



ELSEVIER

Synthese und Charakterisierung heterobimetallischer Komplexe des Typs $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{ML}_n]$ ($\text{ML}_n = \text{CpMo}(\text{CO})_3, \text{CpFe}(\text{CO})_2, \text{Mn}(\text{CO})_5$). Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bei 213 K. Extended Hückel MO-Rechnungen an $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) \star

Detlef Selent ^{a,*}, Matthias Ramm ^b, Christoph Janiak ^c

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Rudower Chaussee 5, Haus 1.2, 12484 Berlin, Deutschland

^b Institut für Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustraße 6, 14195 Berlin, Deutschland

^c Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 24. April 1995

Abstract

The syntheses and characterization of heterobimetallic ‘early–late’ complexes containing the $(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}$ unit combined with the fragments $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ and $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ are described. $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, with $a = 11.418(2)$, $b = 10.631(2)$, $c = 19.136(2)$ Å, $\beta = 96.02(1)^\circ$ and $Z = 4$. The electronic structures and differences in stabilities of complexes $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ and $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ are discussed on the basis of EHMO calculations.

Zusammenfassung

Die Synthese und Charakterisierung heterobimetallischer ‘early–late’ Komplexe, die die Einheit $(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}$ an die Komplexfragmente $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ gebunden enthalten, wird beschrieben. Bei 213 K untersuchte Kristalle des $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 11.418(2)$, $b = 10.631(2)$, $c = 19.136(2)$ Å, $\beta = 96.02(1)^\circ$ und $Z = 4$. Die Elektronenstrukturen und Stabilitätsunterschiede von $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[(^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ werden auf der Basis von EHMO-Rechnungen diskutiert.

Keywords: Titanium; Molybdenum; Iron; Manganese; Heterobimetallic complexes; Crystal structure; Hückel MO calculations

1. Einleitung

Heterobimetallische Komplexe aus elektronenarmen und elektronenreichen Übergangsmetallen mit nicht verbrückten Bindungen zwischen den Metallkomponenten sind inzwischen mit verschiedenen Metallkombinationen bekannt [1]. Zusammen mit den zahlreicheren, durch

Brückenliganden stabilisierten heterometallischen Komplexen gilt ihnen das Interesse u.a. wegen ihres Modellcharakters für heterogene Katalysatoren in Studien zur Deutung der durch Träger und Aktivmetall kooperativ bewirkten Substrataktivierung bzw. der starken Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI-Effekt [2]), und zur Klärung der Natur von Bindungen zwischen ungleichen Metallen [3]. Die für die Stabilität und Reaktivität derartiger Komplexe relevanten Einflußfaktoren sind bisher wenig charakterisiert. Kürzlich wurden Komplexe beschrieben, bei denen durch die Einführung raumerfüllender dreizähniger Amidoliganden wie $\text{HC}(\text{Si}-$

\star Herrn Prof. Dr. Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.

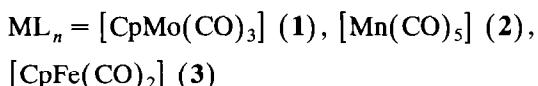
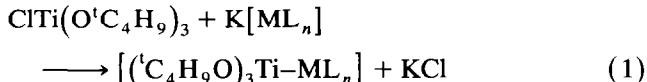
$(CH_3)_2NC_6H_4CH_3)_3$ am Titan(IV) thermisch stabile Strukturen mit unverbrückter Bindung zwischen Titan und einem elektronenreicherem Übergangsmetall wie Eisen oder Cobalt, resultieren [4]. Einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität sollte dabei der starke π -Donorcharakter des Amidoliganden leisten: nach früheren Untersuchungen steigt die thermische Stabilität von Komplexen des Typs $[X_3Ti-Co(CO)_4]$ in der Reihenfolge $X = CH_2C_6H_5 \approx OC_6H_5 \approx OCH(CF_3)_2 < O^1C_3H_7 < O^1C_4H_9 < NR_2$ [5–7]. Wie der Vergleich von $[(^1C_4H_9O)_3Ti-Co(CO)_4]$ mit *trans*- $[(^1C_4H_9O)_3Ti-Co(CO)_3PPh_3]$ zeigt, führt eine Erhöhung der Basizität des elektronenreichen Metallfragmentes durch Einführung schwächerer π -Akzeptoren zur Destabilisierung [6].

Als ein gut in Lösung zu studierendes und gleichzeitig immobilisierbares Modell für einen Übergangsmetallocidkatalysatorträger haben wir in vorangegangenen Untersuchungen das Tri(tert-butoxy)titan-Fragment gewählt. Wir beschreiben in dieser Arbeit weitere Komplexe des Typs $[(^1C_4H_9O)_3Ti-ML_n]$ mit $M = Mo$, Mn und Fe und diskutieren Ergebnisse von EHMO-Rechnungen, welche auf der Basis der Molekülstrukturen von $[(^1C_4H_9O)_3Ti-Mn(CO)_5]$, $[(^1C_4H_9O)_3Ti-Co(CO)_4]$ [6] und *trans*- $[(^1C_4H_9O)_3Ti-Co(CO)_3PPh_3]$ [8] durchgeführt wurden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthesen und Charakterisierung der Heterobimetallkomplexe

Die heterobimetallischen Komplexe sind nach der etablierten Salzvariante gemäß Gleichung (1) zugänglich. Während für die Präparation der Eisen- und der Manganverbindung ein Nachröhren bei Raumtemperatur ausreicht, ist die Isolation des Molybdänkomplexes nur nach Umsetzung der Edukte in siedendem Toluol möglich. Als Nebenprodukt wird hier als Folge einer parallel laufenden Zersetzungreaktion stets $[CpMo(CO)_3]_2$ gebildet. Das dimere Molybdän carbonyl ist neben einer nicht identifizierten Titanverbindung ausschließliches Produkt einer Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen oder z.B. in siedendem THF.



Komplex 1 bildet hellgelbe nadelförmige Kristalle, die an der Luft verglühen. Während die Festsubstanz unter Kühlung lagerfähig ist, fallen aus Lösungen des Komplexes in Toluol oder Hexan bei mehrtägigem Ste-

hen wieder rote Kristalle des $[CpMo(CO)_3]_2$ aus. Aus diesem Grund konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stützen die Formulierung einer nicht verbrückten Titan–Molybdän Bindung durch das Auftreten von Singulets für die Cp- und die tert-Butylprotonen bei 5.14 bzw. 1.35 ppm, und das Vorhandensein nur einer Carbonylresonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 230.8 ppm. Die Ausbildung einer Isocarbonylbrücke, wie z.B. für $[Cp_2(CH_3)Zr(\mu-CO)MoCp(CO)_2]$ beschrieben [9], wird nicht beobachtet. Während eine entsprechende Infrarotsorption im Bereich von 1600 cm^{-1} fehlt [10], indizieren in Hexanlösung zwei intensive Banden für die CO-Streckfrequenzen bei 2029 und 1944 cm^{-1} C_{3v} -Symmetrie am Molybdänatom. Im EI-Massenspektrum treten neben dem intensiven Molpeak (56%) im wesentlichen Fragmentpeaks auf, die mit einem Abbau des Moleküls durch sukzessive Carbonyl- und Isobutenabspaltung vereinbar sind. Das bei 267 m/z beobachtete Fragment $(C_4H_9O)_3Ti^+$ kann dagegen nur durch die Spaltung der Ti–Mo Bindung entstehen. Über die Bildung des zu 1 homologen Komplexes $[(^1C_3H_7O)_3TiMo(CO)_3Cp]$ durch Amineliminierung aus $HMo(Cp)(CO)_3$ und $(CH_3)_2NTi(O^1C_3H_9)_3$ ist bereits früh berichtet worden [11]. Die Durchführung dieser Synthese in siedendem THF und Beschreibung des Endproduktes als polykristalline rote Masse lässt nach den eigenen Erfahrungen auf die Verunreinigung mit einer größeren Menge $[CpMo(CO)_3]_2$ schließen.

