

**EIN FÜNFACH KOORDINierter IONISCHER ZIRKONIUM(IV)-  
 KOMPLEX MIT DER  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -BAUEINHEIT:  
 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2 \cdot \text{THF}$**

ULF THEWALT\* und WILTRAUD LASSER

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, D-7900 Ulm-Donau (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Juni 1984)

**Summary**

The ionic complex  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2 \cdot \text{THF}$ , which corresponds to the 18-electron rule, is formed in the reaction of  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$  with  $\text{H}_2\text{O}$  in tetrahydrofuran. It crystallizes in the hexagonal space group  $P6_3$  with  $Z = 6$  and unit cell dimensions at  $-100^\circ\text{C}$  of  $a$  21.945(5) and  $c$  8.711(3) Å. The geometry of the  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$  moiety (length of the vectors between Zr and the  $\text{C}_5$  ring centroids: 2.210 and 2.193 Å; angle between these vectors:  $129.0^\circ$ ; angle between the  $\text{C}_5$  ring normals:  $128.3^\circ$ ) agrees with that of neutral, four-coordinate  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$  compounds. The three  $\text{H}_2\text{O}$  ligands lie in the plane that bisects the angle between the  $\text{C}_5$  ring planes. The Zr–O distances are 2.239(7), 2.195(7), and 2.261(7) Å. The  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  anions and the THF molecule of crystallization are packed around the complex cation in such a way that their oxygen atoms point towards the  $\text{H}_2\text{O}$  ligands. The  $\text{CF}_3$  sides of the anion, on the other hand, are clustered together so as to produce hydrophobic domains in the crystal structure.

**Zusammenfassung**

Der ionisch gebaute, der 18-Elektronenregel entsprechende Komplex  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2 \cdot \text{THF}$  entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$  in Tetrahydrofuran. Kristalldaten: hexagonal, Raumgruppe  $P6_3$  mit  $Z = 6$ ,  $a$  21.945(5),  $c$  8.711(3) Å. Die Geometrie der  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ -Baueinheit unterscheidet sich nicht von derjenigen in neutralen  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$ -Verbindungen (Länge der Vektoren zwischen Zr und den Ringzentren: 2.210 und 2.193 Å; Winkel zwischen diesen Vektoren:  $129.0^\circ$ ; Winkel zwischen den Ringnormalen:  $128.3^\circ$ ). Die drei  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden liegen in der Ebene, die den Winkel zwischen den  $\text{C}_5$ -Ring-Ebenen halbiert. Zr–O-Abstände: 2.239(7), 2.195(7) und 2.261(7) Å. In der Kristallstruktur sind hydrophile und hydrophobe Bereiche ausgebildet: Einerseits ist die  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Gruppe von den O-Atomen des Kristall-THF und der  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anionen umgeben, andererseits sind jeweils mehrere  $\text{CF}_3$ -Gruppen eng aneinandergepackt.

## Einführung

Die überwiegende Mehrzahl der Zirkonium(IV)-Komplexe mit einer  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Baueinheit ist vom  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$ -Typ ( $\text{X}^-$  = anionischer Ligand) und besitzt einen tetraedrischen Bau [1]. In bestimmten Fällen kann jedoch zusätzlich ein Neutralligand am Metallzentrum gebunden sein. In den entsprechenden fünf-fach-koordinierten Komplexen weist das Zirkoniumatom eine 18-Elektronenkonfiguration auf. Als Beispiel sei der kürzlich untersuchte Komplex  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$  [2] genannt. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine weitere derartige Verbindung, und zwar den ionisch gebauten Triaquakomplex  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2 \cdot \text{THF}$ . Auf seine Existenz hatten wir bereits in einer vorausgehenden Arbeit hingewiesen [2].

