

Journal of Organometallic Chemistry, 436 (1992) 179–183
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22724

Zum Koordinationsverhalten der Lewis-Basen HCN und DCN gegenüber $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$

Axel Schulz und Thomas M. Klapötke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. C2, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Februar 1992)

Abstract

The reaction of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ (**1**) in liquid sulfur dioxide with XCN gave the cationic titanocene complexes $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{XCN})_2][\text{AsF}_6]_2$ (X = H, **2**; D, **3**). The bonding situation between the Lewis acid ($\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$) and the Lewis base (XCN) is discussed on the basis of IR data and qualitative MO considerations. A convenient laboratory-scale synthesis of DCN is reported.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ (**1**) in flüssigem Schwefeldioxid mit XCN führte zur Darstellung der kationischen Titanocen-Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{XCN})_2][\text{AsF}_6]_2$ (X = H, **2**; D, **3**). Die Bindungsverhältnisse zwischen der Lewis-Säure ($\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$) und der Lewis-Base (XCN) werden auf der Basis von IR-Daten und qualitativen MO-Betrachtungen diskutiert. Eine einfache Laborsynthese wird für DCN angegeben.

Einleitung

Vor einiger Zeit haben wir über die erstmalige Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HCN})_2][\text{AsF}_6]_2$ (**2**) berichtet [1] und dabei eine im IR-Spektrum auftretende Bande bei 3119 cm^{-1} eindeutig der $\nu(\text{CH,Cp})$ -Schwingung zuordnen können. Eine weitere Bande bei 3332 cm^{-1} haben wir hierbei ursprünglich der $\nu(\text{CH,HCN})$ -Streckschwingung zugeordnet (vgl. HCN,g; 3311 cm^{-1} [2]). Da wir inzwischen das Koordinationsverhalten von Nitrilen im allgemeinen und HCN im besonderen gegenüber den Lewis-Säuren AsF_5 und SbF_5 näher untersucht haben [3,4] und dabei generell eine Abnahme der Wellenzahl der $\nu(\text{CH,RCN})$ zuzuordnenden Schwingung im Komplex beobachtet haben, veranlaßte uns dies zu einer erneuten Untersuchung des Schwingungsspektrums von **2**, wobei eine eindeutige Zuordnung

Correspondence to: Dr. Th.M. Klapötke.

Tabelle 1

IR-Daten der Komplexe 1–3 und von XCN (X = H, D) ($\bar{\nu}$ in cm^{-1})

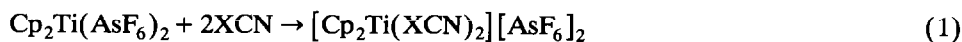
	$\nu(\text{CH,Cp})$	$\nu(\text{CX,XCN})$	$\delta(\text{XCN})$	$\nu(\text{CN})$
HCN ^a		3311	712	2097
DCN ^a		2630	569	1925
1 ^b	3120			
2 ^b	3125	3188	^c	2155
3 ^b	3125	2608	565	1940

^a Gas, 22°C. ^b Nujol-Film zwischen KBr-Platten. ^c Verdeckt durch $\nu_3(\text{AsF}_6^-) = 710\text{vs,br cm}^{-1}$.

der den CH-Streckschwingungen entsprechenden Banden durch H/D-Isotopenmarkierung getroffen werden sollte.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Komplexe 2 und 3 erfolgte entsprechend der für 2 publizierten Vorschrift gemäß Gl. 1 [1], das benötigte DCN wurde entsprechend Gl. 2 hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.



Die Aufnahme der IR-Spektren von 1–3 erfolgte an Nujol-Filmen zwischen KBr-Platten, HCN und DCN wurden als Gase vermessen. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in Tab. 1.

