

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Einführung

Organometallische Verbindungen des Titans und Tantals haben bereits als Katalysatoren technische Bedeutung erlangt.<sup>10</sup> Als Ziegler-Natta-Katalysator werden in situ gebildete teilmethylierte Titanchloride zur Polymerisation von Ethen im Niederdruckverfahren verwendet.<sup>11</sup> Titan- und Tantalorganyle mit geringer Molmasse eignen sich aufgrund ihrer Flüchtigkeit für Metallbeschichtungen mit CVD-Methoden.

#### 2.1.1 Synthese von Übergangsmetall-Methylverbindungen

Die Darstellung der Übergangsmetall-Methylverbindungen läßt sich am einfachsten durch Transmetallierung (Metathesereaktion) von Übergangsmetallhalogeniden und Metallorganyle realisieren. Als Metallorganyle eignen sich besonders gut Methyllithium, Dimethylzink und Trimethylaluminium. Je nach Halogenid werden durch die unterschiedlichen Methylierungsreagentien sämtliche oder nur einige Halogenatome ausgetauscht. Eine Verwendung von Grignard-Reagentien ist aufgrund der sich bildenden Nebenprodukte in vielen Fällen ungeeignet.

Die Reaktion von  $WF_6$  mit  $Zn(CH_3)_2$  bzw.  $Al(CH_3)_3$  führt direkt zu  $W(CH_3)_6$ , während Umsetzung von  $NbCl_5$  bzw.  $TaCl_5$  mit  $Zn(CH_3)_2$  nur zum dreifachmethylierten Produkt führt.<sup>12</sup> Durch nachfolgende Umsetzung mit Methyllithium erhält man die gewünschte homoleptische Methylverbindung. Wird Methyllithium im Überschuß verwendet, bilden sich die entsprechenden höher alkylierten Anionen, wie z.B.  $[W(CH_3)_8]^{2-}$  oder  $[Ti(CH_3)_5]^{1-}$ .

Eine Aufarbeitung und Reinigung gestaltet sich in vielen Fällen als äußerst schwierig, da die Zersetzung in den Reaktionslösungen je nach Verbindung zwischen  $-50\text{ °C}$  und  $0\text{ °C}$  erfolgt.

Tetramethyltitan ist z. B. mit Ether schon bei  $-30\text{ °C}$  flüchtig und läßt sich so aus der Reaktionslösung „abdestillieren“, aber nicht ohne weiteres als Reinsubstanz erhalten. Andere Verbindungen wie  $Ta(CH_3)_5$  sind bei  $-20\text{ °C}$  nur unter großen Verlusten sublimierbar.

### 2.1.2 Strukturen von 5-fach koordinierten Übergangsmetall-Methylverbindungen

Für die Ligandenanordnung von Molekülen mit der Koordinationszahl 5 ( $ML_5$ -Typ) gibt es nach der VSEPR-Theorie zwei energetisch günstige Anordnungen, die trigonale Bipyramide (tbp,  $D_{3h}$ ) oder die quadratische Pyramide (qpy,  $C_{4v}$ ).<sup>13</sup> Beide sind durch Pseudorotation via Berry- oder Turnstile-Mechanismus ineinander überführbar.

Bei gemischtvalenten Komplexen sollten die elektronegativeren Liganden in axialer Position einer trigonalen Bipyramide sitzen.

Da aber im Normalfall eine von  $D_{3h}$  bzw.  $C_{4v}$  abgeleitete, verzerrte Geometrie vorliegt, haben Muetterties und Guggenberger für  $ML_5$ -Verbindungen eine Größe geschaffen, die eine Aussage über die Verzerrung zulässt.<sup>14</sup> Für eine exakte Beschreibung der Geometrie kann man die Winkeldifferenz  $\delta$ , die die Liganden am Zentralatom paarweise zueinander bilden, angeben. (Abb. 2)

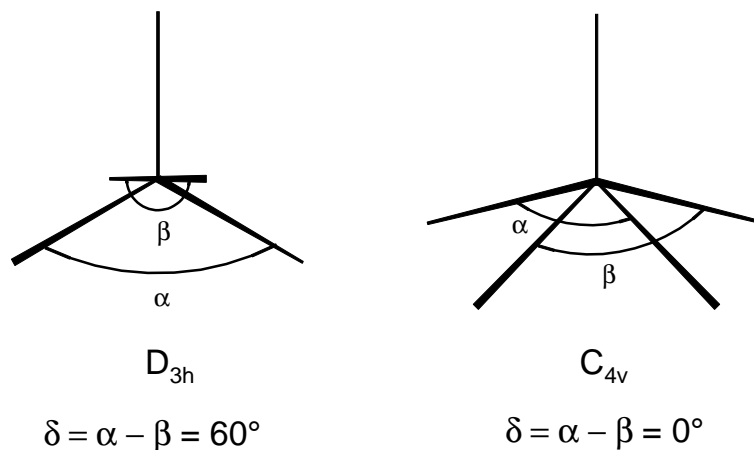


Abb. 2 Beschreibung der Verzerrung von  $ML_5$ -Komplexen, die eine verzerrte  $D_{3h}$  bzw.  $C_{4v}$  Symmetrie aufweisen, durch den Interligandwinkel  $\delta$  zweier gegenüberstehender Liganden.

Bei einer idealen quadratischen Pyramide ( $C_{4v}$ ) beträgt die Winkeldifferenz  $\delta = 0^\circ$ , für die ideale trigonale Bipyramide ( $D_{3h}$ ) ergibt sich  $\delta = 180^\circ - 120^\circ = 60^\circ$ . Für eine verzerrte tetragonale Pyramide gilt daher  $0^\circ \leq \delta \leq 30^\circ$ , während sich eine verzerrte trigonale Bipyramide durch  $30^\circ \leq \delta \leq 60^\circ$  definiert.

### 2.1.3 Strukturen von 6-fach koordinierten Übergangsmetall-Methylverbindungen

Für 6-fach koordinierte Koordinationsverbindungen sagt die VSEPR-Theorie eine  $O_h$ -Geometrie voraus.<sup>7</sup> Für Hauptgruppenverbindungen ist diese Vorhersage in

fast allen Fällen zutreffend. Wang, Albright und Eisenstein schlossen aus sehr genauen MP2 und CCSD Berechnungen,<sup>15</sup> dass die trigonal-prismatische  $D_{3h}$  bzw.  $C_{3v}$  Konfiguration bei  $d^0$   $ML_6$ -Komplexen der Nebengruppenelemente favorisiert ist, wenn die M-L Bindung stark und unpolar ist, der Ligand sterisch nicht anspruchsvoll ist und keine bzw. nur kleine  $\pi$ -Donor-Fähigkeit besitzt.

Beispiele hierfür sind  $W(CH_3)_6$  und  $[Zr(CH_3)_6]^{1-}$ , deren Strukturen bereits durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten.<sup>16,17</sup>

Wie bei den 5-fach koordinierten Verbindungen haben Muetterties und Guggenberger ein Maß für diese Verzerrung festgelegt.<sup>14</sup> Dabei handelt es sich um den Torsionswinkel  $\phi$ , der angibt, um welchen Betrag eine Dreiecksfläche im Oktaeder gegenüber der parallel zu ihr liegenden verdreht ist. (Abb. 3) Im idealen Oktaeder beträgt  $\phi = 60^\circ$ , im idealen trigonalen Prisma ( $D_{3h}$ ) beträgt  $\phi = 0^\circ$ .

Erhält man experimentel die Strukturdaten einer  $ML_6$ -Verbindung, läßt sich  $\phi$  bestimmen und damit eine Aussage treffen, zu welcher Geometrieklasse - verzerrt trigonal prismatisch oder verzerrt oktaedrisch - das Molekül gehört.

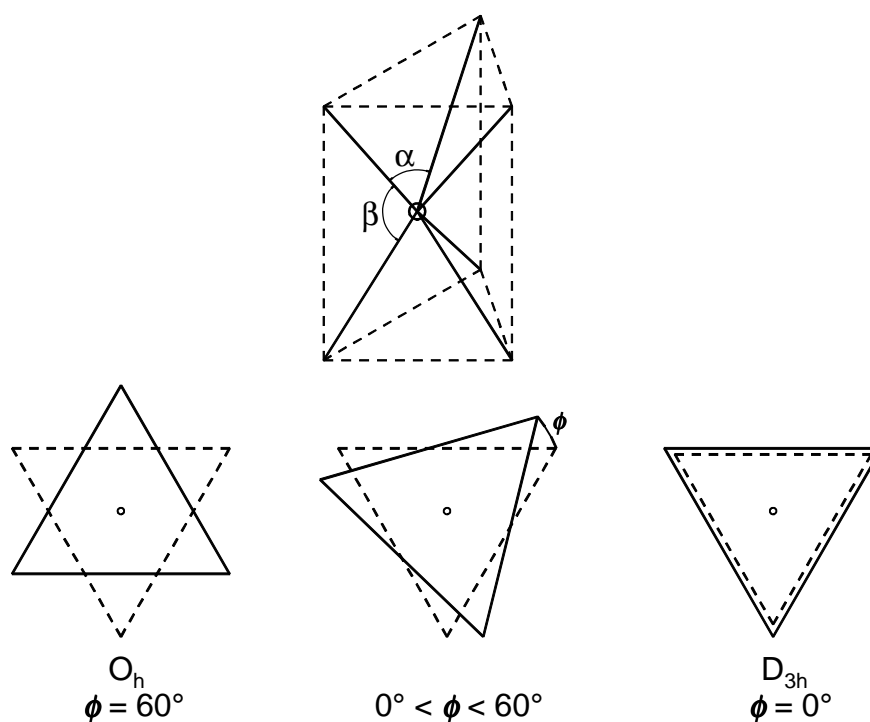


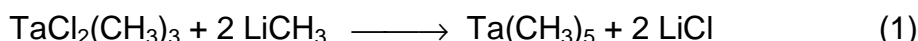
Abb. 3 Beschreibung der Verzerrung von  $ML_6$ -Komplexen, die eine verzerrte  $O_h$  bzw.  $D_{3h}$  Symmetrie aufweisen, durch den Torsionswinkel  $\phi$  zweier paralleler Dreiecksflächen.

## 2.2 Darstellung und Eigenschaften von Pentamethyltantal

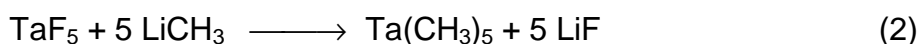
Schon im Jahre 1974 publizierte Schrock die Synthese von Pentamethyltantal und Pentamethylniob.<sup>18</sup> Bedingt durch die große Instabilität gelang eine Isolation der Verbindung jedoch nur als DPME-Komplex.

Spätere Arbeiten befassten sich hauptsächlich mit der Zersetzung von  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$  zu Methan und einem nicht näher charakterisierten tantalhaltigen Rückstand.<sup>19</sup> Die Entstehung von Methan bei der Zersetzung von Methylverbindungen der Übergangsmetalle ist typisch und mehrfach nachgewiesen worden. Anders als bei Hauptgruppenelementverbindungen kommt es hier nicht zu einer homolytischen Spaltung der Ligand-Metall-Bindung und radikalischer Dimerisierung, sondern zu einer  $\alpha$ -Wasserstoffeliminierung und Bildung von Methan. Die Zersetzung von Pentamethyltantal haben zuletzt Wu, Chan und Xue 1995 theoretisch untersucht.<sup>20</sup> Sie kamen zu dem Ergebnis, dass eine autokatalytische  $\text{CH}_4$ -Eliminierung über einen bimolekularen Übergangszustand verlaufen muß, da hierdurch die Aktivierungsenergie für die Wasserstoffabstraktion um  $87,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Vergleich zur unimolekularen Reaktion abgesenkt wird. Dies könnte auch eine Erklärung für die explosionsartige Zersetzung des reinen Feststoffes sein, da hier die intermolekularen Abstände sehr gering sind und die Bildung eines bimolekularen Übergangszustandes begünstigt wird. In verdünnten Lösungen ist dagegen die Stabilität erhöht.

Aufbauend auf den Syntheseweg von Schrock (Gl. 1) wurde eine Methode entwickelt, durch die man geringe Mengen von reinem  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$  erhalten kann.



Dies war erforderlich, denn aus den Reaktionslösungen konnten auch nach fast vollständiger Lösungsmittelentfernung keine Kristalle erhalten werden. Scheinbar findet auch beim  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$  eine Koordination des Lösungsmittels Diethylether statt, wodurch als Produkt nur ein hochviskoser Rückstand bleibt. Die Durchführung der Umsetzung in etherfreien Solventien wie Pentan oder 2-Methylbutan führt nicht zum gewünschten Produkt, da das eingesetzte feste etherfreie Methyllithium keine Reaktion zeigte. Setzt man anstelle von  $\text{TaCl}_5$   $\text{TaF}_5$  ein, erhält man nach 16 h bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  eine hellgelbe Lösung, die geringe Mengen  $\text{TaMe}_5$  enthält. (Gl. 2)



Die Isolierung erfolgt durch Abziehen des Lösungsmittels bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum. Der erhaltene Rückstand wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei wenige Milligramm reines  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$  in einer Kühlfalle aufgefangen werden können. Das Produkt kann nun bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (F236) gelöst werden. Kristallbildung trat beim langsamen Abkühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein. Die so erhaltenen blaßgelben, opaken Kristalle konnten aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit nur unter großen Schwierigkeiten mit einer Nujol/Methylcyclohexan-Mischung auf einem Glasfaden montiert und auf einem Einkristalldiffraktometer bei  $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$  vermessen werden. Sobald ein Kristallfragment aus dem schützenden Inertgasstrom an die Luft gebracht wurde, kam es unter Rußentwicklung zur explosionsartigen Zersetzung.

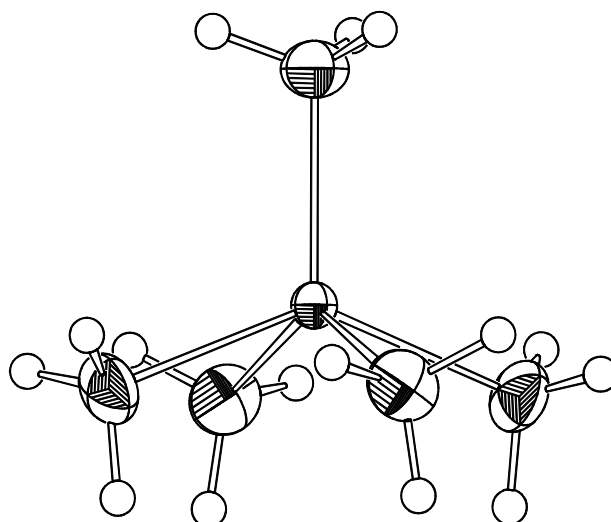


Abb. 4 Kristallstruktur von Pentamethyltantal. ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien. Die Fehlordnung der apikalen Methylgruppe, erzeugt durch die vierzählige kristallographische Drehachse, ist nicht abgebildet.

### 2.2.1 Kristallstruktur von $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$

Während der Meßzeit der 876 Reflexe trat durch Zersetzung des Kristalls eine Streuungsschwächung von ca. 2,5% auf. Eine empirische Absorptionskorrektur konnte mangels  $\Psi$ -Scan nicht erfolgen, dennoch konnte ein R-Wert von 2,3% erhalten werden.

Pentamethyltantal kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4$ . Durch die vier-

zählige Achse entlang der axialen Ta-C-Bindung lassen sich die Protonen dieser Methylgruppe nicht durch Differenzfourieranalyse lokalisieren und wurden nach dem *riding model* unter Einhaltung der lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie berechnet.<sup>21</sup> (Abb. 4) Dadurch ergibt sich eine 4-fache Fehlordnung. Die basalen Methylprotonen wurden, da keine dem Wasserstoff zuweisbaren Elektronendichten gefunden wurden, ebenfalls nach dem oben beschriebenen Modell berechnet. Dadurch ist keine Aussage über agostische Wechselwirkungen der Methylprotonen mit dem Zentralatom möglich. Diese wären aber von Interesse, da für den Zerfall eine  $\alpha$ -Hydrideliminierung postuliert wird.<sup>22</sup> Der Ausdruck agostische Bindung (von agostos, griech. = ergreifen), wird für Wasserstoffatome verwendet, die intramolekular gleichzeitig an ein Kohlenstoff- und Metallatom kovalent gebunden sind.<sup>23</sup> Das Phänomen liegt in der Donoreigenschaft des Wasserstoffs begründet, wodurch gleichzeitige Überlappung der  $\sigma$ -Ligand-Orbitale der Methylgruppe mit den d-Orbitalen des Metalls möglich ist.<sup>22</sup>

Von Haaland durchgeführte Gasphasenelektronenbeugungsexperimente<sup>3</sup> (GED) und von Albright und Tang durchgeführte Berechnungen<sup>4</sup> sagten eine quadratisch pyramidale Geometrie ( $C_{4v}$ ) voraus. Sie erhielten eine Energiedifferenz von

Tab. 1 Abstände [pm] zwischen den Atomen und Bindungswinkel [°] für  $Ta(CH_3)_5$  und  $Mo(CH_3)_5$  in der Kristallstruktur, zum Vergleich die entsprechenden Werte aus theoretischen Berechnungen und Elektronenbeugung.

| Parameter                | Röntgenstruktur<br>$Ta(CH_3)_5$ [a] | Theorie [b] | Elektronenbeugung<br>[a,c] | Röntgenstruktur<br>$Mo(CH_3)_5$ [a] |
|--------------------------|-------------------------------------|-------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Ta- $C_{ap}$             | 207,6(15)                           | 215,4       | 211(2)                     | 206,9(12)                           |
| Ta- $C_{bas}$            | 214,3(10)                           | 218,7       | 218,0(5)                   | 210,9(9)                            |
| $C_{ap}$ -H              | 109,1                               | 109,9       | 110,6(6)                   | 98,9                                |
| $C_{bas}$ -H             | 98,0                                |             |                            | 96,0                                |
| Ta- $C_{ap}$ -H          | 116,85                              | 111,2       | 110,3(16)                  | 111,4                               |
| Ta- $C_{bas}$ -H         | 109,47                              |             |                            | 109,47                              |
| $C_{ap}$ -Ta- $C_{bas}$  | 110,97(30)                          | 111,6       | 111,7(13)                  | 113,4(2)                            |
| $C_{bas}$ -Ta- $C_{bas}$ | 82,64(20)                           | 82,2        | 82,9(9)                    | 80,9(2)                             |

[a] In den Klammern: geschätzte Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. [b] Die theoretischen Werte sind Mittelwerte aus den durch HF-Optimierung unter  $C_{3v}$ -Symmetrie erhaltenen. [Lit. 4] [c] [Lit. 3]

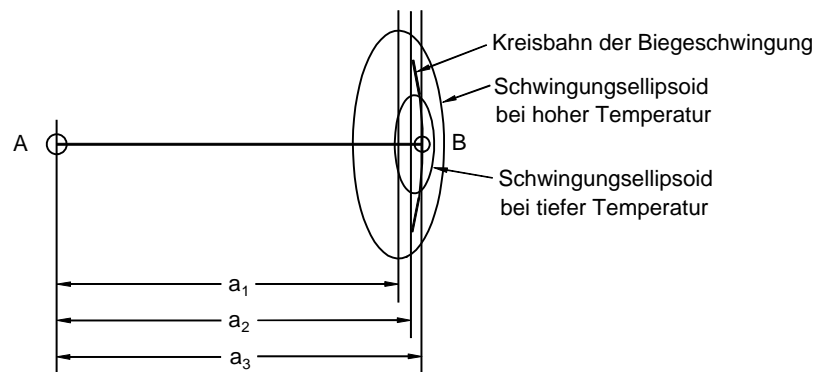


Abb. 5 Schematische Darstellung des Temperatureinflusses auf die Bindungslängen in Röntgenstrukturen bei Schwingung von Atom B um das Atom A. (Atom A wird zur Vereinfachung als starrer Massepunkt betrachtet.) Abstand  $a_1$  ist der Abstand bei hohen Temperaturen (großes Schwingungsellipsoid); Abstand  $a_2$  ist der Abstand bei geringen Temperaturen (kleiner Schwingungsellipsoid) und  $a_3$  ist der tatsächliche Abstand im Kristall.

