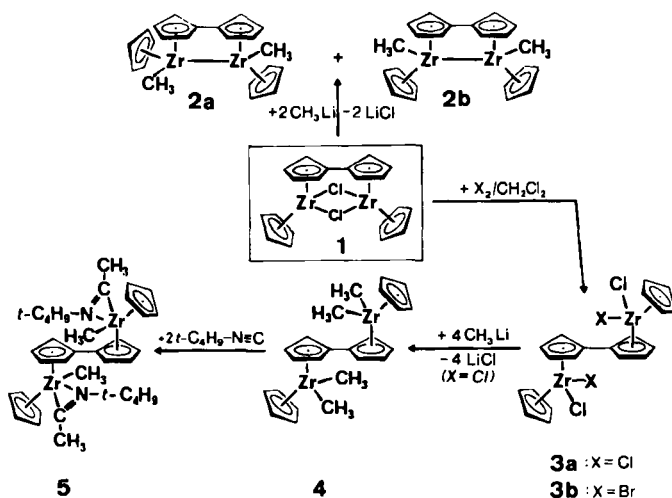


Zweikernige Fulvalen-Komplexe von drei- und vierwertigem Zirkonium**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Tomás Cuenca, Babil Menjón und Eberhardt Herdtweck

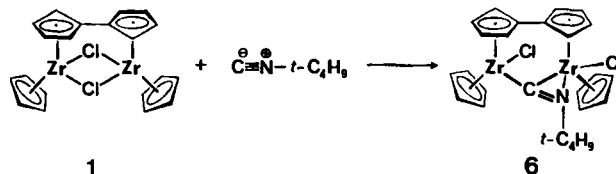
Die hohe Reaktivität von Organozirkonium(III)-Verbindungen, die auch eine extreme Luftempfindlichkeit einschließt, stand einem systematischen Ausbau dieser Verbindungsklasse bisher entgegen; die Chemie von Organotitan(III)-Verbindungen ist hingegen sehr gut untersucht^[1,2]. Angesichts der Bedeutung niedrigvalenter Organozirkonium-Spezies in Katalyseprozessen^[1,3] bemühen wir uns unter Ausnutzung des Fulvalenklammer-Effekts, mehrkernige Systeme dieses Typs zu synthetisieren, und haben kürzlich über das durch reduktive CC-Kupplung von Zirconocendichlorid mit Natrium einfach und übersichtlich zugängliche zweikernige Zirkonium(III)-Derivat **1** berichtet^[4]. Jetzt gelangen auch gezielte Methylierung und Oxidation, die sich für die weitere Funktionalisierung anbieten.



2.1 Moläquivalente Methyllithium reagieren mit **1** unter strengstem Luft-, Feuchtigkeits- und Lichtausschluß in 65% Ausbeute zum chlorfreien Methylierungsprodukt **2**, einem roten Feststoff, der sich NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C) als *cis/trans*-Gemisch von **2b** und **2a** erweist^[5]. **2** ist eine der wenigen eindeutig charakterisierten Alkyl-Verbindungen von dreiwertigem Zirkonium^[1,2] und nur unter Licht- und Sauerstoffausschluß bei $T < -20^\circ\text{C}$ längere Zeit unzersetzt haltbar. Die Feststoff-Thermolyse von reinem **2** ($200^\circ\text{C}/15\text{ min}/\text{Vakuum}$) ergibt als gasförmiges Spaltprodukt Methan (94%) mit kleinen Anteilen Ethan, Propan, Propen und *cis*-2-Buten. Dieser Befund kann mit der primären Bildung einer instabilen ZrCH_2Zr -Spezies erklärt werden, die konsekutiv wie andere μ -Methylen-Komplexe zerfällt^[6].

