

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 275–287
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22445

2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink — Synthese, spektroskopische Charakterisierung und Struktur

Matthias Westerhausen, Bernd Rademacher und Wolfgang Schwarz

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
 W-7000 Stuttgart 80 (Germany)*

(Eingegangen den 11. Oktober 1991)

Abstract

The reaction of bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinc with 2,2'-bipyridine yields 2,2'-bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinc which crystallizes from *cyclo*-pentane in the monoclinic space group $P2_1/c$ with a 888.4(3), b 1612.9(5), c 2175.7(6) pm, β 101.07(1)°; $Z = 4$. The zinc atom is surrounded by the two nitrogen donors of the 2,2'-bipyridyl ligand in a distorted tetrahedral fashion and both the alkyl groups with Zn–N and Zn–C bond distances of approximately 219 and 203 pm, respectively. Owing to the short N···N distance (bite) of 264 pm a small NZnN angle of only 74.1° is observed, on the other hand, the CZnC angle is with a value of 126.4° remarkably large.

Zusammenfassung

Das aus Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink und 2,2'-Bipyridin dargestellte 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink kristallisiert aus *cyclo*-Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a 888.4(3), b 1612.9(5), c 2175.7(6) pm, β 101.07(1)°, $Z = 4$. Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch von den zwei Stickstoffatomen des 2,2'-Bipyridyl-Chelatliganden und den beiden Alkylgruppen umgeben mit Zn–N- und Zn–C-Bindungslängen von etwa 219 bzw. 203 pm. Aufgrund des kurzen N···N-Abstands (Bisses) von 264 pm wird ein kleiner NZnN-Winkel von nur 74.1° beobachtet, während der CZnC-Bindungswinkel einen Wert von 126.4° annimmt.

Einleitung

Die Bedeutung des 2,2'-Bipyridins als Chelatligand erkannte Blau bereits 1888 [1]. Die meistens intensiv farbigen Metallkomplexe mit 2,2'-Bipyridin und ähnlichen Liganden wie beispielsweise 1,10-Phenanthrolin dienen zu analytischen Zwecken [2] oder sind photochemisch von Interesse [3]. Untersuchungen von Kaim [4] verdeutlichen das breite Anwendungsgebiet des 2,2'-Bipyridins als Chelatligand

Correspondence to: Dr. M. Westerhausen, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80, Germany.

Tabelle 2

NMR-Parameter des 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinks 2^a

	$\delta(^1\text{H})$	^{13}C		$\delta(^{29}\text{Si}(^1\text{H}))$	
		δ	$^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$		$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$
α -CH	-0.75	4.80	117.4	46.6	
SiMe ₃	0.16	5.19	119.3	48.3	-1.88
bipy ^b C1		154.61			
C3/H3	8.63	121.15	165.2		
C4/H4	6.64	137.37	162.9		
C5/H5	7.09	124.05	164.8		
C6/H6	8.05	149.58	179.2		

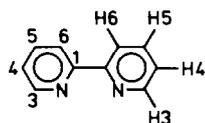
^a Chemische Verschiebung (ppm); Kopplungskonstanten (Hz). ^b $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Daten des freien 2,2'-Bipyridins [12]; C1 156.4; C3 121.4; C4 137.2; C5 124.0 und C6 149.4 ppm.

tionsgrad. Die Molekülstruktur des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]-zinks weist im Festkörper jedoch nur eine überraschend geringe, aber dennoch deutliche Einebnung des an das Metallzentrum koordinierten α -Kohlenstoffatoms auf [11].

Die NMR-Daten für das 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2) zeigen eine enorme Hochfeldverschiebung des α -Kohlenstoffatoms von 13.97 ppm für das unkomplexierte Dialkylzink 1 auf 4.80 ppm für das Addukt 2. Parallel hierzu ist eine Vergrößerung sowohl der $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ - als auch der $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten auf 46.6 bzw. 117.4 Hz zu beobachten. Der 2,2'-Bipyridyl-Chelatligand weist im $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum nur sehr geringfügige Abweichungen bei den chemischen Verschiebungen im Vergleich zum freien, unkomplexierten 2,2'-Bipyridin [12] (Tabelle 2) auf. Die Numerierung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ist Schema 1 zu entnehmen. Im ^1H -NMR-Spektrum fällt die Hochfeldverschiebung von -0.75 ppm für die an das Zinkatom gebundene Methingruppe auf (Tabelle 2).

Die Zn-C-Streckschwingung im 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2) bei 460 cm^{-1} ist im Vergleich zum unkomplexierten Derivat 1 um etwa 45 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, vorwiegend die Folge der Koordinationszahlerhöhung am Zinkatom. Die dem 2,2'-Bipyridyl-Liganden zuzuordnenden Schwingungen weichen nur geringfügig von denjenigen im unkomplexierten Molekül [13] ab.

