

Preliminary Communication

Cyclooctatetraenyl-Komplexe der frühen Übergangsmetalle und Lanthanoide

IV. * Strukturchemie des anionischen Sandwich-Komplexes $[\text{Ce}(\text{COT})_2]^-$

Ulrike Kilimann, Martina Schäfer, Regine Herbst-Irmer und Frank T. Edelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Oktober, 1993)

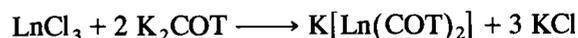
Abstract

The cerocene(III) derivatives $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ce}(\text{COT})_2]$ (**1**) and $(\text{THF})_3\text{Na}(\mu\text{-COT})\text{Ce}(\text{COT})$ (**2**) have been prepared and characterized structurally by an X-ray diffraction study (COT = η^8 -cyclooctatetraenyl(2-)). The molecular structures differ significantly, depending on the nature of the alkali metal cation. In the solid state, compound **1** consists of separated ion pairs. In **2** a cyclooctatetraenyl ligand bridges cerium and sodium to give a linear $(\text{COT})\text{Ce}(\mu\text{-COT})\text{Na}$ arrangement.

Key words: Cerium; Cyclooctatetraenyl; Sandwich complexes; Lithium; Sodium

Cyclooctatetraenyl-Komplexe der Lanthanoide sind schon seit 1970 bekannt [2], aber noch sehr unvollständig untersucht. Dies ist umso erstaunlicher, als der Cyclooctatetraenyl-Ligand $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ (= COT) für die Koordination an Lanthanoid-Elemente eigentlich prädestiniert ist. Nach einem Konzept, das auf Streitwieser zurückgeht, kann gerade der COT-Ligand in optimaler Weise mit vier Orbitallappen eines f-Orbitals wechselwirken [3]. Außerdem bewirkt der COT-Ligand eine effektive sterische Abschirmung des Lanthanoid-Atoms. Diese günstigen Faktoren führen dazu, daß alle bisher beschriebenen Cyclooctatetraenyl-Lanthanoid-Komplexe eine hohe Bildungstendenz aufweisen und thermisch außerordentlich stabil sind. Zu den ältesten und am besten untersuchten Vertretern dieser Substanzklasse gehören die anionischen Sandwich-Komplexe $[\text{Ln}(\text{COT})_2]^-$ [2,4–7]. Kaliumsalze dieser Anionen erhält man durch Umsetzung von was-

serfreien Lanthanoidtrichloriden mit K_2COT im Molverhältnis 1:2 in THF:

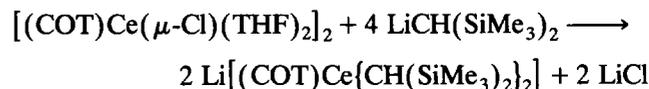


(Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb)

Komplexe des Typs $\text{K}[\text{Ln}(\text{COT})_2]$ sind mittlerweile von den meisten Lanthanoid-Elementen bekannt. Von besonderem Interesse ist dabei die Cerverbindung $[\text{Ce}(\text{COT})_2]^-$. Durch Oxidation dieses Anions gelangt man nämlich zum neutralen Cerocen $\text{Ce}(\text{COT})_2$, einem der ganz wenigen wohldefinierten Organometallkomplexe des vierwertigen Cers [8–10]. Wir beschreiben hier die Bildung und Molekülstruktur von zwei neuen Alkalimetall-Derivaten des $[\text{Ce}(\text{COT})_2]^-$ -Anions.

