

Darstellung und Struktur von kristallinem, polymerem Zirconocen(acetylendicarboxylat)

Ulf Thewalt * und Thomas Güthner

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

(Eingegangen den 20. Juni 1988)

Abstract

The reaction of zirconocene dichloride with acetylene dicarboxylic acid in the two-phase systems $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ gives the polymeric compounds $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_n$ (1) and $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO}) \cdot \text{CHCl}_3]_n$ (2) in crystalline form. X-ray structure investigations show that in both compounds the polymer chains have 2_1 symmetry and are packed parallel to each other in the crystals. The dicarboxylato bridges act as (2 + 1)-dentate ligands, such that each Zr atom has three ligating O atoms in addition to its Cp ligands and thus has an 18-electron configuration.

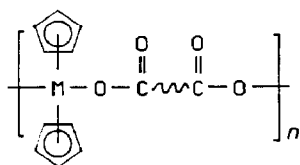
Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Zirconocendichlorid mit Acetylendicarbonsäure in den Zweiphasensystemen $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ entstehen die polymeren Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_n$ (1) und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO}) \cdot \text{CHCl}_3]_n$ (2) in kristalliner Form. Röntgenstrukturuntersuchungen ergeben, dass die polymeren Ketten in beiden Verbindungen 2_1 Symmetrie besitzen und im Kristall parallel gepackt sind. An jedes Zirkoniumatom sind drei O-Atome gebunden, dadurch bedingt, dass die Dicarboxylatbrücken als (2 + 1)-zähnlige Liganden fungieren. Hierdurch erreichen die Zirkoniumatome eine 18-Elektronenkonfiguration.

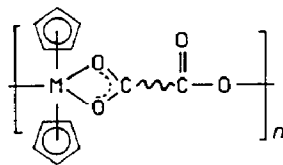
Einführung

Vorausgehende Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 mit Acetylendicarbonsäure in wässriger Lösung die ringförmigen Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_n$ mit $n = 2$ und 4 entstehen [1]. Die Carboxylatgruppen sind dabei über je ein O-Atom an den Ti-Zentren gebunden (Formel A).

Uns interessierte die Frage, ob das Zirconocen(acetylendicarboxylat) aus gleichartigen Struktureinheiten aufgebaut ist oder ob die Dicarboxylatgruppen



(A)



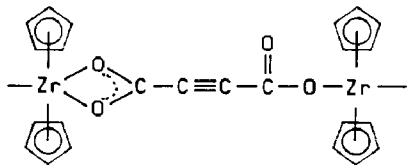
(B)

entsprechend Formel **B** gebunden sind und wie gross n ist. Der Bautyp **B** mit $n = 3$ ist im zyklischen Zirconocenterephthalat realisiert [2].

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man unter intensivem Rühren eine Lösung von Cp_2ZrCl_2 in Dichlormethan mit einer wässrigen Lösung von Acetylendicarbonsäure um, so bildet sich innerhalb weniger Sekunden ein weisses, pulverförmiges Produkt, dem entsprechend einer Elementaranalyse annähernd die Formel $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{O}_4$ zukommt.

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der COO-Valenzschwingungen vier gleich starke Banden, und zwar bei 1290, 1420, 1525 und 1650 cm^{-1} . Diese Banden lassen sich durch das Vorliegen zweier verschiedenartig koordinierender Carboxylatgruppen deuten: Die ein OCO-Gruppe fungiert als einzähniger Ligand mit $\nu_{\text{asym}} 1650$ und $\nu_{\text{sym}} 1290\text{ cm}^{-1}$, die andere fungiert als zweizähniger, symmetrisch gebundener Ligand mit $\nu_{\text{asym}} 1525$ und $\nu_{\text{sym}} 1420\text{ cm}^{-1}$. Die verhältnismässig intensive $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande bei 2210 cm^{-1} deutet auf eine asymmetrische Ladungsdichteverteilung in der Acetyleneinheit. Die IR-Daten stehen mit der folgenden Koordinationsgeometrie in Einklang:



Wieviele $\text{Cp}_2\text{ZrOCOC}\equiv\text{COCO}$ -Baugruppen sind in dem erhaltenen Reaktionsprodukt aneinandergelagert? Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in gängigen Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Nachdem es uns jedoch geglückt war, den Komplex in kristalliner Form darzustellen, liess sich die gestellte Frage durch eine Röntgenstrukturanalyse beantworten (s. unten). Zur Züchtung der Kristalle wandten wir die Grenzflächentechnik an. Dazu wurde die $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase vorsichtig mit der $\text{HOCOC}\equiv\text{CCOOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Phase überschichtet. Nach einigen Stunden begannen die farblosen, spießförmigen Kristalle von **1** an der Phasengrenzfläche zu wachsen. Wenn CHCl_3 statt CH_2Cl_2 verwendet wurde, bildeten sich neben wenigen Kristallen von **1**, grössere Mengen plättchenförmiger Kristalle von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO}) \cdot \text{CHCl}_3]_n$ (**2**).

Röntgenstrukturbestimmungen an **1** und **2** ergeben, dass die Kristalle aus lin-

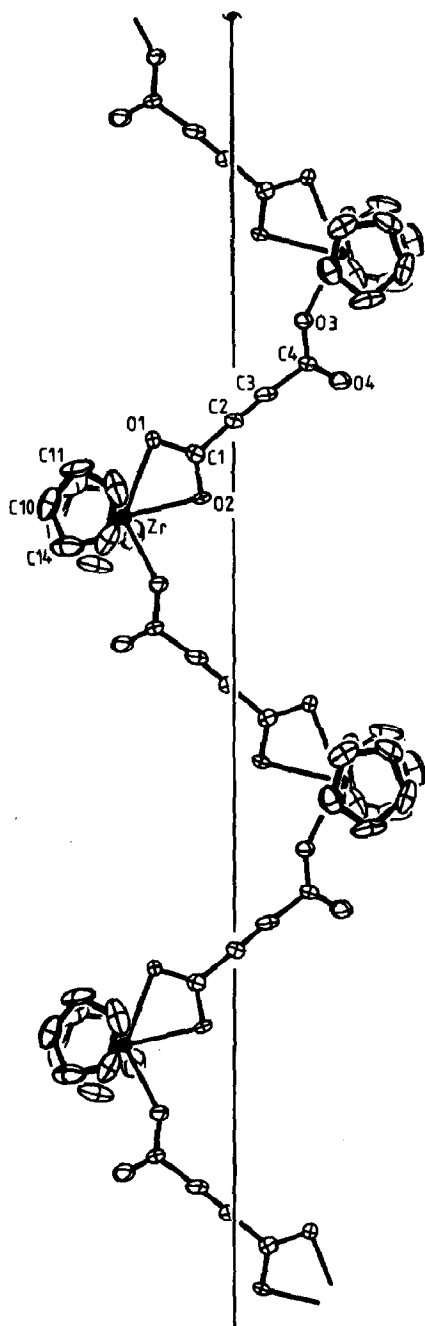


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_n$ -Kette in 1.

earen "Makromolekülen" * aufgebaut sind. Diese sind parallel zueinander gepackt und verlaufen in beiden Kristallen parallel zu den y -Achsen. Sie besitzen in beiden Fällen kristallographische 2_1 -Symmetrie. Die Identitätsperioden der Makromoleküle

* Bei dieser vereinfachenden Schreibweise für die Kettenmoleküle wird ausser acht gelassen, dass die Ketten Endgruppen tragen.