Während die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse des 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinks (2) eindeutig für das monomere, undissoziierte Vorliegen in diesem Lösungsmittel spricht, findet man im Massenspektrum als größte Masse diejenige des unkomplexierten Molekülions. In einem bei einer Proben temperatur von 30°C aufgenommenen Massenspektrum lassen sich keine



Schema 1. Numerierung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im 2,2'-Bipyridyl-Liganden bei der Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale.

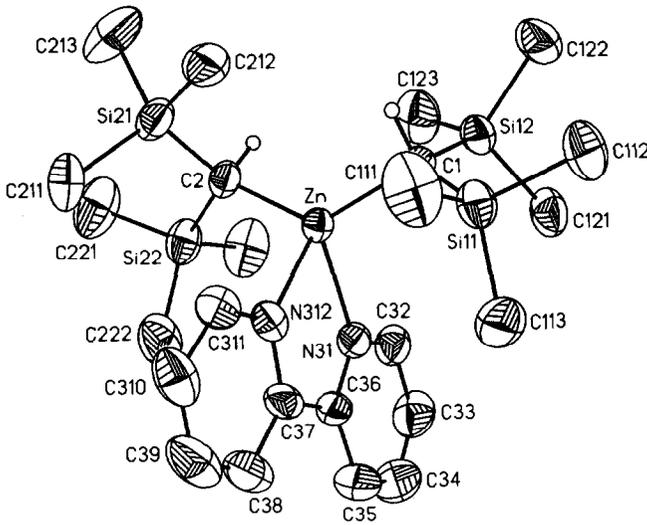


Fig. 1. Strukturmodell des 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinks (**2**). Der Übersichtlichkeit wegen werden nur die Wasserstoffatome H11 (an C1) und H21 (an C2) dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Hinweise für ein Addukt von 2,2'-Bipyridin an das Zinkatom in der Gasphase finden. Rice und Mitarbeiter [14] erhielten hingegen bei der massenspektrometrischen Vermessung des 2,2'-Bipyridyl-dimethylcadmiums bis 70°C als schwerstes Kation $(\text{Me-Cd} \cdot \text{bipy})^+$.

Molekülstruktur

Figur 1 zeigt das Strukturmodell des 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinks (**2**) sowie sein Numerierungsschema. Das Zinkatom Zn ist an zwei Bis(trimethylsilyl)methylreste mit den ersten Laufzahlen 1 und 2 sowie an den 2,2'-Bipyridylliganden mit der ersten Ziffer $n=3$ gebunden. Die Atome des Chelatliganden tragen eine weitere Zahl m von 1 bis 12, wobei sie beginnend bei dem Stickstoffatom N31 durchnummeriert werden bis zum zweiten Stickstoffatom mit $m=12$. Innerhalb der Alkylgruppen erhöht sich die Anzahl der Ziffern mit der Entfernung vom Zinkatom, so daß die Siliciumatome durch zwei und die an sie gebundenen Methylkohlenstoffatome durch drei Laufzahlen gekennzeichnet sind. Die Ortskoordinaten und die Daten zur Anisotropie der thermischen Bewegung der Nicht-Wasserstoffatome sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Das Zinkatom ist von zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Durch den kleinen N31–Zn–N312-Bindungswinkel von 74.1° (Tabelle 5), vorgegeben durch den Biß N31 ··· N312 von 263.6 pm, wird den sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen die Ausbildung eines großen C1–Zn–C2-Winkels von 126.4° ermöglicht. Da es sich hier um das erste strukturell untersuchte 2,2'-Bipyridyl-dialkylzink handelt, werden in Tabelle 6 zum Vergleich Verbindungen herangezogen, in denen das Diorganylzink ebenfalls an einen über zwei Stickstoffatome koordinierenden Chelatliganden wie beispielsweise das 1,4-Diazabutadien (DAB) gebunden ist. Diesen Derivaten ist der kleine N_{Zn}N-Bindungswinkel von 70 bis 80° gemeinsam, verursacht durch den kurzen

