

Preliminary communication

Bis(alkinyl)-Titanocen-Komplexverbindungen: Zweizählige metallorganische Chelat-Liganden

Heinrich Lang * und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Dezember 1990)

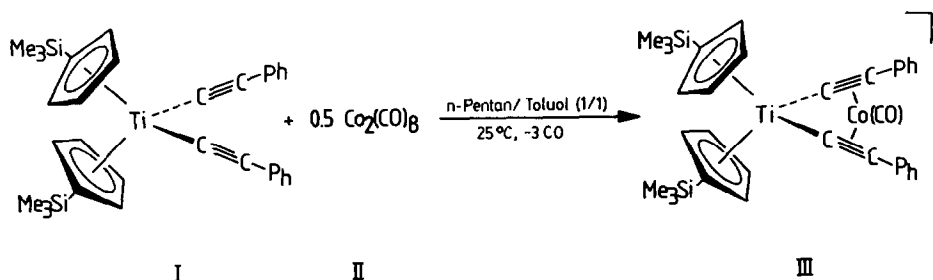
Abstract

The synthesis of the dinuclear compound $\{L_2Ti(C\equiv CPh)_2\}Co(CO)$, III, ($L = \eta^5-C_5H_4SiMe_3$) is described. The organometallic substituted alkyne $PhC\equiv C-L_2Ti-C\equiv CPh$, I, reacts with $Co_2(CO)_8$, II, to yield the paramagnetic complex $\{L_2Ti(C\equiv CPh)_2\}Co(CO)$, III. The application of $PhC\equiv C-L_2Ti-C\equiv CPh$, I, as an organometallic bidentate chelate ligand is discussed. The identity of compound $\{L_2Ti(C\equiv CPh)_2\}Co(CO)$, III, is confirmed by analytical and spectroscopic data as well as by an X-ray diffraction study.

Im Gegensatz zu der Vielzahl bekannter und gut untersuchter zweizähliger Chelat-Liganden [1], ist über die Verwendung von zweizähligen metallorganischen Chelanden in Form des Bis(alkinyl)-Titanocen-Komplexes $RC\equiv C-L_2Ti-C\equiv CR$ ($L = \eta^5-C_5H_4SiMe_3$; R = einbindiger org. Rest) wenig bekannt [2]. Wir berichten hier über die Umsetzung von Bis(η^5 -trimethylsilyl-cyclopentadienyl)bis(phenylethynyl)-Titan mit Dicobaltoctacarbonyl unter Bildung der zweikernigen Komplex-Verbindung $\{(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CPh)_2\}Co(CO)$.

Ergebnisse und Diskussion

$(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CPh)_2$, I, reagiert in n-Pentan/Toluol (1/1) bei 25 °C mit 0.5 Teilen $Co_2(CO)_8$, II, unter heftiger CO-Entwicklung zu Verbindung III, in der der $Co(CO)$ -Baustein koordinativ an beide Phenylethynyl-Gruppierungen gebunden ist. Der Radikalkomplex III läßt sich nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel in 86% Ausbeute in Form luftstabiler, dunkelbrauner Nadeln isolieren.



Die Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Daten belegen die Zusammensetzung von III eindeutig (Exp. Teil). Den ersten Hinweis auf die kooperative Bindungsfähigkeit der beiden Phenylethynyl-Liganden in I liefert das IR-Spektrum: I zeigt seine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2066 cm^{-1} [3]; in III ist diese $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung nach 1860 cm^{-1} (Exp. Teil) langwellig verschoben und deutet auf eine Abnahme der Bindungsordnung der CC -Dreifachbindung hin. Die Annahme, daß die drei Liganden (zwei $\text{C}\equiv\text{C}$ und CO) um das Cobaltatom jeweils zwei Elektronen