Darüber hinaus läßt sich **1** aufgrund seiner leichten Oxidierbarkeit beispielsweise in guter Ausbeute (80–90%) in die CC-verknüpften grüngelben Zirconocendihalogenid-Komplexe **3a** und **3b** überführen. Auch bei weiteren Umsetzungen von **3** bleibt die Fulvalenklammer zwischen den beiden Zirkoniumatomen erhalten. So führt erschöpfende

Methylierung mit Methyllithium oder Methylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1:4.2 zum Tetramethylderivat **4**^[7], einer kristallinen, gelben Substanz, deren Methylgruppen zur CC-Verknüpfung befähigt sind: Behandlung von **4** mit 2 Moläquivalenten Isocyanid (z. B. *tert*-Butylisocyanid) bei Raumtemperatur ergibt unter Einschiebung der NC-Funktion in $\text{Zr}-\text{CH}_3$ -Bindungen glatt den gelben Azazirconiacyclopropen-Komplex („Iminoacyl“-Komplex) **5**; die η^2 -Fixierung des NC-Liganden ist durch IR- und ^{13}C -NMR-Spektrum belegt ($\nu(\text{CN}) = 1637\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{CN}) = 234\text{ [C}_6\text{D}_6\text{]}$)^[8,9].



Am besonders reaktiven Zirkonium(III)-Komplex **1** werden durch Isocyanide beide Chlorbrücken geöffnet. Mit *tert*-Butylisocyanid entsteht glatt das Derivat **6**^[10]. Die optimale Orientierung für die $\eta^1:\eta^2$ -Brückenkoordination des NC-Liganden wird durch eine Verdrehung der beiden Zirconocen-Einheiten um 22.6° um die sie verknüpfende Bindung C11–C21 erreicht (Abb. 1). Der Isocyanid-Ligand ist gewinkelt [$\angle(\text{C}-\text{N}-\text{C}) = 130.5(1)^\circ$], die Atomsequenz $\text{Zr1}-\text{C}-\text{N}$ dagegen nahezu linear [$168.0(1)^\circ$]^[11]. Die $\text{Zr1}-\text{C}$ -Bindung ist mit $218.0(2)\text{ pm}$ erwartungsgemäß erheblich kürzer als eine Zr -Methyl-Bindung ($230\text{--}236\text{ pm}$ ^[11]), und die NC -Bindung ist mit $124.9(2)\text{ pm}$ etwas kürzer als eine normale $\text{N}=\text{C}$ -Bindung^[11]. Die Atome Zr1 , Zr2 , C11 , C , N und C1 liegen nahezu in einer Ebene. Die beiden Zirkoniumatome sind so weit voneinander entfernt (398 pm), daß eine bindende Wechselwirkung zwischen ihnen nicht in Betracht zu ziehen ist. Daß die von Zr2 ausgehenden Bindungen deutlich länger sind als die entsprechenden Bindungen von Zr1 , trägt den durch die „side-on“-Komplexierung des Isocyanid-Liganden verursachten elektronischen Unterschieden Rechnung. Diazoalkane ergeben zu **6** strukturanaloge Komplexe (*N,N*-Koordinat)^[12].

Damit ist gezeigt, daß Zirkonium(III)-Komplexe der Fulvalen-Reihe sowohl unter Erhaltung der Oxidationsstufe

