

Bildung von μ -Oxo-bis(η^5 -cyclopentadienyldichlorotitan(IV)) aus η^5 -Cyclopentadienyl-tris(methylselenolato)titan(IV)

Petra Gowik, Thomas Klapötke * und Joachim Pickardt **

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12*

(Eingegangen den 5. März 1990)

Abstract

The recrystallization of $\text{CpTi}(\text{SeCH}_3)_3$ (**1**) from methylene chloride/pentane (1 : 1) in the presence of traces of moisture over a period of 18 months at -18°C afforded the species $[\text{CpTiCl}_2]_2\text{O}$ (**2a**) (65%), CpTiCl_3 (**2b**) (10%) and $[\text{CpTiOCl}]_2$ (**2c**) (25%). **2a–2c** were characterized from their ^1H NMR and mass spectra. **2a** crystallizes in the space group $P2_1/c$ with $a = 9.454(7)$, $b = 12.080(5)$, $c = 13.060(6)$ Å, $\beta = 96.38(5)^\circ$ and $Z = 4$.

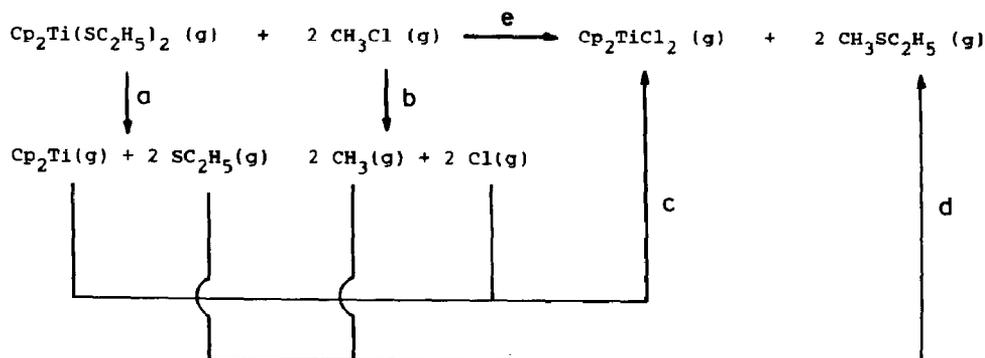
Zusammenfassung

Die Umkristallisation von $\text{CpTi}(\text{SeCH}_3)_3$ (**1**) aus Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) führte bei der Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren innerhalb von 18 Monaten bei -18°C zur Bildung der Spezies $[\text{CpTiCl}_2]_2\text{O}$ (**2a**) (65%), CpTiCl_3 (**2b**) (10%) und $[\text{CpTiClO}]_2$ (**2c**) (25%). **2a–2c** wurden auf der Basis ihrer ^1H -NMR- und Massenspektren charakterisiert. **2a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 9.454(7)$, $b = 12.080(5)$, $c = 13.060(6)$ Å, $\beta = 96.38(5)^\circ$ und $Z = 4$.

Einleitung

Kürzlich haben wir über die Darstellung der ersten Monocyclopentadienyltrischalkogenolato-Komplexe des Titan(IV)-Systems des Typs $\text{CpTi}(\text{XR})_3$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) berichtet [1,2]. Da es bisher nicht gelungen ist, zur Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von $\text{CpTi}(\text{SeCH}_3)_3$ (**1**) zu züchten (**1** kristallisiert meist in gut ausgebildeten aber sehr dünnen Plättchen), überschichteten wir eine nichtgesättigte Lösung von **1** in CH_2Cl_2 mit Pentan und ließen diese Probe

* Röntgenstrukturanalyse.



Schema 1. Energie-Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie des Chalkogen-Chlor-Austausches. (a) BE (Ti-S) = 78 kcal/mol [5]; (b) BE (C-Cl) = 78 kcal/mol [6]; (c) BE (Ti-Cl) = 103 kcal/mol [7]; (d) BE (C-S) = 65 kcal/mol [6]; (e) $\Delta H = -12$ kcal/mol; (1 cal = 4.18 J).

