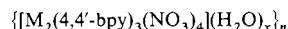


**Dreidimensionale Gerüststrukturen mit kanalförmigen Hohlräumen für kleine Moleküle:  
 $\{[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$**   
**(M = Co, Ni, Zn)\*\***

Mitsuru Kondo, Tomomichi Yoshitomi, Kenji Seki,  
 Hiroyuki Matsuzaka und Susumu Kitagawa\*

Die Synthese von Koordinationspolymeren mit großen Kanälen oder Hohlräumen ist derzeit nicht nur wegen deren struktureller Mannigfaltigkeit von großem Interesse, sondern auch wegen der potentiellen Verwendbarkeit dieser mikroporösen Feststoffe als Ionenaustauscher, Heterogenkatalysatoren und Adsorbentien für Moleküle.<sup>[1-10]</sup> Mit 4,4'-Bipyridin (4,4'-bpy), einer einfachen, als zweifach einzähniger Ligand dienenden Verbindung, konnten durch Koordination an unterschiedliche Metallionen viele verschiedene 2D- und 3D-Gerüststrukturen erhalten werden. So haben  $\{[Cd(4,4'-bpy)_2(NO_3)_2] \cdot (C_6H_4Br_2)\}_n$ ,<sup>[3]</sup>  $\{[Zn(4,4'-bpy)_2SiF_6 \cdot xDMF\}_n$ ,<sup>[6]</sup> und  $\{[Cu(cnge)_2(\mu-4,4'-bpy)](BF_4)_2 \cdot MeCN$  (cnge = 2-Cyanguanidin)<sup>[11]</sup> 2D-Schichtstrukturen, während  $\{[Zn(4,4'-bpy)_2(H_2O)_2(SiF_6)\}_n$ ,<sup>[12]</sup>  $[Cu(4,4'-bpy)Cl]_n$ ,<sup>[4]</sup>  $\{[Cu(4,4'-bpy)_{1.5}]NO_3 \cdot (H_2O)_{1.5}\}_n$ ,<sup>[7]</sup> sowie  $[Ag(4,4'-bpy)(NO_3)]_n$ ,<sup>[10]</sup> sich gegenseitig durchdringende 3D-Gerüststrukturen aufweisen. Obwohl ständig neue Koordinationspolymere mit neuen Strukturmerkmalen beschrieben werden, fehlt es immer noch an Verbindungen mit funktionellen Eigenschaften, die durch die Hohlräume und Kanäle bedingt werden. Die Anionenaustauschfähigkeit der genannten Silberverbindung ist eines der wenigen Beispiele für derartige Eigenschaften.<sup>[10]</sup> Hier berichten wir über die Synthesen und Kristallstrukturen der Koordinationspolymere **1–3**, die große Mikroporen haben und kleine Moleküle wie CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> aus der Gasphase adsorbieren können.



1: M = Co, x = 4

2: M = Ni, x = 4

3: M = Zn, x = 2

Die Verbindungen **1–3** wurden aus M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O (M = Co, Ni, Zn) und 4,4'-bpy in Aceton/Ethanol erhalten.<sup>[13]</sup> **1** konnte röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Die Strukturen von **1**, **2** und **3** sind isomorph, wie sich durch Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen ließ.

In Abbildung 1 ist die Struktur von **1** um ein Cobalt-Ion und die Kristallstruktur entlang der c-Achse gezeigt. Drei Stickstoffatome der 4,4'-bpy-Moleküle und vier Sauerstoffatome der Nitrat-Ionen bilden eine verzerrte pentagonale Bipyramide um das Cobalt(II)-Zentrum, wobei sich die Stickstoffatome N(1) und N(1\*) auf den axialen Positionen befinden. Die Cobalt(II)-Zentren sind durch 4,4'-bpy-Moleküle verbrückt, was in der ab-Ebene zu 1D-Ketten führt, wobei die beiden Ringe eines bpy-Moleküls jeweils um 38.2° gegeneinander verdreht sind. Der Abstand zwischen zwei Ketten beträgt etwa 10.0 Å. Es gibt zwei Anord-

