CpTi(SeCH₃)₃ (1) from methylene chloride/pentane (1:1) in the presence of traces of moisture over a period of 18 months at -18° C afforded the species [CpTiCl₂]₂O (2a) (65%), CpTiCl₃ (2b) (10%) and [CpTiOCl]₂ (2c) (25%). 2a-2c were characterized from their ¹H NMR and mass spectra. 2a crystallizes in the space group $P2_1/c$ with a = 9.454(7), b = 12.080(5), c = 13.060(6) Å, $\beta = 96.38(5)^{\circ}$ and Z = 4.

Zusammenfassung

Die Umkristallisation von CpTi(SeCH₃)₃ (1) aus Methylenchlorid/Pentan (1:1) führte bei der Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren innerhalb von 18 Monaten bei -18°C zur Bildung der Spezies [CpTiCl₂]₂O (2a) (65%), CpTiCl₃ (2b) (10%) und [CpTiClO]₂ (2c) (25%). 2a-2c wurden auf der Basis ihrer ¹H-NMR- und Massenspektren charakterisiert. 2a kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 9.454(7), b = 12.080(5), c = 13.060(6) Å, $\beta = 96.38(5)^\circ$ und Z = 4.

Einleitung

Kürzlich haben wir über die Darstellung der ersten Monocyclopentadienyltrischalkogenolato-Komplexe des Titan(IV)-Systems des Typs $CpTi(XR)_3$ $(X = S, Se; R = CH_3, C_6H_5)$ berichtet [1,2]. Da es bisher nicht gelungen ist, zur Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von $CpTi(SeCH_3)_3$ (1) zu züchten (1 kristallisiert meist in gut ausgebildeten aber sehr dünnen Plättchen), überschichteten wir eine nichtgesättigte Lösung von 1 in CH_2Cl_2 mit Pentan und ließen diese Probe

^{*} Röntgenstrukturanalyse.

über mehrere Monate bei -18° C in einem Schlenk-Rohr stehen. Überraschend an dem Befund, daß [CpTiCl₂]₂O (2a) als Hauptkomponente des gebildeten orangegelben Feststoffes identifiziert werden konnte, ist weniger der Einbau von Sauerstoff (der auf die Anwesenheit von über den Zeitraum von mehreren Monaten eindiffundierten Feuchtigkeitsspuren zurückgeführt werden kann) in den Ti-organischen Komplex, als vielmehr, daß erstens das an das Ti gebundene Cl ausschließlich aus dem Lösungsmittel stammt und zweitens 2a eine andere Kristallmodifikation besitzt als bereits früher beschrieben wurde [3,4]. Somit existiert 2a im Kristall sowohl in einer Form mit linearen Ti-O-Ti-Einheiten [4] als auch in der hier erstmals beschriebenen Modifikation mit einer gewinkelten Ti-O-Ti-Baugruppe.

Ergebnisse und Diskussion

Chemische und spektroskopische Aspekte

Die Darstellung von 1 erfolgte wie bereits früher beschrieben wurde [2] aus CpTiBr₃ und LiSeCH₃. Die über einen Zeitraum von mehreren Monaten durchgeführte Umkristallisation aus $CH_2Cl_2/Pentan$ (1:1) bei -18°C und gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren führte überraschenderweise zur Bildung der Chloro-Spezies 2a-2c (Gl. 1):

$$\begin{array}{c} \text{CpTi}(\text{SeCH}_3)_3 \xrightarrow[-18^\circ\text{C}, 18\text{ Monate}]{} \xrightarrow{\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}, \text{H}_2\text{O}} \\ (1) & (2a) & (2b) & (2c) \end{array}$$
(1)

Die Identifizierung von 2a-2c erfolgte mittels ¹H-NMR- und Massenspektrometrie (Tab. 1), 2a wurde darüberhinaus elementaranalytisch und durch Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert.