Als bei Raumtemperatur stabil und bei 39°C mehrfach unzersetzt schmelzbar erweist sich das aus Hexanlösung gut kristallisierende $[(^1C_4H_9O)_3Ti-Mn(CO)_5]$ (2). Komplex 2 ergibt nur ein Singulett für den tert-Butoxyliganden im 1H -NMR-Spektrum bei 1.29 ppm, und im ^{13}C -NMR-Spektrum für den Alkoxyliganden mit Komplex 1 nahezu identische Signallagen. Die daraus abzuleitende freie Drehbarkeit um die Ti–Mn Bindung wird durch drei intensive, einer C_{4v} -Symmetrie am Manganatom entsprechenden Infrarotsorptionen im Carbonylbereich bestätigt. Ein einziges ^{13}C -NMR-Signal für die Carbonylkohlenstoffatome bei 218.9 ppm deutet auf einen bei Raumtemperatur im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnellen Austausch zwischen axialem und äquatorialen Carbonylliganden hin. Im Massenspektrum erscheinen neben einem intensiven Molpeak ($m/z = 462$, 30%) die durch Ti–Mn Bindungsspaltung gebildeten Fragmente $(C_4H_9O)_3Ti^+$ und $(CO)_5Mn^+$, Peaks entsprechend $M^+ - CH_3$ und $M^+ - 5CO$ sowie weitere, von einer Dimerisierung der Titanalkoxidreste ableitbare Produkte mit $m/z = 477$, $[(C_4H_9O)_2Ti]_2(O)(OC_4H_9)^+$, und 421, $[(C_4H_9O)_2Ti(O)]_2H^+$.

Die Röntgenstrukturanalyse von 2 bestätigt die anhand der spektroskopischen Daten nahegelegte Molekülstruktur (vgl. Abb. 1 und die Tabellen 1–4). Das Manganzentrum liegt in leicht verzerrt ok-

taedrischer Umgebung und das Titanatom tetraedrisch koordiniert vor, wobei der Raumbedarf der tert-Butoxygruppen übereinstimmende Winkel O–Ti–O von 111.8° bedingt. Trotz des sperrigen Titankomplexfragments ergibt sich beim Vergleich mit Neutronenbeugungsdaten des $\text{HMn}(\text{CO})_5$ eine gute Übereinstimmung der Bindungswinkel am Mangan [12]: $\text{H–Mn–Co}_{\text{aq.}} = 81.9(7)–83.9(7)^\circ$, Mittelwert = 82.8° ; und $\text{Ti–Mn–CO}_{\text{aq.}} = 80.3(2)–85.7(2)^\circ$, Mittelwert = 83.2° . Dies spricht für einen vergleichbaren Betrag an Überlappung zwischen dem manganzentrierten Orbitalfragment der Mn–H- bzw. der Mn–Ti-Bindung mit den π^* -Orbitalen der äquatorialen CO-Liganden (vgl. Punkt 2.2). Im Gegensatz zum $\text{HMn}(\text{CO})_5$ bewirkt der sterische Anspruch der tert-Butoxyliganden in **2** eine Abwinkelung der Sauerstoffatome der $\text{CO}_{\text{aq.}}$ in Richtung des axialen Carbonylliganden. Davon sind aufgrund der kleinen Torsionswinkel zur sterisch relevanten Titanalkoxidbindung die Einheiten Mn–C15–O6 und Mn–C17–O8 betroffen, während die beiden anderen Carbonylgruppen nahezu linear angeordnet sind. Obwohl die Achse Mn–C17 mit dem kleinsten gefundenen Torsionswinkel von 6.6° nur wenig von einer ekliptischen Anordnung zur Bindung Ti–O3 abweicht, ist die Winkelung am Carbonylkohlenstoffatom C15 mit $176.5(5)^\circ$ am stärksten ausgeprägt (Tabelle 3). Die Ursache dafür liegt in der sterisch besonders anspruchsvollen Stellung der durch C3 und C4 repräsentierten Methylgruppen.

Die insgesamt gedrängte Ligandenanordnung scheint auch den über der Summe der van der Waals-Radien liegenden Bindungsabstand Ti \cdots Mn von $2.684(1)$ Å zu bedingen. EHMO-Rechnungen (s.u.) unterstützen

Tabelle 1
Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse von $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti–Mn}(\text{CO})_5]$ (2)^a

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{TiMn}$
M (g mol ⁻¹)	462.21
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a (Å)	11.418(2)
b (Å)	10.631(2)
c (Å)	19.136(2)
β (°)	96.02(1)
V (Å ³)	2310.1(6)
Z	4
D_x (g cm ⁻³)	2.292
μ (cm ⁻¹)	31.4
Kristallgröße (mm ³)	$0.4 \times 0.27 \times 0.25$
Strahlung (λ (Å))	Mo K α (0.71073)
θ -Bereich (°)	1.5, 27 – 14, 14
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	0, 13
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	0, 24
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	$T_{\text{min}} = 0.8717$; $T_{\text{max}} = 0.9934$
Absorptionskorrektur	5463 5153
Gesamtzahl der Reflexe	
Symmetrieeunabhängige Reflexe	
Strukturlösung	Direkte Methoden (ψ -scan)
Anzahl der Reflexe bei der Verfeinerung	2793 [$F_o > 3\sigma (F_o)$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	317
Wichtungsschema	$w = 1/\sigma(F)^2$
R (R_w)	0.059 (0.069)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.735

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400387 angefordert werden.

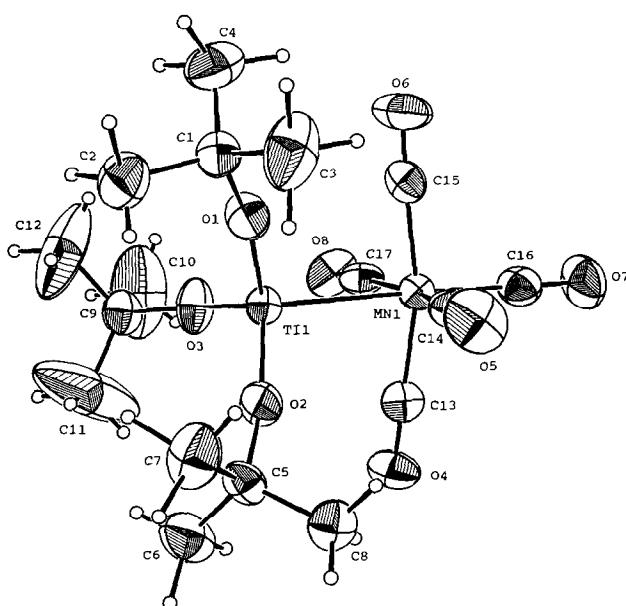


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti–Mn}(\text{CO})_5]$ (2), 50%-Ellipsoide.

dabei die Beschreibung einer reinen, vom Mangan ausgehenden σ -donativen Bindung. Die Inspektion der Struktur der drei identisch gebundenen, einzähnigen Alkoxyliganden im $[\text{Ti}(\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ -Fragment ergibt für die Winkel $\text{Ti–O3–C9} = 159.7(4)$, $\text{Ti–O1–C1} = 165.2(4)$ und $\text{Ti–O2–C5} = 170.0(4)^\circ$ überraschend große Unterschiede. Der Bindungswinkel am Sauerstoffatom wird zur Beschreibung des Ausmaßes einer $\text{p}_\pi\text{–d}_\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Alkoxidsauerstoff und Zentralatom in Alkoxiden früher Übergangsmetalle herangezogenen [13]. Dies kann nach vorliegendem Vergleich nur dann sinnvoll sein, wenn der Einfluß von Packungseffekten oder sterisch anspruchsvoller Liganden im konkreten Fall als minimal erkannt ist. Das trifft z.B. auf die Molekülstruktur des $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti–Co}(\text{CO})_4]$ zu, und wird durch die gestaffelte Konformation der sperrigen Alkoxy- und der drei äquatorialen Carbonylliganden erreicht. Als Konsequenz ergeben sich