Tabelle 3

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der schwereren Atome sowie von H11 und H21 des 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinks (2). Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zn	2611(1)	2237(1)	4450(1)	27(1)
Si(11)	4992(2)	2910(1)	5685(1)	38(1)
Si(12)	2099(2)	1891(1)	5853(1)	36(1)
Si(21)	3337(2)	678(1)	3632(1)	41(1)
Si(22)	143(2)	1532(1)	3240(1)	42(1)
C(1)	3542(7)	2130(3)	5377(2)	29(2)
C(111)	6740(7)	2774(4)	5356(3)	65(3)
C(112)	5710(8)	2890(4)	6552(2)	59(3)
C(113)	4299(8)	3998(3)	5505(3)	58(3)
C(121)	1247(7)	2863(3)	6113(3)	48(2)
C(122)	2858(8)	1295(4)	6585(3)	57(3)
C(123)	524(7)	1235(4)	5433(3)	57(3)
C(2)	1796(7)	1295(3)	3856(3)	32(2)
C(211)	3888(7)	1064(4)	2896(3)	52(2)
C(212)	5094(7)	677(4)	4262(3)	56(3)
C(213)	2821(9)	-451(4)	3501(4)	75(3)
C(221)	-381(8)	715(4)	2618(3)	69(3)
C(222)	358(8)	2501(4)	2793(3)	58(2)
C(223)	-1624(7)	1634(4)	3567(3)	63(3)
N(31)	1171(5)	3340(3)	4309(2)	31(2)
C(32)	-135(8)	3424(4)	4514(3)	38(2)
C(33)	-995(9)	4151(4)	4424(3)	52(3)
C(34)	-494(10)	4788(5)	4122(3)	65(3)
C(35)	846(9)	4717(4)	3914(3)	53(3)
C(36)	1649(7)	3977(3)	3995(2)	35(2)
C(37)	3070(7)	3828(3)	3759(2)	35(2)
C(38)	3628(8)	4388(4)	3375(3)	46(2)
C(39)	4909(9)	4206(4)	3153(3)	54(3)
C(310)	5636(8)	3470(4)	3318(3)	49(3)
C(311)	5026(7)	2934(4)	3703(3)	39(2)
N(312)	3774(5)	3108(3)	3921(2)	31(2)
H(11)	3993(61)	1626(32)	5341(23)	42(16)
H(21)	1453(58)	944(30)	4086(23)	36(16)

Biß des Chelatliganden. Demgegenüber werden starke Schwankungen für den CZnC-Winkel zwischen 120 und 140° beobachtet. Die kleinen Winkel findet man im 2,2'-Bipyridyl-zink(II)-chlorid [15] und im DAB-Addukt des Bis(trifluormethyl)zinks [17], während die komplexierten Derivate von Dimethyl-, Diethyl- und Di-iso-propylzink CZnC-Werte um 140° annehmen. Selbst bei einem Zinkatom mit vier nahezu gleichartigen Liganden, wobei jedoch zwei von ihnen kovalent und zwei nur koordinativ gebunden sind, treten starke Abweichungen von der tetraedrischen Umgebung auf. Im Bis(1,4-dihydropyridin-1-yl)-bis(pyridin)zink A (Schema 2) beobachtet man einen NZnN-Winkel zu den kovalent gebundenen Liganden von 124°, während der entsprechende Winkel zu den koordinierten Pyridin-Liganden nur 98° beträgt [20]; außerdem wird mit 213 pm eine um 15 pm längere ZnN-Bindung zu dem nur dativ gebundenen Pyridin gemessen. Auch im

Tabelle 4

Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung aller Nicht-Wasserstoffatome der Verbindung **2**. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2kla^*b^*U_{23})]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn	33(1)	26(1)	23(1)	2(1)	7(1)	1(1)
Si(11)	40(1)	42(1)	31(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Si(12)	47(1)	36(1)	28(1)	3(1)	13(1)	4(1)
Si(21)	51(1)	29(1)	47(1)	3(1)	21(1)	-5(1)
Si(22)	41(1)	47(1)	37(1)	-3(1)	3(1)	-15(1)
C(1)	40(4)	28(3)	20(2)	3(3)	6(2)	-3(2)
C(111)	46(4)	93(5)	53(4)	-20(4)	4(3)	-4(4)
C(112)	71(5)	58(4)	37(3)	-2(4)	-15(3)	-8(3)
C(113)	79(5)	37(3)	49(4)	-11(4)	-10(4)	-5(3)
C(121)	55(4)	55(4)	35(3)	15(4)	11(3)	-1(3)
C(122)	76(5)	61(4)	42(3)	16(4)	28(4)	16(3)
C(123)	64(5)	63(4)	51(4)	-17(4)	29(4)	0(3)
C(2)	40(4)	25(3)	35(3)	-5(3)	19(3)	-3(2)
C(211)	63(5)	54(4)	42(3)	-4(4)	20(3)	-14(3)
C(212)	68(5)	52(4)	58(4)	22(4)	32(4)	16(3)
C(213)	83(6)	39(4)	115(6)	3(4)	48(5)	-15(4)
C(221)	60(5)	74(5)	68(4)	1(4)	0(4)	-39(4)
C(222)	73(5)	62(4)	30(3)	4(4)	-9(3)	2(3)
C(223)	41(4)	79(5)	66(4)	-4(4)	6(4)	-22(4)
N(31)	41(3)	30(2)	23(2)	6(2)	4(2)	-1(2)
C(32)	44(4)	38(3)	31(3)	11(3)	2(3)	-5(3)
C(33)	48(5)	58(4)	48(4)	18(4)	7(4)	-10(3)
C(34)	89(7)	50(4)	55(4)	29(5)	13(4)	6(4)
C(35)	75(6)	37(4)	42(4)	6(4)	1(4)	11(3)
C(36)	55(4)	25(3)	23(3)	5(3)	-3(3)	1(2)
C(37)	44(4)	28(3)	28(3)	-6(3)	-6(3)	2(2)
C(38)	59(5)	36(4)	38(3)	-5(3)	-1(3)	10(3)
C(39)	72(6)	51(4)	37(3)	-15(4)	7(4)	12(3)
C(310)	47(5)	63(5)	42(3)	-16(4)	21(3)	0(3)
C(311)	46(4)	38(4)	32(3)	-3(3)	3(3)	2(3)
N(312)	36(3)	34(2)	22(2)	-2(2)	4(2)	5(2)

Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinan)-dimethylzink **B** (Schema 2) $\text{Me}_2\text{Zn}[(\text{CH}_2\text{N-Me})_3]_2$ findet man einen großen CZnC-Winkel von 145° mit Zn-C-Bindungslängen von 199 pm, während der NZnN-Winkel zwischen den sterisch zweifellos anspruchsvolleren 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan-Liganden 106° beträgt, allerdings verbunden mit einer Zn-N-Abstandsvergrößerung auf 241 pm [21].

Das Modell von Kepert [22], das die Geometrie eines Komplexes aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen der Liganden miteinander sowie mit dem Metallzentrum vorhersagt, beschreibt die hier registrierten Befunde in Abhängigkeit der Zn-C- und Zn-N-Bindungslängen sowie des normierten Bisses (dem Quotienten aus dem Biß $\text{N31} \cdots \text{N312}$ und der mittleren Zn-N-Bindungslänge) unzureichend, da der sterische Einfluß der voluminösen Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten sowie die elektronischen Gegebenheiten nur schwer abgeschätzt werden können. Das Modell einer sp^3 -Hybridisierung für das Zinkatom andererseits darf a priori nicht vorausgesetzt werden, da Power und

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2)

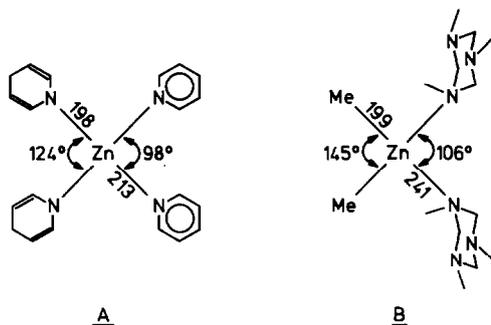
(a) Bindungslängen	$n = 1; m = 1$	$n = 1; m = 2$	$n = 2; m = 1$	$n = 2; m = 2$
Zn–C(n)	203.4(5)		203.5(5)	
C(n)–Si(nm)	183.4(5)	183.7(6)	183.2(6)	182.9(5)
C(n)–H(nm)	92(5)		85(5)	
Si(nm)–C(nm1)	184.4(7)	187.4(6)	187.0(6)	188.2(7)
Si(nm)–C(nm2)	187.2(5)	187.2(6)	187.0(6)	187.0(6)
Si(nm)–C(nm3)	187.6(6)	185.0(6)	188.6(6)	185.1(7)
	<hr/> $n = 3$ <hr/>			
Zn–N31	217.9(4)	Zn–N312		219.6(5)
N31–C32	132.8(8)	C32–C33		139.2(9)
N31–C36	134.6(7)	C33–C34		134.2(11)
C34–C35	135.7(12)	C35–C36		138(9)
C36–C37	147.2(9)	C37–C38		138.4(9)
C37–N312	133.4(7)	C38–C39		135.2(11)
C39–C310	136.5(10)	C310–C311		138.5(9)
C311–N312	132.1(8)			
(b) Bindungswinkel				
C1–Zn–C2	126.4(2)	C1–Zn–N31		109.0(2)
N31–Zn–N312	74.1(2)	C1–Zn–N312		115.5(2)
C2–Zn–N31	113.1(2)	C2–Zn–N312		106.8(2)
Zn–C1–Si11	115.3(3)	Zn–C2–Si21		112.5(3)
Zn–C1–Si12	112.4(3)	Zn–C2–Si22		116.6(3)
Si11–C1–Si12	117.0(3)	Si21–C2–Si22		117.0(3)
Zn–C1–H11	95(3)	Zn–C2–H21		104(3)
Si11–C1–H11	111(3)	Si21–C2–H21		100(3)
Si12–C1–H11	103(4)	Si22–C2–H21		104(3)

Tabelle 6

Ausgewählte strukturelle Parameter einiger vierfach koordinierter Zink- und Cadmium-organischer Derivate mit einem über zwei Stickstoffatome gebundenen, sterisch wenig anspruchsvollen Chelatliganden des Typs $R_2M \cdot L^a$

