

Journal of Organometallic Chemistry, 387 (1990) C13–C16
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20780PC

Preliminary communication

**Modifizierte Darstellung und Röntgenstrukturanalyse
 von Cyanotrihydroboranato-tris(η^5 -cyclopentadienyl)-
 acetonitril-uran(IV)**

Martin Adam, Kenan Yünlü * und R. Dieter Fischer **

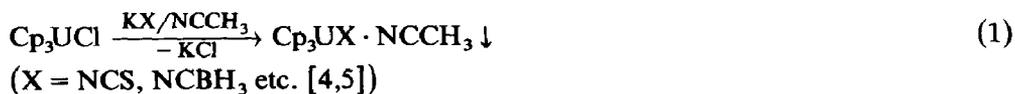
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (F.R.G.)*

(Eingegangen den 26. Januar 1990)

Abstract

A brilliant green product that crystallizes from concentrated solutions of the salt $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCBH}_3)_2]$ in acetonitrile solution has been found to be the trigonal bipyramidal complex $\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCBH}_3)(\text{NCCH}_3)$ (**2**). A crystallographic single crystal X-ray diffraction study shows the crystals to be monoclinic, space group $P2_1$ with a 779.6(3), b 1464.9(4), c 784.9(3) pm; $\beta = 97.24(2)^\circ$, $Z = 2$; $R = 0.056$ ($R_w = 0.063$); U–N: 254.2(11) and 269(12) pm. Compound **2** is the second example of a transition metal complex with exclusively terminal NCBH_3 ligands, and a practically linear MNCB alignment.

1978 wurde durch eine erste erfolgreiche Röntgenstrukturanalyse [1] des Uran(IV)-Organyls $\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCS})(\text{NCCH}_3)$ (**1**; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) der Beweis für die Existenz der zuvor auf Grund spektroskopischer Daten postulierten [2] Familie von trigonal bipyramidal (tbp) konfigurierten Tricyclopentadienyluran(IV)-Komplexen erbracht. Obwohl bald nach der ersten Darstellung der polymeren Verbindung $(\text{Cp}_3\text{U}(\mu\text{-NCBH}_3))_n$ [3] auch das zu **1** homologe Acetonitriladdukt $\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCBH}_3)(\text{NCCH}_3)$ (**2**) beschrieben wurde (Gl. 1), erwies sich das Züchten geeigneter Einkristalle von **2** bis vor kurzem als besonders schwierig. Erst die



Erschliessung verschiedener Salze $(\text{R}_4\text{N})(\text{Cp}_3\text{UXY})$ mit $\text{X}, \text{Y} = \text{NCS}$ und/oder NCBH_3 [6] sowie die Beobachtung, dass **1** in Form von wohlausgebildeten Einkris-

* Feste Adresse: Rhône Poulenc Inc., CN 5266 Princeton, NJ 08453-5266, U.S.A.

** Korrespondenzadresse

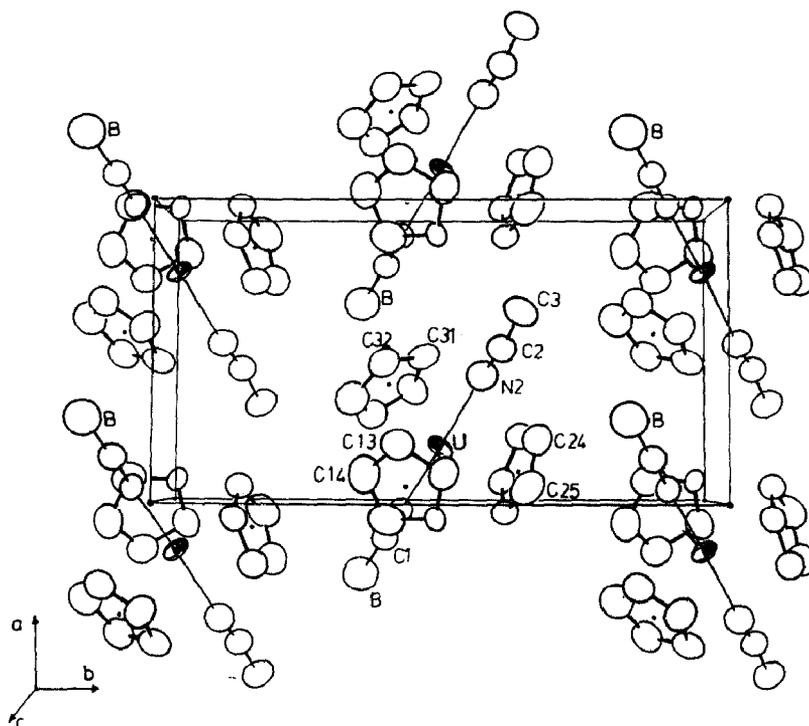
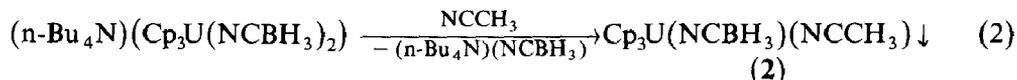


