

DARSTELLUNG UND STRUKTUR ZWEIER SALZE MIT DEM BIS(μ -HYDROXO)-BIS(TRIAQUA- π -CYCLOPENTADIENYL)-ZIRKONIUM(IV)-KATION

WILTRAUD LASSER und ULF THEWALT*

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

(Eingegangen den 13. März 1986)

Summary

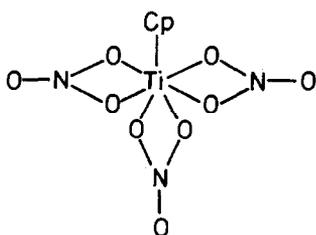
Salts of the novel dinuclear dihydroxy-bridged cation $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ (**D**) have been obtained in the reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ with AgX salts ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ and ClO_4^-), followed by subsequent treatment of the reaction solutions with H_2O . The Zr atoms have an 18-electron configuration in **D**. X-ray structure determinations of $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 4 \text{ THF}$ (**D1**) and $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 8 \text{ THF}$ (**D2**) show that the Zr atoms have a distorted octahedral coordination geometry with the C_5H_5 group being *trans* to OH. Crystal data for **D1**: triclinic, space group $P\bar{1}$, a 9.149(3), b 11.247(2), c 13.867(3) Å, α 90.66(2), β 110.80(2), γ 99.92(2)°. Crystal data for **D2**: monoclinic, space group $P2_1/c$, a 13.820(4), b 17.132(10), c 14.641(4) Å, β 116.82(4)°.

Zusammenfassung

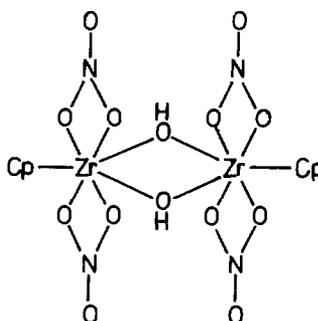
Bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ mit Silbersalzen AgX ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, ClO_4^-) und dem anschließenden Behandeln der primär gebildeten Produkte mit Wasser entstehen Salze, die das neuartige zweikernige, zweifach-OH-verbrückte $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ -Kation (**D**) enthalten. Die Zr-Atome in **D** besitzen eine 18-Elektronenkonfiguration. Röntgenstrukturuntersuchungen an den beiden Komplexen $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 4 \text{ THF}$ (**D1**) und $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 8 \text{ THF}$ (**D2**) ergeben, dass die Zr-Atome eine verzerrt-oktaedrische Koordination besitzen, wobei je ein Cp- und ein $\mu\text{-OH}$ -Ligand *trans* zueinander angeordnet sind. Kristalldaten für **D1**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 9.149(3), b 11.247(2), c 13.867(3) Å, α 90.66(2), β 110.80(2), γ 99.92(2)°; **D2**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a 13.820(4), b 17.132(10), c 14.641(4) Å, β 116.82(4)°.

Einführung

Titan- und Zirkoniumverbindungen mit der CpM^{IV} -Baugruppe ($Cp = \pi-C_5H_5$) sind in grosser Zahl bekannt [1–3]. Die weitaus meisten dieser Verbindungen sind vom $CpMX_3$ -Typ ($X^- =$ uninegativer einzähniger Ligand) und weisen eine Elektronenkonfiguration < 18 für das Zentralatom auf. Eine 18-Elektronenkonfiguration kann allerdings erreicht werden, wenn X^- ein potentieller Chelatligand ist. Als Beispiele entsprechender Verbindungen mit Nitratliganden sind die kürzlich dargestellten Komplexe **A** [4,5] und **B** [6] zu nennen.