Strukturelle Aspekte

Aus dem nach der Umkristallisation von **1** erhaltenen Feststoff konnten gelbe, luftstabile Kristalle von **2a** isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden (s. Exp.). Die Orts- und Temperaturparameter sind in Tab. 2, Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengestellt; Fig. 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls (**2a**). Der wesentliche Unterschied zu der von Thewalt et al. [4] untersuchten Modifikation besteht darin, daß die Moleküle allgemeine Lagen in der Elementarzelle besetzen und kein Symmetriezentrum besitzen, d.h. die Ti-O-Ti-Bindung ist nicht linear, sondern mit 167.6° deutlich gewinkelt; der mittlere Ti-O-Bindungsabstand ist mit 180.5 pm (gegenüber 177.7 pm in [4]) geringfügig länger, dies gilt ebenfalls für den mittleren Ti-C-Abstand von 233.4 (231.4) pm und den Ti-Cp-Ab-

Tabelle 2

Orts- und Temperaturparameter der Atome in **2a**^a

| Atom | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ti1 | -3084(3) | 956(2) | 2597(2) | 34(2) | 42(2) | 36(1) | -2(1) | 1(1) | 1(1) |
| Ti2 | 709(3) | 866(2) | 3114(2) | 38(2) | 34(2) | 44(1) | -5(1) | 3(1) | -2(2) |
| Cl1 | -3537(5) | 2532(4) | 3399(3) | 69(3) | 69(3) | 64(3) | -27(3) | 1(2) | 18(3) |
| Cl2 | -4086(5) | -338(4) | 3532(3) | 69(3) | 86(3) | 59(3) | 22(2) | 10(2) | -21(3) |
| Cl3 | 1234(5) | 541(4) | 1492(3) | 66(3) | 93(4) | 56(2) | -13(2) | 26(2) | -13(3) |
| Cl4 | 1376(5) | -684(3) | 3972(4) | 78(3) | 49(3) | 89(3) | 16(2) | -6(3) | 1(2) |
| O | -1208(9) | 774(8) | 2935(7) | 40(5) | 53(6) | 57(6) | -2(6) | -9(5) | 7(6) |
| C1 | -3955(33) | 1831(18) | 1082(15) | 144(23) | 73(14) | 63(13) | 15(11) | -25(16) | 63(16) |
| C2 | -4933(18) | 1000(33) | 1258(14) | 28(10) | 257(35) | 45(10) | -30(20) | -15(9) | 39(19) |
| C3 | -4172(30) | 38(20) | 1153(13) | 117(20) | 107(19) | 47(11) | 13(12) | 14(13) | -85(17) |
| C4 | -2887(26) | 278(14) | 951(13) | 131(21) | 31(11) | 60(12) | -15(9) | 5(12) | 22(12) |
| C5 | -2743(24) | 1368(19) | 912(13) | 75(15) | 101(17) | 50(11) | 27(11) | 4(11) | -15(14) |
| C6 | 2655(21) | 1817(16) | 4019(19) | 44(11) | 71(14) | 127(19) | -24(14) | O(13) | -7(11) |
| C7 | 1550(25) | 1881(17) | 4582(15) | 71(14) | 104(17) | 69(13) | -27(12) | -30(13) | O(14) |
| C8 | 501(21) | 2413(20) | 4101(20) | 44(12) | 106(18) | 116(18) | -71(16) | 24(14) | -22(13) |
| C9 | 873(30) | 2771(14) | 3137(22) | 146(24) | 24(10) | 151(24) | 12(12) | -95(21) | 12(13) |
| C10 | 2253(29) | 2387(16) | 3135(16) | 156(23) | 45(11) | 78(14) | -3(11) | 67(16) | -52(14) |

^a Die Ortsparameter sind mit 10^4 , die Temperaturfaktoren mit 10^3 multipliziert. Die Temperaturfaktoren haben die Form $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}hkb^*c^*)]$.