32,2 kJ mol<sup>-1</sup> zugunsten der quadratischen Pyramide im Vergleich zur trigonalen Bipyramide. Nach den von Wu et. al.<sup>24</sup> angestellten Berechnungen ist die quadratische Pyramide gegenüber der trigonalen Bipyramide um 36,4 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt. Die erhaltene Kristallstruktur stimmt mit diesen Voraussagen fast vollständig überein. Die in der Kristallstruktur gefundene Torsion der Methylgruppen von 10,25° um die Ta-C Bindung sollte eine geringfügig höhere Energie als das von Albright gefundene Minimum mit eclipsed zur pseudo-vierzähligen Achse stehenden Geometrie haben.

Die in der Kristallstruktur gefundenen Ta-C Bindungslängen weisen für die apikale und die basalen Methylgruppen im Vergleich zu den aus Elektronenbeugung und ab initio Rechnungen erhaltenen Werten verkürzte Abstände auf. (Tab. 1) Ebenso ist in allen Fällen eine eindeutige Verkürzung des Abstandes  $C_{ap}$ -Ta gegenüber des Abstandes  $C_{bas}$ -Ta erkennbar. In der Kristallstruktur und der Elektronenbeugung beträgt die Verkürzung 3,1%, in der Rechnung nur 1,5%. Vergleicht man die in der Kristallstruktur und der Elektronenbeugung gefundenen Abstände untereinander, so erkennt man, dass für apikale und basale Methylgruppen eine Längendifferenz von fast 4 pm auftritt. Diese Verkürzung ist nicht durch die 180 K Temperaturdifferenz erklärbar, die zwischen den Messungen beider Methoden besteht. Bei Abkühlung zeigen Röntgenstrukturen im allgemeinen eine Verlängerung der Abstände, da die Kerne näher an den Ruhepositionen lokalisiert sind und damit die üblicherweise zur Darstellung der Elektronendichte

verwendeten Schwingungsellipsoide eine geringere Ausdehnung zeigen. (Abb. 5) Dabei ist die Streckerschwingung der Atome nicht ausschlaggebend, da diese eine Bewegung um den Ruhepunkt herum entlang der Bindungsachse darstellt. Biegeschwingungen dagegen beschreiben eine Kreisbahn um den Mittelpunkt. Die Ellipsoide beinhalten die auf dem Kreissektor liegende Elektronendichte. Da als Atomabstand der Mittelpunkt zwischen zweier solcher Ellipsoide angenommen wird, dieser Mittelpunkt aber zum anderen Bindungspartner hin verschoben ist, wird eine kürzere Bindung vorgetäuscht.

Die errechneten Daten zeigen nur geringe Übereinstimmung mit denen im Kristall. Der  $C_{ap}$ -Ta Abstand wird bei der Rechnung im Vergleich zur Struktur als wesentlich zu lang erhalten. Bei den Winkeln herrscht sowohl für den Winkel  $C_{ap}$ -Ta- $C_{bas}$  und für den Winkel  $C_{bas}$ -Ta- $C_{bas}$  eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den drei Methoden.

Die von Seppelt und Buchweitz<sup>25</sup> gefundene Kristallstruktur von  $Mo(CH_3)_5$  ist isomorph zum  $Ta(CH_3)_5$  und stellt die zweite bis jetzt bekannte neutrale Pentamethylverbindung eines Übergangsmetalls dar. Die Verkürzung der C-Mo Bindungen gegenüber C-Ta ist mit dem um fast 5 % geringeren Atomradius erklärbar.



### 2.3 Darstellung und Eigenschaften von Lithiumhexamethyltantalat und -niobat

Bis heute sind nur drei neutrale Hexamethylverbindungen bekannt:  $W(CH_3)_6$ ,  $Re(CH_3)_6$  und  $Te(CH_3)_6$ . Die Strukturaufklärung fand erst in den letzten Jahren statt.<sup>16</sup> Es gibt aber einige ionische Verbindungen, die hierzu isoelektronisch sind:  $[Zr(CH_3)_6]^{2-}$ ,  $[Hf(CH_3)_6]^{2-}$ ,  $[Cr(CH_3)_6]^{3-}$ ,  $[Mn(CH_3)_6]^{2-}$ ,  $[Ru(CH_3)_6]^{3-}$ ,  $[Rh(CH_3)_6]^{3-}$ ,  $[Ir(CH_3)_6]^{3-}$ ,  $[Pt(CH_3)_6]^{2-}$ ,  $[U(CH_3)_6]^{2-}$ ,  $[L(CH_3)_6]^{3-}$  (mit  $L = Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  und  $Lu$ ),  $[Bi(CH_3)_6]^{1-}$ ,  $[Sb(CH_3)_6]^{1-}$  und  $[Th(CH_3)_6]^{3-}$ .<sup>17,26,27</sup>

Im Jahre 1974 vermutete Schrock anhand von NMR-Daten, dass es außer  $Ta(CH_3)_5$  höhere anionische Methylverbindungen des Tantal und Niobs geben sollte.<sup>18</sup>

Im Folgenden wird die Synthese und Struktur zweier ionischer Hexamethyl-

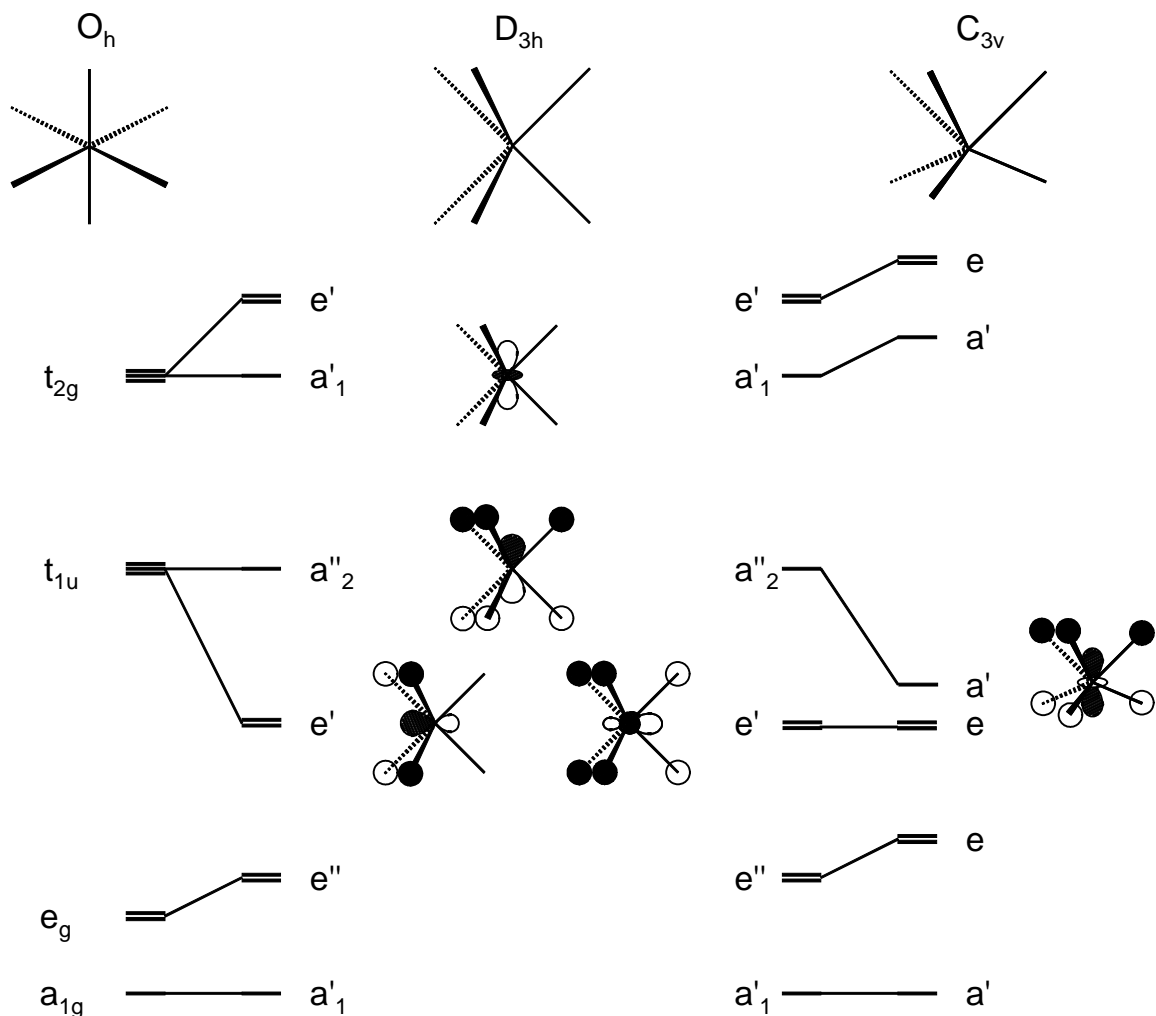


Abb. 6 Qualitatives Molekülorbitaldiagramm für die Änderung von Orbitalenergien bei  $ML_6^-$ -Komplexen beim Übergang von  $O_h$  über  $D_{3h}$  zur  $C_{3v}$  Geometrie.

verbindungen mit Elementen aus der 15. Gruppe des Periodensystems beschrieben, von denen bisher noch keine bekannt waren.

Im Interesse steht hierbei die Struktur dieser Anionen. Das im PSE links neben dem Niob stehende Zirkonium zeigt in seinem  $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$  Anion nahezu perfekte  $D_{3h}$ -Symmetrie. Nur durch den Einfluß der beiden Lithiumkationen kommt es zu einer leichten Verzerrung. Das rechts neben dem Tantal stehende Wolfram zeigt im  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$  eine starke Verzerrung zur  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die neutrale  $d^1$ -Verbindung  $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$  zeigt eine nahezu perfekte Prismaformgeometrie.<sup>28</sup>

Alle diese experimentellen Befunde lassen sich durch ein qualitatives MO-Diagramm (Abb. 6) veranschaulichen. Grundsätzlich sollten alle  $d^0$ -Verbindungen eine  $C_{3v}$  Symmetrie aufweisen, da diese das Energieminimum darstellt. Steigen die Ligandeneinflüsse, wie im geladenen  $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ , wird sich die etwas ungünstigere  $D_{3h}$ -Symmetrie ausbilden. Auch bei Besetzung des  $a_1'$ -Orbitals ist die Energie gegenüber  $C_{3v}$  erhöht und die Verzerrung verringert sich. Verfolgt man dies weiter, so sollte  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$  ( $d^{10}s^2p^6$ )  $O_h$ -Symmetrie haben, da hier alle Orbitale voll besetzt sind. Photoelektronenspektren von Rice bestätigen diese These.<sup>26</sup>

Zu klären gilt es nun, wie sich  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  und  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  in diese Reihe einfügen.

### 2.3.1 Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$

Beide Verbindungen sind isomorph und kristallisieren in der azentrischen, enantiomorphen Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ . Sie weisen eine sehr viel höhere thermische Stabilität, als das zuvor beschriebene Pentamethyltantal, auf.

Auf den ersten Blick haben die beiden Anionen  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  und  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  eine reguläre  $D_{3h}$ -Struktur, die nur durch die Einfluß des Lithiumkations gestört wird. Dieser Einfluß bewirkt eine Verlängerung der M-C1-Bindung der Methylgruppe, an welche das Kation koordiniert ist. (Abb. 8 und Tab. 2) Die beiden Dreiecksflächen sind nur um  $\phi = 0^\circ/4^\circ/9^\circ$  gegeneinander verdreht. Im Vergleich zum  $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$  mit  $\phi = 0^\circ/16^\circ/16^\circ$  ist die Torsion hier noch geringer.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß diese Bindungsaufweitung mit einer Lageänderung aller Methylgruppen verbunden ist. Durch die Bewegung von C1 in die Richtung des Lithiums gewinnen die Methylgruppen C2 und C3 an Platz und können folgen. Dabei müssen sie aber, um den Abstand zum Metall nicht zu verringern, ihren Abstand untereinander vergrößern. C4 verschiebt sich vektoriell

Tab. 2 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] der Anionen  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  und  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  in den Kristallstrukturen von  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$  und  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]$  im Vergleich zu den ab initio Rechnungen

| Verbindung                   | Abstände                     |          |               | Winkel   |          |              |      |
|------------------------------|------------------------------|----------|---------------|----------|----------|--------------|------|
|                              |                              | Kristall | Rechnung [a]  |          | Kristall | Rechnung [a] |      |
| $\text{Nb}(\text{CH}_3)_6^-$ | Nb-C1                        | 225,6(6) | 226,8 (226,2) | C1-Nb-C2 | 80,3(3)  | 79,8 (84,7)  |      |
|                              | Nb-C2                        | 222,7(7) |               | C1-Nb-C3 | 80,8(8)  |              |      |
|                              | Nb-C3                        | 221,9(7) |               | C2-Nb-C3 | 85,1(3)  |              |      |
|                              | Nb-C4                        | 219,4(7) | 225,3         | C4-Nb-C5 | 90,2(3)  | 90,2         |      |
|                              | Nb-C5                        | 222,5(6) |               | C4-Nb-C6 | 90,5(3)  |              |      |
|                              | Nb-C6                        | 221,3(7) |               | C5-Nb-C6 | 82,5(3)  |              |      |
|                              |                              |          |               | C1-Nb-C4 | 77,4(3)  | 77,3 (77,9)  |      |
|                              |                              |          |               | C2-Nb-C6 | 77,6(3)  |              |      |
|                              |                              |          |               | C3-Nb-C5 | 78,1(3)  |              |      |
|                              |                              | C1-C2    | 289,2         |          | C1-C2-C3 | 58,8         |      |
|                              |                              | C1-C3    | 290,0         |          | C1-C3-C2 | 58,6         |      |
|                              |                              | C2-C3    | 300,8         |          | C2-C1-C3 | 62,6         |      |
|                              |                              | C4-C5    | 313,1         |          | C4-C5-C6 | 62,2         |      |
|                              |                              | C4-C6    | 313,1         |          | C4-C6-C5 | 62,1         |      |
|                              |                              | C5-C6    | 292,6         |          | C5-C4-C6 | 55,7         |      |
|                              | $\text{Ta}(\text{CH}_3)_6^-$ | Ta-C1    | 225,6(5)      | 226,6    | C1-Ta-C2 | 81,4(2)      | 84,8 |
|                              |                              | Ta-C2    | 220,3(6)      |          | C1-Ta-C3 | 81,5(2)      |      |
|                              |                              | Ta-C3    | 222,6(4)      |          | C2-Ta-C3 | 86,8(2)      |      |
| Ta-C4                        |                              | 219,3(5) |               | C4-Ta-C5 | 88,6(2)  |              |      |
| Ta-C5                        |                              | 221,3(5) |               | C4-Ta-C6 | 88,6(2)  |              |      |
| Ta-C6                        |                              | 222,6(5) |               | C5-Ta-C6 | 81,8(2)  |              |      |
|                              |                              |          |               | C1-Ta-C4 | 78,3(2)  | 77,8         |      |
|                              |                              |          |               | C2-Ta-C6 | 77,7(2)  |              |      |
|                              |                              |          |               | C3-Ta-C5 | 77,6(2)  |              |      |
|                              |                              | C1-C2    | 290,8         |          | C1-C2-C3 | 58,8         |      |
|                              |                              | C1-C3    | 292,5         |          | C1-C3-C2 | 58,3         |      |
|                              |                              | C2-C3    | 304,3         |          | C2-C1-C3 | 62,9         |      |
|                              |                              | C4-C5    | 307,6         |          | C4-C5-C6 | 62,0         |      |
|                              |                              | C4-C6    | 308,6         |          | C4-C6-C5 | 61,7         |      |
|                              |                              | C5-C6    | 290,8         |          | C5-C4-C6 | 56,3         |      |

[a] Werte in Klammern beziehen sich auf die Abstände und Winkel bei  $D_{3h}$ -Symmetrie, [Lit.29]

entsprechend dem C1, wobei sich die Bindung zum Niob verkürzt. C5 und C6 wandern in Richtung der aus C1, C2 und C3 gebildeten Dreiecksfläche und müssen sich dabei, um den Abstand zum Metall nicht zu verringern, von C4 entfernen.

