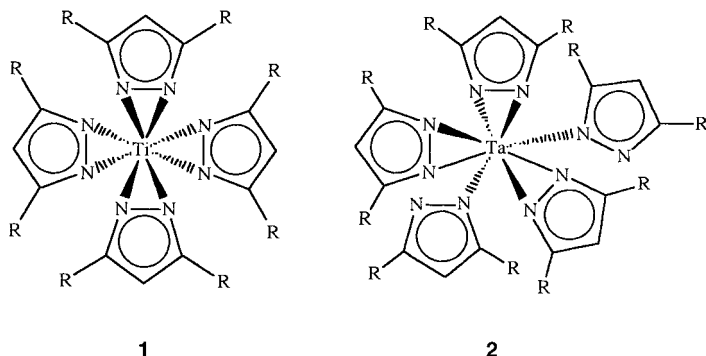


## Pyrazolatliganden – noch eine Überraschung\*\*

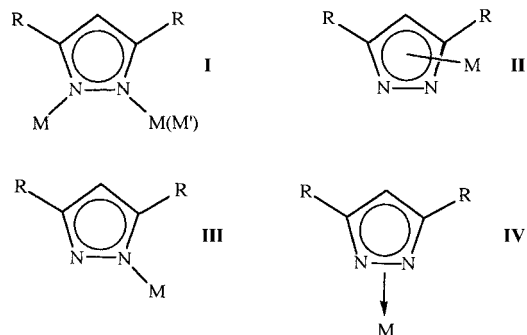
Joanna E. Cosgriff und Glen B. Deacon\*

Die vor kurzem von Winter et al.<sup>[1]</sup> synthetisierten zwei Pyrazolatotitan(IV)-Komplexe  $[\text{Ti}(\eta^2\text{-R}_2\text{pz})_4]$  **1** (pz = Pyrazolat, R = Ph, Me) mit 3,5-disubstituierten Pyrazolringen sind die ersten homoleptischen Pyrazolatokomplexe; die Pyrazolatli-



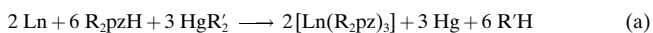
ganden sind ausschließlich  $\eta^2$ -gebunden. Auch der homoleptische, ebenfalls 3,5-disubstituierte Pyrazolringe enthaltende Tantal(V)-Komplex  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_3(\eta^1\text{-Me}_2\text{pz})_2]$  **2**, in dem die Liganden sowohl  $\eta^1$  als auch  $\eta^2$  koordinieren, konnte synthetisiert werden. Ein neuartiges Merkmal dieser Komplexe und für die Chemie der d-Übergangselemente wegweisend sind die  $\eta^2$ -gebundenen Pyrazolatliganden. Nur ein anderer Komplex mit  $\eta^2$ -Koordination ist bei d-Übergangselementen bekannt:  $[\text{ZrCp}_2(\eta^2\text{-pz})(\text{thf})](\text{BPh}_4) \cdot 0.5 \text{ thf}$ .<sup>[3]</sup> In diesem Komplex ist allerdings nur ein Ligand dieser Art vorhanden. Die Herstellung homoleptischer Pyrazolatokomplexe und besonders die homoleptischer ( $\eta^2$ -Pyrazolato)titan(IV)-Komplexe ist die bedeutendste Entwicklung in der Koordinationschemie dieser Liganden seit der unerwarteten Entdeckung der endo-zweizähnigen- ( $\eta^2$ )-Koordination in  $[\text{UCp}_3(\eta^2\text{-pz})]$ .<sup>[4]</sup> Die Bindungsweise in  $[\text{Ti}(\eta^2\text{-R}_2\text{pz})_4]$  steht im Gegensatz zu der wie für  $[\{\text{TiCp}_2(\mu\text{-pz})\}_2]$  erwarteten verbrückenden zweizähnigen Koordination.<sup>[5]</sup> Die homoleptischen Komplexe **1** und **2** sind als molekulare Vorstufen für die chemische Dampfabscheidung (CVD, chemical vapor deposition) von beträchtlichem Interesse.<sup>[1,2]</sup>

