

*Journal of Organometallic Chemistry*, 377 (1989) C55–C58  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20388PC

### Preliminary communication

## Molekülstruktur eines H<sub>2</sub>O-Adduktes der Organometall-Lewisäure CpZrCl<sub>3</sub>

Gerhard Erker <sup>\*</sup>, Christian Sarter,

*Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

Stefan Werner und Carl Krüger <sup>\*</sup>

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. September 1989)

### Abstract

Reaction of the organometallic Lewis acid CpZrCl<sub>3</sub> with dry 18-crown-6 yields the 1/1 adduct CpZrCl<sub>3</sub>(18-crown-6) (**1**). Probably two of the six crown ether oxygens are coordinated to the metal center. Complex **1** exhibits a dynamic NMR behavior typical of CpZrCl<sub>3</sub>L<sub>2</sub> type complexes. In contrast, CpZrCl<sub>3</sub> reacts with 15-crown-5 in the presence of water to yield the 1/2 water addition product CpZrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(15-crown-5) (**2**). Complex **2** was characterized by an X-ray diffraction study. In an approximately octahedral coordination geometry the water molecules are found in positions oriented *cis* and *trans* to the Cp-ligand at the zirconium center, respectively. Each zirconium-bound water moiety is connected to a 15-crown-5 molecule by hydrogen bridges. Complex **2** crystallizes in the space group *Pbcn* with cell parameters *a* 15.838(4); *b* 26.086(6), *c* 10.664(2) Å, *Z* = 8, *R* = 0.066, *R<sub>w</sub>* = 0.065.

Die Organometallchemie des Titans, Zirconiums und Hafniums wird häufig von der hohen Oxophilie dieser "frühen" Übergangsmetalle bestimmt [1]. Wasser lagert sich daher an die oftmals Lewis-sauren Metallzentren leicht an. Die resultierenden H<sub>2</sub>O-Addukte sind jedoch nur in Ausnahmefällen (meist bei kationischen Metallkomplexen) stabil [2]; sie reagieren häufig unter hydrolytischer Abspaltung von Liganden ab [3]. Wir haben die Organometall-Lewisäure CpZrCl<sub>3</sub> mit verschiedenen Kronenethern ohne und mit molaren Mengen an Wasser umgesetzt. Dabei konnten wir u.a. ein stabiles H<sub>2</sub>O-Addukt der neutralen Lewisäure (η-Cyclopentadienyl)zirconiumtrichlorid isolieren.

Oligomeres [CpZrCl<sub>3</sub>]<sub>x</sub> löst sich nach der Zugabe einer stöchiometrischen Menge des Kronenethers 18-Krone-6 in Toluol bei Raumtemperatur rasch auf. Aus der Lösung wird durch Kristallisation die 1/1-Additionsverbindung CpZrCl<sub>3</sub>[(CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (**1**) isoliert (34%, Fp 128°C, Anal. Gef.: C, 38.74; H, 5.68. C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>Zr ber.: C, 38.75; H, 5.53%. Die Reaktion von CpZrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub> mit 18-Krone-6 liefert das gleiche Produkt. Das CpZrCl<sub>3</sub>/Ether-Addukt **1** zeigt in den NMR-Spektren das übliche dynamische Verhalten [4] (Austausch von relativ zum Cp-Liganden *cis*- und *trans*-ständigen CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-Einheiten nach einem dissoziativen Mechanismus. <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 MHz, 27°C): δ 119.2 (Cp), 70.5 (CH<sub>2</sub>, 18-Krone-6); <sup>1</sup>H NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 80 MHz, 25°C): δ 6.48 (s, 5H, Cp), 3.57 (br. s, 24H, CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz, -70°C): δ 6.59 (s, 5H, Cp), 4.52, 4.49, 4.41, 4.28, 3.92 3.74 (m, je 2H, CH<sub>2</sub>), 3.51 (br.m, 12H, CH<sub>2</sub>)).

Die Reaktion von [CpZrCl<sub>3</sub>]<sub>x</sub> oder CpZrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub> mit einem Kronenether nimmt in Anwesenheit von Wasser einen anderen Verlauf. Nach Umsetzung mit feuchtem 15-Krone-5 isolierten wir durch Kristallisation aus Toluol eine Verbindung (**2**) der Zusammensetzung CpZrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(15-Krone-5) (10% Ausbeute; Fp 169°C; Anal. Gef.: C, 34.74; H, 5.68. C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>Zr ber.: C, 34.72; H, 5.63%. IR (KBr): ν 3357, 3209 cm<sup>-1</sup>; <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 MHz, 27°C): δ 119.5 (Cp), 70.0 (CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 200 MHz, -30°C): δ 7.96 (br.s., 2H, H<sub>2</sub>O), 7.14 (br.s, 2H, H<sub>2</sub>O), 6.61 (s, 5H, Cp), 3.7 (br.s, 20H, CH<sub>2</sub>)).