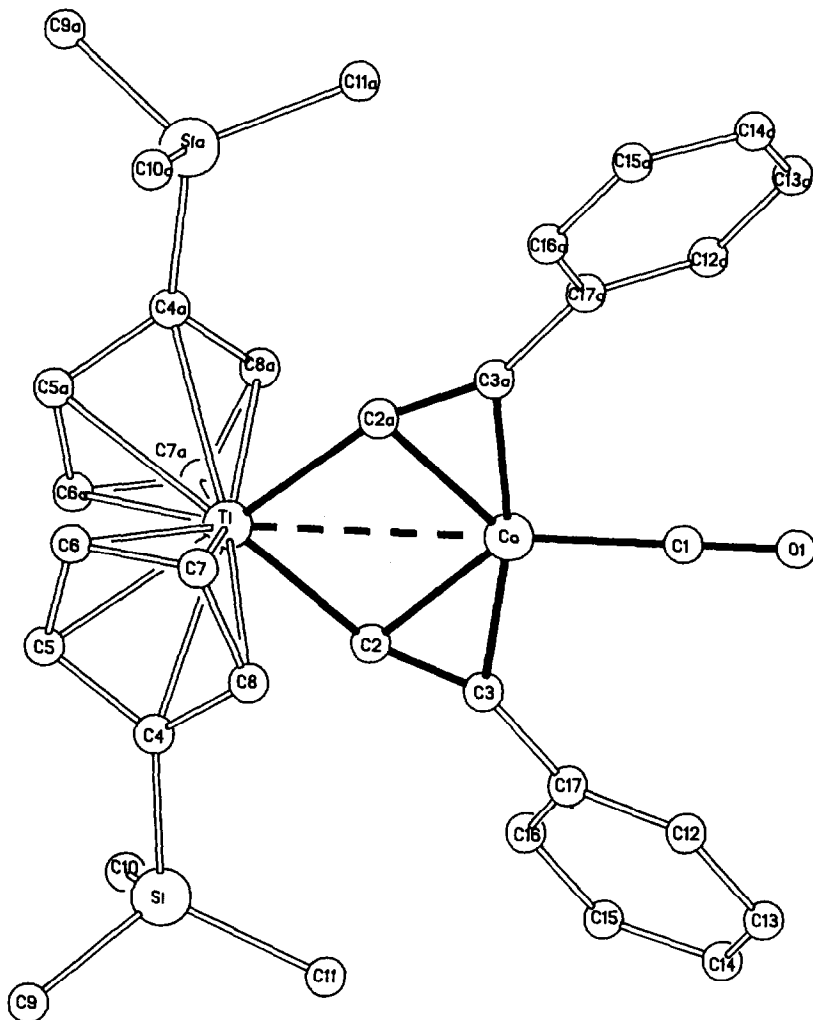


Fig. 1. Molekülstruktur von III im Kristall [5]. III besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie; Symmetrieerzeugte Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) (In Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle): Ti-Co 281.9(1), Ti-C(2) 207.0(1), Co-C(2) 198.1(3), Co-C(3) 200.0(3), Co-C(1) 175.3(5), C(2)-C(3) 126.0(4); Ti-Co-C(1) 180.0(1), C(2)-Ti-C(2a) 89.2(1), Ti-C(2)-C(3) 160.4(2), C(2)-C(3)-C(17) 152.1(3), Ti-C(2)-Co 88.2(2), C(2)-Co-C(3) 36.9(1), C(2)-Co-C(2a) 94.4(2), C(3)-Co-C(3a) 168.2(2).

zum Elektronenhaushalt beitragen und das Cobaltatom selbst neun Elektronen liefert, weist das "(C≡C)₂Co(CO)"-Fragment als fünfzehn Elektronen-Komplexfragment aus. Das für III experimentell bestimmte magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 4.2$ B.M. entspricht dabei drei ungepaarten Elektronen [4] und bestätigt das Vorliegen von III als paramagnetischen Komplex (s.o. und Fig. 1). Das Felddesorptions-Massenspektrum (Exp. Teil) zeigt für III das erwartete Signal mit m/z 611. Den endgültigen Beweis für die Identität von III liefert die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1 [5*]).

III kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C_{2/c}$ und besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie; die durch die C_2 -Achse (Ti, Co, C(1), O(1)) erzeugten Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet. Aus Fig. 1 wird ersichtlich, daß der Co(CO)-Baustein an beide Phenylethynyl-Einheiten jeweils η^2 -koordiniert ist. Die Co-C(2)- (198.1 pm), Co-C(3)- (200.0 pm) und Ti-C(2)- (207.1 pm) Abstände entsprechen dabei üblichen Co-C- bzw. Ti-C-Bindungslängen [6]. Die Atome Ti, C(1), C(2), C(3), C(17), Co, O(1) und damit auch die symmetriee erzeugten Atome C(2a), C(3a) und C(17a) liegen in einer Ebene (die Abweichung von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene beträgt im Mittel 0.75 pm). Die, aus den IR-Spektren abgeleiteten, im Vergleich zu I längeren CC-Dreifachbindungen in III, werden durch die röntgenographisch ermittelten C≡C-Abstände von 126.0 pm (Fig. 1) bestätigt; für Acetylene bzw. für σ -gebundene Alkynylgruppen in metallorganischen Komplex-Verbindungen werden dagegen Bindungslängen zwischen 117 und 121 pm gefunden [6,7]. Beachtenswert ist der Titan-Cobalt-Abstand: Mit 281.9 pm läßt er eine geringe Metall-Metall-Wechselwirkung vermuten; die Frage nach der Art der Wechselwirkung zwischen den Titan- und Cobalt-Atomen bleibt dabei offen [8].

