

Preliminary communication

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Yb}^{\text{III}}(\text{OC}_4\text{H}_8)\}_2(\mu_2\text{-O})]$ : Ein neuer  
Lanthanoid (Ln)-Komplex mit streng linearer  
Ln–O–Ln-Anordnung

Martin Adam, Gassan Massarweh und R. Dieter Fischer \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Dezember 1990)

Abstract

Light-green, well-shaped crystals of the new binuclear complex:  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Yb}^{\text{III}}(\text{THF})\}_2(\mu\text{-O})]$  (**1**), incidentally obtained from a solution of  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{Yb}^{\text{III}}$  in tetrahydrofuran (THF) in the presence of glyoxal-bis(tert-butylimine), have been subjected to a single-crystal X-ray diffraction study. The crystals are monoclinic, with space group  $P2_1/c$  and  $a$  1110.4(2),  $b$  862.3(1),  $c$  1628.0(3) pm;  $\beta$  104.69(1)°;  $R = 0.047$  ( $R_w = 0.051$ ). The Yb–O distance of 201.5(1) pm within the strictly linear Yb–O–Yb skeleton belongs to the shortest Ln–O bonds (Ln = lanthanoid element) so far observed.

Die hohe Oxophilie der Lanthanoid (Ln)- und Actinoid (An)-Elemente führt nicht selten dazu, daß auch bei gezielten Syntheseversuchen von Ln- oder An-Organen ungeplant die Aufnahme von Sauerstoff aus dem reinen organischen Lösungsmittel erfolgt [1,3–9]. Die Strukturen der hierbei bevorzugt entstehenden Mehrkernkomplexe, die u.a. durch  $\mu_n\text{-O}$ -Brücken ( $n = 2\text{--}6$ ) zusammengehalten werden, erweisen sich zunehmend auch als für das Verständnis Ln-haltiger Hochtemperatur-Supraleitkeramiken [2] von Interesse. Als Sauerstoffquellen werden in der Regel Spuren von  $\text{O}_2$ - [3–6] und/oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen [1,7–9] angenommen; wohldefinierte sauerstoffhaltige Vorstufen mit  $\text{M}=\text{O}$  [3,4] bzw. mit  $\text{M} \leftarrow \text{OH}_2$  [10] oder  $\text{M}-\text{OH}$  [1b,8]-Funktionalitäten sind allerdings überraschend selten isolierbar.

Wir beschreiben hier die Bildung sowie die Kristall- und Molekülstruktur des neuen Komplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Yb}^{\text{III}}(\text{THF})\}_2(\mu_2\text{-O})]$  (**1**, THF = Tetrahydrofuran), welcher zugleich als erster Vertreter des allgemeinen Komplextyps:  $[\{(\text{Cp}'_2\text{ML})_2(\mu_2\text{-O})\}]$  mit  $\text{M} = \text{Ln}$  bzw.  $\text{An}$  ( $\text{L} =$  ungeladene Lewis-Base) anzusehen ist [14a]. Auch **1** entstand ungeplant beim Versuch der Umsetzung von  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{Yb}$  (**2**) mit Glyoxal-bis(tert-butylimin) (GBI) in THF. Während aus der bereits braunen Lösung von reinem **2** [12] auch nach der Zugabe von GBI wieder dunkelgrünes **2** zurückgewonnen werden konnte, schieden sich aus der Lösung von **2** und GBI bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  im Laufe mehrerer Wochen hellgrüne Kristalle (**1**) ab.

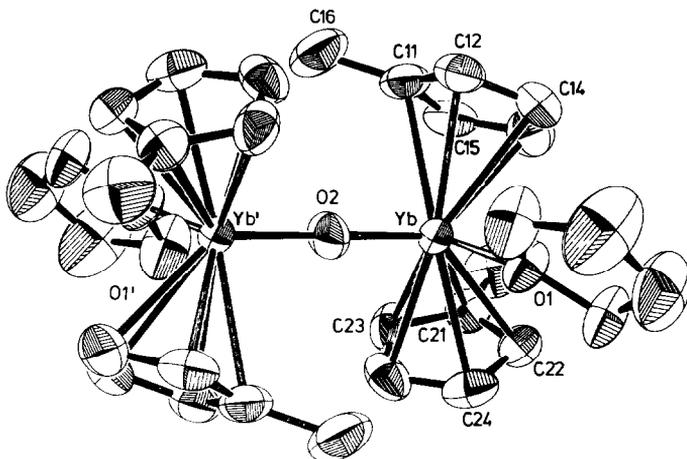


Fig. 1. ORTEP-Plot und Atomnumerierung des Moleküls  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Yb(III)(OC}_4\text{H}_8)\}_2(\mu_2\text{-O})]$  (**1**).