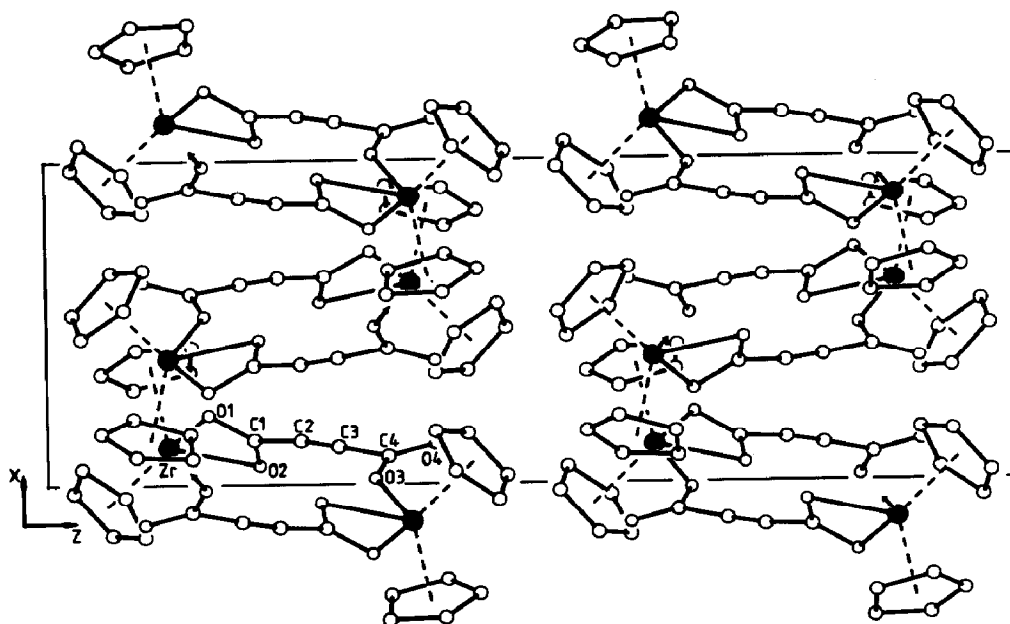


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur von **1** entlang der Kettenrichtung (y -Achse).

(14.21 Å in **1** und 14.66 Å in **2**) entsprechen in beiden Kristallstrukturen den Gitterkonstanten b . Figur 1 zeigt einen Ausschnitt der Kettenstruktur von **1**. Projektionen entlang den 2_1 -Achsen (Fig. 2 und 3) belegen, dass die Molekülketten in **1** eine spiralgige Konformation aufweisen (sie "wickeln" sich um die zweizählige Schraubenachse), wobei die Spiralen in x -Richtung "breitgedrückt" sind, und dass die Spiralen in **2** nahezu zu Zickzackketten entartet sind. Da beide Kristallstrukturen Zentrosymmetrie besitzen, kommen links- und rechtsgängige Helices nebeneinander vor.

Die Kristallstruktur von **2** (s. Fig. 3) lässt sich geometrisch als eine Schichtstruktur beschreiben. Die Schichten sind aus den zickzackförmigen $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-OCOC}\equiv\text{COCO})]_n$ -Bändern gebildet, wobei zwischen den 8.56 Å auseinander liegenden Schichten die Kristalllösungsmittelmoleküle eingelagert sind. Letztere sind nur locker durch van der Waals-Kräfte an die Kettenmoleküle gebunden; bereits beim Liegen der Kristalle an der Luft entweicht CHCl_3 . Die Kristalle werden dabei milchig trübe und zerfallen nach einiger Zeit zu einem weissen Pulver. Den schwachen Bindungskräften zwischen benachbarten Schichten entspricht die ausgeprägte Spaltbarkeit der Kristalle parallel zur y,z -Ebene. Die Kristallstruktur von **1** ist der von **2** ähnlich: Auch sie lässt sich näherungsweise (in dem obengenannten Sinn) als Schichtstruktur beschreiben. Die Schichten sind in **1** allerdings deutlich gewellt und näher aneinander gepackt (mittlerer Schichtabstand 3.97 Å).

Die Kristalle sind sicher nicht aus fertigen Polymermolekülen entstanden. Man hat vielmehr anzunehmen, dass die Kondensationsreaktion erst an der Kristalloberfläche abläuft, wobei diese als Matrix für einen geometrisch geordneten Reaktionsablauf fungiert.

