

Journal of Organometallic Chemistry, 397 (1990) C37–C40
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21346PC

Preliminary communication

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden

**IX *. Sterische Effekte bei der Hydrolyse von
 Cyclopentadienyl-Titan-Komplexen**

Jun Okuda

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (Germany)*

(Eingegangen den 3. September 1990)

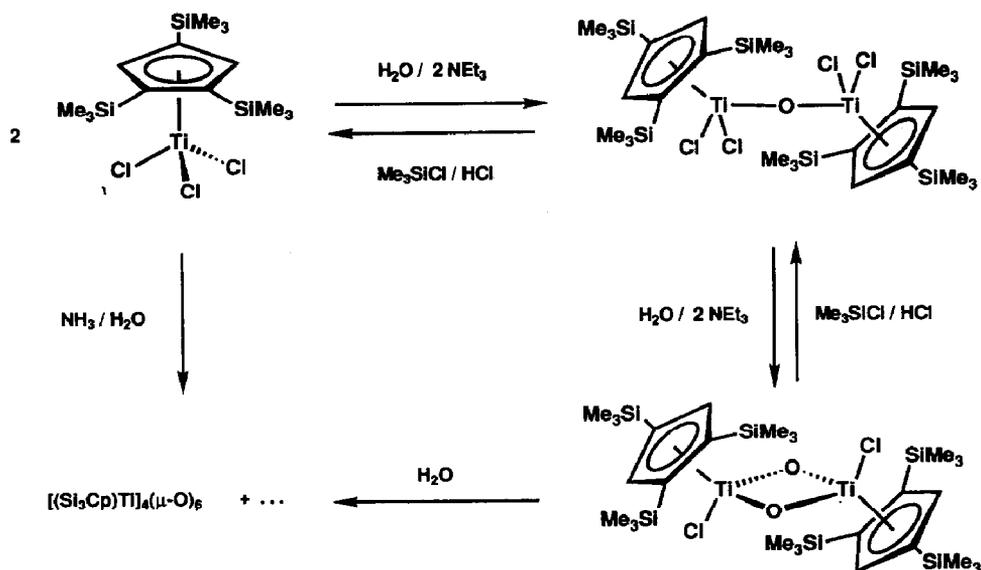
Abstract

Hydrolysis of trichloro[tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titanium, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{-1,2,4}]\text{TiCl}_3$, yields with half an equivalent of water the μ -oxo complex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{-1,2,4}]\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-O})$, which upon further reaction with water gives dinuclear $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{-1,2,4}]\text{Ti}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})_2$ with a $\text{Ti}_2(\mu\text{-O})_2$ core.

Von (η^5 -Cyclopentadienyl)titan-Komplexen mit Oxo-Liganden kennt man bereits eine Fülle von Strukturen verschiedener Nuclearität [1], wobei jedoch bis heute noch kein Vertreter mit einer terminalen Titan-Oxo-Funktionalität $\text{Ti}=\text{O}$ bekannt geworden ist [2]. Offensichtlich hängt die Natur der Oxo-Komplexe, die beispielsweise bei der Hydrolyse und Kondensation von Trichloro(cyclopentadienyl)-Komplexen entstehen, stark vom Substituentenmuster am Fünfringliganden ab [3–5]. Im Zusammenhang mit unseren Studien zur Synthese neuer Titan-Halbsandwich-Komplexe [6] haben wir das Reaktionsverhalten von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{-1,2,4}]\text{TiCl}_3$ [6] auch gegenüber Wasser untersucht und berichten hier über erste Ergebnisse. Wir hofften, daß durch die Koordination eines extrem sperrigen Stützliganden am Titanzentrum wie des 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden (Si_3Cp) Oxo-Komplexe vom niedrigen Aggregationsgrad gebildet und so Aussagen über die einzelnen Hydrolyseschritte gewonnen würden.

Wird der im präparativen Maßstab zugängliche orangefarbene Trichloro-Komplex $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_3$ mit exakt einem halben Äquivalent Wasser in organischen Lösungsmitteln (THF, Ether und Aceton) in Gegenwart einer Brønsted-Base wie Pyridin oder Triethylamin umgesetzt, so wird unter rascher Farbaufhellung der Lösung praktisch quantitativ der oxo-verbrückte Komplex $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_2]_2(\mu\text{-O})$ in einer nucleophilen Substitution eines der drei Chloro-Liganden gebildet. Das IR-

* VIII. Mitteilung: J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) C1.