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) einschließlich Standardabweichungen des Moleküls  $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Yb(THF)}_2(\mu\text{-O})\}_2]$ , **1**

|                      |           |                                    |            |
|----------------------|-----------|------------------------------------|------------|
| Yb–C(11)             | 268.8(10) | Yb–O(1) <sup>b</sup>               | 235.1(6)   |
| Yb–C(12)             | 269.1(10) | Yb–O(2) <sup>c</sup>               | 201.5(1)   |
| Yb–C(13)             | 263.2(13) | (C–C) <sup>d</sup>                 | 145.1      |
| Yb–C(14)             | 267.4(12) | C <sub>Ring</sub> –C <sub>Me</sub> | 149.8      |
| Yb–C(15)             | 261.7(10) |                                    |            |
| Yb–C(21)             | 277.7(10) | Yb–O(2)–Yb'                        | 180.0(0)   |
| Yb–C(22)             | 266.1(10) | Z(1)–Yb–Z(2)                       | 124.76(2)  |
| Yb–C(23)             | 269.7(11) | O(1)–Yb–O(2)                       | 91.76(17)  |
| Yb–C(24)             | 261.8(11) | Z(1)–Yb–O(1) <sup>a</sup>          | 103.10(16) |
| Yb–C(25)             | 261.4(10) | Z(1)–Yb–O(2) <sup>a</sup>          | 111.36(2)  |
| Yb–Z(1) <sup>a</sup> | 237.8(1)  | Z(2)–Yb–O(1) <sup>a</sup>          | 105.33(15) |
| Yb–Z(2) <sup>a</sup> | 239.4(1)  | Z(2)–Yb–O(2) <sup>a</sup>          | 113.97(2)  |
| Yb–Yb'               | 403.0(1)  |                                    |            |

<sup>a</sup> Z = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-Ringzentrum. <sup>b</sup> O(THF). <sup>c</sup> Verbrückendes O-Atom. <sup>d</sup> Mittl. Abstand zwischen benachbarten Ring-C-Atomen.

Die eindeutige Identifizierung und Charakterisierung des grünen Produkts **1**, dessen Darstellung noch der Optimierung bedarf, erfolgte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (vgl. Experimentelles [11\*]). Der bislang einzige ebenfalls grüne Yb<sup>III</sup>-Komplex vom Cp<sub>2</sub>LnXY-Typ ist die Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>YbF(THF) [13]. Das ORTEP-Bild in Fig. 1 gibt die streng zentrosymmetrische Molekülstruktur von **1** wieder; Versuche, die Struktur alternativ unter der Annahme eines gleichfalls zentrosymmetrischen [Cp<sub>2</sub>Yb(THF)(μ<sub>2</sub>-OH)]<sub>2</sub>-Systems [14b] zu lösen, schlugen sämtlich fehl.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 2

Variation des Yb–O-Bindungsabstands in verschiedenen Yb<sup>III</sup>-Organyle

| Komplex   | <i>d</i> (Yb–O)/pm       | Position d. O-Atome                               | Ref.         |
|---|--------------------------|---|--------------|
| [[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> Yb(THF)] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -O)] (1)   | 201.5                    | μ <sub>2</sub> -O                                 | diese Arbeit |
| [Yb <sub>3</sub> (μ <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> (η <sup>2</sup> -N <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)Na <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup> | 213.0–213.8              | μ <sub>3</sub> -O                                 | 1a           |
| [[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Yb(μ <sub>2</sub> -OCMeCO <sup>i</sup> Bu)] <sub>2</sub>   | 217.8–220.1              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(OYb) <sub>2</sub> | 17           |
| [[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Yb(μ <sub>2</sub> -OCHMeCO <sup>i</sup> Bu)] <sub>2</sub>  | 224.1–229.7              | μ <sub>2</sub> -OR                                | 18           |
| [[C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Yb(THF){μ-(OC)Co(CO) <sub>3</sub> }] <sup>b</sup>   | 225.8                    | μ-(OC)  | 19           |
| (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> YbOSMe( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )   | 228.0                    | RR'SO   | 18           |
| [[C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Yb(THF){μ-(OC)Co(CO) <sub>3</sub> }] <sup>b</sup>   | 233.5                    | THF   | 19           |
| [[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> Yb(THF)] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -O)] (1)   | 235.1                    | THF   | diese Arbeit |
| [[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Yb(μ <sub>2</sub> -OCHMeCO <sup>i</sup> Bu)] <sub>2</sub>  | 238.3–239.5              | CO(OR)  | 18           |
| [[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )YbCl <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ]   | 233.6–241.7              | THF   | 20           |
| [[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )YbBr <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ]   | 233.5–242.8 <sup>c</sup> | THF   | 21           |

