

Organometallische Oxide: Die Kristallstruktur von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12}$

Organometallic Oxides: The Crystal Structure of $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12}$

Felora Heshmatpour, Sigrid Wocadlo, Werner Massa, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-35032 Marburg

Frank Bottomley, Robert W. Day

Department of Chemistry, University of New Brunswick, Fredericton, N.B., E3B 5A3 Canada

Z. Naturforsch. **49b**, 827–830 (1994); eingegangen am 21. Februar 1994

Octameric Cyclopentadienyl Titanium Oxide, Crystal Structure

The structure of the complex $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12}$ has been determined in a crystal of $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12} \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (space group $P\bar{1}$, $Z = 1$, lattice dimensions at -40°C : $a = 1083.9(3)$, $b = 1292.9(1)$, $c = 1304.0(2)$ pm, $\alpha = 61.18(1)^\circ$, $\beta = 71.73(2)^\circ$, $\gamma = 70.35(2)^\circ$, structure solved using 2164 observed unique reflections, $R = 0.043$). The Ti atoms occupy the corners of an approximate cube. The 12 oxygen atoms are at the mid point of the edges connecting the Ti atoms. Two pairs of the 12 Ti–O–Ti bridge angles are $147.9(3)^\circ$ and $148.6(3)^\circ$, the remaining eight bridge angles are between $162.4(3)^\circ$ and $163.9(3)^\circ$. The Ti–O distances are between $179.5(5)$ and $181.8(5)$ pm with an average of $180.5(5)$ pm. Each Ti atom is capped by an η^5 -cyclopentadienyl ligand. The same subane-like unit has been found in $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_4(\mu_2\text{-Se})_3(\mu_3\text{-Se})_3 \cdot [(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu_2\text{-O})_{12} \cdot \text{Et}_3\text{N} \cdot \text{THF}$.

Cyclopentadienyl-Titan(IV)- μ -Oxo-Komplexe sind in verschiedenen Varianten mit den Baueinheiten TiOTi (linear), Ti_3O_3 , Ti_4O_4 (planar) und Ti_4O_6 (Adamantan-analog) bekannt [1]. Wir berichten hier über den ersten Komplex dieser Reihe mit einem Ti_8O_{12} -Gerüst.

Orangerote, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12} \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ entstanden nach Luftzutritt aus dem Filtrat einer Lösung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ [2] und Phenyl-iodacetylen in Tetrahydrofuran/Acetonitril [3]. $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12}$ ist auch Bestandteil der Struktur von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_4(\mu_2\text{-Se})_3(\mu_3\text{-Se})_3 \cdot [(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu_2\text{-O})_{12} \cdot \text{Et}_3\text{N} \cdot \text{THF}$. Die Verbindung entstand bei Versuchen zur Reduktion von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_4(\mu_2\text{-Se})_3(\mu_3\text{-Se})_3$ [4] mit Bu_3SnH in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Spuren Triethylamin. Beide Verbindungen ließen sich nur kristallographisch charakterisieren. Wir beschreiben hier näher nur die Struktur von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12}$ (Abb. 1), die aus Acetonitril mit sechs Solvens-Molekülen kristallisiert, die keine bindende Wechselwirkungen mit dem Titan-komplex haben. Die vollständigen Kristalldaten

des oben erwähnten Seleno-Titan-Komplexes sind ebenso wie die der hier besprochenen Verbindung deponiert⁺.

Tab. I enthält die Bindungslängen und -winkel, Tab. II die Atomkoordinaten von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12} \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$.

In dem Komplex befinden sich die Titanatome an den Ecken eines etwas abgeflachten Würfels (Molekülsymmetrie C_i , Pseudosymmetrie D_{2d}), während die Sauerstoffatome die Mitten der Würfelkanten besetzen. Die η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden schirmen die Titanatome ab. Die Cp-Liganden $C2n$, $C3n$ und $C4n$ zeigen Orientierungsfehlordnung, die durch eine Rotation um die C_5 -Ringachse um etwa 36° beschrieben werden kann. Die beiden Alternativen sind jeweils im Verhältnis von ca. 2:1 besetzt. In Abb. 1 ist nur die stärker besetzte Alternative gezeichnet. Die Packung der Komplexmoleküle leitet sich von der kubisch-dichtesten Kugelpackung ab (Abb. 2), was sich bereits in der Tendenz der Elementarzelle zu rhomboedrischer Metrik abzeichnet.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