Abstände und Winkel in **1** und **2** sind sich sehr ähnlich (vergl. Tabelle 1). Die starke Streuung der C-C-Abstände in den Cp-Ringen von **2** entspricht den starken

thermischen Schwingungen der Ringatome. Wie im trimeren Zirconocenterephthalat [2] liegen auch in **1** und **2** die Dicarboxylatbrücken als unsymmetrische Brücken vor (s. Formel **B**). Ein Ende fungiert als Chelatligand und das andere Ende als einzähniger Ligand. Hierdurch erreichen die Zr-Atome eine Fünffachkoordination und damit gekoppelt eine 18-Elektronenkonfiguration. Die Geometrie der Cp₂ZrO₃-Fragmente in **1** und **2** stimmt innerhalb enger Grenzen mit der Geometrie der Cp₂ZrO₃-Fragmente in [Cp₂ZrOCOC₆H₄OCO]₃ [2] überein. In allen drei Verbindungen ist das jeweils mittlere Sauerstoffatom O(2) enger am Zr-Atom gebunden als Atom O(1). Die Abstände und Winkel im Acetylendicarboxylatliganden entsprechen den Erwartungen. Die C–O-Abstände der Chelatcarboxylatgruppe

Tabelle 1

Abstände (Å) und Winkel (°) in **1** und **2**

| Atome | 1 | 2 |
|----------------|----------|----------|
| Zr–O(1) | 2.332(2) | 2.316(8) |
| Zr–O(2) | 2.261(3) | 2.275(8) |
| Zr–O(3) | 2.113(2) | 2.120(7) |
| Zr–Z(1) | 2.208 | 2.203 |
| Zr–Z(2) | 2.212 | 2.205 |
| O(1)–C(1) | 1.253(4) | 1.25(1) |
| O(2)–C(1) | 1.257(4) | 1.25(1) |
| O(3)–C(4) | 1.274(5) | 1.29(1) |
| O(4)–C(4) | 1.204(5) | 1.19(1) |
| C(1)–C(2) | 1.450(5) | 1.45(1) |
| C(4)–C(3) | 1.478(5) | 1.47(1) |
| C(2)–C(3) | 1.182(5) | 1.16(1) |
| C(10)–C(11) | 1.413(6) | 1.31(3) |
| C(11)–C(12) | 1.393(7) | 1.42(3) |
| C(12)–C(13) | 1.398(7) | 1.40(3) |
| C(13)–C(14) | 1.362(7) | 1.32(3) |
| C(14)–C(10) | 1.364(7) | 1.34(3) |
| C(15)–C(16) | 1.375(8) | 1.37(2) |
| C(16)–C(17) | 1.375(7) | 1.30(2) |
| C(17)–C(18) | 1.384(6) | 1.41(2) |
| C(18)–C(19) | 1.375(7) | 1.41(2) |
| C(19)–C(15) | 1.401(8) | 1.40(2) |
| O(1)–Zr–O(2) | 56.4(1) | 55.7(3) |
| O(1)–Zr–O(3) | 131.4(1) | 131.2(3) |
| O(2)–Zr–O(3) | 75.3(1) | 75.6(3) |
| Z(1)–Zr–Z(2) | 128.6 | 128.7 |
| Zr–O(1)–C(1) | 90.3(2) | 91.9(7) |
| Zr–O(2)–O(1) | 93.5(2) | 93.8(7) |
| Zr–O(3)–C(4) | 141.3(2) | 144.3(7) |
| O(1)–C(1)–O(2) | 119.7(3) | 118 (1) |
| O(3)–C(4)–O(4) | 127.7(4) | 127 (1) |
| O(1)–C(1)–C(2) | 121.0(3) | 121 (1) |
| O(2)–C(1)–C(2) | 119.3(3) | 121 (1) |
| O(3)–C(4)–C(3) | 113.7(3) | 114 (1) |
| O(4)–C(4)–C(3) | 118.6(4) | 119 (1) |
| C(1)–C(2)–C(3) | 174.0(4) | 176 (1) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 175.4(4) | 175 (1) |