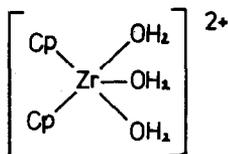


A

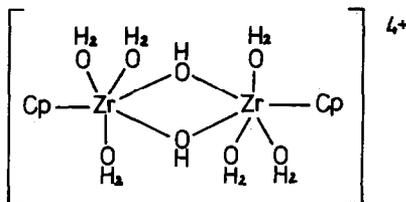


B

Bei der Realisierung der 18-Elektronenkonfiguration eines Zr^{IV} -Zentrums können auch Neutralliganden, beispielsweise Wasser (als 2-Elektronendonator) beteiligt sein. **C** ist ein entsprechendes, die Cp_2Zr^{IV} -Baugruppe enthaltendes Komplexkation [7].



C



D

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über zwei Salze, die beide das neuartige Zweikernkation **D** enthalten. Die Zr-Zentren in **D** weisen ebenfalls eine 18-Elektronenkonfiguration auf.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Darstellung von $[Cp_2Zr_2(\mu-OH)_2(H_2O)_6](CF_3SO_3)_4 \cdot 4THF$ (**D1**)

Die Umsetzungen erfolgten unter einer Ar-Atmosphäre. Eine Lösung von 0.73 g Cp_2ZrCl_2 (2.5 mmol) in 15 ml Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.15 g $AgCF_3SO_3$ (4.5 mmol) in 15 ml abs. Tetrahydrofuran versetzt. Nach kurzem Rühren wurde vom ausgefallenen $AgCl$ abfiltriert. In das

Filtrat wurden 270 μl H_2O (15 mmol) eingespritzt. Nachdem die Lösung im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt worden war, wuchsen bei Raumtemperatur während mehrtägigen Stehens farblose Kristalle von **D1** an der Gefäßwand. Ausbeute 0.50 g (30%). Eine Elementaranalyse wurde nicht durchgeführt, weil die Kristalle, die nur unter einer gesättigten THF-Atmosphäre stabil sind, bereits bei der Analysenvorbereitung wechselnde Mengen an THF abgeben. $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{F}_{12}\text{O}_{24}\text{S}_4\text{Zr}_2$ (1339.4). IR-Daten (Nujol; cm^{-1}): 515m, 580w, 630m, 840m, 1025s, 1070w, 1175s, 1225s, 1250s, 1290s, 1650m, 2800–3600mb. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Aceton- d_6 ; δ in ppm): 1.75(m), 3.60(m), 6.65(d), 6.85(s).

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $[\text{Cp}_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 4\text{THF}$ (**D1**)

