

HETERONUCLEARE CLUSTERSYSTEME

XIV *. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON μ_3 -TRIS- (η -CYCLOPENTADIENYL)URANOXY-METHYLIDYN-*cyclo*-TRIS- (TRICARBONYLKOBALT)(3Co—Co), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COU}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$

BERND STUTTE und GÜNTER SCHMID **

*Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und Chemische Bindung) im Fachbereich
 Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, 355 Marburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. März 1978)

Summary

$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{Li}$ and $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ react to form the methylidynetricobalt nonacarbonyl cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COU}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$. This first uranium and cobalt containing organometallic compound is paramagnetic with a μ_{eff} value of 3.0 BM. The IR data show the complex to be a typical oxymethylidyne cluster compound.

Zusammenfassung

$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{Li}$ und $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ reagieren zum Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COU}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$. Diese erste Uran und Kobalt enthaltende metallorganische Verbindung ist paramagnetisch mit einem μ_{eff} -Wert von 3.0 BM. Die IR-Daten weisen den Komplex als typischen Oxymethylidyne Cluster aus.

Die aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und elementarem Lithium in Ether entstehenden dunkelroten Lösungen können vielfach als Überträger der Oxymethylidynguppe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ benutzt werden. Verbindungen wie $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2 \cdot \text{NEt}_3$ [1], $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$ [2], $(\text{Co})_9\text{Co}_3\text{COSi}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$ [1] oder $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}(\text{Cl})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) [3], die aus den jeweiligen Elementhalogeniden gebildet werden, belegen dies eindeutig. In einer Reihe anderer Fälle treten diese roten Lösungen jedoch als $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Spender auf. Über diese bifunk-

* XIII. Teil s. Lit. [6].

** Korrespondenzautor. Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Essen, Universitätsstrasse 5–7, 4300 Essen 1 (B.R.D.)

tionellen Eigenschaften der "Li[Co₃(CO)₁₀]"-Lösungen [4] haben wir verschiedentlich berichtet [5,6].

Darstellung und Eigenschaften von (CO)₉Co₃COU(η-C₅H₅)₃

Tris(η-cyclopentadienyl)uranchlorid reagiert mit [(CO)₉Co₃CO]Li in Toluol bei Raumtemperatur in 65 proz. Ausbeute zu (CO)₉Co₃COU(η-C₅H₅)₃. Dieses bildet schwarze, luftempfindliche Kristalle, die in dünner Schicht durchscheinend rot sind. Beim Erhitzen tritt ab 170°C Zersetzung ein.

Im IR-Spektrum von (CO)₉Co₃COU(η-C₅H₅)₃ treten neben den Schwingungen der C₅H₅-Ringe die für den (CO)₉Co₃C-Cluster typischen ν(CO)-Banden zwischen 1950 und 2100 cm⁻¹ auf [3]. Neben der bei höchster Frequenz gelegenen scharfen Schwingungsbande ν₁(a₁) bei 2070 cm⁻¹ beobachtet man 4 weitere Banden bei 2000, 1985, 1970 und 1940 cm⁻¹ (in Nujol). Für Oxymethylidyncluster typisch ist die Schwingung der apikalen CO-Gruppe, die im (CO)₉Co₃COU(η-C₅H₅)₃ bei 1370 cm⁻¹ als sehr starke Bande zu beobachten ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ zeigt nur ein einziges scharfes Singulett bei δ 3.32 ppm (tieffeld gegen TMS), was die Äquivalenz sämtlicher C₅H₅-Ringe und ihrer Protonen beweist. Da (η-C₅H₅)₃UCl unter gleichen Bedingungen ein Singulett bei 3.28 ppm zeigt, kann der Einfluss des Clusterrestes (CO)₉Co₃CO auf die C₅H₅-Protonen als gleichartig mit demjenigen des Chlors angesehen werden*.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen weisen (CO)₉Co₃COU(η-C₅H₅)₃ mit μ_{eff}(293 K) 3.0 BM als paramagnetischen Komplex aus, der 2 ungepaarte Elektronen aufweist, was formal Uran(IV) entspricht. In Fig. 1 und 2 sind die Temperaturabhängigkeiten von 1/χ_m und μ_{eff} dargestellt.

Da die 1/χ_m vs. T-Kurve bei ca. 110 K ihre Linearität verliert, erlaubt sie keine eindeutige Extrapolation, so dass ein θ-Wert nicht ermittelt werden kann. Die effektiven magnetischen Momente wurden nach μ_{eff} = 2.84√χ_mT berechnet. Der ermittelte μ_{eff}-Wert bei Raumtemperatur stimmt mit dem theoretisch zu erwartenden spin-only-Wert von 2.83 BM sowie mit Literaturdaten verwandter (η-C₅H₅)₃U-Verbindungen [8,9] gut überein. Auch die μ_{eff}/T-Kurve zeigt in ihrem Verlauf gute Übereinstimmung mit Literaturangaben, z.B. für (C₅H₅)₃UCN [10] oder (C₅H₅)₄U [11]. Die Summe der Ergebnisse erlaubt den in Fig. 3 wiedergegebenen Strukturvorschlag für (CO)₉Co₃COU(η-C₅H₅)₃.

Das Uran ist tetraedrisch von 3 C₅H₅-Ringen (Mittelpunkte) und dem Clusterrest (CO)₉Co₃CO umgeben. Dieser gleicht nach den vorliegenden Daten vollständig denen in anderen Oxymethylidynclustern des Typs (CO)₉Co₃COR [2,3,12].