Durch die Belegung der Alkynyl-Gruppierungen in I mit Co(CO) wird der Winkel zwischen den σ -gebundenen Phenylethynyl-Einheiten, C(2)-Ti-C(2a), reduziert und ist mit 98.2° kleiner als z.B. in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (102.8°) [8]. Dies führt zu einer Deformation der im unkomplexierten Zustand nahezu linearen Struktur der TiC≡CPh-Einheit in III (Fig. 1).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Zu 500 mg (0.95 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$, I [3], gelöst in 150 ml Petrolether/Toluol (1/1), wird bei 25°C tropfenweise eine $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Petrolether/Toluol-Lösung (50 ml, n-Pentan/Toluol = 1/1; 340 mg (1.0 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) addiert. Es wird heftige CO-Entwicklung und Farbwechsel von orange nach braun beobachtet. Man läßt 3.5 h rühren, entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und nimmt den Rückstand in Petrolether auf. Filtration durch Kieselgel (Petrolether, 25°C , 2.5×10 cm) mit Petrolether und Kristallisation aus n-Pentan bei -20°C ergibt 500 mg (86% ber. auf eingesetztes I) III in Form von dunkelbraunen Nadeln.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Gef.: C, 64.53; H, 6.05; $C_{33}H_{36}CoOSi_2Ti$ (611.64) ber.: C, 64.80; H, 5.93%. Schmp.: 156 °C (Zers.). IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(CO)$: 1978 s cm^{-1} ; $\nu(C\equiv C)$: 1860 vw cm^{-1} . MS-FD (m/z): M^+ 611. MS-CI (pos., m/z (rel. Int.)): M^+ 611(3), $M^+ - CO$ 583(8), $M^+ - CO - Co$ 524(49), $(C_5H_4SiMe_3)_2TiC_2Ph^+$ 424(35), $(C_5H_4SiMe_3)_2Ti^+$ 322(100), $C_5H_5SiMe_3^+$ 137(20). Magnetische Waage: $\mu_{eff} = 4.2$ B.M. (entspricht drei ungepaarten Elektronen).

Dank. Herrn Prof. Dr. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn E. Müller sind wir für die Durchführung der Elementaranalyse dankbar.

Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) R.S. Vagg, in G. Wilkinson, R.D. Gillard und J.A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties and Application of Coordination Compounds*, Pergamon, Oxford, Vol. 2, 1987, S. 793; (b) F. Vögtle und E. Weber, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 813; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 753. (c) F. Vögtle, Th. Papkalla, H. Koch und M. Nieger, *Chem. Ber.*, 123 (1989) 1097 und dort zit. Lit.; (d) J.M. Lehn, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 91; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 89.
- 2 (a) K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 2664; (b) M. Ciriano, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone und H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1749.
- 3 H. Lang und D. Seyferth, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 212.
- 4 R.D.W. Kemmitt und D.R. Russell, in *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, Vol. 5, 1982, S. 1.
- 5 Kristallstrukturdaten von III: Einkristalle (Kristalldimension des vermessenen Kristalls: $0.25 \times 0.20 \times 0.20$ mm) wurden durch Abkühlen einer n-Pentan-Lösung von III auf $-20^\circ C$ erhalten. Raumgruppe $C_{2/c}$, monoklin; a 2303.7(5), b 1052.8(2), c 1371.4(2) pm, β 98.85(2)°; V $3143(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 293 K im Bereich $2 \leq 2\theta \leq 54^\circ$ 2575 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen [$\mu(Mo - K_\alpha)$ 8.3 cm^{-1} , Graphitmonochromator, λ 71.069 pm; ω -scan mit $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$ min⁻¹ und $\Delta\omega$ 0.75°]. Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [9]): Direkte Methoden. Die Cyclopentadienyl-, Phenyl- und Trimethylsilyl-Gruppen wurden mit Wasserstoff-Atomen (C-H: 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2575 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.040$ und $R_w = 0.036$ (verfeinerte Parameter: 177). Maximale Restelektronendichte: 0.25 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54983, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 z.B. H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 131 und dort zit. Lit.
- 7 z.B. G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund und C. Krüger, *Organometallics*, 8 (1989) 911 und dort zit. Lit.
- 8 H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai und W. Imhof, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- 9 G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986.