## Experimentelles und Strukturbestimmung

### Darstellung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{THF}$

Eine Lösung von 1.15 g  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (4.5 mmol) in 10 ml abs. Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.73 g  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  (2.5 mmol) in 15 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach kurzem Rühren wurde unter Inertgasatmosphäre vom ausgefallenen  $\text{AgCl}$  abgesaugt. In das Filtrat wurden 135  $\mu\text{l}$  Wasser (7.5 mmol) eingespritzt. Dann wurde die Lösung vorsichtig mit 20 ml abs. Pentan überschichtet. Innerhalb eines Tages wuchsen an der Gefäßwand farblose, nadelförmig ausgebildete Kristalle der Titelverbindung. Das Lösungsmittelgemisch wurde dekantiert. Das Produkt war analysenrein. Ausbeute 0.62 g (43%). Im Hinblick darauf, dass für uns die Güte der Kristalle Vorrang vor einer hohen Ausbeute hatte, wurde nicht versucht, letztere zu erhöhen, was sicher leicht möglich ist. Gef.: C, 29.66; H, 3.69; S, 9.96; Zr, 14.35.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Zr}$  (645.70) ber.: C, 29.76; H, 3.75; S, 9.93; Zr, 14.13%.

IR-Daten (Nujol): 520s, 575m, 635s, 760w, 845m, 1025s, 1030s, 1080w, 1120w, 1180s, 1260s,b, 1670m,b, 3500s,b  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ -Daten (Aceton- $d_6$ ;  $\delta$  in ppm): 1.80 und 3.62 (m, THF), 6.52 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 6.70 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

### Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenmessungen erfolgten an einem Kristallfragment ( $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ ), das in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen war, mit graphit-monochromatisierter  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda 0.71069 \text{ \AA}$ ) auf einem Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer. Kristalldaten: hexagonal,  $P6_3$ , Gitterkonstanten bei  $-100^\circ\text{C}$ :  $a$  21.945(5),  $c$  8.711(3)  $\text{\AA}$ , und bei Raumtemperatur:  $a$  22.241(9),  $c$  8.800(3)  $\text{\AA}$ ; gemessene und für  $Z = 6$  berechnete Dichte (beide bei Raumtemperatur): 1.70 bzw. 1.706  $\text{g cm}^{-3}$ . Intensitätsdaten bei  $-100^\circ\text{C}$  gemessen;  $\theta/2\theta$ -Betrieb;  $2\theta(\text{max}) = 50^\circ$ ; 2282 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht ( $\mu 6.30 \text{ cm}^{-1}$ ); die 2166 Reflexe mit  $F_0 \geq \sigma(F_0)$  für die weiteren Rechnungen benutzt. Struktur mit Hilfe des MULTAN-Programmes [3] gelöst. Mehrzahl der H-Atome in  $\Delta F$ -Synthesen lokalisierbar (die Wasser-H-Atome allerdings nicht), aber bei den Rechnungen nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu  $R = 0.054$  und  $R_w(F) = 0.056$ ;  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0014F^2$ . Atomparameter siehe Tab. 1 [4]. Maximale Restelektronendichte in einer abschlies-

senden  $\Delta F$ -Synthese:  $0.6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Benutzte Formfaktorwerte für Neutralatome aus [5,6]. Benutztes Programmsystem: SHELX-System [7].

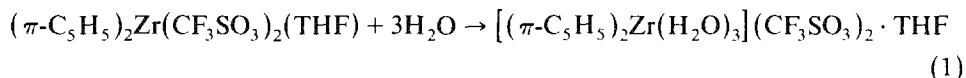
## Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung von  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{THF}$  verläuft in 2 Schritten: Zunächst entsteht aus  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  in Tetrahydrofuran der isolierbare Neutralkomplex  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$  [2]. Dieser reagiert dann