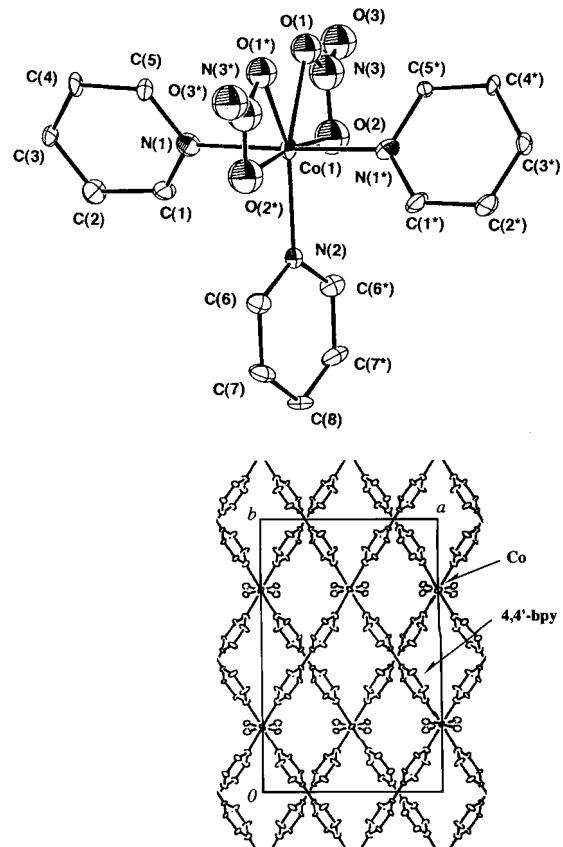


Abb. 1. Oben: ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** um ein Cobalt-Ion (Schwingsellipsoide für 20% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Co(1)-N(1) 2.13(1), Co(1)-N(2) 2.13(2), Co(1)-O(1) 2.23(1), Co(1)-O(2) 2.32(1); N(1)-Co(1)-N(1\*) 178.2(8), N(1)-Co(1)-N(2) 90.9(4), N(1)-Co(1)-O(1) 84.5(5), N(1)-Co(1)-O(1\*) 94.1(5), N(1)-Co(1)-O(2) 85.8(5), N(1)-Co(1)-O(2\*) 94.3(5), N(2)-Co(1)-O(1) 140.8(4), N(2)-Co(1)-O(1\*) 140.8(4), N(2)-Co(1)-O(2) 86.1(4), N(2)-Co(1)-O(2\*) 86.1(4), O(1)-Co(1)-O(1\*) 78.5(7), O(1)-Co(1)-O(2) 54.7(5), O(1)-Co(1)-O(2\*) 133.1(6), O(2)-Co(1)-O(2\*) 172.2(8). Unten: Ansicht der Kristallstruktur von **1** entlang der c-Achse. Wasserstoffatome und Nitrat-Ionen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

nungen dieser 1D-Ketten. In der einen bilden die Ketten einen Winkel von 54.8° mit der a-Achse, in der anderen einen von – 54.8°. Ebenso lassen sich zwei Arten von Ebenen (A und B, Ausschnitt in Schema 1 links) definieren, die parallel zu den beiden Arten von Ketten verlaufen. Die parallel zur c-Achse angeordneten 4,4'-bpy-Moleküle verknüpfen diese Ebenen, was zu einer Doppelschichtstruktur führt. Die Pyridinringe dieser 4,4'-bpy-Moleküle sind um ca. 41.5° gegeneinander verdreht. So wird jede 1D-Kette der Ebenen A und B räumlich durch diese als Säulen wirkenden 4,4'-bpy-Moleküle fixiert. Die Verknüpfung der Basiseinheiten entlang der c-Achse ist ebenfalls in Schema 1 skizziert. Das charakteristischste Merkmal der resultierenden Struktur (Schema 1 rechts) könnte als Nut-und-Feder-Anordnung beschrieben werden. Unseres Wissens war diese Art der Verknüpfung bei 3D-Gerüststrukturen von Koordinationspolymeren, die 4,4'-Bipyridinbrücken aufweisen, bislang unbekannt.