Diese Art der Verzerrung ist in beiden Verbindungen gleichermaßen vorhanden. Schematisch ist diese Bewegung in Abb. 7 dargestellt, in Tabelle 2 sind alle dazugehörigen Abstände und Winkel aufgeführt.

Der Abstand der Dreiecksflächenmitte zum Zentralatom beträgt beim  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  ( $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$ ) 145,5(4) pm (142,8(4) pm) für die lithiumkoordinierte Fläche und 132,3(5) pm (135,3(4) pm) für die nichtkoordinierte Fläche. Das Zentralatom sitzt also nicht mehr in der Mitte zwischen den Flächen, sondern auf 47,6% der Höhe in der Niobverbindung und auf 48,6% in der Tantalverbindung. In beiden Verbindungen sind die Dreiecksflächen fast parallel; der Winkel, den die Flächenmittelpunkte zueinander über das Zentralatom bilden, beträgt  $179,34(30)^\circ$  ( $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$ ) und  $179,09(23)^\circ$  ( $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$ ).

Trotz dieser durch kationische Wechselwirkungen bedingten Verzerrung, ist dennoch eine Aufweitung der Interligandwinkel der nicht an Lithium koordinierten

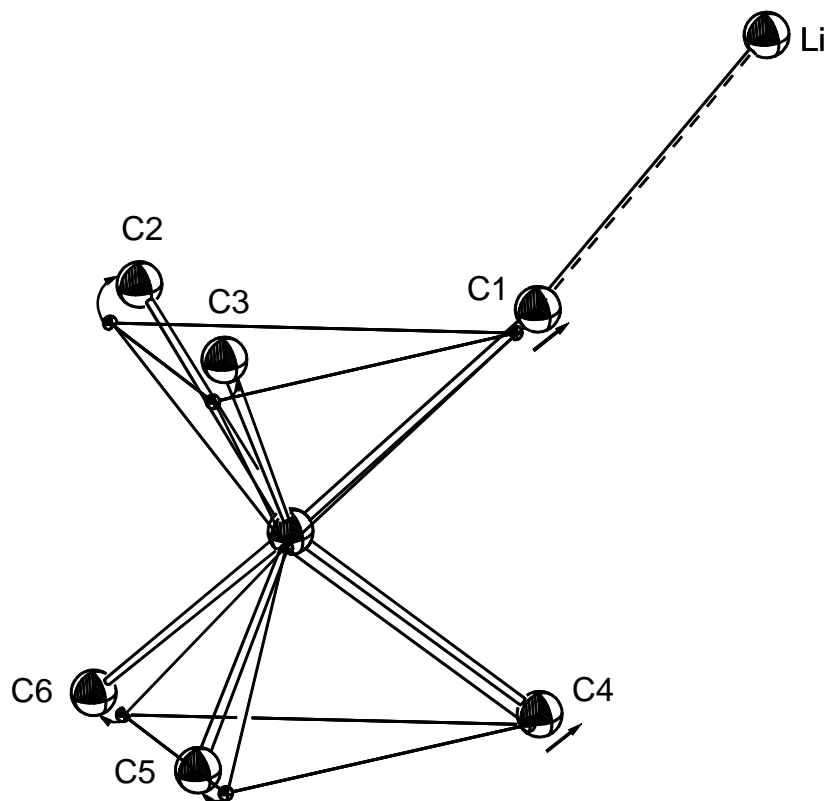


Abb. 7 Schematische Darstellung der Positionsänderung der Methylkohlenstoffatome, die zu der im Kristall gefundenen Verzerrung von  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  und  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  geführt hat.

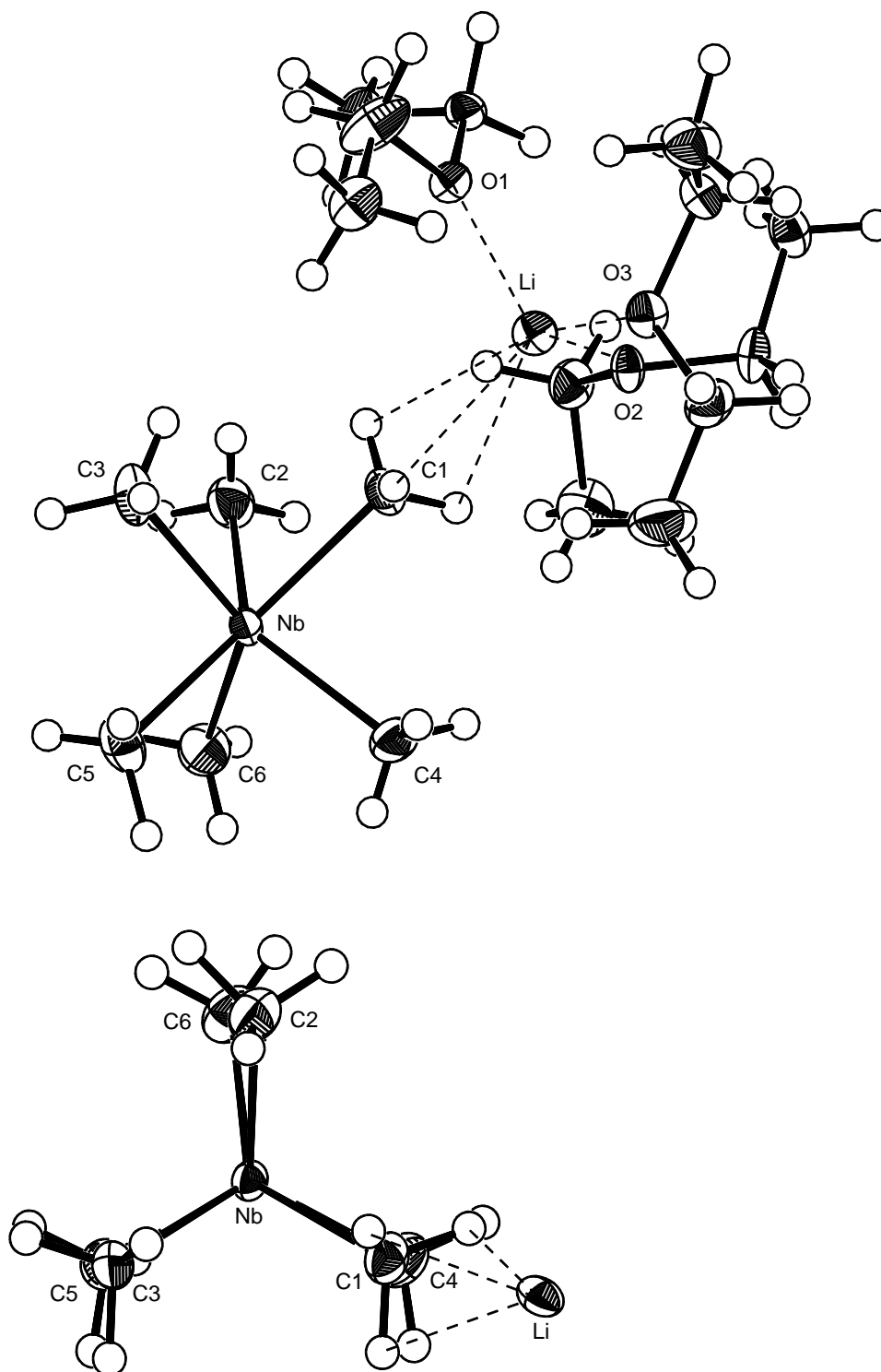


Abb. 8 Kristallstruktur von  $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3][\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien. Die obere Abbildung zeigt das vollständige Molekül inklusive der das Lithium komplexierenden Ethermolekülen. Das untere Bild zeigt die Aufsicht auf die obere Dreiecksfläche entlang der  $\text{C}_3$ -Achse ohne koordinierten

Dreiecksfläche C4-C5-C6 im  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  gegenüber dem  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  um ca.  $1^\circ$  erkennbar. Die Interligandwinkel der koordinierten Dreiecksfläche verhalten sich umgekehrt, hier ist eine Verringerung um  $1^\circ$  beim Hexamethylniobat-Anion zu beobachten. Von Kaupp angestellte Berechnungen haben für das Hexamethylniobat eine leichte Verzerrung zu  $C_{3v}$  vorhergesagt. Hexamethyltantalat dagegen sollte ein reguläres Prisma ( $D_3$ ) sein.<sup>29</sup>

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die in Klammern angegebenen Werte sind die Ergebnisse einer Berechnung mit vorgegebener  $D_3$  Symmetrie, die nur um  $0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungünstiger ist.

In Tabelle 3 sind die Energien für die stationären Punkte der Optimierungen für  $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$ ,  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  und  $\text{W}(\text{CH}_3)_6$  wiedergegeben. Die zu  $C_{3v}$  verzerrte Oktaedersymmetrie weist wie erwartet in allen Fällen eine höhere Energie auf.

Die bei den Berechnungen gefundenen Bindungslängen sind bei beiden Verbindungen um ca.  $4 \text{ pm}$  zu lang. Dies ist bei der theoretischen Betrachtung schwerer Elemente ab der 3. Periode nicht unüblich. Um Ergebnisse in einem vernünftigen Zeitraum zu erhalten, muß man hier die Anzahl der Funktionen und Elektronen durch Einführung von Kernpotentialen (ECP = electron core potential) und Vernachlässigung von außerhalb der Valenzschale liegenden unbesetzten Orbitalen begrenzen. Diese Beschränkungen wirken sich insbesondere auf die Atomabstände aus. Ebenso muß man die beim  $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$  beschriebene vorge-täuschte Verkürzung bei der kristallographischen Bestimmung berücksichtigen. Die Bindungen sind durch die höhere sterische Beanspruchung und die negative Ladung im  $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^{1-}$  durchschnittlich um  $4 \text{ pm}$  gegenüber der basalen und um

Tab. 3 Relative Energien für verschiedene stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche in  $\text{kJ mol}^{-1}$  ( $C_3$  – verzerrtes trig. Prisma,  $D_3$  – reguläres trig. Prisma,  $C_{3v}$  – verzerrtes Oktaeder)

| Verbindung                      | Energie |       |          |
|---------------------------------|---------|-------|----------|
|                                 | $C_3$   | $D_3$ | $C_{3v}$ |
| $\text{Zr}(\text{CH}_3)_6^{2-}$ | --      | 0     | +65,8    |
| $\text{Nb}(\text{CH}_3)_6^-$    | 0       | +0,8  | +125,4   |
| $\text{Ta}(\text{CH}_3)_6^-$    | --      | 0     | +130,1   |
| $\text{W}(\text{CH}_3)_6$       | 0       | +24,6 | +131,9   |

11 pm gegenüber der apikalen Ta-C-Bindung im Ta(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> verlängert.

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, stehen die Interligandwinkel in guter Übereinstimmung zueinander. Die Aufweitung des C2-M-C3 Winkels wurde zuvor auf die kationische Wechselwirkung zurückgeführt.

#### 2.4 Darstellung und Eigenschaften von Hexaphenyl- und Hexatoloyltantalat

Die Reaktionen von NbBr<sub>5</sub> und TaBr<sub>5</sub> mit LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sind als sehr komplex beschrieben worden. Aus den Elementaranalysen, UV-Spektren und magnetischen Messungen wurde geschlossen, dass eine Reduktion zu Nb<sup>2+</sup> und Ta<sup>2+</sup> stattfindet.<sup>30</sup>

[Ta(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup> wurde zuerst von Sarry und Velling 1976 analytisch nachgewiesen.<sup>31</sup> Hexaphenyltantalat ist erstmals in einem Patent der Fa. Dupont Nemours als Ausgangsverbindung zur Synthese von Tantalhydriden beschrieben worden.<sup>32</sup> Durch NMR-Studien konnte Sarry zeigen, dass [Ta(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup> mit einem Überschuß an Phenyllithium eine ortho-Lithiation eingeht, die zu einem Benzyn-Komplex führt.<sup>33</sup> Die Kristallstruktur konnte später als [Ta(η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>·Li(THF)<sub>2</sub>] aufgeklärt werden.

Ein ähnlicher Komplex ist mit [Nb(η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·THF·Li(THF)<sub>4</sub>] auch vom Niob bekannt.<sup>34</sup>

Kristallines [Li(THF)<sub>4</sub>][Ta(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]·4C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> wurde bei der Umsetzung von TaCl<sub>5</sub> und festem Li(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Ether/Benzol bei Raumtemperatur und anschließender Addition von THF erhalten. Analog dazu führte die Reaktion von TaCl<sub>5</sub> und Li(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) in Ether/Pentan zur Bildung von [Li<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>][Ta(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. Die Ausbeuten beider Synthesen sind marginal, die Zersetzung der Produkte erfolgt bereits in Lösung bei -78° C innerhalb weniger Tage. Dennoch gelang es, von beiden Verbindungen bei -153° C eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

##### 2.4.1 Kristallstruktur von [Li(THF)<sub>4</sub>][Ta(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>] und [Li<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>][Ta(4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

[Li(THF)<sub>4</sub>][Ta(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]·4C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . Obwohl der Kristall nur relativ schwach streute, die Reflexprofile breit und asymmetrisch waren und während der Messung eine starke Zersetzung auftrat, wurde ein R-Wert von unter 6% erreicht. Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden, weisen aber zum Teil recht unsymmetrische Temperaturfaktoren auf.

$[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$  dagegen kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Auch hier war die Qualität des Kristalls wie bei der Phenylverbindung schlecht. Die Verfeinerung brachte trotz einer Absorptionskorrektur nach dem DIFABS-Algorithmus<sup>35</sup> nur einen R-Wert von 6,1%. In diesem Fall konnten nur die Schweratome Brom und Tantal sowie Lithium, Sauerstoff und die tantalgebundenen Kohlenstoffatome anisotrop verfeinert werden. Methylen- und Methylkohlenstoffe der Ethermoleküle sowie Wasserstoffe wurden isotrop verfeinert.

Tab. 4 Ausgesuchte Abstände [pm] und Winkel [°] in den Anionen  $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{1-}$  und  $[\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]^{1-}$  aus den Verbindungen  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6$  und  $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]$

|            | $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{1-}$ | $[\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_6]^{1-}$ |
|------------|--|--|
| Ta-C11     | 228,6(9)                                   | 227,6(14)  |
| Ta-C21     | 225,2(10)                                  | 225,8(19)  |
| Ta-C31     | 224,1(10)                                  | 227,2(14)  |
| Ta-C41     | 223,8(9)                                   | 226,6(17)  |
| Ta-C51     | 223,5(10)                                  | 223,3(16)  |
| Ta-C61     | 224,0(10)                                  | 227,9(13)  |
| C11-Ta-C21 | 145,7(4)                                   | 123,7(6)   |
| C11-Ta-C31 | 84,5(3)                                    | 146,6(5)   |
| C11-Ta-C41 | 125,3(4)                                   | 87,0(6)  |
| C11-Ta-C51 | 76,5(3)                                    | 86,0(5)  |
| C11-Ta-C61 | 85,7(4)                                    | 79,3(5)  |
| C21-Ta-C31 | 78,0(3)                                    | 82,5(6)  |
| C21-Ta-C41 | 82,7(4)                                    | 144,9(5)   |
| C21-Ta-C51 | 87,2(4)                                    | 81,0(6)  |
| C21-Ta-C61 | 123,0(4)                                   | 83,2(6)  |
| C31-Ta-C41 | 145,6(4)                                   | 77,6(5)  |
| C31-Ta-C51 | 120,3(4)                                   | 129,3(5)   |
| C31-Ta-C61 | 89,6(4)                                    | 84,5(5)  |
| C41-Ta-C51 | 86,5(4)                                    | 85,0(6)  |
| C41-Ta-C61 | 77,4(3)                                    | 122,8(6)   |
| C51-Ta-C61 | 142,7(4)                                   | 147,2(6)   |



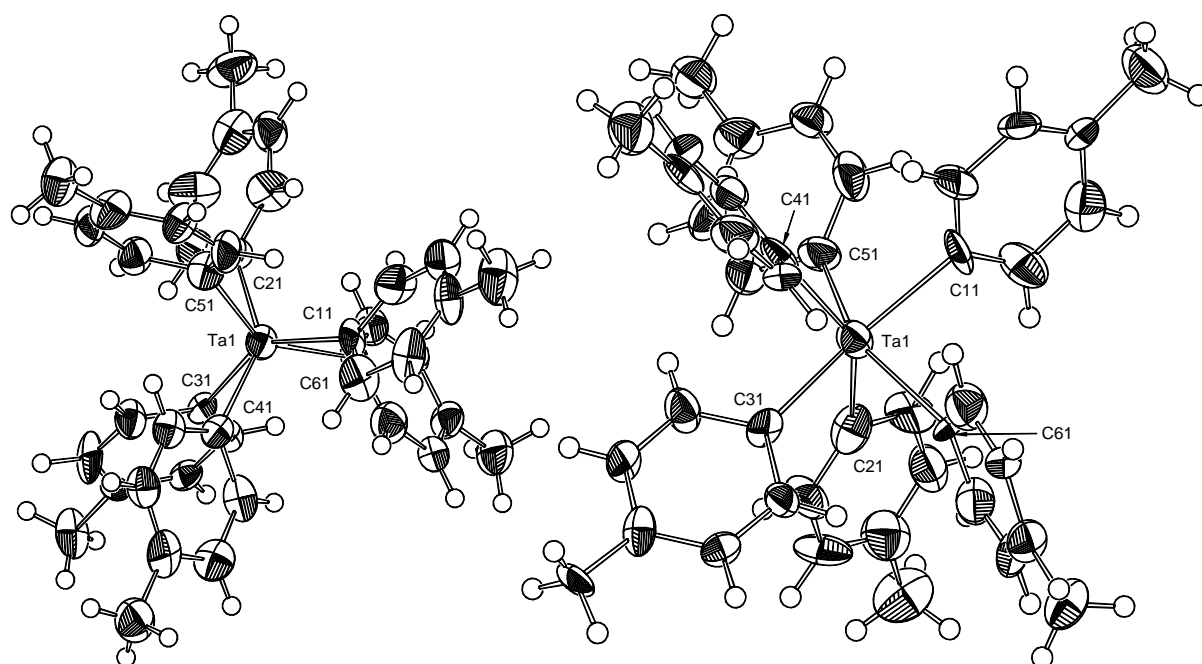


Abb. 9 Kristallstruktur des  $[\text{Ta}(\text{4-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3)_6]^{1-}$  Anions im  $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(\text{4-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_6]$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien. Linke Abbildung: Blick entlang der nahezu dreizähligen Achse; rechte Abbildung: Blick senkrecht zur dreizähligen Achse.

