

## Kurzmittelungen / Short Communications

Ein Zirconiumamid-Komplex mit Si- $\beta$ -H – Zr-Wechselwirkungen

Wolfgang A. Herrmann\*, Norbert W. Huber und Joachim Behm

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München

Eingegangen am 24. Januar 1992

**Key Words:** Amido ligands / Zirconium complexes /  $\beta$ -Hydrogen effect**A Zirconium Amide Complex with Si- $\beta$ -H – Zr Interactions**

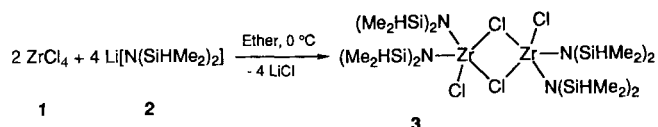
ZrCl<sub>4</sub> (**1**) reacts in diethyl ether with Li[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) to form the title compound of formula [ZrCl( $\mu$ -Cl){N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**). A single-crystal X-ray structure analysis in combination with IR data provides evidence for an unprecedented type of  $\beta$ -

hydrogen interactions between a silicon-attached hydrogen atom of the bis(dimethylsilyl)amide ligand and the zirconium atom (Zr – N – Si – H).

Im Gegensatz zu Bis(trimethylsilyl)amid-Metallkomplexen, deren Chemie gut untersucht ist<sup>[1]</sup>, sind Metallderivate von Bis(dimethylsilyl)amin selten<sup>[2]</sup>. Der Ligand –N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> läßt in ersten Arbeiten einige Vorteile erkennen, insbesondere geringere sterische Ansprüche bei großer Desoxygenierungs-Kraft<sup>[2]</sup>. Wir berichten jetzt am Beispiel eines Zirconium-Komplexes über eine Si- $\beta$ -H – Metall-Wechselwirkung.

**Synthese der Titelverbindung 3**

Die Darstellung des Chlorzirconium(IV)-amids **3** gelingt durch Umsetzung von ZrCl<sub>4</sub> (**1**) mit 2 Mol-Äquivalenten Li[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) in Diethylether bei 0 °C und anschließende Kristallisation der Pentan-löslichen Produktanteile bei –78 °C.



Verbindung **3** bildet farblose, luft- und wasserempfindliche Kristalle, die in den gängigen organischen Lösungsmitteln einschließlich *n*-Pentan löslich sind und sich im Ölpumpenvakuum bei 60 °C sublimieren lassen. Im Massenspektrum (EI) von **3** entsprechen die massenhöchsten Signale ( $m/z = 425$ ; <sup>90</sup>Zr) der einkernigen Spezies {ZrCl<sub>2</sub>[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>+</sup>. Signale für ein Dimer treten nicht auf. Das IR-Spektrum (Nujol-Verreibung) enthält eine Bande bei  $\tilde{\nu} = 1948 \text{ cm}^{-1}$ , die aufgrund der fehlenden Koinzidenzmöglichkeit mit anderen Banden einer *außergewöhnlich langwellig verschobenen*  $\nu(\text{Si}-\text{H})$ -Schwingung zuzuordnen ist. Der Normalbereich für Si – H-Valenzschwingungen wird zu  $\tilde{\nu} = 2280\text{--}2080 \text{ cm}^{-1}$  angegeben<sup>[3]</sup>. Wegen dieser Auffälligkeit wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

**Molekül- und Kristallstruktur**

Das Ergebnis ist zunächst eine zweikernige (dimere) Molekülstruktur (Abb. 1), die eine kristallographische Inversionssymmetrie besitzt.

Die beiden Zirconium-Zentren sind durch zwei Chlor-Atome verbrückt, wobei sowohl der Abstand der beiden Zirconium-Zentren

von 414.56(5) pm als auch der relativ kleine Cl1 – Zr – Cl1'-Winkel von 75.07(2)° gegen eine wesentliche wechselseitige Beeinflussung der beiden Schweratomzentren sprechen<sup>[4]</sup>. Die Koordinationssphäre um die Zirconium-Atome ist so stark verzerrt, daß sie keinem geometrischen Idealpolyeder zugeordnet werden kann. Der Abstand der verbrückenden Chlor-Atome von den Metallatomen ist mit 259.9(1) und 262.8(1) pm nicht ungewöhnlich<sup>[5]</sup>. Erwartungsgemäß verursacht der *trans*-Einfluß der terminalen Chlor – Zirconium-Bindung eine geringfügige Asymmetrie der Bindungsabstände der verbrückenden Chlor-Atome.

Die Zr – N-Bindungslängen gehören mit 201.0(3) bzw. 204.0(2) pm zu den *kurzesten* bisher bekannten in der Reihe der Zirconiumamide (201 – 222 pm)<sup>[6]</sup>.

