

Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) 41–46
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STRUKTURCHEMIE TITAN-ORGANISCHER VERBINDUNGEN: DIE STRUKTUR VON $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$

HEINZ-PETER KLEIN und ULF THEWALT *

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, D-7900 Ulm-Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 28 Dezember 1981)

Summary

The seven-coordinate $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ molecule has an approximate pentagonal-bipyramidal geometry with bidentate NO_3 groups. The C_5H_5 group occupies one axial position. The Ti—Z distance (Z = center of C_5 ring) of 2.037 Å has the usual value. The Ti—O bonds (2.068 to 2.181 Å; average 2.134 Å) on the other hand are relatively long.

Zusammenfassung

Die Struktur von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ mit der Koordinationszahl 7 am Ti-Atom entspricht annähernd derjenigen einer pentagonalen Bipyramide. Die NO_3 -Gruppen liegen als zweizählige Liganden vor. Die C_5H_5 -Gruppe besetzt eine axiale Position. Der Ti—Z-Abstand (Z = C_5 -Ringzentrum) fällt mit 2.037 Å in den üblichen Bereich von Ti—Z-Abständen. Die Ti—O-Abstände andererseits sind relativ lang (2.068 bis 2.181 Å; Mittelwert 2.134 Å).

Einleitung

Gegenüber Ti^{IV} als Zentralion kann die NO_3^- -Gruppe sowohl als einzähliger als auch als zweizähliger Ligand fungieren. Beispiele entsprechender Verbindungen sind $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ [1] bzw. $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ [2]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Molekülgeometrie von Ti^{IV} -Komplexen mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppen interessierte uns die Frage, wie sich die insgesamt vier relativ voluminösen Liganden in dem kürzlich von Döppert und Sanchez dargestellten π -Cyclopentadienyltris(nitrato)titan(IV), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ [3] um das Ti-Zentrum anordnen. Sollte sich ergeben, dass die drei NO_3 -Liganden als zweizählige Liganden vorliegen, so wäre die Verbindung eine der wenigen titanorganischen Verbindungen, bei denen die 18-Elektronenregel erfüllt ist.

Röntgenmessungen, Kristalldaten und Bestimmung der Struktur

Die länglich prismatisch ausgebildeten Kristalle (Längsachse = a -Achse) von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ sind gegenüber Luft so beständig, dass die Röntgenmessungen ohne besondere Schutzmassnahmen für die Kristalle durchgeführt werden konnten. Die untersuchten Kristalle stammen von Herrn Dr. K. Döppert (Instituto Venezolano de Investigaciones científicas, Caracas).

Die Röntgenmessungen erfolgten bei 20° C auf einem Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Kristalldaten: monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$; Gitterkonstanten: a 7.026(3), b 20.971(6), c 7.243(2) \AA ; β 101.61(3); berechnete Dichte 1.900 g cm^{-3} ; gemessene Dichte (Schwebemethode, 20° C, in $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$): 1.90 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur (μ 7.9 cm^{-1}); 1849 unabhängige F_o -Werte. Die Rechnungen basieren auf den 1721 Werten mit $F_o \geq 1.5\sigma(F_o)$.

Strukturbestimmung mittels der Schweratommethode. Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Alle H-Atome in ΔF -Synthesen lokalisiert. Bei den F_c -Berechnungen in den abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome (U 0.08 \AA^2) berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Abschliessender R -Index: 0.052; verwendete Gewichtsfunktion $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0004F_o^2]^{-1}$. Komplexe Formfaktorwerte und benutzte Rechenprogramme wie bei [1]. Atomparameter s. Tabelle 1. Die in der U -Spalte angegebenen äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind aus den bei den Verfeinerungen benutzten anisotropen Temperaturfaktoren mittels $U = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ berechnet. H-Atome sind nicht aufgeführt, da sie an den erwarteten Stellen liegen.