<sup>a</sup> N<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub> = 3,5-Dimethylpyrazolyl. <sup>b</sup> Oxidationszahl von Yb nicht schlüssig belegt. <sup>c</sup> Ein deutlich längerer Lu–O-Abstand als 250 pm ist kürzlich beobachtet worden [9].

Während die Winkel Z–Yb–Z', Z–Yb–O und O–Yb–O' von **1** (Tab. 1) denen vergleichbarer, ebenfalls verzerrt-tetraedrischer Cp<sub>2</sub>LnXY-Komplexe entsprechen, erweist sich der mittlere Yb–C(Cp)-Abstand von 266.7 pm gegenüber dem des Komplexes [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Yb(μ-Cl)]<sub>2</sub> (258.5 pm [15]) sowie auch des [μ-(C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]YbCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anions (260.2 pm [24]) als signifikant verlängert. Der Yb–O(THF) Abstand von 235.1 pm fällt in den für Yb<sup>III</sup>-THF-Addukte üblichen Wertebereich (Tab. 2). Im Hinblick auf sein streng zentrosymmetrisches Yb–O(2)–Yb'-Gerüst ist **1** am ehesten mit den Zweikernkomplexen [(Cp<sup>\*</sup>Sm)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)] (**3**, Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> [5]) und [{(Ind)UBr(NCMe)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)]<sup>2+</sup> (**4**; Ind = η<sup>5</sup>-Indenyl [6]) vergleichbar. Die lineare M–O–M-Anordnung sowie die durchweg sehr kurzen M–O-Abstände sprechen für merkliche O → M π-Donorwechselwirkungen [5]. Der Abstand O(2)–Yb von **1** ist gegenüber dem O–Sm-Abstand von **3** um 7.9 pm verkürzt; diese Abstandsreduktion korreliert gut mit der Ionenradien-Differenz: *r*(Sm<sup>3+</sup>)–*r*(Yb<sup>3+</sup>) von 9.0 pm [16]. Tabelle 2 bietet eine Übersicht über die Yb–O-Abstände einiger ausgewählter Yb<sup>III</sup>-Organyle. Angesichts des Nd–O-Abstands von nur 205 pm im Fall der terminalen Isopropylatliganden im Sechskern-Oligomer: [Nd<sub>6</sub>O<sup>i</sup>Pr]<sub>17</sub>Cl] [22] sowie der Ionenradien-Differenz: *r*(Nd<sup>3+</sup>)–*r*(Yb<sup>3+</sup>) von ca. 12 pm [16] sind für Yb<sup>III</sup>- und Lu<sup>III</sup>-Alkoxidkomplexe mit terminalen OR-Liganden sogar Ln–O-Abstände in der Nähe von 190 pm zu erwarten [23].

## Experimentelles

Sämtliche Arbeitsgänge wurden unter absoluter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Eine rotbraune Stammlösung aus 300 mg (0.74 mMol) (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Yb (**2**, dunkelgrün) und 124 mg (0.74 mMol) zuvor länger am HV getrocknetem Glyoxal-bis(tert-butylimin) in 15 mL THF wurde nach 1 h Rühren, Filtrieren und Einengen um ca. 25% bei ca. –30 °C aufbewahrt. Alle 4–5 Tage wurde diese Lösung erneut um ca. 25% eingengt, bis sich innerhalb von ca. 3 Wochen aus den verbliebenen

2–3 mL Lösung optimal dimensionierte, hellgrüne Kristalle der Titelverbindung **1** abgeschieden hatten.

