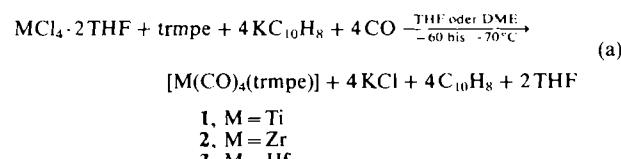


[M(CO)₄CH₃C(CH₂PM₂)₃], M = Ti, Zr, Hf,
Komplexe mit nullwertigem Titan, Zirconium und
Hafnium; die erste strukturelle Charakterisierung
eines Zr⁰-Carbonylkomplexes**

Von David W. Blackburn, Kai Ming Chi, Scott R. Frerichs,
Mary L. Tinkham und John E. Ellis*

Bisher waren nur drei Carbonylzirconium(0)-Komplexe bekannt: [Zr(C₅H₅)(CO)₄][○][¹¹], [Zr(C₅Me₅)(CO)₄][○][¹²] und das thermisch instabile [Zr(butadien)₂(dmpe)(CO)], dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan[¹³]. Wir fanden nun, daß der Tripod-Ligand 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan (trmpe) das unbekannte Zr(CO)₄ sowie seine Titan- und Hafnium-Analoga sehr gut stabilisiert und berichten hier über die erste strukturelle Charakterisierung eines Carbonylzirconium(0)-Komplexes. Neben [Zr(CO)₄(trmpe)] ist die Hf-Verbindung [Hf(CO)₄(trmpe)] von besonderem Interesse, da es sich um den ersten Hf⁰-Komplex handelt, der ohne einen Metalldampf-Reaktor dargestellt werden konnte. Bisher waren nur vier Hf⁰-Verbindungen bekannt: [Hf(C₆H₅R)₂(PM₂)], R = H, CH₃[¹⁴] sowie [Hf(1,3,5-tBu₃C₆H₃)₂] und dessen Carbonyladdukt[¹⁵]. Alle wurden mit atomarem Hafnium dargestellt.

Die Synthese [Gl. (a)] der Komplexe [M(CO)₄(trmpe)], M = Ti 1, M = Zr 2 und M = Hf 3, gelang analog der des oben erwähnten [Zr(C₅Me₅)(CO)₄][○] (THF = Tetrahydrofuran, DME = 1,2-Dimethoxyethan, C₁₀H₈ = Naphthalin, trmpe = CH₃C(CH₂PM₂)₃).



Die Verbindungen 1-3 wurden in zufriedenstellender Reinheit als luftraspurnde und thermisch stabile (20°C) orangerote (1), tiefviolette (2) und rotviolette (3) feinkristalline Feststoffe isoliert[¹⁶]. Spektroskopische Daten der drei Verbindungen (Tabelle I) deuten an, daß sie vermutlich gleichartige Molekülstrukturen haben. Ein Vergleich der IR-Spektren von 2 und [Zr(C₅H₅)(CO)₄][○] im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Banden (1923 (m), 1781 cm⁻¹ (s))^[11] spricht für die Ähnlichkeit dieser Komplexe, deutet aber an, daß in diesen Systemen C₅H₅[○] ein besserer Donorligand ist.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Eigenschaften von 1-3.

Verb.	M	IR [a] $\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	¹³ C/ ¹ H-NMR [b] $\delta(\text{CO})$	³¹ P/ ¹ H-NMR [c] $\delta(\text{31P})$
1	Ti	1931 m, 1833 sh, 1810 s	278.9 q	-10.6 s
2	Zr	1938 m, 1820 s	284.4 br. s	-25.1 s
3	Hf	1934 m, 1814 s	282.1 br. s	-29.2 s

[a] Solvens: THF für 1, DME für 2 und 3. [b] 85.5 MHz, 23°C, [D₆]THF, $J(\text{¹³C-³¹P}) = 9$ Hz für 1. [c] 121.5 MHz, 23°C, [D₆]THF; nicht-koordiniertes trmpe gibt ein ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = -61$.

[*] Prof. Dr. J. E. Ellis, D. W. Blackburn, K. M. Chi,
S. R. Frerichs, Dr. M. L. Tinkham
Chemistry Department, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Highly Reduced Organometallics, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation (NSF) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert. D. W. B. dankt der NSF für ein predoctoral fellowship (1986-1989). - 23. Mitteilung: K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 303. - Anmerkung bei der Korrektur (17. Februar 1988): Über den verwandten Komplex [Ti(CO)₄lBu-Si(CH₂PM₂)₃] wurde soeben berichtet: T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Organometallics* 6 (1987) 2551.

