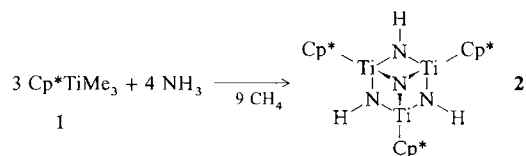


Synthese und Struktur von [$\{\eta\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ti}(\text{NH})_3\text{N}\}]$, einem Titanimidnitrid**

Von Herbert W. Roesky*, Yüniu Bai und
Mathias Noltemeyer

Bei unseren Untersuchungen über Metall-Stickstoff-Heterocyclen gelang uns kürzlich durch Reaktion von Cp^*TaCl_4 ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ die Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{Cl})_3]$, das als Trimer eines Metallnitrids aufgefaßt werden kann^[1]. Während von Metallnitriden bekannt ist, daß sie in einer strukturellen Vielfalt auftreten^[2], sind Übergangsmetallkomplexe mit NH-Liganden (Imide) kaum untersucht worden. Imide können als Zwischenprodukte bei der Bildung von TiN aus TiCl_4 und Ammoniak auftreten^[3]. Wir berichten jetzt über ein Imidnitrid des Titans, das sich durch Umsetzung von Cp^*TiMe_3 **1**^[4] mit Ammoniak im Überschuß bei Raumtemperatur herstellen läßt. Unter Methanabspaltung entsteht bei dieser Reaktion in guter Ausbeute $[\{\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NH})_3\text{N}\}]$ **2**.



Hinweise auf Zusammensetzung und Struktur von **2** geben bereits ^1H -NMR- und Massenspektrum. Man findet äquiva-

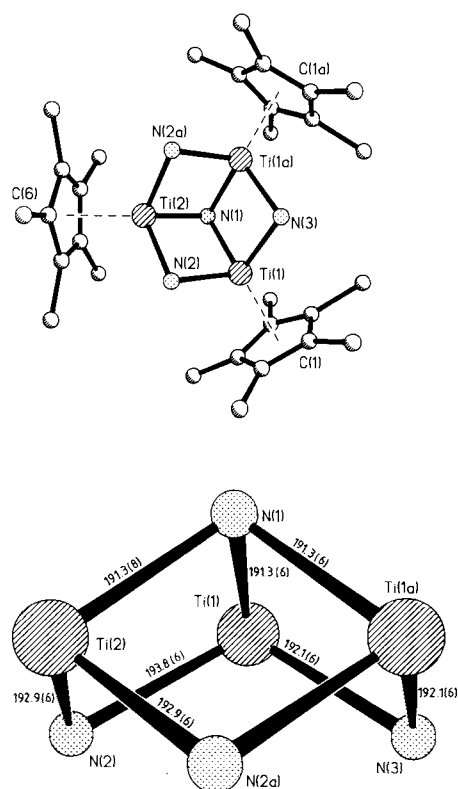


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Oben: Aufsicht; Unten: Seitenansicht des Ti_3N_4 -Kerns. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: $\text{Ti}(1)\text{-Ti}(2)$ 280.3(3); $\text{Ti}(2)\text{-Ti}(1)\text{-N}(1)$ 42.9(2), $\text{N}(1)\text{-Ti}(1)\text{-N}(2)$ 85.9(3), $\text{N}(1)\text{-Ti}(1)\text{-N}(3)$ 85.8(3). Weitere Bindungslängen sind im unteren Teil der Abb. angegeben.

* Prof. Dr. H. W. Roesky, Yüniu Bai, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

lente Pentamethylcyclopentadienyl- ($\delta = 2.01$) und NH-Gruppen ($\delta = 13.4$). Massenspektrometrisch läßt sich das Molekül-Ion (m/z 608) mit 100% relativer Intensität nachweisen. Im Feldionisations-Massenspektrum tritt nur das Signal von $[M + 1]^+$ (m/z 609) auf. Das IR-Spektrum weist unter der Annahme von C_s -Symmetrie zwei der drei erwarteten ($2A'$, $1A''$) Absorptionen auf (bei 3357 und 3345 cm^{-1}), die wir den N-H-Valenzschwingungen zuordnen können.

Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[5] geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan. Der sechsgliedrige $(\text{TiNH})_3$ -Ring mit tetraedrisch koordinierten Titanatomen liegt in Sesselform vor. Die drei Titanatome werden durch ein weiteres Stickstoffatom, N(1), überbrückt. Das Molekül hat C_s -Symmetrie (Spiegelebene durch Ti(2), N(1), N(3)). Die Ti-N-Bindungslängen (Mittelwert 192.4 pm) liegen zwischen denen in $[\text{CpTiCl}_2\text{NPPH}_2]$ (177.5 (13) pm)^[6] und $[\text{CpTiCl}_2\text{NPPH}_2\text{NS}(\text{O})\text{Me}_3]$ (176.4(2) pm)^[7] einerseits und denen in $[\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{TiCl}_2]$ (206.6 und 210.1 pm)^[8] andererseits.

Ähnlich gebaute sauerstoffhaltige Titanverbindungen wurden von Garcia Blanco et al.^[9] und Bottomley et al.^[10] beschrieben. Methylsubstituierte metallorganische Verbindungen sind gut bekannt^[11], so daß durch deren Umsetzung mit Ammoniak weitere Imide und Nitride zugänglich sein sollten.

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 1.14 g (5 mmol) **1** in 30 mL *n*-Hexan leitet man bei Raumtemperatur 3 h Ammoniak im Überschuß ein. Dabei wird die vorher gelbe Lösung rot, und es bildet sich ein gelber Feststoff. Die Reaktion ist beendet, wenn kein weiterer Feststoff mehr ausfällt. Anschließend werden überschüssiges Ammoniak und Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der Rückstand wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen: Ausbeute 0.67 g (67%) **2**. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 200°C langsam. Im ^{15}N -NMR-Spektrum (CDCl_3 , extern MeNO_2) wird lediglich ein Dublett beobachtet: $\delta = 90.7$ ($^1J_{\text{NH}} = 63.5$ Hz).

Eingegangen am 3. Februar 1989 [Z 3153]

CAS-Registry-Nummern:
1, 107333-47-1; **2**, 120686-86-4.

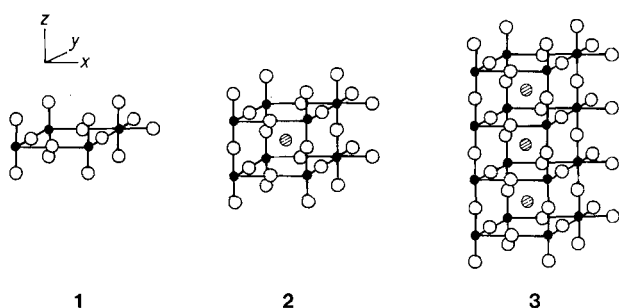
- [1] H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1330.
- [2] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 413; N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984, S. 480ff.
- [3] L. Maya, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4213; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1988, S. 658; P. Ehrlich, Z. Anorg. Allg. Chem. 259 (1949) 1; A. Brager, *Acta Physicochim. USSR* 11 (1939) 617; H. Harnisch, G. Heymer, E. Schallas, *Chem. Ing. Tech.* 35 (1963) 7; H. Winterhager, K. Hanusch, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 46 (1969) 181; F. H. Pollard, G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.* 1952, 2444.
- [4] M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1118.
- [5] $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Ti}_3$, $M_r = 608.4$, orthorhombisch, $Pnma$, $a = 1184.8(6)$, $b = 1930.7(10)$, $c = 1402.4(9)$ pm, $V = 3.20798 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.26 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.74 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.1 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$, STOE-Vierkreisdiffraktometer, 6093 Reflexe bis $2\theta = 45^\circ$, davon 2167 symmetrieunabhängig und 1546 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ in der Verfeinerung (SHELX) verwendet: $R = 0.089$, $R_w = 0.095$, $w^{-1} = \delta^2(F_0) + 0.0008 F_0^2$. – Der relativ schlechte R -Wert erklärt sich durch hohe thermische Bewegung der Cp*-Ringe. Daher wurde auch auf die Einführung von insgesamt 48 Wasserstoffatomen verzichtet. Die Standardabweichungen für die Ti-N-Bindungslängen betragen ca. 0.6 pm, für die C-C-Bindungslängen (in Cp*) zwischen 1 und 2 pm. Restelektronendichte $\pm 0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53727, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jbril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 377.
- [7] H. W. Roesky, F. Schruppf, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 35.