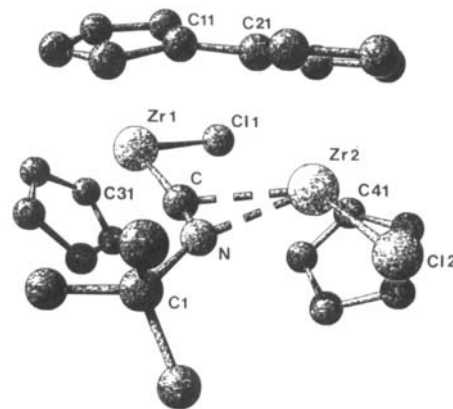


Abb. 1. Struktur des fulvalenverbrückten Isocyanid-Komplexes **6** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Zr1}-\text{C}$ $218.0(2)$, $\text{C}-\text{N}$ $124.9(2)$, $\text{N}-\text{C1}$ $151.7(2)$, $\text{Zr2}-\text{C}$ $236.5(1)$, $\text{Zr2}-\text{N}$ $221.2(1)$, $\text{Zr1}-\text{C11}$ $250.5(1)$, $\text{Zr2}-\text{C12}$ $258.3(1)$, $\text{C11}-\text{C21}$ $140.9(2)$, $\text{Zr1}-\text{C11} \cdots 15$ 250.0 (Mittelwert), $\text{Zr1}-\text{C31} \cdots 35$ 250.8 (Mittelwert), $\text{Zr2}-\text{C21} \cdots 25$ 254.8 (Mittelwert), $\text{Zr2}-\text{C41} \cdots 45$ 251.6 (Mittelwert); $\text{Zr1}-\text{C}-\text{N}$ $168.0(1)$, $\text{C}-\text{N}-\text{C1}$ $130.5(1)$, $\text{Zr1}-\text{C}-\text{Zr2}$ $122.1(1)$, $\text{Zr2}-\text{N}-\text{C1}$ $148.2(1)$, $\text{C}-\text{N}-\text{Zr2}$ $81.0(1)$.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. T. Cuenca, Dr. B. Menjón, Dr. E. Herdtweck
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Chemie oxophiler Übergangsmetalle, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (T. C. und B. M.) und der Hoechst Aktiengesellschaft gefördert. – 2. Mitteilung: [4c].

als auch unter Oxidation der Metallzentren funktionalisierbar sind, wobei wegen der stabilen Fulvalenklammer keine Ab- oder Aufbaureaktionen zu mono- bzw. oligomeren Spezies zu befürchten sind.

Arbeitsvorschriften

2a/2b: Eine Lösung von 1.02 g (2 mmol) **1** in Toluol wird bei -78°C mit einer 1.6 M Lösung von CH_3Li in Hexan (2.6 mL, 4.2 mmol) versetzt und unter Rühren in ca. 2 h auf -20°C erwärmt. Die resultierende rotbraune Lösung wird bei -78°C vom Bodensatz (LiCl) abfiltriert und im Vakuum eingedampft. **2a/2b** wird mit kaltem *n*-Hexan und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 620 mg (65%).

3a/3b: 5.11 g (10 mmol) **1** [4a] in Toluol werden bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge Cl_2 bzw. Br_2 , gelöst in CH_2Cl_2 , versetzt. Das Oxidationsprodukt **3a** bzw. **3b** fällt dabei sofort als gelber Feststoff aus. Nach 2 h dampft man im Vakuum ein und wäscht den Rückstand mit CH_2Cl_2 , Tetrahydrofuran, *n*-Hexan und Aceton. Ausbeute: 5.30 g (90%) **3a** bzw. 5.40 g (80%) **3b**.

4: Eine Suspension von 582 mg (1 mmol) **3a** in 20 mL Toluol wird bei -78°C mit einer 1.6 M Lösung von CH_3Li in Hexan (2.6 mL, 4.2 mmol) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die gelbe Lösung vom Bodensatz (LiCl) über trockenem Celite abgetrennt, eingeeengt und mit Diethylether sowie *n*-Hexan gewaschen; gelbe Kristalle aus Toluol/*n*-Hexan; Ausbeute: 461 mg (92%).

5: 501 mg (1 mmol) **4**, gelöst in Toluol, werden bei Raumtemperatur mit 0.25 mL (2.2 mmol) *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$ versetzt. Nach 15 h filtriert man ab, dampft die Lösung ein und kristallisiert den Rückstand aus Toluol/*n*-Hexan um. Gelbe Kristalle; Ausbeute: 400 mg (60%).