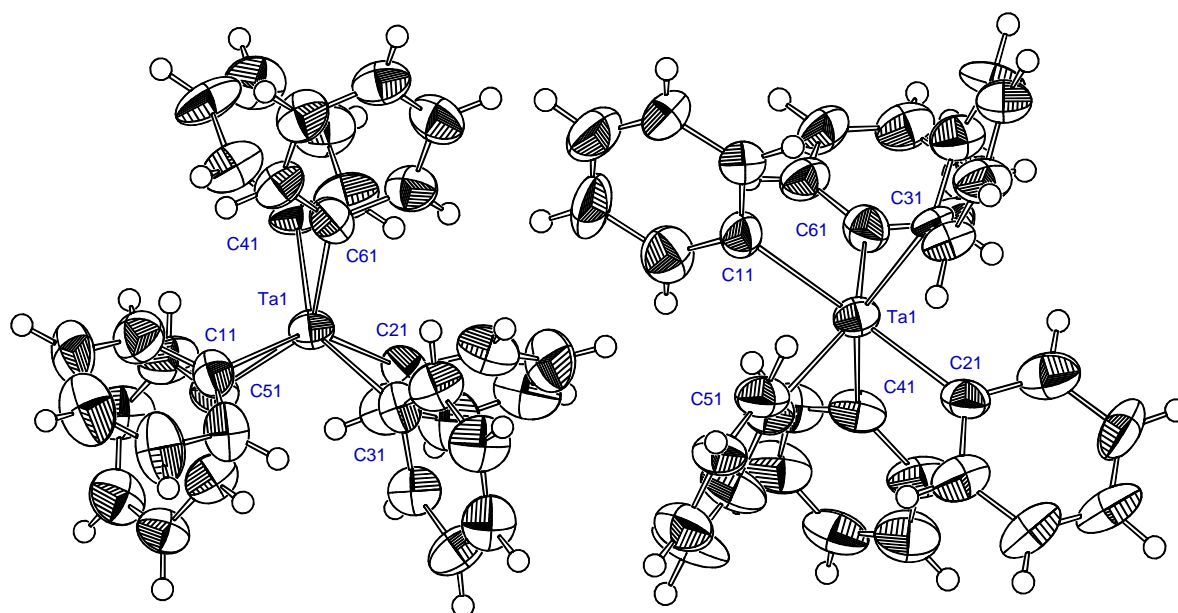


Abb. 10 Kristallstruktur des  $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{1-}$  Anions im  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien. Linke Abbildung: Blick entlang der nahezu dreizähligen Achse; rechte Abbildung: Blick senkrecht zur dreizähligen Achse.

Beide Anionen zeigen im Kristall eine ungefähr trigonal prismatische Ligandenanordnung. Dies ist am besten beim Blick entlang der annähernd  $C_3$  symmetrischen Achse sichtbar. (Abb. 9 und Abb. 10)

Die Metall-Kohlenstoff-Abstände betragen durchschnittlich 224,9 pm im Phenylkomplex und 228,5 pm in der Toluolverbindung. (Tab. 4) Im Vergleich zum  $[Ta(CH_3)_6]^{1-}$  mit einem mittleren C-Ta-Abstand von 221,9 pm sind die Bindungen hier sterisch bedingt etwas länger. Eine trigonal prismatische Koordination lässt sich durch einen Ligandabstand L-M und einen L-M-L Winkel  $\alpha$  (mit L = Liganden einer Hemisphäre und M = Zentralatom) beschreiben. (s. Abb. 3) Durch die  $D_{3h}$  Symmetrie sind alle anderen Parameter fest definiert. Für die in beiden Komplexen vorkommenden gemittelten Winkel  $\alpha = 86,0^\circ$  im  $[Ta(C_6H_5)_6]^{1-}$  und  $\alpha = 84,7^\circ$  im  $[Ta(4-C_6H_4-CH_3)_6]^{1-}$  sollte sich ein Winkel von  $\beta = 76,1^\circ$  bzw.  $\beta = 77,9^\circ$  ergeben. Diese errechneten Werte stimmen mit den in der Kristallstruktur gefundenen Winkeln von  $\beta = 77,3^\circ$  und  $79,3^\circ$  sehr gut überein. Die Torsion der beiden parallelen Dreiecksflächen gegeneinander liegt in beiden

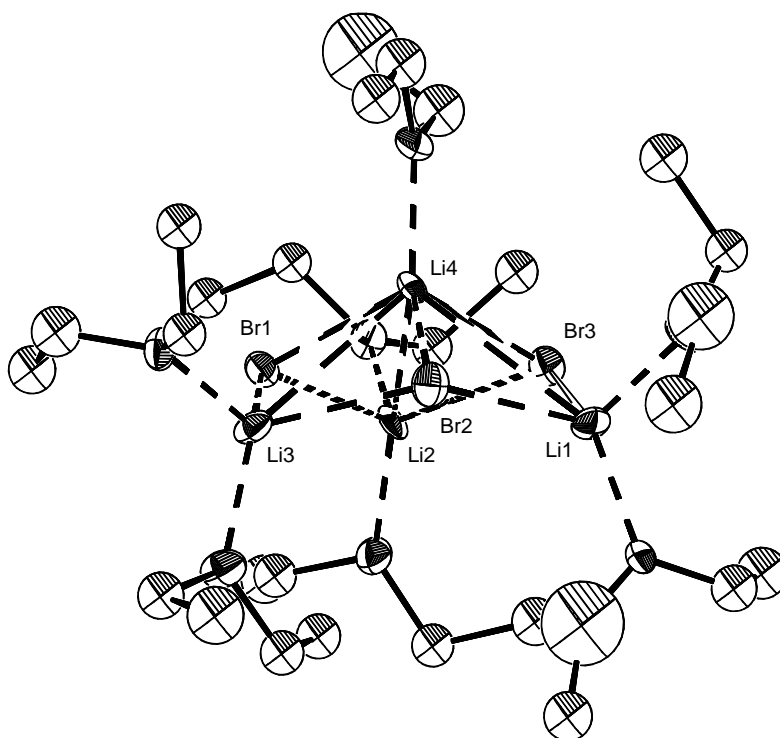


Abb. 11 Kristallstruktur des  $[Li_4Br_3(Et_2O)_7]^{1+}$  Kations im  $[Li_4Br_3(Et_2O)_7][Ta(4-C_6H_5CH_3)_6]$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome der Etherliganden sind nicht eingezeichnet

Anionen bei  $\phi = 16^\circ$ . Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass es sich hierbei um leicht verzerrte trigonale Prismen handelt und keinesfalls um verzerrtes Oktaeder. Die Anordnung der Arylgruppen um das Zentralatom ist uneinheitlich und folgt nicht der höchstmöglichen  $S_6$  Symmetrie. In den bereits bekannten oktaedrischen Hauptgruppenhexaphenylkomplexen  $[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  und  $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^{1-}$  ist die Anordnung der Phenylringe sehr viel regelmäßiger, sie gehorchen dort der  $T_h$  Symmetrie.<sup>36,37</sup>

Das in der Hexatoluoylverbindung  $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7][\text{Ta}(4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_6]$  enthaltene Kation  $[\text{Li}_4\text{Br}_3(\text{Et}_2\text{O})_7]^{1+}$  ist durch den Einsatz von  $\text{Li}(4\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3)$  entstanden, das synthesebedingt einen hohen Anteil an  $\text{LiBr}$  enthält. In diesem Kation bilden die vier Lithiumatome eine trigonale Pyramide, deren drei Seitenflächen von je einem Bromatom überkappt sind. Jedes Lithiumatom der Basalfläche ist dabei von zwei Ethermolekülen koordiniert, während sich an das Apikale nur ein Ethermolekül anlagert. (Abb. 11)

Das Kation in der Hexaphenylverbindung  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6$  zeigt die bekannte tetraedrische Koordination von vier THF-Molekülen um ein Lithiumion.

Der Einfluß der Kationen auf die Anionenstruktur kann in beiden Verbindungen als gering angesehen werden, da sie durch die koordinierten Lösungsmittelmoleküle eine große sphärische, organische Hülle aufweisen.

## 2.5 Darstellung und Eigenschaften von Titanmethylverbindungen

Ein Ziel dieser Arbeit war die Strukturaufklärung von Tetramethyltitan. Dabei wurden auch alle teilmethylierten Stufen  $\text{TiCl}_{4-x}(\text{CH}_3)_x$  mit  $x = 1$  bis 4, teilweise mit koordinierendem Ether, erhalten. Zusätzlich konnten die Strukturen der Anionen  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$  und  $[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$  in Form der Lithiumsalze aufgeklärt werden.

Titanmethylverbindungen spielen in der Katalyse eine bedeutende Rolle. Sie haben bereits als Ziegler-Natta-Katalysator eine große technische Bedeutung erlangt.<sup>11</sup> Aus diesem Grund ist diese lange bekannte und vielfach untersuchte Verbindungsklasse immer noch Gegenstand aktueller Untersuchungen.

### 2.5.1 Trichlormethyltitan

Entgegen der bereits bekannten Synthese<sup>38</sup> aus Titanetrachlorid und Dimethylzink wurde das hier beschriebene Produkt bei dem Versuch erhalten, Tetramethyltitan aus Titanetrachlorid und Methylolithium in etherfreiem Solvent darzustellen.

Trichlormethyltitan ist ein dunkelvioletter, kristalliner Feststoff, der bei 28° C unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt es ein Singulett bei 2,9 ppm. Im Gegensatz zur Kristallstruktur, in der an jedes Titanatom ein Ethermolekül koordiniert ist, konnte im NMR kein Diethylether nachgewiesen werden. Der Ether stammt mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem festen Methylolithium, das noch geringe Mengen an Ether enthält. Da bei diesem Versuch ein Überschuß an Methylolithium verwendet wurde, reichte die Menge ‚eingeschleppten‘ Ethers, um in den Kristallen an  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$  koordiniert aufzutreten. Da für die NMR-Probe dieselbe Lösung wie für die Kristallisationsversuche verwendet wurde, muß der Ether beim Einengen im Hochvakuum entfernt worden sein. Die NMR-Probe wurde durch Lösen des zurückgebliebenen Feststoffes in  $\text{CDCl}_3$  gefertigt. Eine Überprüfung der Reaktionslösung erfolgte nach der Kristallstrukturanalyse und zeigte im NMR Spuren von Ether, die durch die überragenden Pentansignale teilweise verdeckt wurden.

Das  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$  mit monodentaten<sup>39</sup> (L) und bidentaten<sup>40</sup> (B) Liganden zu Komplexen des Typs  $(\text{CH}_3)\text{TiCl}_3\cdot\text{L}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{TiCl}_3\cdot\text{L}_2$  und  $(\text{CH}_3)\text{TiCl}_3\cdot\text{B}$  reagiert, ist bekannt. Diese fünf- und sechsfach koordinierten Verbindungen zeigen eine weitaus höhere Temperatur- und Luftbeständigkeit.

Ein Teil der erhaltenen Kristalle zeigte auf röntgenografischen Aufnahmen, die auf dem Diffraktometer angefertigt wurden, amorphes Verhalten. Hierbei könnte es sich um etherfreies  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$  handeln.

#### 2.5.1.1 Kristallstruktur von $\text{TiCl}_3\text{CH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Methyltitantrichlorid-Diethylether kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Jedes Titanatom wird von einer Methylgruppe, zwei terminalen Chloratomen, einem Ethermolekül und zwei Chlorbrücken oktaedrisch koordiniert. (Abb. 12) Die zweite Chlorbrücke wird durch Inversion der ersten gebildet. Die beiden Individuen weichen nur unwesentlich voneinander ab, nur die Chlor-Brücken der zweiten Einheit sind etwas symmetrischer ausgebildet (240,2 zu 266,6 pm) als die der ersten Einheit (237,65 zu 275,51 pm). Die aus der Differenzfourier-Synthese erhaltenen Wasserstofflagen, der an das Titanatom gebundenen Methylgruppe, geben keinen Hinweis auf eine agostische Wechselwirkung mit dem Zentralatom. Der kleinste H-C-Ti Winkel beträgt  $104,5^\circ$ . Im Gegensatz dazu wurde im ebenfalls oktaedrischen  $\text{TiCl}_3\text{CH}_3$ -DPME Komplex eine Reduzierung des H-C-Ti Winkels auf  $70,2^\circ$  in der Röntgenstruktur und  $93,5^\circ$  in der Neutronenbeugung gefunden.<sup>41</sup> Hier

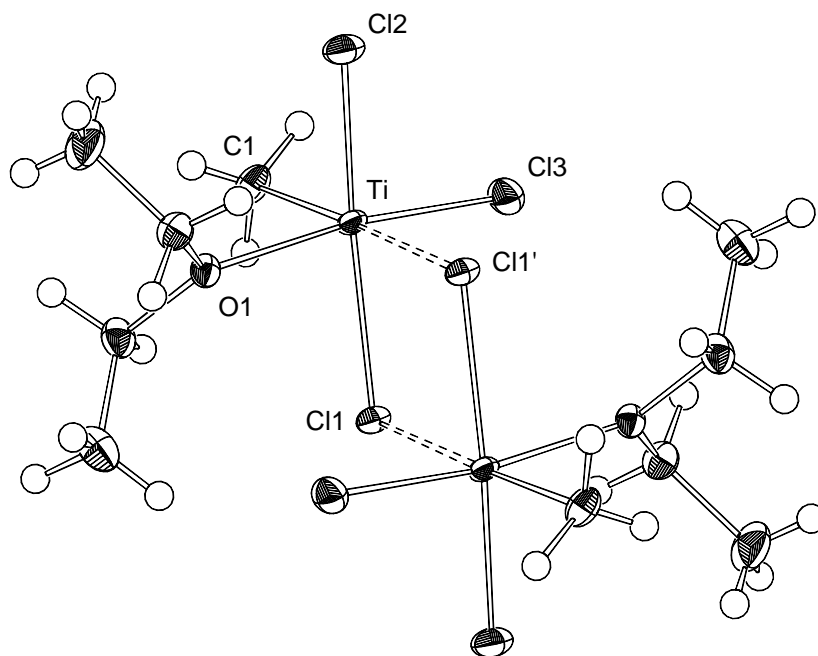


Abb. 12 Kristallstruktur des  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{Et}_2\text{O}$  Dimers. ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien. Die Ti-Cl-Brückenbindungen sind angedeutet.

Tab. 6 Gegenüberstellung der Abstände [pm] und Winkel [°] der Methylprotonen i Methyltitantrichloriddimer und im Methyltitantrichlorid DPME-Komplex

|               | [TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> [a]<br>Röntgenstruktur | TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -DPME [b]<br>Röntgenstr./Neutronenb. | TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> [c]<br>Röntgenstruktur |
|---------------|--|--|--|
| Ti-C          | (I) 206,4(3)<br>(II) 207,2(3)  | (III) 214,9(5)<br>(IV) 212,2(2)  | 206,8(7)   |
| Ti-H1/H2/H3   | (I) 245,2/255,3/249,1<br>(II) 255,9/255,2/246,5  | (III) 203,0/256,0/268,0(4)<br>(IV) 244,7/280,3/273,7(3)                | 192  |
| C-H1/H2/H3    | (I) 87/96/87(4)<br>(II) 107/97/82(4)   | (III) 100,0/93,0/90,0(2)<br>(IV) 109,5/108,2/109,0(3)                  | 119  |
| Ti-C-H1/H2/H3 | (I) 106/110/109(2)<br>(II) 104,5/108/109(2)  | (III) 70/105/117(4)<br>(IV) 93,5/118,4/112,9(2)                        | 66   |

[a] (I) Individuum 1 // (II) Individuum 2 [b] (III) Röntgenstruktur // (IV) Neutronenbeugung [Lit. 41]  
[c] [Lit. 42]

wurde eine Donorwechselwirkung der C-H Bindung mit einem Titan d-Orbital vermutet.

