

STRUKTURCHEMIE TITANORGANISCHER VERBINDUNGEN: DIE STRUKTUR VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$

HEINZ-PETER KLEIN und ULF THEWALT

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

(Eingegangen den 14. August 1980)

Summary

The reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ with $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{NO}_3$ in Tetrahydrofuran yields crystals of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ (A). An X-ray analysis of A shows that the nitrate groups are bonded covalently via O to the Ti atom. As in other $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ compounds the ligands are arranged in a nearly tetrahedral way around the Ti center. The O—Ti—O angle of 69.5° is surprisingly small and the Ti—O bond length of 2.15 Å is rather long.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{NO}_3$ in Tetrahydrofuran entstehen Kristalle von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ (A). Eine Röntgenstrukturanalyse von A ergibt, dass die Nitratgruppen via O kovalent mit dem Ti-Zentrum verknüpft sind. Wie in anderen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ -Verbindungen sind die Liganden annähernd tetraedrisch um das Zentralatom angeordnet. Der O—Ti—O-Winkel ist mit 69.5° ungewöhnlich klein und der Ti—O-Bindungsabstand mit 2.15 Å überraschend lang.

Einleitung

Über Verbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{X}_2$, wobei X^- ein einwertiges (oder X_2^{2-} ein zweiwertiges) anorganisches Oxoanion darstellt, ist wenig Zuverlässiges bekannt. Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Information findet sich bei [1]. Näher untersucht sind nur die aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und Silberperchlorat bzw. Silbertrifluormethansulfonat zugänglichen orangefarbenen kristallinen Komplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{ClO}_4)_2$ [2] und $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ [3]. Sind diese Verbindungen salzartig mit dem $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]^{2+}$ -Kation oder sind sie kovalent mit Ti—O-Bindungen gebaut? Während diese Frage für den Perchlorat-

komplex noch offen ist [2], konnte sie für den Trifluormethansulfonatkomplex mittels einer Röntgenstrukturanalyse beantwortet werden: Die Verbindung ist kovalent gebaut [3]. Eine weitere Verbindung, für die die Frage nach dem Bau zu stellen ist, ist $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$. Arora et al. berichteten kürzlich über die Darstellung dieser Verbindung aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und AgNO_3 [4] und schlugen aufgrund des IR-Spektrums einen kovalenten Bau vor. Da es uns auf dem genannten Weg jedoch nicht gelang, die Verbindung in kristalliner Form zu erhalten, haben wir nach einem anderen Darstellungsweg gesucht: Ein solcher besteht in der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{NO}_3$ in Tetrahydrofuran. Um detaillierte Informationen über den Bau von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-Ti}(\text{NO}_3)_2$ zu erhalten, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Darstellung von Bis(π -cyclopentadienyl)dinitratotitan(IV) (A). Die Umsetzungen werden unter einer Schutzgasatmosphäre (Ar) durchgeführt. Eine Lösung von 0.62 g (2.5 mmol) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit einer Lösung von 1.28 g (5.0 mmol) AgCF_3SO_3 in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren versetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen AgCl -Niederschlages werden zu der dunkelroten, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ enthaltenden Lösung 0.76 g (4.6 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{NO}_3$ gegeben. Innerhalb eines Tages bilden sich dann bei 5°C bernsteinfarbene, bis zu 0.5 mm lange durchsichtige Kristalle von A. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels werden die Kristalle mit n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 0.34 g (48%). Analyse: Gef.: C, 39.7; H, 3.4; N, 9.2; Ti, 16.1. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ti}$ ber.: C, 39.8; H, 3.3; N, 9.3; Ti, 15.9%. IR (in Nujol; Perkin—Elmer 735B) 390m(br), 720w, 735m, 760s, 790w, 800w, 835s, 1010s, 1275s, 1515s, 1580m, 3100m cm^{-1} .

