

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1992) 41–45
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22576

Die Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$

Peter Schinnerling und Ulf Thewalt

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,
W-7900 Ulm (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Dezember 1991)

Abstract

Crystals of $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})_4]$ (**1**) were obtained by slow diffusion of pentane into a solution of **1** in THF. An X-ray structure determination shows that the molecule has the shape of a twelve-membered ring with bridging cyano groups between the titanium atoms.

Zusammenfassung

Kristalle von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})_4]$ (**1**) entstehen bei der langsamen Diffusion von Pentan in eine Lösung von **1** in THF. Eine Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass das Molekül die Gestalt eines zwölfgliedrigen Ringes besitzt, mit Cyanobrücken zwischen den Ti-Atomen.

Einführung

Bei den Umsetzungen von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ mit Salzen einiger anorganischer Säuren entstehen in wässriger, O_2 -freier Lösung schwerlösliche Produkte [1,2], deren Strukturchemie weitgehend ungeklärt ist. Für das entsprechende Cyanid (**1**), "virtually insoluble in all of the common organic solvents", schlugen Coutts und Wailes aufgrund magnetischer Messungen und massenspektrometrischer Beobachtungen einen trimeren Bau mit verbrückenden Cyanidliganden vor [1]. Im folgenden berichten wir über die strukturchemische Charakterisierung von **1**.

Ergebnisse und Diskussion

Der violette Niederschlag von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})_4]$, der sich bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ mit NaCN in wässriger Lösung bildet, ist entgegen den allgemeinen Angaben von Coutts und Wailes in THF löslich. Beim langsamen Eindiffundieren

Correspondence to: Dr. U. Thewalt, Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, W-7900 Ulm, Deutschland.

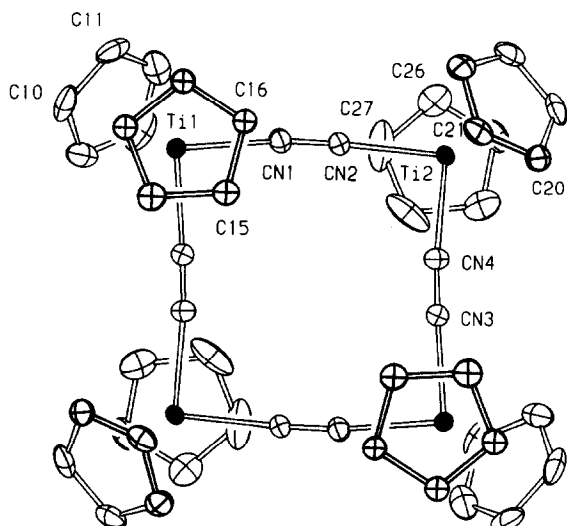


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})_4]$ -Moleküls. Die zweizählige (kristallographische) Symmetrieachse steht senkrecht auf dem Papier. Der C(15) enthaltende Ring ist einer der beiden "teilbesetzten Ringe", durch die der fehlgeordnete Cp-Ring interpretiert wird.

von Pentan in die rotbraune Lösung kristallisiert **1** in Form millimeterlanger, rotbrauner Kristallnadeln aus. Die Kristalle sind im Gegensatz zu pulverförmigem **1** überraschend luftbeständig. Erst nach einigen Stunden zeigt sich ein orangefarbener Überzug von Zersetzungsprodukten.

Figur 1 belegt, dass **1** einen vierkernigen, kovalenten Bau besitzt, wobei die Ti–C–N–Ti-Einheiten nahezu linear sind. Das Molekül besitzt D_2 -Symmetrie. Eine der zweizähligen Achsen, und zwar die senkrecht auf der Zeichenebene in Fig. 1 stehende, ist zugleich eine kristallographische C_2 -Achse. Der 12-gliedrige $[\text{TiCN}]_4$ -Ring ist nicht eben. Denkt man sich eine Bezugsebene, senkrecht zur zweizähligen (kristallographischen) Symmetrieachse durch den Schwerpunkt der Ti_4 -Einheit gelegt, so befinden sich die Ti-Atome alternierend 0.85 \AA über bzw. unter der Bezugsebene. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie bei anderen zyklischen, CN-verbrückten Metallkomplexen, wie beispielsweise $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})(\text{CN})_3]$ [3], war es bei **1** nicht möglich, zwischen den C- und N-Atomen der Cyanobrücken zu unterscheiden. Keines der denkbaren Modelle lieferte bei der Verfeinerung der Atomparameter eine bezüglich des *R*-Index ausgezeichnete Lösung. Für eine statistische Anordnung der Cyanogruppen, teils als Ti–C–N–Ti-, teils als Ti–N–C–Ti-Brücken, in den Molekülen spricht, dass

(i) die vier unabhängigen Ti–CN-Abstände nicht signifikant voneinander verschieden sind und dass

(ii) die Temperaturellipsoide der Brückenatome gerade dann nahezu gleich groß sind, wenn für alle Brückenatome ein und derselbe Streufaktor genommen wird. Wir haben willkürlich den von Stickstoff genommen.

