

Preliminary communication

Stabile Bis(alkinyl)-Titanocen-Komplexverbindungen von FeCl_2 und CuCl

Heinrich Lang ^{*}, Mathias Herres, Laszlo Zsolnai und Wolfgang Imhof

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Februar 1991)

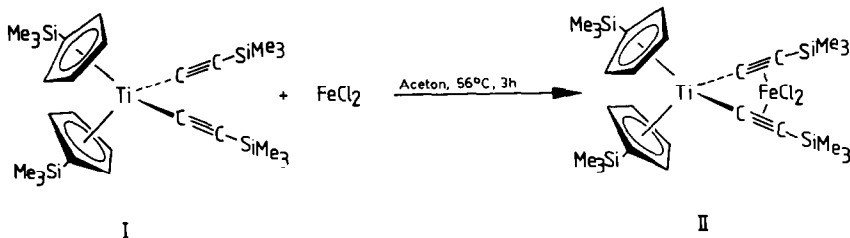
Abstract

The application of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$ as an organometallic bidentate chelate ligand for MCl_2 building blocks ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) is discussed. Reaction of the organometallic substituted alkyne $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$, I, with FeCl_2 affords in high yields the dinuclear complex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\}\text{FeCl}_2$, II. The identity of compound II is confirmed by analytical and spectroscopic data as well as by an X-ray diffraction study. Structural data for $\text{L}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$, I, $\{\text{L}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\}\text{FeCl}_2$, II, and $\{\text{L}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\}\text{CuCl}$, III, ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) are discussed.

Ergebnisse und Diskussion

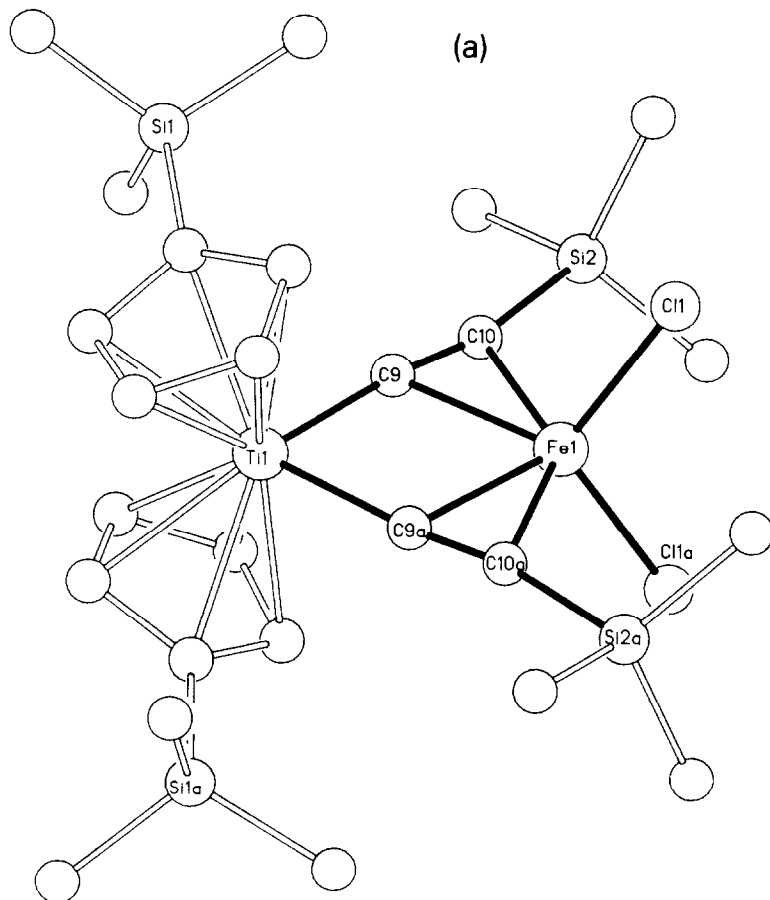
Für die Element(II)-Halogenide MCl_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) sind keine einkernigen Komplexe bekannt, in denen diese MCl_2 -Bausteine durch Alkine abgesättigt sind. Wir fanden nun, daß metallorganisch substituierte Alkine in Form des Bis(alkinyl)-Komplexes $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{L}_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{CR}$ ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}'$; $\text{R}, \text{R}' = \text{einbindiger org. Rest}$) mit den genannten Element(II)-Halogeniden stabile Komplexe des Typs $\{\text{L}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MCl}_2$ bilden.