TABELLE 1

ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME

Atom	x	y	z	U
Ti	0.3215(1)	0.3732(1)	0.5852(1)	0.034(1)
O(1)	0.5035(4)	0.3130(1)	0.4636(4)	0.052(3)
O(2)	0.5129(4)	0.4122(1)	0.4128(4)	0.056(3)
O(3)	0.6959(4)	0.3489(2)	0.2836(4)	0.091(5)
N(1)	0.5790(5)	0.3575(2)	0.3795(5)	0.059(4)
O(4)	0.1504(4)	0.3722(1)	0.3025(4)	0.046(3)
O(5)	0.1795(4)	0.4555(1)	0.4766(4)	0.055(3)
O(6)	0.0114(5)	0.4603(2)	0.1864(4)	0.080(4)
N(2)	0.1069(5)	0.4307(2)	0.3136(5)	0.053(3)
O(7)	0.2131(4)	0.2789(1)	0.5870(4)	0.052(3)
O(8)	0.0269(4)	0.3556(1)	0.6266(4)	0.052(3)
O(9)	0.0834(5)	0.2579(2)	0.6188(6)	0.096(4)
N(3)	0.0430(5)	0.2950(2)	0.6109(5)	0.059(4)
C(1)	0.5483(8)	0.3465(3)	0.8606(7)	0.073(5)
C(2)	0.3765(9)	0.3551(2)	0.9107(6)	0.070(5)
C(3)	0.3229(7)	0.4183(2)	0.8805(6)	0.064(5)
C(4)	0.4675(9)	0.4477(2)	0.8088(6)	0.074(6)
C(5)	0.6094(7)	0.4021(3)	0.7983(6)	0.078(6)

Ergebnisse und Diskussion

Ein einzelnes $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ -Molekül ist in Fig. 1 dargestellt. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Das Titanatom besitzt die Koordinationszahl sieben mit einer pentagonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden. Alle drei Nitratgruppen liegen als Chelatliganden vor. Die Verbindung erfüllt somit die 18-Elektronenregel. Die symmetrisch gebundene C_5H_5 -Gruppe besetzt eine axiale Position des Koordinationspolyeders. An der anderen axialen Position befindet sich ein Nitratsauerstoffatom. Wie ein Blick auf Fig. 2 zeigt, weist das Molekül, wenn man den C_5 -Ring ausser acht lässt, Spiegelsymmetrie auf. Das C_5 -Ringzentrum und die Atome Ti, O(4) und O(5) liegen alle um weniger als 0.003 Å ausserhalb der gemeinsamen besten Ebene (Ebene II in Tabelle 3; im folgenden auch als "Quasispiegelebene" bezeichnet). Der C_5 -Ring nimmt bezüglich der fünf äquatorialen O-Atome eine eher gestaffelte als verdeckte Konformation ein.

Eine gleichartige Ligandendisposition wie hier wird in dem Dithiocarbamato-Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ angetroffen [4]. Auch dort liegen die den oben genannten Atomen entsprechenden Atome und das C_5 -Ringzentrum um weniger als 0.003 Å ausserhalb der "Quasispiegelebene". Zusätzlich ist dort auch der C_5 -Ring symmetrisch zur "Quasispiegelebene" angeordnet. Die fünf äquatorialen O-Atome in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ weichen um maximal 0.092 Å von der gemeinsamen besten Ebene ab (Ebene I in Tabelle 3). Die entsprechende Maximalabweichung in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ beträgt 0.086 Å. Die Ebenen I und II stehen in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ und auch in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ praktisch senkrecht aufeinander (89.9° bzw. 89.4°). Der C_5 -Ring ist innerhalb der Fehlergrenzen eben. Die zugehörige beste Ebene (Ebene VI in Tabelle 3) und die Ebene I schliessen einen Winkel von 2.5° ein. Der entsprechende Winkel in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ ist 2.1° . In beiden Verbindungen ist das Ti-Atom aus der Äquatorebene

