

Journal of Organometallic Chemistry, 405 (1991) C15–C18
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21597PC

Preliminary communication

Synthese und Charakterisierung eines stabilen heterobimetallischen Titan–Cobalt Komplexes mit unverbrückter Ti–Co-Bindung

Detlef Selent ^{*,a}, Rüdiger Beckhaus ^a und Tamás Bartik ^b

^a Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin (Deutschland)

^b Institut für Organische Chemie, Universität Veszprém, Schönherz Z.u. 8, H-8200 Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen den 22. November 1990)

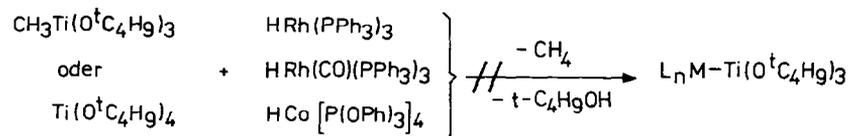
Abstract

Unusually stable $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ has been prepared by treating the appropriate carbonylmetallate anion with chloro titanium *t*-butoxide as well as by protolysis of $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_3$ with $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Spectroscopic data indicate that the alkoxide and carbonyl ligands are nonbridging, establishing C_{3v} -symmetry at the cobalt atom.

Heterobinukleare Verbindungen der *d*-Elemente, bestehend aus einer Kombination von Lewis-acidem elektronenarmem und einem elektronenreichen Metall sind bereits in größerer Zahl beschrieben worden [1]. Diese "early-late"-Komplexe interessieren u.a. als Modelle auf molekularem Niveau für heterogene Katalysatoren [2]. Besonders attraktiv ist dabei das Studium von Ligandeneinflüssen auf eine Metall–Metall-Bindung und kooperativen Effekten in der Substrataktivierung. Auf diese Weise sollten Einblicke in die Natur der starken Metall/Trägerwechselwirkungen—SMSI-effect [3]—an Übergangsmetalloxide enthaltenden Trägerkatalysatoren möglich sein.

Wir wählten für die Modellierung des Katalysatorträgers Alkoxidfragmente, die das frühe Übergangsmetall einer Oxidstruktur nachempfunden in Sauerstoffumgebung enthalten.

Erste Versuche zur Synthese heterobimetallischer Strukturen durch Protolyse von Ti–CH₃- bzw. Ti–OR-Bindungen mit komplexen Hydriden waren nicht erfolgreich; sowohl Alkoxid- als auch Hydridkomponente bleiben nach ¹H-NMR-Befund unverändert:



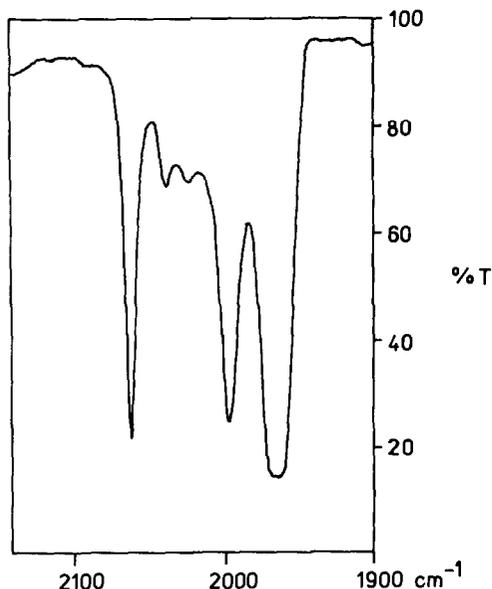
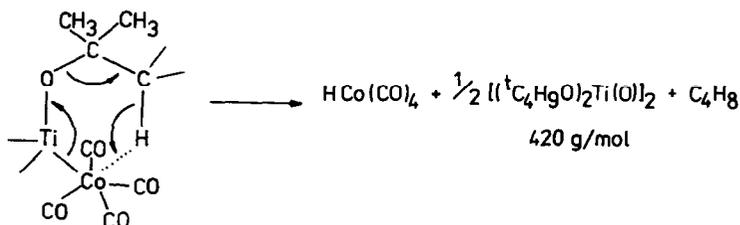


Fig. 1. IR-Spektrum von $(\text{CO})_4\text{Co-Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $c = 0,1 \text{ m}$ in Toluol.