Atom	x	y	z	U(eq)
<i>Komplexkation</i>				
Zr	0.43299(4)	1.12489(3)	0.03305(2)	0.034(1)
O(1)	0.3775(3)	0.9326(2)	-0.0098(2)	0.036(2)
O(2)	0.4740(3)	1.0508(2)	0.1817(2)	0.045(2)
O(3)	0.1841(3)	1.0857(2)	0.0317(2)	0.050(2)
O(4)	0.2967(3)	1.1186(2)	-0.1312(2)	0.047(2)
C(1)	0.3851(6)	1.3375(4)	0.0295(5)	0.083(6)
C(2)	0.5108(6)	1.3385(3)	-0.0078(4)	0.064(4)
C(3)	0.6398(5)	1.3180(3)	0.0729(4)	0.055(4)
C(4)	0.5993(6)	1.3018(4)	0.1585(4)	0.064(4)
C(5)	0.4423(7)	1.3136(4)	0.1334(5)	0.080(6)
<i>Trifluoromethansulfonat-Anionen</i>				
S(1)	0.1461(1)	0.7846(1)	0.1306(1)	0.049(1)
O(11)	0.3064(3)	0.8336(3)	0.1960(2)	0.059(3)
O(12)	0.0238(4)	0.8208(3)	0.1568(4)	0.086(4)
O(13)	0.1194(4)	0.7879(3)	0.0213(2)	0.074(3)
C(11)	0.1274(5)	0.6240(4)	0.1517(3)	0.051(4)
F(11)	0.2260(4)	0.5742(3)	0.1210(3)	0.088(4)
F(12)	0.1566(4)	0.6060(3)	0.2492(2)	0.082(3)
F(13)	-0.0197(3)	0.5649(2)	0.0971(2)	0.077(3)
S(2)	1.0697(1)	0.1358(1)	0.2740(1)	0.047(1)
O(21)	1.1239(5)	0.1084(4)	0.3790(3)	0.080(4)
O(22)	0.9026(4)	0.0949(3)	0.2156(3)	0.066(3)
O(23)	1.1732(4)	0.1187(3)	0.2197(3)	0.075(4)
C(21)	1.0895(5)	0.3012(4)	0.2829(4)	0.064(4)
F(21)	1.0005(5)	0.3363(3)	0.3287(3)	0.116(5)
F(22)	1.2374(3)	0.3542(3)	0.3328(3)	0.089(3)
F(23)	1.0467(5)	0.3397(3)	0.1885(3)	0.112(4)
<i>Kristall-Tetrahydrofuran</i>				
O(31)	0.7214(6)	0.7181(3)	0.2649(3)	0.089(4)
C(31)	0.6524(11)	0.7301(9)	0.3428(6)	0.129(11)
C(32)	0.6472(12)	0.6145(11)	0.3859(7)	0.150(14)
C(33)	0.7700(12)	0.5658(7)	0.3739(6)	0.120(10)
C(34)	0.8029(8)	0.6190(6)	0.2855(5)	0.092(7)
O(41)	0.6184(5)	0.1440(4)	0.3693(3)	0.091(4)
C(41)	0.5495(9)	0.2031(9)	0.4287(6)	0.124(10)
C(42)	0.6654(15)	0.2048(16)	0.5326(6)	0.238(26)
C(43)	0.7997(11)	0.1714(9)	0.5327(6)	0.146(11)
C(44)	0.7551(9)	0.1062(9)	0.4368(5)	0.117(10)

Darstellung von [Cp₂Zr₂(μ-OH)₂(H₂O)₆](ClO₄)₄ · 8THF (D2)

Durchführung der Umsetzungen wie bei D1. Mengen: 0.73 g (2.5 mmol) Cp₂ZrCl₂ in 30 ml abs. THF, 1.04 g (5 mmol) AgClO₄ in 50 ml THF, 180 μl (10.0 mmol) H₂O. Kristallisation der farblosen Kristalle während mehrtägigen Stehens der

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON [Cp₂Zr₂(μ-OH)₂(H₂O)₆](ClO₄)₄ · 8THF (D2)