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** [5] zeigt die Anwesenheit von CpZrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Einheiten mit angenähert oktaedrischer Koordinationsgeometrie im Kristall. Die drei Cl-Liganden (Zr-Cl(1) 2.514(2) Å, Zr-Cl(2) 2.493(3) Å, Zr-Cl(3) 2.474(3) Å) sind *cis*-ständig zur Cp-Gruppierung angeordnet. Der Sauerstoff eines koordinierten Wassermoleküls befindet sich in *trans*-Position zum Cp (Zr-O(1) 2.295(6) Å); der zweite H<sub>2</sub>O-Ligand ist *cis*-ständig (Zr-O(2) 2.264(5) Å). Das Zr-Atom befindet sich 0.55 Å oberhalb der Ebene der *cis*-ständigen Liganden Cl(1)–(3), O(2) in Richtung auf den Cp-Liganden. Diese Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie ist typisch für CpZrCl<sub>3</sub>L<sub>2</sub>-Verbindungen [4]. Die Zr–O Bindungen in **2** sind relativ lang (vergl. z.B.: [Cp<sub>2</sub>Zr(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(ArSO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, d(Zr–O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)

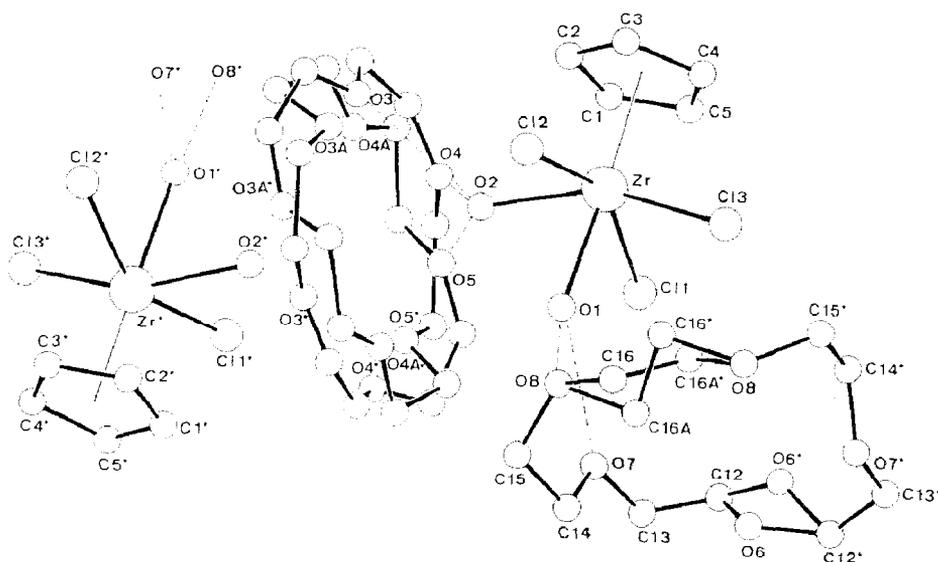


Fig. 1. Projektion eines Ausschnitts der Elementarzelle von CpZrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(15-Krone-5) (**2**); kurze O·····O Kontakte als Positionen möglicher Wasserstoffbrückenbindungen sind gekennzeichnet.

2.276(5), 2.242(5) Å; [CpZr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub><sup>4+</sup>, 2.164(3), 2.168(2), 2.237(3) Å; [Cp<sub>2</sub>Zr(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 2.261(7), 2.195(7), 2.239(7) Å [2b]). Die Kronenethermoleküle sind völlig fehlgeordnet. Das Sauerstoffzentrum O(1), *trans*-ständig zum Cp-Liganden, zeigt zwei kurze Kontakte (2.70 und 2.82 Å) zu den Sauerstoffatomen einer 15-Krone-5 Einheit (O(7), O(8)). Der *cis*-H<sub>2</sub>O Ligand am Zirconium weist relativ kurze Abstände zu insgesamt drei Sauerstoffzentren der zweiten (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-Einheit auf (O(2)–O(3) 2.92 Å, O(2)–O(4) 2.98 Å, O(2)–O(5) 2.92 Å). Hieraus kann