Außergewöhnlich an der Molekülstruktur ist die erhebliche Verzerrung von jeweils einer der beiden Bis(dimethylsilyl)amid-Gruppen, daran erkenntlich, daß sich die beiden Zr – N1 – Si-Winkel um 26.8° voneinander unterscheiden [129.6(2)° bzw. 102.8(2)°]. Besonders der Zr – N1 – Si1-Winkel von 102.8(8)° ist erheblich kleiner als in allen bekannten vergleichbaren Verbindungen<sup>[7]</sup>, oder auch in der zweiten Bis(dimethylsilyl)amid-Gruppe, in der nur eine Winkeldifferenz von 9.7° vorliegt [126.9(2)° und 117.2(2)°]. Auffällig ist des weiteren die Parallelstellung der beiden Bindungen N1 – Si1 und Zr – Cl1. (Der Torsionswinkel Cl1 – Zr – N1 – Si1 beträgt 3.4°.) Diese vier Atome spannen eine Ebene auf, in die auch das an das Silicium-Atom Si1 gebundene Wasserstoff-Atom H1 fällt. Nahezu senkrecht hierzu steht die Ebene, die durch die Atome Zr, Cl1, Cl2 und Si1 definiert ist [Interplanarwinkel 88.3(2)°]. Das in der Strukturanalyse *gefundene und verfeinerte  $\beta$ -H-Atom* (H1) weist einen Abstand von 145(2) pm zum Silicium- und von 240(3) pm zum Zirconium-Atom auf.

Folge der beschriebenen Verzerrung der Bis(dimethylsilyl)amid-Gruppe ist ein sehr kurzer Abstand des Zirconium-Zentrums auch vom Silicium-Atom Si1. Er ist mit 294.3(1) pm nur wenig länger als die bekannten Zirconium – Silicium-Einfachbindungen von 265.4(1) – 281.5(1) pm<sup>[8]</sup>. Da die intermolekularen Abstände im Kristallgitter nur auf normale van-der-Waals-Kontakte schließen lassen, führen wir die festgestellte Molekülverzerrung auf elektronische Ursachen zurück. Die Strukturdaten deuten also auf eine Si- $\beta$ -H-„agostische“ Wechselwirkung mit dem Schwermetallzentrum hin<sup>[9]</sup>. Dies steht im Einklang mit der ungewöhnlich langwelligen Si – H-Valenzschwingungsfrequenz im IR-Spektrum ( $\tilde{\nu} = 1948 \text{ cm}^{-1}$ ).

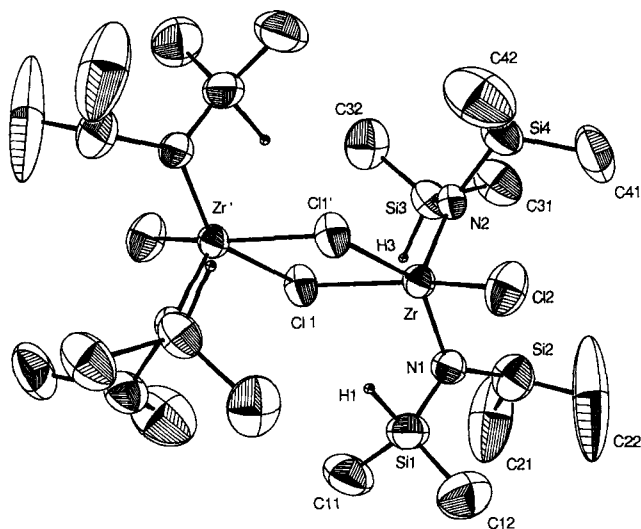


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des zweikernigen, Chlor-verbrückten Zirconium(IV)-amids **3**; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; nur die beiden gefundenen und verfeinerten Wasserstoff-Atome sind dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Zr–Cl2 239.2(1), Zr–N1 204.0(2), Zr–N2 201.0(3), Zr...Si1 294.3(1), Zr...H1 240(3), Si1–N1 171.6(2), Si1–H1 145(2); N1–Zr–N2 110.2(1), Zr–N1–Si1 102.8(2), Zr–N1–Si2 129.5(1), Si1–N1–Si2 125.5(1), Zr–N2–Si3 117.2(2), Zr–N2–Si4 126.9(2), Si3–N2–Si4 115.9(2)

Si-β-C-Wechselwirkungen sind bei Komplexen mit dem Liganden –N(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> beschrieben<sup>[10]</sup>. Die Vergleichbarkeit beider Wechselwirkungen wurde aufgrund von Berechnungen an verwandten Titan-Komplexen schon theoretisch postuliert<sup>[11]</sup>.

