

Journal of Organometallic Chemistry, 236 (1982) 189–195
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN DES DREI-KERNIGEN TITANKOMPLEXES $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl-O-Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl-O-TiCl}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{CHCl}_3$

HEINZ-PETER KLEIN, ULF THEWALT *

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

KARL DÖPPERT * und ROBERTO SANCHEZ-DELGADO

Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas (IVIC), Centro de Quimica, Aptdo. 1827, Caracas 1010A (Venezuela)

(Eingegangen den 11. Mai 1982)

Summary

The trinuclear titanium(IV) complex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl-O-Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl-O-TiCl}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ is formed by hydrolysis of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ at pH > 3.5 and can be isolated in the crystalline state from the reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ with Ag_2O and water in chloroform. Its structure is determined by X-ray analysis.

Zusammenfassung

Der Titanium(IV)-Dreikernkomplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl-O-Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl-O-TiCl}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{CHCl}_3$ entsteht durch Hydrolyse von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ bei pH > 3.5 und kann durch Reaktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Ag_2O und Wasser in Chloroform kristallin erhalten werden. Sein Bau wird durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Einleitung

Die Chloridliganden in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ können leicht in wässriger Lösung durch H_2O - und/oder OH^- -Liganden ersetzt werden [1]. Kondensationsreaktionen der entstehenden Spezies führen zur Bildung der schon länger bekannten [2] zweikernigen Komplexe mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti-O-Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ -Einheit. Bei pH-Werten oberhalb von etwa 3.5 erfolgt zudem eine Spaltung von $\text{Ti-C}_5\text{H}_5$ -Bindungen [1]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einen Dreikern-

komplex, bei dessen Bildung sowohl Kondensationsreaktionen als auch die Abtrennung einer C_5H_5 -Einheit von einem Ti-Zentrum erfolgt sind.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Das bei der Hydrolyse von $Cp_2TiCl_2(I)$ ($Cp \pi-C_5H_5$) entstehende Hydroxo-aquo-komplexkation $[Cp_2Ti(OH)(H_2O)]^+$ kondensiert in konzentrierter Lösung bei $pH < 3.5$ unter Bildung des dimeren μ -Oxo-aquo-komplexkations $[Cp_2Ti(H_2O)-O-Ti(H_2O)Cp_2]^{2+}$, das sich als Chlorokomplex $Cp_2TiCl-O-TiClCp_2(II)$ isolieren lässt [1]. Bei $pH > 3.5$ entstehen dagegen Kondensationsprodukte, die mit steigendem pH einen zunehmenden Gehalt an Mono-cyclopentadienylgruppen aufweisen. Dies lässt sich 1H -NMR-spektroskopisch quantitativ verfolgen: Aus den $Cp_2Ti\leftarrow$ -Einheiten entsteht bei Umsetzung mit HCl-Gas in $CDCl_3$ Cp_2TiCl_2 (δ 6.59 ppm), aus den $CpTi\leftarrow$ -Einheiten $CpTiCl_3$ (δ 7.04 ppm).

Versuche, die Struktur dieser Produkte aufzuklären, führten nun zur Isolierung des trinuclearen Komplexes Bis[chloro-bis(cyclopentadienyl)titan(IV)- μ -oxo]chlorocyclopentadienyltitan(IV)/Chloroform, $Cp_2TiCl-O-TiCpCl-O-TiClCp_2 \cdot CHCl_3(III)$. Neutralisiert man wässrige, konzentrierte Lösungen von Cp_2TiCl_2 bei $0^\circ C$ mit $NaHCO_3$ auf pH 4 bis 4.5, so lässt sich mit $CHCl_3$ ein Gemisch aus dem Monomer I, dem Dimer II und dem Trimer III extrahieren. In reiner Form erhält man III, wenn man die Reaktion in Chloroform unter Zusatz stöchiometrischer Mengen Wasser und Ag_2O als Base durchführt. Das IR-Spektrum von III unterscheidet sich vom IR-Spektrum von II lediglich durch Verschiebung der Ti—O—Ti-Absorptionsbande um 25 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen zu ν 685 cm^{-1} . Im 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) beobachtet man zwei Resonanzen bei δ 6.46 ($CpTi\leftarrow$) bzw. δ 6.43 ppm ($Cp_2Ti\leftarrow$) mit den relativen Intensitäten 1/4.