Die großen Unterschiede zwischen Röntgenstruktur und Elektronenbeugung zeigen, dass Röntgenbeugung zur Bestimmung der Wasserstofflagen nicht die geeignete Methode ist. Da Titan mit 22 Elektronen eine für Übergangsmetalle geringe Elektronendichte aufweist, ist die Bestimmung der Wasserstoffatome in Kernnähe mit gewissen Fehlern noch möglich. Die Neutronenbeugung ist aufgrund der Streuung an den Atomkernen die genauere Methode. Die Kristallstruktur des etherfreien Trichlormethyltitan wurde bereits 1988 von Antipin et al. beschrieben.<sup>42</sup>

Tab. 5 Gegenüberstellung der aus Kristallstruktur, GED und SCF Rechnungen von TiCl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erhaltenen Abstände [pm] und Winkel [°]

|        | Röntgenstruktur [a] | GED [b] | ab initio Rechnung [b] |
|--------|---------------------|---------|------------------------|
| Ti-Cl  | 224,3               | 218,5   | 221,9                  |
| Ti-C   | 206,8               | 204,7   | 201,6                  |
| C-H    | 92,7                | 109,8   | 109,1                  |
| Ti-C-H | 107,8               | 109,0   | 108,3                  |

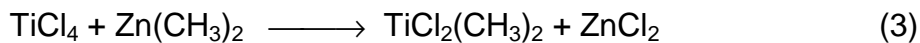
[a] Dimer, oktaedrische Koordination um Ti (Mittelwert zwischen beiden Individuen)

[b] Monomer, C<sub>3</sub> Symmetrie [Lit. 44,45]

Eine von Dawoodi et al. im Jahre 1986 durchgeführte Gasphasen elektronenbeugung<sup>43</sup> (GED) ließ eine gewisse Interaktion der Methylprotonen mit dem Zentralatom vermuten. Die gefundenen C-H Bindungen waren mit  $115,8 \pm 1,6$  pm ungewöhnlich lang und die H-C-Ti Winkel auf  $101,0 \pm 2,2^\circ$  verkleinert. Eine Wiederholung von Haaland et al. drei Jahre später konnte dagegen keine Wasserstoff-Titan-Wechselwirkungen zeigen.<sup>44</sup> Die gefundenen Daten weisen eine große Übereinstimmung mit den von Williamson und Hall aus SCF-Rechnungen erhaltenen Geometrieparametern auf.<sup>45</sup> Die in der Kristallstruktur im Vergleich zur GED und SCF-Rechnung sehr kurzen C-H Bindungsabstände stehen einer agostischen Wechselwirkung entgegen, da bei ihr eine Aufweitung der C-H Bindung erfolgen sollte. (Tab. 6)

### 2.5.2 Dichlordimethyltitan

Dichlordimethyltitan wurde durch Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit einem Überschuß  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  in Pentan erhalten. (Gl. 3)



Die Verbindung bildet in aliphatischen Solventien gelbe Lösungen, als Feststoff dunkelviolette, fast schwarze Kristalle.  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$  ist sehr luftempfindlich, eine

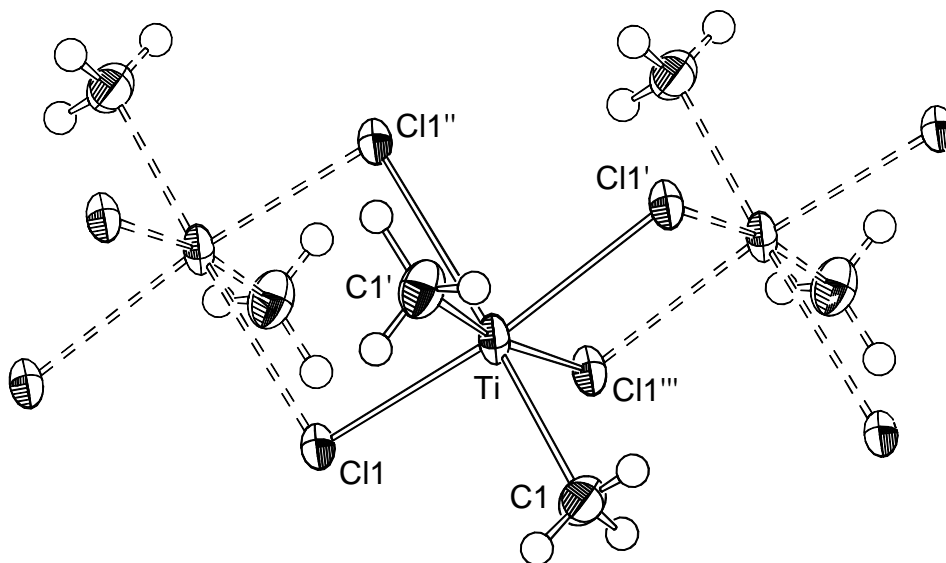


Abb. 13 Kristallstruktur von  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien. Benachbarte Moleküle sind zur Veranschaulichung der Brückenbildung angedeutet.

langsame Zersetzung unter Schutzgas tritt erst oberhalb von 0 °C auf.

### 2.5.2.1 Kristallstruktur von $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$

Dichlordimethyltitan kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe  $Pcnb$ . Auch im Dichlordimethyltitan nimmt das Titan wie im  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{Et}_2\text{O}$  eine oktaedrische Koordination an. (Abb. 13) Beide an das Titan gebundenen Chloratome bilden Brücken zu zwei benachbarten Molekülen, dabei kommt es zu Ausbildung von Ketten kantenverknüpfter Oktaeder. (Abb. 14) Die verbleibenden zwei benachbarten Ecken der Koordinationsoktaeder werden durch die Methylgruppen besetzt. Die Methylgruppen der einzelnen Oktaederstränge stehen einander gegenüber. Dies führt zu einem schichtartigen Aufbau.

Gegenüber den Ti-Cl Abständen der nicht verbrückenden Chloratome im  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$  von 224,3 pm sind die Ti-Cl Abstände auf der kurzen Seite um 8,8 pm und auf der langen Seite um 47 pm verlängert. Die gefundenen Wasserstoffatome weisen keine Besonderheiten auf.

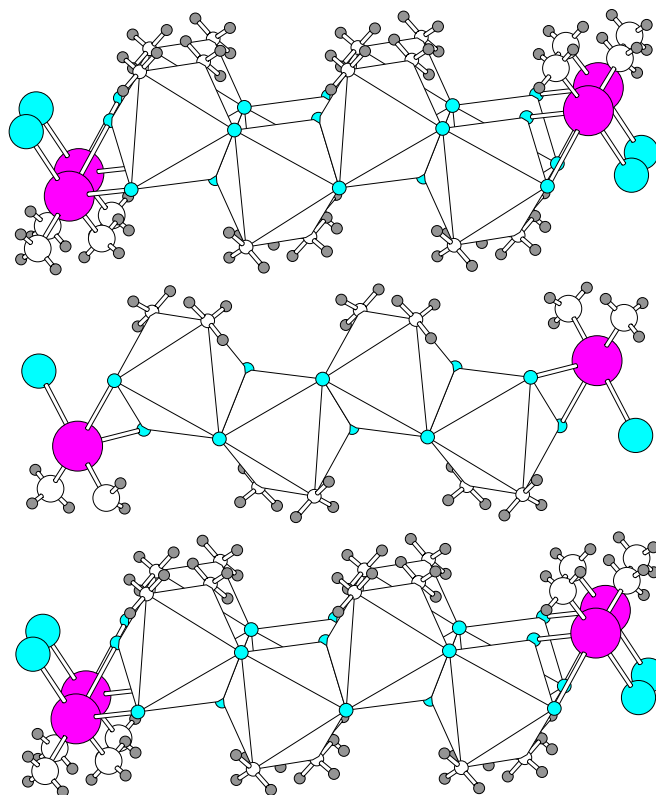


Abb. 14 Kettenförmige Verknüpfung der Dichlordimethyltitaneinheiten. Oktaedrische Koordinationspolyeder aus  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  sind kantenverknüpft, die Methylgruppen befinden sich in *cis*-Stellung zueinander. Dabei kommt es zur Ausbildung einer schichtartigen Struktur.



### 2.5.3 Chlortrimethyltitan

Bei dem Versuch, Tetramethyltitan in etherfreiem Medium darzustellen, wurde das dreifach methylierte Produkt erhalten, obwohl ein Überschuß an festem Methyl-lithium eingesetzt wurde. Die Chlorsubstitution scheint ohne Ether stark gehemmt zu sein. Ob dies nun an dem heterogenen Reaktionsgemisch - Methyl-lithium ist in Pentan nicht löslich - oder an fehlender Etherkoordination am Titan liegt, kann nicht abschließend gesagt werden. Jedoch haben Versuche, bei denen einige Milliliter Dimethylether (Dimethylether:Pentan ca. 1:25) zugesetzt wurden, eine deutlich schnellere Reaktion gezeigt, erkennbar an der Verfärbung. Als Produkt wurde aber auch hier nur das orangefarbene Chlortrimethyltitan erhalten.

#### 2.5.3.1 Kristallstruktur von $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$

Chlortrimethyltitan kristallisiert als würfelförmige, rote Kristalle in der kubischen, azentrischen Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Es liegt als Tetramer mit cubanartiger, würfelförmiger Struktur vor. Titan und Chlor besetzen abwechselnd die Ecken, so dass jedes Titan an drei Chloratome und jedes Chloratom an drei Titanatome gebunden ist. Die je drei Methylgruppen füllen den

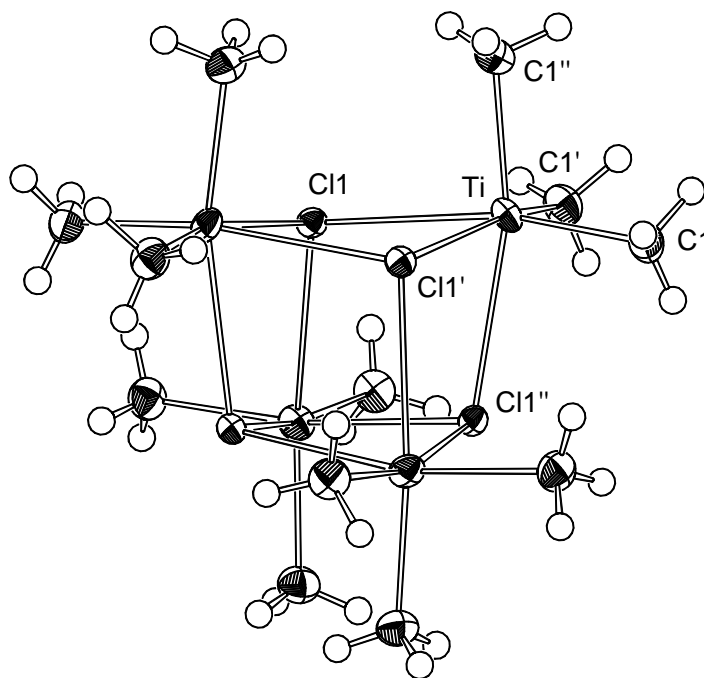


Abb. 15 Chlortrimethyltitan: Aufbau des Tetramers im Kristall. ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien.

Koordinationsoktaeder um das Titan auf. (Abb. 15) Damit erreicht das Titan die bereits aus  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)$  und  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$  bekannte oktaedrische 6-fach Koordination. Eine zum  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$  isomorphe Verbindung ist das von Rundle und Sturdivant im Jahr 1947 durch Pulverdiffraktometrie charakterisierte  $\text{PtCl}(\text{CH}_3)_3$ .<sup>46</sup> Die Elementarzelle ist mit der des  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$  praktisch identisch ( $a = 1055 \text{ pm}$ ). Aus den Filmaufnahmen konnten aber nur die Schweratomlagen bestimmt werden, diese stimmen mit denen des  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$  überein.

#### 2.5.4 Tetramethyltitan

Im Jahr 1959 berichten Clauss und Beermann<sup>47</sup> über ihre Darstellung von etherischen  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ -Lösungen aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Li}(\text{CH}_3)$  bzw.  $(\text{CH}_3)\text{MgBr}$ . Eine Isolierung als kristalliner Feststoff gelang ihnen jedoch nicht. Sie erhielten ausschließlich ein sich bei tiefen Temperaturen zersetzendes, hochviskoses orangefarbenes Öl.

Berthold und Groh berichten 1962 erstmals über die Isolierung von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  als gelben, kristallinen Feststoff.<sup>48</sup> Ein Nachweis erfolgte ausschließlich durch Hydrolyse mit Wasser und Bestimmung des entstehenden Methans. Dies ließ sich jedoch von mir nicht reproduzieren. Nach einigen Versuchen gelang es wiederholt, Kristalle wie von Berthold beschrieben, zu erhalten und deren Struktur röntgenographisch zu bestimmen. Bei dieser Verbindung handelte es sich jedoch immer um  $[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_6]_2$ . (Abb. 16) Vermutlich kam es zur Bildung dieses Nebenproduktes durch die Einwirkung geringer Sauerstoffspuren aus dem Schutzgas bzw. durch an den Glaswandungen anhaftendes Wasser. Die von Berthold und Groh beschriebene Kristallisation nach längerem Stehenlassen einer etherischen  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  Lösung bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  verstärkt den Verdacht, dass es sich hierbei auch um eine Oxoverbindung handelte. Damit wären auch die um 10% zu gering gefundenen Methanwerte erklärbar.

Setzt man  $\text{TiCl}_4$  mit drei Äquivalenten Methylithium in Ether bei tiefen Temperaturen um, so erhält man eine dunkelrote Lösung, aus der sich mit dem Ether eine orange-gelbe Substanz abdestillieren läßt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Wiederauflösen des orangefarbenen Öls in Methylenfluorid wird eine orangefarbene Lösung erhalten, die sich bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  in zwei Phasen auftrennt. Die Phase höherer Dichte ist Methylfluorid, auf der eine orange hochviskose Phase schwimmt. Aus dieser kristallisiert beim Aufbewahren der Probe bei  $-85 \text{ }^\circ\text{C}$  eine orangefarbene Substanz dendritisch in die Lösungsmittelphase. Eine genauere

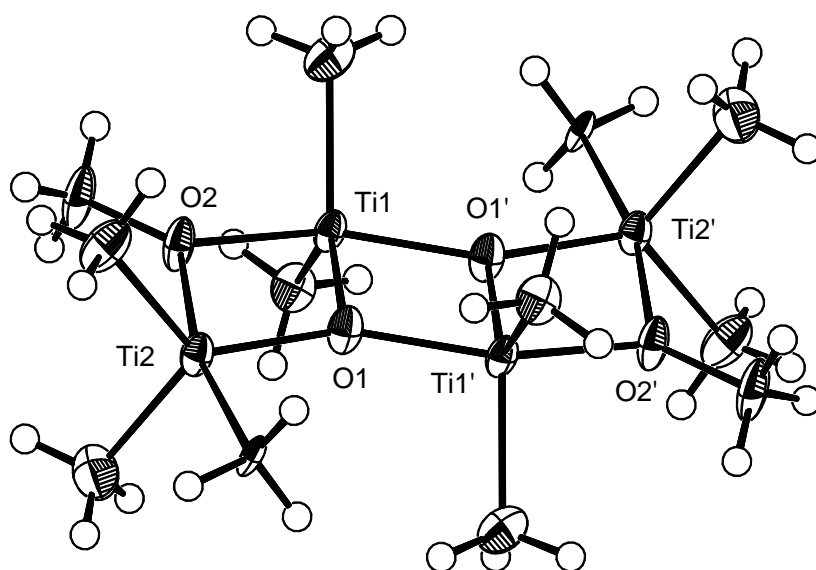


Abb. 16 Kristallstruktur von  $[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_6]_2$ , ein bei der Titantetramethylsynthese erhaltenes Nebenprodukt. ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien. Diese Verbindung konnte sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle kristallisiert werden ( $[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_6]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ :  $a = 672,4$  pm,  $b = 885,8$  pm,  $c = 1233,2$  pm,  $\alpha = 78,54^\circ$ ,  $\beta = 82,90^\circ$ ,  $\gamma = 78,67^\circ$ , Raumgruppe  $P \bar{1}$ ;  $[\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{CH}_3)_6]_2$ :  $a = 675,6$  pm,  $b = 902,5$  pm,  $c = 982,0$  pm,  $\alpha = 114,73^\circ$ ,  $\beta = 91,12^\circ$ ,  $\gamma = 96,71^\circ$ , Raumgruppe  $P \bar{1}$ ).

Untersuchung des kristallinen Produktes ergab, dass es sich hier um zwei verschiedene Sorten von Kristallen handelt: quadratische, leicht oberflächentrübe, orangefarbene Plättchen und etwas hellere, gelbe, sehr viel tiefer schmelzende Kristalle ohne ausgeprägten Habitus. Da aufgrund des sehr tiefen Schmelzpunktes ( $< -70^\circ\text{C}$ ) von der gelben Substanz zunächst keine Kristalle auf dem Diffraktometer montiert werden konnten, gelang lediglich eine röntgenographische Strukturbestimmung von der orangefarbenen Kristallsorte. Das Ergebnis war nicht die erhoffte Struktur von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ , sondern die des bereits bekannten  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ , diesmal als Etheraddukt  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . (Abb. 17 S. 35) Die NMR-Spektren weisen aber aufgrund der Signale bei  $\sim 1,4$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR und  $\sim 70$  ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR auf gelöstes  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  hin. Ein weiterer Hinweis, dass es sich bei der gelben Substanz um  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  handelte, ist die größere Empfindlichkeit und der tiefere Schmelzpunkt, der bekannterweise bei hochsymmetrischen, kugelförmigen, unpolaren Molekülen besonders tief liegt.<sup>49</sup>

Erhöht man das Verhältnis von  $\text{Li}(\text{CH}_3)$  zu  $\text{TiCl}_4$  auf 4:1 Äquivalente, erhält man

eine dunkelgrüne Reaktionslösung, aus der sich mit Ether eine hellgelbe Substanz abdestillieren lässt. Arbeitet man das Destillat wie oben beschrieben auf, erhält man fast ausschließlich die zuvor erwähnten sehr tief schmelzenden gelben Kristalle. Nach vielen Versuchen konnte ein Kristallfragment auf dem AED bei  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$  vermessen werden. Die Strukturlösung zeigt, dass es sich hierbei um kristallines  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  handelt.

NMR-Untersuchungen der  $\text{CH}_2\text{F}_2$ -Lösungen lassen vermuten, dass in nicht etherischen Lösungen, die aus etherischen Lösungen hergestellt wurden,  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  als  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$  oder  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$  vorliegt. Nur so lassen sich die Signale bei 57,7 ppm und 18,0 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR erklären. Von Frenking und Berger wurden NMR-Spektren von etherischen Lösungen aufgenommen. Sie machten keine Angaben über weitere nicht zum  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  gehörende Signale.<sup>50</sup> Es ist möglich, dass in etherischen Lösungen eine Verschiebung der Signale nicht beobachtet worden ist, da dort ein sehr schneller Austausch der Etherliganden stattfindet.