als trmpe. Weitere Hinweise auf die Zusammensetzung von 1 können aus den protonen-entkoppelten ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren des ¹³CO-angereicherten (99%) [Ti(¹³CO)₄(trmpe)] erhalten werden. Diese bis -90°C unveränderten Spektren zeigen die erwarteten Aufspaltungs muster für ein fluktuierendes Molekül mit siebenfach koordiniertem Ti-Atom; die vier äquivalenten Carbonylgruppen koppeln mit den drei äquivalenten Phosphaneinheiten[⁷]. Für die Darstellung von 3 wurde zirconiumfreies HfCl₄[⁸] verwendet, um die Bildung von 2 als Verunreinigung möglichst gering zu halten. Die Unterschiede in den spektroskopischen Daten von 2 und 3 (Tabelle I) sind groß genug, um keinen Zweifel zu lassen, daß es sich bei 3 um einen Hf⁰-Carbonylkomplex handelt.

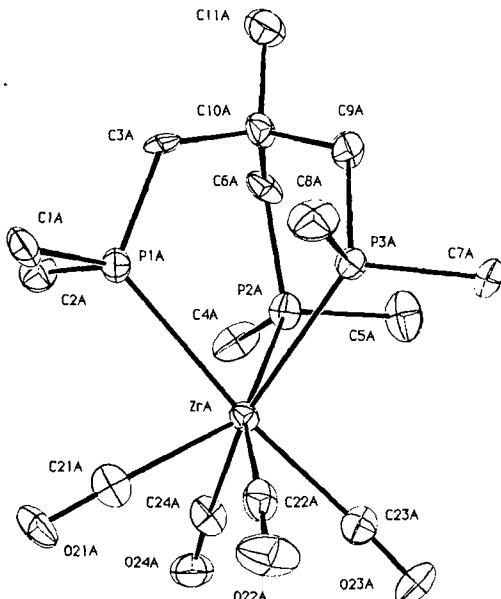


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines unabhängigen Moleküls A von [Zr(CO)₄(trmpe)] 2. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit wieder. Wichtige Abstände (Å) und Winkel [°]: ZrA-P1A 2.755(3), ZrA-P2A 2.760(3), ZrA-P3A 2.762(3), ZrA-C21A 2.133(11), ZrA-C22A 2.168(12), ZrA-C23A 2.221(12), ZrA-C24A 2.155(11), C21A-O21A 1.182(13), C22A-O22A 1.150(15), C23A-O23A 1.120(14), C24A-O24A 1.171(14), C-P (Mittelwert) 1.83(2), C-C (Mittelwert) 1.55(2); P1A-ZrA-P2A 74.35(9), P1A-ZrA-P3A 75.28(9), P2A-ZrA-P3A 75.87(9), C21A-ZrA-C22A 67.5(4), C21A-ZrA-C23A 109.0(5), C21A-ZrA-C24A 71.5(4), C22A-ZrA-C23A 68.5(4), C22A-ZrA-C24A 106.2(4), C23A-ZrA-C24A 71.0(5), ZrA-C-O (Mittelwert) 176(1).

Die röntgenographische Charakterisierung von [Zr(CO)₄(trmpe)] 2 zeigte, daß in der Elementarzelle zwei unabhängige Moleküle sehr ähnlicher Struktur vorliegen[⁹]. Eines ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es läßt sich als 4:3-Pianostuhl-Struktur[¹⁰] beschreiben und erinnert an die von [Ti(C₅H₅)(CO)₄][○][¹¹], in der die Cyclopentadienylgruppe am besten als dreizähniger Ligand zu betrachten ist. Keiner der Atomabstände ist ungewöhnlich. In den unabhängigen Molekülen A und B betragen die mittleren Zr-C-, C-O- und Zr-P-Abstände 2.17(4) und 2.17(3), 1.16(3) und 1.17(2) bzw. 2.759(4) und 2.733(11) Å. Diese Werte gleichen den entsprechenden Abständen in den Komplexen [Zr(C₅H₅)₂(CO)₂] (Mittelwert für Zr-C = 2.187(4) Å[¹¹]) und [(iPr₂PCH₂SiMe₂)₂N]ZrCl₃] (Mittelwert für Zr-P = 2.78(1) Å[¹²]). Etwas kürzere Zr-C- und Zr-P-Abstände wurden in [Zr(C₅Me₅)₂(CO)₂] (Mittelwert für Zr-C = 2.145(9) Å[¹³]) bzw. [Zr(C₅H₅)₂(PM₂)(cyclohexin)] (Zr-P = 2.689(3) Å[¹⁴]) beobachtet.

Da der Tripod-Ligand trmpe leicht aus Me₄P₂[¹⁵] erhalten werden kann und [Zr(CO)₄(trmpe)] thermisch

stabil und in vernünftigen Ausbeuten (40–45%) aus $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$ ^[16] zugänglich ist, sollten sich diese neuen Zr^0 -Carbonylverbindung und ihre Ti^0 - und Hf^0 -Analoga als nützliche Vorläuermoleküle erweisen und ein Studium nullwertiger Carbonylmetallverbindungen der Elemente der 4. Gruppe ermöglichen.