Molekül- und Kristall-struktur

III besitzt, wie Fig. 1 zeigt, einen kovalenten Bau. Das Molekül ist aus einer Monocyclopentadienyl(chloro)-titan(IV)- und zwei Biscyclopentadienyl(chloro)-titan(IV)-Einheiten aufgebaut. Die beiden Biscyclopentadienyl-titan-Einheiten sind dabei über je eine Oxobrücke mit der zentralen Monocyclopentadienyl-titan-Gruppe verknüpft. Die drei Ti-Zentren sind bezüglich ihrer Ligandumgebung annähernd tetraedrisch koordiniert. Die Cyclopentadienylringe der $(\pi-C_5H_5)_2Ti(1)$ -Einheit weisen eine nahezu verdeckte Konformation auf; bei der Ti(3)-Einheit wird eine eher gestaffelte Konformation beobachtet.

Die wichtigeren Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die charakteristischen Strukturparameter der $(\pi-C_5H_5)_2TiXY$ - bzw. $(\pi-C_5H_5)-TiX_2Y$ -Gruppe ($X = OR$, $Y = Cl$) stimmen gut mit den entsprechenden Parametern anderer μ -Oxocyclopentadienyltitan(IV)-Verbindungen überein (s. Tabelle 2). Die Winkel an den Brückensauerstoffatomen, $Ti(1)-O(1)-Ti(2)$ und $Ti(2)-O(2)-Ti(3)$ unterscheiden sich mit $176.1(4)$ bzw. $162.0(4)^\circ$ deutlich voneinander. Wir nehmen an, dass die Winkelverkleinerung an dem Atom O(2) einer Minimalisierung der Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Chloratom Cl(5) des Kristallchloroforms und dem Ringkohlenstoff C(16), sowie zwischen dem Chloroformatom Cl(4) und dem Ringatom C(22) ent-

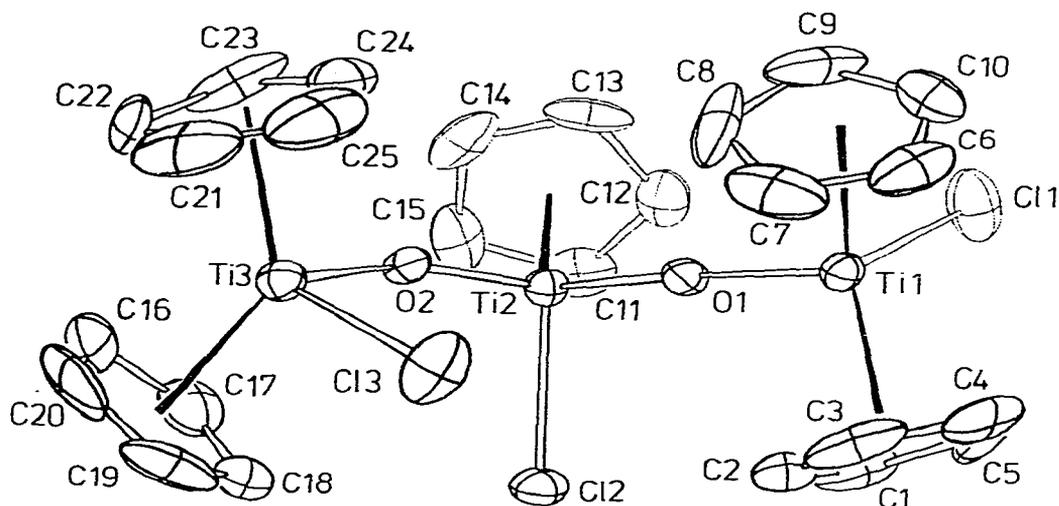


Fig. 1. Ein einzelnes Molekül mit Atomnumerierungsschema.