TABELLE 1  
ATOMPARAMETER

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
<i>Kation</i>				
Zr	-0.00212(4)	0.67528(3)	0.13500(0)	0.020(1)
O(1)	-0.0024(3)	0.5782(3)	0.0469(8)	0.029(6)
O(2)	-0.0326(4)	0.6616(3)	-0.1080(8)	0.029(6)
O(3)	-0.0207(3)	0.7638(3)	0.0742(8)	0.025(5)
C(11)	0.0987(5)	0.7528(6)	0.3083(14)	0.044(11)
C(12)	0.1069(5)	0.6942(5)	0.2661(13)	0.033(9)
C(13)	0.1224(4)	0.7001(5)	0.1090(13)	0.034(9)
C(14)	0.1221(5)	0.7597(6)	0.0504(16)	0.051(12)
C(15)	0.1088(5)	0.7918(5)	0.1798(19)	0.054(14)
C(16)	-0.1205(5)	0.5717(5)	0.2054(12)	0.033(8)
C(17)	-0.0699(5)	0.5792(5)	0.3221(12)	0.035(9)
C(18)	-0.0486(5)	0.6400(5)	0.4018(12)	0.034(9)
C(19)	-0.0825(5)	0.6757(4)	0.3388(10)	0.026(8)
C(20)	-0.1261(5)	0.6334(5)	0.2153(12)	0.033(8)
<i>Anionen</i>				
S(1)	-0.1711(1)	0.7898(1)	0.1938(3)	0.023(2)
O(11)	-0.2429(3)	0.7721(3)	0.1694(8)	0.033(6)
O(12)	-0.1435(3)	0.7636(3)	0.0776(8)	0.033(6)
O(13)	-0.1558(3)	0.7784(3)	0.3491(8)	0.031(6)
F(11)	-0.1325(4)	0.9032(4)	0.0358(10)	0.063(8)
F(12)	-0.0537(3)	0.9085(3)	0.1869(9)	0.054(6)
F(13)	-0.1416(4)	0.9140(3)	0.2780(11)	0.065(8)
C(1)	-0.1218(5)	0.8851(4)	0.1735(12)	0.031(9)
S(2)	0.1040(1)	0.6124(1)	0.6780(3)	0.026(2)
O(21)	0.0897(4)	0.6679(3)	0.6505(9)	0.041(6)
O(22)	0.0824(3)	0.5792(3)	0.8276(8)	0.031(6)
O(23)	0.0874(4)	0.5629(4)	0.5559(8)	0.043(7)
F(21)	0.2274(4)	0.6900(4)	0.5569(9)	0.068(8)
F(22)	0.2244(3)	0.7018(3)	0.7996(9)	0.058(7)
F(23)	0.2208(3)	0.6099(4)	0.7119(10)	0.068(8)
C(2)	0.2004(5)	0.6563(5)	0.6867(14)	0.043(9)
<i>Kristall-Tetrahydrofuran</i>				
O(4)	-0.1141(4)	0.5376(4)	0.7786(11)	0.054(8)
C(41)	-0.1050(5)	0.4853(5)	0.6992(13)	0.036(9)
C(42)	-0.1788(6)	0.4308(6)	0.6539(25)	0.079(17)
C(43)	-0.2181(7)	0.4689(9)	0.6435(23)	0.091(19)
C(44)	-0.1812(6)	0.5285(7)	0.7524(25)	0.095(23)

mit Wasser gemäss Gl. 1 unter Verdrängung von  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und THF von der inneren in die äussere Koordinationssphäre des Zr-Atoms.



Das in der kristallinen Verbindung enthaltene Tetrahydrofuran ist nicht ans Zr-Zentrum gebunden, sondern liegt als "Kristall-Tetrahydrofuran" vor.

Die einzelnen Ionen und das Kristall-THF-Molekül sind in Fig. 1 dargestellt. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2 aufgeführt. Das Kation in unserer Verbindung ist eine der seltenen Spezies aus der zirkonium-organischen Chemie, in denen das Zentralatom eine 18-Elektronenkonfiguration aufweist. Die beiden Cyclopentadienylringe sind in guter Näherung symmetrisch am Zr-Atom gebunden. Dementsprechend unterscheidet sich der Winkel Ringzentrum–Zr–Ringzentrum ( $129.0^\circ$ ) nur wenig von dem Winkel, den die Ringnormalen bilden ( $128.3^\circ$ ).

Das  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -Kation weist (nicht-kristallographische)  $mm2$ -Symmetrie auf (vergl. Fig. 1). Es ist bemerkenswert, dass es mit den  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$ -Verbindungen bezüglich der Geometrie der  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ -Baugruppe übereinstimmt (Abstände Zr–Z(1), Zr–Z(2), Winkel Z(1)–Zr–Z(2) (Z(1), Z(2) Ringzentren im Kation): 2.19 und 2.21 Å,  $129.0^\circ$ ; zum Vergleich in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{NCO})_2$ : 2.19 und 2.20 Å,  $130.9^\circ$  [8]). Das mittlere O-Atom (O(2)) liegt innerhalb der Fehlergrenzen in der Ebene, die durch das Zr-Atom und die beiden äusseren O-Atome aufgespannt wird. Es liegt signifikant näher am Zr-Atom als die beiden anderen O-Atome

