

*Journal of Organometallic Chemistry*, 127 (1977) 169–174  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## NEUBESTIMMUNG DER MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON $\mu$ -OXO-BIS( $\pi$ -CYCLOPENTADIENYLTITANDICHLORID)

U. THEWALT \*

*Sektion für Röntgenbeugung, Universität Ulm, 7900 Ulm, Oberer Eselsberg (B.R.D.)*

und D. SCHOMBURG

*Institut für Anorganische Chemie B, Technische Universität, Braunschweig, 3300  
 Braunschweig, Pockelstrasse 4 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Juli 1976)

### Summary

$\mu$ -Oxobis( $\pi$ -cyclopentadienyldichlorotitanium) crystallizes in the space group  $P2_1/n$  with  $a$  7.566(1),  $b$  9.909(2),  $c$  9.914(2) Å,  $\beta$  91.83(2)° and  $Z = 2$ . The results of an older incomplete structure determination are verified, especially that the Ti—O—Ti group is linear.

### Zusammenfassung

$\mu$ -Oxo-bis( $\pi$ -cyclopentadienylyltitandichlorid) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a$  7.566(1),  $b$  9.909(2),  $c$  9.914(2) Å,  $\beta$  91.83(2)° und  $Z = 2$ . Die Ergebnisse einer unvollständigen, älteren Strukturbestimmung werden bestätigt. Insbesondere wird die Linearität der Ti—O—Ti Gruppe bewiesen.

### Einleitung

Über eine unvollständige Strukturbestimmung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2)_2\text{O}$  wurde vor mehreren Jahren berichtet [1,2]. Ein bemerkenswertes und häufig zitiertes Ergebnis ist die dabei gefundene Linearität der Ti—O—Ti Gruppe. Die Linearität wurde daraus abgeleitet, dass das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt (dies folgt aus der speziellen Lage des Moleküls bezüglich eines kristallographischen Symmetriezentrums) und aus der Annahme, dass das Sauerstoffatom auf dem molekularen Symmetriezentrum liegt. Dieser Schluss ist jedoch nicht zwingend: es könnte durchaus eine Fehlordnung mit einer nichtlinearen Ti—O—Ti-Anordnung vorliegen, wobei die Fehlordnung dadurch bedingt ist, dass Moleküle mit der Ti—O—Ti- und der Ti—O—Ti-Anordnung gleichhäufig um ein kristallogra-

phisches Symmetriezentrum angeordnet sind. Ein Beispiel für die Fehlordnung des hier angesprochenen Typs ist die in  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \mu\text{-(O}_2\text{)} \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_5$  angetroffene Fehlordnung des Kations [3,4]. Hierin überlagern sich die Anordnungen  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  und  $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ , wodurch eine  $\text{Co} \cdots \text{O} \cdots \text{Co}$ -Anordnung vorgetäuscht wird.

Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten im Falle von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2)_2\text{O}$  (visuell von Filmen geschätzte Intensitätsdaten; nur Projektionsdaten benutzt;  $R$ -Index = 0.19) lässt sich eine Unterscheidung zwischen einem geordneten und einem fehlgeordneten Modell nicht treffen. Um eine Entscheidung herbeizuführen, haben wir eine auf genaueren und vollständigen Intensitätsdaten basierende Neubestimmung der Struktur durchgeführt.

### Experimentelles, Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Darstellung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2)_2\text{O}$  erfolgte nach der von Gorsich gefundenen Methode durch vorsichtige Hydrolyse von  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$  in Tetrahydrofuran [5,6]. Der untersuchte Kristall mit den Abmessungen  $0.4 \times 0.2 \times 0.1$  mm war in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Kristalldaten: monoklin,  $P2_1/n$  mit  $a$  7.566(1),  $b$  9.909(2),  $c$  9.914(2) Å,  $\beta$  91.83(2)°,  $Z=2$ ,  $D_x$  1.72 und  $D_m$  1.70 g · cm<sup>-3</sup>. Strahlung für alle Messungen: Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda$  0.71069 Å: Graphit-Monochromator. Intensitätsdaten auf 4-Kreis-Diffraktometer (Stoe) im  $\theta - 2\theta$ -Betrieb vermessen mit  $b$  annähernd parallel  $\phi$ . Übliche Korrekturen, jedoch keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  16.67 cm<sup>-1</sup>). Von den 864 erfassten unabhängigen Reflexen im Bereich  $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  besaßen 689 Reflexe ("beobachtete" Reflexe) Intensitäten  $I_o > 2\sigma(I_o)$ . Berechnungen von  $I_o$  und  $\sigma(I_o)$  aus Untergrund- und Scan-Intensität wie bei [7]. Die hier gewählte Aufstellung der Elementarzelle ( $a b c$ ) mit  $\beta$  nahe an  $90^\circ$  hängt mit der von Allegra et al. [1,2] gewählten Aufstellung ( $a' b' c'$ ) gemäss:

$$(a b c) = (a' b' c')T \text{ mit } T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ zusammen.}$$