TABELLE 1

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{O}]_2\text{Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}^a$

| Atome | Abstand (Å) | Atome | Abstand (Å) | Atome | Winkel (°) |
|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------|
| Ti(1)—Cl(1) | 2.400(4) | Ti(1)—Z(1) | 2.069 | Z(1)—Ti(1)—Z(2) | 131.1 |
| Ti(2)—Cl(2) | 2.330(3) | Ti(1)—Z(2) | 2.082 | Z(1)—Ti(1)—Cl(1) | 106.5 |
| Ti(3)—Cl(3) | 2.370(4) | Ti(2)—Z(3) | 2.071 | Z(1)—Ti(1)—O(1) | 104.9 |
| | | Ti(3)—Z(4) | 2.074 | Z(2)—Ti(1)—Cl(1) | 105.4 |
| Ti(1)—O(1) | 1.880(6) | Ti(3)—Z(5) | 2.084 | Z(2)—Ti(1)—O(1) | 107.6 |
| Ti(2)—O(1) | 1.759(6) | | | Cl(1)—Ti(1)—O(1) | 95.8(2) |
| Ti(2)—O(2) | 1.769(7) | Ti(3)—C(16) | 2.364(17) | Z(3)—Ti(2)—Cl(2) | 112.7 |
| Ti(3)—O(2) | 1.869(7) | Ti(3)—C(17) | 2.396(14) | Z(3)—Ti(2)—O(1) | 116.2 |
| | | Ti(3)—C(18) | 2.386(15) | Z(3)—Ti(2)—O(2) | 115.3 |
| Ti(1)—C(1) | 2.395(11) | Ti(3)—C(19) | 2.387(20) | Cl(2)—Ti(2)—O(1) | 101.3(2) |
| Ti(1)—C(2) | 2.349(12) | Ti(3)—C(20) | 2.375(14) | Cl(2)—Ti(2)—O(2) | 102.6(2) |
| Ti(1)—C(3) | 2.365(17) | Ti(3)—C(21) | 2.385(34) | O(1)—Ti(2)—O(2) | 107.0(3) |
| Ti(1)—C(4) | 2.369(15) | Ti(3)—C(22) | 2.377(21) | | |
| Ti(1)—C(5) | 2.353(15) | Ti(3)—C(23) | 2.340(14) | Z(4)—Ti(3)—Z(5) | 130.5 |
| Ti(1)—C(6) | 2.374(13) | Ti(3)—C(24) | 2.377(22) | Z(4)—Ti(3)—Cl(3) | 106.8 |
| Ti(1)—C(7) | 2.336(27) | Ti(3)—C(25) | 2.381(22) | Z(4)—Ti(3)—O(2) | 106.5 |
| Ti(1)—C(8) | 2.353(29) | | | Z(5)—Ti(3)—Cl(3) | 106.3 |
| Ti(1)—C(9) | 2.400(15) | | | Z(5)—Ti(3)—O(2) | 107.2 |
| Ti(1)—C(10) | 2.385(19) | | | Cl(3)—Ti(3)—O(2) | 93.4(2) |
| | | | | | |
| Ti(2)—C(11) | 2.397(14) | | | Ti(1)—O(1)—Ti(2) | 176.1(4) |
| Ti(2)—C(12) | 2.384(12) | | | Ti(2)—O(2)—Ti(3) | 162.0(4) |
| Ti(2)—C(13) | 2.347(14) | | | | |
| Ti(2)—C(14) | 2.382(16) | | | | |
| Ti(2)—C(15) | 2.387(13) | | | | |

^a Z(1), Z(2), Z(3), Z(4) und Z(5) sind die Schwerpunkte der C(1), C(6), C(11), C(16) bzw. C(21) enthaltenden C₅H₅-Ringe.

TABELLE 2
CHARAKTERISTISCHE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IN μ -OXO-TITANKOMPLEXEN MIT π -C₅H₅-LIGANDEN ^a

| Verbindung ^b | Ti-Z | Ti-Z | Ti-μ-O | Ti-μ-O | Ti-μ-O | Ti-Oi | Ti-Oi | Z-Ti-Z | Ti-O-Ti | Literatur |
|---|--|----------------------------|--|----------------------------|----------------------------|--|----------------------------|--------|--------------|-----------|
| | für die TiCp ₂ - Gruppe | für die TiCp- Gruppe | für die TiCp ₂ - Gruppe | für die TiCp- Gruppe | für die TiCp- Gruppe | für die TiCp ₂ - Gruppe | für die TiCp- Gruppe | | | |
| [Cp ₂ Ti(O)] ₂ Ti(O)Cp | 2,07 | 2,07 | 1,87 | 1,76 | 2,37 | 2,33 | 130,5 | 162,0 | diese Arbeit | |
| | bis 2,08 | | 1,88 | 1,77 | 2,40 | | 131,1 | 176,1 | | |
| [Cp ₂ TiCl] ₂ O | 2,08 | — | 1,84 | — | 2,41 | — | 129,6 | 173,8 | [3] | |
| [Cp ₂ Ti(NO ₂)] ₂ O | 2,07 | — | 1,83 | — | — | — | 131,4 | 171,8 | [4] | |
| | 2,08 | | 1,84 | | | | 131,8 | | | |
| {[Cp ₂ Ti(H ₂ O)] ₂ O} ₂ O ₆ | 2,07 | — | 1,83 | — | — | — | 131,3 | 177,0 | [5] | |
| | 2,08 | | | | | | | | | |
| [CpTiCl ₂] ₂ O | — | 2,01 | — | 1,78 | — | 2,24 | — | 180,0 | [6] | |