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (2)

Abstände			
Mn1–Ti1	2.684(1)	O1–C1	1.423(7)
Mn1–C13	1.826(6)	O2–C5	1.430(7)
Mn1–C14	1.818(6)	O3–C9	1.422(6)
Mn1–C15	1.837(6)	O4–C13	1.150(8)
Mn1–C16	1.819(7)	O5–C14	1.155(7)
Mn1–C17	1.836(5)	O6–C15	1.145(8)
Ti1–O1	1.756(4)	O7–C16	1.151(8)
Ti1–O2	1.754(4)	O8–C17	1.135(7)
Ti1–O3	1.756(4)		
Winkel			
Ti1–Mn1–C13	82.3(2)	C15–Mn1–C16	96.8(3)
Ti1–Mn1–C14	80.3(2)	C15–Mn1–C17	89.6(3)
Ti1–Mn1–C15	84.5(2)	C16–Mn1–C17	97.1(3)
Ti1–Mn1–C16	176.9(2)	Mn1–Ti1–O1	107.0(1)
Ti1–Mn1–C17	85.7(2)	Mn1–Ti1–O2	105.9(1)
C13–Mn1–C14	90.2(3)	Mn1–Ti1–O3	108.1(2)
C13–Mn1–C15	166.6(3)	O1–Ti1–O2	111.8(2)
C13–Mn1–C16	96.5(3)	O1–Ti1–O3	111.8(2)
C13–Mn1–C17	87.7(3)	O2–Ti1–O3	111.8(2)
C14–Mn1–C15	89.3(3)	Ti1–O1–C1	165.2(4)
C14–Mn1–C16	96.9(3)	Ti1–O2–C5	170.0(4)
C14–Mn1–C17	166.0(3)	Ti1–O3–C9	159.7(4)

gut vergleichbare Winkel $\text{Ti}–\text{O}–\text{C} = 167.1(9)$, $169.5(7)$ und $169.5(8)^\circ$ [6].

Sterisch und auch von den genannten Winkeländerungen unbeeinflußt bleiben dagegen die Abstände $\text{Ti}–\text{O}$ im $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$. Es werden dafür 1.755 \AA gefunden, was ca. 1 pm über den für das $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ gefundenen Werten liegt. In beiden Fällen liegen die Differenzen für die vorhandenen drei $\text{Ti}–\text{O}$ Bindungen innerhalb der Fehlergrenze. Die vergleichende Interpretation einer partiellen Doppelbindung $\text{Ti}=\text{O}$ anhand von Bindungsparametern im vorliegenden Komplextyp erfordert ein ähnlich umfassendes Datenmaterial, wie es z.B. für Monocyclopentadienyltitan(III,IV)-Komplexe und Titanocenderivative vorgelegt worden ist [14]. Der Erwartungsbereich für $(\text{Cp}_n)\text{Ti}–\text{O}$ Distanzen in Komplexen mit verbrückenden Sauerstoffatomen bzw. Sauerstoffliganden überspannt mindestens 50 pm innerhalb der Grenzen 1.759 und 2.260 \AA . Für die eigenen Komplexe wird eine weitere Verkürzung gefunden, so daß ein höherer π -Bindungsanteil wahrscheinlich ist. Wesentliche Ursache könnte

Tabelle 4

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome von $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (2)

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq.}}$ (Å 2)
Mn1	0.74485(7)	0.08814(8)	0.96443(5)	2.60(2)
Ti1	0.70460(8)	0.2788(1)	0.87311(5)	2.52(2)
O1	0.8024(3)	0.2601(4)	0.8089(2)	4.1(1)
O2	0.7333(4)	0.4168(4)	0.9221(2)	3.78(9)
O3	0.5571(3)	0.2704(4)	0.8368(2)	4.4(1)
O4	0.6329(4)	0.2635(4)	1.0588(2)	4.6(1)
O5	0.9723(4)	0.2243(5)	0.9922(3)	6.2(1)
O6	0.8393(4)	–0.0487(5)	0.8464(2)	5.5(1)
O7	0.8013(4)	–0.1143(5)	1.0696(3)	5.7(1)
O8	0.5033(3)	0.0009(5)	0.9149(2)	4.8(1)
C1	0.8799(5)	0.2794(7)	0.7563(3)	3.5(1)
C2	0.8480(6)	0.3992(8)	0.7177(4)	5.3(2)
C3	1.0042(6)	0.281(1)	0.7932(4)	7.3(2)
C4	0.8616(7)	0.1658(9)	0.7061(4)	6.4(2)
C5	0.7565(5)	0.5398(6)	0.9503(3)	3.4(1)
C6	0.6401(6)	0.6029(8)	0.9541(4)	6.0(2)
C7	0.8282(6)	0.6086(8)	0.8996(4)	5.7(2)
C8	0.8241(5)	0.5275(7)	1.0206(3)	4.2(1)
C9	0.4496(4)	0.3047(7)	0.7972(3)	3.8(1)
C10	0.3641(7)	0.204(1)	0.7980(6)	11.1(3)
C11	0.4072(9)	0.422(1)	0.8228(8)	19.7(4)
C12	0.4779(8)	0.318(2)	0.7228(5)	12.5(4)
C13	0.6770(5)	0.1962(6)	1.0225(3)	3.2(1)
C14	0.8837(5)	0.1719(6)	0.9812(3)	3.5(1)
C15	0.8026(5)	0.0071(6)	0.8905(3)	3.3(1)
C16	0.7780(5)	–0.0357(7)	1.0291(3)	3.8(1)
C17	0.5959(5)	0.0350(6)	0.9323(3)	3.2(1)

hier die hohe Polarität der Mangan–Titan Bindung $\text{Mn}^{\delta-}–\text{Ti}^{\delta+}$ sein, welche eine Verstärkung der Wechselwirkung der Sauerstoffhaftatome mit dem Titanzentrum bedingt.

Die Bindungsabstände im Mangancarbonylfragment in 2 entsprechen im wesentlichen den für das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gefundenen Werten [15], wobei die koordinative Bindung des axialen Carbonylliganden durch Einführung *trans*-ständigen Titans geschwächt wird. Die entsprechende Mn–C Distanz steigt von $1.797(14)\text{ \AA}$ im Decacarbonyl auf $1.819(7)\text{ \AA}$ im Heterobimetallkomplex an.