Atom	x	y	z	U(eq)
<i>Komplexbkation</i>				
Zr	1.02170(8)	0.07757(9)	0.58504(7)	0.062(2)
O(1)	0.9944(5)	0.0445(4)	0.4327(5)	0.053(8)
O(2)	0.8491(5)	0.0975(5)	0.4986(5)	0.056(8)
O(3)	1.0257(5)	0.1924(5)	0.5206(5)	0.058(9)
O(4)	1.1867(5)	0.0774(5)	0.6007(5)	0.065(9)
C(1)	0.9566(11)	0.0788(13)	0.7200(9)	0.089(21)
C(2)	0.9906(13)	0.1536(11)	0.7159(9)	0.083(20)
C(3)	1.1117(16)	0.1493(13)	0.7533(10)	0.115(26)
C(4)	1.1333(10)	0.0663(12)	0.7738(9)	0.083(19)
C(5)	1.0402(14)	0.0260(11)	0.7540(9)	0.101(22)
<i>Perchlorat-Anionen</i>				
Cl(1)	0.7220(2)	0.1394(2)	0.2255(2)	0.058(3)
O(11)	0.6554(7)	0.2048(6)	0.2167(7)	0.091(12)
O(12)	0.6859(8)	0.1015(5)	0.1299(6)	0.084(11)
O(13)	0.7198(7)	0.0822(6)	0.2980(6)	0.090(11)
O(14)	0.8334(6)	0.1630(5)	0.2615(6)	0.075(10)
Cl(2)	0.2039(2)	0.1201(3)	0.3568(2)	0.076(4)
O(21)	0.2642(7)	0.1894(6)	0.3675(7)	0.097(13)
O(22)	0.2090(8)	0.0725(6)	0.2817(7)	0.101(13)
O(23)	0.2496(6)	0.0781(6)	0.4527(6)	0.096(12)
O(24)	0.0933(6)	0.1396(6)	0.3295(6)	0.099(13)
<i>Kristall-Tetrahydrofuran</i>				
O(31)	0.8775(6)	0.2035(5)	0.9794(6)	0.066(9)
C(31)	0.9069(10)	0.1479(9)	1.0620(9)	0.072(16)
C(32)	0.8678(12)	0.0685(9)	1.0115(9)	0.078(17)
C(33)	0.8655(10)	0.0781(9)	0.9067(9)	0.076(16)
C(34)	0.8330(11)	0.1646(9)	0.8815(9)	0.082(17)
O(41)	0.3813(6)	0.4056(7)	0.2517(6)	0.099(13)
C(41)	0.4302(9)	0.4178(8)	0.3601(9)	0.067(14)
C(42)	0.5386(12)	0.4546(15)	0.3826(11)	0.157(32)
C(43)	0.5459(14)	0.4529(15)	0.2866(13)	0.172(36)
C(44)	0.4564(12)	0.4277(17)	0.2124(12)	0.189(41)
O(51)	0.7114(6)	0.1583(6)	0.5490(6)	0.079(11)
C(51)	0.6415(10)	0.1076(10)	0.5740(11)	0.098(20)
C(52)	0.5323(11)	0.1194(11)	0.4874(13)	0.115(23)
C(53)	0.5350(10)	0.1940(10)	0.4440(13)	0.117(22)
C(54)	0.6477(9)	0.2201(8)	0.4776(9)	0.066(14)
O(61)	0.1927(6)	0.2829(7)	0.5810(7)	0.101(14)
C(61)	0.3068(11)	0.2684(12)	0.6495(13)	0.138(26)
C(62)	0.3655(14)	0.3272(16)	0.6248(19)	0.200(40)
C(63)	0.2950(12)	0.3658(12)	0.5289(14)	0.136(26)
C(64)	0.1773(11)	0.3466(12)	0.5178(14)	0.126(25)

Lösung bei 4°C. Ausbeute 1.23 g (69%). Aus dem bei **D1** genannten Grund war auch hier die Durchführung einer Elementaranalyse nicht möglich. $C_{42}H_{88}Cl_4O_{32}Zr_2$ (1429.4). IR-Daten (Nujol; cm^{-1}): 460m, 530m, 620m, 830m, 865m, 920m, 1030s, 1070s, 1100s, 1150s, 1250w, 1295w, 1650m, 2500–3600mb. 1H -NMR-Daten (Aceton- d_6 ; δ in ppm): 1.81(m), 3.66(m), 6.49, 6.78(s).