Die Ergebnisse der IR-Messungen zeigen eindeutig, daß sich, wie erwartet, die Bindungsverhältnisse im Cp-Ringsystem in 2 und 3 gegenüber 1 kaum ändern, während sowohl im HCN- (2) wie auch im DCN-Komplex (3) die der (X–CN)-Streckschwingung (X = H, D) zuzuordnende Bande deutlich zu niedriger Wellenzahl hin verschoben im Vergleich zu freiem XCN auftritt. Im Gegensatz hierzu ist die der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung entsprechende Absorption in 2 und 3 gegenüber freiem Cyanwasserstoff zu höherer Frequenz hin verschoben. Da es sich bei allen untersuchten Komplexverbindungen um Titan(IV)-Systeme, d.h. d^0 -konfigurierte Spezies, handelt, sollte die (Ti ← XCN)-Bindung im wesentlichen durch eine σ -Donor-Wechselwirkung beschrieben werden können. Dies bedeutet nun, daß das koordinierende σ -Orbital im XCN im Bereich der (C–H)-Bindung zwar bindenden Charakter aufweisen sollte, allerdings schwach antibindend im Bereich der (C≡N)-Bindung ist (vgl. CN^- -Komplexe [2]). Dieses Bild stimmt auch gut mit einem halbquantitativen (Grenz-) Molekülorbital-Schema von HCN überein [5] (Fig. 1), in dem die energetische Lage der H-, C- und N-Atomorbitale [6] sowie die der obersten vier besetzten MOs für HCN angegeben ist [7,8]; die Lage des LUMO (2π) entspricht der negativen Elektronenaffinität von HCN [9].

Das 5σ -Orbital des XCN-Liganden ist im Gegensatz zum 1π -Orbital (HOMO) aus Symmetriegründen zu einer σ -Koordination an das $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ -Fragment geeignet (vgl. MO-Schema von Cp_2Ti -Fragmenten [10]). Da dieses Orbital (5σ) im CH-Bereich eindeutig bindenden und im CN-Bereich essentiell nichtbindenden

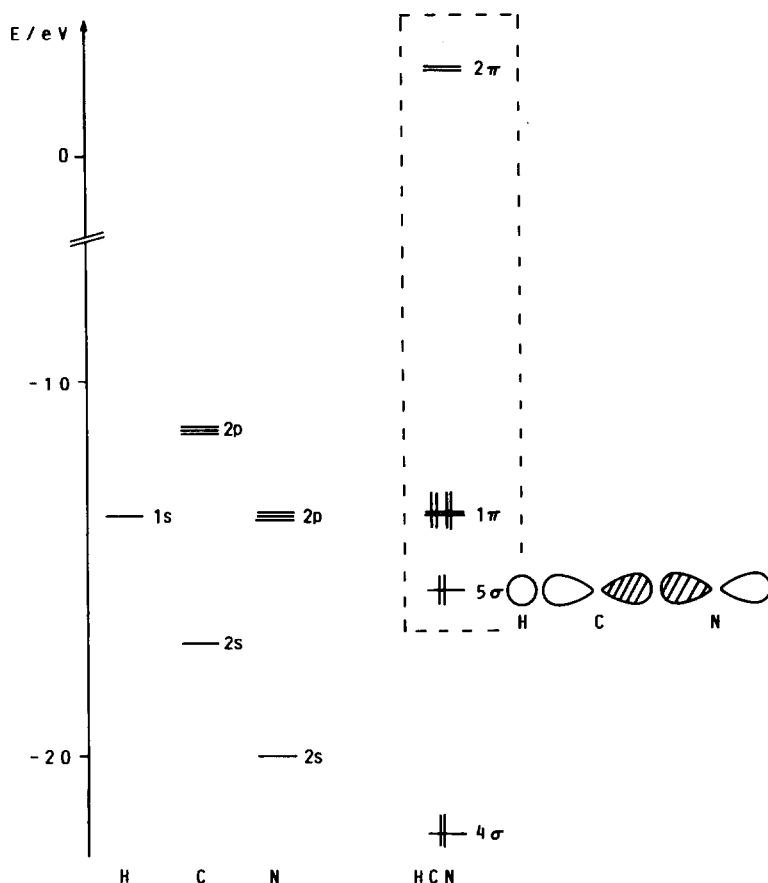
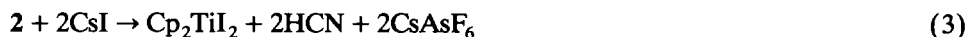


Fig. 1. Halbquantitatives (Grenz-) Molekülorbital-Schema von HCN.