Da nicht einmal das zur Synthese von 1 eingesetzte Edukt (CpTiBr₃) Chlor enthält und 1 vor der Umkristallisation sowohl elementaranalytisch als auch massenspektroskopisch charakterisiert wurde [2], stammt das in 2a-2c enthaltene Chlor eindeutig aus dem eingesetzten Lösungsmittel. Daß die Anwesenheit von Wasser zu dem beobachteten Selen-Chlor-Austausch nicht unbedingt erforderlich ist, zeigt die Bildung des O-freien Produktes 2b. Obwohl eine solche Halogen-Chalkogen-Austauschreaktion nur recht selten beobachtet wird, ist eine einfache thermochemische Abschätzung (die aufgrund der besser bekannten Daten für das prinzipiell analoge Cp₂Ti(SC₂H₅)₂-System durchgeführt wurde) jedoch damit gut in Einklang, daß der Cl/Chalkogen-Austausch, bedingt durch die hohe Ti-Cl-Bindungsenergie, thermodynamisch erlaubt ist (Schema 1).

Präparative und analytische Daten der Komplexe 2a-2c					
Ausbeute (%) ^a	¹ H-NMR, 8 (ppm)				
gemäß Gl. 1	(CDCl ₁ /TMS)				

	Ausbeute (%) " gemäß Gl. 1	⁻ H-NMR, δ (ppm) (CDCl ₃ /TMS)	MS^{o} $M^{+}[m/z]$ (Int.)
2a	65	6.91	384 (15)
2Ь	10	7.05	218 (14)
2c	25	6.82	328 (1)

^a Bezogen auf Ti, ermittelt durch Integration der ¹H-NMR-Resonanzen. ^b EI, 70 eV, 100 °C, Substanzgemisch von 2a-2c entsprechend der unter Ausbeute angegebenen Zusammensetzung, Intensität relativ zu m/z = 65 (Cp⁺): 100% (Basis-Peak).

Tabelle 1



Schema 1. Energie-Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie des Chalkogen-Chlor-Austausches. (a) BE (Ti-S) = 78 kcal/mol [5]; (b) BE (C-Cl) = 78 kcal/mol [6]; (c) BE (Ti-Cl) = 103 kcal/mol [7]; (d) Be (C-S) = 65 kcal/mol [6]; (e) $\Delta H = -12$ kcal/mol; (1 cal = 4.18 J).

Strukturelle Aspekte

Aus dem nach der Umkristallisation von 1 erhaltenen Feststoff konnten gelbe, luftstabile Kristalle von 2a isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden (s. Exp.). Die Orts- und Temperaturparameter sind in Tab. 2, Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengestellt; Fig. 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls (2a). Der wesentliche Unterschied zu der von Thewalt et al. [4] untersuchten Modifikation besteht darin, daß die Moleküle allgemeine Lagen in der Elementarzelle besetzen und kein Symmetriezentrum besitzen, d.h. die Ti-O-Ti-Bindung ist nicht linear, sondern mit 167.6° deutlich gewinkelt; der mittlere Ti-O-Bindungsabstand ist mit 180.5 pm (gegenüber 177.7 pm in [4]) geringfügig länger, dies gilt ebenfalls für den mittleren Ti-C-Abstand von 233.4 (231.4) pm und den Ti-Cp-Ab-