Die Punktkoordinaten in der neuen Elementarzelle ergeben sich aus denen der alten Zelle (mit Apostrophen) nach:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = T^{-1} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Die Struktur wurde mittels der Schweratomtechnik bestimmt; von den Resultaten Allegras et al. wurde dabei kein Gebrauch gemacht. Die Verfeinerung basierte auf den beobachteten Reflexen und erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix).  $\Delta F$ -Synthesen, bei denen die  $F_c$ -Werte auf allen nicht-Wasserstoffatomen ausser dem zentralen O-Atom basierten, zeigten, dass

TABELLE 1  
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ti	606(1)	1341(1)	3918(1)	43(1)	29(1)	42(1)	-1(1)	-6(1)	-3(1)
Cl(1)	3564(3)	1242(2)	4035(3)	46(1)	90(2)	90(2)	17(1)	-10(1)	-14(1)
Cl(2)	-36(3)	518(2)	1857(2)	78(1)	89(2)	70(1)	0(1)	-12(1)	-36(1)
O	0	0	0.5	130(7)	51(5)	90(6)	0(5)	53(6)	33(5)
C(1)	-755(22)	3333(12)	3174(11)	126(10)	69(7)	83(7)	53(8)	-19(7)	-1(6)
C(2)	754(17)	3690(8)	3828(19)	100(9)	19(5)	181(15)	1(4)	58(10)	3(6)
C(3)	664(21)	3331(14)	5124(18)	124(10)	68(7)	126(11)	39(7)	-57(9)	-54(8)
C(4)	-957(31)	2742(12)	5274(15)	211(17)	64(7)	90(9)	62(10)	93(11)	13(7)
C(5)	-1809(11)	2751(11)	4053(23)	35(5)	58(6)	222(18)	12(4)	4(8)	-40(9)

<sup>a</sup> Die x, y, z-Werte sind mit 10<sup>4</sup>, die U<sub>ij</sub>-Werte mit 10<sup>3</sup> multipliziert. Die Temperaturfaktoren haben die Form  $T = \exp \{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}kld^*c^*)\}$ .

das dem O-Atom entsprechende Elektronendichtemaximum tatsächlich auf dem kristallographischen Symmetriezentrum im  $[0\ 0\ \frac{1}{2}]$  liegt, welches somit gleichzeitig Molekülzentrum ist. Das O-Atom wurde bei der folgenden Verfeinerung auf dieser Position festgehalten. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Schweratome führte zur Konvergenz ( $\Delta/\sigma < 0.1$  für alle Parameter) bei  $R = 0.048$  ( $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|$ ). Minimalisiert wurde  $w(\Delta F)^2$  mit  $w = (\sigma^2(F_o) + g \cdot F_o^2)^{-1}$ , und (optimiertem)  $g = 0.007$ . Die Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Eine abschliessende  $\Delta F$ -Synthese zeigte keine  $0.4\ e \cdot \text{\AA}^{-3}$  übersteigende Elektronendichtemaxima. Die Maxima liegen an den Stellen, an denen die H-Atome erwartet werden, sind aber entsprechend der Oszillation des C<sub>5</sub>-Ringes (vide infra) stark verschmiert. Benutzte Formfaktoren für neutrale Atome aus [8] und [9]. Benutzte Programme: Programmsystem von G.M. Sheldrick [10], ORTEP [11] und eigene Programme. Eine Liste der F-Werte kann bei einem der Autoren (U.T.) angefordert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Die älteren Ergebnissen von Allegra et al. [1,2] bezüglich der Molekülstruktur von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2)_2\text{O}$  werden durch die vorliegende Untersuchung bestätigt. Form, Grösse und Orientierung der Temperaturellipsoide der einzelnen Atome sowie die abschliessende Differenzfouriersynthese mit Restelektronendichten unter  $0.4\ e \cdot \text{\AA}^{-3}$  beweisen, dass keine Fehlordnung im Kristall vorliegt und dass insbesondere die Ti—O—Ti-Gruppe, mit O in einem kristallographischen Symmetriezentrum, linear ist. Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In der Tabelle sind die weniger genauen, älteren Werte, soweit angegeben, zum Vergleich mit aufgenommen.