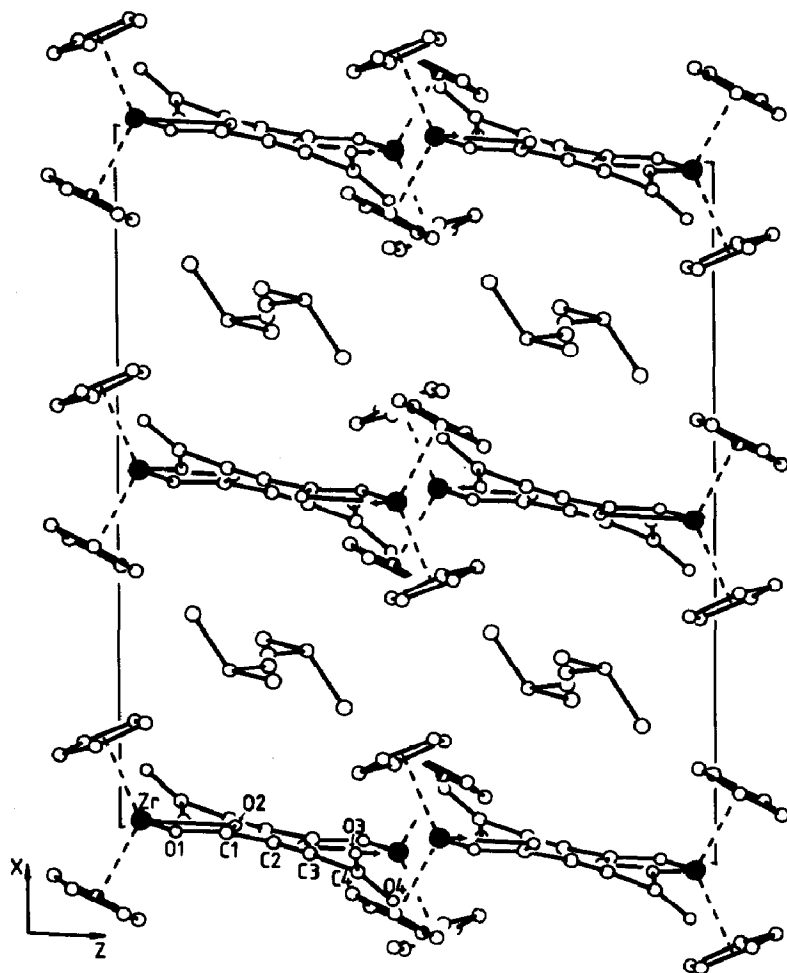


Fig. 3. Projektion der Kristallstruktur von **2** entlang der Kettenrichtung (γ -Achse). Fig. 2 und 3 sind im gleichen Massstab gezeichnet.

sind gleich lang. Der einzige grössere strukturelle Unterschied zwischen den Ketten in **1** und **2** betrifft den Verdrehungswinkel zwischen den beiden Carboxylatgruppen der Acetylendicarboxylatgruppe. In **1** beträgt dieser Winkel 58.4° . Ähnliche Werte wurden an den analogen Titanverbindungen und auch an Acetylendicarbonsäure selbst sowie deren Alkalisalzen angetroffen. In der flachen Struktur von **2** hingegen beträgt dieser Winkel nur 38.7° .

Experimentelles

$[Cp_2Zr(\mu-OCOC\equiv COCO)]_n$ (**1**)

Eine Lösung von 292 mg Cp_2ZrCl_2 (1 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 137 mg Acetylendicarbonsäure (1.2 mmol) in 10 ml Wasser bei Raumtemperatur 10 min heftig gerührt. Die Suspension wird filtriert. Der mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschene Rückstand wird über $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute: 300 mg (90%). Gef.: C, 48.7; H, 3.1. $C_{14}H_{10}O_4Zr$ (336.36) ber.: C, 50.4;

H, 3.0%. Das Produkt ist ein weisses unschmelzbares und in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Darstellung der Kristalle von 1 und von $[Cp_2Zr(\mu-OCOC\equiv COCO) \cdot CHCl_3]_n$ (2)