Charakter trägt, stimmt somit die bindungstheoretische Deutung gut mit den IR-spektroskopischen Befunden überein. Somit muß auch die Lage der CH(HCN)-Streckschwingung in **2** gegenüber dem früher berichteten Wert (s.o.) zu 3188 cm^{-1} korrigiert werden. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß **2** und **3** als Nujol-Filme unter Luftabschluß zwar zwischen KBr-Platten relativ beständig sind (30 min), allerdings mit CsI-Platten schneller unter Zersetzung reagieren (Gl. 3), wodurch sich die frühere falsche Zuordnung der $\nu(\text{CH,HCN})$ -Bande in **2** erklären läßt (3332 cm^{-1} , in Nujol gelöstes HCN).



Die Bindungsverhältnisse in den Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Komplexen **2** und **3** mit starker σ -Donor-Wechselwirkung, d.h. Erhöhung der Elektronendichte am Metallocen-System und zunehmender Acidität der C-X-Bindung im XCN-Liganden, spiegeln sich ebenfalls in SO_2 -Lösung in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wieder, wobei die Cp-Resonanz in **2** und **3** gegenüber **1** deutlich Hochfeld-verschoben auftritt, während die HCN-Resonanz im Komplex **2** gegenüber freiem HCN stark Tieffeld-verschoben erscheint (Tab. 2).

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe 1–3 und von HCN ^a

	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{HCN})$
HCN		3.88 s
1	7.33 s	
2	6.93 s (10)	8.97 s (2)
3	6.83 s	

^a 60 MHz, 22°C, SO₂, TMS/SO₂-extern, δ in ppm.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe 1 [11] und 2 [1] erfolgte wie bereits früher beschrieben, Verbindung 3 wurde in vollständiger Analogie zu 2 synthetisiert [1]. Die C/H/N-Analysendaten (D berechnet und analysiert als H) für 3 entsprechen den Erwartungswerten.

D₂O (MSD Isotopes, 99.9% D), D₂SO₄ (Aldrich, 98.8% D) und KCN (Merck, 98%, getrocknet i. Vak. über P₄O₁₀) wurden in handelsüblicher Reinheit eingesetzt.

Die Bereitung der IR-Nujol-Filme erfolgte in der Dry-Box unter N₂-Atmosphäre (5.0), die Trocknung des Nujol-Öls mittels Natrium. Sämtliche IR-Proben wurden frisch zubereitet und durch PTFE-Band luftdicht verschlossen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin–Elmer 580 B (Aufnahmezeit 20 min).

Zur Synthese von DCN wurden ca. 80 g (1.23 mol) KCN mit ca. 150 ml D₂SO₄ (9 mol/l; D₂SO₄, konz./D₂O = 1/1; Überschuß) umgesetzt und der Deuterocyanwasserstoff in eine Vorlage auf P₄O₁₀ abdestilliert. Die Lagerung des DCN erfolgte nach anschließender fraktionierter Destillation in einem Glas-Kolben mit Young-PTFE-Ventil über P₄O₁₀. Ausbeute ca. 20 g (60%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/1-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dipl.-Chem. I.C. Tornieporth-Oetting sind wir für initiiierende Hinweise zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 P. Gowik und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1991) 349.
- 2 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1986.
- 3 I.C. Tornieporth-Oetting, T.M. Klapötke, T.S. Cameron, J. Valkonen, P. Rademacher und K. Kowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 537.
- 4 I.C. Tornieporth-Oetting, T.M. Klapötke, U. Behrens und P.S. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 5 B.M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 815.
- 6 A.F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91–100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1985.

- 7 D.C. Pan und L.C. Allen, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 1800.
- 8 V.H. Diebler und S.K. Liston, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 4765.
- 9 R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 734.
- 10 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 11 T. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.