Schema 1.

Spektrum des in Form von kanariengelben Kristallen isolierbaren Produktes zeichnet sich durch die für eine weitgehend lineare Ti–O–Ti-Gruppierung charakteristische intensive Bande bei 762 cm^{-1} aus. Das vermutlich stark nucleophile Primärprodukt der Hydrolyse $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_2(\text{OH})$ oder $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_2(\text{O})]^-$ konnte selbst NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden.

Die Hydrolyse von $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_3$ mit einem ganzen Äquivalent Wasser führt in Gegenwart von zwei Äquivalenten Base über die Stufe von $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_2]_2(\mu\text{-O})$ hinaus glatt zu einem pentan-löslichen zitronengelben Komplex, dem nach Aussage der Elementaranalyse und Molmassenbestimmung (dampfdruckosmometrisch und massenspektroskopisch) die Zusammensetzung $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_2]_2(\mu\text{-O})_2$ zukommt. Durch das Fehlen einer intensitätsstarken und breiten Bande im Bereich von $750\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$, die sowohl tetrameres $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}(\mu\text{-O})]_4$ [3] als auch trimeres $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}(\mu\text{-O})]_3$ [5] aufweist, und durch das Auftreten eines Bandenpaares bei 670 und 624 cm^{-1} macht sich als zentrale Einheit ein planarer Ti_2O_2 -Vierring bemerkbar. Die mittlerweile durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [7] bestätigt die Struktur dieses ungewöhnlichen Titanoxan-Derivates mit einer Ti_2O_2 -Einheit, die bislang nur in sehr wenigen zweikernigen Titan-Komplexen [8] vorgefunden worden ist. Die thermische Robustheit von $[(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_2]_2(\mu\text{-O})_2$, das formal als Dimer des hypothetischen $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}(\text{=O})$ aufgefaßt werden kann, ist bemerkenswert: Selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 200°C findet man keinen Hinweis auf eine Aggregation zu höherkernigen Derivaten. Mit Trimethylchlorsilan und Chlorwasserstoff hingegen reagiert es glatt zum Trichloro-Komplex $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_3$ zurück.

Wird schließlich bei der Hydrolyse von $(\text{Si}_3\text{Cp})\text{TiCl}_3$ ein großer Überschuß an Wasser und Base, beispielsweise in Form einer wäßrigen Ammoniak-Lösung verwendet, so isoliert man nach zwei Tagen neben unlöslichem Titanoxid-Hydrat in sehr niedriger Ausbeute fahlgelbe, würfelförmige, in Pentan wenig lösliche Kristalle, die im IR-Spektrum wieder eine Bande bei 770 cm^{-1} für die antisymmetrische

Schwingung der Ti–O–Ti-Gruppe zeigen. Laut Elementaranalyse und FD-Massenspektrum handelt es sich hierbei um einen tetranuclearen Komplex, dem wir in Analogie zum entsprechend synthetisierten Vertreter der C_5Me_5 -Reihe [5] eine Adamantan-artige Käfigstruktur zuordnen. Die Beobachtung, daß die Ausbeute an diesem Titanoxan niedrig ist, deutet auf eine ausgeprägte Hinderung bimolekularer Kondensationsreaktionen hin, die auf diesem Schritt bereits mit der hydrolytischen Ablösung des Cyclopentadienyl-Liganden konkurrieren muß.

Daß die Bildung eines Zweikern-Komplexes mit einem Ti_2O_2 -Ring hier so begünstigt ist, kann als eine Konsequenz der besonderen sterischen Verhältnisse am Titanzentrum mit einem Si_3Cp -Liganden gewertet werden. Wir versuchen derzeit, den genauen mechanistischen Ablauf der Hydrolyse von $(Si_3Cp)TiCl_3$ aufzuklären und die Eigenschaften von $[(Si_3Cp)TiCl]_2(\mu-O)_2$ zu ermitteln.