Arbeitsvorschrift

$[Zr(CO)_4(\text{trmpe})]$ 2: 1.8 g (7.1 mmol) trmpe werden zu einer gekühlten (-30°C) Lösung von 2.69 g (7.14 mmol) $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$ in 100 mL DME gegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. Die resultierende Suspension wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, auf -60°C gekühlt und über eine Kanüle in eine unter Argon bei -65°C gerührte Lösung/Suspension von 4.88 g (29.3 mmol) $KC_{10}H_8$ und 3.75 g (29.3 mmol) $C_{10}H_8$ in 150 mL DMF transferiert. Nach 20 min ist die Lösung herrlich tiefviolettt. Das Rühren wird eingestellt, Argon wird im Vakuum entfernt, und reines CO wird eingeleitet (geringer Überdruck). Die Lösung wird 16 h bei -65°C gerührt. Danach wird die inzwischen dunkelrote Lösung innerhalb von 5 h auf -10°C erwärmt und durch Celite filtriert. Entfernen des Solvens bei reduziertem Druck und Waschen mit Pentan ($2 \times 200 \text{ mL}$; $2 \times 50 \text{ mL}$) zur Entfernung des Naphthalins liefert 1.45 g (3.19 mmol, 45% Ausbeute) feinkristallines, dunkelviolettes 2 (Zers. bei $150-153^\circ\text{C}$). Ohne weitere Reinigung werden zufriedenstellende Analysendaten (C, H) erhalten. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden aus Pentan/ CH_2Cl_2 gezüchtet (6 d , -30°C). Analog wurden $[Ti(CO)_4(\text{trmpe})]$ 1 (Zers. bei $163-166^\circ\text{C}$; 56% Ausbeute) und $[Hf(CO)_4(\text{trmpe})]$ 3 (Zers. oberhalb 165°C ; langsame Dunkelfärbung, 2% Ausbeute) aus den entsprechenden $MCl_4 \cdot 2\text{THF}$ -Addukten als thermisch stabile (20°C) Verbindungen hergestellt (zufriedenstellende C, H-Analysen). Die Ausbeute an der Hafniumverbindung 3 konnte auf ca. 20% verbessert werden, indem die Tieftemperatur-Carbonylierung unter einem CO-Druck von 5 atm durchgeführt wurde.

Eingegangen am 8. Dezember 1987 [Z 2531]

CAS-Registry-Nummern:

1: 111379-11-4 / 2: 113035-22-6 / 3: 113035-23-7 / trmpe: 77609-83-7 / $TiCl_4 \cdot 2\text{THF}$: 31011-57-1 / $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$: 21959-01-3 / $HfCl_4 \cdot 2\text{THF}$: 21959-05-7 / $KC_{10}H_8$: 4216-48-2.

- [1] B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1344.
- [2] B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 331.
- [3] R. P. Beatty, S. Datta, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3139.
- [4] F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1938.
- [5] F. G. N. Cloke, M. F. Lappert, G. A. Lawless, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1667.
- [6] Etwas dunklere Farben haben die Dicarbonyl(dicyclopentadienyl)metall-Komplexe $[M(C_5H_5)_2(CO)_2]$ – der Ti-Komplex ist kastanienrot, der Zr -Komplex schwarz und der Hf -Komplex purpur –, doch sind die Farbänderungen beim Übergang vom Ti- zum Hf-Komplex qualitativ ähnlich wie beim Übergang von 1 nach 3. Siehe D. J. Sikora, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **24** (1986) 147.
- [7] Ausgewählte Daten: IR (THF, $\bar{\nu}(^{13}\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$): 1886 m, 1768 s; $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (85.5 MHz, 23°C , $[D_8]\text{THF}$): $\delta = 278.9$ (q, $J(^{13}\text{C}-^{1}\text{H}) = 9 \text{ Hz}$, CO), $^{1}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121.5 MHz, 23°C , $[D_8]\text{THF}$): $\delta = -10.7$ (quint., $J = 9 \text{ Hz}$, Koordiniertes trmpe).
- [8] Wasserfreies $HfCl_4$ enthält etwa 40 ppm Zr (Cerac Inc., Milwaukee, WI, USA).
- [9] 2 ist orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $a = 14.890(31)$, $b = 19.216(15)$, $c = 29.530(16) \text{ \AA}$, $V = 8449(29) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$; $\rho_{\text{ber}} = 1.432 \text{ g cm}^{-3}$; $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu(Mo_K\alpha) = 7.48 \text{ cm}^{-1}$; Kristalldimensionen $0.05 \times 0.10 \times 0.50 \text{ mm}^3$, 3960 gemessene Reflexe bei -86°C ($<\theta<24^\circ$), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop verfeinert (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Für 3170 unabhängige Reflexe ($|F| \geq 2.0\sigma|F|$), $R = 0.065$ und $R_{\text{w}} = 0.070$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] E. L. Muetterties, C. M. Wright, *Q. Rev. Chem. Soc.* **21** (1967) 109.
- [11] J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter, C. Floriani, G. Fachinetti, A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3812.
- [12] M. D. Fryzuk, A. Carter, A. Westerhaus, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 642.
- [13] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1265.
- [14] S. L. Buchwald, R. T. Lum, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7441.
- [15] G. M. Whitesides, C. P. Casey, C. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1379.
- [16] L. E. Manzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock, *Inorg. Synth.* **21** (1982) 136.