Fig. 1. Elementarzelle (ORTEP-Plot) von $\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCBH}_3)(\text{NCCH}_3)$ (**2**) mit Atomnumerierung. Nur die B-Atome aller sechs wiedergegebenen Moleküle sind gekennzeichnet.

tallen aus Acetonitrillösungen von $(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCS})(\text{NCBH}_3))$ kristallisiert [7], führte nunmehr auf analogem Wege auch zu Einkristallen von **2**:



Im Gitter von **2** liegen erwartungsgemäss *tbp*-konfigurierte Moleküle vor (Fig. 1), deren Atomanordnung (ohne H-Atome) z.B. derjenigen in **1** [7] bzw. in den gleichfalls ungeladenen Lanthanoid(III)-Komplexen $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ und Pr [8]) entspricht. Während die $\text{Cent}(\text{Cp})\text{-U-Cent}(\text{Cp})'$ -Winkel wie in praktisch allen *tbp*-Systemen nahe bei 120° liegen, der N-U-N -Winkel mit $177.8(4)^\circ$ fast den Idealwert von 180° erreicht, und die Cent-U -Abstände im Mittel denen in **1** sowie in verschiedenen Salzen des $(\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCCH}_3)_2)^+$ -Kations [7] gleichen (Tab. 1), unterscheiden sich beide U-N -Abstände in **2** von den entsprechenden Abständen in **1** auffällig: So übertrifft der U-N -Abstand zum NCBH_3 -Liganden mit $254.2(11)$ pm deutlich den zum NCS -Liganden ($244(1)$ pm [7]). Trotz des somit wohl überraschend schwachen σ -Donorvermögens des Cyanoboranat-N-Atoms erfolgt auch keine entsprechende Verkürzung der U-N (Nitril)-Distanz gegenüber dem Abstand in **1** (266 pm [7]) um ≤ 10 pm (zum Vergleich: U-N im $(\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCCH}_3)_2)^+$ -Kation: 257.5 pm [7]), sondern eine geringfügige Abstandszunahme (**2**: 269.9 pm). Dieser U-N -Abstand gehört zu den längsten an Uran(IV)-Organylen bislang beobachteten; vergleichbar hohe Werte sind z.B. für $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{bpy})$ (268 pm; $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin [9]) und $\text{U}^{\text{IV}}(\text{H}_3\text{BCH}_3)_4\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ($272\text{--}274$ pm [10]) bekannt. Insgesamt variiert somit der U-N -

Abstand von $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}$ -Derivaten zwischen 206 [11] und nahezu 270 pm. Der NCCH_3 -Ligand von **2** lässt sich im Gegensatz zu dem von **1** am Hochvakuum leicht entfernen bzw. quantitativ auch durch ein Acrylnitrilmolekül austauschen [5].

Die Packung der Moleküle von **2** in der Elementarzelle (Fig. 1) schliesst intermolekulare B–H---U-Wechselwirkungen aus. Das wohl nicht vernachlässigbare elektrische Dipolmoment von **2** bedingt vermutlich das gegenüber den quasi-isomorphen $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ -Systemen (Raumgruppe: *Pnca* [8]) etwas modifizierte Packungsmuster sowie die unterschiedlichen Ring–Metall Abstände U–Z1/3 und U–Z2 in **2**.

Von den insgesamt vier bis heute röntgenstrukturanalytisch untersuchten Metallkomplexen mit N-koordinierten Cyanoboranoliganden enthalten zwei [12] metallverbrückende Liganden, wie sie auch für nitrilfreie Polymere $(\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCBH}_3))_n$ angenommen werden [6]. Während der einkernige Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCBH}_3)_2(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)$ zwei terminale NCBH_3 -Liganden enthält, von denen einer allerdings merklich abgewinkelt ist (Winkel Cu–N–C: 165.0 bzw. 175.6° [13]), lässt sich der quasi-tbp-konfigurierte Komplex $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}(\text{NCBH}_3)(\text{PPh}_3)_3$ (**3**) [14] mit **2** am besten vergleichen. Anders als in **3** ($\nu(\text{CN})$ 2190 cm^{-1}) bleibt die $\nu(\text{CN})$ -Frequenz von **2** mit 2178 cm^{-1} [6] gegenüber der des Salzes $\text{K}(\text{NCBH}_3)$ praktisch unverändert. Der C–B-Abstand in **2** ist mit 166.8(17) pm zugleich ungewöhnlich lang (**3**: 159.9 pm [14]) und ähnelt bereits dem C(Phenyl)–B-Einfachbindungsabstand des $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Anions (169–171 pm [7]). In dem erst jüngst beschriebenen Komplex $(\text{Pt}^{\text{I}}(\text{CNBH}_3)(\text{dppm}))_2$ mit terminalen, jedoch C-koordinierten CNBH_3 -Liganden erweist sich der entsprechende N–B-Abstand als vergleichsweise kurz (154.3 pm; $\nu(\text{CN})$: 2195 cm^{-1} [15]).