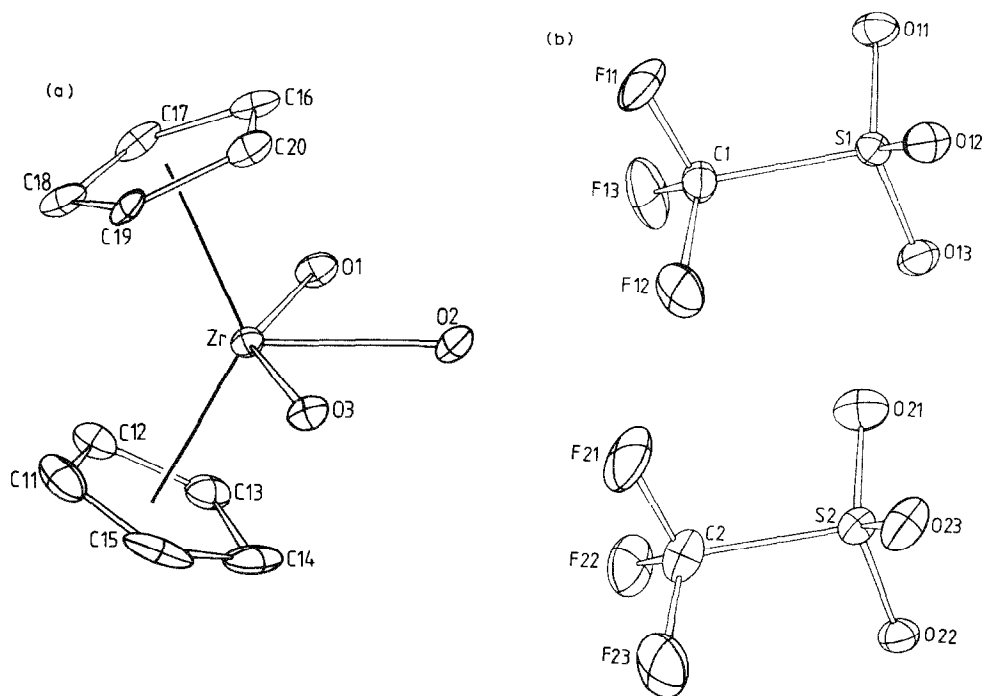


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Kations und der Anionen von  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{THF}$ .