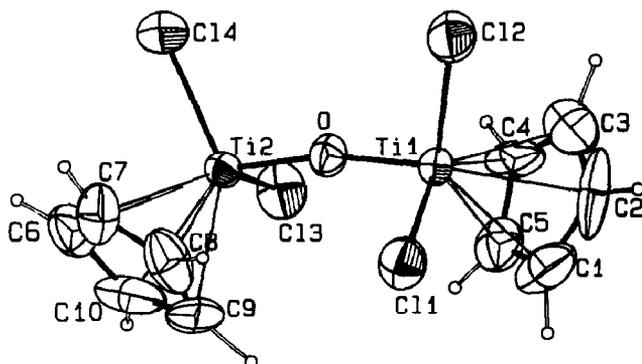
Tabelle 3

Bindungslängen und -winkel in 2a

| Atome | Abstand (pm) | Atome | Winkel (°) |
|----------------------|--------------|-------------|------------|
| Ti1–Cl1 | 223.3(5) | Cl1–Ti1–Cl2 | 103.2(2) |
| Ti1–Cl2 | 224.7(5) | Cl1–Ti1–O | 102.5(3) |
| Ti2–Cl3 | 225.6(5) | Cl2–Ti1–O | 103.8(3) |
| Ti2–Cl4 | 224.1(5) | Cp1–Ti1–Cl1 | 115.6 |
| Ti1–O | 180.1(9) | Cp1–Ti1–Cl2 | 113.9 |
| Ti2–O | 180.9(9) | Cp1–Ti1–O | 116.0 |
| Ti1–Cp1 ^a | 203.1 | Cl3–Ti2–Cl4 | 104.3(2) |
| Ti2–Cp2 | 203.1 | Cl3–Ti2–O | 100.0(3) |
| Ti1–Cl1 | 233(2) | Cl4–Ti2–O | 104.2(3) |
| Ti1–C2 | 235(2) | Cp2–Ti2–Cl3 | 116.2 |
| Ti1–C3 | 234(2) | Cp2–Ti2–Cl4 | 112.9 |
| Ti1–C4 | 232(2) | Cp2–Ti2–O | 117.4 |
| Ti1–C5 | 231(2) | Ti1–O–Ti2 | 167.5(6) |
| Ti2–C6 | 239(2) | C2–C1–C5 | 109(2) |
| Ti2–C7 | 235(2) | C1–C2–C3 | 103(2) |
| Ti2–C8 | 229(2) | C2–C3–C4 | 110(2) |
| Ti2–C9 | 231(2) | C3–C4–C5 | 109(2) |
| Ti2–C10 | 235(2) | C1–C5–C4 | 109(2) |
| C1–C2 | 140(3) | C7–C6–C10 | 105(2) |
| C1–C5 | 131(3) | C6–C7–C8 | 112(2) |
| C2–C3 | 138(3) | C7–C8–C9 | 110(2) |
| C3–C4 | 130(3) | C8–C9–C10 | 102(2) |
| C4–C5 | 132(2) | C6–C10–C9 | 111(2) |
| C6–C7 | 134(3) | | |
| C6–C10 | 137(3) | | |
| C7–C8 | 129(3) | | |
| C8–C9 | 141(3) | | |
| C9–C10 | 139(3) | | |

^a Cp = Zentrum der Cyclopentadienylringe.

stand (Cp = Mittelpunkt der Cyclopentadienyl-Ringe) von 203.1 (201.0) pm. Allerdings zeigen die Cyclopentadienyl-Ringe, wie auch in Lit. 4 gefunden, eine ausgeprägte Oszillationsbewegung um die Symmetrieachse, was sich in hohen Temperaturfaktoren äußert und in Fig. 1 an der Form der thermischen Ellipsoide gut zu

Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls $[\text{CpTiCl}_2]_2\text{O}$ (2a).

erkennen ist. Die mittlere Ti-Cl-Bindungslänge zeigt mit 224.4 gegenüber 223.9 pm in [4] keinen wesentlichen Unterschied, auch die Bindungswinkel am Titan liegen in gleichen Größenordnungen.