Experimentelles

Sämtliche Arbeitsgänge wurden unter absoluter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Optimal dimensionierte, leuchtend grüne Einkristalle der Titelverbindung **2** bildeten sich innerhalb von zwei Wochen aus einer gesättigten Lösung von $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{NCBH}_3)_2]$ (dargestellt nach Ref. 6) in Acetonitril (Temp. ca. 8° C). Das Produkt **2** erwies sich auch spektroskopisch (IR, NIR/VIS) mit dem

Tabelle 1

Wichtige Abstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) samt Standardabweichungen des Moleküls $\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCBH}_3)(\text{NCCH}_3)$ (**2**)

$\overline{\text{U-C(Ring1)}}$ (270.7(11)–286.2(14))	278.2 ^a	U–Z1	250.6 ^b
		U–Z2	239.9 ^b
$\overline{\text{U-C(Ring2)}}$ (264.1(18)–272.2(14))	268.4 ^a	U–Z3	252.7 ^b
$\overline{\text{U-C(Ring3)}}$ (273.2(11)–286.2(18))	279.8 ^a	N1–U–N2	177.8(4)
U–N1	254.2(11)	U–N1–C1	177.6(10)
U–N2	269.9(12)	U–N2–C2	172.3(9)
N1–C1	113.3(16)	N1–C1–B	172.3(11)
N2–C2	114.9(17)	N2–C2–C3	172.9(14)
C1–B	166.8(17)	Z1–U–Z2	120.2
C2–C3	135.9(16)	Z1–U–Z3	116.1
		Z2–U–Z3	123.7

^a $\overline{\text{U-C}}$ 275.5 pm (274 pm in **1** [7]); ^b Z $\hat{=}$ Cp-Ringzentrum; $\overline{\text{U-Z}}$: 247 pm (247 pm in **1** [7]).

bereits auf anderem Wege erhaltenen $(C_5H_5)_3U(NCBH_3)(NCCH_3)$ [4–6] als identisch.

Strukturdaten von **2** [16]. SYNTEX P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator (Mo- K_α -Strahlung, λ 0.709261 Å). Temp. 295 K, Kristalldimensionen: $0.20 \times 0.20 \times 0.30$ mm, $M_r = 514.25$. Monoklin, $P2_1$; a 779.6(3), b 1464.9(4), c 784.9(3) pm; β 97.24(2)°; U 889×10^6 pm³, $Z = 2$, D_x 1.92 g cm⁻³; $2\theta_{max}$ 52°, μ 87.16 cm⁻¹, $F(000)$ 479.96. Symmetrieunabhängige Reflexe: 1644, davon 1355 mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Dreidimensionale Pattersonsynthese, Fourier- und "least-squares"-Verfeinerung (SHELX 76 bzw. SHELX 84), anisotrope Temperaturfaktoren (H-Atome in berechneten Positionen), numerische Absorptionskorrektur. Endgültige R -Werte: $R = 0.056$ bzw. $R_w = 0.063$ mit $w = 1.5861/(\sigma^2(F_0) + 0.0005F_0^2)$.

Dank. Die Autoren danken Frau Prof. G. Bombieri (Mailand/Padua) für wertvolle Ratschläge in einem frühen Stadium der Untersuchung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 R.D. Fischer, E. Klähne und J. Kopf, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1393; hinsichtlich einer neuerlich durchgeführten Röntgenstrukturanalyse von **2** vgl. Ref. 7.
- 2 R.D. Fischer und G.R. Siemel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 126.
- 3 T.J. Marks und J.R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 27.
- 4 K.W. Bagnall, M.J. Plews, R.D. Fischer, E. Klähne, G.W. Landgraf und G.R. Siemel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1999.
- 5 E. Klähne, Dissertation, Universität Hamburg, 1982, S. 83–90. Bezüglich der Schwingungsspektren von **2** vgl. auch Ref. 6 (Tab. II).
- 6 R.D. Fischer und K. Yünlü, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1369.
- 7 H. Aslan, K. Yünlü, R.D. Fischer, G. Bombieri und F. Benetollo, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 63.
- 8 X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 183.
- 9 T.J. Marks, *J. Organomet. Chem.*, 138 (1978) 157.
- 10 R. Shinomoto, A. Zalkin, N.M. Edelstein und D. Zhang, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2868.
- 11 R.E. Cramer, K. Panchanatheswaran und J.W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1853; R.E. Cramer, F. Edelmann, A.L. Mori, S. Roth, J.W. Gilje, K. Tsumi und Nakamura, *Organometallics*, 7 (1988) 841.
- 12 (a) K.M. Melmed, T.-I. Li, J.J. Mayerle und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 69; (b) G.B. Segal und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1623.
- 13 B.G. Segal und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 822.
- 14 R.J. Barton, D.G. Holah, H. Shengzhi, A.N. Hughes, S.I. Khan und B.E. Robertson, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2391.
- 15 M.N.I. Khan, C. King, J.-C. Wang, S. Wang und J.P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4656.
- 16 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer 54218, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.