In seinem umfassenden Übersichtsartikel über die Koordinationsarten von Pyrazolen und Pyrazolaten hat Trofimenko zwei denkbare Bindungsweisen von Pyrazolat-Ionen diskutiert: entweder verbrückend, also exo-zweizähnig (**I**) oder  $\eta^5$ -gebunden (das Pyrazolat fungiert dann als 1,2-Diazacyclopentadienid).<sup>[6]</sup>  $\pi$ -Bindungen wurden postuliert, aber als unbegründet abgelehnt,<sup>[6]</sup> und diese Koordinationsweise (**II**) muß noch nachgewiesen werden. Einzähnige Koordination



wie in **III**, wie sie formal in Pyrazolylboraten  $[\text{R}_n\text{B}(\text{pz})_{4-n}]^-$  vorliegt,<sup>[6,7]</sup> wurden kristallographisch erstmals bei Bis[3-phenyl-5-(2'-pyridyl)pyrazolato]nickel(II) nachgewiesen.<sup>[8]</sup> In diesem Fall ist das 2'-Pyridylstickstoffatom anstatt exo-zweizähnig einzähnig an das Metallzentrum gebunden. In neueren Arbeiten wurden viele Komplexe mit  $\eta^1$ -koordinierenden Pyrazolatliganden beschrieben. In diesen Fällen wurde die einzähnige Koordination meistens vom Metallzentrum vorgegeben: Entweder sind nur bestimmte Koordinationsstellen verfügbar wie in cis-Chlor( $\eta^1$ -3,5-diphenylpyrazolato)bis(triphenylphosphan)platin(II)<sup>[9]</sup> oder wird aus elektronischen Gründen wie in Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis( $\eta^1$ -pyrazolato)molybdän(IV)<sup>[10]</sup> und  $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{pz})_2]^-$  diese Koordinationsweise bevorzugt.<sup>[11]</sup>

$\eta^2$ -koordinierende Pyrazolatliganden (Komplextyp **IV**) konnten erstmals in  $[\text{UCp}_3(\eta^2\text{-pz})]$  nachgewiesen werden, was die Autoren überraschte, da sie bei ihrer Synthese die Verbindung  $[\{\text{UCp}_3(\mu\text{-pz})\}_2]$  erwarteten.<sup>[4]</sup> Diese Art der Bindung an ein f-Übergangselement wurde mit den stark ionischen, nichtgerichteten U-N-Bindungen sowie damit erklärt, daß die stärker negativ geladene Seite des Pyrazolatliganden gebunden ist. Weitere Uran-<sup>[12]</sup> und Lanthanoidverbindungen mit  $\eta^2$ -Koordination folgten, wobei diese Koordinationsweise anfangs immer auch mit  $\mu$ -gebundenen Pyrazolatliganden einherging.<sup>[13,14]</sup> Wichtige Folgeentwicklungen waren die ersten Tris( $\eta^2$ -pyrazolato)lanthanoidkomplexe  $[\text{Ln}(\text{R}_2\text{pz})_3(\text{L})_n]$  (L = thf, dme,  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ), die unter Verwendung der sterisch anspruchsvollen 3,5-Diphenyl- und 3,5-Di-tert-butylpyrazolatliganden hergestellt wurden.<sup>[15]</sup> Dies waren die ersten Komplexe mit  $\eta^2$ -gebundenen Pyrazolatliganden als einzigen anionischen Liganden. Bei der Synthese dieser Verbindungen wurden auch die im Gegensatz zu den herkömmlichen Metathesen und Deprotonierungen, stehenden Metall-zentrierten Redoxreaktionen unter Transmetallierung/Ligandenaustausch [Gl. (a), R = tBu, Ph, R' =  $\text{C}_6\text{F}_5$ ] als Synthesemethode eingeführt.<sup>[6,7]</sup>



Die Liganden waren allerdings nicht sperrig genug, um homoleptische  $\eta^2$ -Pyrazolatokomplexe mit den großen  $\text{Ln}^{3+}$ -

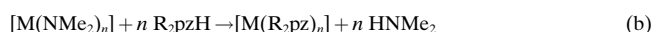
[\*] Prof. Dr. G. B. Deacon, Dr. J. E. Cosgriff  
Chemistry Department  
Monash University  
Clayton, Victoria 3168 (Australien)  
Telefax: Int. + 3/99054597  
E-mail: Glen.Deacon@sci.monash.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council unterstützt.