Eine lineare Ti—O—Ti-Brücke (Ti—O = 1.798 Å) wurde kürzlich auch in  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 = \text{benzyl}$ ) gefunden, wobei ebenfalls das O-Atom auf einem kristallographischen Symmetriezentrum sitzt [12]. Über Vergleiche mit Ti—O-Abständen in Verbindungen von anderem als diesem hier vorliegenden Typ siehe Diskussion in [12]. Die bisher vorliegenden Untersuchungen lassen noch nicht erkennen, ob eine lineare Ti—O—Ti-Anordnung in binuklearen Komplexen mit tetraedrisch koordinierten Titan(IV)-Zentren als Regel oder Ausnahme

TABELLE 2  
ABSTÄNDE UND WINKEL<sup>a</sup>

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ti-Cl(1)	2.239(2) (2.27)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	102.6(1) (103.5)
Ti-Cl(2)	2.239(2) (2.28)	Cl(1)-Ti-O	102.3(1) (104.6)
Ti-O	1.777(1) (1.74)	Cl(2)-Ti-O	103.1(1) (102.4)
Ti-Z	2.010 (2.04)		
Ti-C(1)	2.336(9)	Z-Ti-Cl(1)	114.9 (112.9)
Ti-C(2)	2.333(8)	Z-Ti-Cl(2)	115.0 (113.8)
Ti-C(3)	2.306(10)	Z-Ti-O	117.0 (118.5)
Ti-C(4)	2.288(9)	Ti-O-Ti	180 (180)
Ti-C(5)	2.307(8)	C(5)-C(1)-C(2)	108.4(11)
C(1)-C(2)	1.342(18)	C(1)-C(2)-C(3)	109.0(10)
C(2)-C(3)	1.337(20)	C(2)-C(3)-C(4)	106.9(11)
C(3)-C(4)	1.371(21)	C(3)-C(4)-C(5)	107.6(10)
C(4)-C(5)	1.352(20)	C(4)-C(5)-C(1)	108.1(10)
C(5)-C(1)	1.331(19)		

<sup>a</sup> Z = Zentrum des Cyclopentadienyl-Ringes; ältere Werte [2] in Klammern.

zu gelten hat. Die Ti-Cl- und die Ti-C-Abstände (Mittelwerte 2.239 bzw. 2.314 Å) sowie der Abstand zwischen dem Ti-Atom und dem Zentrum des C<sub>5</sub>-Ringes (2.01 Å) sind alle deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-TiCl<sub>2</sub> (die Mittelwerte für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> sind [13]: Ti-Cl: 2.364, Ti-C: 2.370, Ti-Ringmitte: 2.06 Å). Die Bindungswinkel Ligand-Ti-Ligand liegen in der vorliegenden Verbindung

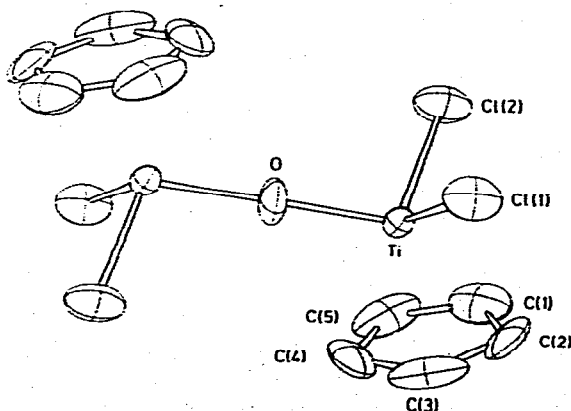


Fig. 1. Ein (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-Molekül. Die thermischen Ellipsoide sind entsprechend 30 prozentiger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