Der Abstand zwischen den Ebenen A und B in der dreidimensionalen Basiseinheit beträgt etwa 11.3 Å. Die nicht miteinander verbundenen benachbarten Ebenen (siehe Schema 1 rechts) sind ca. 2.6 (A/A, B/B) bzw. ca. 6.1 Å (A/B) voneinander entfernt. Der recht große Abstand im Fall der Ebenen A und B führt zu kanalförmigen Hohlräumen entlang der a- und der b-Achse mit Abmessungen von ca. 3 × 6 bzw. ca. 3 × 3 Å. Diese Hohlräume

[\*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. M. Kondo, T. Yoshitomi, Dr. H. Matsuzaka

Department of Chemistry, Faculty of Science

Tokyo Metropolitan University

Minami-ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

Telefax: Int. + 426/77-2525

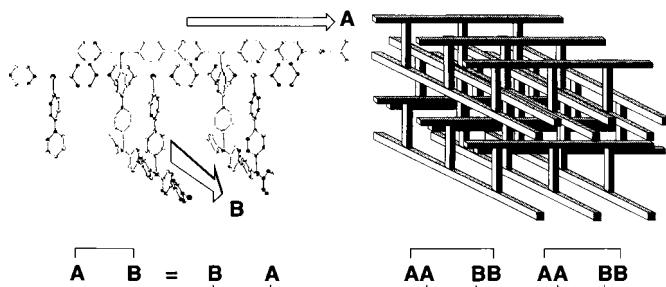
E-mail: kitagawa-susumu@c.metro-u.ac.jp

K. Seki

Energy Conversion and Storage Technology Applied Research Center  
 Research and Development Department, Osaka Gas Co., Ltd.

6-19-9, Torishima, Konohana-ku, Osaka 554 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur unterstützt.



Schema 1. Aufbau der Kristallstruktur von 1. Links ist ein Ausschnitt der dreidimensionalen Basiseinheit aus den Ebenen A und B gezeigt, rechts das Ergebnis ihrer Verknüpfung.

sind von Wassermolekülen besetzt, die keine signifikanten bindenden Wechselwirkungen mit dem Gerüst eingehen.

Die einzigartigen 3D-Strukturen von **1–3** mit ihren kanalförmigen Hohlräumen veranlassen uns, die Gasadsorptionseigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen, denn die Fähigkeit, Gase zu adsorbieren, ist eine der interessantesten Eigenschaften von mikroporösen Feststoffen.<sup>[4, 14–16]</sup> In Abbildung 2 sind die Adsorptionsisothermen gezeigt, die mit CH<sub>4</sub>,

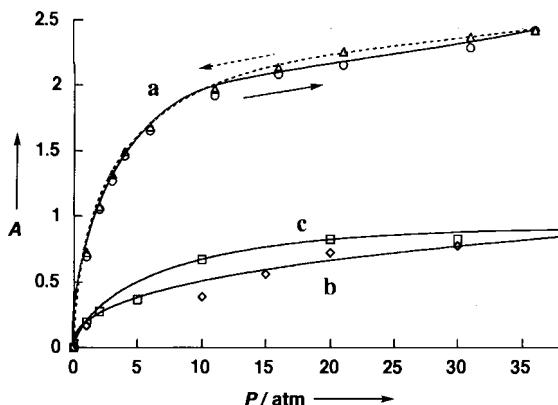


Abb. 2. Adsorptionsisothermen, die mit CH<sub>4</sub> (a), N<sub>2</sub> (b) und O<sub>2</sub> (c) an **1** bei 298 K zwischen 1 und 36 atm erhalten wurden. A = absolute Adsorption in mmol adsorbiertes Gas pro Gramm wasserfreier Probe von **1**. Bei CH<sub>4</sub> wurde direkt nach der Adsorption (Kreise) auch die Desorption (Dreiecke) durchgeführt. Aus der Tatsache, daß sich die beiden Isothermen kaum unterscheiden, kann man folgern, daß die Kanäle durch die Adsorption nicht strukturell verändert worden sind.