Wir beschreiben hier die Reaktion von Bis(η^5 -trimethylsilylcyclopentadienyl)-bis(trimethylsilylethynyl)-Titan, I, mit Eisendichlorid unter Bildung des Komplexes

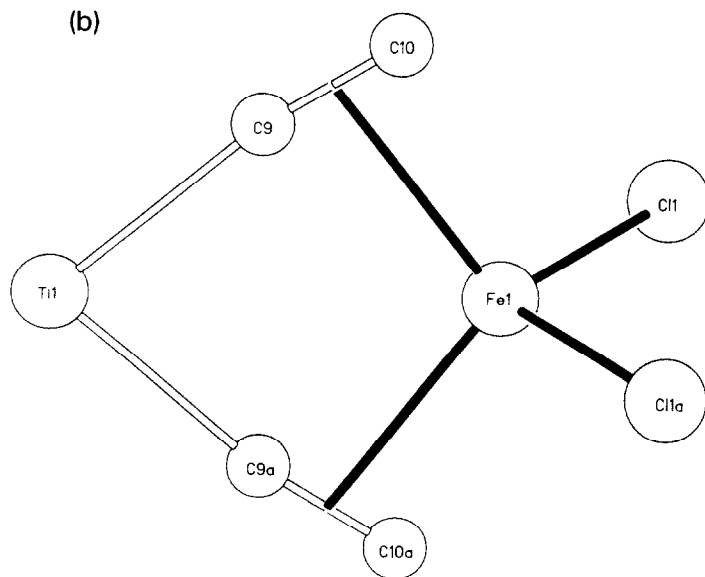


Schema 1.

C8



(b)



II (Schema 1). $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$, I, [1] reagiert in siedendem Aceton mit äquimolaren Mengen FeCl_2 zu kardinalroten Lösungen von II. Komplex II läßt sich nach Filtration durch Kieselgur und Umkristallisation aus THF/n-Pentan in sehr guten Ausbeuten (96%) in Form metallisch glänzender Kristalle isolieren. Unter Inertgas ist II stabil, zersetzt sich jedoch an Luft allmählich zu nicht näher identifizierten Produkten.

Die Zusammensetzung von II läßt sich elementaranalytisch und spektroskopisch eindeutig belegen (Exp. Teil). Den endgültigen Beweis für die Identität von II liefert die Röntgenstrukturanalyse [2*] (Fig. 1).

II besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie. Aus Fig. 1 wird ersichtlich, daß der FeCl_2 -Baustein an beide Alkynyl-Einheiten jeweils η^2 -koordiniert ist. Die beiden symmetrisch unabhängigen Fe–C-Abstände [Fe(1)–C(9), Fe(1)–C(10); Fig. 1] sind mit 223 bzw. 220 pm länger als übliche Eisen–Kohlenstoff- σ -Bindungen, entsprechen aber den Abständen, wie sie in π -Acetylid-Eisencluster-Verbindungen gefunden werden [3].

Die tetraedrische Anordnung der vier Liganden ($\text{C}\equiv\text{C}$ und Cl) um das Eisen(II)ion (Fig. 1) ist typisch für Fe^{2+} -Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl 4 [4]. Die für II erwartete d^6 high-spin Elektronen-Konfiguration wird durch das experimentell bestimmte magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.64$ B.M., das vier ungepaarten Elektronen entspricht, bestätigt (Exp. Teil).

Die Orientierung der beiden Titan-gebundenen Alkynyl-Gruppierungen im Koordinationspolyeder des Eisen(II)ions und die nahezu lineare Anordnung der Ti–C \equiv C-Einheiten bedingen, daß die Atome Ti, C(9)/(9a), C(10)/(10a) und Fe in einer Ebene liegen (Fig. 1; die Abweichung von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene beträgt im Mittel nur 0.3 pm).

Der Ti–Fe-Abstand in II beträgt 326 pm (Fig. 1, 2) und zeigt, daß die Eisen- und Titanatome keine direkte Bindungsbeziehung zueinander haben. In Verbindung III (Fig. 2) wird dagegen ein kürzerer Abstand der Metallatome Titan und Kupfer gefunden (Fig. 2 und [5]), der eine geringe Metall–Metall-Wechselwirkung vermuten läßt.