- [8] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1403.
 [9] S. Garcia Blanco, M. P. Gómez Sal, S. Martínez Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1572.
 [10] F. Bottomley, G. O. Egharevba, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4353.
 [11] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982.

Aurivillius-Phasen, eine neue Klasse von Metalloxid-Supraleitern? **

Von Kyeong Ae Yee, Thomas A. Albright*, Dongwoon Jung und Myung-Hwan Whangbo*

Eine Reihe von $AB_{n-1}M_nO_{3n+1}$ -Phasen enthalten übereinander geschichtete M_nO_{3n+1} -Blöcke mit Perowskit-Struktur; M ist dabei typischerweise ein Übergangsmetall (z. B. Ti, Nb, Ta, Cr, W, Fe), B ist ein elektropositives Element (z. B. Na, K, Ca, Sr, Ba, Gd, La, Y, Pr, Sn, Pb, Bi), und n ist die Anzahl der MO_2 -Schichten je Perowskit-Block^[1-3]. 1, 2 und 3 sind Perowskit-Block-Modelle für n = 1, 2 bzw. 4.



● M, ⊗ B, ○ Sauerstoff

Die meisten Aurivillius-Phasen, bei denen die Komponente A aus Bi_2O_2 -Schichten besteht, welche die Perowskit-Blöcke mit $n \leq 5$ voneinander trennen, sind ferroelektrisch. Daneben ist eine ähnliche Klasse von $AB_{n-1}M_nO_{3n+1}$ -Verbindungen mit A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Sr, Ba, oder NR_4 (R = Alkyl) mit n bis zu 7 bekannt^[4]. von Schnering et al. wiesen bereits darauf hin^[5b], daß die Kristallstruktur der Aurivillius-Phasen und der neuen Hochtemperatur-Supraleiter vom Bi-Ca-Sr-Cu-O- und vom Tl-Ca-Ba-Cu-O-Typ einander verblüffend ähnlich sind^[5]. Das Metallatom in den bekannten Aurivillius-Phasen hat allerdings die Elektronenkonfiguration d^0 , während Kupfer in den Kupferoxid-Supraleitern d^9 -konfiguriert ist. Auf der Basis von Berechnungen der Bandstruktur von 1–3 mit der „tight-binding“-Methode^[6-8] können wir zeigen, daß die elektronische Struktur von Aurivillius-Phasen mit übereinandergeschichteten

teten Perowskit-Blöcken, die annähernd d^3 -konfigurierte Metallatome enthalten, mit der der Cu-O-Supraleiter bemerkenswerte Ähnlichkeiten aufweist. Diese Aurivillius-Phasen könnten folglich eine neue Klasse von Supraleitern bilden.

In Abbildung 1a sind die Dispersions-Relationen der Bänder des t_{2g} -Blocks für die TiO_4 -Schicht in 1 dargestellt. Die