Eine Lösung von 70 mg Cp_2ZrCl_2 in 10 ml CH_2Cl_2 bzw. $CHCl_3$ wird mit einer Lösung von 200 mg Acetylendicarbonsäure in 0.5 ml Wasser überschichtet. Innerhalb von 24 h wachsen bei 4° C an der Phasengrenzfläche farblose Kristalle. Aus CH_2Cl_2 entsteht ausschliesslich 1 in harten Kristallen, aus $CHCl_3$ bildet sich neben wenig 1 vor allem 2 in weichen, plättchenförmigen Kristallen. Die Ausbeute beträgt jeweils ca. 50–60%.

Die IR-Spektren von 2 (nach dem Trocknen im Vakuum) und von 1 sind identisch. Neben den Banden der Zirkonoceneinheit zeigen sich folgende Banden (cm^{-1}): 2210m, 1650vs, 1525vs, 1420vs, 1290vs, 770w, 750w, 685s, 610w, 350m, 325w.

An der Luft wird 2 innerhalb weniger Sekunden trübe unter Abgabe von $CHCl_3$. An feuchter Luft und in Kontakt mit Wasser (auch in der Mutterlauge!) zersetzen sich beide Verbindungen innerhalb weniger Tage zu einem braunen Öl.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten mit Graphit-monochromatisierter $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer. Die Kristalle wurden zur Messung in Glaskapillaren eingeschlossen. Die Intensitätsdaten wurden bei 20° C im $\theta/2\theta$ -Modus gemessen, Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht. Benutztes Programmsystem und Formfaktorwerte für Neutralatome sowie deren Korrekturwerte wie in [2].

Tabelle 2

Atomkoordination von 1

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| Zr | 0.1157(1) | 0.1362(1) | 0.1251(1) | 0.025(1) |
| O(1) | 0.2154(3) | 0.2758(2) | 0.1664(1) | 0.039(1) |
| O(2) | 0.0576(4) | 0.1828(2) | 0.2186(1) | 0.049(2) |
| O(3) | 0.0172(3) | 0.5222(2) | 0.3372(1) | 0.044(1) |
| O(4) | 0.1236(5) | 0.4171(2) | 0.3998(1) | 0.085(2) |
| C(1) | 0.1370(5) | 0.2588(2) | 0.2133(2) | 0.036(2) |
| C(2) | 0.1338(5) | 0.3263(3) | 0.2614(2) | 0.041(2) |
| C(3) | 0.1155(5) | 0.3813(2) | 0.3001(2) | 0.041(2) |
| C(4) | 0.0855(5) | 0.4442(3) | 0.3511(2) | 0.045(2) |
| C(10) | 0.4134(5) | 0.1449(3) | 0.0918(2) | 0.056(3) |
| C(11) | 0.4198(5) | 0.1074(4) | 0.1496(2) | 0.059(3) |
| C(12) | 0.3438(6) | 0.0191(3) | 0.1475(2) | 0.062(3) |
| C(13) | 0.2946(6) | 0.0033(3) | 0.0890(2) | 0.061(3) |
| C(14) | 0.3408(6) | 0.0791(4) | 0.0560(2) | 0.062(3) |
| C(15) | 0.0503(6) | 0.2296(5) | 0.0357(2) | 0.078(4) |
| C(16) | -0.0380(7) | 0.2739(3) | 0.0800(3) | 0.068(3) |
| C(17) | -0.1612(5) | 0.2138(3) | 0.0999(2) | 0.051(2) |
| C(18) | -0.1542(5) | 0.1321(3) | 0.0667(2) | 0.052(2) |
| C(19) | -0.0240(7) | 0.1412(4) | 0.0270(2) | 0.066(3) |