Die Verschiebung des koordinierten Ethers kann bei sehr verdünnten Lösungen, die nur gebundenen und wenig ungebundenen Ether enthalten, erkennbar sein. Der Verdacht, dass es sich hierbei um Zersetzungsprodukte handelt, besteht auch weiterhin, jedoch wurde dieses Phänomen bei verschiedenen Ansätzen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln beobachtet. Eine Erklärung für die Verschiebung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR könnte mit dem Verlust von Elektronendichte am Ethersauerstoff begründet sein. Koordiniert nämlich das Ethermolekül über den Sauerstoff an ein sehr elektronenarmes Metallatom, nimmt die Elektronendichte am Sauerstoff ab. Dadurch verstärkt sich der  $-I$ -Effekt am  $\alpha$ -Kohlenstoff, was zu der Hochfeldverschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR von 65,9 ppm im freien Ether auf 57,7 ppm im gebundenen Ether führt. Für die  $\beta$ -ständige Methylgruppe gilt der umgekehrte Fall, hier tritt eine Tieffeldverschiebung von 14,1 ppm auf 18,0 ppm auf. Im  $^1\text{H}$ -NMR ist ein solcher Effekt nicht zu beobachten.

#### 2.5.4.1 Kristallstruktur von $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Chlortrimethyltitan-Diethylether (1 :1) kristallisiert in der zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ . Die fünf Liganden bilden eine trigonal bipyramidale Koordinationsphäre um das Titan aus. Chlor und Ether besetzen dabei wie erwartet die apikalen Positionen.

Die Abstände der Ti-C-Bindungen liegen im Mittel bei 209,3 pm. Der Winkel

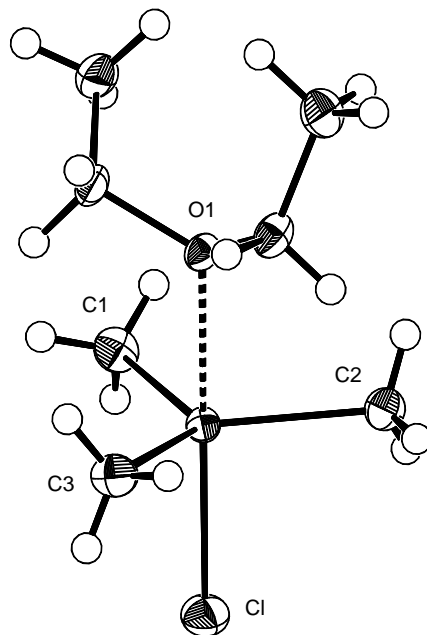


Abb. 17 Kristallstruktur von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien.

O1-Ti-Cl liegt mit  $174,6^\circ$  nahe am idealen Winkel von  $180^\circ$ . Die durch die drei äquatorialen C-Atome gebildete Dreiecksfläche liegt leicht oberhalb des Titans zum Sauerstoff hin verschoben. Das Chloratom zeigt mit  $228,9$  pm einen ähnlichen Abstand wie im  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . Alle in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Wasserstoffatome konnten bestimmt werden. Kein H-C-Ti Winkel liegt unter  $102^\circ$ , die C-H Abstände sind mit  $88$  pm sogar relativ kurz. Es ergeben sich daher keine Hinweise auf agostische Wechselwirkungen, da diese zu einer Aufweitung der C-H-Bindung führen müßte.

#### 2.5.4.2 Kristallstruktur von $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$

Das bei der Umsetzung von Methylolithium und Titanetramethyl im Verhältnis 4:1 erhaltene und kristallisierte Produkt stellte sich als ein Adduktcomplex von Diethylether und Tetramethyltitan heraus.

Kristallstrukturen solcher Adduktcomplexes mit 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan<sup>51</sup> und TH<sup>52</sup> sind bereits von Thiele et al. publiziert worden.

Die in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  kristallisierende orangefarbene Verbindung läßt sich aufgrund ihres sehr tiefen Schmelzpunktes ( $F_p < -70^\circ \text{C}$ ) und ihrer extremen Temperatur- und Luftempfindlichkeit nur sehr schwer handhaben. Dennoch gelang es, ein aus einer größeren Kristalleinheit

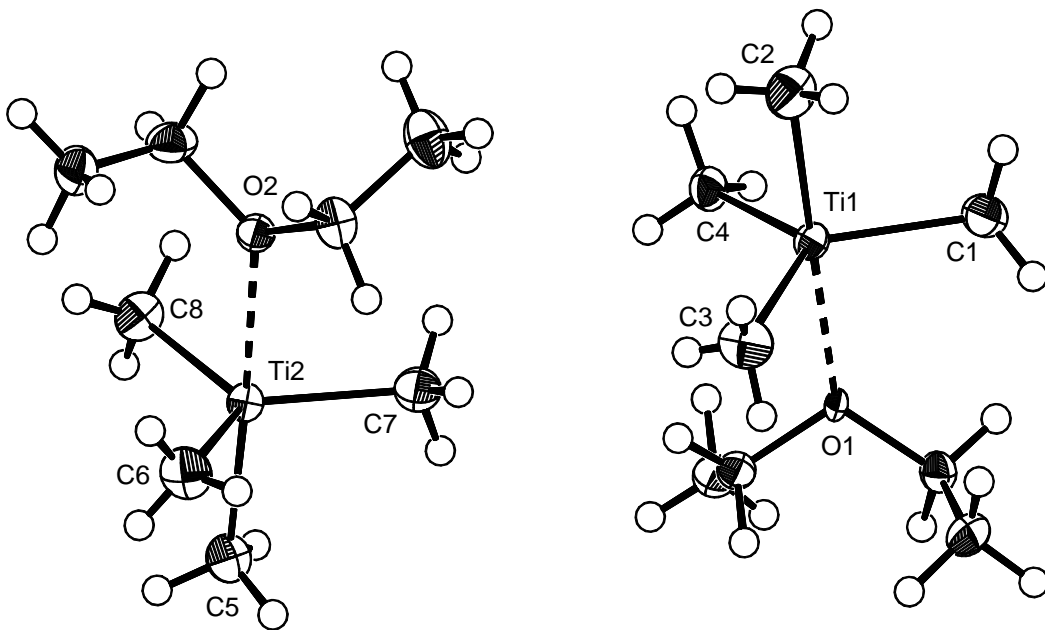


Abb. 18 Kristallstruktur von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien.

herauspräpariertes Fragment mit einem Gemisch aus Methylcyclohexan/Nujol auf einen Glasfaden zu kleben und auf dem AED bei  $-153\text{ °C}$  zu vermessen.

In der Elementarzelle befinden sich zwei asymmetrische Einheiten. Die Kristallstruktur zeigt die für eine solche Verbindung erwartete Geometrie. Der Etherligand besetzt mit seinem Sauerstoff die apikale Position einer trigonalen Bipyramide. (Abb. 18)

Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 7 wiedergegeben. Die Anordnung der Methylgruppen stimmt in beiden Individuen innerhalb der Standardabweichungen überein. Lediglich der Sauerstoff-Titanabstand ist im Individuum II unsignifikant um ca. 1 pm verlängert. Durch die nicht vollständig lineare Anordnung C2-Ti-O1 bzw. C5-Ti-O2 sind die Winkel C1-Ti-C3 und C6-Ti-C8 der äquatorialen Methylgruppen vom Idealwinkel  $120^\circ$  auf  $122,2^\circ$  aufgeweitet. Die Winkel zwischen den äquatorialen Methylgruppen und der apikalen Methylgruppe sind um maximal  $5^\circ$  von dem Idealwinkel von  $90^\circ$  vergrößert. Dadurch liegt das Ti-Atom geringfügig außerhalb der Ebene, die durch die Kohlenstoffatome der drei Methylgruppen definiert wird. Eine Interaktion der Methylprotonen mit den Titanatom kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber aus den Strukturdaten nicht ersichtlich. Die Abstände der gefundenen Wasserstoffatome liegen mit 80 bis

100 pm im normalen Bereich. Die aus den drei Methylprotonen jeder Methylgruppe gebildeten Flächen sind zum Titan hin leicht verkippt.

Der Titan-Sauerstoffabstand beträgt 225,1 pm. Im Vergleich zum  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$  ist hier der Titan-Sauerstoff Abstand um 10 pm länger. Die am Sauerstoffatom des Ethermoleküls vorliegenden Winkel Ti1-O-C11 und Ti1-O-C13 betragen  $128,7^\circ$  bzw.  $117,0^\circ$  im Individuum I und Ti2-O-C21 und Ti2-O-C23  $117,9^\circ$  bzw.  $127,7^\circ$  im Individuum II. Die Winkelsumme beträgt in beiden Individuen  $357^\circ$ . Somit liegt die Vermutung nahe, dass für die Valenzorbitale des Sauerstoffs keine  $sp^3$ -, sondern  $sp^2$ -Hybridisierung vorliegt. Damit kann eine Wechselwirkung zwischen dem besetzten nichtbindenden p-Orbital des Sauerstoffs und einem unbesetzten d-Orbital des Titans erfolgen.

Tab. 7 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] im  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  im Vergleich zum  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{THF}$

| [a]          | $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$<br>Individuum I | $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$<br>Individuum II | $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{THF}$ [b] |
|--------------|---|--|---|
| Ti-C1 (C8)   | 209,3(5)  | 209,6(4)   | 210,7(3)  |
| Ti-C2 (C5)   | 209,0(5)  | 208,8(5)   | 209,4(3)  |
| Ti-C3 (C6)   | 210,0(5)  | 209,9(5)   | 209,3(2)  |
| Ti-C4 (C7)   | 207,4(4)  | 207,9(5)   | 209,3(2)  |
| Ti-O1 (O2)   | 225,1(2)  | 226,5(2)   | 221,8(2)  |
| O-Ti-C2 (C5) | 177,8(2)  | 177,6(2)   | 175,2(1)  |
| O-Ti-C1 (C8) | 86,2(2)   | 85,5(2)  | 84,4(1)   |
| O-Ti-C3 (C6) | 86,6(2)   | 87,1(2)  | 87,3(1)   |
| O-Ti-C4 (C7) | 86,8(2)   | 87,8(2)  | 87,3(1)   |

[a] Atome in Klammern, Bezeichnungen im Individuum II [b] C3 und C4 sind symmetrieäquivalent.  
[Lit. 52]

Bei ab initio Rechnungen mit Gaussian94<sup>58</sup> wurde die Density Functional Theorie (DFT) mit gradientenkorrigierten Austauschkorrelations-Funktionen angewendet. Die angewandte Methode B3LYP enthält eine Becke's-3-Parameter-Hybridfunktion<sup>53</sup> und Lee, Yang und Parr's Korrelationsfunktionen.<sup>54</sup> Sie wird in der Literatur oft verwendet, und die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit sehr viel komplizierteren und zeitaufwendigeren post HF Methoden, wie MP2, CCSD und CCSDLT.<sup>8</sup> Bei allen Rechnungen wurde für Titan ein ECP-Basissatz von Hay und

Wadt (HW3) mit  $(n-1)s(n-1)p(n-1)d(n)s$  Valenzelektronen und 10 Elektronen im Kernpotential verwendet.<sup>59</sup> Die HW3-Basis stellt eine Minimalbasis dar, bei der 3s, 3p, 3d und 4s Orbitale mit je 5 Funktionen ( $10s5p5d$ ) beschrieben werden.<sup>55</sup> Die leichteren Elemente C, H, O und Cl wurden mit der in Gaussian94 implementierten Allelektronen 6-31g(d)-Basis berücksichtigt. Versuche, höhere Basissätze zu verwenden, schlugen aufgrund der sehr langen Rechenzeit fehl.

Es wurde eine Stabilisierungsenergie von  $11,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Adduktbildung im  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und  $24,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Adduktbildung im  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  errechnet. Als Bindungsenergie wurde die Differenz der Singlepointenergien nach Geometrieoptimierung zwischen Edukten und Produkten angenommen. (Abb.19) Die optimierten Geometrien geben die in den Kristallstrukturen gefundenen Strukturen gut wieder. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel der optimierten Moleküle den Kristallstrukturen gegenübergestellt.

Bei der Optimierung des reinen  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  ohne Symmetrievorgabe ( $C_s$ -Symmetrie) traten Konvergenzprobleme auf. Die Potentialhyperfläche bei dieser Operation ist

Tab. 8 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  aus den Geometrieoptimierungen im Vergleich zu den Kristallstrukturen

| [a]                        | $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ |              | $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ |              |
|----------------------------|---|--------------|---|--------------|
|                            | Kristall [b]  | Rechnung [c] | Kristall  | Rechnung [c] |
| Ti-C <sub>ap</sub> / Ti-Cl | 208,9   | 210,7        | 228,9   | 225,8        |
| Ti-C <sub>äq</sub>         | 209,5   | 209,9        | 209,6   | 208,9        |
| Ti-C <sub>äq</sub>         | 210,0   | 209,6        | 209,5   | 210,2        |
| Ti-C <sub>äq</sub>         | 207,7   | 209,1        | 208,7   | 209,6        |
| Ti-O1                      | 225,8   | 240,1        | 215,9   | 226,3        |
| O-Ti-C2                    | 177,7   | 176,3        | 174,6   | 176,7        |
| O-Ti-C1                    | 85,9  | 84,8         | 88,1  | 87,4         |
| O-Ti-C3                    | 86,9  | 81,5         | 86,5  | 84,6         |
| O-Ti-C4                    | 87,3  | 87,0         | 83,6  | 81,9         |
| Ti-O-C11                   | 117,5   | 117,8        | 117,7   | 116,5        |
| Ti-O-C13                   | 128,2   | 121,3        | 119,1   | 122,6        |

[a] C11 und C13 Methylenkohlenstoff des koordinierten Ethers

[b] Mittelwert zwischen beiden Individuen

[c] B3LYP/HW3 (für Ti) + 6-31g(d) (für C, Cl, H und O)



|                        |                              |   |                                    |                   |   |
|------------------------|------------------------------|---|------------------------------------|-------------------|---|
|                        | $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$ | + | $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $\longrightarrow$ | $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ |
| Totalenergie [Hartree] | -638,023061965               |   | -233,659385844                     |                   | -871,691949419  |
| Energiedifferenz       |                              |   |                                    |                   | -0,004456712 (-11,7 kJ mol <sup>-1</sup> )                          |
|                        |                              |   |                                    |                   |   |
|                        | $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$   | + | $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $\longrightarrow$ | $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$   |
| Totalenergie [Hartree] | -217,663258427               |   | -233,659385844                     |                   | -451,327100983  |
| Energiedifferenz       |                              |   |                                    |                   | -0,009501610 (-24,9 kJ mol <sup>-1</sup> )                          |

Abb. 19 Aus ab initio Rechnungen erhaltene Totalenergien am absoluten Nullpunkt für die Verbindungen  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und die daraus resultierenden Stabilisierungsenergien bei der Adduktbildung. Rechnungen mit B3LYP-Methodik und HW3-Basis für Ti und 6-31g(d)-Basis für C, H, O und Cl.

anscheinend so flach, daß kein lokales Minimum gefunden wird. Der Einsatz des im Handbuch für schwierige Konvergenzfälle vorgeschlagenen Keywordes SCF=QC (Quadratic Convergenz) brachte keinen Erfolg. Eine Frequenzanalyse zeigte eine negative Frequenz, die durch die Torsion der Methylgruppen verursacht wird.

Wird eine  $T_d$ -Symmetrie vorgegeben, erhält man ein Minimum bei der Optimierung, eine Frequenzberechnung ergab jedoch vier imaginäre Frequenzen, die alle durch die symmetrieverbotene Torsionsschwingung der Methylgruppen hervorgerufen wurden. Erst bei Vorgabe der T-Symmetrie erhält man bei der Optimierung ein Energieminimum ohne negative Frequenzen. Die Energiedifferenzen zwischen T- und  $T_d$ -Symmetrie beim  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  betragen nur 2,41 kJ mol<sup>-1</sup>. (Abb. 20) Bei  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  konnten Energieminima bei der Optimierung ohne Symmetrievorgabe erreicht werden, die keine imaginären Frequenzen hervorrufen.

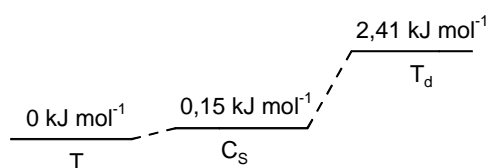


Abb. 20 Energieunterschiede [kJ mol<sup>-1</sup>] bei Geometrieoptimierung von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  bei verschiedenen Symmetrievorgaben. Methode B3LYP mit HW3-Basis für Ti und 6-31g(d)-Basis für C, H

## 2.5.5 Bis(diethylether)lithium Pentamethyltitanat(IV)

Schon im Jahr 1972 berichteten Thiele et al. über die Bildung von  $\text{Li}[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$  bei Zugabe von  $\text{Li}(\text{CH}_3)$  zu einer Tetramethyltitanlösung.<sup>56</sup> Sie konnten damals diesen Komplex nur als Dioxanaddukt isolieren. Da beim Einengen von etherischen Lösungen des Komplexes mit dem Ether auch  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  entfernt wird, war die Isolierung der reinen Verbindung nicht möglich.<sup>57</sup>

Zieht man aber das Lösungsmittel bei Temperaturen um  $-85^\circ\text{C}$  bis zur Trockene ab und extrahiert den erhaltenen Rückstand mit Hexafluorpropan bei  $-30^\circ\text{C}$ , so erhält man eine hellgrüne Lösung aus der das Produkt beim Abkühlen auskristallisiert.

