

Journal of Organometallic Chemistry, 418 (1991) 191–195
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22042

Darstellung und Struktur von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-}\mu_1\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2$

Ulf Thewalt* und Peter Schinnerling

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,
 W-7900 Ulm (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Mai 1991)

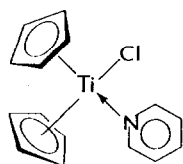
Abstract

$[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ reacts with Na_2SO_4 in an aqueous solution to form the unsymmetrical dinuclear sulfato-bridged titanium(III) complex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-}\mu_1\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2$ (**3**). An X-ray analysis shows that **3** is stabilized by an intramolecular hydrogen bond between the H_2O ligand and the terminal oxygen of the sulfato bridge.

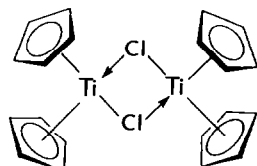
Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ mit Na_2SO_4 in Wasser entsteht der unsymmetrische, zweikernige, sulfato-verbrückte Titan(III)-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-}\mu_1\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2$ (**3**). Eine Röntgenstrukturbestimmung zeigt, dass in **3** eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem H_2O -Ligand und dem terminalen O-Atom der Sulfatobrincke vorliegt.

Verbindungen mit der $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -Baueinheit sind in grosser Zahl bekannt [1,2]. In fast allen diesen Verbindungen besitzt das Ti-Zentrum die Koordinationszahl vier und weist eine annähernd tetraedrische Koordination auf. Die Koordinationszahl vier wird meist durch die Anlagerung eines neutralen oder anionischen Liganden an ein Cp_2TiX -Molekül erreicht. Als eine entsprechende Verbindung sei **1** aufgeführt [3]. Als Neutralligand kann auch ein zweites "Ausgangsmolekül" fungieren. Die resultierenden "dimeren" Verbindungen, wie beispielsweise $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ (**2**), sind unter anderem ihrer interessanten magnetischen Eigenschaften wegen eingehend untersucht worden [1,2].



1



2

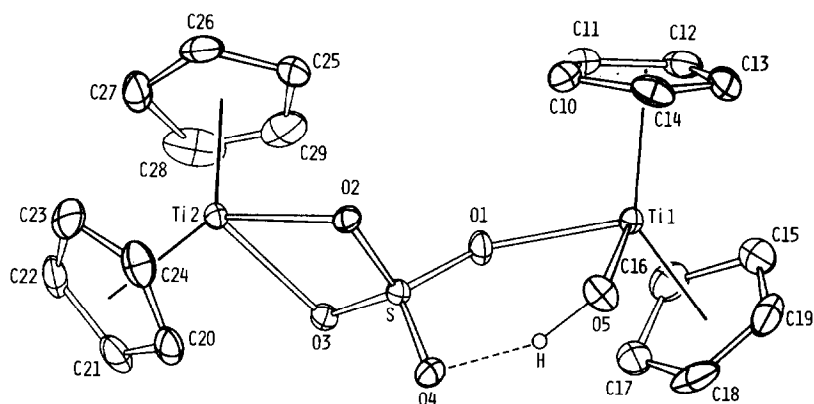
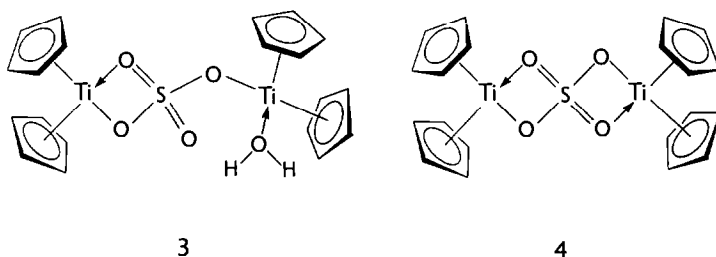


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-}\mu_1\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2$ -Moleküls.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Struktur des unsymmetrischen Zweikernkomplexes **3**, den wir beim Umkristallisieren des bei der Umsetzung von **2** mit Natriumsulfat anfallenden wasserunlöslichen Produktes mittels der Diffusionstechnik (THF/Pentan) erhalten haben. Aus dem gleichen Reaktionsprodukt hatten Coutts und Wailes durch Sublimation einen grünen wasserfreien Sulfatokomplex erhalten, für den sie die Strukturformel **4** vorschlugen [4].