Strukturdaten von **1** [11]. Syntex  $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator ( $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda$  70.9261 pm). Temp. 295 K, Kristalldimensionen:  $0.25 \times 0.70 \times 0.05$  mm,  $M_r$  822.84. Monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a$  1110.4(2),  $b$  862.3(1),  $c$  1628.0(3) pm;  $\beta$  104.69(1) $^\circ$ ;  $U$  1507.7(4)  $\times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_x$  1.81 g cm $^{-3}$ ;  $2\theta_{max}$  52 $^\circ$ ,  $\mu$  59.30 cm $^{-1}$ ,  $F(000)$  979.93. Symmetrieunabhängige Reflexe: 3225, davon zur Lösung der Struktur verwendet: 2683 mit  $F_o \geq 1.5 \sigma(F_o)$ . Verfeinerung von 179 Parametern. Dreidimensionale Patterson-Synthese, Fourier- und "least-squares"-Verfeinerung (SHELX 76 bzw. SHELX 84), anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome; H-Atome mit fixierter C–H-Bindungslänge und gemeinsamem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Letzte  $R$ -Werte:  $R = 0.047$  bzw.  $R_w = 0.051$  mit  $w = [\sigma^2(F_o) + 0.00035 F_o^2]^{-1}$ .

**Dank.** Die Autoren danken der Friedrich-Naumann-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums (an G.M.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dipl.-Chem. J. Stehr für seine Mithilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) H. Schumann, P.R. Lee und J. Loebel, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1073; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1033 und dort angeg. Lit. (b) H. Schumann, G. Kociok und J. Loebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 581 (1990) 69.
- 2 Vgl. H. Jaeger, *Adv. Mater.* 2 (1990) 16; R.J. Cava, *Science*, 247 (1990) 656.
- 3 R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1507.
- 4 G. Bombieri, F. Benetollo, E. Klähne und R.D. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1115.
- 5 W.J. Evans, J.W. Grate, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 405.
- 6 W. Beekman, J. Goffart, J. Rebizant und M.R. Spirlet, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 23.
- 7 R.E. Cramer, M.A. Bruck und J.W. Gilje, *Organometallics*, 7 (1988) 1465.
- 8 W.J. Evans, M.A. Hozbor, S.G. Bott, G.H. Robinson und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1990.
- 9 H. Schumann, J. Loebel, J. Pickardt, C. Qian und Z. Xie, *Organometallics*, 10 (1991) 215.
- 10 H. Aslan, J. Förster, K. Yünlü und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 79 und dort angegeb. Lit.
- 11 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55072, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 12 Vgl. W. Jahn, Dissertation, Universität Hamburg, 1983.
- 13 Vgl. E. Mastoroudi, Dissertation, Universität Heidelberg, 1980; B. Kanellakopulos, persönl. Mitteilung; alle sonstigen Cp $_2$ YbXY-Systeme sind rot bis gelb; der Komplex Cp $_2^*$ YbOCCo(CO) $_3$ (THF) (vgl. Tab. 2 [19]) ist blau.
- 14 (a) Hinsichtlich entsprechender  $d$ -Übergangsmetallkomplexe vgl. Ref. 5 (Tab. II); (b) Wie z.B. in den Komplexen: [(C $_5$ H $_4$ CH $_3$ ) $_2$ Ln(THF)( $\mu$ -H)] $_2$ ; vgl. W.J. Evans, J.H. Meadows, A.L. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2008.
- 15 E.C. Baker, L.D. Brown und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1376.
- 16 Koordinationszahl acht; vgl. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751.
- 17 G.B. Deacon, G.D. Fallon, P.I. McKinnon, R.H. Newnham, G.N. Pain, T.G. Tuong und D.L. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) C21.
- 18 J. Stehr und R.D. Fischer, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 19 T.D. Tilley und R.A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 985.
- 20 M. Adam, X.-F. Li, W. Oroschin und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) C19.

- 21 G.B. Deacon, G.D. Fallon und D.L. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 45.
- 22 R.A. Andersen, D.H. Templeton und A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1962.
- 23 In *metallorganischen* Nd(III)-Komplexen mit terminalen OR-Liganden wurden bislang allerdings längere Nd–O-Abstände von 210.6(3) bzw. 215.2(5) pm gefunden: Vgl. M. Wedler, M. Noltemeyer, D. Stalke, U. Pieper, H.-G. Schmidt und F.T. Edelman, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 24 P. Yan, N. Hu, Z. Jin und W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 313.