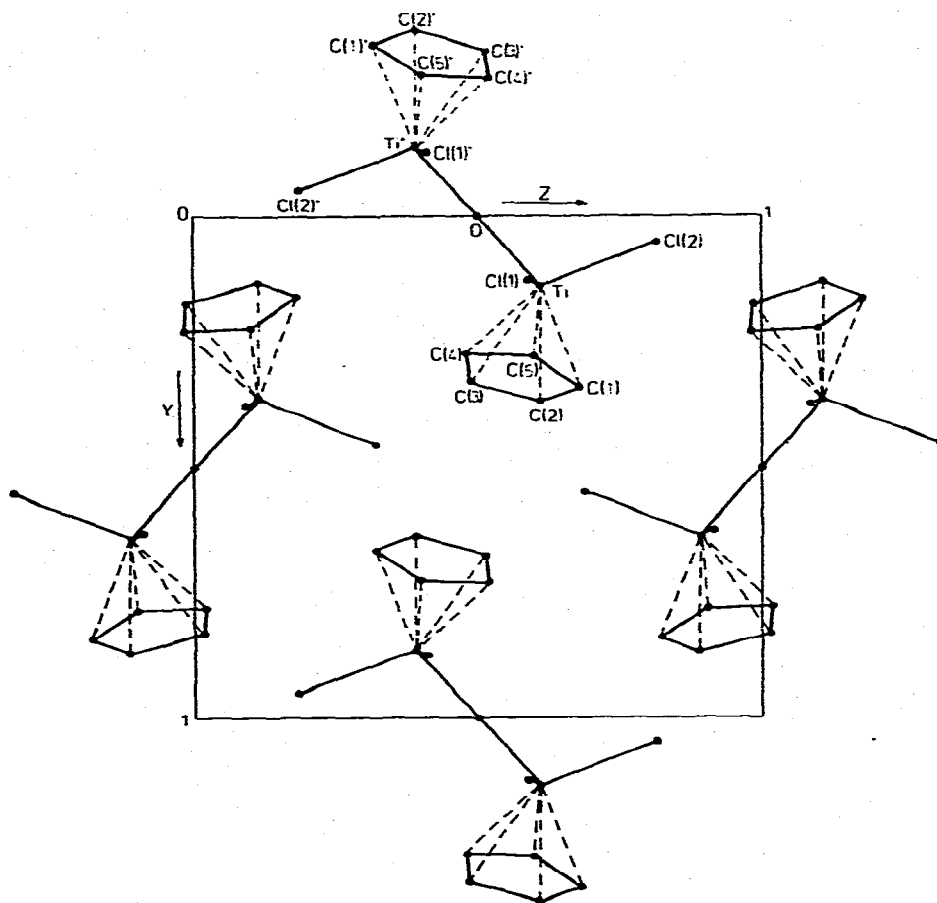


Fig. 2. Projektion der Struktur entlang der  $x$ -Achse.

zwischen  $102.3$  und  $117.0^\circ$ . In  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  variieren sie stärker, nämlich zwischen  $94.4$  ( $\text{Cl-Ti-Cl}$ ) und  $131.0^\circ$  ( $\text{Z-Ti-Z}$ ;  $\text{Z} = \text{Mitte des C}_5\text{-Ringes}$ ). Die genannten Unterschiede in den Abständen und Winkeln führen wir auf den unterschiedlich grossen Raumbedarf von Sauerstoff einerseits und  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  andererseits als viertem Liganden in den beiden Verbindungen zurück. Aus der relativen Orientierung der langen Achsen der Temperaturellipsoide der C-Atome in Fig. 1 ergibt sich, dass der  $\text{C}_5$ -Ring, wie es auch bei vielen anderen  $\pi$ -Cyclopentadienylverbindungen beobachtet wird, eine ausgeprägte Oszillationsbewegung um seine fünfzählige Symmetrieachse ausführt. Der Ring ist innerhalb der Fehlergrenzen eben. Die Ebenengleichung, bezogen auf das monokline Achsensystem, lautet  $-3.0408x + 8.8347y + 2.1952z = 3.8716$  ( $\text{\AA}$ ). Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Fig. 2 gezeigt.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchung.

**Literatur**

- 1 P. Corradini und G. Allegra, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5510.
- 2 G. Allegra und P. Ganis, *Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, **33** (1962) 438.
- 3 N.-G. Vannerberg und C. Brosset, *Acta Cryst.*, **16** (1963) 247.
- 4 W.P. Schaefer und R.E. Marsh, *Acta Cryst.*, **21** (1966) 735.
- 5 R.D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 4211.
- 6 R.D. Gorsich, Ethyl Corporation, U.S. Patent 3 072 691 (1959/63).
- 7 U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **374** (1970) 259.
- 8 D.T. Cromer und J.T. Waber, *Acta Cryst.*, **18** (1965) 104.
- 9 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1891.
- 10 G.M. Sheldrick, Cambridge, unveröffentlicht.
- 11 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- 12 H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 684.
- 13 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Canad. J. Chem.*, **53** (1975) 1622.