Verbindung ^b	E	M	M–E	EME	M–N	NMN	Literatur
ZnCl ₂ ·bipy	Cl	Zn	220	117.1	206	80.3	15
{[ZnFe(CO) ₄]·bipy} ₂	Fe	Zn	255	114.0	212	77.8	16
Zn[CH(SiMe ₃) ₂] ₂ ·bipy	C	Zn	205	127.2	221	74.2	
ZnMe ₂ ·DAB ^c	C	Zn	203	137	233	70	17
Zn(CF ₃) ₂ ·DAB ^c	C	Zn	205	128	218	75	17
ZnEt ₂ ·DAB ^c	C	Zn	203	138	235	70	17
Zn(i-Pr) ₂ ·DAB ^c	C	Zn	203	140	234	70	17
Zn(CN) ₂ ·phen	C	Zn	199	121.7	207	81.3	18
CdMe ₂ ·bipy	C	Cd	216	148.4	252	64.0	14
Cd(CH ₂ SiMe ₃) ₂ ·1.5bipy	C	Cd	214	156.0	253	65.0	19

^a Mittelwerte; Bindungslängen (pm); Bindungswinkel (°). ^b 2,2'-Bipyridin bipy; 1,4-Diaza-1,3-butadien DAB; 2,9-Dimethyl-1,10-phenantrolin phen. ^c Parameter wurden "ab initio Pseudopotential"-Berechnungen entnommen [17].



Schema 2. Ausgewählte strukturelle Daten für die Verbindungen Bis(1,4-dihydropyridin-1-yl)-bis(pyridin)zink (A) sowie Bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinan)-dimethylzink (B).

Shoner [23] das Zink-bis[2,4,6-tri(t-butyl)phenylthiolat]·Et₂O in einer annähernd T-förmigen Konformation vorfanden; die Autoren gehen daher von einer *sp*-Hybridisierung des Metallzentrums aus, während an der Zn–O-Bindung ein leeres *p*-Orbital des Zinkatoms beteiligt ist. Für die schwereren homologen 2,2'-Bipyridyl-Derivate des Cadmiums und Quecksilbers schlagen Rice und Mitarbeiter [14] hingegen ein Bindungsmodell fast ohne Hybridisierung vor, unterstützt durch Photoelektronen- und ESR-Spektren am Dimethylquecksilber bzw. seinem Kation [24]. Ein Organylrest bildet hier eine σ -Bindung mit dem *s*-Orbital des Metalls aus, während der zweite Organylsubstituent mit dem *p_z*-Orbital des Metallatoms wechselwirkt; der dann zu erwartende CMC-Bindungswinkel beträgt 180°. Für den Chelatliganden stehen nun die *p_y*- und *p_x*-Orbitale am Metallzentrum zur Verfügung. Bei der Durchsicht der in Tabelle 6 angegebenen Werte fällt ein linearer Zusammenhang zwischen der Zn–N-Bindungslänge und dem EZnE-Winkel auf. Fig. 2 verdeutlicht diesen Befund graphisch, wobei mit wachsender

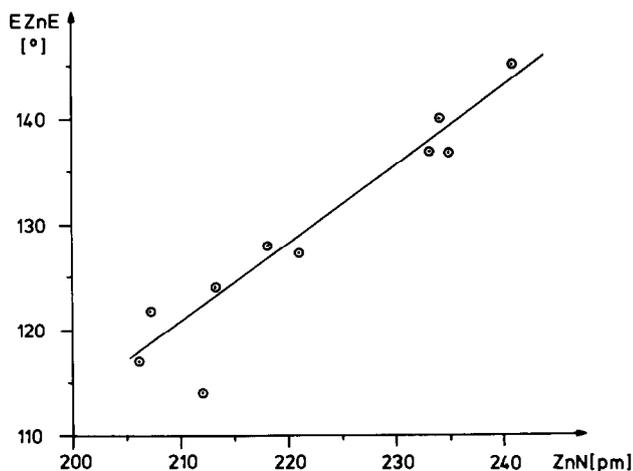


Fig. 2. Graphische Darstellung der Abhängigkeit des EZnE-Winkels von der Zn–N-Bindungslänge in zinkorganischen Verbindungen mit einem Metallzentrum der Koordinationszahl 4 (siehe Text und Tabelle 6).

Tabelle 7

Ausgewählte strukturelle Parameter einiger Verbindungen des Typs R_2M-L mit $R = CH(SiMe_3)_2$ ^a

	M	L	M-C	$C_\alpha-Si$	$Si-C_{Me}$	MCSi	SiSi	Literatur
RLi·pmdeta	Li ^b		213	179	186	112/117	124	27a
RLi	Li ^{b,c}		203	189	188	115	119	27b
MgR ₂	Mg	–	211	185	188	^f	120	28
CaR ₂ ·2diox	Ca	2diox ^d	248	181	^f	^f	^f	29
ZnR ₂ ·bipy	Zn	bipy	203	183	187	112/116	117	
[R ₂ Al] ₂	Al	AlR ₂	198	188	187	109/120	114	30
[R ₂ Ga] ₂	Ga	GaR ₂	200	188	187	109/121	114	31
[R ₂ In] ₂	In	InR ₂	219	187	187	109/116	117	32
GeRR' ^e	Ge	–	201	189	^f	103/115	^f	33
[GeR ₂] ₂	Ge	GeR ₂	201	185–193	181–190	112/120	115	34
[SnR ₂] ₂	Sn	SnR ₂	222	188	183–188	110/119	117	34

^a Mittlere Bindungslängen (pm) und -winkel (°). ^b Lithium-Verbindungen werden zum Vergleich angegeben. ^c Elektronenbeugung in der Gasphase. ^d 1,4-Dioxan diox. ^e Monomeres GeRR' mit R' = C(SiMe₃)₃. ^f Wert nicht angegeben.