Ob die beobachtete β-Wechselwirkung zwischen Zr- und dem Silyl-ständigen H-Atom auch eine „Aktivierung“ gemäß  $M-NR(SiHMe_2) \rightarrow M-NR(\dot{S}iMe_2)$  bedeutet<sup>[8]</sup>, ist Gegenstand laufender Untersuchungen, ebenso Substitutionsreaktionen an den Zr–Cl-Bindungen.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn-Bad Godesberg, und der Hanns-Seidel-Stiftung (Stipendium an J.B.) danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk- und Hochvakuum-Techniken). HN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurde nach Lit.<sup>[12]</sup> dargestellt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, mit gereinigtem N<sub>2</sub> bzw. Ar (99.996%) gesättigt und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. – IR: Nicolet FT-5DX. – NMR: JEOL JMX-GX-400; δ-Werte. – MS: Finnigan MAT 90, Varian MAT 311 A. – Elementaranalysen wurden im institutseigenen Laboratorium durchgeführt.

1) *Bis*[(μ-chloro)chlorobis(dimethylsilylamido)zirconium] (**3**): Eine Lösung von 85.8 mmol Li[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**2**), hergestellt aus 55 ml Li(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (1.56 N) und 14.9 ml (11.4 g) HN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[12]</sup>, in 150 ml Diethylether wird bei 0°C mit 10.0 g (42.9 mmol) ZrCl<sub>4</sub> unter Rühren langsam versetzt. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens vollständig abgedampft (Hochvak., 5 h) und durch 50 ml n-Pentan ersetzt. Nach 3stdg. Rühren und anschließender Filtration wird das Filtrat auf 10 ml eingengt. Nach 36stdg. Kühlen auf –78°C und Filtration erhält man 4.65 g (25%) farblose Kristalle. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2159 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2136

(m), 2093 (m), 1948 (w), 1305 (vw), 1252 (ss), 1208 (sh), 1168 (w), 1153 (w), 1070 (w), 1020 (m), 972 (s), 929 (ss), 918 (sh), 904 (ss), 888 (ss), 864 (m), 847 (ss), 807 (s), 775 (s), 760 (sh), 735 (m), 685 (m), 655 (sh), 642 (m), 429 (w), 419 (w). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 20°C): δ = 0.30 [d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>], 5.06 [sept, <sup>3</sup>J(H,H) = 3 Hz, 4H, SiH]. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 20°C): δ = 1.30. – <sup>29</sup>Si-NMR (53.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, 20°C): δ = 9.51. – MS (EI; <sup>90</sup>Zr): m/z = 425 [M<sup>+</sup>].

C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Zr (426.79)

Ber. C 22.51 H 6.61 Cl 16.61 N 6.56

Gef. C 22.29 H 6.43 Cl 16.78 N 5.83

2) *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Zirconium-Komplexes 3*: Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **3** der Formel C<sub>16</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub> (851.5) wurde unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. ein durch Sublimation bei 70°C/1.5 Torr erhaltener Einkristall mit den ungefähren Maßen 0.2 × 0.2 × 0.3 mm verwendet. Verbindung **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  (Internat. Tables Nr. 2); a = 876.1(1), b = 1118.4(2), c = 1203.2(2) pm; α = 101.01(1), β = 92.15(1), γ = 111.12(1)°; V = 1072 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.32 g cm<sup>-3</sup>; F(000) = 438; Z = 1. Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt. Die Datensammlung erfolgte mit einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 71.073 pm; Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur im ω-Scan. Die Intensitätsdaten von 4040 Reflexen [h (0/10), k (–13/13), l (–14/14)] im Winkelbereich von Θ = 1.0 bis 25.0° (t<sub>max</sub>: 60 s; Scanwinkel: 1.1 + 0.3 · tan Θ). Eine empirische Absorptionskorrektur (μ = 9.63 cm<sup>-1</sup>) wurde durchgeführt. Ein innerhalb von 60.2 h Meßzeit eingetretener Intensitätsabfall von drei Kontrollreflexen um 20.5% wurde korrigiert. Die Patterson-Methode ergab die Lage des Zirconium-Atoms. Anschließend „Least-Squares“-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen erbrachten die Lagen aller weiteren Nichtwasserstoff-Atome, die mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert wurden. Zwei Wasserstoff-Atome an den Silicium-Atomen wurden gefunden und isotrop verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden in idealer Geometrie berechnet, in die Strukturfaktorberechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Zur Verfeinerung der 162 Parameter wurden alle 3401 unabhängigen Reflexe [I/σ(I) > 0.0] verwendet.