Röntgenstrukturanalyse von **D1**

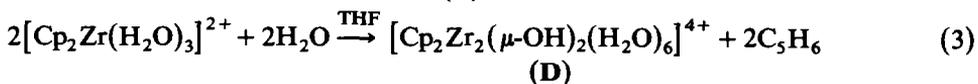
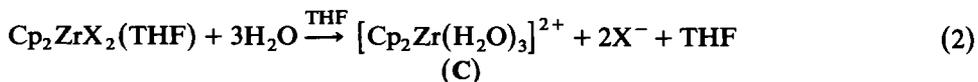
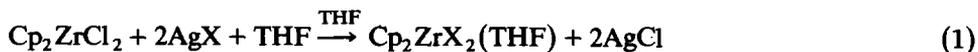
Die Messungen erfolgten bei 20°C an einem Kristallfragment (0.6, 0.4, 0.4 mm), das in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen war, mit graphit-monochromatisierter $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips-PW1100 Einkristalldiffraktometer. Kristalldaten: triklin, $P\bar{1}$, a 9.149(3), b 11.247(2), c 13.867(3) Å, α 90.66(2), β 110.80(2), γ 99.92(2)°; für $Z=1$ berechnete Dichte: 1.698 $g\ cm^{-3}$. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; 5032 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur (μ 5.9 cm^{-1}) angebracht; die 4828 Reflexe mit $I \geq 0.5 \sigma(I)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mittels der Patterson-Methode. Sämtliche H-Atome in ΔF -Synthesen lokalisiert; diese in den folgenden Rechnungen (mit festgehaltenen Parametern) bei den F_c -Berechnungen berücksichtigt. Die Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R=0.048$ und $R_w(F)=0.052$; Atomparameter s. Tabelle 1 [8]. Maximale Restelektronendichte 0.67 $e\ \text{Å}^{-3}$. Benutzte Formfaktorwerte für Neutralatome aus [9], Korrekturwerte aus [10]. Benutztes Programmsystem: SHELX-76-System [11].

Röntgenstrukturanalyse von **D2**

Die Messungen erfolgten bei $-100^\circ C$ an einem Kristall (0.3, 0.3, 0.45 mm), der in eine Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen war. Messanlage und Strahlung wie bei **D1**. Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a 13.820(4), b 17.132(10), c 14.641(4) Å, β 116.82(4)° (bei $-100^\circ C$), ber. Dichte (für $Z=2$, bei $-100^\circ C$): 1.534 $g\ cm^{-3}$. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 4295 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur (μ 5.2 cm^{-1}) angebracht; die 3184 Reflexe mit $I \geq 1.5\sigma(I)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mittels der Patterson-Methode. H-Atome nicht lokalisiert. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern führte zu $R=0.097$ und $R_w(F)=0.090$. Atomparameter s. Tabelle 2 [8]. Maximale Restelektronendichte 0.7 $e\ \text{Å}^{-3}$. Benutzte Formfaktorwerte und Programme wie bei **D1**.

Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung des $[Cp_2Zr_2(\mu-OH)_2(H_2O)_6]^{4+}$ Kations (**D**) lässt sich durch die Gl. 1 bis 3 beschreiben.



Gemäss Gl. 1 entsteht zunächst ein fünffach koordinierter Neutralkomplex. Der Komplex mit $X = CF_3SO_3^-$ konnte isoliert werden [12]. Danach erfolgt (Gl. 2) die

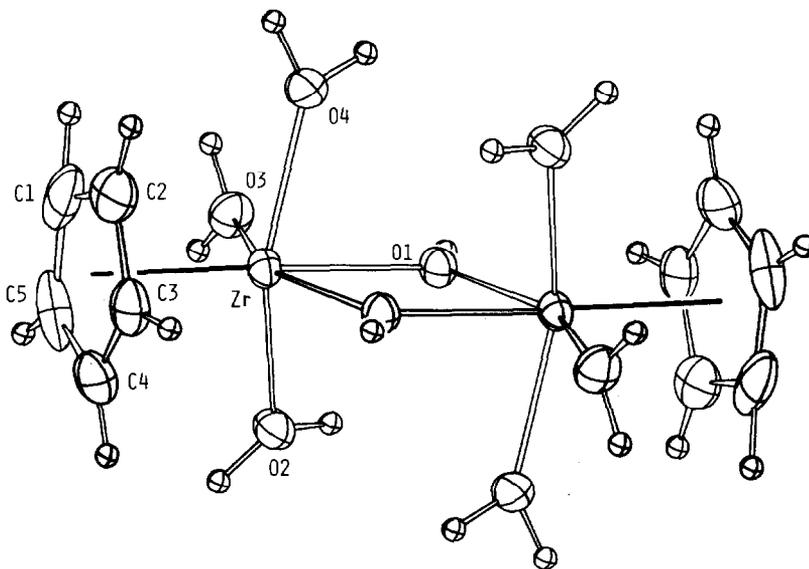


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Komplexations von $[\text{Cp}_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot \text{THF}$ (D1).