N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an wasserfreiem **1**, d.h. nach dem Trocknen der Probe im Vakuum, erhalten wurden. Bis zu einem Druck von 5 atm steigt die adsorbierte Gasmenge rasch an, was darauf hinweist, daß hier das Gas in die Hohlräume diffundiert.<sup>[17]</sup> Die Röntgenpulverdiagramme sprechen dafür, daß beim Entfernen des Kristallwassers die Kristallstruktur nicht zerstört wurde. Weiterhin sind die mit CH<sub>4</sub> erhaltenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen nahezu gleich (Abb. 2a), was ebenfalls darauf hinweist, daß sich die Kristallstruktur bei der Adsorption nicht verändert. Bei den Isothermen handelt es sich nach der IUPAC-Klassifizierung<sup>[18]</sup> um solche vom Typ I. Die wasserfreien Proben von **1** nehmen bei 30 atm pro Gramm ungefähr 2.3 mmol CH<sub>4</sub> und 0.8 mmol N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auf.

Nach Untersuchungen zur Adsorption von Gasen wie CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, Kr und Xe durch Zeolithe hängt die Gasaffinität mit der Hohlraumgröße zusammen.<sup>[14, 15, 19–22]</sup> Die Zeolithe 13X und 5A, die hohe Gasaffinitäten aufweisen,<sup>[23]</sup> haben Kanalabmessungen von 7.4 × 7.4 bzw. 4.1 × 4.1 Å, die denen der Verbindungen **1–3** ähneln. Neben den Strukturdimensionen

könnten bei Koordinationspolymeren die spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem metallorganischen Gerüst und den adsorbierten Molekülen steuerbar sein, was möglicherweise zu neuartigen Adsorptionseigenschaften führen könnte.

### Experimentelles

1: Eine Lösung von 4,4'-bipy (0.82 g, 5.25 mmol) in Ethanol (50 mL) wurde zu einer Lösung von Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.68 g, 2.33 mmol) in Aceton (50 mL) gegeben. Man ließ die Mischung eine Woche stehen. Die erhaltenen roten Mikrokristalle wurden abfiltriert und 2 h im Vakuum getrocknet. C,H,N-Analyse ber. für C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>16</sub>: C 39.75, H 3.56, N 15.45; gef. C 40.58, H 2.98, N 15.45. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3375 (br.), 1609 (s), 1536 (m), 1466 (s), 1414 (s), 1296 (s), 1219 (m), 1067 (s), 1032 (m), 1009 (m), 880 (w), 861 (w), 814 (s), 733 (m), 635 (s), 573 (m), 505 (m).

Die Verbindungen **2** und **3** wurden analog hergestellt. – **2**: C,H,N-Analyse ber. für C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>10</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>16</sub>: C 39.77, H 3.56, N 15.46; gef. C 41.18, H 3.08, N 15.30. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3385 (br.), 1953 (w), 1611 (s), 1537 (m), 1494 (s), 1427 (m), 1385 (w), 1302 (s), 1224 (m), 1076 (m), 1047 (w), 1012 (m), 815 (m), 734 (w), 638 (m), 575 (w), 527 (w). – **3**: C,H,N-Analyse ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>10</sub>O<sub>14</sub>Zn<sub>2</sub>: C 40.79, H 3.19, N 15.86; gef. C 40.43, H 2.83, N 15.78. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3406 (br.), 1763 (w), 1612 (s), 1537 (m), 1415 (br.), 1294 (m), 1219 (m), 1070 (m), 1030 (s), 1012 (m), 985 (w), 861 (w), 812 (s), 731 (m), 638 (m), 574 (m), 507 (m).