0932-0776/94/0600-0827 \$06.00

© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen

⁺ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58095, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

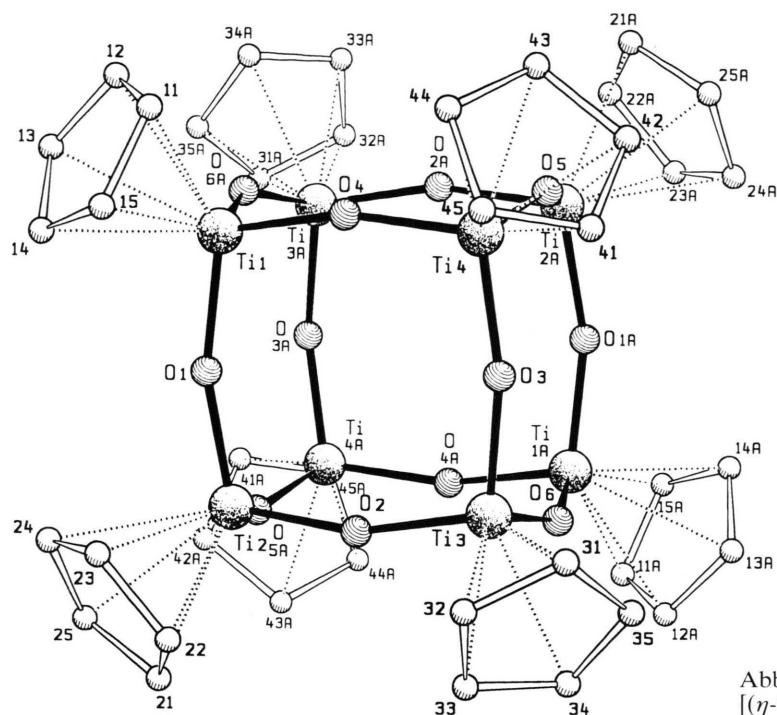


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls
 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu_2\text{-O})_{12}$.

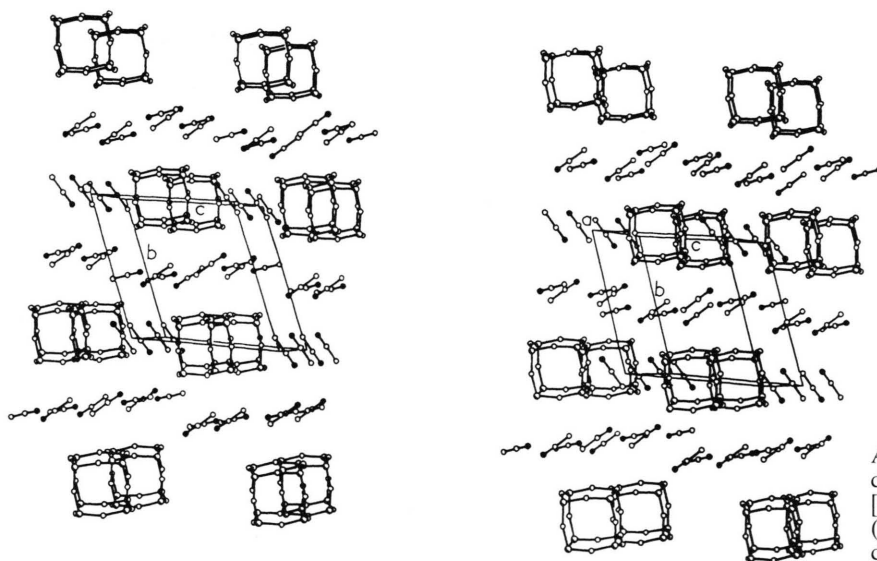


Abb. 2. Stereoskopische Wiedergabe der Elementarzelle von
 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu_2\text{-O})_{12} \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$
 (ohne Cyclopentadienylligan-
 den).