Wie bei [3] werden die Brückenatome mit "CN(1)" bis "CN(4)" bezeichnet, um sie nicht willkürlich als N oder C interpretieren zu müssen.

Tabelle 1

Die wichtigeren Abstände (Å) und Winkel (°) für $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})_4]_4$ (1) ^a

Ti(1)–CN(1)	2.128(4)	CN(1)–Ti(1)–CN(3)'	85.2(2)
Ti(1)–CN(3)'	2.139(4)	CN(2)–Ti(2)–CN(4)	85.4(2)
Ti(2)–CN(2)	2.127(4)	Ti(1)–CN(1)–CN(2)	172.7(4)
Ti(2)–CN(4)	2.134(5)	Ti(1)–CN(3)'–CN(4)'	176.1(4)
CN(1)–CN(2)	1.178(6)	Ti(2)–CN(2)–CN(1)	176.8(4)
CN(3)–CN(4)	1.162(6)	Ti(2)–CN(4)–CN(3)	174.7(4)
Ti(1)–C(10)	2.36(1)	Z(10)–Ti(1)–Z(15)	135.1
Ti(1)–C(11)	2.36(1)	Z(20)–Ti(2)–Z(25)	134.3
Ti(1)–C(12)	2.38(1)		
Ti(1)–C(13)	2.37(1)		
Ti(1)–C(14)	2.37(1)		
Ti(1)–C(15)	2.39(1)		
Ti(1)–C(16)	2.41(1)		
Ti(1)–C(17)	2.40(1)		
Ti(1)–C(18)	2.38(1)		
Ti(1)–C(19)	2.36(1)		
Ti(2)–C(20)	2.38(1)		
Ti(2)–C(21)	2.38(1)		
Ti(2)–C(22)	2.38(1)		
Ti(2)–C(23)	2.39(1)		
Ti(2)–C(24)	2.37(1)		
Ti(2)–C(25)	2.35(1)		
Ti(2)–C(26)	2.37(1)		
Ti(2)–C(27)	2.39(1)		
Ti(2)–C(28)	2.37(1)		
Ti(2)–C(29)	2.35(1)		
Ti(1)–Z(10)	2.06		
Ti(1)–Z(15)	2.06		
Ti(2)–Z(20)	2.06		
Ti(2)–Z(25)	2.06		

^a Z(10), Z(15), Z(20) und Z(25) sind die Zentren der Cp-Ringe mit den Atomen C(10), C(15), C(20) bzw. C(25). Der C(15) enthaltende Cp-Ring ist einer von zwei "halbbesetzten" Ringen, durch dessen Überlagerung der fehlgeordnete Cp-Ring interpretiert wird.

Die gefundenen Atomabstände von 1.162(6) und 1.178(6) Å in den Cyanobrücken sind mit den C–N-Abständen in anderen CN-verbrückten Komplexen gut vergleichbar (beispielsweise 1.16(2) bis 1.18(2) Å in [3]). Der mittlere Ti–CN-Abstand von 2.132 Å in **1** stimmt sowohl mit der Länge von Ti–C- als auch von Ti–N-Bindungen in einer Reihe von $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -Komplexen überein [4]. Auch die CN–Ti–CN- und die Z–Ti–Z-Bindungswinkel fallen in die von anderen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ligand})_2$ -Verbindungen her bekannten Erwartungsbereiche. Zwischen benachbarten Molekülen treten im Kristall keine besonders engen Kontakte auf.

Experimentelles

Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})_4]_4$ (**1**)

Die Umsetzung erfolgte in O_2 -freiem Wasser. Die zum Kristallisieren benutzten Lösungsmittel waren über Na/K getrocknet worden. Die Darstellung des benötigten $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ erfolgte nach [5] durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Aluminiumfolie in THF. Eine Lösung von 0.20 g NaCN (4.1 mmol) in 10 ml Wasser

Tabelle 2

Atomparameter von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CN})_4]$ (1) ^a