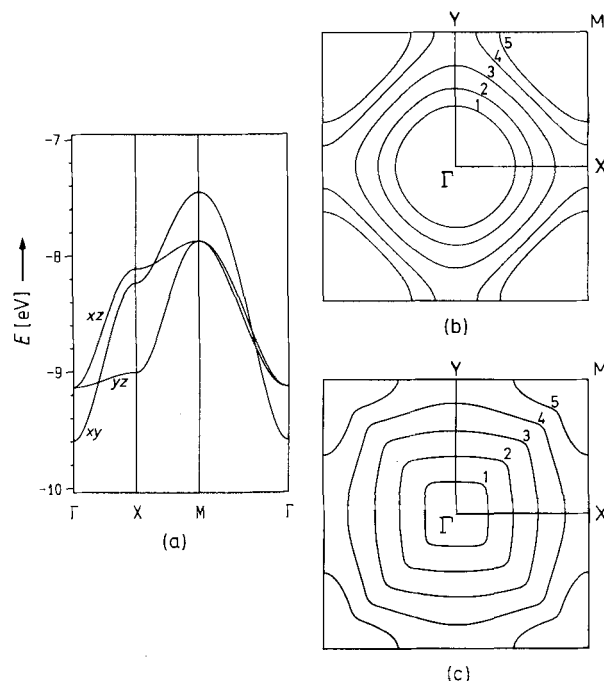


Abb. 1. (a) Dispersions-Relationen der Bänder des t_{2g} -Blocks, berechnet für die TiO_4 -Schicht in 1, mit $\Gamma = (0,0)$, $X = (a^*/2,0)$ und $M = (a^*/2, b^*/2)$. – Fermi-Oberfläche des xy-Bands (b) und des xz-Bands (c), berechnet für die Elektronenkonfigurationen d^x ($x = 1-5$) am Metall M; die Zahlen 1–5 entsprechen hierbei den Konfigurationen d^1-d^5 .

Dispersionscharakteristik und das Profil der Zustandsdichten des xy-Bands sind denen der x^2-y^2 -Bänder der CuO_2 -Schichten in Cu-O-Supraleitern sehr ähnlich^[9, 10]. Das xy-Band der TiO_4 -Schicht weist antibindende π -Wechselwirkungen zu den Sauerstoff-p-Orbitalen, die x^2-y^2 -Bänder der Cu-O-Schichten hingegen weisen antibindende σ -Wechselwirkungen zu den Sauerstoff-Orbitalen auf. Die Abbildungen 1b und 1c zeigen die für Elektronenkonfigurationen d^x ($x = 1-5$) berechneten Fermi-Oberflächen für die xy- bzw. xz-Bänder. Die Fermi-Oberflächen des yz-Bands stimmen bis auf ihre Zentrierung am Punkt M mit denen des xz-Bands überein. Alle Fermi-Oberflächen sind geschlossen, und somit sind die drei Bänder zweidimensional metallisch. Die Fermi-Oberflächen der Aurivillius-Phasen mit d^3 -konfigurierten Metallen haben nahezu die gleiche Form wie diejenigen der halbgefüllten x^2-y^2 -Bänder der Kupferoxid-Supraleiter^[9, 10]; demnach könnten Aurivillius-Phasen mit übereinander geschichteten Perowskit-Blöcken und d^3 -konfigurierten Metallen den Weg zu einer neuen Klasse von Supraleitern öffnen. Valenz- oder Ladungsfluktuationen, die als essentiell für die Supraleitung in Cu-O-Supraleitern angesehen werden^[9b, 11], wären auch in solchen Perowskit-Blöcken vorhanden. Durch chemisches Dotieren oder durch Einschließen der B-Atome (für $n \geq 2$) in die s-Bänder erzeugte Loch-Zustände (für M oder O) können problemlos die Fermi-Oberfläche durchdringen. Das lineare Elektron-Loch-Elektron-Paar-Modell^[12] läßt sich zur Erklärung der Supraleitung hier ebenso verwenden wie bei Cu-O-Supraleitern: Konzentrierte in-plane-M-O-„breathing“-Schwingungen können durch lokale Jahn-Teller-Verzerrungen erzeugt werden. Unsere Bandstrukturberechnungen für 1 mit je einer Bi_2O_2 -

[*] Prof. Dr. T. A. Albright, K. A. Yee
Department of Chemistry, University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)

Prof. Dr. M.-H. Whangbo, D. Jung
Department of Chemistry, North Carolina State University
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation, dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society, dem Texas Center for Superconductivity an der University of Houston (prime grant MDA 972-88-G-0002 von der Defense Advanced Research Projects Agency sowie dem Staat Texas) und der NSF durch eine großzügige Zuteilung von Rechenzeit am Supercomputercenter in Pittsburgh (T.A.A.) sowie durch DOE, Office of Basic Sciences, Division of Materials Sciences (grant DE-FG05-86ER45259, M.-H.W.) gefördert.