Die erste strukturell charakterisierte Verbindung mit einer stabilen unverbrückten Ti–Fe Wechselwirkung wurde 1987 mit dem $[((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{Ti}–\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ publiziert [16]. Der im Zuge einer Amineliminierung aus $[\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4]$ und $[\text{HFe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ bei -40°C zugängliche Komplex erwies sich als thermisch beständiger als die Alkoxyderivate $[({}^1\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Ti}–\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ und $[(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Ti}–\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$. Die Angabe einer schnellen Zersetzungsreaktion des Amidokomplexes in Lösung bei Raumtemperatur zeigt, daß der thermischen Labilität im Komplextyp nicht allein durch stärkere π -Donatorliganden am Titan zu begegnen ist. Wir haben nach der Salzvariante gemäß Gleichung (1) den Tri(tert-butoxy)komplex $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}–\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (3) syn-

Tabelle 3

Jeweils kleinster Torsionswinkel $\text{O}–\text{Ti}–\text{Mn}/\text{Ti}–\text{Mn}–\text{C}_{\text{eq.}}$ und Winkelung am entsprechenden Carbonylkohlenstoffatom in $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}–\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (2)

Torsionswinkel	(°)	Winkel	(°)
O1–Ti–Mn–C15	–24.0(2)	Mn–C15–O6	176.5(5)
O2–Ti–Mn–C13	38.3(2)	Mn–C13–O4	179.1(5)
O2–Ti–Mn–C14	–53.1(2)	Mn–C14–O5	179.3(6)
O3–Ti–Mn–C17	6.6(2)	Mn–C17–O8	177.4(3)

thetisiert. Bei Raumtemperatur frisch präparierte Lösungen aus umkristallisiertem **3** sind mindestens über eine Stunde spektroskopisch rein. Es ergeben sich ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren mit nur jeweils einem tert-Butyl- und Cyclopentadienylsignal bei 1.33/32.6 und 4.48/82.8 ppm. Die Carbonylkohlenstoffatome werden bei 216.0 ppm und im IR-Spektrum (Toluol) die erwarteten zwei Banden für CO-Streckfrequenzen bei 1964 und 1912 cm^{-1} beobachtet. Die beobachtete Bandenstruktur gleicht dem Amidokomplex mit um 16 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschobenen Absorptionsen. Dies entspricht der Annahme einer schwächeren Rückbindung zu den Carbonylliganden in **3**, wenn ein Lösungsmiteinfluß auf die Lage der beobachteten Infrarotbanden fehlt. In Festsubstanz ist $[(^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ bei schnellem Erhitzen bis 98 °C beständig. Einkristalle zersetzen sich unter Röntgenstrahlung bei Raumtemperatur so schnell, daß kein zur Aufklärung der Molekülstruktur ausreichender Datensatz erhalten werden konnte. Im Elektronenstoßmassenspektrum erscheinen neben dem Molpeak (15%) die Fragmente einer Carbonylgruppenabspaltung und einer sukzessiven Isobuteneliminierung aus den Alkoxyresten. Die intensivsten Peaks repräsentieren die Fragmente $[(^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ -

$\text{Ti}-\text{FeCp}]^+$, $m/z = 388$ (100%) und $[\text{O}_2\text{Ti}-\text{FeCp}]^+$, $m/z = 201$ (73%). Bei mehrtägigem Stehen zersetzen sich Lösungen von **3** auch bei Kühlung unter Abscheidung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ und nicht identifizierten titanhaltigen Produkten.

2.2. Theoretische Ergebnisse

Für ein erweitertes Verständnis der elektronischen und geometrischen Struktur der bimetalischen Komplexe wurden Molekülorbitalberechnungen an $[(^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (**2**), und den früher beschriebenen Verbindungen $[(^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**4**) und $[(^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ (**5**) durchgeführt. Insbesondere wurde auch eine Erklärung der unterschiedlichen thermischen Stabilitäten der Komplexe erhofft. Im Gegensatz zu **2** zersetzen sich **4** und **5** in Lösung langsam bei 25 °C, wobei die im Experiment primär gefundenen Zersetzungprodukte $\text{HCo}(\text{CO})_4/\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$, C_4H_8 und $[(^1\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Ti}(\text{O})]_2$ auf eine in beiden Fällen ähnlich verlaufende Heterolyse der Titan–Cobalt Bindung deuten [6]. Für die theoretischen Rechnungen wurden die aus den Röntgenstrukturanalysen ermittelten geometrischen Parameter zugrun-

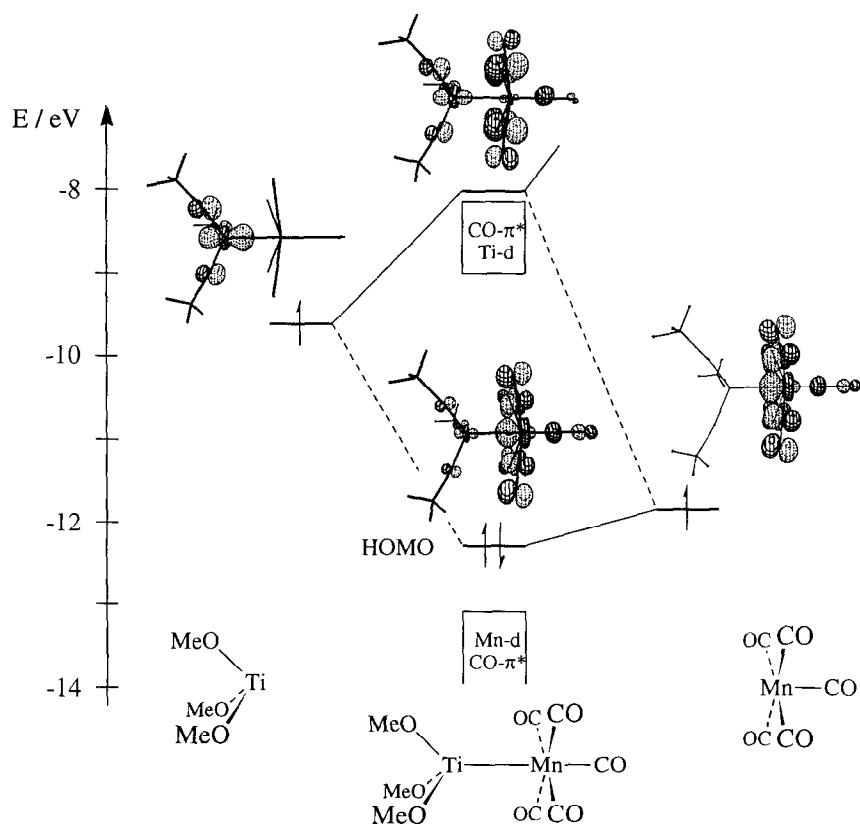


Abb. 2. Orbitaldiagramm für die Wechselwirkung eines $(\text{MeO})_3\text{Ti}$ - mit einem $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Fragment. Wechselwirkungsdiagramme mit den $\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}$ -Fragmenten weisen keine wesentlichen Unterschiede auf. Nur der Grenzorbitalbereich ist gezeigt und schematisch skizziert. Die CACAO-Abbildungen [28] verdeutlichen die Beiträge der atomaren Wellenfunktionen zu den Fragment- und Molekülorbitalen. Der Charakter der eigentlich Titan–Mangan antibindenden Kombination wird durch ein angedeutetes Einmischen einer unbesetzten $\text{Mn}-\text{CO}$ ($d-p\pi^*$)-Funktion in nichtbindend geändert, und daraus resultiert auch der erkennbare hohe $\text{CO}-\pi^*$ Anteil.

Tabelle 5

Vergleich der Energien für eine heterolytische oder homolytische Bindungsspaltung^a

Komplex	E_d (hetero) ^b (eV)	E_d (homo) ^c (eV)
2	1.98	4.22
4	2.26	4.53
5	2.22	4.66

^a Solvatationseffekte bei der heterolytischen Spaltung konnten im Rahmen dieser Rechnungen nicht berücksichtigt werden.

^b E_d (heterolytische Dissoziationsenergie) = $-E_b$ (Bindungsenergie) = $E_{\text{tot}}(\text{Komplex}) - E[(\text{MeO})_3\text{Ti}^+] - E[\text{M}(\text{CO})_x\text{L}^-]$.

