

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) C53–C57
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22537PC

Preliminary communication

Alkinkomplexe des Titanocens und Permethylyltitanocens ohne zusätzliche Liganden — Erste Strukturvergleiche

Uwe Rosenthal

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5–6, O-2500 Rostock (Deutschland)

Helmar Görls

Chemische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Arbeitsgruppe der Max-Planck-Gesellschaft, Am Steiger 3 Haus 3, O-6900 Jena (Deutschland)

Vladimir V. Burlakov, Vladimir B. Shur und Mark E. Vol'pin

Institut für Elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften Rußlands, Vavilov Str. 28, 117813 Moskau (Rußland)

(Eingegangen den 28. November 1991)

Abstract

The first complex of titanocene with an alkyne, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph}-\text{C}_2-\text{SiMe}_3)$, having no additional ligands, was structurally characterized and compared with the permethyltitanocene analogue $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{Ph}-\text{C}_2-\text{SiMe}_3)$ to examine the different influences of Cp_2Ti and Cp_2^*Ti on alkyne complexation.

Alkinkomplexe des Titans sind in der Literatur bisher kaum beschrieben worden. In der Reihe der Titanocen- und Permethylyltitanocen-Alkinkomplexe gibt es einige Vertreter des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Lig})(\text{R}-\text{C}_2-\text{R})$ und $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{Lig})(\text{R}-\text{C}_2-\text{R})$, in denen stabilisierende Zweielektronenliganden zusätzlich zum Alkin am Titan koordiniert sind.

Die ersten isolierbaren Komplexe des Titanocens mit Alkinen ohne weitere Liganden $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R}-\text{C}_2-\text{R}')$ konnten wir vor einigen Jahren mit $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ [1], $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$ [2] und $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ [3] darstellen. Später ist für $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ [4] zudem ein thermisch unbeständiger Komplex erhalten worden. Mangels geeigneter Kristalle war zum damaligem Zeitpunkt keine Kristallstrukturanalyse für diesen neuen Komplex typ möglich.

Correspondence to: Dr. V. Rosenthal, Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5–6, O-2500 Rostock, Deutschland.

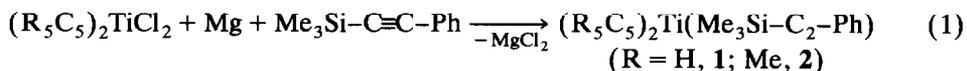
Tabelle 1

IR- und ^{13}C -NMR-Daten freier Alkine und der Titanocen- und Permethyltitanocen-Alkinkomplexe

	R = R' = SiMe ₃	R = SiMe ₃ , R' = Ph	R = R' = Ph
R-C≡C-R'			
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm ⁻¹)	2107	2160	2223
$\delta(\text{C}_2)$ (ppm)	114.0	92.5/104.4 [10]	90.1
Cp ₂ Ti(RC ₂ R')			
	3 [2]	1 [5]	5 [1]
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm ⁻¹)	1687	1686	1713
$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm ⁻¹)	420	474	510
$\delta(\text{C}_2)$ (ppm)	244.9	213.0/219.6	196.5
$\Delta\delta(\text{C}_2)$ (ppm)	130.9	120.5/115.2	106.4
Cp ₂ *Ti(RC ₂ R')			
	4 [5]	2	6 [3]
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm ⁻¹)	1598/1563	1625	1647
$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm ⁻¹)	509	535	576
$\delta(\text{C}_2)$ (ppm)	248.5	213.2/224.9	200.9
$\Delta\delta(\text{C}_2)$ (ppm)	134.5	120.7/120.5	110.8

Entsprechende Komplexe des Permethyltitanocens Cp₂*Ti(R-C₂-R') mit R = R' = Ph und R = R' = Me [5] sind unvollständig beschrieben worden. Für R = R' = SiMe₃ [3] gelang es uns, diese Klasse von Verbindungen strukturell zu belegen. Nunmehr ist erstmals die Charakterisierung eines Alkinkomplexes des Titanocens Cp₂Ti(Me₃Si-C₂-Ph) [3] **1** und der Vergleich mit einem analogen Permethyltitanocen-Alkinkomplex Cp₂*Ti(Me₃Si-C₂-Ph) **2** möglich.

Beide Verbindungen lassen sich in guten Ausbeuten von 75% bei der Reduktion von Cp₂TiCl₂ bzw. Cp₂*TiCl₂ mit Magnesium in THF unter Anwesenheit des Alkins bei Raumtemperatur darstellen [6*] (Gl. 1):



2 kristallisiert in tiefroten Quadern [7*] (Fp.: 135°C), die auch in Lösung (THF, Ether, Pentan) raumtemperaturstabil, aber oxidations- und hydrolyseempfindlich sind.