Die thermische Stabilität der auf diese Weise erhaltenen hellgrünen, rhomboedrischen Kristalle ist höher als die der zuvor beschriebenen Tetramethyltitanverbindung. Eine Zersetzung in Lösung ist durch Farbänderung und Bildung von braunschwarzen Niederschlägen erst über  $-20^\circ\text{C}$  zu beobachten. Die Kristalle sind dennoch sehr sauerstoffempfindlich und zersetzen sich, sobald sie der Luft ausgesetzt werden, unter Feuererscheinung und Rußbildung.

Tab. 9 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im  $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$ 

| [a]                 | Individuum I | Individuum II |
|---------------------|--------------|---------------|
| Ti-C1 (C6)          | 217,9(4)     | 219,6(3)      |
| Ti-C2 (C10)         | 219,4(4)     | 219,5(3)      |
| Ti-C3 (C7)          | 214,6(4)     | 213,2(4)      |
| Ti-C4 (C9)          | 213,1(4)     | 213,1(4)      |
| Ti-C5 (C8)          | 207,7(5)     | 209,3(4)      |
| C1 (C6)-Ti-C2 (C10) | 154,2(2)     | 165,6(2)      |
| Li-C2 (C6)          | 237,3        | 239,5         |
| Li-C1 (C10)         | 235,2        | 234,4         |
| C1 (C6)-Li-C2 (C10) | 114,6        | 117,0         |
| C3-Ti-C4            | 129,9(2)     | 121,2(2)      |
| C3-Ti-C5            | 115,8(3)     | 120,8(2)      |
| C4-Ti-C5            | 114,2(2)     | 117,9(2)      |

[a] Atome in Klammern Bezeichnung im Individuum 2

2.5.5.1 Kristallstruktur von  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]$ 

Bis(diethylether)lithium-Titanpentamethylat(IV) kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit zwei asymmetrischen Einheiten in der Elementarzelle.

Beide  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ -Einheiten weisen eine stark verzerrt quadratisch pyramidale bzw. verzerrt trigonal bipyramidale Struktur auf. (Abb. 21) Die beiden apikalen Methylgruppen haben einen Winkel von  $\text{C1-Ti1-C2} = 154,2^\circ$  im Individuum I und  $\text{C6-Ti2-C10} = 165,6^\circ$  im Individuum II zueinander. (Tab. 9) Dadurch ergibt sich für die von Muetterties und Guggenberger<sup>14</sup> definierte Winkeldifferenz  $\delta$  ein Wert von  $\delta = 24,3^\circ$  für Individuum I und  $\delta = 44,8^\circ$  für Individuum II. Das bedeutet, das Molekül I ist als verzerrt quadratisch pyramidal und das Molekül II als verzerrt trigonal bipyramidal zu betrachten. Diese unterschiedliche Verzerrung ist durch Packungseffekte erklärbar, da an beiden der als apikal zu betrachtende n Methylgruppen eine Verbrückung zu Lithiumkationen besteht. Dadurch werden die

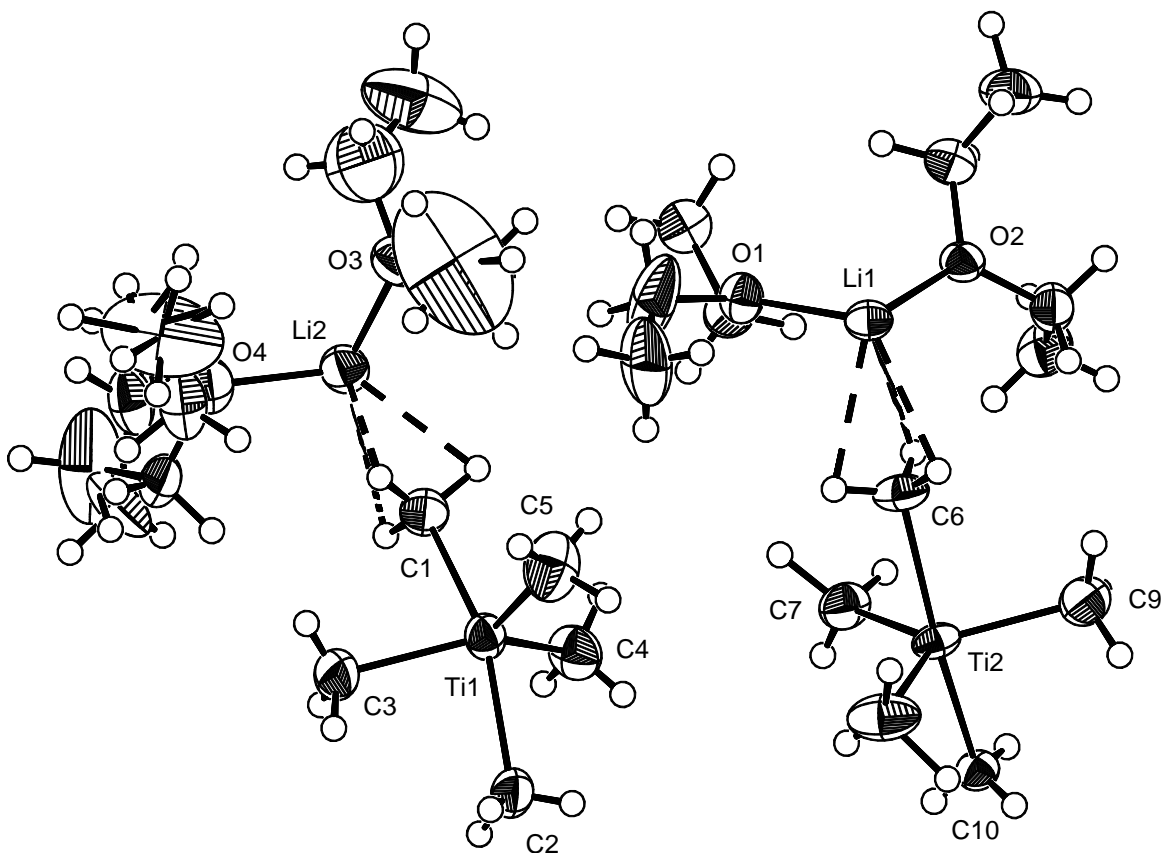


Abb. 21 Kristallstruktur von  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]^{1+}$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien.

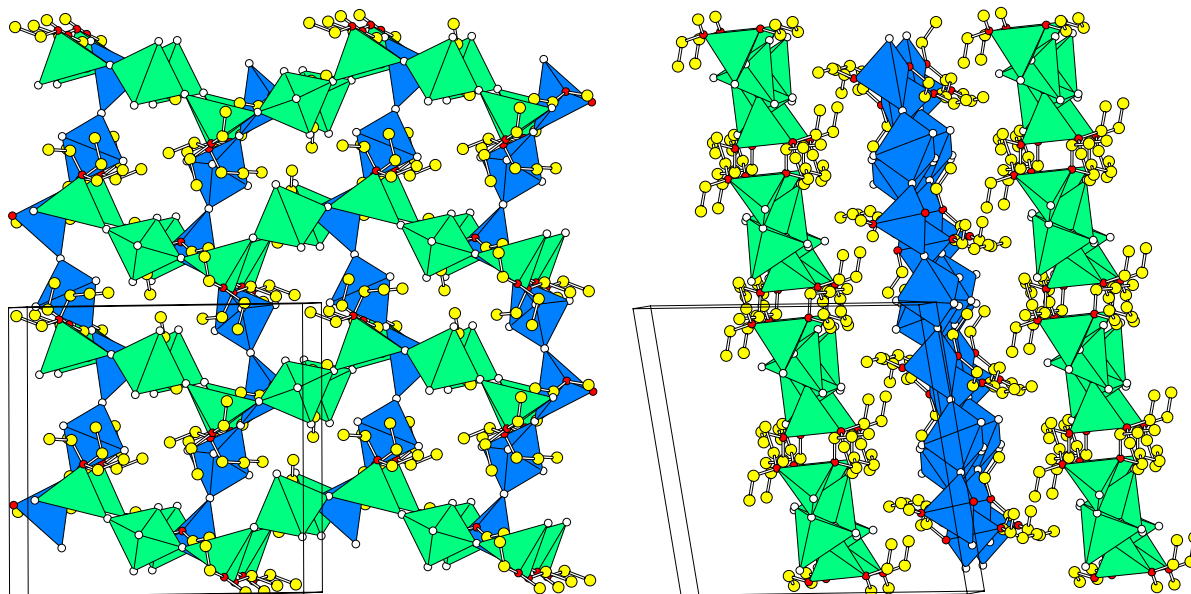


Abb. 22 Polyederdarstellung der im kristallinen  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$  aus ‚ $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{CH}_3)_2$ -Tetraedern‘ und  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_5$ -Bipyramiden gebildeten Ketten. Deutlich erkennbar ist die Bildung von Schichten (linkes Bild) der sich im Winkel von  $90^\circ$  kreuzenden Ketten. Die Ethergruppen zeigen dabei zwischen die Schichten.

Basalflächen der quadratischen Pyramiden in einer Diagonalrichtung stark aufgeweitet.

Durch die Koordination der Lithiumkationen bilden sich kettenförmige Strukturen aus. (Abb. 22) Das Lithiumkation ist dabei nahezu tetraedrisch von zwei Ethermolekülen und zwei apikalen Methylgruppen der  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ -Einheiten umgeben.

Die im Kristall gefundene verzerrte  $D_{3h}$  Geometrie ist nach eigenen ab initio Berechnungen nicht die energiegünstigste Form für das freie Anion. Die quadratische Pyramide ist um  $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als die trigonal bipyramidale Geometrie. Für die Berechnungen mit Gaussian94<sup>58</sup> wurde als Basissatz wie im Falle des  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  eine ECP-Basis von Hay und Watts<sup>59</sup> (HW3) mit  $(n-1)s(n-1)p(n-1)d(n)s$  Valenzelektronen für das Zentralatom Titan verwendet. Für Kohlenstoff und Wasserstoff wurde eine allelektronen 6-31g(d) Basis verwendet.

### 2.5.6 Synthese und Eigenschaften von Tris(diethylether)lithium Nonamethyl-dititanat(IV)

$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$  ist eine weitere Verbindung, die bei den Syntheseversuchen von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  erhalten wurde. Ihre Darstellung ist bis jetzt noch nicht reproduzierbar. Die Bildung eines solchen Komplexes lässt aber einige Schlußfolgerungen

auf die Eigenschaften von  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  zu.

### 2.5.6.1 Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$

$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/a$ . Die Strukturlösung ergab, dass in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle enthalten sind. Alle Wasserstoffatome der Methylgruppen, die nicht senkrecht zur Ti-Ti-Achse stehen, konnten lokalisiert werden. Die am Lithium koordinierten Ethermoleküle weisen große anisotrope Temperaturfaktoren auf. Aus diesem Grund wurden die Methyl- und Methylenprotonen der Etherliganden und die Methylgruppen, die senkrecht zur Ti-Ti-Achse stehen, nur nach einem ‚riding Model‘ berechnet und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert.

Tab. 10 Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^-$

| Individuum I |            | Individuum II |            |
|--------------|------------|---------------|------------|
| Ti1-C7       | 211,3(4)   | Ti4-C9        | 211,2(4)   |
| Ti1-C6       | 210,1(3)   | Ti4-C10       | 210,0(3)   |
| Ti1-C5       | 210,1(3)   | Ti4-C11       | 211,1(3)   |
| Ti1-C16      | 211,7(4)   | Ti4-C17       | 211,2(3)   |
| Ti1-C1       | 246,5(4)   | Ti4-C8        | 248,2(3)   |
| Ti2-C1       | 223,7(4)   | Ti3-C8        | 223,3(3)   |
| Ti2-C4       | 209,9(3)   | Ti3-C15       | 212,4(3)   |
| Ti2-C3       | 211,4(4)   | Ti3-C14       | 211,7(3)   |
| Ti2-C18      | 212,2(3)   | Ti3-C12       | 210,9(3)   |
| Ti2-C2       | 218,0(4)   | Ti3-C13       | 217,7(4)   |
| C2-Li1       | 241,3(4)   | C13-Li2       | 241,5(4)   |
| C7-Ti1-C1    | 175,16(16) | C9-Ti4-C8     | 176,68(14) |
| C1-Ti2-C2    | 173,69(15) | C8-Ti3-C13    | 175,75(15) |
| C7-Ti1-C6    | 92,70(15)  | C9-Ti4-C10    | 92,58(15)  |
| C7-Ti1-C5    | 92,23(15)  | C9-Ti4-C11    | 89,73(14)  |
| C7-Ti1-C16   | 89,61(17)  | C9-Ti4-C17    | 91,54(15)  |
| C1-Ti2-C4    | 92,49(14)  | C8-Ti3-C15    | 88,51(14)  |
| C1-Ti2-C3    | 87,56(14)  | C8-Ti3-C14    | 89,59(13)  |
| C1-Ti2-C18   | 87,54(15)  | C8-Ti3-C12    | 89,86(14)  |

Das Brückenkohlenstoffatom (C1 im Individuum I und C8 im Individuum II) zwischen den Titanatomen ist asymmetrisch angeordnet. Der Abstand zum Ti2 (Ti3) beträgt 223,7 pm (223,3 pm) und ist damit nur um 1,5% gegenüber dem freien  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$  aufgeweitet. Der Abstand Ti1 (Ti4) zum verbrückenden C1 (C8) beträgt 246 bzw. 248 pm. Unter diesem Aspekt kann die Struktur als Anlagerung einer  $\text{TiMe}_4$ -Einheit an eine  $\text{TiMe}_5$ -Einheit aufgefasst werden. (Abb. 23) Dabei wird die  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ -Einheit so stark verzerrt, dass die Titanatome in den Ebenen stehen, die aus den senkrecht zur Ti1 -Ti2- (Ti3-Ti4-) Achse stehenden Kohlenstoffatomen gebildet werden. Die Wasserstoffatome der Brückenmethylgruppe weisen Winkel auf, die unter dem Tetraederwinkel von  $109,47^\circ$  liegen. (Abb. 24) Die Abstände

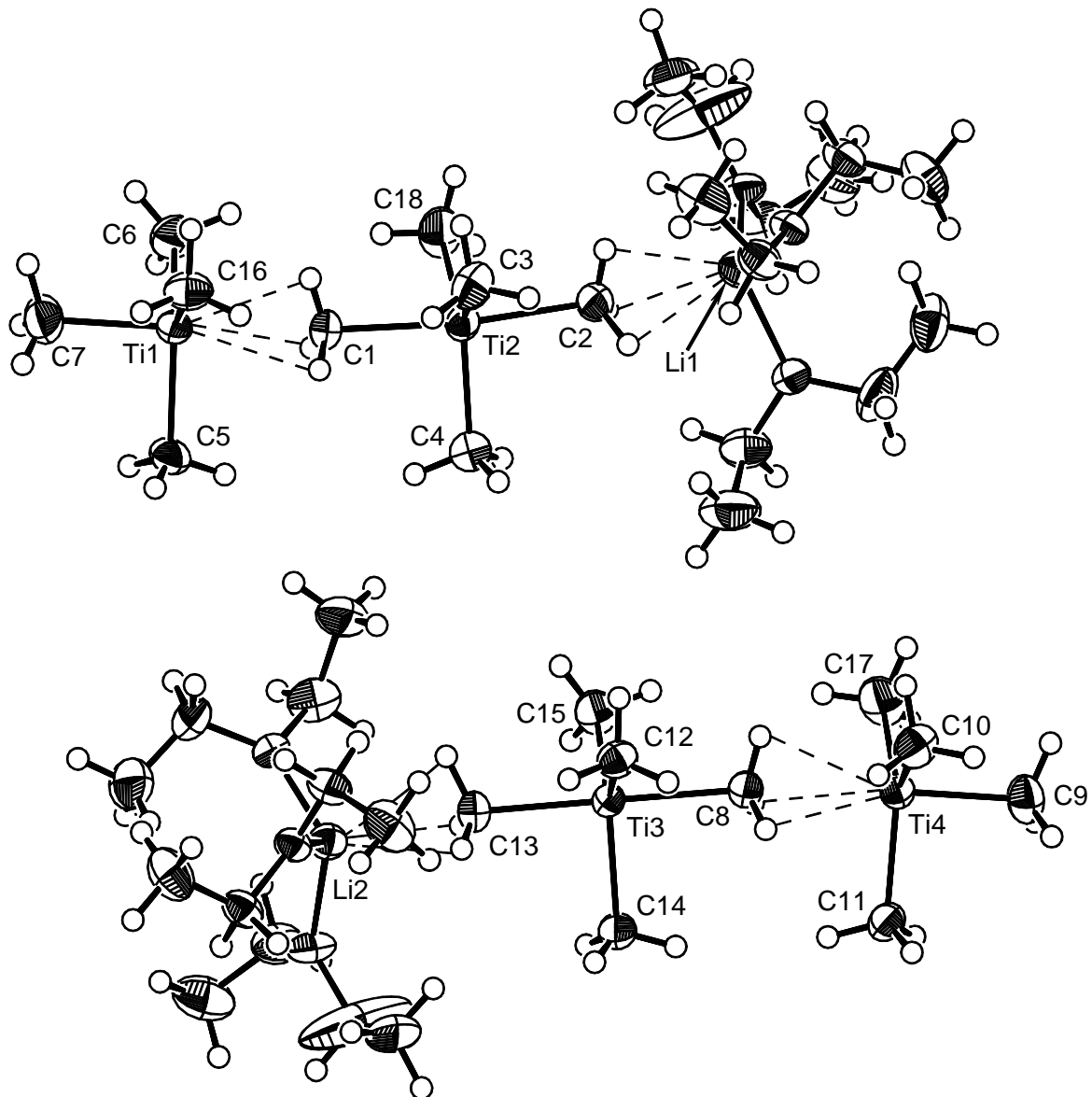


Abb. 23 Kristallstruktur von  $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]^{1+} [\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$ . ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien.