Verdrängung der X-Liganden aus der inneren in die äussere Koordinationssphäre durch das zugesetzte Wasser. Der entsprechende ionisch gebaute Komplex ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) ist bekannt [7]. Schliesslich läuft während längeren Stehens der Reaktionslösung, die überschüssiges Wasser enthält, unter Cyclopentadienabsplattung die Dimerisierung ab. Die nach Gl. 1 bis 3 entstanden Komplexe besitzen eine 18-Elektronenkonfiguration. Interessant ist ein Vergleich der beiden CpZr^{IV} -Komplexe B und D: Sie unterscheiden sich bezüglich ihrer Koordinationsgeometrie (D: Oktaeder, C: pentagonale Bipyramide), stimmen aber in ihrer 18-Elektronenkonfiguration überein. Dies lässt sich so interpretieren: Bei CpZr^{IV} -Komplexen, die Neutralliganden enthalten, hat das Erreichen einer 18-Elektronenschale Vorrang vor dem Erreichen einer bestimmten Koordinationsgeometrie.

Das Kation nimmt in den Elementarzellen beider Salze eine "spezielle Lage" ein, indem das molekulare mit einem raumgruppenbedingten Symmetriezentrum zusammenfällt. Beide Salze enthalten Kristall-THF. Besonders in D2 ist der Zusammenhalt der Ionen durch die relativ vielen eingelagerten Lösungsmittelmoleküle – vier pro Zr-Atom – geschwächt. Eine damit gekoppelte Fehlordnung zeigt sich in den hohen Temperaturparametern mancher Atome (trotz Intensitätsmessung bei -100°C) sowie in den relativ grossen Fehlern der Atomparameter. In besonders hohem Masse ist das O(41) enthaltende THF-Molekül in D2 fehlgeordnet, für das sich eine unrealistische, nahezu ebene Struktur ergibt.

Die Kationen von D1 und D2 stimmen innerhalb enger Grenzen bezüglich ihrer Bindungsabstände und -winkel miteinander überein (vergl. Tab. 3). Das Kation von D1 ist in Fig. 1 dargestellt. Das Zr-Atom ist verzerrt oktaedrisch von fünf Sauerstoffatomen und einer Cyclopentadienylgruppe umgeben, wobei der Cp-Ring und eine OH-Brücke transständig zueinander sind. Die Abweichung von einer idealen Oktaedergeometrie besteht vor allem darin, dass der Cp-Ligand die vier *cis*-ständigen O-Ligandatome von sich "wegdrückt". Der Abstand des Zr-Atoms von der besten

TABELLE 3

ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) FÜR DAS $[\text{Cp}_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ -KATION IN **D1** UND **D2**^a