Röntgenmessungen. Orientierende Weissenbergaufnahmen zeigten, dass die Kristalle mit wenigen Ausnahmen verzwillingt sind. Erst nach mehreren erfolglosen Versuchen fanden wir einen zu den Messungen geeigneten Einkristall (Abmessungen $0.1 \times 0.15 \times 0.1$ mm). Um einer Zersetzung des Kristalles an der Luft vorzubeugen, überzogen wir ihn mit einer Schicht aus Schutzlack. Die Röntgenmessungen erfolgten dann bei 22°C auf einem Philips PW-1100-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung eines Graphit-Monochromators mit Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Kristalldaten: Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: $Pbcm$ mit $Z = 4$; Gitterkonstanten: a 6.511(2), b 14.333(4), c 12.955(4) Å; berechnete Dichte: 1.660 g cm^{-3} ; gemessene Dichte (22°C , in $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$): 1.65 g cm^{-3} . Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur (μ 6.7 cm^{-1}); 1111 unabhängige F_0 -Werte. Die anschliessenden Rechnungen basierten auf den 592 Werten mit $F_0 \geq 1.5\sigma(F_0)$.

Strukturbestimmung mittels der Schweratommethode. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Mehrzahl der H-Atome in ΔF -Synthesen lokalisiert. H-Atome bei den Rechnungen jedoch nicht berücksichtigt. Abschliessender R -Index: 0.077; Einheitsgewichte. Benutzte komplexe Formfaktorwerte für Neutralatome aus [5,6]. Benutzte Programme: DATARED zur Datenreduktion, OTTO für Rechnungen zur Molekülsymmetrie, beide aus Ulm, ORTEP [7] zur Anfertigung von Fig. 1, SHELX-

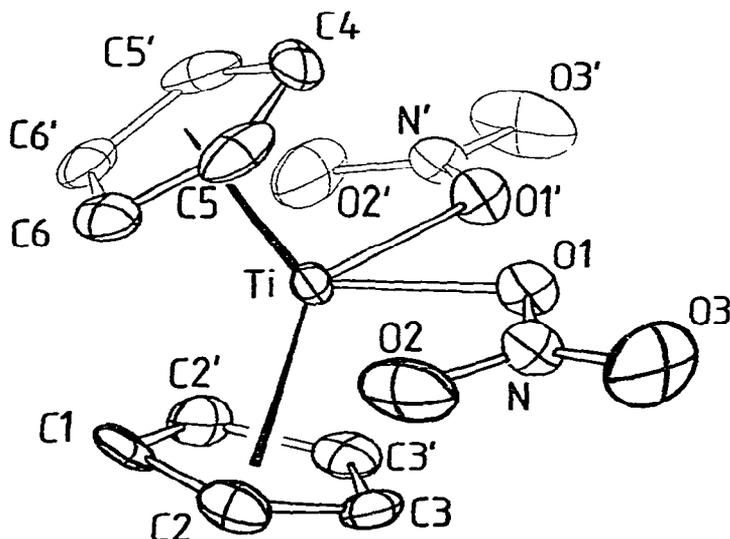


Fig. 1. Ein einzelnes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ -Molekül.

System [8] für Verfeinerungs- und Fourier-Rechnungen. Atomparameter s. Tabelle 1.

Ergebnisse und Diskussion

Molekülstruktur. Ein Blick auf Fig. 1 zeigt, dass $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ kovalent gebaut ist. Das Molekül besitzt die kristallographische Eigensymmetrie m , wobei das Ti-Atom und die beiden Ringzentren auf der Spiegelebene $z = 1/4$ liegen. Die Liganden gruppieren sich annähernd tetraedrisch um das Ti-Zentrum. Die durch Ti, O(1) und O(1') verlaufende Ebene (Ebene 1) fällt nahezu mit der Ebene zusammen, welche den Winkel zwischen den beiden Fünfringebenen halbiert*. Die Atome der Nitratgruppe liegen nur geringfügig ausserhalb der Ebene I. Die Cyclopentadienylringe weisen exakt ein gestaffelte Konformation auf. (Eine exakt verdeckte Konformation wäre mit der speziellen Lage des Moleküls a priori auch verträglich; eine solche ist beispielsweise bei dem $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kation in $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [9] realisiert).

Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie die in Tabelle 3 aufgeführten Abstands- und winkelwerte zeigen, stimmt die $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit in A innerhalb enger Grenzen mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit in anderen röntgenographisch untersuchten Verbindungen mit der $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-Ti}^{\text{IV}}$ -Baugruppe überein. Die aufgeführten Werte zeigen aber auch, dass der

* I, Ebene durch O(1), Ti und O(1'): $0.062x + 14.332y - 5.605 = 0$. Abweichungen: N -0.06 , O(2) -0.04 , O(3) -0.17 Å. II, beste Ebene durch den C(1) enthaltenden Ring: $2.787x + 12.953y - 3.520 = 0$. Abweichungen: C(1) 0.015 , C(2) und C(2') -0.012 , C(3) und C(3') 0.005 Å. III, beste Ebene durch den C(4) enthaltenden Ring: $-2.621x + 13.120y - 6.689 = 0$. Abweichungen: C(4) -0.013 , C(5) und C(5') 0.011 , C(6) und C(6') -0.004 Å. Winkel: I/II 24.8° , I/III 24.3° .

x, y, z in den Ebenengleichungen beziehen sich auf das Koordinatensystem der Elementarzelle.

TABELLE 1
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME^a

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl	0.1834(4)	0.3903(2)	0.2500(0)	0.032(1)	0.088(1)	0.098(2)	0.0(0)	0.0(0)	-0.003(2)
O(1)	0.4542(11)	0.3891(6)	0.1555(5)	0.072(5)	0.091(5)	0.032(4)	-0.002(5)	-0.003(4)	-0.008(5)
O(2)	0.2454(18)	0.3871(8)	0.0335(9)	0.152(10)	0.098(7)	0.159(11)	-0.002(9)	-0.105(9)	-0.005(8)
O(3)	0.5655(19)	0.3769(9)	0.0043(9)	0.196(13)	0.157(11)	0.110(8)	-0.012(9)	0.117(10)	-0.022(10)
N	0.4253(15)	0.3848(8)	0.0604(7)	0.070(6)	0.075(7)	0.041(6)	0.001(6)	0.002(5)	-0.015(7)
C(1)	-0.1220(27)	0.2992(13)	0.2500(0)	0.058(11)	0.069(13)	0.103(18)	0.0(0)	0.0(0)	-0.048(10)
C(2)	-0.0042(22)	0.2717(8)	0.1662(11)	0.089(9)	0.074(9)	0.074(10)	0.014(8)	-0.032(9)	-0.018(8)
C(3)	0.1829(22)	0.2327(7)	0.1969(10)	0.091(8)	0.040(6)	0.091(10)	-0.019(6)	0.023(8)	-0.008(8)
C(4)	0.2291(28)	0.5546(13)	0.2500(0)	0.051(12)	0.038(10)	0.210(31)	0.0(0)	0.0(0)	-0.008(8)
C(5)	0.1117(26)	0.5330(9)	0.3342(11)	0.138(14)	0.047(7)	0.083(12)	-0.022(8)	-0.040(10)	0.032(9)
C(6)	-0.0759(21)	0.4944(8)	0.3040(11)	0.086(9)	0.040(7)	0.105(12)	0.001(6)	0.033(8)	0.013(7)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp \{-2\pi^2 [U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*]\}$.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ ^a