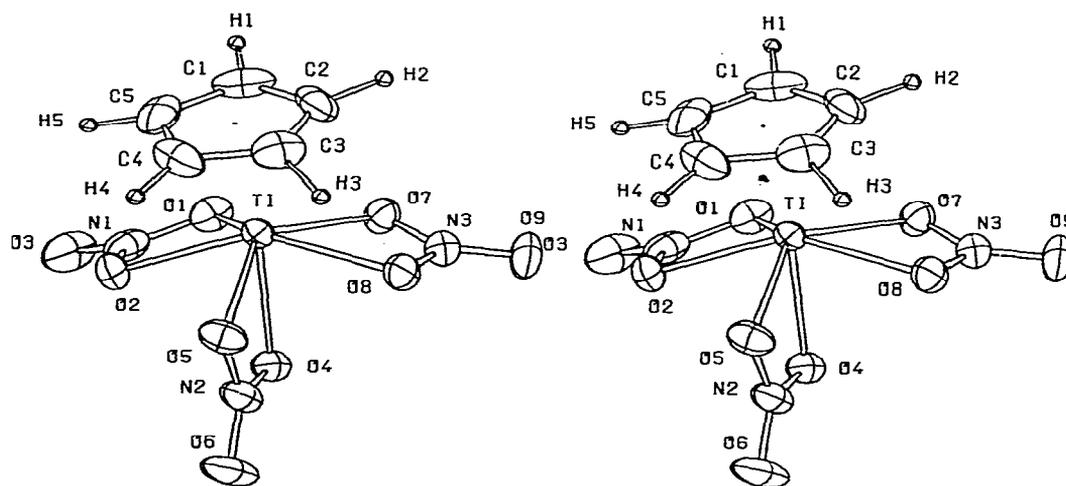


Fig. 1. Stereozeichnung eines $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ -Moleküls. Die Ellipsoide sind entsprechend 30%iger Wahrscheinlichkeit dargestellt.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{NO}_3)_3^a$

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Ti—C(1)	2.356(4)	Ti—O(1)	2.111(2)
Ti—C(2)	2.342(4)	Ti—O(2)	2.171(3)
Ti—C(3)	2.336(4)	Ti—O(4)	2.156(3)
Ti—C(4)	2.334(4)	Ti—O(5)	2.068(2)
Ti—C(5)	2.363(4)	Ti—O(7)	2.119(2)
Ti—Z	2.037	Ti—O(8)	2.181(3)
C(1)—C(2)	1.341(7)	O(1)—N(1)	1.285(4)
C(2)—C(3)	1.382(7)	O(2)—N(1)	1.279(4)
C(3)—C(4)	1.376(7)	O(3)—N(1)	1.192(4)
C(4)—C(5)	1.395(7)	O(4)—N(2)	1.271(4)
C(5)—C(1)	1.351(7)	O(5)—N(2)	1.297(4)
		O(6)—N(2)	1.199(4)
		O(7)—N(3)	1.287(4)
		O(8)—N(3)	1.283(4)
		O(9)—N(3)	1.190(4)

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
Z—Ti—O(1)	107.2	C(1)—C(2)—C(3)	108.5(4)
Z—Ti—O(2)	102.5	C(2)—C(3)—C(4)	106.9(4)
Z—Ti—O(4)	167.8	C(3)—C(4)—C(5)	107.7(4)
Z—Ti—O(5)	106.9	C(4)—C(5)—C(1)	107.1(4)
Z—Ti—O(7)	107.7	C(5)—C(1)—C(2)	109.8(4)
Z—Ti—O(8)	102.1		
		Ti—O(1)—N(1)	96.1(2)
O(1)—Ti—O(2)	59.2(1)	Ti—O(2)—N(1)	93.5(2)
O(4)—Ti—O(5)	60.8(1)	Ti—O(4)—N(2)	91.5(2)
O(7)—Ti—O(8)	59.3(1)	Ti—O(5)—N(2)	94.8(2)
		Ti—O(7)—N(3)	95.8(2)
O(1)—N(1)—O(2)	111.2(3)	Ti—O(8)—N(3)	93.0(2)
O(1)—N(1)—O(3)	124.4(4)		
O(2)—N(1)—O(3)	124.4(4)	O(7)—N(3)—O(8)	111.8(3)
O(4)—N(2)—O(5)	112.9(3)	O(7)—N(3)—O(8)	123.9(4)
O(4)—N(2)—O(6)	123.9(4)	O(8)—N(3)—O(9)	124.3(4)
O(5)—N(2)—O(6)	123.2(4)		

^a Z ist der Schwerpunkt des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ringes.

(Ebene I) in Richtung auf den C_5 -Ring hin verschoben: 0.56 Å im Nitrat- und 0.60 Å im Dithiocarbamat-Komplex.