^c E_d (homolytische Dissoziationsenergie) = $-E_b$ (Bindungsenergie) = $E_{\text{tot}}(\text{Komplex}) - E[(\text{MeO})_3\text{Ti}^+] - E[\text{M}(\text{CO})_x\text{L}^-]$.

degelegt. Der tert-Butylrest im Alkoxidliganden wurde durch Methyl, die Phenylgruppe in PPh_3 durch ein Wasserstoffatom ersetzt.

In allen drei Verbindungen kann die Metall–Metall Bindung als Einfachbindung formuliert werden. Sie kann im Rahmen des Isolobalkonzeptes [17–19] auf die Wechselwirkung zweier zu einem CH_3 -Radikal isolabaler Fragmente, nämlich einem $d^1\text{-ML}_3\text{-}[(\text{RO})_3\text{Ti}]$ und einem $d^7\text{-ML}_5\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ oder einem $d^9\text{-ML}_4\text{-}[\text{Co}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ Radikalfragment zurückgeführt werden. Das Wechselwirkungsdiagramm in Abb. 2 verdeutlicht dies. Die bindende und antibindende Metall–Metall-Orbitalkombination wird als HOMO berechnet. Gleichzeitig findet sich ein starkes Einmischen von Metall–CO (d–p)-Rückbindungenanteilen in dieses metallzentrierte Orbital. Die Metall–Metall Bindung weist stark polare Anteile auf. Aus den berechneten Ladungen für die Bindungspartner ($\text{Ti} + 1.7$ bis $+1.8$, $\text{Mn} - 1.0$, $\text{Co} - 1.0$ in 4 und -0.7 in 5 resultiert eine relativ hohe Ladungsdifferenz und das HOMO ist weitgehend am Mangan- oder Cobaltfragment lokalisiert (siehe Orbitalzeichnungen in Abb. 2; jeweils etwa 50% Mangan oder Cobalt-d Anteil). Ein Indiz für die erhöhte negative Ladung am Mangan- oder Cobaltatom ist die durch eine bessere Rückbindung gegenüber den binären neutralen Metallcarbonylen verkürzte Mn/Co-C Bindung ($\text{Mn-C} = 182\text{--}184$ pm in 2, $\text{Mn-C} = 185\text{--}186$ pm in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [20], entsprechend $\text{Co-C} = 172\text{--}177$ pm in 4, $\text{Co-C} = 178\text{--}180$ pm für terminale Carbonylliganden in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [21]). Die erwartungsgemäße Abnahme der CO-Streckfrequenzen wird dabei nicht beobachtet.

Die Frage nach einer Homo- oder Heterolyse der Metall–Metall Bindung bei der Zersetzungsreaktion in 4 und 5 kann von daher in Richtung auf eine Heterolyse favorisiert werden. Ein Vergleich der Energien für eine hetero- oder homolytische Bindungsspaltung/-knüpfung mit dem etwa nur halb so großen Wert für erstere (Tabelle 5), unterstützt diesen Vorschlag. Gleichzeitig zeigt ein Vergleich der Bindungsenergien jeweils sehr ähnliche Werte für 2, 4 und 5. Der HOMO–LUMO

Abstand ist mit etwa 3.3 eV für diese Komplexe praktisch identisch und im Rahmen der Extended-Hückel Methode gleichzeitig relativ groß, so daß er nicht zur Erklärung der beobachteten starken Unterschiede in den relativen Stabilitäten und der thermischen Instabilität von 4 und 5 herangezogen werden kann [22]. Ebenso ist auch die Ti–Metall Überlappungspopulation als Maß für die Bindungsstärke zwischen zwei Atomen sehr ähnlich (0.23 für Ti–Mn in 2 und 0.27 für Ti–Co in 4). Wenn man gleichzeitig bedenkt, daß wegen der Verschiedenartigkeit des Orbitalüberlappungsterms (S_{ij}) in der Definition der Überlappungspopulation zwischen verschiedenen Atompaaren eigentlich keine Vergleichbarkeit gegeben ist [23], lassen sich damit die Unterschiede in den Stabilitäten ebenfalls nicht deuten.

Da thermodynamische Parameter aus den Rechnungen keine erhöhte Instabilität der Cobaltkomplexe 4 und 5 gegenüber dem Mangankomplex 2 erkennen ließen, wurde eine mögliche Labilität der Cobaltkomplexe überprüft. Während das Manganzentrum in 2 als oktaedrisch koordiniertes Atom eventuell über keinen energieniedrigen und damit leicht zugänglichen Zersetzungsmechanismus verfügt, ist bei den trigonal-pyramidal koordinierten Cobaltzentren in 4 und 5 eine Pseudorotation zur quadratischen Pyramide und damit eine Öffnung der Koordinationssphäre denkbar. Die neue Koordinationsstelle kann in *cis*- oder *trans*-Position zum Titanfragment entstehen (siehe 6 und 7). Für beide Änderungen der Koordinationsgeometrien wurde die Energiebarriere abgeschätzt. Dabei zeigte sich, daß

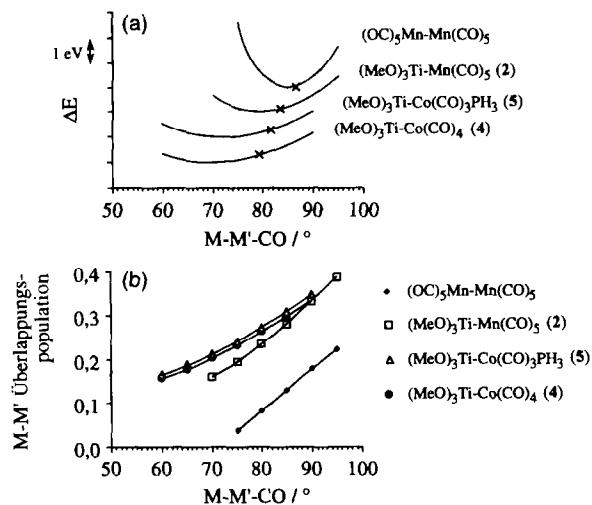
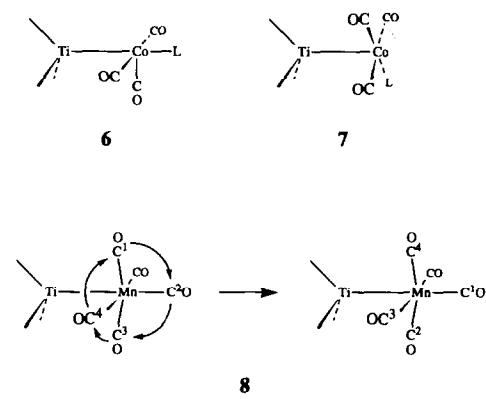


Abb. 3. Veränderung in der Einelektronen-Gesamtenergie (a) und der $\text{M}-\text{M}'$ Überlappungspopulation (b) als Funktion der $\text{M}-\text{M}'-\text{CO}$ Abwinkelung in den bimetallischen Komplexen 2, 4 und 5 ($\text{M} = \text{Ti}$; $\text{M}' = \text{Mn}$, Co) und in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{M}' = \text{Mn}$). Aus Röntgenstrukturanalysen bestimmte Mittelwerte für diese $\text{M}-\text{M}'-\text{CO}$ Winkel sind mit einem Kreuz markiert. Die Überlappungspopulation kann innerhalb einer Reihe für konstante Bindungspartner M, M' mit der betreffenden Bindungsstärke korreliert werden. Eine höhere positive Überlappungspopulation entspricht einer stärkeren Bindung und einer höheren Bindungsordnung zwischen M und M' [23].

rechnerisch für eine solche Pseudorotation bei den substituierten Cobaltkomplexen **4** und **5** zu **6** oder **7** relativ hohe Energiedifferenzen von 1.5 bis 2 eV (1 eV = 23.0 kcal mol⁻¹ = 96.5 kJ mol⁻¹) zwischen der trigonal-bipyramidalen und der quadratisch-planaren Konfiguration, erhalten werden (bei einem isoelektronischen $\text{Co}(\text{CO})_5^+$ Teilchen werden im Vergleich dazu 1.1 eV berechnet). Dieses Ergebnis steht jedoch im Einklang mit NMR-spektroskopischen Ergebnissen, nach denen für **4** im ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei Signale für die Carbonylkohlenstoffe beobachtet werden. Bei **2**, für das bei Raumtemperatur nur ein Signal im ¹³C-NMR-Spektrum für die Carbonylkohlenstoffatome gefunden wurde, ergibt die Vergleichsrechnung für die CO-Äquilibrierung eine Energiebarriere von etwa 1.2 eV. Es wurde dabei eine konzertierte CO-Verschiebung (**8**) angenommen, bei der jeweils ein äquatorialer und der axiale Ligand ihre Plätze tauschen, verbunden mit einer gleichzeitigen Wanderung von zwei äquatorialen Liganden auf dem von ihnen gebildeten Kreisbogen.