Ionen zu erhalten, sie erwiesen sich aber als sterisch anspruchsvoll genug, um mit den um ca. 15% kleineren Titan(IV)-Ionen derartige Komplexe zu bilden.<sup>[1]</sup>

Die Tatsache, daß vor der Synthese von  $[\text{ZrCp}_2(\eta^2\text{-pz})(\text{thf})](\text{BPh}_4)^{[3]}$  keine Komplexe mit d-Übergangselementen und  $\eta^2$ -gebundenen Pyrazolatliganden erhalten worden waren, wurde der Konkurrenz zwischen der gewöhnlichen zweizähligen Koordination und den richtungsabhängigen Eigenschaften der Stickstoffdonorzentren zugeschrieben.<sup>[4, 6, 15]</sup> Sogar der zuletzt genannte Komplex, der im Gegensatz zu den vielen  $\mu$ -Pyrazolat-Komplexen von d-Übergangselementen steht, kann als Ergebnis des Bedarfs nach elektronischer Sättigung (18 Elektronen) angesehen werden.

Die Synthesen von  $[\text{Ti}\eta^2\text{-R}_2\text{pz}]_4^{[1]}$  und  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-R}_2\text{pz})_3(\eta^1\text{-R}_2\text{pz})_2]^{[2]}$  durch protolytische Transaminierungen [Gl. (b)] haben  $\eta^2$ -gebundene Pyrazolatliganden in Komplexen von d-Übergangselementen etabliert. Weiterhin läßt sich ihr Vor-



handensein in Verbindungen wie **1** und **2** nicht mit einem Bedarf zur Sättigung der Koordinationssphäre des Metallzentrums in Beziehung bringen, da diese Komplexe 16-Elektronen-Systeme sind. Auch wird durch die Bildung von **2** deutlich, daß **1** sterisch nicht gesättigt ist (achtfach koordinierte Titan(IV)- und Tantal(V)-Ionen haben ähnliche Ionenradien<sup>[16]</sup>). Die Bildung des homoleptischen, koordinativ und sterisch ungesättigten Tetrakis( $\eta^2$ -pyrazolato)titan(IV)-Komplexes **1** ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) kann der Verwendung eines nichtkoordinierenden Solvens (Toluol) mit hohem Siedepunkt zugeschrieben werden. Damit wird die Koordination eines weiteren Liganden, zum Beispiel des niedrigsiedenden, bei der Reaktion entstehenden Dimethylamins [Gl. (b)], nicht favorisiert. Es besteht die Möglichkeit der Koordination von  $\text{R}_2\text{pzH}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  oder  $\text{Ph}$ ), dabei entstünde  $[\text{Ti}(\text{R}_2\text{pz})_4(\text{R}_2\text{pzH})]$ , wie bei der Synthese von  $[\{\text{La}(\text{tBu}_2\text{pz})_3(\text{tBu}_2\text{pzH})\}_2]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{R} = \text{tBu}, \text{R}' = \text{Ph}$ ) nach Gleichung (a) in niedrigsiedendem Petrolether.<sup>[17]</sup> Wegen des höheren Siedepunkts von Toluol tritt dies in der nach Gleichung (b) geführten Reaktion aber nicht ein.