6: Eine Lösung von 500 mg (0.98 mmol) **1** in 70 mL Toluol wird bei Raumtemperatur mit 110 μL (0.98 mmol) *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$ versetzt, wobei augenblicklich die Farbe von dunkelviolet nach rot umschlägt. Nach Filtration wird die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Ausbeute: 490 mg (85%); $\text{Fp} = 216^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 16. Januar,
ergänzte Fassung am 23. März 1987 [Z 2047]

- [1] Aktuelle Monographie: D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: *Chemistry of Organo-zirconium and -Hafnium Compounds*, Horwood/Wiley, Chichester/New York 1986.
- [2] Neuere Beispiele: a) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, C. S. Day, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1844; b) J. Blenkins, P. Bruin, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 61.
- [3] R. Choukronn, M. Basso-Bert, D. Gervais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1317.
- [4] a) T. V. Ashworth, T. Cuenca, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 289; b) W. A. Herrmann, T. Cuenca, U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) C15; c) T. Cuenca, W. A. Herrmann, T. V. Ashworth, *Organometallics* 5 (1986) 2514; d) Röntgen-Strukturanalyse von **1**: S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *ibid.* 6 (1987) 897.
- [5] Daten von **2a/b**: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 28°C): $\delta(\text{CH}_3) = -0.30$ [s, 6H]; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.74/5.70$ [s, 10H]; $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 6.44/6.33$, 5.88/5.51, 5.44/5.18, 5.02/4.98 [4m, 8H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6 , 28°C): $\delta(\text{CH}_3) = 22.61/22.72$; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 109.53/108.71$; $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 125.62$, 124.51, 120.39, 113.58, 110.20, 108.51, 107.68, 105.48, 100.00, 95.00. - EI-MS (70 eV): m/z 468 (M^+ für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Zr}_2$). - Korrekte $\text{C}_2\text{H}_4\text{Zr}$ -Analyse.
- [6] a) A. Schäfer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 229; b) A. Schäfer, *Dissertation*, Technische Universität München 1987.
- [7] Daten von **4**: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 28°C): $\delta(\text{CH}_3) = -0.10$ [s, 12H]; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.74$ [s, 10H]; $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 5.91$, 5.99 [2t, A_2B_2 -System, $J = 2.60$ Hz, 8H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8 MHz, C_6D_6 , 28°C): $\delta(\text{CH}_3) = 31.57$; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 110.85$; $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 107.56$, 110.08, 120.60. - EI-MS (70 eV): m/z 498 (M^+ für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Zr}_2$). - Korrekte $\text{C}_2\text{H}_4\text{Zr}$ -Analyse.
- [8] Daten von **5**: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 28°C): $\delta(\text{ZrCH}_3) = 0.25$ [s, 6H]; $\delta(\text{CCH}_3) = 2.16$ [s, 6H]; $\delta(\text{t-C}_4\text{H}_9) = 1.03$ [s, 18H]; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.38$ [s, 10H]; $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 5.2-5.6$ [m, 8H]. - IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1637$ s. - EI-MS (70 eV): m/z 568 (M^+ für $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Zr}_2$). - Korrekte $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Zr}$ -Analyse.
- [9] Andere „ η^2 -Iminoacyl“-Komplexe: a) R. D. Adams, D. F. Chodosh, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 41; b) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6450; c) M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, C. R. C. Milne, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) C35.
- [10] Daten von **6**: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 28°C): $\delta(\text{CH}_3) = 1.49$ [s, 9H]; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 6.21$ und 5.81 [2s, $2 \times 5\text{H}$]; $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 6.47$, 6.34, 6.21, 6.01, 5.69, 5.54, 5.06, 4.88 [8m, $8 \times 1\text{H}$]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 30°C): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 110.89$ und 110.34; $\delta(\text{CH}_3) = 29.93$; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 30.82$; $\delta(\text{NC}) = 218.12$; $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 94.54$, 100.37, 102.91, 103.32, 103.37, 104.75, 112.43, 114.83, 118.22, 125.67. - IR (cm^{-1} , KBr):

$\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1652/1648$. - EI-MS (70 eV): m/z 538 ($[M - \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$). - Korrekte $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Zr}$ -Analyse.