^a Die Schwerpunkte der C₅-Ringe sind mit Z bezeichnet, ^b Cp = π-C₅H₅.

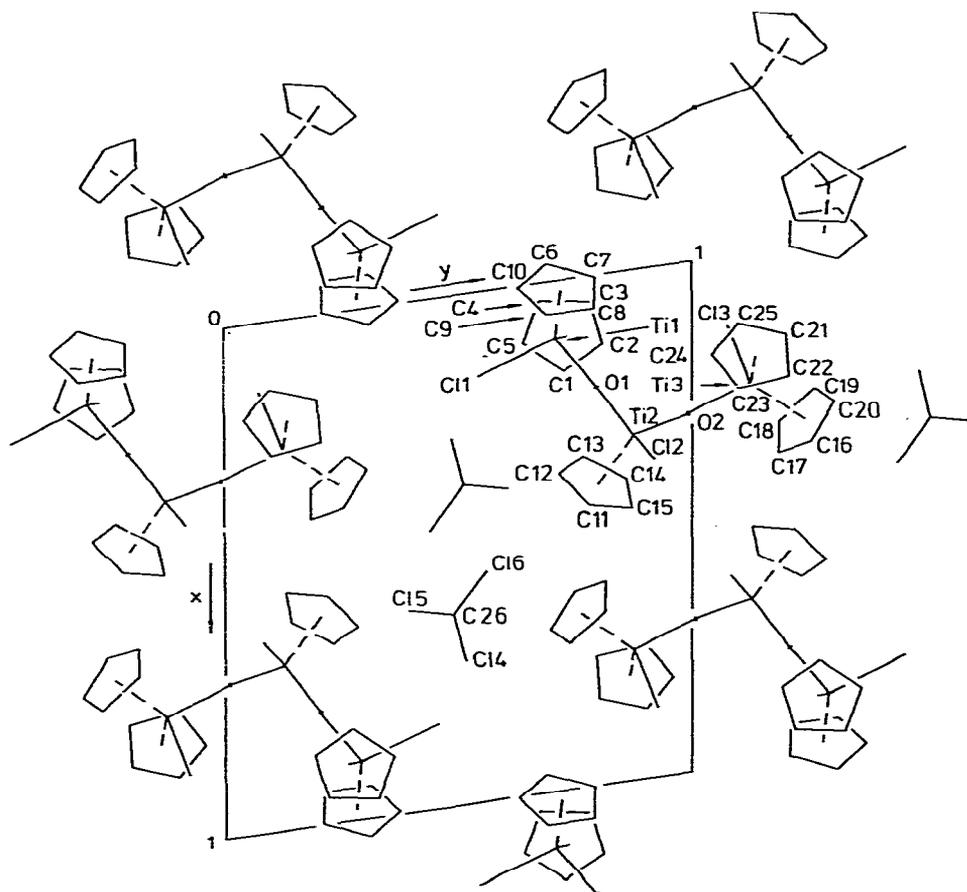


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur; Projektion entlang der z-Achse.

spricht. Konsistent hiermit ist die Beobachtung, dass die kürzesten intermolekularen Kohlenstoff-Chlorabstände zwischen den erwähnten Atompaaren auftreten; so beträgt der Abstand $C(16) \cdots Cl(5; x, 1 + y, z)$ 3.67 Å und der Abstand $C(22) \cdots Cl(4; 1 - x, 2 - y, 1 - z)$ 3.69 Å. Weitere bemerkenswert enge Kontakte treten in der Kristallstruktur nicht auf. Wie ein Blick auf Fig. 2 zeigt, kommt den Chloroformmolekülen offenbar die Funktion zu, die relativ grossen Hohlräume auszufüllen, die bei der Packung der Titankomplexe übrigbleiben.