Die fünf Ti—C-Abstände sind entsprechend einer symmetrisch an Ti gebundenen C_5 -Gruppe gleich lang (2.334 bis 2.363 Å). Der Ti—Z-Abstand (Z = Ringmitte) ist mit 2.037 Å deutlich kürzer als Ti—Z in dem genannten Dithiocarbamat-Komplex (2.103 Å), aber nahezu gleich lang mit Ti—Z in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2)_2\text{O}$ (2.010 Å) [5]. Erwähnt sei, dass die Ti—Z-Abstände in Verbindung mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Einheit ebenfalls in einen Bereich von etwa 2.01 bis 2.12 Å fallen.

Die drei Nitrate-Chelatliganden besitzen innerhalb enger Grenzen den gleichen Bau. Die N—O-Abstände, die zu den metallgebundenen O-Atomen gehören (1.271 bis 1.297 Å; Mittelwert 1.284(9) Å), sind beträchtlich länger als die restlichen N—O-Abstände (1.190 bis 1.199 Å; Mittelwert 1.194 Å). Die genannten Mittelwerte stimmen mit den entsprechenden Mittelwerten (1.185 bzw.

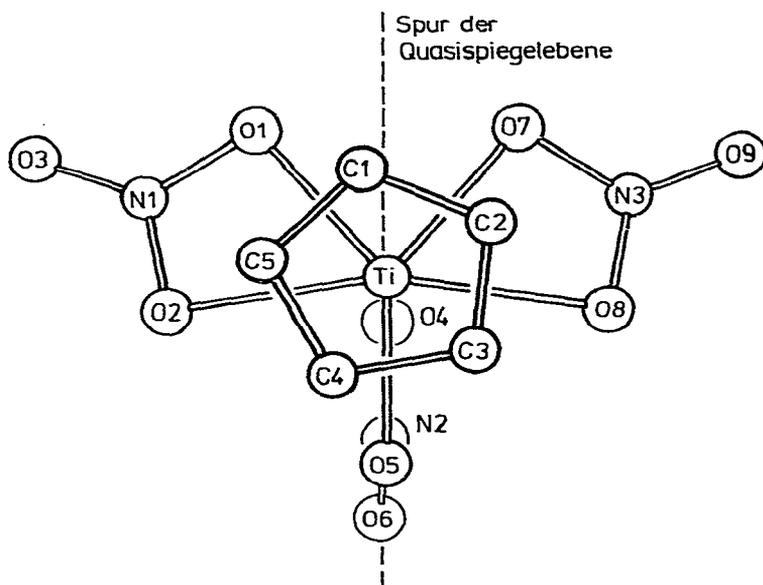


Fig. 2. Projektion eines Moleküls senkrecht auf die C_5 -Ringebene.

1.292 Å) für $Ti(NO_3)_4$, bei dem ebenfalls als Chelatgruppen fungierende NO_3^- -Liganden vorliegen [2], recht gut überein. Bezüglich der Ti—O-Abstände unterscheiden sich die beiden Verbindungen jedoch: während die Ti—O-Abstände bei $Ti(NO_3)_4$ in einem relativ engen Bereich (2.054 bis 2.081 Å) fallen, schwanken

TABELLE 3

BESTE EBENEN UND ABWEICHUNGEN DER ATOME VON IHNEN

Ebenen-Nr.	Definierende Atome ^a	A, B, C, D in der Ebenengleichung $Ax + By + Cz - D = 0$ ^b	Abweichung der Atome von der Ebene in Å			
I	O(1), O(2), O(5), O(7), O(8)	2.21, 4.02, 6.14, 5.24	O(1)	-0.028,	O(2)	0.079,
			O(5)	-0.092,	O(7)	-0.049,
			O(8)	0.090,	Ti	0.558
II	Ti, Z, O(4), O(5)	6.27, 5.79, -3.82 1.94	Ti	-0.001,	Z	0.000,
			O(4)	0.000,	O(5)	0.000,
			O(6)	0.082,	N(2)	0.024
III	N(2), O(4), O(5), O(6)	6.40, 5.33, -3.62, 1.85	N(2)	-0.005,	O(4)	0.002,
			O(5)	0.002,	O(6)	0.002
IV	N(1), O(1), O(2), O(3)	4.14, 2.09, 4.83, 4.98	N(1)	-0.001,	O(1)	0.000,
			O(2)	0.000,	O(3)	0.000
V	N(3), O(7), O(8), O(9)	0.84, -1.49, 6.85, 3.78	N(3)	-0.003,	O(7)	0.001,
			O(8)	0.001,	O(9)	0.001
VI	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)	2.04, 4.76, 6.17, 8.08	Ti	-2.037,	C(1)	-0.001,
			C(2)	-0.001,	C(3)	0.003,
			C(4)	-0.004,	C(5)	0.003