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{THF}$ 

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Zr–O(1)	2.261(7)	O(1)–Zr–O(2)	71.8(3)
Zr–O(2)	2.195(7)	O(2)–Zr–O(3)	73.4(3)
Zr–O(3)	2.239(7)	O(1)–Zr–O(3)	145.2(2)
Zr–C(11)	2.511(10)	C(11)–C(12)–C(13)	107.5(10)
Zr–C(12)	2.492(11)	C(12)–C(13)–C(14)	109.1(11)
Zr–C(13)	2.515(10)	C(13)–C(14)–C(15)	105.6(11)
Zr–C(14)	2.521(9)	C(14)–C(15)–C(11)	110.3(11)
Zr–C(15)	2.528(7)	C(15)–C(11)–C(12)	107.5(11)
Zr–C(16)	2.528(7)	C(16)–C(17)–C(18)	109.5(11)
Zr–C(17)	2.486(9)	C(17)–C(18)–C(19)	108.9(9)
Zr–C(18)	2.501(10)	C(18)–C(19)–C(20)	107.2(9)
Zr–C(19)	2.506(10)	C(19)–C(20)–C(16)	108.4(10)
Zr–C(20)	2.497(10)	C(20)–C(16)–C(17)	106.0(8)
C(11)–C(12)	1.433(19)	O(11)–S(1)–O(12)	114.4(4)
C(12)–C(13)	1.401(16)	O(11)–S(1)–O(13)	114.2(4)
C(13)–C(14)	1.407(18)	O(12)–S(1)–O(13)	114.1(5)
C(14)–C(15)	1.434(21)	O(21)–S(2)–O(22)	115.1(5)
C(15)–C(11)	1.358(19)	O(21)–S(2)–O(23)	116.3(5)
C(16)–C(17)	1.454(16)	O(22)–S(2)–O(23)	112.9(4)
C(17)–C(18)	1.364(15)		
C(18)–C(19)	1.431(18)	F(11)–C(1)–F(12)	107.5(8)
C(19)–C(20)	1.431(12)	F(11)–C(1)–F(13)	109.6(10)
C(20)–C(16)	1.422(17)	F(12)–C(1)–F(13)	109.7(8)
		F(21)–C(2)–F(22)	108.6(8)
S(1)–O(11)	1.438(7)	F(21)–C(2)–F(23)	110.2(11)
S(1)–O(12)	1.438(8)	F(22)–C(2)–F(23)	107.6(10)
S(1)–O(13)	1.445(7)		
S(1)–C(1)	1.820(9)	C(41)–C(42)–C(43)	105.6(11)
S(2)–O(21)	1.421(9)	C(42)–C(43)–C(44)	104.1(14)
S(2)–O(22)	1.453(7)	C(43)–C(44)–O(4)	107.5(15)
S(2)–O(23)	1.433(8)	C(44)–O(4)–C(41)	111.3(10)
S(2)–C(2)	1.836(10)	O(4)–C(41)–C(42)	103.7(10)
C(1)–F(11)	1.322(14)	Z(1)–Zr–Z(2)	129.0
C(1)–F(12)	1.322(11)		
C(1)–F(13)	1.303(15)		
C(2)–F(21)	1.319(14)		
C(2)–F(22)	1.310(13)		
C(2)–F(23)	1.320(16)		
O(4)–C(41)	1.437(15)		
O(4)–C(44)	1.404(18)		
C(41)–C(42)	1.508(14)		
C(42)–C(43)	1.473(27)		
C(43)–C(44)	1.485(24)		
Zr–Z(1)	2.210		
Zr–Z(2)	1.193		

(2.195(7) gegenüber 2.239(7) und 2.261(7) Å). Die Ebene der drei O(Wasser)-Atome schliesst mit den beiden C<sub>5</sub>-Ringebenen nahezu gleiche Winkel ein (26.5° mit dem C(11) enthaltenden und 25.2° mit dem C(16) enthaltenden Ring). Verglichen mit

dem X–Zr–X-Winkel von ca.  $97^\circ$  in den vierfach-kordinierten Verbindungen des Typs  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$  ist der O(1)–Zr–O(3)-Winkel in der vorliegenden Verbindung stark aufgeweitet ( $145.2(2)^\circ$ ).

Die Bindungsverhältnisse im  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Fragment lassen sich mittels der Vorstellungen von Lauher und Hoffmann [9] deuten. Danach besitzt das keilförmige  $\text{Cp}_2\text{M}^{2+}$ -Fragment drei energetisch tiefliegende leere Orbitale mit geeigneter Symmetrie und Orientierung—zwei mit  $a_1$  und eins mit  $b_2$ -Symmetrie—, die zur Ausbildung von Bindungen zur Verfügung stehen. Modellrechnungen [9] für das  $[\text{Cp}_2\text{TiH}_3]^-$ -Ion ergaben für den H–Ti–H-Winkel, an dem die beiden äusseren H-Atome beteiligt sind, einen Wert von  $129^\circ$ . Dass der entsprechende O–Zr–O-Winkel in unserem Kation mit  $145.2^\circ$  deutlich grösser ist, dürfte mit dem vergleichsweise grossen Volumen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden zusammenhängen. Die Zr–O(Wasser)-Abstände fallen in den für solche Abstände typischen Bereich (beispielsweise  $2.190(10)$  Å in  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$  [10];  $2.27(2)$  Å in  $\text{Zr}(\text{EDTA}^{4-})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [11];  $2.19$  und  $2.22$  Å in  $\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4$  [12];  $2.210$  bis  $2.338$  Å in  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [13]).

Die Geometrie der beiden Trifluormethansulfonatanionen entspricht den Erwartungen. Die Mittelwerte der S–O-, C–F- und S–C-Bindungsabstände sind  $1.438$ ,  $1.316$  bzw.  $1.828$  Å. Diese Werte stimmen ausgezeichnet mit den entsprechenden Werten für  $[\text{H}_3\text{O}]^+$   $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  [14] überein. Auch die Geometrie des Kristall-Tetrahydrofurans entspricht den Erwartungen.