Die Belegung der Alkynylfunktionen in I mit ML_n ($\text{ML}_n = \text{FeCl}_2, \text{CuCl}$; Fig. 2) verringert den Winkel zwischen den σ -gebundenen Alkynyl-Einheiten [C(9)–Ti–C(9a)] von 102.8° in I auf 91° in III ($\text{ML}_n = \text{CuCl}$, Fig. 2) bzw. auf 85.4° in II ($\text{ML}_n = \text{FeCl}_2$, Fig. 1, 2) und führt zu einer Deformation der im unkomplexierten Zustand (Verbindung I) nahezu linearen Struktur der Ti–C \equiv C–Si-Einheit (Fig. 1, 2).

Der Winkel zwischen den Mittelpunkten der Cyclopentadienyl-Liganden und dem Titanatom ändert sich dabei nicht merklich. Ebenso weicht der Abstand der Cp-Zentren vom Zentralatom Ti (204 pm, Fig. 1) nicht signifikant von ent-

Fig. 1. (a) Molekülstruktur von II im Kristall [2*]. (b) Ausschnitt: Koordinationspolyeder des Eisens. II besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie; Symmetrie-erzeugte Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle): Ti(1)–Fe(1) 326, Ti(1)–C(9) 207(2), Fe(1)–C(9) 223(2), Fe(1)–C(10) 220(2), Fe(1)–Cl(1) 222.5(6), C(9)–C(10) 120(2); C(9)–Ti(1)–C(9a) $85.4(9)$, Ti–C(9)–C(10) $171(1)$, C(9)–C(10)–Si(2) $163(1)$.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Literatur und Bemerkungen

1 H. Lang und D. Seyferth, Z. Naturforsch., 45b (1990) 212.

2 Kristallstruktur von I und II [4]:

I: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$, $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{Si}_4\text{Ti}$; $T = 203\text{ K}$; $P2_1$, $a = 1066.9(8)$, $b = 1851(1)$, $c = 1647(1)\text{ pm}$; $\beta = 106.93(5)^\circ$; $V = 3111(4) \times 10^6\text{ pm}^3$; $Z = 4$; $R = 0.032$, $R_w = 0.030$ für 3990 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]. Scan-Technik: ω -scan; 2θ -Bereich: $2 \leq 2\theta \leq 45^\circ$; scan-Geschw.: $2.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ\text{ min}^{-1}$, $\Delta\omega = 0.75$. Verfeinerte Parameter: 529. Max. Restelektronendichte: 0.28 e \AA^{-3} .

II: $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2\}\text{FeCl}_2 \cdot 0.5\text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$; $T = 208\text{ K}$; $Pbcn$, $a = 1979(1)$, $b = 1936(1)$, $c = 2042(1)\text{ pm}$; $V = 7821(1) \times 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 8$; $R = 0.084$, $R_w = 0.068$ für 2389 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]. Scan-Technik: ω -scan; 2θ -Bereich: $2 \leq 2\theta \leq 44^\circ$; Scan-Geschw.: $3.5 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ\text{ min}^{-1}$, $\Delta\omega = 0.8^\circ$. Verfeinerte Parameter: 319. Max. Restelektronendichte: 0.7 e \AA^{-3} . Das THF ist als Solvensmolekül enthalten und nicht an II koordiniert; seine Lage im Kristall ist über zwei Rotationspositionen fehlgeordnet.

Einkristalle von I wurden durch Abkühlen einer n-Pentan-Lösung von I auf -30°C erhalten; II kristallisiert bei -30°C aus einer THF/n-Pentan-Lösung als II·0.5THF. Siemens (Nicolet) Vierkreisdiffraktometer R3. Lösungsmethode [Programmsystem: SHELXTL-PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986)]: Direkte Methoden. Die Cyclopentadienyl- und Trimethylsilyl-Gruppen wurden mit Wasserstoff-Atomen (C–H: 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54987, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3 z.B. A.J. Carty, Pure Appl. Chem., 54 (1982) 113 und dort zit. Lit.

4 P.N. Hawker und M.V. Twigg, in G. Wilkinson, R.D. Gillard und J.A. McCleverty (Hrsg.), Comprehensive Coordination Chemistry, The Synthesis, Reactions, Properties and Application of Coordination Compounds, Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, 1987, p. 1179.

5 M. Herres, W. Imhof und H. Lang, Publikation in Vorbereitung.

6 z.B.: (a) G.L. Wood, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, Inorg. Chem., 28 (1989) 382; (b) J.A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner und H.H. Brintzinger, J. Organomet. Chem., 173 (1979) 175 und dort zit. Lit.

7 z.B. K.M. Merz Jr. und R. Hoffmann, Inorg. Chem., 27 (1988) 2120 und dort zit. Lit.