Bei den geometrischen Parametern fällt noch eine starke Abwinkelung der *cis*-ständigen Metall–Carbonyl Bindungen zum Titanfragment hin auf [24]. Der Winkel $\text{Ti}-\text{Mn}/\text{Co}-\text{CO}_{\text{aq}}$ reicht von $80\text{--}86^\circ$ (Mittelwert 83.2°) in **2**, $78\text{--}80^\circ$ (Mittelwert 79.5°) in **4** und $80\text{--}83^\circ$ (Mittelwert 81.6°) in **5**. Dies kann mit den $\text{Mn}-\text{Mn}-\text{CO}_{\text{aq}}$ Winkeln von $84\text{--}90^\circ$ (Mittelwert 96.4°) in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [20] verglichen werden. Im Rahmen der Extended Hückel Näherung kann dieser Trend sehr gut modelliert werden. Abb. 3 verdeutlicht wie das Minimum in der Gesamtenergie dem experimentellen Trend bei den Komplexen **2**, **4** und **5** und in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ als Funktion des $\text{M}-\text{M}'-\text{CO}$ Winkels folgt. Das berechnete Minimum für die Gesamtenergie resultiert aus dem gegenläufigen Verlauf der Orbitalenergien für die drei höchsten besetzten Niveaus bedingt durch einen starken Beitrag der $\text{M}'-\text{CO}$ ($d-p$)_π-Rückbindung in diesen Orbitalen (vgl. z.B. die Darstellung des HOMO in Abb. 2). Mit einer zunehmenden Abwinkelung der äquatorialen CO-Liganden (aus der 90° -Position) zu M hin, sinkt

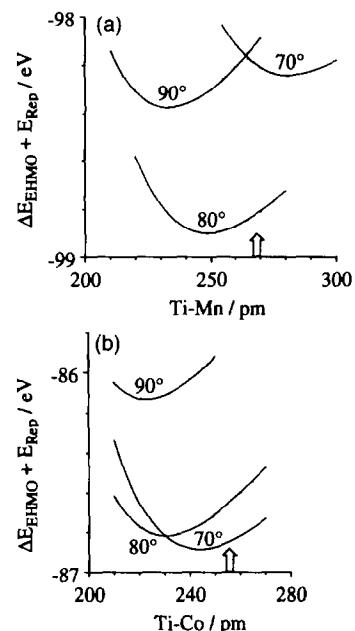


Abb. 4. Potentialkurven für die Bindungslängenvariation in (a) $(\text{MeO})_3\text{Ti}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (2) und (b) $(\text{MeO})_3\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (4) bei jeweils drei $\text{Ti}-\text{M}'-\text{CO}$ Winkeln (90° , 80° und 70°). ΔE_{EHMO} ist die normale (negative) Extended-Hückel Bindungsenergie als Beitrag der Orbitalstabilisierung, berechnet aus der Differenz zwischen der Einelektronen-Gesamtenergie und der Summe der atomaren Valenz-orbitalionisierungenergien (H_{ii}). E_{Rep} ist die (positive) Summe der (repulsiven) elektrostatischen zwei-Zentren Korrekturen (Kern-Kern-Abstößungen) [25]. Die relative energetische Position der jeweiligen drei Minima spiegelt den Potentialverlauf der Winkelvariation in Abb. 3 wieder. Der Pfeil bezeichnet die experimentell gefundenen Bindungslängen.

jedoch die $\text{M}-\text{M}'$ Überlappungspopulation stark ab, was wiederum zu einer Verlängerung der Metall–Metall Bindung führen wird. Diese Veränderung ist ebenfalls in Abb. 3 und 4 enthalten. Es fällt auf, daß die stärkste Abwinkelung bei den beiden Cobaltkomplexen vorliegt. Die damit verbundene relative Schwächung der Titan–Cobalt Bindung bietet eventuell die Möglichkeit, die Instabilität der Komplexe **4** und **5** über eine Präkonformation des tetraedrischen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]^-$ -Ions und die Tendenz zu seiner Abspaltung zu erklären.

Für eine Abschätzung der jeweiligen relativen Schwächung der $\text{Ti}-\text{Mn}$ und $\text{Ti}-\text{Co}$ Bindungen in den bimetalischen Komplexen **2**, **4** und **5** durch sterische und/oder elektronische Effekte wurden zusätzlich noch Kraftfeld- und modifizierte Extended-Hückel Rechnungen unter Einbeziehung der elektrostatischen Wechselwirkungen durchgeführt. Eine Molekülmechanikrechnung zur sterischen Wechselwirkung der Alkoxid- und Carbonylliganden führte nur zu einer geringfügigen Verlängerung der Metall–Metall Bindung, wenn die drei Methoxy- durch tert-Butoxy ersetzt und die $\text{Ti}-\text{Mn}/\text{Co}-\text{C}$ Winkel mit 80° festgehalten wurden. Im Falle der Manganverbindung war dabei die Verlängerung mit 5 pm wegen der partiell ekliptischen Liganden-

Tabelle 6

Atomparameter für die Extended Hückel Rechnungen

Element	Orbital	H_{ii} (eV) ^a	ζ_1 ^b (c_1 ^c)	ζ_2 ^b (c_2 ^c)	Lit.
Ti	4s	–8.97	1.075		[29] ^d
	4p	–5.44	0.675		
	3d	–10.81	4.55 (0.4206)	1.40 (0.7839)	
Mn	4s	–9.88	1.80		[30] ^d
	4p	–5.45	1.80		
	3d	–12.53	5.15 (0.5311)	1.90 (0.6479)	
Co	4s	–9.21	2.0		[31] ^d
	4p	–5.29	2.0		
	3d	–13.18	5.55 (0.5680)	2.10 (0.6060)	
P	3s	–18.6	1.6		[32] ^d
	3p	–14.0	1.6		
C	2s	–21.4	1.625		[26]
	2p	–11.4	1.625		
O	2s	–32.3	2.275		[26]
	2p	–14.8	2.275		
H	1s	–13.6	1.3		[26]

^a Orbitalenergien.^b Slater-Exponenten.^c Koeffizienten für den Doppel- ζ Ansatz der d-Orbitale.^d Diese Werte sind gleichzeitig als Standardeinstellungen im CACAO-Programm (Version 4.0) enthalten.

anordnung etwas höher als beim Cobaltkomplex mit unwesentlichen 2 pm.