Liganden (2 A1) und eine Bande für die asymmetrischen Streckschwingungen (E , langwelligste Bande) gefunden.

Interessanterweise zersetzen sich die Benzylgruppen tragenden Ti- und Zr-Derivate bei Raumtemperatur in Lösung mit einer Halbwertszeit von 15–20 min; unseres Wissens nach existiert bislang nur *ein* Beleg für eine stabile unverbrückte Co–Ti-Bindung in $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2(\eta\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti-CO}(\text{CO})_4$ [8]. Entscheidend für die Stabilität des hier beschriebenen $[(^i\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti-CO}(\text{CO})_4]$ kann die für Ti^{IV} -Alkoxide diskutierte $d^\pi\text{-}p^\pi$ -Wechselwirkung zwischen Ti und dem Alkoxidsauerstoff [9] sein, die eine Reduktion des Ti^{IV} durch das Cobalt unterbindet.

Hinweise auf einen anderen, heterolytischen Zersetzungsweg ergeben sich nach mehrtägiger Lagerung in Toluol bei Raumtemperatur: IR-spektroskopisch wird die Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ anhand der Banden bei 1993, 2029, 2052 und 2116 cm^{-1} und eine Abnahme der Konzentration des bimetallichen Komplexes belegt. Gleichzeitig treten im Massenspektrum zusätzliche Peaks bei $418 \dots 422 \text{ m/e}$ auf. Wir interpretieren dies als Folge einer Hydridabstraktion vom Alkoxidrest, die neben dem Hydrido-Cobalt-Komplex ein Bisalkoxy-oxo-Ti^{IV}-Derivat liefert:



Eine detaillierte Studie dieser Zersetzungsreaktion ist in Arbeit. Versuche zur Variation der Alkoxiddliganden belegen zunächst die Darstellbarkeit eines strukturell analogen Isopropoxids, IR (Toluol): 1962 cm^{-1} (vs, *E*); 1994 cm^{-1} (vs, $Al\text{ CO}_{ax}$); 2058 cm^{-1} (vs, $Al\text{ CO}_{aq}$).

Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) C.P. Casey und R.M. Bullock, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 167; (b) D.A. Roberts und L.G. Geoffrey, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 40.
- 2 G.S. Ferguson, P.T. Wolczanski, L. Párkányi und M.C. Zonneville, *Organometallics*, 7 (1988) 1967, und dort zitierte Literatur.
- 3 S.J. Tauster, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 389.
- 4 R.G. Pearson, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 41.
- 5 Darstellungsvorschrift: Eine Suspension von 318 mg (1,64 mmol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 2 ml Toluol wird bei -78°C tropfenweise mit 8,2 ml (1,64 mmol) einer 0,2 *m* Lösung von $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ versetzt. Man läßt innerhalb 1 h auf 0°C erwärmen und rührt anschließend 12 h bei 0°C und nochmals 2 h bei Raumtemperatur. Es wird vom flockig abgeschiedenen NaCl filtriert und das hellrote Filtrat im Vakuum eingeengt. Nach vollständigem Abziehen des Solvens wird ein hochviskoses Öl erhalten, das nach kurzzeitigem Kühlen auf -80°C durchkristallisiert. Ausbeute: 705 mg, entsprechend 98% der Theorie.
- 6 (a) J.A. Chalk und F.J. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1133; (b) D.J. Patmore und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 981; (c) A.P. Hagen und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 686.
- 7 T. Bartik, B. Happ, A. Sorkau, K.-H. Thiele und G. Pályi, *Organometallics*, 8 (1989) 558.
- 8 G. Schmid, B. Stutte und R. Boese, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1239.
- 9 (a) J.C. Huffmann, K.G. Moloy, J.A. Marsella und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3009; (b) J.A. Marsella, K.G. Moloy und K.G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 389.