* Aus der von Fischer et al. für (η-C₅H₅)₃UCl gefundenen chem. Verschiebung von δ 9.56 ppm [7] in C₆H₆ gegenüber (η-C₅H₅)₃ThCl errechnet sich eine chem. Verschiebung gegen TMS von 3.36 ppm, in guter Übereinstimmung mit dem von uns ermittelten Wert.

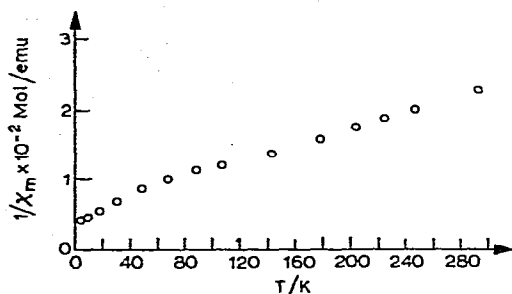


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität χ_m von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COU}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$.

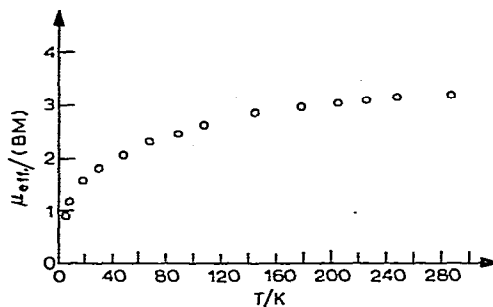


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COU}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$.

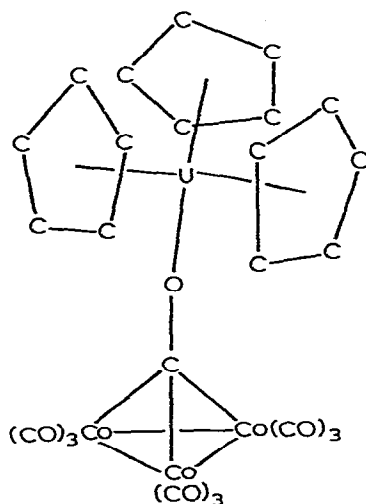


Fig. 3. Strukturvorschlag für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COU}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$.

Experimentelles

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ wurde nach Literaturvorschrift aus UCl_4 und TiC_5H_5 synthetisiert [13]. UCl_4 konnte ebenfalls nach Literaturangaben aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ über $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und UO_3 erhalten werden [14–16]. Etherische Lösungen von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{Li}$ bilden sich aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Lithium [4].

Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 457, das ^1H -NMR-Spektrum mit einem Varian T 60-Gerät aufgenommen. Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zwischen 5 K und 293 K erfolgten an einem Foner-vibrating-sample-magnetometer der Firma Princeton Applied Research. Sämtliche Versuche wurden unter Reinststickstoff und in absoluten Lösungsmitteln vorgenommen.

Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COU}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3$

Zu einer Lösung von ca. 4.18 mMol $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]\text{Li}$ in 300 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung/Suspension von 1.94 g

$(C_5H_5)_3UCl$ (4.14 mMol) in 100 ml Toluol innerhalb von 5 Stunden zugetropft. Nach weiterem 24-stündigem Rühren wird auf $50^\circ C$ erwärmt und die dunkelrote Lösung vom grau-grünen Rückstand (0.55 g) abgefrittet. Durch dreitägiges Abkühlen der Reaktionslösung auf $-25^\circ C$ kristallisieren 1.65 g $(CO)_9Co_3COU-(\eta-C_5H_5)_3$ in schwarzen Kristallen aus. Durch Einengen der Mutterlauge auf 150 ml und erneutes Abkühlen auf $-25^\circ C$ können weitere 0.74 g des Komplexes erhalten werden. Gesamtausbeute: 2.39 g (64.9%, bezogen auf eingesetztes $(C_5H_5)_3UCl$). (Gef.: C, 34.37; H, 1.50; Co, 19.58; U, 26.60. $C_{25}H_{15}Co_3O_{10}U$ ber.: C, 33.73; H, 1.70; Co, 19.86; U, 26.74%. Mol.-Gew. osmometr. in THF: gef.: 939; ber.: 890.2.)

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem "Fonds der Chemischen Industrie" für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. P. Köhler danken wir für die Durchführung der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen.

Literatur

- 1 C.D.M. Mann, A.J. Cleland, S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland und R.J. O'Brien, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C61.
- 2 V. Bätzel und G. Schmid, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3339.
- 3 B. Stutte, V. Bätzel, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1603.
- 4 S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland, C.M.D. Mann und R.J. O'Brien, *J. Chem. Soc. D*, (1970) 181.
- 5 G. Schmid, K. Bartl und R. Boese, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1277.
- 6 J.C. Burt, R. Boese und G. Schmid, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, im Druck.
- 7 R. v. Ammon, B. Kanellakopoulos, R.D. Fischer und P. Laubereau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 315.
- 8 A.E. Gebala und M. Tsutsui, *Chem. Lett.*, (1972) 775.
- 9 B. Kanellakopoulos und K.W. Bagnall, *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Ser. 1, Vol. 7*, Butterworths, London, Univ. Park Press, Baltimore, 1972, S. 299.
- 10 H.D. Amberger, R.D. Fischer und B. Kanellakopoulos, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 12.
- 11 B. Kanellakopoulos, E. Dornberger und H. Billich, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) C42.
- 12 G. Schmid, V. Bätzel und B. Stutte, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 67.
- 13 T.J. Marks, A.M. Seyam und W.A. Watcher, *Inorg. Syn.*, 16 (1976) 147.
- 14 P.W. Wilson, *Syn. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 3 (1973) 381.
- 15 J. Selbin, J.D. Ortego und G. Gritzner, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 976.
- 16 J.A. Hermann und J.F. Suttle, *Inorg. Syn.*, 5 (1957) 143.