- [11] Röntgen-Strukturanalyse von **6**: Orthorhombisch (aus Toluol/*n*-Hexan, 25°C), Raumgruppe $P2_12_12_1$ (IT-Nr. 19); $a = 823.3(1)$, $b = 1689.1(2)$, $c = 1731.2(2)$ pm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; $V = 2407 \cdot 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.641$ g·cm $^{-3}$; empirische Absorptionskorrektur: $\mu = 10.9$ cm $^{-1}$; $\lambda = 71.073$ pm ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung); $T = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; Enraf-Nonius-CAD-4; Meßbereich: $2.0 \leq \theta \leq 25.0^{\circ}$; 4517 gemessene Reflexe, 4029 unabhängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$; $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.017$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.018$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$; Strukturlösung nach Patterson-Methoden. Eine Differenz-Fourier-Synthese nur mit den Schweratomlagen ließ fast alle H-Positionen erkennen. Die H-Lagen wurden daraufhin in idealer Geometrie berechnet ($d(\text{C-H}) = 95$ pm). Die H-Atome und ihre Temperaturfaktoren sind in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Die Temperaturfaktoren sind für alle H-Atome gleich. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Die asymmetrische Einheit enthält 30 „Schweratome“ (anisotrope Temperaturfaktoren), 27 H-Atome; 271 Parameter wurden „full-matrix“-verfeinert. - Shift/Error < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Reste elektronendichte: $+0.39$ e/Å 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52358, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [12] W. A. Herrmann, B. Menjón, E. Herdtweck, unveröffentlicht.

Morphologie und Nanostruktur von kolloidalem Gold und Silber**

Von D. G. Duff, A. C. Curtis, Peter P. Edwards*,
D. A. Jefferson, Brian F. G. Johnson und D. E. Logan

Die brillanten Farben von kolloidalem Gold und Silber sind seit über tausend Jahren bekannt^[1-3]. Die Keimbildung, das Wachstum und die Topologie kolloidaler Partikel wurden bereits früher elektronenmikroskopisch untersucht^[3,4], die Auflösung der Mikroskope ist jedoch erst in jüngster Zeit so weit verbessert worden^[5,6], daß zuverlässige Bilder von der atomaren Mikrostruktur dieser Metallpartikel erhalten werden können^[2-7]. Im folgenden zeigen wir, daß die direkte Darstellung von Strukturen (Struktur-Imaging) mit hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM) in Verbindung mit geeigneten chemischen Methoden zur Herstellung ultrafeiner Partikel tatsächlich wichtige Informationen über die Morphologie und atomare Struktur einzelner kolloidaler Metallpartikel liefern kann. So ermöglicht das HREM-Imaging eines Silberpartikels mit einem Durchmesser von 35 Å die unmittelbare Beobachtung der Packung einzelner Silberatome um ein dekadrisches Zentrum. Diese Beobachtung wird durch Computersimulation eines vollständigen Partikels gestützt: Die Atomanordnung um die zentrale C_5 -Achse des Silberpartikels ist von perfekter pentagonaler Symmetrie.

Alle HREM-Untersuchungen wurden mit einem modifizierten JEOL-200CX bei 200 kV ausgeführt. Einzelheiten der Modifikation (neuer seitlich einzuführender Proben-träger, Objektivlinse mit den Kenngrößen Öffnungsfehlerkonstante $\text{C}_s = 0.6$ mm, Farbfehlerkonstante $\text{C}_c = 1.05$ mm und Brennweite $f = 1.6$ mm) sind bereits beschrieben^[8]. Die interpretierbare Punktauflösung des modifizierten Geräts bei optimalem Defokuswert – definitionsgemäß der erste

[*] Dr. P. P. Edwards, D. G. Duff, A. C. Curtis,
D. A. Jefferson, Dr. B. F. G. Johnson
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)
D. E. Logan
Physical Chemistry Laboratory, University of Oxford
South Parks Road, Oxford OX1 3QZ (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom SERC sowie von Johnson Matthey und ICI gefördert. P. P. E. dankt der Nuffield Foundation für ein einjähriges Forschungsstipendium.