Tabelle 3

Atomkoordinaten von 2

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|----------------------------|------------|------------|-----------|----------|
| Zr | 0.0115(1) | 0.2162(1) | 0.0349(1) | 0.041(1) |
| O(1) | -0.0018(5) | 0.0693(5) | 0.0929(5) | 0.059(5) |
| O(2) | 0.0123(6) | 0.1801(4) | 0.1933(5) | 0.065(5) |
| O(3) | -0.0170(5) | -0.1561(5) | 0.3938(5) | 0.057(5) |
| O(4) | -0.0826(6) | -0.0424(5) | 0.4560(7) | 0.088(7) |
| C(1) | 0.0010(7) | 0.0969(7) | 0.1777(8) | 0.054(7) |
| C(2) | -0.0090(8) | 0.0344(7) | 0.2565(9) | 0.057(7) |
| C(3) | -0.0219(7) | -0.0164(7) | 0.3172(9) | 0.057(7) |
| C(4) | -0.0432(7) | -0.0740(6) | 0.3974(8) | 0.050(7) |
| C(10) | 0.097(1) | 0.192(2) | -0.101(1) | 0.11(1) |
| C(11) | 0.112(1) | 0.1242(9) | -0.041(2) | 0.11(1) |
| C(12) | 0.150(1) | 0.163(2) | 0.043(1) | 0.12(2) |
| C(13) | 0.152(1) | 0.257(2) | 0.026(2) | 0.10(1) |
| C(14) | 0.118(1) | 0.272(1) | -0.060(2) | 0.12(2) |
| C(15) | -0.0932(9) | 0.158(1) | -0.082(1) | 0.09(1) |
| C(16) | -0.1263(9) | 0.166(1) | 0.004(1) | 0.09(1) |
| C(17) | -0.1328(9) | 0.251(1) | 0.029(1) | 0.09(1) |
| C(18) | -0.101(1) | 0.3056(9) | -0.041(2) | 0.10(1) |
| C(19) | -0.075(1) | 0.246(2) | -0.112(1) | 0.10(1) |
| <i>Kristall-Chloroform</i> | | | | |
| C(20) | 0.2327(9) | 0.526(1) | 0.185(1) | 0.10(1) |
| Cl(1) | 0.3104(4) | 0.5113(5) | 0.1234(7) | 0.211(7) |
| Cl(2) | 0.2200(4) | 0.4336(8) | 0.2579(7) | 0.28(1) |
| Cl(3) | 0.2419(5) | 0.6258(7) | 0.2504(6) | 0.248(9) |

1: orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$ bezogen auf die Monomereinheit, a 7.942(2), b 14.214(2), c 22.607(4) Å. D (berechnet) 1.735, D (gemessen in $CCl_4/CHBr_3$) 1.73 g/cm³. θ (max) 27°, 2785 unabhängige Reflexe, 2211 Reflexe mit $F_0 > 2.0\sigma(F_0)$ benutzt. Strukturlösung mittels Pattersonmethoden, die gefundenen Wasserstoffatome wurden berücksichtigt, jedoch nicht verfeinert. Alle anderen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert bis zu den abschliessenden R -Indices $R = 0.035$ und $R_w(F) = 0.032$. Atomparameter siehe Tabelle 2, maximale Restelektronendichte 0.4 e/Å³.

2: monoklin, Raumgruppe $I2/a$, $Z = 8$ bezogen auf die Monomereinheit, a 17.116(3), b 14.656(2), c 13.980(2) Å, β 93.96(2)°. D (berechnet) 1.719, D (gemessen in $CCl_4/CHBr_3$) 1.71 g/cm³. θ (max) 25°, 3095 unabhängige Reflexe, 2219 Reflexe mit $F_0 > 3.0\sigma(F_0)$ benutzt. Strukturlösung mittels Pattersonmethoden, Wasserstoffatome wurden auf den berechneten Positionen berücksichtigt. Alle anderen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. $R = 0.087$ und $R_w(F) = 0.087$. Atomparameter siehe Tabelle 3, maximale Restelektronendichte 1.3 e/Å³ [3].

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes Strukturforschung sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Hierfür danken wir.

Literatur

- 1 T. Güthner und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 235.
- 2 U. Thewalt, S. Klima und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 303.
- 3 Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53101, angefordert werden.