Winter et al. haben ein auf ab-initio-Rechnungen basierendes Bindungsmodell für  $[\text{Ti}(\eta^2\text{-R}_2\text{pz})_4]$ -Komplexe postuliert,<sup>[1]</sup> bei dem die freien Elektronenpaare der Stickstoffzentren mit leeren d-Orbitalen des Titanzentrums wechselwirken. Bei den Berechnungen führte die  $\eta^1$ -Koordination nicht zu einem Minimum, und es wurde postuliert, daß die Gegenwart leerer d-Orbitale  $\eta^2$ -Bindungen stärker als  $\eta^1$ -Bindungen favorisiert.<sup>[1]</sup> Demzufolge ist die Bildung von  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_3(\eta^1\text{-Me}_2\text{pz})_2]$  überraschend. Die alternative Bildung von  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_5]$  ist unwahrscheinlich, da es sich formal um ein 20-Elektronen-System handelt, aber  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_4(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})]$  scheint plausibel. Die sterische Koordinationszahl (steric coordination number)<sup>[18]</sup> von  $\eta^2\text{-Me}_2\text{pz}$  ist 1.54,<sup>[14]</sup> während die von  $\eta^1\text{-Me}_2\text{pz}$  der des Endes einer verbrückenden  $\text{Me}_2\text{pz}$ -Gruppe (1.37) ähneln sollte. Die Summe der sterischen Koordinationszahlen der Liganden in  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_5]$  ist daher mit 7.7 für ein Ion der Größe<sup>[16]</sup> von Tantal(V)-Ionen

groß und verringert sich auf 7.4 in  $[\text{Ta}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_3(\eta^1\text{-Me}_2\text{pz})_2]$ , was eindeutig zum stabilsten sterisch/elektronischen Gleichgewicht führt (formal 16 Elektronen). Anhand der Rechnergebnisse wurde vorausgesagt, daß  $\eta^2$ -Bindungen bei Komplexen der frühen bis mittleren Übergangsmetalle auftreten werden.<sup>[1]</sup> Für Ionen mit gleicher Ladung sollten in dieser Reihe sterische Faktoren auch einen Wechsel von  $\eta^2$ - zu  $\eta^1$ -Koordination favorisieren. Es ist eine interessante Aufgabe, sowohl diese Voraussage zu überprüfen als auch herauszufinden, ob sterische oder elektronische Faktoren die Bindungsweise bestimmen.

Die größte Herausforderung ist jetzt die Herstellung von Verbindungen mit  $\eta^5$ -koordinierten Pyrazolatliganden (Typ **II**). Azacyclopentadienide können  $\pi$ -Bindungen eingehen, da  $\eta^5$ -Bindungen des 2,5-Di-*tert*-butylpyrrolylliganden von Hauptgruppenelementen sowie d- und f-Übergangselementen bekannt sind.<sup>[19]</sup> In diesem Fall aber ist die Bindung von Stickstoffzentren an Metallzentren blockiert. Weitere ingenöse Synthesemethoden werden nötig sein, um die  $\eta^5$ -Koordination auch mit Pyrazolatliganden zu erhalten.

**Stichwörter:** N-Liganden • Tantal • Titan • Übergangsmetalle

- [1] I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3387–3388.
- [2] I. A. Guzei, G. P. A. Yap, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1738–1739.
- [3] D. Röttger, G. Erker, M. Grehl, R. Fröhlich, *Organometallics* **1994**, *13*, 3897–3902.
- [4] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1553–1556.
- [5] B. F. Fieselman, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2074–2077.
- [6] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497–509.
- [7] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115–210.
- [8] J. Sieler, H. Hennig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *381*, 219–225.
- [9] J. P. Fackler, R. G. Raptis, H. H. Murray, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *193*, 173–183.
- [10] M. A. A. F. C. D. T. Carrondo, A. M. T. S. Domingos, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 53–63.
- [11] K. R. Breakell, D. J. Patmore, A. Storr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 749–754.
- [12] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2653–2660.
- [13] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1073–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033–1035.
- [14] G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. Nickel, S. N. Platts, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 613–621.
- [15] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 906–907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 874–875; *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1223–1235; J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, *ibid.* **1993**, *46*, 1881–1896; J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, H. Schumann, R. Weiman, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 953–958; J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, P. R. Lee, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1399–1403.
- [16] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [17] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, unveröffentlicht.
- [18] J. Marçalo, A. P. De Matos, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2431–2437.
- [19] Siehe beispielsweise Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2657–2659; H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Winterfeld, G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, C12–C14; N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 760–761; N. Kuhn, M. Köckerling, S. Stubenrauch, D. Bläser, R. Boese, *ibid.* **1991**, 1368–1370.