Strukturanalyse von **1**: Die Datensammlung wurde mit einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung und rotierender Anode (12 kW) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 25 sorgfältig zentrierten Reflexen mit 2θ-Werten zwischen 8.04 und 18.75° bestimmt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Kleinst-Quadrat-Methode, angewendet auf eine blockdiagonale Matrix, verfeinert. Die Wasserstoffatome, außer denen von Wassermolekülen, wurden auf berechneten Lagen eingeführt; ihre Parameter aber nicht verfeinert. Die abschließende Verfeinerung wurde mit Volle-Matrix-kleinst-Quadrat-Methoden für die Nichtwasserstoffatome durchgeführt. Alle Berechnungen wurden mit dem TEXSAN-Programmpaket (Molecular Structure Corporation) durchgeführt. Kristalldaten: C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>16</sub>,  $M_r$  = 906.51, orthorhombisch, Raumgruppe Ccc<sub>a</sub>,  $a$  = 12.267(7),  $b$  = 19.025(7),  $c$  = 17.412(4) Å,  $V$  = 4063(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.482 g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo}_\text{K}\alpha)$  = 0.71069 Å,  $F(000)$  = 1856,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha)$  = 8.96 cm<sup>-1</sup>,  $T$  = 25 °C,  $2\theta_{\text{max}}$  = 55.2°, 2324 gemessene Reflexe, davon 528 als beobachtet eingestuft ( $I > 2.00\sigma(I)$ ), 108 Parameter;  $R$  = 0.086,  $R_w$  = 0.095. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) von **1** wurden als „supplementary publication no. CCDC-100382“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).

Adsorptionsmessungen an **1**: Die Adsorptionsisothermen von CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wurden nach beschriebenen Verfahren<sup>[14, 15]</sup> bestimmt. Die Apparatur war mit einer Cahn-R-100-Elektrowaage ausgerüstet, die sich innerhalb einer SUS-Stahldruckkammer befand, welche an zwei getrennte Zuführungen zur Evakuierung und zur Beaufschlagung mit Meßgas angeschlossen war. Vor der Adsorptionsmessung wurde zum Entfernen des Kristallwassers die Probe (63.1 mg, 0.074 mmol) unter reduziertem Druck bei 25 °C getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr feststellbar war. Die Adsorptive wurden in die Adsorptionskammer dosiert, und anschließend wurde die Gewichtsveränderung der Probe aufgezeichnet. Die gesamte Adsorptionsisotherme wurde durch Steigern des Adsorptivdrucks bis auf einen Maximalwert von 36 atm erhalten. – Mit den Verbindungen **2** und **3** wurden ähnliche Adsorptionsexperimente durchgeführt. Für **1** wurde mit CH<sub>4</sub> als Adsorptiv auch die Desorptionsisotherme bestimmt.

Eingegangen am 5. November 1996,  
ergänzte Fassung am 21. April 1997 [Z9731]

**Stichworte:** Cobalt · Einschlüsseverbindungen · Kristall-Engineering · Mikroporosität · N-Liganden

- [1] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1564–1554.
- [2] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558–1564.
- [3] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [4] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 207–209.
- [5] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045–2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1895–1898.
- [6] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127–2129.
- [7] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [8] C.-G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, T. Bakas, V. Papaafthymiou, W. Hirpo, J. P. Yesinowski, Y.-J. Liu, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9229–9242.