Die Daten für das komplexierte Alkin sind zusammen mit den wenigen Literaturdaten in Tabelle 1 zusammengefaßt (IR: Frequenzverschiebung $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; ^{13}C -NMR: Koordinationsverschiebung $\Delta\delta(\text{C}_2)$) und weisen die Alkine in **1** und **2** als formale Vierelektronen-Donatoren aus [8]. Diese Werte ordnen sich gut in Studien über den Zusammenhang von induktiven Effekten der Alkinsubstituenten und den durch die Komplexbildung von Alkinen verursachten Koordinationsverschiebungen ein [9].

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **1** und **2** sind in Fig. 1 wiedergegeben. **1** liegt im Kristallgitter in Form von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen (**1A** und **1B**) vor, die sich über die in Fig. 1 aufgeführten Werte hinaus packungsbedingt nur durch die Torsion eines Cp-Ringes um die Titan-Mittelpunktsachse ($\Delta = 20.0^\circ$) und um die Bindung C1-C2 ($\Delta = 1.2^\circ$) unterscheiden.

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

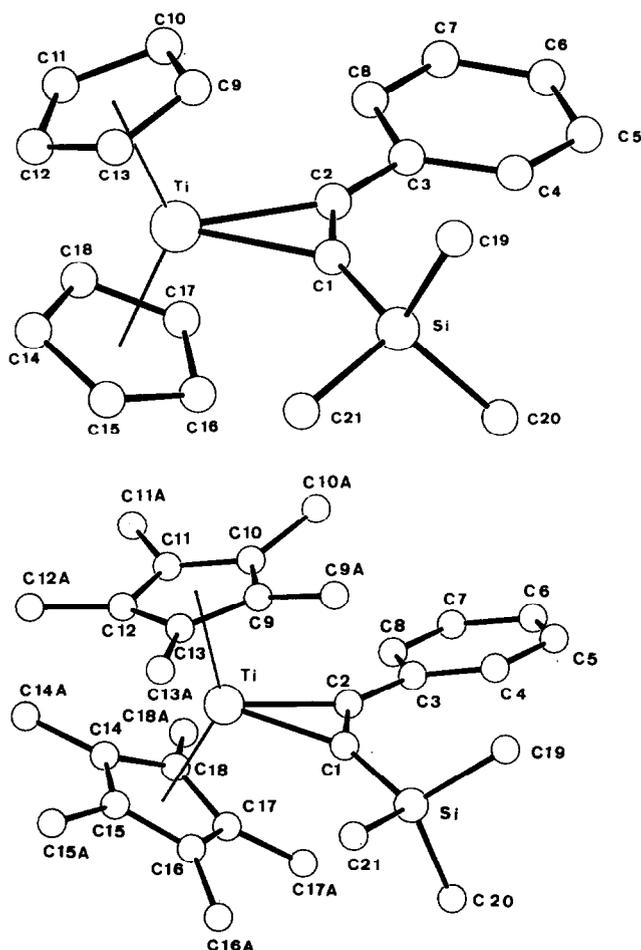


Fig. 1. Molekülstruktur von 1 (oben) und 2 (unten) im Kristall [11], Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C1–C2 1.289(4) 1A, 1.279(4) 1B, 1.308(3) 2; Ti–C1 2.118(3) 1A, 2.112(3) 1B, 2.139(2) 2; Ti–C2 2.095(3) 1A, 2.092(3) 1B, 2.089(2) 2; C2–C1–Si 148.2(2) 1A, 151.9(2) 1B, 140.5(2) 2; C1–C2–C3 140.8(3) 1A, 141.0(3) 1B, 138.1(2) 2.

Der Einfluß der Alkylsubstituenten äußert sich bei 1 und 2 in einer Verkürzung der Ti–C2 gegenüber der Ti–C1 Bindung (vgl. Fig. 1), was durch einen stärkeren Rückbindungseffekt der Phenylgruppe am Kohlenstoffatom C2 erklärt werden kann. Die Substitution der H-Atome am Cp-Ring durch Methylgruppen bewirkt eine Verlängerung der Ti–C1-Bindung. Im Einklang mit den größeren Koordinationsverschiebungen von 2 gegenüber 1 (s. Tab. 1) stehen die geringfügige Aufweitung der Bindung C1–C2 und stärkere Abwinkelung der Alkylsubstituenten in 2 (Fig. 1). Ähnliche Verhältnisse hinsichtlich der Wirkung von Donatorliganden zeigen auch $(\text{Lig})_2\text{Ni}(\text{R}-\text{C}_2-\text{R})$ Komplexe [12].

Die Winkel zwischen der Ebene Ti–C1–C2 und dem Phenylring betragen 2.1(4)° in 1A, 5.1(4)° in 1B und 22.4(3)° in 2. Bei 2 sind hierfür offensichtlich

intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen am Cp*-Ring und den *o*-H-Atomen des Phenylringes verantwortlich.