Die Ti–O-Abstände variieren nur wenig in den Grenzen von 179,5 bis 181,5 pm, sie betragen im Mittel 180,5(5) pm. Sie entsprechen recht gut den

in den tetrameren, weitgehend planare Ti_4O_4 -Ringe enthaltenden Komplexen gefundenen TiO-Abständen von 177,6 bis 179,9 pm in

Tab. I. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-4}$) für $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12} \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ bei -40°C . U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	0,29184(12)	0,88864(11)	0,42461(10)	0,0280(4)
O(1)	0,2378(5)	1,0511(4)	0,3590(4)	0,0464(14)
C(11)	0,5013(8)	0,7616(10)	0,4791(8)	0,063(3)
C(12)	0,4774(8)	0,7309(8)	0,4015(9)	0,058(2)
C(13)	0,4797(8)	0,8248(10)	0,2935(8)	0,061(3)
C(14)	0,5028(8)	0,9189(8)	0,3019(9)	0,063(3)
C(15)	0,5186(8)	0,8786(10)	0,4186(10)	0,062(3)
Ti(2)	0,14386(12)	1,20483(11)	0,32655(10)	0,0280(4)
O(2)	0,0629(5)	1,2032(4)	0,4712(4)	0,0454(14)
C(21)	0,1654(18)	1,4113(14)	0,2235(20)	0,068(6)
C(22)	0,2494(20)	1,3502(20)	0,3094(18)	0,064(8)
C(23)	0,3449(15)	1,2677(14)	0,2709(17)	0,049(4)
C(24)	0,3253(21)	1,2727(16)	0,1682(17)	0,056(5)
C(25)	0,2154(24)	1,3634(21)	0,1370(22)	0,083(12)
C(211)	0,1541(47)	1,4140(42)	0,2689(37)	0,029(5)
C(221)	0,2863(56)	1,3335(56)	0,2826(43)	0,029(5)
C(231)	0,3350(47)	1,2843(39)	0,2087(48)	0,029(5)
C(241)	0,2478(83)	1,3260(58)	0,1431(53)	0,029(5)
C(251)	0,1480(37)	1,4002(36)	0,1619(38)	0,029(5)
Ti(3)	-0,01920(12)	1,15624(11)	0,62418(10)	0,0283(4)
O(3)	0,0528(5)	0,9958(4)	0,6947(4)	0,0465(14)
C(31)	0,0436(31)	1,1766(17)	0,7764(21)	0,055(6)
C(32)	0,1075(22)	1,2473(24)	0,6694(22)	0,050(5)
C(33)	0,0154(28)	1,3392(14)	0,6044(18)	0,044(6)
C(34)	-0,1110(22)	1,3248(26)	0,6711(26)	0,056(9)
C(35)	-0,0915(52)	1,2279(46)	0,7767(46)	0,077(14)
C(311)	0,1048(45)	1,1954(34)	0,7151(39)	0,042(6)
C(321)	0,0571(47)	1,3090(50)	0,6275(45)	0,042(6)
C(331)	-0,0789(57)	1,3424(42)	0,6575(46)	0,042(6)
C(341)	-0,1207(93)	1,2427(65)	0,7638(79)	0,042(6)
C(351)	-0,0107(42)	1,1573(33)	0,8043(33)	0,042(6)
Ti(4)	0,12704(12)	0,84006(11)	0,72276(10)	0,0271(4)
O(4)	0,2305(5)	0,8457(5)	0,5825(4)	0,0480(14)
C(41)	0,1641(17)	0,8146(14)	0,9071(12)	0,041(3)
C(42)	0,1188(12)	0,7123(17)	0,9348(9)	0,038(3)
C(43)	0,2183(19)	0,6496(10)	0,8722(13)	0,038(3)
C(44)	0,3217(12)	0,7129(16)	0,8100(10)	0,037(3)
C(45)	0,2847(16)	0,8149(14)	0,8317(14)	0,047(4)
C(411)	0,1137(41)	0,7797(44)	0,9253(35)	0,020(6)
C(421)	0,1595(50)	0,6628(43)	0,9074(40)	0,020(6)
C(431)	0,2853(52)	0,6742(44)	0,8259(44)	0,020(6)
C(441)	0,3164(39)	0,7851(48)	0,7943(33)	0,020(6)
C(451)	0,2283(57)	0,8312(39)	0,8689(44)	0,020(6)
O(5)	-0,0104(5)	0,7820(4)	0,7361(4)	0,0450(14)
O(6)	-0,1868(5)	1,1604(4)	0,6196(4)	0,0434(13)
C(1)	0,4252(9)	0,5920(8)	0,0935(7)	0,071(3)
C(2)	0,4420(9)	0,5603(8)	0,2085(10)	0,058(2)
N(1)	0,4538(10)	0,5332(8)	0,3040(9)	0,093(3)
C(3)	0,7514(12)	0,9189(10)	-0,0503(10)	0,101(4)
C(4)	0,6703(12)	1,0184(12)	-0,0242(9)	0,074(3)
N(2)	0,6034(12)	1,0980(10)	-0,0007(9)	0,109(4)
C(5)	0,2282(10)	1,5247(9)	0,6336(8)	0,080(3)
C(6)	0,2043(10)	1,4432(10)	0,7574(10)	0,072(3)
N(3)	0,1834(11)	1,3802(9)	0,8547(9)	0,112(4)

