

Preliminary communication

**$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{bipy})]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, ein weiterer
 $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Komplex mit der Koordinationszahl fünf**

Ulf Thewalt* und Wiltraud Lasser

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,
 D-7900 Ulm (B.R.D.)*

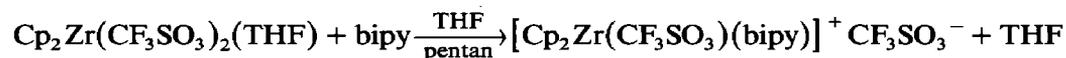
(Eingegangen den 27. Dezember 1988)

Abstract

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$ reacts with 2,2'-dipyridine to form the ionic complex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{bipy})]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$. An X-ray diffraction study confirms that the complex has a five-coordinate, bent metallocene structure.

In vielen Fällen existieren zu Verbindungen mit $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Einheiten isostrukturelle und auf gleichartigem Wege darstellbare Verbindungen mit $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Einheiten. Es gibt aber auch Fälle, in denen die zur Ti-Verbindung analog dargestellte Zr-Verbindung eine erhöhte Koordinationszahl aufweist. Ein Paar entsprechender Komplexe ist beispielsweise $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 / \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$ [1]. Die Aufweitung der Koordinationssphäre beim Zirkonium, gekoppelt mit dem Erreichen der 18-Elektronenkonfiguration, wird durch den vergleichsweise grösseren Kovalenzradius des Zr-Atoms ermöglicht.

$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{bipy})]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (1) ist ein weiterer fünffach koordinierter $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}$ -Komplex. Sein Ti-Analogon, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+} (\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$ ist seit kurzem bekannt [2]. 1 kann entsprechend den folgenden Gleichungen dargestellt werden; das Zwischenprodukt $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{THF})$ braucht nicht isoliert zu werden.



Eine Röntgenstrukturbestimmung ergibt die in Fig. 1 gezeigte Struktur des Komplexkations.

Die beiden Zr–N-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Dies überrascht etwas, weil üblicherweise das mittlere (dem N(2)-Atom entsprechende) Ligandatom deutlich enger am Zr-Atom gebunden ist als das flankierende (dem N(1)-Atom entsprechende) Ligandatom [3]. Die durch Zr, N(1) und N(2) definierte Ebene (Ebene I) weicht deutlich von der winkelhalbierenden Ebene zwischen den

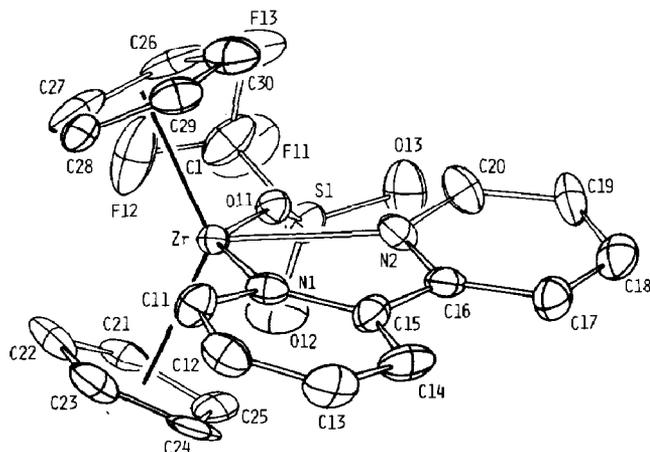


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Komplexations von 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zr–N(1), 2.398(9); Zr–N(2), 2.385(12); Zr–O(11), 2.228(7); Zr–Z(1) 2.22; Zr–Z(2), 2.21 (Z(1), Z(2): Zentren der C(21)- bzw. C(26)–Cp-Ringe); N(1)–Zr–N(2), 66.5(3)°; N(1)–Zr–O(11), 142.6(3)°; Z(1)–Zr–Z(2), 131.2°.

Cp-Ringen ab. Die Winkel (Ebene I)/(Ebene des C(21)Cp-Rings) und (Ebene I)/(Ebene des C(26)Cp-Rings) betragen 32° bzw. 20°. Das O(11)-Ligandatom liegt 0.24 Å ausserhalb der Ebene I. Wie im $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{bipy})]^{2+}$ -Kation sind auch im $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{bipy})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$ -Kation die beiden C_5N -Gruppen des bipy-Liganden gegeneinander verdreht (6.1 bzw. 12.2°).

Experimentelles

Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{bipy})]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (I). Eine Lösung von 0.73 g Cp_2ZrCl_2 (2.5 mmol) in 15 ml abs. THF wurde mit einer Lösung von 1.15 g AgCF_3SO_3 in 10 ml THF versetzt. Ausgefallenes AgCl wurde nach kurzem Rühren abfiltriert. Zum Filtrat wurde eine Lösung von 0.74 g 2,2'-Bipyridin (4.7 mmol) in 10 ml THF gegeben. Nach dem Übersichten der Reaktionslösung mit 6 ml Pentan kristallisierte 1 in Form farbloser Plättchen innerhalb von 24 h aus. Mitentstandene, ebenfalls farblose Kristallnadeln von Bipyridinium-trifluoromethansulfonat [4*] konnten unter dem Mikroskop weitgehend entfernt werden. Ausbeute 1.30 g (76%). Nach der Umkristallisation aus CH_2Cl_2 waren die Kristalle von 1 gross genug für eine Röntgenstrukturbestimmung. Analyse: Gef.: C, 40.42; H, 2.94; N, 4.56. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Zr}$ (675.72); ber.: C, 39.11; H, 2.69; N, 4.15%.

Röntgenkristallographie. Die Messungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Der Kristall war in ein Glasröhrchen eingeschlossen. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; Gitterkonstanten: a 13.310(2), b 11.141(2), c 17.481(4) Å, β 103.60(2)°. D_m 1.76, D_x 1.781 g/cm³. Intensitätsdaten: Θ_{max} 25°; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur; 4428 unabhängige Reflexe; die 2699 Reflexe mit $I > 0.4\sigma(I)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Struktur mittels Patterson-Methode gelöst [5]. $R = 0.085$, $R_w(F) = 0.080$; H-Atome nicht berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53383, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank. Diese Untersuchung wurde durch Sondermittel des Landes Baden-Württemberg im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Strukturforschung" gefördert.

Literatur

- 1 U. Thewalt und W. Lasser, *Z. Naturforsch. B*, **38** (1983) 1501.
- 2 U. Thewalt und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, **302** (1986) 193.
- 3 U. Thewalt, S. Klima und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, **342** (1988) 303.
- 4 $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ wurde durch eine Röntgenstrukturbestimmung eindeutig identifiziert ($R = 0.065$); Kristalldaten: orthorhombisch, *Pbca*, $Z = 8$, Gitterkonstanten: a 26.704(6), b 12.706(3), c 7.497(2) Å.
- 5 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.