Zn–N-Bindungslänge der EZnE-Winkel der Linearität zustrebt, andererseits jedoch bei Verkürzung des MN-Abstands auf etwa 195 pm der EZnE-Tetraederwinkel vorhergesagt wird. Hierbei scheinen die durch den Biß auferlegten sterischen Beschränkungen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, da sich auch so verschiedene Derivate wie die Verbindungen A und B in dieses Schema einfügen.

Die Zn–C-Bindungslängen im 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2) sind mit etwa 203.5 pm deutlich länger als in den unsolvatisierten Dialkylzink-Derivaten mit Werten von 193 (Dimethylzink [25]) bis 198 pm für das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink [11]. Die Zn–N-Abstände hingegen liegen mit Werten um 219 pm im Bereich typischer dativer Bindungslängen [26]. Während die Bindungen der Siliciumatome zu den α -Kohlenstoffatomen mit etwa 183.3 pm auffallend kurz beobachtet werden, liegen diejenigen zu den Methylkohlenstoffatomen im Mittel bei 186.8 pm. In Tabelle 7 sind einige strukturelle Parameter ähnlicher Verbindungen mit dem $(Me_3Si)_2CH$ -Rest zusammengestellt. Den Verbindungen mit den Metallen Mg, Ca und Zn sind unterschiedliche SiC_α - und SiC_{Me} -Bindungslängen gemeinsam, wobei häufig zusätzlich Verzerrungen durch die Ausbildung sich unterscheidender MCSi-Winkel auftreten. Die beiden α -Kohlenstoffatome C1 und C2 sind stark eingeebnet, so daß dann die an sie gebundenen Wasserstoffatome H11 bzw. H21 nahezu senkrecht zu den entsprechenden Ebenen um die α -C-Atome angeordnet sind. Diese Planarisierung der Kohlenstoffatome führt zur Zunahme des *p*-Charakters der CH-Bindung und im gleichen Maße zur Zunahme des *s*-Charakters in den Bindungen zu den Siliciumatomen, ein möglicher Grund für die Bindungsverkürzung. Durch diese Einebnung könnte eine agostische Wechselwirkung zwischen der C_α -H-Bindung und den Siliciumatomen begünstigt sein. Die Trimethylsilylgruppen ihrerseits weisen eine geringfügige Winkelkontraktion auf durchschnittlich 105.8° auf.

Die Bindungslängen innerhalb des 2,2'-Bipyridyl-Chelatliganden werden in einem für sie typischen Bereich [35] gefunden. Mit einem Winkel von 7.0° zwischen den Flächennormalen der zwei Pyridylebenen weicht der Chelatligand nur geringfügig von der Planarität ab.

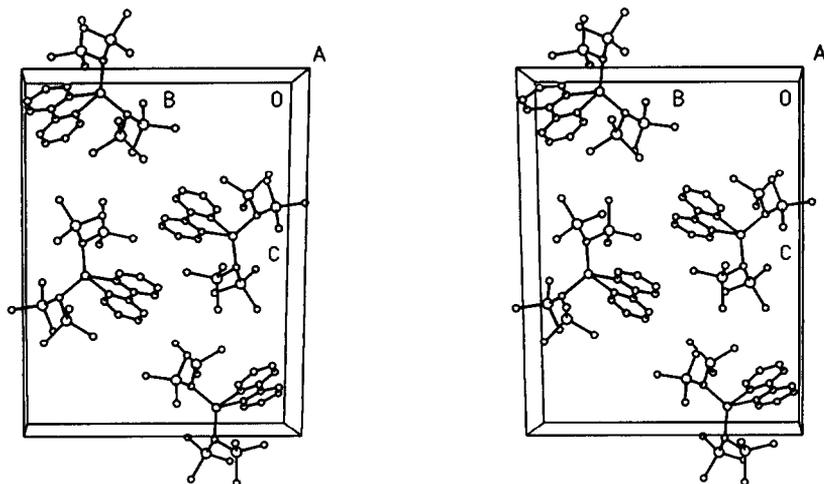


Fig. 3. Anordnung der 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink-Moleküle in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse.