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12}$ (Cg = Ringschwerpunkte).

Ti1–O1	180,0(5)	Ti3–O2	179,6(4)
Ti1–O4	181,0(5)	Ti3–O3	181,1(5)
Ti1–O6 A	181,1(5)	Ti3–O6	181,8(5)
Ti2–O1	180,7(5)	Ti4–O3	179,5(5)
Ti2–O2	180,6(5)	Ti4–O4	180,3(5)
Ti2–O5 A	179,7(5)	Ti4–O5	181,0(5)
Ti–Cg1	209(2)	Ti–Cg3	210(2)
Ti–Cg2	208(2)	Ti–Cg4	210(2)
Ti1–O1–Ti2	163,9(3)	Ti2–O2–Ti3	162,6(3)
Ti1–O4–Ti4	162,4(3)	Ti3–O3–Ti4	163,4(3)
Ti1 A–O6–Ti3	147,9(3)	Ti2 A–O5–Ti4	148,6(3)
O1–Ti1–O4	103,9(2)	O2–Ti3–O3	104,8(2)
O1–Ti1–O6 A	103,5(2)	O2–Ti3–O6	103,6(2)
O4–Ti1–O6 A	104,3(2)	O3–Ti3–O6	103,3(2)
O1–Ti2–O2	104,2(2)	O3–Ti4–O4	104,4(2)
O1–Ti2–O5 A	103,6(2)	O3–Ti4–O5	103,4(2)
O2–Ti2–O5 A	104,0(2)	O4–Ti4–O5	103,8(2)
O1–Ti1–Cg1	114,8(2)	O2–Ti3–Cg3	112,1(2)
O4–Ti1–Cg1	114,7(2)	O3–Ti3–Cg3	116,3(2)
O6 A–Ti1–Cg1	114,2(2)	O6–Ti3–Cg3	115,4(2)
O1–Ti2–Cg2	113,3(2)	O3–Ti4–Cg4	114,7(2)
O2–Ti2–Cg2	114,7(2)	O4–Ti4–Cg4	115,9(2)
O5 A–Ti2–Cg2	115,7(2)	O5–Ti4–Cg4	113,2(2)

kelte μ_2 -Brücken zwischen den Titanatomen aus. Vier der zwölf TiOTi-Brücken weisen paarweise Bindungswinkel von 147,9 und 148,6° auf, die übrigen acht TiOTi-Brücken haben Bindungswinkel zwischen 162,4 und 163,9°. Ähnlich ist die Situation in der Struktur von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{TiCl}(\mu\text{-O})]_4$ [6], in der je zwei kleinere (157,2 und 158,2°) und zwei größere (169,0°) TiOTi-Bindungswinkel gefunden werden.