Experimentelles

Die Darstellung von **1** erfolgte nach Literaturvorschrift [2]. Zur Umkristallisation wurden etwa 0.5 g tiefrotes **1** (1.2 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 in einem Schlenk-Rohr unter Ar-Atmosphäre gelöst und mit 20 ml Pentan überschichtet. Nach 18 Monaten Lagerung bei -18°C wurde der gebildete orange-gelbe Feststoff durch Filtration von der hellgelben, fast farblosen, Lösung abgetrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die im Feststoff vorhandenen, luftstabilen gelben Kristalle konnten unter dem Mikroskop aussortiert und spektroskopisch, elementaranalytisch sowie röntgenographisch als **2a** identifiziert werden.

μ -Oxo-bis(η^5 -cyclopentadienyldichlorotitan(IV)) (**2a**)

Gef.: C, 31.10; H, 2.58. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{OTi}_2$ (383.76) ber.: C, 31.30; H, 2.63%. $d(\text{exp.})$: $1.65 < d < 1.73 \text{ g/cm}^3$. $^1\text{H-NMR}$ (25°C , CDCl_3 , TMS, 60 MHz): $\delta = 6.91$ ppm s. MS (EI, 70 eV, 100°C) m/z (rel. Int.): 384 (15) M^+ , 347 (10) $M^+ - \text{Cl}$, 183 (75) CpTiCl_2^+ , 148 (65) CpTiCl^+ , 83 (15) TiCl , 65 (100) Cp^+ .

Röntgenstrukturanalyse

Zur Messung wurde ein Kristall (**2a**) der ungefähren Abmessungen $0.4 \times 0.2 \times 0.2$ mm verwendet. Kristalldaten: monoklin, $P2_1/c$, Gitterkonstanten $a = 945.4(7)$, $b = 1208.0(5)$, $c = 1306.0(6)$ pm, $\beta = 96.38(5)^\circ$, $Z = 4$, $D_x = 1.72$ und $D_m = 1.70 \text{ g/cm}^3$. Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsmessung erfolgten mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Messung nach der ω -Scan-Methode, $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$, 2084 unabhängige Reflexe, von denen 990 mit $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 17.83 \text{ cm}^{-1}$). Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, H-Atompositionen berechnet. Die Verfeinerung (SHELX-76 [8]) konvergierte bei $R = 0.060$ ($R = \sum \|F_o\| - |F_c| \| / \sum \|F_o\|$). Eine abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte lediglich Maxima $\leq 0.5 \text{ e \AA}^{-3}$ in der Nähe der Schweratome.

Dank

Wir danken dem BMBW für ein Graduiertenstipendium (P.G.) im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 T. Klapötke, R. Laskowski und H. Köpf, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 777.
- 2 T. Klapötke, H. Köpf und P. Gowik, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1988) 1529.
- 3 P. Corradini und G. Allegra, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 5510.
- 4 U. Thewalt und D. Schomburg, J. Organomet. Chem., 127 (1977) 169.

- 5 M.J. Calhorda, M.A.A.F. de C.T. Carrondo, A.R. Dias, C.F. Frazao, M.B. Hursthouse, J.A.M. Simoes und C. Teixeira, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2513.
- 6 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988, Anhang.
- 7 V.I. Tel'noi, I.B. Rabinovich, V.D. Tikhonov, V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya und G.A. Razuvaev, *Dokl. Phys. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR*, 172/177 (1967) 467.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELX-76. Program for crystal structure determination, University of Cambridge, England, 1976.