- [9] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, J. S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- [10] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [11] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1947–1957.
- [12] R. W. Gable, B. F. Hosins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677–1678.
- [13] Ähnliche Koordinationspolymere, die durch Umsetzen von  $M(NO_3)_2$  mit 4,4'-bpy erhalten wurden, sind 1978 beschrieben worden: I. S. Ahuja, R. Singh, C. P. Rai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 924–926. Die Autoren gingen wegen der erhaltenen Elementaranalysen und IR-spektroskopischen Daten vom Vorliegen von 1:2- $\{[M(4,4'-bpy)_2(NO_3)_2]\}_n$  ( $M = Co, Ni$ ) und 1:1-Komplexen aus  $\{[M(4,4'-bpy)(NO_3)_2]\}_n$  ( $M = Zn, Cd, Ag$ ).
- [14] J. L. Zuech, A. L. Hines, E. D. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, *22*, 172–174.
- [15] S.-Y. Zhang, O. Talu, D. T. Hayhurst, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1722–1726.
- [16] T. C. Golden, S. Sircar, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *162*, 182–188.
- [17] Die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens von **1** von der Teilchengröße wurde zur Schätzung der an der Oberfläche adsorbierten Menge Adsorptiv untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese Menge kaum von der Teilchengröße abhängt, was darauf hinweist, daß die Adsorption hauptsächlich in den kanalförmigen Hohlräumen stattfindet.
- [18] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [19] R. M. Barrer, R. Papadopoulos, *Proc. R. Soc. London A* **1972**, *326*, 315–330.
- [20] S. Ozawa, S. Kusumi, Y. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *56*, 83–91.
- [21] L. Mentasty, A. M. Woestyn, G. Zgrablich, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1994**, *11*, 123–133.
- [22] L. Mentasty, A. M. Woestyn, E. Basaldella, A. Kikot, G. Zgravlich, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1994**, *11*, 209–216.
- [23] Zeolith 13X adsorbiert  $2.3 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{CH}_4$  und  $0.8 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bei 30 atm, und Zeolith 5A adsorbiert  $2.8 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{CH}_4$  und  $0.8 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bei 30 atm.

## Aktivierung von Ti-F-Bindungen in $\{C_5Me_5TiOF\}_4$ und $\{C_5Me_4EtTiOF\}_4$ mit $AlMe_3$ \*\*

Peihua Yu, Herbert W. Roesky,\* Alojz Demsar, Thomas Albers, Hans-Georg Schmidt und Mathias Noltmeyer

*Professor Roald Hoffmann zum 60. Geburtstag gewidmet*

Substitutionsreaktionen verlaufen nach einem  $S_N1$ - oder  $S_N2$ -Mechanismus. Für sterisch abgeschirmte Zentren ist nur ein  $S_N1$ -Mechanismus möglich. Dabei wird angenommen, daß der Austritt des Nucleophils elektrophil unterstützt werden kann. Dies erleichtert die Dissoziation erheblich. So sind C-F-,<sup>[1]</sup> Si-F-,<sup>[2]</sup> oder P-F-Aktivierungen<sup>[3]</sup> hauptsächlich mit Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen beschrieben worden. Besonders intensiv wurden in den letzten Jahren Metallocene der 4. Gruppe des Periodensystems untersucht.<sup>[4, 5]</sup> Nachfolgend berichten wir über den ersten Schritt einer Reaktion von Titanfluoridoxiden mit  $AlMe_3$ .

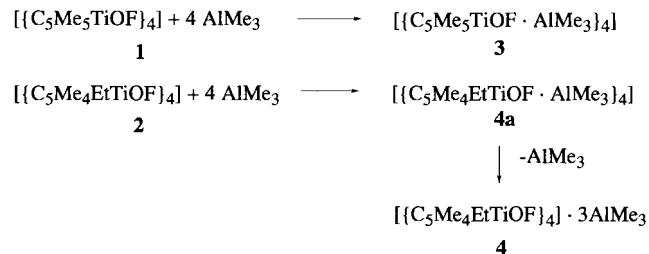
Als Edukte wählten wir die Verbindungen  $\{C_5Me_5TiOF\}_4$  **1** und  $\{C_5Me_4EtTiOF\}_4$  **2**,<sup>[6, 7]</sup> sie enthalten jeweils nur ein Fluoratom an jedem Metallzentrum gebunden. **1** und **2** werden durch Metathesereaktion aus den entsprechenden Chlorderivaten mit  $Me_3SnF$  hergestellt.

\* Prof. Dr. H. W. Roesky, P. Yu, Dr. A. Demsar, T. Albers, H.-G. Schmidt, Dr. M. Noltmeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. +49/511/393373  
E-mail: hroesky@gwdg.de

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie gefördert. Der WITCO GmbH, Bergkamen, danken wir für eine Probe  $AlMe_3$ .