Atom	x	y	z	U
Ti(1)	0.17450(3)	0.12582(9)	0.11843(3)	0.033(1)
Ti(2)	0.39442(3)	0.33987(9)	0.11838(3)	0.032(1)
CN(1)	0.2626(2)	0.2162(5)	0.1275(2)	0.051(2)
CN(2)	0.3104(2)	0.2591(5)	0.1261(2)	0.046(2)
CN(3)	0.3472(2)	0.2001(6)	-0.0242(2)	0.052(2)
CN(4)	0.3610(2)	0.2476(5)	0.0263(2)	0.056(2)
C(10)	0.0949(3)	0.2023(10)	0.1555(4)	0.088(3)
C(11)	0.1466(4)	0.2249(9)	0.2028(3)	0.083(3)
C(12)	0.1785(3)	0.3467(10)	0.1891(4)	0.090(3)
C(13)	0.1494(4)	0.4067(8)	0.1328(4)	0.096(3)
C(14)	0.0955(3)	0.3191(12)	0.1104(3)	0.099(3)
C(15)	0.2042(3)	-0.1268(9)	0.0802(3)	0.058(2)
C(16)	0.2381(3)	-0.1191(9)	0.1437(3)	0.049(2)
C(17)	0.1971(3)	-0.1279(9)	0.1779(3)	0.053(2)
C(18)	0.1378(3)	-0.1411(9)	0.1356(3)	0.054(2)
C(19)	0.1423(3)	-0.1404(9)	0.0752(3)	0.072(3)
C(15')	0.1624(3)	-0.1415(10)	0.1604(3)	0.072(3)
C(16')	0.1274(3)	-0.1470(10)	0.0972(3)	0.053(2)
C(17')	0.1674(3)	-0.1344(10)	0.0619(3)	0.054(2)
C(18')	0.2271(3)	-0.1211(10)	0.1033(3)	0.051(2)
C(19')	0.2240(3)	-0.1255(10)	0.1642(3)	0.070(3)
C(20)	0.4703(3)	0.1411(8)	0.1184(3)	0.069(3)
C(21)	0.4277(3)	0.0592(7)	0.1404(3)	0.064(3)
C(22)	0.4300(3)	0.1344(8)	0.1969(3)	0.068(3)
C(23)	0.4728(3)	0.2621(8)	0.2097(3)	0.070(3)
C(24)	0.4975(2)	0.2660(9)	0.1622(3)	0.076(3)
C(25)	0.4401(3)	0.6054(7)	0.1366(3)	0.071(3)
C(26)	0.3995(4)	0.6047(8)	0.1667(4)	0.083(3)
C(27)	0.3441(4)	0.5961(8)	0.1254(6)	0.111(3)
C(28)	0.3490(4)	0.5855(8)	0.0661(4)	0.112(3)
C(29)	0.4117(4)	0.5938(8)	0.0747(3)	0.086(3)

^a Die U-Spalte enthält U_{iso} -Werte für C(15) bis C(19') und U_{eq} -Werte für die übrigen Atome. C(15) bis C(19'): zwei "halbbesetzte", starre Cp-Ringe.

wurde unter Rühren tropfenweise mit 20 ml einer filtrierten Lösung von 0.75 g $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (1.8 mmol) versetzt. Der entstandene, äusserst luftempfindliche, violette Niederschlag wurde unter einer Schutzgasatmosphäre abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.40 g (56%). Gef.: C, 61.4; H, 4.85. $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Ti}_4$ (816.35) ber.: C, 64.7; H, 4.94%.

Herstellung von Kristallen. 0.40 g pulverförmiges 1 wurden in 50 ml THF gelöst. Die Lösung wurde auf ca. 10 ml eingeeengt und vorsichtig mit 50 ml Pentan überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen wuchsen bis zu 1.5 mm lange Kristallnadeln im Grenzbereich der beiden Flüssigkeiten. Ausserdem entstanden einige rote und gelbe Kristalle von Oxidationsprodukten.

Röntgenkristallographie

Die Messungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer mit graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Der Kristall war in einem Glasröhrchen eingeschlossen. Monoklin, Raumgruppe $I2/a$ (Nr. 15); die

Elementarzelle enthält vier tetranukleare Moleküle. Gitterkonstanten: a 23.365(7), b 7.985(1), c 22.904(5) Å, β 108.48(2)°; D_x 1.338 g cm⁻³. Intensitätsdaten: Θ_{\max} 24°; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht; μ 7.3 cm⁻¹. 3523 unabhängige Reflexe; die 2871 Reflexe mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturlösung mittels der Patterson-Methode. Der C(15) enthaltende Cp-Ring ist fehlgeordnet. Er wurde durch zwei starre, "halbbesetzte" gegeneinander um 36° verdrehte Ringe dargestellt. Die Orientierungen der Teilringe wurden verfeinert. Da die (isotropen) Temperaturparameter der Ringatome konvergierten und "vernünftige Werte" annahmen, folgt, dass das gewählte Modell offenbar der Realität entspricht. Bezüglich der Fehlordnung der CN-Gruppen siehe in "Ergebnisse und Diskussion". H-Atome an ihren berechneten Positionen für die nicht-fehlgeordneten Cp-Ringe wurden bei den F_c -Rechnungen berücksichtigt. $R = 0.057$; $R_w(F) = 0.075$; Atomparameter siehe Tabelle 2; benutztes Programmsystem: SHELX-76 [6]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55603, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Untersuchung wurde durch das Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Besondere Aspekte der Komplexchemie" sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Hierfür danken wir.

Literatur

- 1 R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3 (1967) 1.
- 2 R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, Austr. J. Chem., 21 (1968) 1181.
- 3 W.J. Evans und D.K. Drummond, Organometallics, 7 (1988) 798.
- 4 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds, Part 5, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- 5 R.S.P. Coutts, P.C. Wailes und R.L. Martin, J. Organomet. Chem., 47 (1973) 375.
- 6 G.M. Sheldrick, SHELX-76 Programmsystem, Göttingen, unveröffentlicht.