Die Packung der 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink-Moleküle im Kristall wird durch die parallele Anordnung jeweils zweier Bipyridyl-Substituenten bestimmt. Figur 3 zeigt die stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Wegen der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen wird eine weitergehende Aggregation verhindert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von getrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator [36]) durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren [37] absolutiert und mit Argon gesättigt. Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen die Geräte WP60, AM200 und AC250 der Firma Bruker Physik zur Verfügung; positive δ -Werte stehen für Tieffeldverschiebungen. Die IR-Spektren wurden auf dem Perkin-Elmer IR-Spektrometer 684 aufgezeichnet, die Massenspektren auf einem Massenspektrometer Varian MAT711 angefertigt. Für die C,H,N-Analyse versetzte man die Substanz mit V_2O_5 . Wir danken Herrn Dr. W. Rozdzinski und Herrn Dr. F.M. Bender für die Aufnahme des Massenspektrums. Das Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (1) wurde entsprechend der Literaturangabe [11] dargestellt.

2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2)

Zu einer Lösung von 0.5 g Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (1) (1.3 mmol) in 30 mL cyclo-Pentan gaben wir 0.2 g 2,2'-Bipyridin (1.3 mmol) und rührten 15 min bei Raumtemperatur. Die orange Reaktionslösung wurde eingengt. Bei -10°C kristallisierte Verbindung 2 dann quantitativ in Form oranger Quader aus.

Ausbeute: 0.67 g (1.25 mmol); 96%. Schmp.: $80-82^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon). Kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse: 530, ber. 539.94 g mol^{-1} . NMR-Daten stehen in Tabelle 2. IR-Spektrum (Nujolverreibung zwischen CsBr-Platten, keine Auflistung der vom Nujol überlagerten Banden):

Tabelle 8

Kristalldaten von 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinks (**2**) sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Formel	ZnSi ₄ N ₂ C ₂₄ H ₄₆
Molmasse, g mol ⁻¹	540.4
Kristallabmessungen, mm	0.25 × 0.30 × 0.45
Raumgruppe [38]	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Meßtemperatur, °C	-100
a, pm	888.4(3)
b, pm	1612.9(5)
c, pm	2175.7(6)
β, °	101.07(1)
Z	4
F(000)	1160
V, 10 ⁶ pm ³	3067(2)
d _{ber} , g cm ⁻³	1.170
μ, mm ⁻¹	0.986
Scanmodus und -breite	Wyckoff; 2°
Scangeschwindigkeit, ° min ⁻¹	variabel, 2 bis 29
Meßbereich, °	3.0 < 2θ < 50.0
Gemessener Bereich des reziproken Raums	0 < h < 10; 0 < k < 19; -25 < l < 25
Gemessene Reflexe	5981
Symmetrieunabhängige Reflexe	5401 (R _{int} ^a = 2.57%)
Meßwerte N _o mit F _o = 6σ(F _o) ^b	3279
Zahl der verfeinerten Parameter N _p	320
N _o /N _p	10.2/1
R; R _w , % ^c	4.84; 4.84
s ^d	1.46
Maximale Restelegelektrodichte, e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.92; -0.36

^a R_{int} = Übereinstimmungsfaktor zwischen äquivalenten und mehrfach gemessenen Reflexen = $\sum [I_{hkl} - \langle I_{hkl} \rangle] / \sum \langle I_{hkl} \rangle$. ^b Nur diese Werte werden bei der Verfeinerung berücksichtigt. ^c R = $\sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$; R_w = $\sum [w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2} / \sum [w|F_o|^2]^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2 |F_o| + 0.0006 |F_o|^2$. ^d s = $[\sum (\|F_o\| - \|F_c\|)^2 / (N_o - N_p)]^{1/2}$.

1310m, 1265sh, 1245sh, 1235vs, 1170w, 1150w, 1040sh, 1025s, 1010s, 995sh, 890sh, 845vs, 815s, 765sh, 755vs, 735m, 670sh, 662vs, 640m, 620m, 603sh, 598sh, 594m, 460s, 415m, 280w. Massenspektrum (Quellentemperatur 460 K, 70 eV, m/e): 382 (7.43%; [M - bipy]⁺); 367 (34.68%; [M - Me - bipy]⁺); 273 (100%; [Me₉Si₄C₂H₂]⁺); 156 (54.95%; [bipy]⁺). C,H,N-Verbrennungsanalyse (ber. für ZnSi₄N₂C₂₄H₄₆): C, 53.32 (53.34); H, 8.28 (8.52); N, 5.22 (5.19)%.

Kristallstrukturanalyse von **2**

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Gestalt oranger Quader erhielten wir durch Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten cyclo-Pentanlösung von **2** auf -10°C. Die Sammlung des Datensatzes erfolgte bei -100°C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino/USA (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator). Die mit den Positionen von 33 Reflexen im Bereich von 16 < 2θ < 25° ermittelten und verfeinerten Zellparameter sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 8 zusammengestellt. In Intervallen von 98 Reflexen wurden zwei Orientierungs- und Intensitätskontrollreflexe gemessen. Die Lagen

des Zinkatoms und der Siliciumatome ließen sich mit direkten Methoden bestimmen. Die Lagen der Kohlenstoffatome ergaben sich aus den anschließend gerechneten Differenz-Fourieranalysen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit Full-Matrix Least-Squares Techniken mit Hilfe des Programmsystems SHELXTL PLUS [39] verfeinert, wobei die Minimalisierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ stattfand. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome Zn, Si, C und N nach Cromer und Mann [40] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [41] verwendet. Nach der anisotropen Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome wurden die H-Atome der Methylgruppen mit dem "riding"-Modell unter Vorgabe der Tetraedergeometrie, einer CH-Bindungslänge von 96 pm und einem Auslenkungsparameter von 0.08×10^6 pm² berechnet. Die Ortskoordinaten und U_{eq} -Werte der anderen Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert.

