

Reaktion eines Titanocen–Alkin-Komplexes mit Trialkylammoniumtetraphenylborat — eine neue Darstellungsweise und erste Kristallstrukturanalyse von neutralligandhaltigen kationischen Titanocen(III)-Komplexen $\{[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})_2]^+\}[\text{BPh}_4^-]$ ¹

Andreas Ohff, Rhet Kempe, Wolfgang Baumann, Uwe Rosenthal *

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe 'Komplekxkatalyse' an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock, Germany
Eingegangen den 27. Februar 1996

Abstract

The cationic d¹-titanocene complexes $\{[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{L})_2]^+\}[\text{BPh}_4^-]$ with L = THF (1) and pyridine (2) were very simply prepared by the reaction of $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ with trimethylammoniumtetraphenylborate via a 1e⁻-oxidation of the 14e⁻-Cp₂Ti-unit to the paramagnetic titanium(III) complex under evolution of molecular hydrogen and the alkyne. Complex 2 is the first example of such a cationic-only neutral-ligand containing complexes without anionic ligands that has been characterized by an X-ray structure analysis.

Keywords: Alkyne complex; Metallocenes; Group 4; Titanocene; Cationic titanium(III) bonding

1. Einleitung

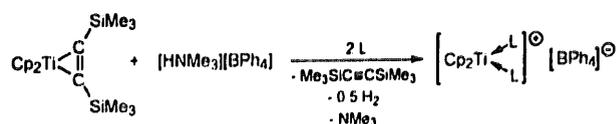
In der Chemie der kationischen Komplexe der Metalle der IV. Nebengruppe hat sich in den letzten Jahren eine erstaunliche Entwicklung vollzogen, die gleichzeitig mit der zunehmenden industriellen Bedeutung der Kunststoffherstellung auf der Basis von katalysierten Olefin-Polymerisierungen einhergeht [1]. Dementsprechend sind für die Untersuchung der Vorgänge an den aktiven Metallzentren in jüngster Zeit Metallocene der IV. Nebengruppe zu den meistuntersuchten Organometallverbindungen geworden. Durch den Einsatz homogener kationischer Alkylkomplexe des Titan(IV) und Zirkon(IV) $\{[\text{Cp}_2\text{MR}^+]\}[\text{BR}_4^-]$ konnten teilweise gleiche Aktivitäten und Selektivitäten in den Polymerisationen erreicht werden, wie mit den herkömmlichen alu-moxan-aktivierten Katalysatorsystemen [2]. Paramagnetische Metallocen(III)-Verbindungen sind dagegen im Vergleich zu den vierwertigen Komplexen wenig untersucht worden, obgleich sie in bestimmten Umsetzungen ebenfalls überraschende Reaktivitäten zeigten [3].

Bei unseren Untersuchungen an Metallocen-Komplexen konnten wir durch Reduktion der

entsprechenden Metallocendichloride in Anwesenheit geeigneter Alkine stabile η²-Alkin-Komplexe darstellen [4]. Diese lassen sich in unterschiedlichsten Reaktionen hervorragend als Metallocen-Äquivalente einsetzen, wobei unter milden Bedingungen durch Dissoziation des Alkinliganden die hochreaktive 14e⁻-Cp₂M-Einheit in situ freigesetzt wird. Die Vielfalt der aufgefundenen Reaktionsmöglichkeiten, z.B. mit Diinen [5a] und Carbonylverbindungen [5b], unterstreicht die Leistungsfähigkeit dieser Metallocensysteme.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung des Titanocen–Alkin-Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ mit dem Trimethylammoniumtetraphenylborat in THF konnte der tiefblaue, kristalline Komplex 1 isoliert werden (Gl. (1)).



1 L = THF
2 L = Pyridin

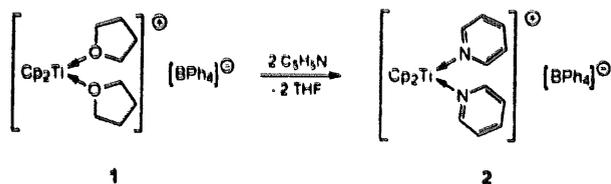
* Corresponding author. Fax: (+49) 381 4669386; e-mail: urosen@chemie1.uni-rostock.de.

¹ In memoriam Hidemasa Takaya († October 4, 1995).

Hierbei findet überraschenderweise keine Protonierung des Alkinliganden statt, sondern das aus dem Alkin-Komplex freigesetzte $14e^-$ - $Cp_2Ti(II)$ -Fragment reagiert in einer formalen Ein-Elektronen-Oxidation [6] mit dem Ammoniumborat unter Wasserstoffentwicklung zum kationischen $13e^-$ - $Cp_2Ti(III)$, das durch zwei THF-Moleküle koordiniert wird. Den Nachweis, daß bei dieser Umsetzung das Alkin nicht hydriert wird, liefern GC-Messungen, wobei nach der Reaktion nur 0.2% $Me_3SiCH=CHSiMe_3$ und 0.5% $Me_3SiCH_2CH_2SiMe_3$ neben dem freigesetzten $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$ gefunden wurden.