	D1	D2		D1	D2
Zr–O(1)	2.160(2)	2.163(7)	Zr–O(1)–Zr'	110.8(1)	110.3(3)
Zr–O(1')	2.075(3)	2.106(8)	O(1)–Zr–O(1')	69.2(1)	69.7(3)
Zr–O(2)	2.164(3)	2.164(6)	O(1)–Zr–O(2)	78.3(1)	78.8(3)
Zr–O(3)	2.237(3)	2.194(8)	O(1)–Zr–O(3)	81.1(1)	79.5(3)
Zr–O(4)	2.168(2)	2.186(8)	O(1)–Zr–O(4)	78.4(1)	78.2(3)
Zr–C(1)	2.502(5)	2.514(17)	O(2)–Zr–O(3)	79.8(1)	80.9(3)
Zr–C(2)	2.516(4)	2.510(18)	O(3)–Zr–O(4)	79.0(1)	79.5(3)
Zr–C(3)	2.533(4)	2.522(16)	O(2)–Zr–O(4)	150.5(1)	152.1(3)
Zr–C(4)	2.509(4)	2.491(11)			
Zr–C(5)	2.497(6)	2.529(15)	C(1)–C(2)–C(3)	107.4(5)	106(2)
Zr–Z	2.218(4)	2.206(15)	C(2)–C(3)–C(4)	109.1(5)	102(2)
			C(3)–C(4)–C(5)	109.0(5)	111(2)
C(1)–C(2)	1.418(10)	1.38(3)	C(4)–C(5)–C(1)	107.2(6)	108(2)
C(2)–C(3)	1.364(6)	1.51(3)	C(5)–C(1)–C(2)	107.3(5)	112(2)
C(3)–C(4)	1.369(8)	1.46(3)			
C(4)–C(5)	1.383(9)	1.37(2)			
C(5)–C(1)	1.395(10)	1.37(3)			

^a Z ist der Schwerpunkt des C₅-Ringes. Zu den Ausgangsatomen inversions-symmetrische Atome sind mit einem Apostroph markiert.

Ebene durch die vier betroffenen O-Atome (Ebene I) beträgt für beide Verbindungen 0.51 Å. Der Abstand von der C₅-Ebene beträgt 2.22 Å in **D1** und 2.21 Å in **D2**. Die Ebene des zentralen Zr₂O₂-Vierringes steht praktisch senkrecht zur Ebene I (90.2° in **D1**, 90.3° in **D2**).

Der in **B** und **D** realisierte $\overline{\text{Zr-OH-Zr-OH}}$ -Ring wird auch in einer Reihe rein anorganischer basischer Zirkonium(IV)-Salze angetroffen [13]; beispielsweise in $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [14]. Die Zr–O-Bindungslängen im viergliedrigen Ring alternieren: Sowohl in **D** als auch in **B** sind die zur Cp-Gruppe transständigen OH-Liganden jeweils weiter vom Zr-Atom entfernt als die cis-ständigen. Die entsprechenden Werte sind für **D1**: 2.160(2) und 2.075(3), für **D2**: 2.163(7) und 2.106(8), und für **B**: 2.167(3) und 2.090(4) Å.

Diese Beobachtungen deuten auf eine relative Schwächung der Zr–O(*trans*)-Bindung (*trans* bezüglich des π -Cp-Liganden). Die Zr–OH₂-Abstände (Mittelwert 2.19 Å für **D1** und 2.18 Å für **D2**) sind deutlich kürzer als die Zr–OH₂-Abstände im $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -Kation (**C**) (Mittelwert 2.23 Å) [7].

Nachfolgend sind die Mittelwerte der Bindungsabstände und -winkel für die Anionen und Kristall-THF-Moleküle aufgeführt.

D1	Anionen:	S–O	1.43 ± 0.01	O–S–O	114.9 ± 1.6
		S–C	1.83 ± 0.01	F–C–F	107.9 ± 0.8
		C–F	1.32 ± 0.01		
	THF:	C–C	1.42 ± 0.05	C–C–C	107.8 ± 3.3
		C–O	1.43 ± 0.02	O–C–C	104.6 ± 2.4
				C–O–C	108.9 ± 0.2
D2	Anionen:	Cl–O	1.43 ± 0.02	O–Cl–O	109.5 ± 1.3
	THF:	C–C	1.48 ± 0.07	C–C–C	106.6 ± 3.8
		C–O	1.44 ± 0.03	O–C–C	105.1 ± 2.2
				C–O–C	111.1 ± 1.2