Die Ortskoordinaten der Wasserstoffatome (1 Seite) sowie die Tabellen der F_o/F_c -Werte (20 Seiten) können bei den Autoren angefordert werden.

Dank

Wir danken Professor Dr. G. Becker für seine Unterstützung.

Literatur

- 1 (a) F. Blau, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 21 (1888) 1077; (b) F. Blau, Monatsh. Chem., 10 (1889) 367, 375.
- 2 A.A. Schilt, Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds, Academic Press, New York, 1969.
- 3 V. Balzani und V. Carosetti, The Photochemistry of Coordination Complexes, Academic Press, New York, 1969.
- 4 W. Kaim, Chem. Ber., 114 (1981) 3789.
- 5 (a) G.E. Coates und S.I.E. Green, J. Chem. Soc., (1962) 3340; (b) G. Wilke und G. Herrmann, Angew. Chem., 78 (1966) 591; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5 (1966) 581.
- 6 G. Noltes und J. Boersma, J. Organomet. Chem., 9 (1967) 1.
- 7 (a) K.-H. Thiele und H. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem., 353 (1967) 127; (b) K.-H. Thiele und H. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem., 355 (1967) 253.
- 8 K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 325 (1963) 156.
- 9 (a) S. Moorhouse und G. Wilkinson, J. Organomet. Chem., 52 (1973) C5; (b) S. Moorhouse und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 2187.
- 10 C. Eaborn, N. Retta und J.D. Smith, J. Organomet. Chem., 190 (1980) 101.
- 11 M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Poll, J. Organomet. Chem., 421 (1991) 175.
- 12 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart, 1984, S. 352.
- 13 B. Schrader und W. Meier (Hrsg.), Raman/IR Atlas organischer Verbindungen, Kap. 17–24, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- 14 M.J. Almond, M.P. Beer, M.G.B. Drew und D.A. Rice, Organometallics, 10 (1991) 2072.
- 15 M.A. Khan und D.G. Tuck, Acta Crystallogr., Sect. C, 40 (1984) 60.
- 16 R.J. Neustadt, T.H. Cymbaluk, R.D. Ernst und F.W. Cagle Jr., Inorg. Chem., 19 (1980) 2375.
- 17 M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. van Koten, E. Wissing, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 5606.
- 18 (a) A. Monge, M. Martinez-Ripoll und S. Garcia-Blanco, Acta Crystallogr., Sect. B, 33 (1977) 2329; (b) A. Monge, M. Martinez-Ripoll und S. Garcia-Blanco, Acta Crystallogr., Sect. B, 34 (1978) 2847.
- 19 G.W. Bushnell und S.R. Stobart, Can. J. Chem., 58 (1980) 574.
- 20 (a) A.J. De Koning, J. Boersma und G.J.M. van der Kerk, J. Organomet. Chem., 186 (1980) 159; (b) A.L. Spek, Cryst. Struct. Commun., 11 (1982) 1621.

- 21 M.B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien und J.R. Walsh, *Organometallics*, 10 (1991) 3196.
- 22 D.L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, 1982, S. 34.
- 23 P.P. Power und S.C. Shoner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1484; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1403.
- 24 (a) D.K. Creber und G.M. Bancroft, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 643; (b) J. Rideout und M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 129.
- 25 A. Almenningen, T.U. Helgaker, A. Haaland und S. Samdal, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 36 (1982) 159.
- 26 (a) A. Haaland, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1017; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 992; (b) A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) S1.
- 27 (a) M.F. Lappert, L.M. Engelhardt, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1323; (b) J.L. Atwood, T. Fjeldberg, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, R. Shakir und A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1163.
- 28 P.B. Hitchcock, J.A.K. Howard, M.F. Lappert, W.-P. Leung und S.A. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 847.
- 29 F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless und B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 724.
- 30 W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 1113.
- 31 W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 289.
- 32 W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 139.
- 33 P. Jutzi, A. Becker, H.G. Stammler und B. Neumann, *Organometallics*, 10 (1991) 1647.
- 34 D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland und B.E.R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2387.
- 35 (a) L.L. Merrit Jr. und E.D. Schröder, *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 801; (b) K. Nakatsu, H. Yoshioka, M. Matsui, S. Koda und S. Ooi, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 28 (1972) S24.
- 36 M. Schütze, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 697.
- 37 D. Perrin, W. Amarego und R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, New York, 1981.
- 38 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry*, 2. Aufl., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (NL), 1984.
- 39 SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989.
- 40 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 41 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.