Die Ti–O-Abstände in den μ_2 -Oxotitankomplexen lassen einen geringen, wenngleich signifikanten Zusammenhang mit den TiOTi-Bindungswinkeln erkennen. In $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}]_2(\mu\text{-O})$ [7] mit einem Bindungswinkel von 180° wird mit Ti–O-Bindungen von 177,7 pm der kürzeste Abstand beobachtet, es folgen die oben erwähnten Beispiele vom Ti_4O_4 - und Ti_8O_{12} -Typ (mittlerer Bindungswinkel $\sim 160^\circ$) mit Ti–O-Abständen von etwa 180 pm, die Komplexe vom Ti_3O_3 -Typ (Bindungswinkel $\sim 133^\circ$) mit 182 pm [8] und schließlich die des Ti_4O_6 -Typs mit Adamantanstruktur (Bindungswinkel 123°) mit Ti–O-Abständen von 184 pm [9]. Diese Winkel-Abstands-Korrelation spiegelt gut die unterschiedlichen ($d_{\pi p_{\pi}}$)-Bindungsanteile an der TiO-Bindung wider.

Experimentelles

Kristallstrukturbestimmung von $(\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ti}_8, \text{M} = 1342,24)$: orange, *ca.* $0,3 \times 0,3 \times 0,05$ mm, tri-

$[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}(\mu\text{-O})]_4$ [5] und von 179,2 bis 180,2(2) pm in $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{TiCl}(\mu\text{-O})]_4$ [6]. Wie in diesen Komplexen bilden auch in $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}]_8(\mu\text{-O})_{12}$ die Sauerstoffatome weitgehend symmetrische, etwas nach außen abgewin-

klin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 1083,9(3)$, $b = 1292,9(1)$, $c = 1304,0(2)$ pm, $\alpha = 61,18(1)$, $\beta = 71,73(2)$, $\gamma = 70,35(2)^\circ$, $V = 1482,2 \cdot 10^{-30}$ m³, $\rho_{\text{ber}} = 1,504$ Mg m⁻³, $\mu = 1,08$ mm⁻¹ (empirische Korrektur, ψ -Scans), Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), MoK α -Strahlung. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86) [10] und Verfeinerung an den F²-Daten von allen 4112 unabhängigen Reflexen ($\theta_{\text{max}} = 23^\circ$) (SHELXL-93) [10] auf $wR(F^2) = 0,144$ bzw. für 2164 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0,043$, GOF = 1,009 (400 Parameter). Alle H-Atome wurden auf berechneten Lagen „reitend“ und mit isotropen Temperaturfaktoren miteinbezogen. Letztere wurden auf das 1,2-fache bzw. bei den Acetonitril-Molekülen das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors des betreffenden C-Atoms gesetzt. Für die restlichen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet.

Kristallstrukturbestimmung von (C₁₀₀H₁₂₆N₂O₁₄Se₁₂Ti₁₆): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1123,1(3)$, $b = 1916,6(9)$, $c =$

2793,2(9) pm, $\beta = 81,51(2)^\circ$, $V = 5917 \times 10^{-30}$ m³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1,85$ Mg m⁻³, $\mu = 4,69$ mm⁻¹ (keine Korrektur). Enraf-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung. Strukturlösung und Verfeinerung an den F-Daten von 2237 Reflexen mit $\theta_{\text{max}} = 20^\circ$ und $I > 2\sigma(I)$ (NRCVAX) [11] auf $R = 0,125$, $R_w = 0,119$, GOF = 1,97 (359 Parameter). Alle C₅H₅-Liganden sowie das THF wurden als „starre Gruppen“ mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren für C bzw. O behandelt. Für die Ti- und Se-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die Ti–O-Abstände betragen im Mittel 180(4) pm, die Ti–O–Ti-Winkel 158(2)° und O–Ti–O 104(2)°, was in guter Übereinstimmung mit den oben genannten Parametern ist.

Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] F. Bottomley, *Polyhedron* **11**, 1707 (1992).
 - [2] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **97**, 425 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 394 (1985).
 - [3] F. Heshmatpour, Dissertation, Universität Marburg, in Vorbereitung.
 - [4] F. Bottomley, R. W. Day, *Organometallics* **10**, 2560 (1991).
 - [5] A. C. Skapski, P. G. H. Troughton, *Acta Crystallogr.* **B26**, 716 (1970).
 - [6] J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **19**, 181 (1980).
 - [7] U. Thewalt, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **127**, 169 (1977).
 - [8] S. G. Blanco, M. P. Gómez-Sal, S. M. Carrera, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1572.
 - [9] L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 858.
 - [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programme zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen (1986, 1993).
 - [11] E. J. Gabe, Y. LePage, J. P. Charlard, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 384 (1989).