Tab. 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter B [Å<sup>2</sup>] von **3**; B ist definiert als (4/3) · [a<sup>2</sup> · B(1,1) + b<sup>2</sup> · B(2,2) + c<sup>2</sup> · B(3,3) + ab(cos γ) · B(1,2) + ac(cos β) · B(1,3) + bc(cos α) · B(2,3)]

Atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Zr	0.09313(5)	0.02781(4)	0.16789(3)	3.574(9)
Cl1	0.1835(1)	0.0558(1)	–0.03188(7)	4.55(3)
Cl2	–0.0837(2)	0.0215(1)	0.31515(8)	6.45(4)
Si1	0.2192(2)	0.3168(1)	0.2213(1)	5.48(4)
Si2	0.4324(2)	0.2174(2)	0.3584(1)	7.14(5)
Si3	0.3349(2)	–0.1313(1)	0.1261(1)	4.98(3)
Si4	0.0340(2)	–0.2658(1)	0.2283(1)	6.09(4)
N1	0.2800(4)	0.1957(3)	0.2516(2)	4.34(9)
N2	0.1493(4)	–0.1297(3)	0.1759(2)	3.58(8)
C11	0.3605(7)	0.4241(5)	0.1396(5)	7.9(2)
C12	0.1593(7)	0.4131(5)	0.3431(5)	9.4(2)
C21	0.6329(7)	0.3197(9)	0.3382(4)	14.8(3)
C22	0.3767(9)	0.239(1)	0.4942(5)	23.1(4)
C31	0.4578(6)	–0.1769(5)	0.2275(5)	7.5(1)
C32	0.2982(6)	–0.2421(5)	–0.0146(4)	7.6(2)
C41	0.0763(7)	–0.2385(5)	0.3845(3)	8.9(2)
C42	–0.1782(8)	–0.3260(7)	0.1857(6)	12.1(3)
H1	0.070(4)	0.230(3)	0.147(3)	2.4(8)
H3	0.424(4)	–0.006(3)	0.107(2)	1.5(8)

$R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| = 0.057$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2} = 0.035$ ; goodness of fit:  $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 2.528$ ;  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Die Restelektronendichte betrug  $+0.86 \text{ e}/\text{\AA}^3$  in 54 pm und  $-0.56 \text{ e}/\text{\AA}^3$  in 86 pm Abstand von Si4. Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Lit.<sup>[13]</sup> entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt<sup>[14]</sup>. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III<sup>[15]</sup> mit dem Programm ORTEP<sup>[16]</sup> mit einem Rechner des Typs MicroVAX 3100. Atomparameter sind Tab. 1 zu entnehmen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 309, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] [1a] M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, 1987, Bd. 1, Kap. 13.4. — [1b] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, New York, 1980.
- [2] W. A. Herrmann, N. W. Huber, P. Härter, M. Denk, F. Dyckhoff, *Chem. Ber.* 1992, 125, 117–118.
- [3] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*, Thieme, Stuttgart, New York, 1986, Bd. 1.
- [4] [4a] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, C. S. Day, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 1844–1849. — [4b] S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *Organometallics* 1987, 6, 897–899. — [4c] F. A. Cotton, M. P. Diebold, P. A. Kibala, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 799–804.
- [5] [5a] S. I. Troyanov, M. A. Simonov, *Koord. Khim.* 1986, 12, 1276. — [5b] J. Eicher, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 521, 37–43. — [5c] D. Fenske, E. Hartmann, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* 1988, 43, 1611–1615.

- [6] Auswertung des Cambridge Data File 1990 sowie neuerer Literatur: 22 Einträge.
- [7] [7a] C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 2010–2015. — [7b] D. C. Bradley, H. Chudzynska, J. D. J. Backer-Dirks, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *Polyhedron* 1990, 9, 1423–1427. — [7c] R. R. Planalp, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7774–7775. — [7d] R. P. Planalp, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* 1983, 2, 16–20.
- [8] L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1870–1872 und darin zitierte Literatur.
- [9] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* 1988, 36, 1–124.
- [10] [10a] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, 604, 127–140. — [10b] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 1584–1586. — [10c] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* 1989, 8, 2637–2646. — [10d] K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* 1986, 5, 1726–1733. — [10e] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* 1985, 4, 205–206. — [10f] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2271–2276. — [10g] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3725–3727.
- [11] N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 108–112.
- [12] W. A. Herrmann, F. Dyckhoff, *Chem.-Ztg.* 1991, 115, 257.
- [13] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, 1974, Bd. IV, Tab. 2.2.B.
- [14] D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, 1974, Bd. IV, Tab. 2.3.1.
- [15] R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck, P. Kiprof, *STRUX-III, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg, 1980 und Technische Universität München, 1987.
- [16] C. K. Johnson, *ORTEP, A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA), 1965.

[35/92]

CAS-Registry-Nummer

3: 140926-53-0