Die Kristalle von **3** sind hart und überraschend luftbeständig. Erst nach einigen Stunden wird ihre Oberfläche grün und erst nach Tagen tritt die für viele $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Oxo-Verbindungen typische orange Farbe auf. Im Massenspektrum lässt sich das Molekülion nicht beobachten. Als Ion mit der zweithöchsten Intensität tritt das aus ihm durch Abspaltung von H_2O hervorgehende $[\text{Cp}_4\text{Ti}_2\text{SO}_4]^+$ -Ion auf. Das Ion mit der höchsten Intensität ist $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$. Im IR-Spektrum treten im Bereich von 970 bis 1190 cm^{-1} mehrere Banden auf, die der unsymmetrischen Sulfatbrücke zuzuordnen sind [5*].

Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung eines Moleküls von **3**. Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die beiden Ti-Atome weisen die erwartete annähernd tetraedrische Ligandenanordnung auf. Die Sulfat-Gruppe fungiert Ti(2) gegenüber als symmetrischer Chelatligand. Der O-Ti-O-Winkel im Chelatring ist mit $64.5(1)^\circ$ relativ klein. Noch kleinere O-Ti-O-Winkel werden in $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -Verbindungen mit Carboxylat-Chelatliganden angetroffen [6]. Es entspricht der Erwartung, dass die beiden Ti(2)-O(Sulfat)-Bindungen länger sind als die eine

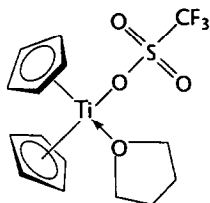
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-}\mu_1\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2$ (3)

Ti(1)–O(1)	2.150(4)	O(1)–Ti(1)–O(5)	81.3(2)
Ti(1)–O(5)	2.197(4)	Z(10)–Ti(1)–Z(15)	135.3(4)
Ti(1)–Z(10)	2.049	O(2)–Ti(2)–O(3)	64.5(2)
Ti(1)–Z(15)	2.065	Z(20)–Ti(2)–Z(25)	136.2(4)
Ti(2)–O(2)	2.207(4)	O(1)–S–O(2)	110.0(2)
Ti(2)–O(3)	2.164(4)	O(1)–S–O(3)	109.3(2)
Ti(2)–Z(20)	2.056	O(1)–S–O(4)	110.5(2)
Ti(2)–Z(25)	2.050	O(2)–S–O(3)	102.6(2)
S–O(1)	1.462(4)	O(2)–S–O(4)	109.7(2)
S–O(2)	1.508(4)	O(3)–S–O(4)	114.4(2)
S–O(3)	1.478(4)	S–O(1)–Ti(1)	140.5(3)
S–O(4)	1.457(4)	S–O(2)–Ti(2)	95.0(2)
O(5)···O(4)	2.706(6)	S–O(3)–Ti(2)	97.7(2)
O(5)···O(2; 1–x, –y, 2–z)	2.747(6)		

Ti(1)–O(Sulfat)-Bindung und auch, dass die Bindung zwischen S und dem terminalen O(4)-Atom entsprechend dem höchsten Doppelbindungscharakter die kürzeste S–O-Bindung ist. Der längste Ti–O-Abstand in 3 ist erwartungsgemäss der Abstand zwischen Ti(1) und seinem Wasser-Liganden (2.197(4) Å. Der $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -Komplex 5 [7] gleicht bezüglich der Ligandentypen—ein via O gebundener Neutralligand, ein via O gebundenes Oxoanion—dem rechten Teil des in Fig. 1 dargestellten Moleküls von 3. Dementsprechend stimmen die Ti–O-Abstände in 3 und 5 ausgezeichnet miteinander überein: 3: Ti–O(H_2O) 2.197(4); Ti–O(Sulfat) 2.150(4) Å. 5: Ti–O(THF) 2.180(2); Ti–O(Triflat) 2.148(2) Å. Auch die O–Ti–O-Winkel sind nahezu gleich: 81.3(2)° in 3, 79.5(1)° in 5.



5

Der Ti–O(Wasser)-Abstand in 3 ist—wie ebenfalls zu erwarten ist—deutlich länger als der entsprechende Abstand in $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindungen, beispielsweise in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ mit 2.005(4) Å [8].

3 ist durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Sulfat O-Atom O(4) und dem Wasserliganden O(5) stabilisiert. Das in Fig. 1 eingezeichnete H-Atome an O(5) liess sich lokalisieren. Eine weitere H-Brücke liegt zwischen O(5) und dem Brücken-O(2)-Atom eines benachbarten Moleküls vor.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-}\mu_1\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2$ (3)

Die Umsetzung erfolgte in O_2 -freiem Wasser. Die beim Umkristallisieren benutzten Lösungsmittel waren über Na/K getrocknet worden. Eine Lösung von 0.67

g Na_2SO_4 (4.7 mmol) in 50 ml Wasser wurde unter Rühren tropfenweise mit 40 ml einer wässrigen Lösung von 1.0 g $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ (2.3 mmol) versetzt. Der hellblaue Niederschlag wurde unter Argon abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen, im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) bei Raumtemperatur getrocknet und dann in 40 ml THF in einem Schlenkrohr gelöst. Die tiefblaue Lösung wurde vorsichtig mit 20 ml Pentan übersichtet. Innerhalb einer Woche wuchsen dann an der Gefässwand gutausgebildete (spiegelnde Flächen) millimetergrosse dunkelblaue Kristalle von **3**. Ausbeute: 0.72 g (65%). Gef.: C, 48.9; H, 4.31. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{STi}_2$ (470.21) ber: C, 51.09; H, 4.72%.

