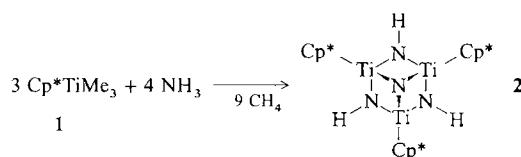


# Synthese und Struktur von $[\{(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{NH})\}_3\text{N}]$ , einem Titanimidnitrid\*\*

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

Bei unseren Untersuchungen über Metall-Stickstoff-Heterocyclen gelang uns kürzlich durch Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) mit  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  die Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{TaN}(\text{Cl})_3]$ , das als Trimer eines Metallnitrids aufgefaßt werden kann<sup>[1]</sup>. Während von Metallnitriden bekannt ist, daß sie in einer strukturellen Vielfalt auftreten<sup>[2]</sup>, sind Übergangsmetallkomplexe mit NH-Liganden (Imide) kaum untersucht worden. Imide können als Zwischenprodukte bei der Bildung von TiN aus  $\text{TiCl}_4$  und Ammoniak auftreten<sup>[3]</sup>. Wir berichten jetzt über ein Imidnitrid des Titans, das sich durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  1<sup>[4]</sup> 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  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum. Man findet äquiva-

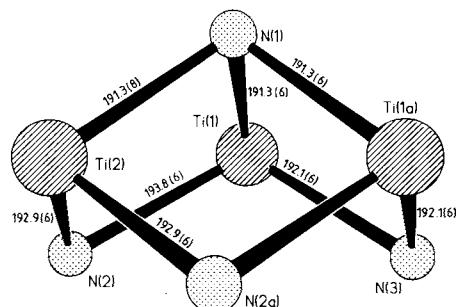
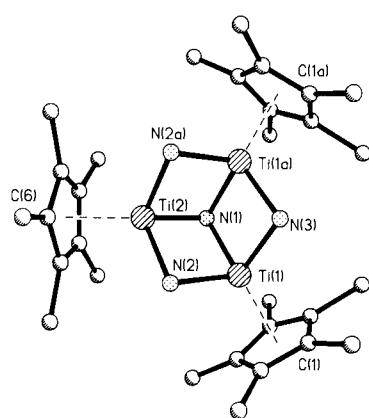


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Oben: Aufsicht; Unten: Seitenansicht des  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ -Kerns. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ti(1)-Ti(2) 280.3(3); Ti(2)-Ti(1)-N(1) 42.9(2), N(1)-Ti(1)-N(2) 85.9(3), N(1)-Ti(1)-N(3) 85.8(3). Weitere Bindungslängen sind im unteren Teil der Abb. angegeben.

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  $[M + 1]^\oplus$  ( $m/z$  609) auf. Das IR-Spektrum weist unter der Annahme von  $C_s$ -Symmetrie zwei der drei erwarteten ( $2\text{A}'$ ,  $1\text{A}''$ ) Absorptionen auf (bei 3357 und  $3345 \text{ cm}^{-1}$ ), die wir den N-H-Valenzschwingungen zuordnen können.

Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[5]</sup> geeignete Kristalle erhält man durch Umlösungen 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  $[\text{CpTiCl}_2\text{NPPh}_3]$  (177.5 (13) pm)<sup>[6]</sup> und  $[\text{CpTiCl}_2\text{NPPh}_2\text{NS(O)Me}_2]$  (176.4(2) pm)<sup>[7]</sup> einerseits und denen in  $[\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{TiCl}_2]$  (206.6 und 210.1 pm)<sup>[8]</sup> andererseits.

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

## Arbeitsvorschrift

In einer 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 auffällt. 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 zerfällt sich oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  langsam. Im  $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , extern  $\text{MeNO}_2$ ) wird lediglich ein Dublett beobachtet:  $\delta = 90.7$  ( $^1J_{\text{NH}} = 63.5 \text{ Hz}$ ).

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. 480 ff.
- [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,  $Pnma$ ,  $a = 1184.8(6)$ ,  $b = 1930.7(10)$ ,  $c = 14024.9(\text{pm})$ ,  $V = 3.20798 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.26 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.74 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallgröße  $0.1 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , STOE-Vierkreisdiffraktometer, 6093 Reflexe bis  $2\theta = 45^\circ$ , davon 2167 symmetrieeinabhängig und 1546 mit  $F_0 > 4\delta(F_0)$  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  $\text{Cp}^*$ -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  $\text{Cp}^*$ ) 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. Jibril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 377.
- [7] H. W. Roesky, F. Schrumpf, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 35.