Der sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Komplex **1** ist erstaunlich temperaturbeständig und bis zum Schmelzpunkt von 185–186°C ohne Zersetzung stabil. Das d^1 -Titanocen-Kation zeigt den erwarteten Paramagnetismus, so daß in den NMR-Spektren in $[D_8]$ THF nur die verbreiterten Signale des Tetraphenylborat-Anions und des unkoordinierten Lösungsmittels (THF und $[D_8]$ THF) gefunden werden. Demzufolge findet in Lösung ein Austausch zwischen undeuterten und deuterierten THF-Molekülen im Komplex statt. Leider war es nicht möglich, die Kristallstrukturanalyse von **1** zu einer detaillierten Diskussion der Bindungs-abstände und -winkel heranzuziehen, da durch eine teilweise Fehlordnung im Kristall nur der grundlegende Strukturtyp erkennbar ist.

Die Substitution der relativ harten Base THF in **1** gegen Pyridin liefert in einer glatten Reaktion den analogen Titanocen-Komplex **2** (Gl. (2)), der ebenfalls eine hohe thermische Stabilität bis zum Schmelzpunkt von 229–230°C aufweist. Verbindung **2** bildet sich auch in hoher Ausbeute bei der Umsetzung des Titanocen-Alkin-Komplexes mit dem Ammoniumborat in Pyridin als Lösungsmittel (Gl. (1)).



Komplex **2** kristallisiert in sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen dunkelgrünen Prismen, die wegen des paramagnetischen $Ti(III)$ -Kations mittels NMR-Spektroskopie wiederum nur eingeschränkt charakterisiert werden können. Neben den Signalen des Boratanions werden in $[D_5]$ Pyridin-Lösung durch Substitution von undeutertem gegen deuteriertes Pyridin am Titanzentrum lediglich die Signale für unkoordiniertes C_5H_5N und C_5D_5N beobachtet.

Die Aktivität des Titanocen-Rumpfkompleses gegenüber verschiedenen Substraten hängt von der Dissoziationsfähigkeit der Neutralliganden ab, die das

Reaktionszentrum abschirmen. Dazu konnten wir in ersten Versuchen eine erstaunliche Reaktivität, speziell von **1**, in Toluol nachweisen, die die schwache Koordination des harten THF-Liganden am Titanzentrum belegt. In vielversprechenden Umsetzungen mit Lithiumalkylen, Alkinen und Heterocyclen zeigt sich die größere Affinität der d^1 - Cp_2Ti -Einheit gegenüber besseren π -Akzeptoren als THF, wobei Reaktionsabläufe, -produkte und mögliche katalytische Anwendungen derzeit eingehend untersucht werden.

Während analoge Komplexe mit $Ti(IV)$ -Kationen $[Cp_2TiL_2]^{2+}$ eingehend untersucht wurden [7] gibt es nur sehr wenige Hinweise für solche $Ti(III)$ -Verbindungen. Die Bildung einer analogen Verbindung wurde bereits 1969 erwähnt [8] und ist prinzipiell mit Distickstoffligand-Komplexen von Green und Lucas [9] vergleichbar. Die Verbindungen wurden aus entsprechenden dimeren Titan(III)-Komplexen durch Ligandenaustausch erhalten, wobei die postulierten Strukturen jedoch lediglich auf Elementaranalysen und Molgewichtsbestimmungen basierten. Auch ein unveröffentlichter 1,10-Phenanthrolin-Titan(III)-Komplex konnte strukturell nur unzureichend charakterisiert werden [10].

3. Röntgenkristallstrukturanalyse

Den eindeutigen Beweis für die monomere Struktur eines kationischen d^1 -Titanocen-Komplexes mit der Stabilisierung durch zwei Lösungsmittelmoleküle als Neutralliganden liefert jetzt erstmalig die Kristallstrukturanalyse von **2** [11] (Abb. 1). Geeignete Einkristalle wurden aus Pyridin-*n*-Hexan erhalten.