TABELLE 4

ENGE, ALS H-BRÜCKEN GEDEUTETE KONTAKTE IN D1

Donoratom	Akzeptoratom	bei			Abstand (Å)
O(1)	O(13)	x,	y,	z'	2.80
O(2)	O(11)	x,	y,	z	2.70
O(2)	O(41)	x,	y + 1,	z	2.58
O(3)	O(12)	- x,	- y + 2,	- z	2.96
O(3)	O(23)	x - 1,	y + 1,	z	2.67
O(4)	O(31)	- x + 1,	- y + 2,	- z	2.61
O(4)	O(22)	- x + 1,	- y + 1,	- z	2.71

TABELLE 5

ENGE, ALS H-BRÜCKEN GEDEUTETE KONTAKTE IN D2

Donoratom	Akzeptoratom	bei			Abstand (Å)
O(1)	O(24)	x + 1,	y,	z	2.95
O(2)	O(13)	x,	y,	z	2.67
O(2)	O(51)	x,	y,	z	2.55
O(3)	O(61)	x + 1,	y,	z	2.58
O(3)	O(31)	x,	- y + 1/2,	z - 1/2	2.57
O(4)	O(23)	x + 1,	y,	z	2.67
O(4)	O(41)	x + 1,	- y + 1/2,	z + 1/2	2.62

In D1 und in D2 treten zwischen dem Komplexkation einerseits und den umgebenden Anionen und THF-Molekülen andererseits eine Reihe enger Kontakte auf, die als H-Brücken zu interpretieren sind. In beiden Verbindungen sind die

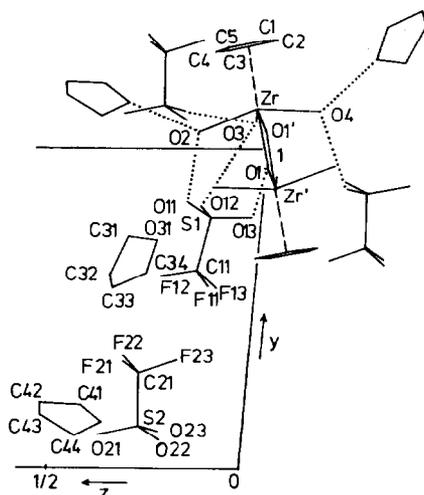


Fig. 2. Projektion eines Ausschnittes der Kristallstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 4\text{THF}$ (D1) entlang der x-Achse. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die H-Brücken eingezeichnet, die von Atomen der asymmetrischen Einheit ausgehen.

μ -OH-Gruppen an jeweils einer und die H₂O-Liganden an jeweils zwei H-Brücken beteiligt, die teils zu THF-O-Atomen, teils zu O-Atomen der Anionen hin verlaufen. Sowohl in **D1** als auch in **D2** fungiert jedes THF-O-Atom genau einmal als H-Brückenbindungsakzeptor. Die H-Brücken tragen offenbar dazu bei, die relativ hohe positive Ladung des Kations zu reduzieren. Die relevanten Angaben sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Figur 2 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **D1** mit den H-Brücken um das Kation.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen eines Schwerpunktprogrammes für "Strukturforschung" gefördert. Hierfür und für die Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie danken wir.

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 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Titanorganische Verbindungen, Teil 1 bis 4, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977 bis 1984.
- 3 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Zirkoniumorganische Verbindungen, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1973.
- 4 H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 41.
- 5 K. Döppert und R.A. Sánchez-Delgado, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1980) C9.
- 6 W. Lasser und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 63.
- 7 U. Thewalt und W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 341.
- 8 Listen der anisotropen Temperaturparameter und der F_0/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51830 angefordert werden.
- 9 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 10 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 11 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 12 U. Thewalt und W. Lasser, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1501.
- 13 Überblick: D.C. Bradley und P. Thornton, in J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm und A.F. Trotman-Dickenson (Hrsgb.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Bd. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973, S. 449-453.
- 14 A. Clearfield und P.A. Vaughan, *Acta Cryst.*, 9 (1956) 555; T.C.W. Mak, *Canad. J. Chem.*, 46 (1968) 3491.