Experimentelles und Strukturbestimmung

747 mg Cp_2TiCl_2 (3 mMol) in 20 ml ethanolfreiem, trockenem Chloroform werden mit 350 mg (1.5 mMol) Ag_2O unter Zusatz von 10 μ l Wasser gerührt. Die anfangs dunkelrote Mischung hellt sich nach 15–30 Minuten unter Bildung von III und $AgCl$ deutlich auf. Zur filtrierten Lösung wird bis zur beginnenden Trübung Heptan zugegeben, woraus sich III innerhalb weniger Stunden bei $-25^\circ C$ in orangefarbenen Kristallen abscheidet. Ohne weitere Umkristallisation wurde die Substanz bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet und der

Elementaranalyse unterworfen. Die Ergebnisse entsprechen einem Gehalt von 0.5 Mol Kristall- CHCl_3 .

Ausbeute: 335 mg, 50% d. Th. Fp. 174–176° C.

Analyse, Gef. (ber.): $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}-\text{O}-\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}-\text{O}-\text{TiCl}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 0.5 \text{CHCl}_3$: C 45.48(45.90); H 3.83(3.85); Ti 21.5(21.5)%.

Durch das Trocknen im Vakuum ist offenbar ein Teil des Kristallchloroforms entfernt worden. III ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln dagegen sehr gut löslich. Bei Feuchtigkeitzutritt erfolgt in Lösung Hydrolyse, auch in Alkoholen tritt Zersetzung ein. Im festen Zustand ist die Verbindung an der Luft über Monate stabil.

TABELLE 3

ATOMPARAMETER ^a

| Atom | x | y | z | U |
|--------------------|------------|------------|-------------|-----------|
| Ti(1) | 0.1127(1) | 0.7075(1) | 0.1254(2) | 0.038(2) |
| Ti(2) | 0.3220(1) | 0.8726(1) | 0.2177(2) | 0.034(2) |
| Ti(3) | 0.2557(1) | 1.1253(1) | 0.2843(2) | 0.040(2) |
| Cl(1) | 0.1671(2) | 0.5416(2) | 0.1968(5) | 0.084(4) |
| Cl(2) | 0.3756(2) | 0.9189(2) | -0.0597(3) | 0.054(3) |
| Cl(3) | 0.1347(2) | 1.0736(3) | 0.1001(5) | 0.083(4) |
| O(1) | 0.2189(4) | 0.7951(5) | 0.1784(8) | 0.041(6) |
| O(2) | 0.2989(4) | 0.9955(5) | 0.2819(7) | 0.039(7) |
| C(1) | 0.1798(8) | 0.7271(16) | -0.1522(14) | 0.077(18) |
| C(2) | 0.1390(13) | 0.8098(11) | -0.1377(16) | 0.076(18) |
| C(3) | 0.0517(14) | 0.7807(19) | -0.1290(16) | 0.096(23) |
| C(4) | 0.0344(11) | 0.6717(22) | -0.1315(17) | 0.110(26) |
| C(5) | 0.1135(19) | 0.6383(12) | -0.1431(18) | 0.106(24) |
| C(6) | -0.0358(8) | 0.6892(21) | 0.2268(21) | 0.093(24) |
| C(7) | 0.0030(18) | 0.7922(19) | 0.2378(27) | 0.109(26) |
| C(8) | 0.0662(13) | 0.7903(21) | 0.3583(37) | 0.129(31) |
| C(9) | 0.0641(13) | 0.6880(24) | 0.4177(19) | 0.116(28) |
| C(10) | 0.0039(13) | 0.6277(12) | 0.3324(25) | 0.096(21) |
| C(11) | 0.4490(8) | 0.7813(12) | 0.2547(16) | 0.066(15) |
| C(12) | 0.3775(9) | 0.7150(9) | 0.3292(18) | 0.064(14) |
| C(13) | 0.3499(8) | 0.7668(13) | 0.4671(16) | 0.073(16) |
| C(14) | 0.4070(13) | 0.8595(13) | 0.4742(18) | 0.084(19) |
| C(15) | 0.4662(8) | 0.8711(10) | 0.3422(23) | 0.075(17) |
| C(16) | 0.3862(12) | 1.2528(13) | 0.2689(20) | 0.099(21) |
| C(17) | 0.3984(9) | 1.1837(11) | 0.1540(22) | 0.079(17) |
| C(18) | 0.3389(12) | 1.1839(11) | 0.0291(18) | 0.083(18) |
| C(19) | 0.2835(12) | 1.2637(17) | 0.0577(26) | 0.112(24) |
| C(20) | 0.3174(16) | 1.3054(10) | 0.2061(32) | 0.120(30) |
| C(21) | 0.1672(27) | 1.2001(27) | 0.4770(24) | 0.132(36) |
| C(22) | 0.2507(22) | 1.2064(17) | 0.5452(24) | 0.123(29) |
| C(23) | 0.2636(14) | 1.0992(27) | 0.5828(18) | 0.110(28) |
| C(24) | 0.1885(27) | 1.0406(13) | 0.5423(24) | 0.121(35) |
| C(25) | 0.1345(13) | 1.0976(38) | 0.4804(30) | 0.145(45) |
| Kristallchloroform | | | | |
| Cl(4) | 0.7216(3) | 0.5156(3) | 0.3397(7) | 0.121(6) |
| Cl(5) | 0.6048(4) | 0.3925(5) | 0.1224(8) | 0.165(9) |
| Cl(6) | 0.5481(4) | 0.5601(6) | 0.2835(11) | 0.201(12) |
| C(26) | 0.6252(14) | 0.4898(16) | 0.2246(40) | 0.195(45) |