Ein Ausschnitt der Kristallstruktur ist in Fig. 2 dargestellt. Zwischen dem Komplexkation einerseits und den umgebenden Anionen sowie dem Tetrahydrofuranmolekül andererseits treten eine Reihe enger Kontakte auf, die als H-Brücken-

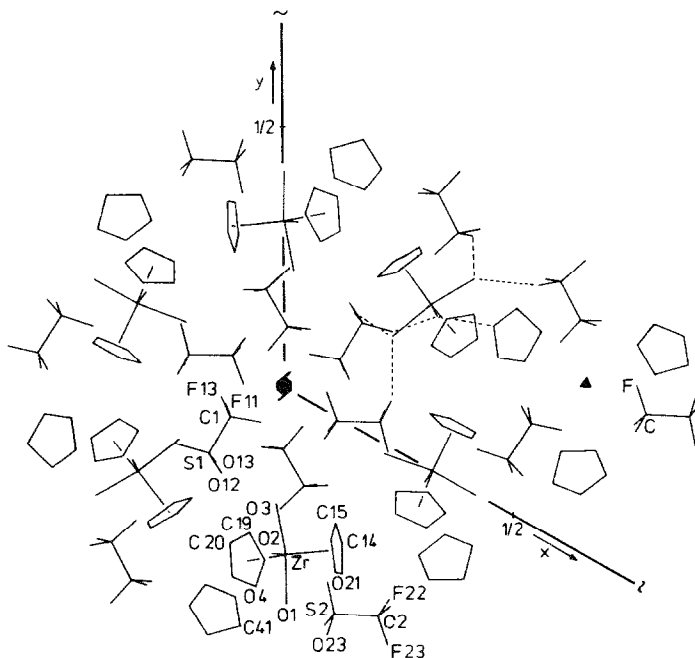


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur entlang der z-Achse. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die von einem einzigen Kation ausgehenden H-Brücken eingezeichnet.

TABELLE 3

ALS H-BRÜCKEN GEDEUTETE ENGE KONTAKTE ZWISCHEN DEM KATION UND SEINEN NACHBARN

Donoratom	Akzeptoratom	Symmetrieoperation	Abstand (Å)
O(1)	O(22)	$x, y, -1 + z$	2.66
	O(23)	$-x, 1 - y, -1/2 + z$	2.70
O(2)	O(11)	$1 + x - y, 1 + x, -1/2 + z$	2.74
	O(4)	$x, y, -1 + z$	2.59
O(3)	O(13)	$1 + x - y, 1 + x, -1/2 + z$	2.69

bindungen zu interpretieren sind (s. Tab. 3). Die um ein Kation versammelten  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anionen sind dabei alle so ausgerichtet, dass ihre hydrophilen  $\text{SO}_3^-$ -Enden zum Kation hinweisen. Die hydrophoben  $\text{CF}_3$ -Enden der Anionen sind einander zugekehrt, so dass, vergl. Fig. 2, um die  $6_3$ - und die 3-Achsen hydrophobe Bereiche entstehen. Das THF-Molekül ist so zwischen die Ionen eingelagert, dass sein O-Atom (O(4)) zum benachbarten Kation hinweist.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

### Literatur

- 1 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York, London, 1974.
- 2 U. Thewalt und W. Lasser, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1501.
- 3 MULTAN-Programm; J.P. Declercq, G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 29 (1973) 231.
- 4 Listen der Temperaturfaktoren und  $F_0/F_c$ -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50999 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 6 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 7 SHELX-Programmsystem, G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- 8 S.J. Anderson, D.S. Brown und K.J. Finney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 152.
- 9 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 10 M. Hanson, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 2614.
- 11 A.I. Pozhidaev, M.A. Porai-Koshits und T.N. Polynova, *Zh. Strukt. Khim.*, 15 (1974) 644/50. *J. Struct. Chem. [USSR]*, 15 (1974) 548.
- 12 D.B. McWhan und G. Lundgren, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 284.
- 13 T.C.W. Mak, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3491.
- 14 J.B. Spencer und J.-O. Lundgren, *Acta Cryst. B*, 29 (1973) 1923.