^a Z ist der Schwerpunkt des C_5 -Ringes. ^b x, y, z beziehen sich auf die Basis (a, b, c).

sie bei $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ beträchtlich (2.068 bis 2.181 Å). Die längsten Ti—O-Abstände (Ti—O(2) und Ti—O(8) mit 2.171 bzw. 2.181 Å) gehören zu den beiden in der Äquatorebene liegenden Nitratliganden. Die kürzeste Ti—O-Bindung (Ti—O(5) mit 2.068 Å) liegt ebenfalls in der Äquatorebene. Sie gehört zu der auf der "Quasispiegelebene" liegenden Nitratgruppe. Die zwei restlichen äquatorialen Ti—O(1)- und Ti—O(7)-Bindungen liegen mit 2.111 und 2.119 Å zwischen den genannten Extremen. Die Verteilung der Bindungslängen ist konsistent mit der Quasispiegelsymmetrie der Verbindung. Eine völlig analoge Abstandsverteilung wird für die Ti—S-Bindungen bei $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ beobachtet [4]. Während dort allerdings die axiale Ti—S-Bindung die kürzeste aller sechs auftretenden Ti—S-Bindungen überhaupt ist, ist in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ die axiale Ti—O-Bindung mit 2.156 Å relativ lang. Die, verglichen mit den Ti—O-Abständen in $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, längeren Ti—O-Abstände in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ sind sicherlich eine Konsequenz der erhöhten Beladung des Ti-Zentrums mit Ligand-Atomen, die zu einem erhöhten gegenseitigen Wegdrücken vom Ti-Zentrum führt. Trotz der relativ grossen Ti—O-Abstände kommen sich die zu verschiedenen Nitratgruppen gehörenden O-Atome deutlich näher als es dem Van der Waals-Abstand von ca. 3.0 Å [6] entspricht. (Die vier engsten Kontakte sind: O(1)···O(7) 2.49 Å, O(2)···O(5) 2.64 Å, O(2)···O(4) 2.65 Å und O(4)···O(8) 2.68 Å). Ähnlich enge Kontakte treten bei $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ auf: die vier kürzesten, aus den bei [2] angegebenen Daten berechneten Abstände sind: 2.51, 2.52, 2.67 und 2.69 Å. Unklar ist in diesem Zusammenhang, warum die C_5H_5 -Gruppe in $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ nicht auch deutlich vom Ti-Zentrum weggedrückt ist. Zwischen benachbarten Molekülen treten im übrigen keine bemerkenswert engen Kontakte auf (die kürzesten intermolekularen Kontakte sind O(3)···C(1; x, y, z - 1) 3.03, O(8)···O(3; x - 1, y, z) 3.05 Å).

Dass Nitratgruppen sich gegenüber Ti^{IV} -Zentren auch als einzähnige Liganden verhalten können, belegen die kürzlich durch Röntgenstrukturanalysen charakterisierten Verbindungen ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ti(NO₃)₂ [1] und [($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ti(NO₃)₂]₂O [7]. Das einzähnige Verhalten bei diesen Verbindungen ist offenbar durch den hohen Raumbedarf der jeweils zwei $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppen pro Ti-Atom bedingt.

Dank

Wir danken Herrn Dr. Döppert für die $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ -Kristalle und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) 69.
- 2 C.D. Garner und S.C. Wallwork, *J. Chem. Sec. A*, (1966) 1496.
- 3 K. Döppert und R. Sanchez, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1980) C9.
- 4 W.L. Steffen, H.K. Chun und R.C. Fay, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3498.
- 5 U. Thewalt und D. Schomburg, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 169.
- 6 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 7 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 479 (1981) 113.