Experimenteller Teil

(μ -Oxo)bis{dichloro[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titan}. Zu einer Lösung von 435 mg (1.0 mmol) $(Si_3Cp)TiCl_3$ in Diethylether tropft man bei Raumtemperatur unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 9 μ l (0.5 mmol) Wasser und 140 μ l (101 mg, 1.0 mmol) Triethylamin in 5 ml THF. Nach Beendigung der Zugabe zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand mit 3×10 ml Pentan und filtriert. Das gelbe Filtrat engt man ein und läßt langsam auf $-78^\circ C$ abkühlen. Man isoliert 360 mg (88%) kanariengelbe Kristalle. Schmp. $159^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 0.43$ (s, 9H, $SiCH_3$), 0.47 (s, 18H, $SiCH_3$), 7.65 (s, 2H, C_5H_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 0.25$, 1.27 ($SiCH_3$), 140.13 (C_5H_2), 146.55, 148.83 (CSi). IR (KBr): $\nu = 762$ [ν_{asym} (TiOTi)]. EI-MS: $m/z = 818$ (M^+ , 5%), 803 ($M^+ - CH_3$, 100%). Anal. Gef.: C, 41.21; H, 7.25; Cl, 16.92. $C_{28}H_{38}Cl_4OTi_2Si_6$ (408.45) ber.: C, 41.17; H, 7.16; Cl, 17.36%.

Di(μ -oxo)bis{chloro[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]titan}. Eine Lösung von 435 mg (1.0 mmol) $(Si_3Cp)TiCl_3$ in 15 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 18 μ l (1.0 mmol) Wasser und dann mit 280 μ l (202 mg, 2.0 mmol) Triethylamin versetzt. Man läßt die gelbe Suspension 30 min rühren und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 3×15 ml Pentan extrahiert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Im Verlauf einer Woche fallen bei $-78^\circ C$ zitronengelbe nadelförmige Kristalle aus. Ausbeute: 320 mg (85%), Schmp. $197^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 0.29$ (s, 9H, $SiCH_3$), 0.44 (s, 18H, $SiCH_3$), 7.62 (s, 2H, C_5H_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -0.68$, 1.11 ($SiCH_3$), 136.82, 137.72 (CSi), 142.97 (C_5H_2). IR (KBr): $\nu = 670$, 624 [ν (Ti_2O_2)]. EI-MS: $m/z = 764$ (M^+ , 4%), 749 ($M^+ - CH_3$, 100%). Anal. Gef.: C, 44.84; H, 7.91; Cl, 9.41. $C_{14}H_{29}ClOTiSi_3$ (380.99) ber.: C, 44.14; H, 7.67; Cl, 9.31%.

Dank. Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Bund der Freunde der TU-München für großzügige finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. W.A. Herrmann für sein stetes Wohlwollen.

Literatur

- 1 K. Döppert, *Naturwissenschaften*, 77 (1990) 19; L. Sutin und F. Bottomley, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 339.

- 2 W. Haase und H. Hoppe, *Acta Crystallogr.*, B24 (1968) 282; J.E. Hill, P.E. Fanwick und I.P. Rothwell, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3602.
- 3 R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211; A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Acta Crystallogr.*, B 26 (1970) 716; J.L. Petersen, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 181.
- 4 J.C. Huffman, J.G. Stone, W.C. Krusell und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5829; A. Roth, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *ibid.*, 108 (1986) 6832.
- 5 L.M. Babcock, V.W. Day und G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 858; L.M. Babcock und W.G. Klemperer, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2003; M.P. Gomez-Pila, M. Mena, P. Royo und R. Serrano, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 147.
- 6 J. Okuda, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 87.
- 7 J. Okuda und E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 G.D. Smith, C.N. Caughlan und J.A. Campbell, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2989; B.A. Borgias, S.R. Cooper, Y.B. Koh und K.N. Raymond, *ibid.*, 23 (1984) 1009; F. Bottomley, G.O. Egharevba, I.J.B. Lin und P.S. White, *Organometallics*, 4 (1985) 550; T.J. Clark, T.A. Nile, D. McPhail und A.T. McPhail, *Polyhedron*, 8 (1989) 1804.