$$^a U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

Zur Synthese wurde kommerziell erhältliches Cp_2TiCl_2 ohne vorherige Reinigung verwendet. Chloroform wurde durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Waschen mit Wasser von Ethanol befreit und nach Trocknung mit CaSO_4 destilliert. Das IR-Spektrum wurde mit einem Gerät Perkin—Elmer 577 in KBr aufgenommen, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem Gerät Bruker WP-60 (60 MHz) in CDCl_3 , TMS als interner Standard.

Die Röntgenmessungen erfolgten an einem Kristall mit den Abmessungen 0.29, 0.16, 0.06 mm bei 20°C auf einem Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å).

Kristalldaten: Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{O}_2\text{Ti}_3$; Kristallsystem triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$; Gitterkonstanten: a 15.184(3), b 12.731(3), c 7.843(1) Å, α 85.04(2), β 90.83(2), γ 98.62(2) $^\circ$; berechnete Dichte: 1.617 g cm^{-3} ; gemessene Dichte (20°C , in $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$): 1.62 g cm^{-3} ; Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$; Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur (μ 12.5 cm^{-1}); 3661 unabhängige F_o -Werte. Die abschliessenden Rechnungen basierten auf den 2982 Werten mit $F_o \geq 2.0$ (F_o).

Strukturbestimmung mittels der direkten Methode (Programm MULTAN 78 [7]). Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturparametern. H-Atome teilweise in den ΔF -Synthesen lokalisiert. Bei den F_c -Berechnungen in den abschliessenden Verfeinerungszyklen (Gewichtsfunktion $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0024 F^2]^{-1}$) wurden die 25 konstruierten Cyclopentadienyl-H-Atome ($d(\text{CH})$ 1.00 Å, U 0.09 Å 2) berücksichtigt, jedoch nicht verfeinert. Abschliessende Werte für R und R_w : 0.086 bzw. 0.091. Benutzte komplexe Formfaktorwerte für Neutralatome aus [8,9]. Benutzte Programme: INITIA zur Datenreduktion, OTTO für Rechnungen zur Molekülgeometrie, beide aus Ulm, und das SHELX-System [10] für Verfeinerungs- und Fourierrechnungen. Atomparameter s. Tabelle 3.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung.

Literatur

- 1 K. Döppert, J. Organometal. Chem., 178 (1979) C3.
- 2 E. Samuel, Bull. Soc. Chim. France, (1966) 3548.
- 3 Y. Le Page, J.D. McCowan, B.K. Hunter und R.D. Heyding, J. Organometal. Chem., 193 (1980) 201.
- 4 U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Anorg. Allg. Chem., 479 (1981) 113.
- 5 U. Thewalt und G. Schleussner, Ang. Chem., 90 (1978) 559; Ang. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 531.
- 6 U. Thewalt und D. Schomburg, J. Organometal. Chem., 127 (1977) 169.
- 7 D.P. Declercq, G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, Acta Cryst. A, 29 (1973) 231.
- 8 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst. A, 24 (1968) 321.
- 9 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 10 G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.