 Tabelle 2

 Orts- und Temperaturparameter der Atome in 2a^a

	· · · · ·								
Atom	x	У	Z	v_{11}	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ti1	- 3084(3)	956(2)	2597(2)	34(2)	42(2)	36(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
Ti2	709(3)	866(2)	3114(2)	38(2)	34(2)	44(1)	-5(1)	3(1)	-2(2)
Cll	- 3537(5)	2532(4)	3399(3)	69(3)	69(3)	64(3)	-27(3)	1(2)	18(3)
C12	- 4086(5)	- 338(4)	3532(3)	69(3)	86(3)	59(3)	22(2)	10(2)	-21(3)
Cl3	1234(5)	541(4)	1492(3)	66(3)	93(4)	56(2)	-13(2)	26(2)	- 13(3)
C14	1376(5)	- 684(3)	3972(4)	78(3)	49(3)	89(3)	16(2)	- 6(3)	1(2)
0	-1208(9)	774(8)	2935(7)	40(5)	53(6)	57(6)	-2(6)	-9(5)	7(6)
Cl	- 3955(33)	1831(18)	1082(15)	144(23)	73(14)	63(13)	15(11)	- 25(16)	63(16)
C2	- 4933(18)	1000(33)	1258(14)	28(10)	257(35)	45(10)	- 30(20)	- 15(9)	39(19)
C3	- 4172(30)	38(20)	1153(13)	117(20)	107(19)	47(11)	13(12)	14(13)	- 85(17)
C4	- 2887(26)	278(14)	951(13)	131(21)	31(11)	60(12)	-15(9)	5(12)	22(12)
C5	- 2743(24)	1368(19)	912(13)	75(15)	101(17)	50(11)	27(11)	4(11)	-15(14)
C6	2655(21)	1817(16)	4019(19)	44(11)	71(14)	127(19)	-24(14)	O(13)	-7(11)
C7	1550(25)	1881(17)	4582(15)	71(14)	104(17)	69(13)	-27(12)	- 30(13)	O(14)
C8	501(21)	2413(20)	4101(20)	44(12)	106(18)	116(18)	-71(16)	24(14)	-22(13)
C9	873(30)	2771(14)	3137(22)	146(24)	24(10)	151(24)	12(12)	- 95(21)	12(13)
C10	2253(29)	2387(16)	3135(16)	156(23)	45(11)	78(14)	-3(11)	67(16)	- 52(14)

^a Die Ortsparameter sind mit 10⁴, die Temperaturfaktoren mit 10³ multipliziert. Die Temperaturfaktoren haben die Form $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + ... 2U_{23}hlb^*c^*)]$.

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Ti1-Cl1	223.3(5)	Cl1-Ti1-Cl2	103.2(2)
Ti1-Cl2	224.7(5)	Cl1-Ti1-O	102.5(3)
Ti2Cl3	225.6(5)	Cl2-Ti1-O	103.8(3)
Ti2Cl4	224.1(5)	Cp1–Ti1–Cl1	115.6
Ti1–O	180.1(9)	Cp1-Ti1-Cl2	113.9
Ti2O	180.9(9)	Cp1–Ti1–O	116.0
Ti1–Cp1 "	203.1	Cl3-Ti2-Cl4	104.3(2)
Ti2-Cp2	203.1	C13-Ti2-O	100.0(3)
Ti1-Cl1	233(2)	Cl4-Ti2-O	104.2(3)
Ti1-C2	235(2)	Cp2-Ti2-Cl3	116.2
Ti1–C3	234(2)	Cp2-Ti2-Cl4	112.9
Ti1-C4	232(2)	Cp2-Ti2-O	117.4
Ti1–C5	231(2)	Til-O-Ti2	167.5(6)
Ti2-C6	239(2)	C2-C1-C5	1 09(2)
Ti2C7	235(2)	C1-C2-C3	103(2)
Ti2-C8	229(2)	C2-C3-C4	110(2)
Ti2-C9	231(2)	C3-C4-C5	109(2)
Ti2-C10	235(2)	C1-C5-C4	109(2)
C1-C2	140(3)	C7-C6-C10	105(2)
C1-C5	131(3)	C6-C7-C8	112(2)
C2-C3	138(3)	C7-C8-C9	110(2)
C3-C4	130(3)	C8-C9-C10	102(2)
C4C5	132(2)	C6-C10-C9	111(2)
C6-C7	134(3)		
C6-C10	137(3)		
C7-C8	129(3)		
C8-C9	141(3)		
C9-C10	139(3)		

Tabelle 3

Bindungslängen und -winkel in 2a

^a Cp = Zentrum der Cyclopentadienylringe.

stand (Cp = Mittelpunkt der Cyclopentadienyl-Ringe) von 203.1 (201.0) pm. Allerdings zeigen die Cyclopentadienyl-Ringe, wie auch in Lit. 4 gefunden, eine ausgeprägte Oszillationsbewegung um die Symmetrieachse, was sich in hohen Temperaturfaktoren äußert und in Fig. 1 an der Form der thermischen Ellipsoide gut zu



Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls [CpTiCl₂]₂O (2a).

erkennen ist. Die mittlere Ti-Cl-Bindungslänge zeigt mit 224.4 gegenüber 223.9 pm in [4] keinen wesentlichen Unterschied, auch die Bindungswinkel am Titan liegen in gleichen Größenordnungen.