Die Einbeziehung von elektrostatischen Wechselwirkungen durch zwei-Zentren elektrostatische Korrekturterme erlaubt im Rahmen der Extended-Hückel-Molekülorbitalmethode auch die Berechnung von Potentialkurven für Bindungslängenveränderungen [25]. Abb. 4 verdeutlicht in Ergänzung zu Abb. 3 für die Modellkomplexe **2** und **4** wie bei einer Abnahme des Ti–M’–CO Winkels, die Minima der Ti–M’ Potentialkurve zu größeren Bindungslängen verschoben werden. Was in Abb. 3 über die Abnahme der Überlappungspopulation nur indirekt zum Ausdruck gebracht wurde, nämlich eine Metall–Metall Bindungsverlängerung bei Abwinkelung der equatorialen CO-Liganden, als Ergebnis der MO-Rechnungen, wird in Abb. 4 direkt gezeigt. Bei einem Winkel von 90° für Ti–M’–CO ergäben sich deutlich kürzere Ti–M’ Bindungslängen.

Anhang / Theoretische Berechnungen

Die Berechnungen wurden innerhalb der Extended-Hückel Methode [26] mit gewichteten H_{ij} Matrixelementen [27] und Verwendung des CACAO-Programmes [28] durchgeführt. Die atomaren Parameter für die in den Rechnungen auftretenden Elemente sind in Tabelle 6 gegeben. Für die Geometrien wurden folgende aus den Röntgenstrukturen gemittelte Abstände und Winkel festgehalten: Ti–Mn/Co = 255, Mn–Mn = 290, Ti–O = 174, O–CH₃ = 140, Co/Mn–Co = 175, C–O = 115, C–H = 105 pm, Ti–O–CH₃ = 170°, Co/Mn–Ti–O = 110°, Ti–Mn/Co–C = 80°, wenn nicht anders vermerkt (z.B. Abb. 3). Der Ti–Mn und Ti–Co Abstand wurde

mit einem einheitlichen Wert angesetzt, um auf diese Weise Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Metall–Metall Bindung besser herausarbeiten zu können.

Für die Molekülmechanikrechnungen wurde das Programm HYPERCHEM (Version 3.0) unter Verwendung des MM + -Kraftfeldes eingesetzt.

Für Potentialberechnungen bei der Ti–M’ Bindungslängenvariation wurde das ICONC & INPUTC-Programm (QCPE Program QCMP116, QCPE Bulletin, Vol. 12, No. 4, 1992, p. 73) mit den oben und in Tabelle 6 aufgeführten Geometrien bzw. Atomparametern verwendet [25]. Es wurde dabei die gewichtete Wolfsberg–Helmholtz Formel angesetzt.

3. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Anwendung der von Herzog u. Mitarbeitern beschriebenen Arbeitstechnik [33] mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Bereitstellung trockener und luftfreier Lösungsmittel erfolgte mittels Natrium-Ketyl oder mehrstündigem Erhitzen am Rückfluß über LiAlH₄ bei gleichzeitigem Durchleiten von gereinigtem Argon. Kommerzielles [CpMo(CO)₃]₂, Mn₂CO₁₀ und [CpFe(CO)₂]₂ (Aldrich), TiCl₄ und Ti(O¹C₄H₉)₄ (Merck) wurden verwendet wie bezogen. Die Synthese von ClTi(O¹C₄H₉)₃ erfolgte durch Komproportionierung von 3 Äquivalenten Ti(O¹C₄H₉)₄ mit TiCl₄ in Toluol bei 100°C/7 h analog [34]. Carbonylmetallate des Mo, Mn und Fe wurden nach [35] mittels NaK_{2.8} als Kaliumsalze erhalten. IR-Spektren (luftdichte Küvetten, KBr oder NaCl, 0.1 mm) wurden an einem Carl Zeiss Jena M 80 Spektrometer, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren an Bruker MSL 400 und Varian Gemini 300 Kernresonanzspektrometern aufgenommen. Die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen wurden auf die übliche δ-Skala (δ_{TMS} = 0.0 ppm) bezogen. Die Messung der EI-Massenpektren erfolgte an einem Hewlett–Packard 5985W (70 eV, 50–400°C) und einem Varian MAT 311 A Spektrometer (modifiziert von AMD Intectra, 70 eV, 5 kV, Probentemperatur 100°C). Elementaranalysen erfolgten an einem Carlo Erba 1106 Elemental Analyzer.

3.1. Röntgenkristallstrukturanalyse von [(¹C₄H₉O)₃Ti–Mn(CO)₅]

Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle von **2** wurden aus einer Hexanlösung bei –78°C erhalten. Die Intensitäten der Reflexe wurden bei 213 K mit einem Vierkreisdiffraktometer Enraf–Nonius CAD4 unter Anwendung der ω -2θ-Scanttechnik und Verwendung graphit-monochromatisierter Mo Kα-Strahlung bestimmt. Es erfolgte eine Korrektur der Intensitäten bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor

und eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans). Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms MULTAN 11/82 [36] und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Durch full-matrix-least-squares-Verfeinerung wurde $\sum w |F_o - F_c|^2$ zu einem Minimum geführt. Die Lagen der H-Atome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt bzw. berechnet. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems Enraf-Nonius MOLEN [37].

3.2. Darstellung von $[({}^1C_4H_9O)_3Ti-Mo(CO)_3Cp]$

Zu einer Suspension von 1.333 g K[CpMo(CO)₃] (4.7 mmol) in 10 ml Toluol gibt man bei –40 °C unter Röhren 22.35 ml einer 0.21 m Lösung von ClTi(O¹C₄H₉)₃ im gleichen Solvens. Nach Erwärmen beläßt man die Mischung zunächst 1 h bei Raumtemperatur, und erhitzt anschließend 3 h am Rückfluß. Es resultiert eine dunkelrote Lösung mit braunem Niederschlag. Nach Filtration wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der entstehende gelb–braune Rückstand bei 50 °C mit 40 ml Hexan verrührt. Filtration, Einengen der roten Lösung auf 10 ml und Kühlen auf –23 °C ergibt hellgelbe nadelförmige Kristalle, die nochmals in Hexan umkristallisiert werden. Ausbeute: 620 mg (1.21 mmol) = 26% d. Theorie. F.p.: 115 °C (Zers.). Analyse (ber. für C₂₀H₃₂O₆MoTi, $M = 512.29$ g mol^{–1}): C 46.42 (46.89); H 6.10 (6.24)%. IR (0.15 m Lösung in Hexan): ν (CO) 2029(vs), 1944(vs). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 5.14 (s, 5H), 1.35 ppm (s, 27H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 230.78 (CpMo(CO)₃), 90.34 (CpMo(CO)₃), 85.08 (OC(CH₃)₃), 32.15 (OC(CH₃)₃). EI-MS: m/z 514 (56%, M⁺), 458 (40%, M⁺ – 2CO), 441 (17%, M⁺ – OC₄H₉), 402 (28%, M⁺ – 2CO – C₄H₈), 374 (29%, M⁺ – 3CO – C₄H₈), 346 (57%, M⁺ – 2CO – 2C₄H₈), 325 (48%), 289 (100%), 267 (60%, (C₄H₉O)₃Ti⁺).