Röntgenkristallographie

Die Messungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Vierkristalldiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Der Kristall war in ein Glasröhrchen eingeschlossen. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; Gitterkonstanten: a 13.124(8), b 10.980(9), c 15.568(5) Å, β 114.39(2)°; D_x 1.529 g/cm³. Intensitätsdaten: θ_{max} 25°; LP-, aber keine Absorptionskorrektur; 3601 unabhängige Reflexe; die 3018 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Struktur mittels Patterson-Methode gelöst [9]. $R = 0.068$, $R_w(F) = 0.083$; H-Atome der Cp-Ringe an ihren berechneten Positionen bei der Berechnung von F_c berücksich-

Tabelle 2

Atomparameter von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-}\mu_1\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Cp}_2$ (**3**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0.35541(7)	0.21344(8)	1.07002(6)	0.032(1)
Ti(2)	0.14319(7)	-0.19898(8)	0.83317(6)	0.032(1)
S	0.2587(1)	0.0204(1)	0.8819(1)	0.032(1)
O(1)	0.2537(3)	0.0929(3)	0.9588(3)	0.044(2)
O(2)	0.3025(3)	-0.1054(3)	0.9168(3)	0.039(2)
O(3)	0.1437(3)	-0.0044(3)	0.8115(3)	0.038(2)
O(4)	0.3306(3)	0.0790(4)	0.8436(3)	0.048(2)
O(5)	0.4763(3)	0.1729(4)	1.0097(3)	0.052(2)
C(10)	0.3978(5)	0.02458(5)	1.1508(4)	0.052(2)
C(11)	0.3050(5)	0.0755(6)	1.1620(4)	0.053(2)
C(12)	0.3437(7)	0.1814(6)	1.2167(5)	0.064(3)
C(13)	0.4594(6)	0.1966(7)	1.2365(5)	0.066(3)
C(14)	0.4900(5)	0.1017(7)	1.1959(4)	0.060(2)
C(15)	0.3058(8)	0.4090(6)	1.1034(5)	0.075(3)
C(16)	0.2103(6)	0.3586(6)	1.0270(5)	0.069(3)
C(17)	0.2377(6)	0.3537(6)	0.9521(5)	0.066(2)
C(18)	0.3447(8)	0.3943(6)	0.9807(7)	0.082(3)
C(19)	0.3903(7)	0.4228(6)	1.0714(6)	0.072(3)
C(20)	0.2104(6)	-0.2009(6)	0.7144(5)	0.059(3)
C(21)	0.0945(6)	-0.2107(7)	0.6685(4)	0.063(3)
C(22)	0.0631(6)	-0.3187(7)	0.6937(5)	0.066(3)
C(23)	0.1580(8)	-0.3795(7)	0.7557(6)	0.083(3)
C(24)	0.2502(6)	-0.3060(7)	0.7665(5)	0.067(3)
C(25)	0.1372(7)	-0.1944(7)	0.9846(5)	0.063(3)
C(26)	0.1260(7)	-0.3142(7)	0.9526(5)	0.070(3)
C(27)	0.0211(8)	-0.3210(8)	0.8749(6)	0.092(3)
C(28)	-0.0189(6)	-0.2010(10)	0.8581(7)	0.098(3)
C(29)	0.0511(9)	-0.1336(8)	0.9266(7)	0.093(3)

tigt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technischen Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55005, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Untersuchung wurde durch das Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes Strukturforschung sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Hierfür danken wir.

Literatur und Bemerkungen

- 1 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York, 1974.
- 2 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds, Part 5, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- 3 M.L.H. Green und C.R. Lucas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1000.
- 4 R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, *Austr. J. Chem.*, 21 (1968) 1181.
- 5 Dies betrifft die folgenden Banden (KBr): 970m, 1035sh, 1050s, 1110s, 1125sh, 1135sh und 1190s cm^{-1} .
- 6 A.W. Clauss, S.R. Wilson, R.M. Buchanan, C.G. Pierpont und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 628.
- 7 K. Berhalter und U. Thewalt, unveröffentlicht.
- 8 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 476 (1981) 62.
- 9 G.M. Sheldrick, *SHELX-76* Programmsystem, Göttingen, unveröffentlicht.