Das Metallzentrum wird verzerrt tetraedrisch von den Cp-Ringen und den Pyridinmolekülen koordiniert (Cp1-Ti-Cp2 133.04, N1-Ti-N2 85.79(10)°). Die Titan-Pyridin-Bindungslängen (Ti-N1 2.285(3), Ti-N2

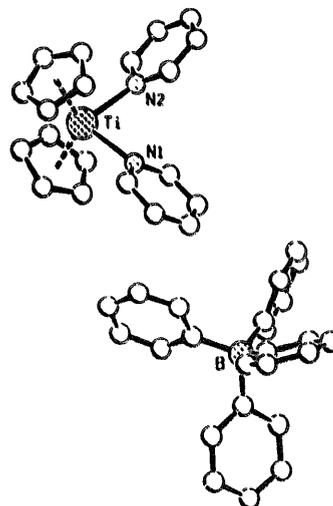


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall.

2.258(3) Å) sind deutlich größer als bei Stickstoffliganden mit zusätzlichen $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen (vgl. 2.070(5), 2.100(4) Å in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^1\text{-NC}_4\text{H}_4)_2]$ [12a]; 2.125(5) Å in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}(\text{Me})\text{N}^t\text{Bu})(\text{CN}^t\text{Bu})]^+$ [12b]) und ebenfalls größer als in vergleichbaren Ti(IV)-Kationen mit N-gebundenen Neutralliganden (vgl. 2.14(1) Å in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{dipy})]^2+$; 2.16(1) Å in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{phen})]^2+$ [12c]). Die relativ großen Ti–N-Bindungsabstände in **2** können als charakteristisch für Liganden mit reinen N–Ti-Donorwechselwirkungen angesehen werden (vgl. 2.293(5) Å in $[\text{Ti}(\text{py})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-BuCMe}_2\text{CH}_2)(\text{OAr})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ [13]). Weiterhin wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **2** verdeutlicht, daß sich keine Ionenpaare mit Wechselwirkungen zwischen dem Boratanion bzw. einem seiner Phenylringe und dem Titanzentrum ausbilden (vgl. Lit. [14]), was insbesondere im Hinblick auf die Reaktivität der Verbindungen von Bedeutung ist.

4. Schlußfolgerungen

Die Verbindungen **1** und **2** repräsentieren einen erstmalig strukturell charakterisierten Typ kationischer Titanocen-Komplexe, bei dem am dreiwertigen Titanzentrum keine σ -gebundenen Liganden (wie z.B. Alkyl-, Aryl- oder Alkoxygruppen) sondern lediglich zwei Lösungsmittelmoleküle als Neutralliganden koordiniert sind. Die Bildung der Verbindungen mit der Dissoziation des Alkinliganden und der überraschenden Ein-Elektronen-Oxidation des $\text{Cp}_2\text{Ti(II)}$ - zum $\text{Cp}_2\text{Ti(III)}$ -Rumpfkomplex verdeutlicht erneut die Vielseitigkeit der eingesetzten Metallocen-Alkin-Komplexe in ihren Reaktionen. Beim Wechsel zum $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ wurde ein völlig anderer Reaktionsverlauf mit einem Alkylammoniumborat gefunden, wobei sich infolge Protonierung lediglich kationische Zirconium(IV)-Komplexe ausbildeten [15]. Der gesamte Reaktionsverlauf zeigt einmal mehr die ausgeprägte Neigung der Metallocen-Komplexe mit dem $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$, Alkinverknüpfungen zu vermeiden und dadurch den Reaktionsweg zu ungewöhnlichen und neuartigen Verbindungen zu eröffnen.

5. Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

1: Zu einer orangefarbenen Lösung von 740 mg (2.13 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ in 20 mL THF werden 810 mg (2.13 mmol) $[\text{HNMe}_3][\text{BPh}_4]$ in 10 mL THF gegeben und 2 h bei 50°C gerührt, wobei sich die Lösung über grün nach blau verfärbt und mit der Zeit der blaue Feststoff **1** kristallisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die überstehende Lösung

dekantiert und das Produkt nach dem Waschen mit kaltem *n*-Hexan im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 965 mg (70.7%) von **1** (Fp = 185–186°C, korrekte Elementaranalyse). $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{BO}_2\text{Ti}$, $M = 641.5 \text{ g mol}^{-1}$; NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, Bruker ARX 400, 30°C) (es werden keine Signale des paramagnetischen Titanocen-Kations beobachtet): δ (^1H) = 6.73 (br, *p*-Ph), 6.87 (br, *m*-Ph), 7.29 (br, *o*-Ph), 1.73 (br, THF), 3.62 (br, THF); δ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 121.8, 125.7, 137.1$ (*p, o, m*-Ph), 165.0 (q, 1J ($^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}$) = 49 Hz, *i*-Ph), 26.3 (THF, ein Signal von Solvensresonanz verdeckt). Elementaranalyse: Gef.; C, 78.73; H, 7.33. $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{BO}_2\text{Ti}$ (641.5). Ber.: C, 78.64; H, 7.23%.