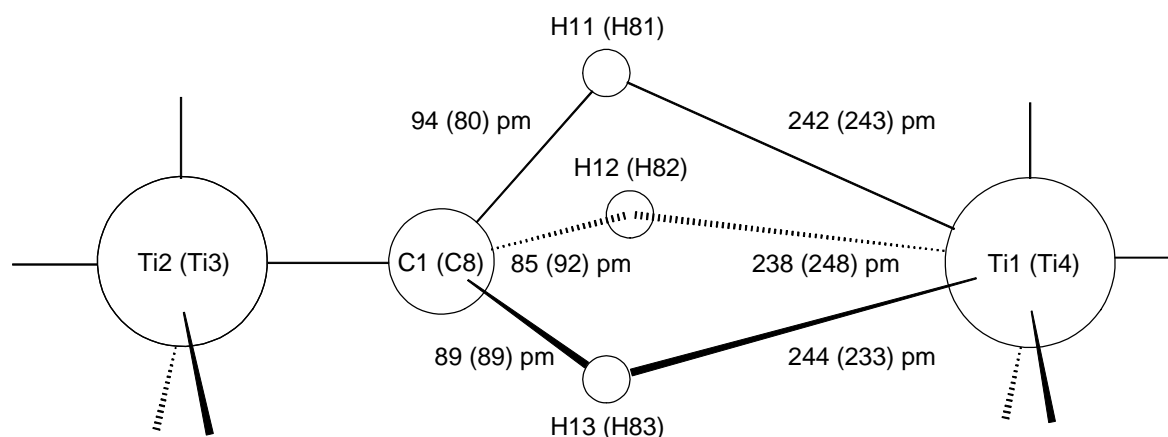
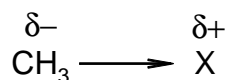


Abb. 24 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in der verbrückenden Methylgruppe im  $\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9^-$  Anion von  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$ . Die in Klammern abgegebenen Werte beziehen sich auf das zweite Individuum der asymmetrischen Einheit. Die Winkel der Methylprotonen betragen:  $\text{Ti}_2\text{-C1-H11/H12/H13} = 103,3/102,3/108,7^\circ$  und  $\text{Ti}_3\text{-C8-H81/H82/H83} = 101,1/104,0/106,1^\circ$ . Bindungslängen zwischen Ti und C:  $\text{Ti}_1\text{-C1 } 246,5 \text{ pm}$ ,  $\text{Ti}_2\text{-C1 } 223,7 \text{ pm}$ ,  $\text{Ti}_4\text{-C8 } 248,2 \text{ pm}$  und  $\text{Ti}_3\text{-C8 } 223,3 \text{ p}$

der agostischen Wasserstoffbindung zur  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ -Einheit sind mit fast 240 pm außerordentlich lang und können eigentlich nicht als ‚echte‘ Bindung angesehen werden.

$[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$  kann man als substituierten Methanokomplex betrachten. Die Elektronegativität des Elektronenakzeptors X muß dabei kleiner sein als die der Methylgruppe, damit das permanente Dipolmoment auf die  $\text{CH}_3$ -Gruppe und nicht auf X gerichtet ist.



In dem Anion  $[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$  wirkt  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  als Lewis Säure und das „substituierte Methan“  $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4\text{-(CH}_3)]^{1-}$  als Lewis Base. Das  $t_2$ -Orbital der verbrückenden Methylgruppe könnte als  $\sigma$ -Donor fungieren, das  $t_2^*$ -Orbital als  $\sigma$ -Akzeptor. (Abb. 25) Die Bezeichnung agostische Wechselwirkung ist hier angebracht. Diese Art von Komplexbildung ist bereits aus einem Komplex aus  $\text{YbCp}_2$  und  $\text{BeCp}(\text{CH}_3)$  bekannt.<sup>60</sup> Der Ausdruck agostische Bindung wurde ursprünglich für Wasserstoffatome verwendet, die intramolekular gleichzeitig an ein Kohlenstoff und Metall kovalent gebunden sind.<sup>23</sup> Im Fall des  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]$  handelt es sich um eine intermolekulare Bindung.

Die  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ -Einheit wird dabei in eine  $C_3$ -Symmetrie gezwungen. Diese Deforma-

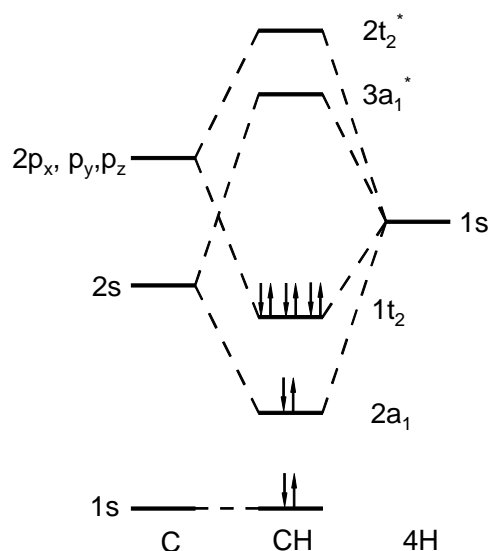


Abb. 26 Schematisches MO-Diagramm für den Grundzustand von Methan

tion kann nur sehr geringen Energieaufwand erfordern. Der Energiegewinn der aus der Ausbildung der Methylbrücke resultiert, muß größer sein als die Energie, die zur Verformung des freien  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  in die im Anion gefundene Geometrie erforderlich ist. Um die Bindungsstärke der agostischen Wechselwirkung zu bestimmen, wurden wie im Fall der Etherkoordination im  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ab initio Rechnungen mit Gaussian94 herangezogen. Diese ergaben bei Anwendung der B3LYP DFT-Methode und HW3-Basis für Ti und 6-31g(d)-Basis für C und H eine Stabilisierung von  $58,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  des Adduktes gegenüber den freien strukturoptimierten Einzelkomponenten. (Abb. 26) Diese „Brückenbindung“ ist damit noch stärker als die Sauerstoff-Ti-Bindung im  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bzw.  $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Dies erklärt auch, weshalb es anstelle des  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zur Kristallisation dieser Verbindung kam.

Zur Berechnung des Energieaufwandes, der benötigt wird um beim  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  aus dem  $T_d$ -Zustand in den  $C_{3v}$ -Zustand mit  $\angle C_{\text{ap}}\text{-Ti-C}_{\text{bas}} = 90^\circ$  zu kommen, wurden drei Rechenserien mit verschiedenen Basissätzen verwendet. Der  $C_{\text{ap}}\text{-Ti-C}_{\text{bas}}$ -Winkel wurde dabei von  $114^\circ$  auf  $90^\circ$  in  $2^\circ$ -Schritten reduziert und die jeweilige Energie der optimierten Zustände als Differenz der Energie des Equilibrierungszustandes  $T_d$  aufgetragen. (Abb. 27)

Da eine Optimierung bei allen C-Ti-C Winkeln, die nicht dem Tetraederwinkel von  $109,47^\circ$  entsprechen, zu starken Verformungen der Methylgruppen führen und



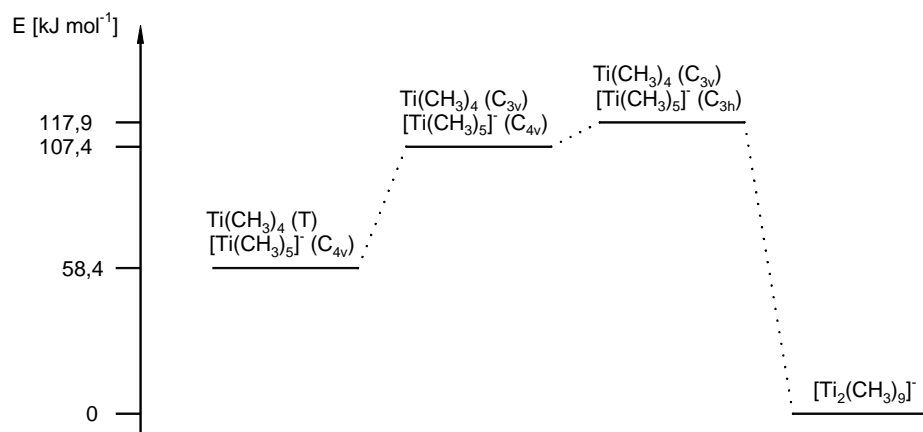


Abb. 27 Schematische Darstellung der aus ab initio Rechnungen erhaltenen Optimierungsenergien für die zum Addukt  $[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$  führenden Geometrieänderungen entlang der Reaktionskoordinate.

teilweise keine Konvergenz erreicht wird, wurden alle Methylgruppen als tetraedrisch vorgegeben. Die für die Stauchung entlang der dreizähligen Achse des  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$  notwendige Energie ist stark abhängig von der verwendeten Methode und des verwendeten Basissatzes. Aus Berechnungen mit DFT-Methoden erhält man sehr viel geringere Energien als mit der HF-Methode. Höhere Basissätze, die Pseudopotentiale berücksichtigen, verringern die Energie weiter.

Der Bindungsabstand der Methylgruppen, der bei der DFT-Rechnung mit HW3-Basis erhalten wird, stimmt mit dem in der Kristallstruktur für die formal 5-fach koordinierten Ti-Verbindungen gut überein. (Tab. 13)

Im Vergleich zu Tetramethylverbindungen des Siliziums, Germaniums und Vana-

Tab. 11 Aus ab initio Berechnungen erhaltene Deformationsenergien  $[\text{kJ mol}^{-1}]$  von verschiedenen Tetramethylverbindungen, die zur Deformation von  $d$  nach  $C_{3v}$  (mit  $\angle C_{\text{ap}}\text{-Ti-C}_{\text{bas}} = 90^\circ$ ) benötigt wird.

| Verbindung                       | Methode/Basis               | Energie |
|----------------------------------|-----------------------------|---------|
| $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$       | HF/STO-3g(Ti)+6-31G(C,H)    | 114,0   |
|                                  | B3LYP/STO-3g                | 97,1    |
|                                  | B3LYP/HW3(Ti)+6-31g(d)(C,H) | 46,7    |
| $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$       | B3LYP/6-31g(d)(C,H)         | 136,4   |
| $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$       | B3LYP/6-31g(d)(C,H)         | 113,6   |
| $[\text{V}(\text{CH}_3)_4]^{1+}$ | B3LYP/HW3(V)+6-31g(d)(C,H)  | 62,5    |

dioms ist die Energie, die zur Deformation von  $T_d$  nach  $C_{3v}$  (mit  $\angle C_{ap}\text{-Ti-C}_{bas} = 90^\circ$ ) benötigt wird, gering. (Tab. 11)

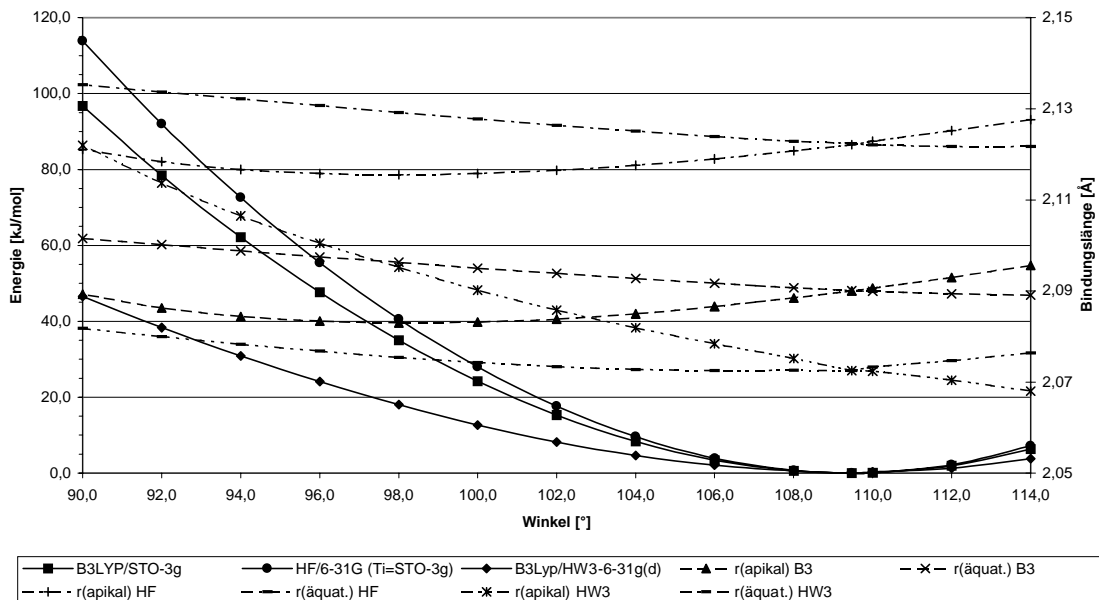


Abb. 28 Energie, die zur Verformung von Tetramethyltitan von  $T_d$  zu  $C_{3v}$  mit  $\angle C_{ab}\text{-Ti-C}_{bas} = 90^\circ$  benötigt wird. Durchgezogene Kurven zeigen die Deformationsenergie bei verschiedenen Rechenmethoden als Differenz zum geometrieoptimierten Zustand. Gestrichelte Kurven zeigen die Änderung der Bindungslängen der apikalen und basalen Methylgruppen bei der Deformation.

### 2.5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Titanverbindungen

Titan hat in den untersuchten Verbindungen im kristallinen Zustand großes Bestreben, seine Koordinationszahl auf 5 oder 6 zu steigern. Teilweise geschieht dies durch Ausbildung von Brücken zu Nachbarmolekülen wie im  $TiCl_2(CH_3)_2$ ,  $TiCl(CH_3)_3$  und  $[Li(Et_2O)_3][Ti_2(CH_3)_9]$  oder durch Besetzung von freien Koordinationsstellen mit Lösungsmittelmolekülen  $TiCl(CH_3)_3 \cdot Et_2O$  und  $Ti(CH_3)_4 \cdot Et_2O$ . Im  $TiCl_3(CH_3) \cdot Et_2O$  sind sowohl ein Lösungsmittelmolekül am Titan koordiniert als auch zwei Chlorbrücken zum Nachbarmolekül ausgebildet.

Die Bindungslängen zwischen Zentralatom und Ligand differieren in den Verbindungen nur wenig. (Tab. 12)

Die durch ab initio Rechnungen erhaltenen optimierten Geometrieparameter stehen in gutem Einklang mit denen aus den Kristallstrukturen. Die berechneten Stabilisierungsenergien spiegeln die experimentellen Ergebnisse wider. Trotz der verwendeten relativ einfachen Basisätze differiert das Ergebnis der ab initio Rechnung für den Ti-Ti-Abstand im  $[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$  nur um 2 pm im Vergleich zur Kristallstruktur. Dies zeigt, dass mit den heute zur Verfügung stehenden Rechenverfahren auch komplizierte, vielatomige Verbindungen mit hoher Genauigkeit berechnet werden können. Die dabei erhaltenen Energien stellen

Tab. 12 Vergleich der Bindungslängen [pm] der Titanverbindungen mit mit KZ = 5, erhalten aus den Kristallstrukturen mit denen aus ab initio Rechnungen

|                            | $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ |          | $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ |          | $[\text{Ti}_2(\text{CH}_3)_9]^{1-}$ |             |
|----------------------------|--|----------|--|----------|-------------------------------------|-------------|
|                            | Kristall   | Rechnung | Kristall   | Rechnung | Kristall                            | Rechnung    |
| Symmetrie [a]              | tbp  | tbp      | tbp  | tbp      | [c]                                 | [d]         |
| $C_{\text{ap}}\text{-Ti}$  | --   | --       | 208,9  | 210,7    | 208,6/217,9                         | 216,4       |
| $C_{\text{äqu}}\text{-Ti}$ | 209,3  | 209,4    | 209,0  | 209,5    | 211,1                               | 212,3       |
| $C_{\mu^2}\text{-Ti}$ [b]  | --   | --       | --   | --       | 223,3/247,4                         | 229,7/239,2 |
| Cl-Ti                      | 228,9  | 228,9    | --   | --       | --                                  | --          |
| O-Ti                       | 215,9  | 216,0    | 225,8  | 240,1    | --                                  | --          |

|  | $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_5]^{1-}$ |                  |          |
|--|-----------------------------------|------------------|----------|
|  | Kristall                          | Rechnung         | Rechnung |
| Symmetrie [a]                            | verzerrt tbp                      | tbp ( $C_{3h}$ ) | qpy      |
| $C_{\text{ap}}\text{-Ti}$                | 219,1                             | 220,7            | 214,2    |
| $C_{\text{äqu}}\text{-Ti}$               | 211,8                             | 213,8            | --       |
| $C_{\text{bas}}\text{-Ti}$               | --                                | --               | 217,3    |
| $C_{\text{ap}}\text{-Ti}-C_{\text{bas}}$ | --                                | --               | 109,7    |
| Energie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]         | --                                | 10,5             | 0        |

[a] Symmetrie um das Zentralatom (tbp = trigonale Bipyramide, qpy = quadrat. Pyramide)

[b] Verbrückende Methylgruppen,

[c] Jedes Titanatom trigonal pyramidal umgeben; unterschiedliche Abstände für apikale C, ohne/mit Einfluß des Lithiumkations

[d] In der ab initio Rechnung wurde kein Kationeneinfluß berücksichtigt.

derzeit aber nur Tendenzen dar und können nicht als Absolutwerte betrachtet werden.

Tab. 13 Vergleich der Bindungslängen [pm] in den Kristallstrukturen der Titanverbindungen mit KZ = 6

|        | $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{Et}_2\text{O}$ | $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ | $\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$ |
|--------|--|--------------------------------|------------------------------|
| KZ [a] | 6 (Dimer)  | 6 (Polmer)                     | 6 („Cuban“)                  |
| C-Ti   | 206,4  | 205,5                          | 206,1                        |
| Cl-Ti  | 224,6  | [b]                            | [b]                          |
| O-Ti   | 213,7  | --                             |                              |

[a] KZ = Koordinationszahl um das Titanatom, tbp = trigonale Bipyramide

[b] nur Brücken vorhanden

[c] ohne verbrückende Methylgruppen