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Ti—C(1)	2.379(14)	Z(1)—Ti—Z(2)	131.3
Ti—C(2)	2.358(12)	Z(1)—Ti—O(1)	110.4
Ti—C(3)	2.360(11)	Z(2)—Ti—O(1)	109.2
Ti—C(4)	2.374(19)	O(1)—Ti—O(1')	69.5
Ti—C(5)	2.364(13)		
Ti—C(6)	2.358(12)	C(2)—C(1)—C(2')	103.1
		C(1)—C(2)—C(3)	111.8(13)
Ti—Z(1)	2.047	C(2)—C(3)—C(3')	106.6
Ti—Z(2)	2.049	C(5)—C(4)—C(5')	105.8
Ti—O(1)	2.146(7)	C(4)—C(5)—C(6)	110.8(14)
		C(5)—C(6)—C(6')	106.3
C(1)—C(2)	1.387(18)	Ti—O(1)—N	116.1(7)
C(2)—C(3)	1.398(17)	O(1)—N—O(2)	115.1(11)
C(3)—C(3')	1.375(25)	O(1)—N—O(3)	120.0(11)
C(4)—C(5)	1.367(18)	O(2)—N—O(3)	124.9(12)
C(5)—C(6)	1.395(17)		
C(6)—C(6')	1.399(27)		
N—O(1)	1.248(10)		
N—O(2)	1.222(11)		
N—O(3)	1.173(11)		

^a Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(1) bzw. C(4) enthaltenden C₅H₅-Ringe

O(1)—Ti—O(1')-Winkel mit 69.5° ungewöhnlich klein und der Ti—O(1)-Abstand mit 2.15 Å ungewöhnlich gross ist. Es ist nicht unmittelbar zu erkennen, ob diese Befunde durch sterische oder elektronische Gegebenheiten bedingt sind. Denkbar ist, dass die erwähnte Orientierung der Nitratgruppen einer besonders geringen sterischen Wechselwirkung ihrer O-Atome mit den H-Atomen der Cyclopentadienylgruppen entspricht und dass die Minimalisierung dieser Wechselwirkung auch der Grund für die gefundene Winkelverengung und Abstandsvergrößerung ist.

Wie in anderen Metallkomplexen, die Nitratgruppen als einzähnige Liganden enthalten, ist der N—O-Bindungsabstand, der zu dem metallgebundenen O(1)-Atom gehört, länger als die beiden anderen N—O-Abstände (1.25 gegenüber

TABELLE 3

VERGLEICH CHARAKTERISTISCHER BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) EINIGER $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ -VERBINDUNGEN ^a

X in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$	Ti—Z (Mittelwert)	Winkel Z(1)—Ti—Z(2)	Winkel zwischen den C ₅ -Ebenen	Abstand Ti—O (Mittelwert)	Winkel X—Ti—X X = Cl, O	Literatur
NO ₃	2.05	131.3	130.9	2.15	69.5	diese Arbeit
OCOC ₆ H ₄ NO ₂ -p	2.05	132	131.5 ^b	1.99	92	[10]
SO ₃ CF ₃	2.04	131.0	129.2	2.00	91.2	[3]
Cl	2.06	131.0	128.5 ^b	—	94.5	[11]

^a Die Schwerpunkte der Fünfringe sind mit Z, Z(1) bzw. Z(2) bezeichnet.

^b Berechnet aus den im Original angegebenen Gitterkonstanten und Koordinaten.