2: (a) 770 mg (2.21 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ in 20 mL eines THF–Pyridin-Gemisches (2:1) werden bei 50°C unter Rühren mit 835 mg (2.21 mmol) $[\text{HNMe}_3][\text{BPh}_4]$ in 10 mL THF versetzt und nach 2 h analog zur Darstellung von **1** aufgearbeitet. Ausbeute: 1.26 g (87%). (b) **2** kann auch durch Austausch des THF-Liganden in **1** nach Zugabe von 2 mL Pyridin in THF erhalten werden. Nach dem Waschen mit kaltem THF und Trocknen im Vakuum erhält man das grüne Produkt **2** in 82%iger Ausbeute (Fp = 229–230°C, korrekte Elementaranalyse). $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{BN}_2\text{Ti}$, $M = 655.5 \text{ g mol}^{-1}$; NMR ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, Bruker ARX 400, 30°C) (es werden keine Signale des paramagnetischen Titanocen-Kations beobachtet): δ (^1H) = 7.13 (br, *p*-Ph), 7.31 (br, *m*-Ph), 8.10 (br, *o*-Ph), 7.18 (br, *m*-Py), 7.54 (br, *p*-Py), 8.71 (br, *o*-Py); δ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 122.5, 126.3, 137.3$ (*p, o, m*-Ph), 165.1 (q, 1J ($^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}$) = 49 Hz, *i*-Ph), 124.1, 136.0, 150.3 (Py). Elementaranalyse: Gef.; C, 80.24; H, 6.35; N, 4.31. $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{BN}_2\text{Ti}$ (655.5). Ber.: C, 80.62; H, 6.15; N, 4.27%.

Dank

Im Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V.; der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur und Bemerkungen

- [1] Übersichten: W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 507; M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1993) 1220; M. Aulbach und F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, 28 (1994) 197; H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1143, und zit. Literatur.
- [2] Neuere Artikel einschließlich zit. Literatur: W. Kaminsky, *Catal. Today*, 20 (1994) 257; M. Bochmann, und S.J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.*, 497 (1995) 55; L. Jia, X. Yang, A. Ishihara und T.J. Marks, *Organometallics*, 14 (1995) 3135; B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich und S. Kotila,

- Angew. Chem.*, 107 (1995) 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1755; R.E.v.H. Spence und W.E. Piers, *Organometallics*, 14 (1995) 4617.
- [3] G.A. Luinstra, L.C. ten Cate, H.J. Heeres, J.W. Pattiasina, A. Meetsma und J.H. Teuben, *Organometallics*, 10 (1991) 3227; G.L. Casty und J.M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 7814; L. Fan, D. Harrison, T.K. Woo und T. Ziegler, *Organometallics*, 14 (1995) 2018.
- [4] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1193; V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 476 (1994) 197; U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V.V. Burlakov und V.B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621 (1995) 77.
- [5] (a) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack und V.V. Burlakov, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1605; (b) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack und V.V. Burlakov, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1850; N. Peulecke, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov und U. Rosenthal, *Organometallics*, 15 (1996) 1340.
- [6] J.W. Hersheyberger, R.J. Klinger und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 61; R.F. Jordan, R.E. LaPointe, C.S. Bajgur, S.F. Eciolano und R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4111.
- [7] K. Berhalter und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 123; U. Thewalt und B. Honold, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 291, und zit. Literatur.
- [8] R.S.P. Coutts, B. Kautzner und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 22 (1969) 1137.
- [9] M.L.H. Green und C.R. Lucas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1000.
- [10] K. Berhalter, *Dissertation*, Universität Ulm, 1988.
- [11] Kristallstrukturanalyse von 2: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo K α -Strahlung, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, 46 (1990) 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL 93: G.M. Sheldrick, noch unveröffentlicht); Strukturdarstellung mit SCHAKAL 92 (E. Keller, Universität Freiburg, 1992). $0.5 \times 0.5 \times 0.3$ mm, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), monoklin, $a = 17.271(3)$, $b = 10.107(2)$, $c = 20.998(3)$ Å, $\beta = 106.14(1)^\circ$, $V = 3521(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.237$ g cm $^{-3}$, $\lambda = 0.71069$ Å, 10235 gemessene Reflexe, 5526 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3485 beobachtet ($I = 2\sigma(I)$), $R = 0.055$, wR^2 (alle Daten) = 0.161, 429 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] (a) R.V. Bynum, W.E. Hunter, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2368; (b) M. Bochmann, L.M. Wilson, M.B. Hursthouse und R.L. Short, *Organometallics*, 6 (1987) 2556; (c) U. Thewalt und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 193.
- [13] S.L. Latesky, A.K. McMullen, I.P. Rothwell und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5981.
- [14] A.D. Horten und J.H.G. Frijns, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1152; T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992) 57.
- [15] G. Erker und R. Zwitter, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 179.