3.3. Darstellung von $[({}^1C_4H_9O)_3Ti-Mn(CO)_5]$

Zu 36.1 ml einer 0.1 m Lösung von ClTi(O¹C₄H₉)₃ (3.61 mmol) werden bei –10 °C unter Röhren 0.787 g K[Mn(CO)₅] (3.61 mmol) gegeben. Man röhrt 2 h bei 0° und nochmals 4 h bei Raumtemperatur, wobei die Farbe der Lösung von gelb (–10 °C) nach orange (0 °C) und gelb–grün (25 °C) wechselt. Die Mischung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand kristallisiert nach kurzer Kühlung. Umkristallisation des kompaktkristallinen Rohproduktes aus Hexan ergibt gut ausgebildete, gelbe Kristalle. Ausbeute: 988 mg (2.14 mmol) = 59.3%. F.p.: 39 °C. Analyse (ber. f. C₁₇H₂₇O₈TiMn, $M = 462.21$ g mol^{–1}): C 43.98 (44.17); H 5.65 (5.84)%. ¹H-NMR (Toluol-d₈): δ 1.29(s) ppm. ¹³C-NMR (Toluol-d₈): δ 218.92 (CO), 85.51 (OC(CH₃)₃), 32.18 (OC(CH₃)₃). IR (0.1 m Lösung in Toluol): ν (CO) 2064(s), 2012(vs), 1969(vs). EI-MS: m/z 477 (2%), 462 (30%, M⁺), 447 (25%,

M⁺ – CH₃), 421 (2%), 325 (100%), 322 (50%, M⁺ – 5CO), 267 (40%, M⁺ – Mn(CO)₅), 195 (15%, M⁺ – Ti(O¹C₄H₉)₃), 139 (48%, M⁺ – Ti(O¹C₄H₉)₃ – 2CO).

3.4. Darstellung von $[({}^1C_4H_9O)_3Ti-Fe(CO)_2Cp]$

Zu einer Suspension von 1.305 g K[CpFe(CO)₂] (6.5 mmol) in 15 ml Toluol werden bei –5 °C unter Röhren 31.1 ml einer 0.21 m Lösung von ClTi(O¹C₄H₉)₃ (6.5 mmol) im gleichen Solvens gegeben. Nach Erwärmen wird die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert, engt das rote Filtrat im Vakuum zur Trockne ein und entfernt das gebildete rot–violette [CpFe(CO)₂]₂ durch den zweimalige Umkristallisation aus Hexan. Ausbeute: 1.56 g (3.51 mmol) = 54% gelbe, gut ausgebildete Kristalle. F.p.: 98 °C (Zers.). Analyse (ber. für C₁₉H₃₂O₅TiFe, $M = 444.18$ g mol^{–1}): Ti 10.86 (10.81), C 51.19 (51.37), H 7.12 (7.26)%. ¹H-NMR (Toluol-d₈): δ 4.48 (s, 5H), 1.33 (s, 27H) ppm. ¹³C-NMR (Toluol-d₈): δ 216.0 (CO), 83.9 (OC(CH₃)₃), 82.8 (C₅H₅), 32.6 (OC(CH₃)₃) ppm. IR (0.1 m Lösung in Toluol): ν (CO) 1964(vs), 1912(vs) cm^{–1}. EI-MS: m/z 444 (15%, M⁺), 429 (15%, M⁺ – CH₃), 388 (100%, M⁺ – 2CO), 332 (33%, M⁺ – 2CO – C₄H₈), 331 (64%, M⁺ – 2CO – C₄H₈ – H), 316 (18%, m/z 331 – CH₃), 276 (24%, m/z 332 – C₄H₈), 220 (24%, m/z 276 – C₄H₈), 201 (73%, [CpFe–TiO₂]⁺), 121 (63%, [CpFe]⁺).

Dank

D.S. und M.R. danken für die Förderung im Rahmen des Wissenschaftlerintegrationsprogrammes. Herrn Prof. Dr. J. Müller, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Berlin, wird für Unterstützung bei der massenspektrometrischen Charakterisierung des [({}^1C₄H₉O)₃Ti–Mo(CO)₃Cp] gedankt. Die Arbeit von C.J. wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und durch die Gesellschaft von Freunden der TU Berlin unterstützt. Eine Kopie des CACAO-Programmes wurde dankenswerterweise von Dr. D.M. Proserpio (Universität Mailand) zur Verfügung gestellt. Prof. G. Calzaferri (Universität Bern) danken wir für eine Kopie des ICONC & INPUTC-Programmes.

Literatur und Bemerkungen

- [1] D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, 95 (1989) 41.
- [2] S.J. Tauster, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 389. M. Vannice, *J. Mol. Catal.*, 59 (1990) 165.
- [3] M. Herberhold und G.-X. Jin, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1016.
- [4] S. Friedrich, H. Memmler, L.H. Gade, W.-S. Li und M. McPartlin, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 705.
- [5] T. Bartik, B. Happ, A. Sorkau, K.-H. Thiele und G. Pályi, *Organometallics*, 8 (1989) 558.

- [6] D. Selent, R. Beckhaus und J. Pickardt, *Organometallics*, 12 (1993) 2857.
- [7] T. Bartik, B. Happ, A. Sieber, S. Stein, A. Sorkau, K.-H. Thiele, Ch. Kriebel und G. Pályi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 608 (1992) 173.
- [8] D. Selent und J. Pickardt, unveröffentlicht.
- [9] B. Longato, B.D. Martin, J.R. Norton und O.P. Anderson, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1389.
- [10] C.P. Horwitz und D.F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.*, 23 (1984) 219.
- [11] D.J. Cardin, S.A. Keppie und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2594.
- [12] S.J. La Place, W.C. Hamilton, J.A. Ibers und A. Davidson, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1928.
- [13] C.P. Casey, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 205.
- [14] D. Cozak und M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.*, 74 (1986) 53.
- [15] L.F. Dahl und R.E. Rundle, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 419.
- [16] W.J. Sartain und J.P. Seleque, *Organometallics*, 6 (1987) 1812.
- [17] R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- [18] T.A. Albright, J.K. Burdett und M.H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985, S. 802 ff.
- [19] C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1992, S. 396 ff.
- [20] M.R. Churchill, K.N. Amoh und H.J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1609.
- [21] G.G. Sumner, H.P. Klug und L.E. Alexander, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 732.
- [22] Zur Bedeutung des HOMO–LUMO-Abstandes als Stabilitätskriterium, siehe Z. Zhou und R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5720, und dort zitierte Literatur.
- [23] T.A. Albright, J.K. Burdett und M.H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985; R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemists View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, 1988.
- [24] Die Diskussion der M–M'–CO Winkel basiert auf einer Strukturbeschreibung von Metallcarbonylen mit gerichteten Metall–CO Bindungen. Der Vollständigkeit halber weisen wir darauf hin, daß zur Beschreibung der Strukturen von binären Metallcarbonylen auch sehr erfolgreich Verteilungen von CO-Gruppen auf regulären Polyederoberflächen unter Minimierung der nicht-bindenden Wechselwirkungen diskutiert werden. Die Strukturen der Metallcarbonylcluster, einschließlich der Verteilung von terminalen und verbrückenden CO-Gruppen, d.h. die CO-Stellungen zum Metallfragment, spiegeln dann lediglich die Einfügungen der Metallpolyeder innerhalb der CO-Polyeder wieder, ohne daß in diesem (Grenz-) Modell gerichtete Metall–Carbonyl Bindungen angenommen werden. Siehe R.E. Benfield und B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 1743; B.F.G. Johnson und R.E. Benfield, *Top. Stereochem.*, 12 (1981) 253.
- [25] G. Calzaferri, L. Foss und I. Kamber, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 5366, und dort zitierte Literatur.
- [26] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2179; R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2872.
- [27] J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, J.C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3686.
- [28] C. Mealli und D.M. Proserpio, *J. Chem. Educ.*, 67 (1990) 399.
- [29] J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- [30] D.M. Proserpio, R. Hoffmann und G.C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4374.
- [31] R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7240.
- [32] S. Shaik, R. Hoffmann, C.R. Fisiel und R.H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4555; C.N. Wilker und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5285.
- [33] S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.
- [34] K. Clauss, *Liebigs Ann. Chem.*, 711 (1968) 19.
- [35] J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 263.
- [36] P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, Universities of York, UK, and Louvain, Belgium, 1982.
- [37] C.K. Fair, *MOLEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*, Enraf-Nonius, Delft, 1990.