Läßt man **1** und **2** in Toluol und Hexan (1:1) bei  $-10^\circ\text{C}$  mit je vier Äquivalenten  $AlMe_3$  reagieren, so beobachtet man unmittelbar eine Farbänderung von gelb nach hellrot. Die Lösungen werden bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt, und dabei entstehen rote Kristalle von **3** bzw. orange von **4**. Bei der Bildung von **4** entsteht zunächst eine Vorstufe (**4a**), die sich unter Dissoziation in **4** umwandelt (Schema 1). Sowohl die Farbe der Lösung als auch die der Kristalle ist ein Indikator für die Ti-F-Aktivierung in **3** und **4**.



Schema 1.

Die thermischen Zersetzung von **3** und **4** ergeben nicht  $\{C_5Me_5TiOMe\}_4$  bzw.  $\{C_5Me_4EtTiOMe\}_4$ . Diese Verbindungen entstehen nur, wenn man  $AlMe_3$  in geringem Überschuß einsetzt.<sup>[8]</sup> Weiterhin bildet sich  $(AlMe_2)_3$ . Wie die Massen- und NMR-Spektren zeigen, entstehen bei der Zersetzung von **3** und **4** Produktgemische, die sowohl Fluoratome als auch Methylgruppen enthalten. (MS:  $m/z$  845 [ $(C_5Me_5)_4Ti_4O_4FMe_2$ ] und 901 [ $(C_5Me_4Et)_4Ti_4O_4FMe_2$ ]). Dies bestätigt die Labilität von **3** und **4**.

Die Struktur von **3** ist in Abbildung 1 gezeigt. In dieser Verbindung liegen die vier Sauerstoffatome und die vier Titanato-

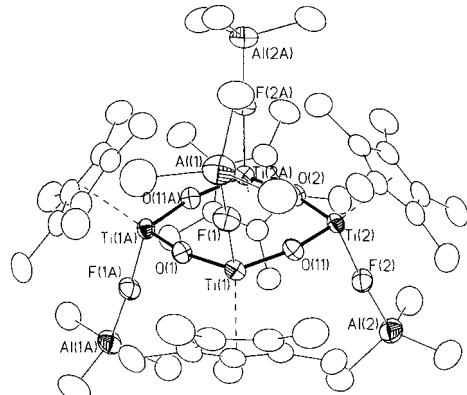


Abb. 1. Struktur von **3** · 3 Toluol im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $Ti(1)-F(1)$  1.9593(13),  $Ti(2)-F(2)$  1.9728(13),  $F(1)-Al(1)$  1.8960(14),  $F(2)-Al(2)$  1.8894(14),  $Ti(1)-O(1)$  1.8282(7),  $Ti(1)-O(11)$  1.8330(15),  $Ti(2)-O(11)$  1.8245(15),  $Ti(2)-O(2)$  1.8292(7);  $O(1)-Ti(1)-O(11)$  105.24(8),  $O(1)-Ti(1)-F(1)$  103.11(5),  $Ti(2)-O(11)-Ti(1)$  164.67(9),  $Al(1)-F(1)-Ti(1)$  175.90(8),  $Al(2)-F(2)-Ti(2)$  175.62(8). Die Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

me nahezu in einer Ebene (Abweichung 0.02 Å). Im Vergleich zum Edukt<sup>[16]</sup> ( $Ti-F$  1.845 Å im Mittel) sind die Ti-F Bindungslängen in **3** erwartungsgemäß stark aufgeweitet (1.965 Å im Mittel). Darüber hinaus bietet sich für die Ti-F-Al Bindungslängen ( $Ti-F$  1.959,  $Al-F$  1.896 Å) ein Vergleich mit entsprechenden  $\{[(C_5H_4Me)_2TiF_2]_3Al\}$ <sup>[9]</sup> an ( $Ti-F$  2.095,  $Al-F$  1.812 Å).<sup>[10]</sup> Die Gegenüberstellungen der Bindungslängen machen deutlich,