2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu, Ag}$), monomere Cu^+ - und Ag^+ -Komplexe mit der Koordinationszahl 1**

Von Regine Lingnau und Joachim Strähle*

Alkyl- und Arylkomplexe RM von Ag^+ und Au^+ sind erst wenige bekannt. Floriani et al.^[1] synthetisierten tetrameres Mesitylgold(I), in dem der Arylrest als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren fungiert und dabei die Koordinationszahl 2 erreicht (Mehrzentrenbindungen). Im Fall des einwertigen Kupfers sind schon mehrere polymere oder oligomere Komplexe $(\text{RCu})_n$ erhalten worden^[1,2], in denen Arylliganden ebenfalls Brückenfunktionen ausüben. Ein interessanter Aspekt der Komplexe (RM)_n ist, daß die einwertigen Metalle trotz ihrer d^{10} -Elektronenkonfiguration meist sehr kurze Metall-Metall-Abstände verwirklichen. Wir berichten hier über neue Komplexe, in denen erstmals 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2$ („2,4,6-Triphenylphenyl“^[3,4]) als Ligand an Cu^+ und Ag^+ gebunden ist. Der große Raumbedarf des Liganden verhindert eine Brückenbindung, so daß monomere Komplexe 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}$; 1, $\text{M} = \text{Ag}$; 2) entstehen, in denen das Metallatom die Koordinationszahl 1 hat.

Zur Synthese von 1 und 2 wird 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}$ mit CuCl bzw. AgCl bei -80°C in THF umgesetzt. Es entstehen farblose, luftstabile Kristalle, die sich in organischen Solventien wie THF, Aceton oder Toluol gut lösen. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, ^1H -NMR-Spektren und Kristallstrukturanalysen charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren von 1 und 2 sind praktisch gleich und unterscheiden sich nur geringfügig vom Spektrum des Edukts 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$. Es werden keine Signale beobachtet, die für metallgebundenes Hydrid sprechen könnten.

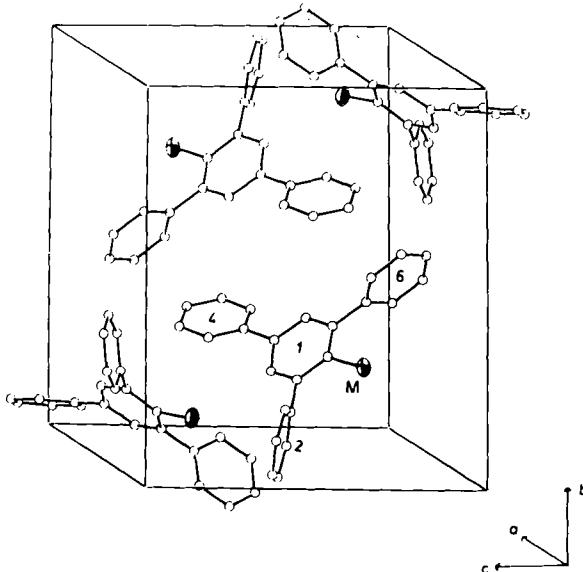


Abb. 1. Elementarzelle der isotypen Verbindungen 1 und 2 im Kristall ($\text{M} = \text{Cu}$ bzw. Ag). Wichtige Atomabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von 2 in Klammern: $\text{M-C11} = 1.890(6)$ [$1.902(5)$], $\text{M-C21} = 3.185(5)$ [$3.171(6)$], $\text{M-C61} = 3.158(5)$ [$3.214(5)$]; Interplanarwinkel: 2-1: 61.66 [61.1], 6-1: 73.73 [74.0], 4-1: 31.78 [32.4].

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. R. Lingnau
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[***] Nach den IUPAC-Regeln ist der Ligand als ein 5'-Phenyl-*m*-terphenyl-2'-yl zu bezeichnen (Regel A54-3).