Experimentelles

Die Darstellung von 1 erfolgte nach Literaturvorschrift [2]. Zur Umkristallisation wurden etwa 0.5 g tiefrotes 1 (1.2 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 in einem Schlenk-Rohr unter Ar-Atmosphäre gelöst und mit 20 ml Pentan überschichtet. Nach 18 Monaten Lagerung bei $-18^{\circ}C$ wurde der gebildete orange-gelbe Feststoff durch Filtration von der hellgelben, fast farblosen, Lösung abgetrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die im Feststoff vorhandenen, luftstabilen gelben Kristalle konnten under dem Mikroskop aussortiert und spektroskopisch, elementaranalytisch sowie röntgenographisch als **2a** identifiziert werden.

μ -Oxo-bis(η^{s} -cyclopentadienyldichlorotitan(IV)) (2a)

Gef.: C, 31.10; H, 2.58. $C_{10}H_{10}Cl_4OTi_2$ (383.76) ber.: C, 31.30; H, 2.63%. d(exp.): 1.65 < d < 1.73 g/cm³. ¹H-NMR (25° C, CDCl₃, TMS, 60 MHz): $\delta = 6.91$ ppm s. MS (EI, 70 eV, 100°C) m/z (rel. Int.): 384 (15) M^+ , 347 (10) M^+ - Cl, 183 (75) CpTiCl₂⁺, 148 (65) CpTiCl⁺, 83 (15) TiCl, 65 (100) Cp⁺.

Röntgenstrukturanalyse

Zur Messung wurde ein Kristall (2a) der ungeführen Abmessungen $0.4 \times 0.2 \times 0.2$ mm verwendet. Kristalldaten: monoklin, $P2_1/c$, Gitterkonstanten a = 945.4(7), b = 1208.0(5), c = 1306.0(6) pm, $\beta = 96.38(5)^\circ$, Z = 4, $D_x = 1.72$ und $D_m = 1.70$ g/cm³. Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsmessung erfolgten mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ unter Verwendung von Mo- K_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Messung nach der ω -Scan-Methode, $2\theta_{\max}$ 50°, 2084 unabhängige Reflexe, von denen 990 mit $I \ge 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 17.83$ cm⁻¹). Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, H-Atompositionen berechnet. Die Verfeinerung (SHELX-76 [8]) konvergierte bei R = 0.060($R = \Sigma || F_o || - |F_c || / |F_o |$). Eine abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte lediglich Maxima ≤ 0.5 e Å⁻³ in der Nähe der Schweratome.

Dank

Wir danken dem BMBW für ein Graduiertenstipendium (P.G.) im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 T. Klapötke, R. Laskowski und H. Köpf, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 777.
- 2 T. Klapötke, H. Köpf und P. Gowik, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1988) 1529.
- 3 P. Corradini und G. Allegra, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 5510.

⁴ U. Thewalt und D. Schomburg, J. Organomet. Chem., 127 (1977) 169.

- 5 M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.R. Dias, C.F. Frazao, M.B. Hursthouse, J.A.M. Simoes und C. Teixeira, Inorg. Chem., 27 (1988) 2513.
- 6 J.E. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988, Anhang.
- 7 V.I. Tel'noi, I.B. Rabinovich, V.D. Tikhonov, V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya und G.A. Razuvaev, Dokl. Phys. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR, 172/177 (1967) 467.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELX-76. Program for crystal structure determination, University of Cambridge, England, 1976.