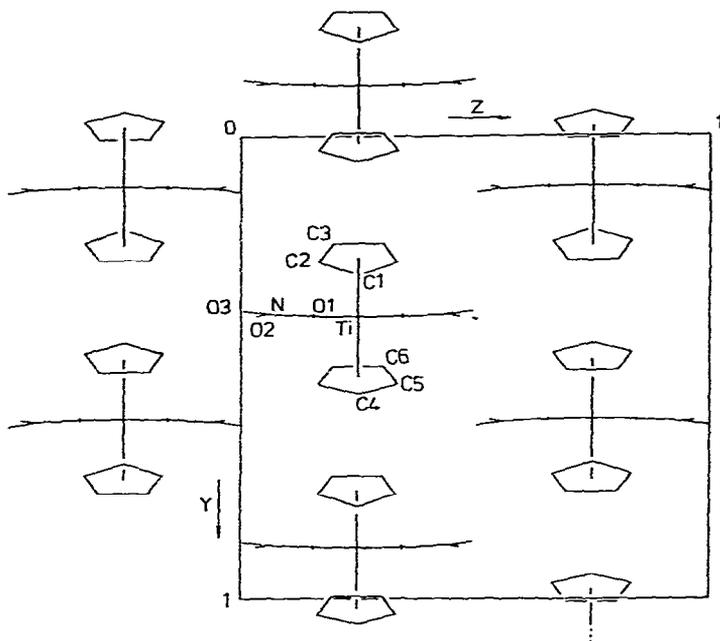


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$; Projektion entlang der x-Achse.

1.22 und 1.17 Å). Diese und die anderen, in Tabelle 2 angegebenen Abstände wurden nicht bezüglich der thermischen Schwingungen der Atome korrigiert. Wegen der besonders starken Schwingungen des Sauerstoffatoms O(3) ist der berechnete N—O(3)-Abstand kürzer als der wahre Abstand und dem Wert von nur 1.17 Å ist keine chemische Signifikanz beizulegen. Auch in $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ sind die titanbenachbarten N—O-Bindungen mit 1.28 bis 1.30 Å länger als die titanentfernten (1.18 bis 1.19 Å); anders als in A liegen in $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ die Nitratgruppen als zweizählige Liganden vor [12]. Bemerkenswert enge Kontakte treten in der Kristallstruktur von A nicht auf (vergl. Fig. 2).

Chemische Aspekte. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ bildet bernsteinfarbene, unter Inertgas unbegrenzt haltbare, an der Luft jedoch innerhalb einiger Tage zerfallende Kristalle. Beim Erhitzen verpuffen die Kristalle ohne zu schmelzen. Die in Tetrahydrofuran schwerlöslichen Kristalle entstehen bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{NO}_3$ in Tetrahydrofuran, worin die beiden Ausgangsverbindungen gut löslich sind. Über die Darstellung von A aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und AgNO_3 in Tetrahydrofuran, allerdings ohne Angabe von Details, berichteten kürzlich Arora et al. [4]. Dass $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$ "analytisch rein dargestellt werden" kann, konstatiert Döppert [13]; nähere Angaben fehlen jedoch. Die Verbindung löst sich in Wasser. Beim Lösen bleibt die $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Einheit intakt; dies folgt aus der Beobachtung, dass bei Zusatz von KF, KOCN, KSCN oder NaN_3 Niederschläge der entsprechenden farbigen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$ -Komplexe ausfallen. Wir nehmen an, dass in der wässrigen Lösung $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kationen vorliegen. Diese Annahme basiert vor allem darauf, dass bei der vorsichtig durchgeführten Hydrolyse von A der kris-

talline Komplex $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ erhalten werden kann, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt ist [9]. Das Auftreten von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kationen in wässriger Lösung wurde auch von Döppert gefunden [13].

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Beiden Institutionen gilt unser herzlicher Dank.

Literatur

- 1 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Ti, Titan-Organische Verbindungen, Teil 2, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980.
- 2 G. Doyle and R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1111.
- 3 U. Thewalt und H.-P. Klein, *Z. Krist.*, im Druck.
- 4 R.S. Arora, M.S. Bhalla und R.K. Multani, *Indian J. Chem. A*, 16 (1978) 169.
- 5 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 6 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 7 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- 8 G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 9 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 10 T.S. Kuntsevich, E.A. Gladkikh, V.A. Lebedev, A.N. Lineva und N.V. Belov, *Kristallografiya*, 21 (1976) 80.
- 11 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Canad. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 12 C.D. Garner und S.C. Wallwork, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1496.
- 13 K. Döppert, *J. Organometal. Chem.*, 178 (1979) C3.