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 2

<i>Bindungslängen</i>			
Zr–Cl(1)	2.514(2)	O(1)...O(7)	2.70(1)
Zr–Cl(2)	2.493(3)	O(1)...O(8)	2.82(1)
Zr–Cl(3)	2.474(3)	O(2)...O(3)	2.92(2)
Zr–O(1)	2.295(6)	O(2)...O(3A)	2.95(2)
Zr–O(2)	2.264(5)	O(2)...O(4)	2.98(2)
Zr–C(1)	2.52(1)	O(2)...O(4A)	2.93(2)
Zr–C(2)	2.51(1)	O(2)...O(5)	2.92(2)
Zr–C(3)	2.52(1)		
Zr–C(4)	2.55(1)		
Zr–C(5)	2.54(1)		
C(1)–C(2)	1.42(2)		
C(1)–C(5)	1.39(2)		
C(2)–C(3)	1.41(2)		
C(3)–C(4)	1.44(2)		
C(4)–C(5)	1.48(2)		
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
Cl(1)–Zr–Cl(2)	149.9(1)		
Cl(1)–Zr–Cl(3)	90.97(9)		
Cl(1)–Zr–O(1)	76.4(2)		
Cl(1)–Zr–O(2)	81.8(2)		
Cl(2)–Zr–Cl(3)	93.14(9)		
Cl(2)–Zr–O(1)	74.9(2)		
Cl(2)–Zr–O(2)	82.8(2)		
Cl(3)–Zr–O(1)	80.2(2)		
Cl(3)–Zr–O(2)	156.6(2)		
O(1)–Zr–O(2)	76.5(2)		
C(1)–Zr–C(2)	32.9(5)		
C(1)–Zr–C(3)	53.9(5)		
C(1)–Zr–C(4)	54.1(4)		
C(1)–Zr–C(5)	31.9(4)		
C(2)–Zr–C(3)	32.6(6)		
C(2)–Zr–C(4)	54.6(4)		
C(2)–Zr–C(5)	54.5(5)		
C(3)–Zr–C(4)	33.0(6)		
C(3)–Zr–C(5)	54.9(4)		
C(4)–Zr–C(5)	33.7(5)		
C(2)–C(1)–C(5)	110(1)		
C(1)–C(2)–C(3)	107(1)		
C(2)–C(3)–C(4)	109(1)		
C(3)–C(4)–C(5)	106(1)		
C(1)–C(5)–C(4)	107(1)		

geschlossen werden, dass **2** im Kristall durch Wasserstoffbrücken Molekülketten ausbildet.

Die Bildung der Adduktverbindungen **1** und **2** ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert. Die Verwendung der Organometall-Lewisäure  $\text{CpZrCl}_3$  erlaubt die Koordination auch empfindlicher organischer Ligandsysteme, ohne dass Ringöffnungs- oder Umlagerungsreaktionen stattfinden (im Gegensatz dazu führt z.B. die Einwirkung von  $\text{ZrCl}_4$  auf 18-Krone-6 glatt zur Öffnung des Ringsystems und Bildung von  $[\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{Cl}]^+[\text{ZrCl}_5(\text{thf})]^-$  [6]). Die Verbindung  $\text{CpZrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (15-Krone-5) (**2**) ist unseres Wissens das erste Beispiel eines stabilen Wasser-Adduktes einer neutralen Organometallverbindung des Zirconiums. Dies lässt es möglich erscheinen, die interessante Organometall-Lewisäure  $\text{CpZrCl}_3$  als einen Katalysator für Umwandlungen organischer Substrate in wässriger Lösung einzusetzen. Die Einführung katalytischer Verfahren könnte das Methodenspektrum zur Durchführung von typischen organischen Reaktionen in wasserhaltigen Reaktionsmedien erheblich erweitern [7].

**Dank.** Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie, den Bundesminister für Forschung und Technologie und die Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung gefördert.

## Literatur

- 1 Siehe z.B. L.J. Guggenberger, F.N. Tebbe, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 4137; J. C. Huffman, J.G. Stone, W.C. Krusell, K.G. Caulton, *ibid.*, 99 (1977) 5829; F. Bottomley, G.O. Egharevba, I.J.B. Lin, P.S. White, *Organometallics*, 4 (1985) 550, und dort zitierte Literatur.
- 2 (a) U. Thewalt, H.-P. Klein, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 297; Z. Anorg. Allg. Chem., 476 (1981) 62; (b) U. Thewalt, W. Lasser, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 341; *ibid.*, 302 (1986) 201; *ibid.*, 311 (1986) 69.
- 3 G.L. Hillhouse, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 5472; J.H. Toney, T.J. Marks, *ibid.*, 107 (1985) 947; F. Bottomley, D.F. Drummond, G.O. Egharevba, P.S. White, *Organometallics*, 5 (1986) 1620.
- 4 (a) N.J. Wells, J.C. Huffman, K.G. Caulton, J. Organomet. Chem., 213 (1981) C17; (b) G. Erker, C. Sarter, M. Albrecht, S. Dehnicke, C. Krüger, E. Raabe, R. Schlund, R. Benn, A. Ruffinska, R. Mynott, *ibid.*, im Druck, und dort zitierte Arbeiten.
- 5  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{Cl}_3\text{Zr}$ ,  $M = 518.97$ , orthorhombisch, *Pbcn*,  $a$  15.838(4),  $b$  26.086(6),  $c$  10.664(2) Å,  $V$  4405.8 Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.56  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu$  8.87  $\text{cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer, 8677 gemessene Reflexe ( $\pm h, \pm k, +l$ ), davon 3992 unabhängig und 2280 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 196 Parameter verfeinert,  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.065$ . Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54061, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 H. Prinz, S.G. Bott, J.L. Atwood, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 2113.
- 7 D.C. Rideout, R. Breslow, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7816; R. Breslow, U. Maitra, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 1239; P.A. Grieco, K. Yoshida, P. Garner, J. Org. Chem., 48 (1983) 3137.