Innerhalb des Vergleiches von Alkin-Komplexen des Titanocens und Permethylyltitanocens sind gegenwärtige Untersuchungen darauf gerichtet, unterschiedliche Reaktivitäten für **1** und **2** zu belegen und in Relation zu den nunmehr vorliegenden Strukturdaten zu bringen. Erhebliche Reaktivitätsunterschiede wurden so bereits für **3** und **4**, z.B. bei der Reaktion mit CO₂ [13], Acetylen oder Aceton [14] aufgefunden.

Dank. Die Ergebnisse dieser Arbeit entstanden während des Aufenthaltes von U.R. und H.G. als Gastwissenschaftler am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. U.R. und H.G. danken der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke und Herrn Prof. Dr. C. Krüger für die großzügige Unterstützung sowie Frau B. Gabor für NMR-Spektren.

Literatur und Bemerkungen

- 1 V.B. Shur, V.V. Burlakov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 77.
- 2 V.V. Burlakov, U. Rosenthal, P.V. Petrovskij, V.B. Shur und E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 1 (1988) 526.
- 3 V.V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A.V. Polyakov, Yu.T. Struchkov, G. Oehme, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 3 (1990) 237.
- 4 H.G. Alt und G.S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 159.
- 5 S.A. Cohen und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 4 (1985) 1006.
- 6 Arbeitsvorschrift (Ausschluß von Sauerstoff und Wasser), **2**: 3.89 g (10 mmol) Cp₂TiCl₂, 243 mg (10 mmol) Magnesium und 1.74 g (10 mmol) Phenyl(trimethylsilyl)acetylen werden in 50 ml THF 4 h bei 20°C gerührt bis eine dunkelgelbe Lösung vorliegt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert und der Rückstand mit 50 ml Pentan digeriert. Nach Filtration über eine G4-Fritte kristallisieren aus dieser Lösung dunkelrote Kristalle, die man von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölvakuum trocknet. Ausbeute: 3.70 g **2** (75%). Es liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- 7 **2**: IR (KBr): 1625 cm⁻¹ (C≡C); ¹H-NMR (THF-*d*₈, TMS, 30°C): δ = 0.0 (s, SiMe₃), 1.75 (s, Cp*), 6.12–6.91 (m, Ph); ¹³C-NMR (THF-*d*₈, bez. LM (25.28) 40°C): δ = 213.2 (s(m), C-SiMe₃), 224.9 (s(t), C-Ph), 139.5 (s(t), *i*-Ph), 131.4 (d(t), *o*-Ph), 127.9 (d(d), *m*-Ph), 126.1 (d(t), *p*-Ph), 122.4; 12.5 (s,q-Cp*), 3.5 (Me₃Si).
- 8 J.L. Templeton und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3288.
- 9 U. Rosenthal, G. Oehme, V.V. Burlakov, P.V. Petrovskij, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 119.
- 10 G.C. Levy, M. White und J.D. Cargioli, *J. Magn. Reson.*, 8 (1972) 280.
- 11 Kristalldaten von **1**: *P* $\bar{1}$, *a* = 11.727(6), *b* = 12.987(5), *c* = 13.935(4) Å, α = 95.06(3), β = 112.79(2), γ = 94.72(3)°, *V* = 1933(1) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.21 g cm⁻³, λ = 0.71069 Å, μ = 4.95 cm⁻¹, 13292 gemessene Reflexe, 12923 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 7886 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), 416 verfeinerte Parameter, *R* = 0.061, *R*_w = 0.059, (*w* = 1/σ²(*F*_o)), Restelektronendichte 0.55 eÅ⁻³; Kristalldaten von **2**: *P* $\bar{1}$, *a* = 9.651(2), *b* = 10.360(2), *c* = 15.665(3) Å, α = 84.44(1), β = 72.71(1), γ = 72.35(1)°, *V* = 1425.1(1) Å³, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.15 g cm⁻³; λ = 0.71069 Å, μ = 3.53 cm⁻¹, 10214 gemessene Reflexe, 9896 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 6717 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), 298 verfeinerte Parameter, *R* = 0.051, *R*_w = 0.051 (*w* = 1/σ²(*F*_o)), Restelektronendichte 0.32 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55930, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 12 (a) U. Rosenthal und W. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 103; (b) U. Rosenthal und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 135; (c) U. Rosenthal, G. Oehme, H. Görls, V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 113.
- 13 U. Rosenthal, Vortrag Chemiedozententagung der GdCh, Ulm 1990, Abstracts B 20, S. 87.
- 14 V.V. Burlakov, U. Rosenthal, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, O.G. Ellert, V.B. Shur und M.E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR*, 2 (1989) 633.