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

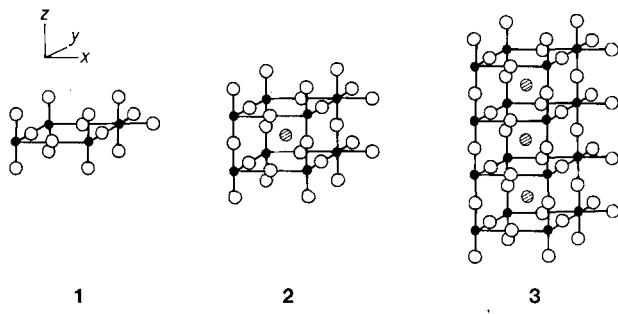
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [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. Martinez 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 Metallocid-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<sup>[1-3]</sup>. **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<sup>[4]</sup>. Von Schnerring et al. wiesen bereits darauf hin<sup>[5b]</sup>, 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<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6-8]</sup> können wir zeigen, daß die elektronische Struktur von 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<sup>[9b, 11]</sup>, 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<sup>[12]</sup> läßt sich zur Erklärung der Supraleitung hier ebenso verwenden wie bei Cu-O-Supraleitern: Konzertierte *in-plane*-M-O-„breathing“-Schwingungen können durch lokale Jahn-Teller-Verzerrungen erzeugt werden. Unsere Bandstrukturberechnungen für **1** mit je einer  $Bi_2O_2$ -

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

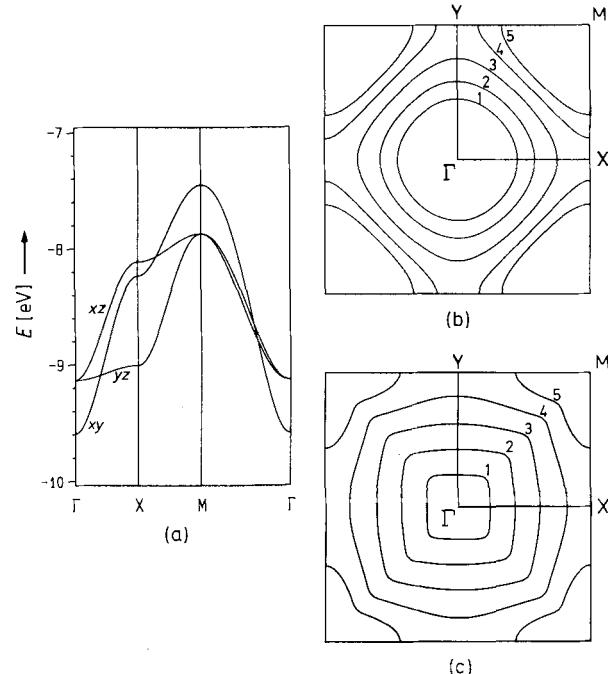


Abb. 1. (a) Dispersions-Relationen der Bänder des  $t_{2g}$ -Blocks, berechnet für die  $TiO_4$ -Schicht in **1**, mit  $\Gamma = (0,0)$ ,  $X = (a^*/2,0)$  und  $M = (a^*/2, b^*/2)$ . – Fermi-Oberfläche des xy-Bands (b) und des xz-Bands (c), berechnet für die Elektronenkonfigurationen  $d^x$  ( $x =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

Dispersionscharakteristik und das Profil der Zustandsdichten des xy-Bandes sind denen der  $x^2-y^2$ -Bänder der  $CuO_2$ -Schichten in Cu-O-Supraleitern sehr ähnlich<sup>[9, 10]</sup>. Das xy-Band der  $TiO_4$ -Schicht weist antibindende  $\pi$ -Wechselwirkungen zu den Sauerstoff-p-Orbitalen, die  $x^2-y^2$ -Bänder der Cu-O-Schichten hingegen weisen antibindende  $\sigma$ -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<sup>[9, 10]</sup>; 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<sup>[9b, 11]</sup>, 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<sup>[12]</sup> läßt sich zur Erklärung der Supraleitung hier ebenso verwenden wie bei Cu-O-Supraleitern: Konzertierte *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.