1. Ergebnisse und Diskussion

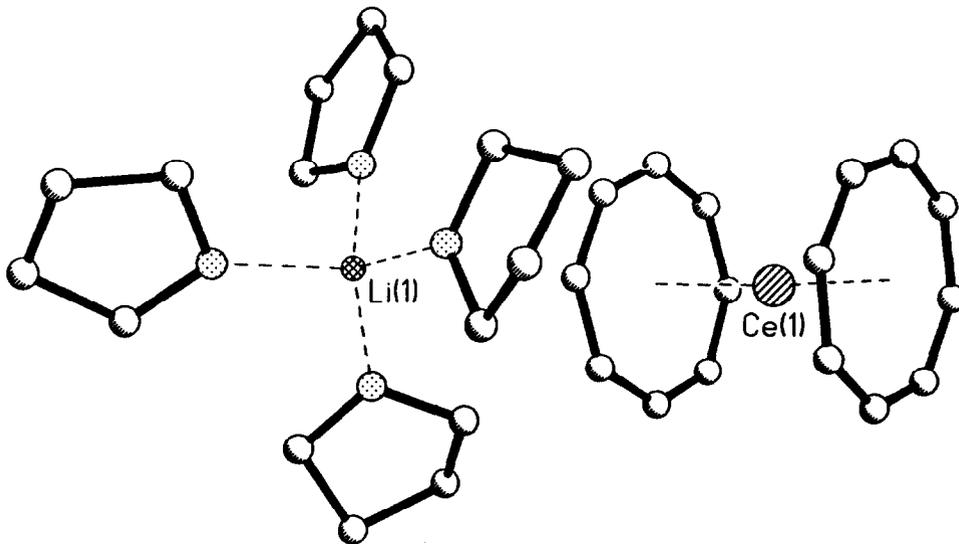
Das bisher nicht beschriebene Lithiumsalz $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ce}(\text{COT})_2]$ (**1**) entsteht in ca. 5% Ausbeute als schwerer lösliches Nebenprodukt bei der Reaktion von $[(\text{COT})\text{Ce}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ mit Bis(trimethylsilyl)methylithium [11]:



Durch Kristallisation aus THF erhielt man leuchtend hellgrüne, äußerst luftempfindliche, nadelförmige Kristalle. Wie schon in anderen Fällen beobachtet, sind auch in der Reihe der COT-Komplexe die Cer(III)-Verbindungen am empfindlichsten gegenüber Luftsauerstoff [12,13]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1, Tab. 1) zeigt das Vorliegen eines solvensseparierten Ionenpaars. Im Anion ist das zentrale Ceratom sandwichartig von zwei parallel angeordneten η^8 -Cyclooctatetraenyl-Ringen koordiniert. Damit gleicht das $[\text{Ce}(\text{COT})_2]^-$ -Anion strukturell dem Uranocen $\text{U}(\text{COT})_2$ [14,15]. Das Ceratom in **1** liegt auf dem Schnittpunkt einer kristallographischen Spiegelebene und einer zweizähligen Achse. Auf der zweizähligen Achse befindet sich auch das Lithiumkation, das tetraedrisch von vier THF-Molekülen koordiniert ist. Der mittlere Li–O-Abstand beträgt 193(1) pm und der mittlere O–Li–O-Bindungswinkel 109(1)°. Dies stimmt gut mit den gefundenen Werten in der kürzlich von uns untersuchten Verbindung $[\text{Li}(\text{THF})_4][\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{NdOSiMe}_3]$ [16] überein. Hier beträgt der mittlere Li–O-Abstand 189(4) pm und der mittlere O–Li–O-Winkel 109(1)°. Die asymmetrische Einheit enthält

Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann.

* III. Mitteilung siehe Lit. [1].

Fig. 1. Molekülstruktur von $[Li(THF)_4][Ce(COT)_2]$ (1).

noch ein halbes Molekül Kristall-THF, das zur besseren Übersicht in Fig. 1 nicht gezeigt ist.

Das ebenfalls bisher noch nicht beschriebene Natriumsalz des Bis(η^8 -cyclooctatetraenyl)cerat(III)-anions entsteht in guter Ausbeute (69%) bei der Umsetzung von $[(COT)Ce(\mu-Cl)(THF)_2]_2$ mit metallischem Natrium in Gegenwart von Glyoxal-di-*t*-butylimin, ${}^tBuN=CH-CH=N{}^tBu$ [11]. Der erwartete Diazadien-Komplex $(COT)Ce({}^tBuN=CH-CH=N{}^tBu)(THF)$ ließ sich bei dieser Reaktion nicht nachweisen. Über das genaue Reaktionsgeschehen läßt sich zunächst nur

spekulieren. Vermutlich bildet sich unter den gewählten Bedingungen Na_2COT , das mit der Ausgangsverbindung eine Substitutionsreaktion zum $Na[Ce(COT)_2]$ eingeht. Grüne, äußerst luftempfindliche, nadelförmige Einkristalle erhielt man durch Kristallisation aus THF/Hexan. Die Molekülstruktur von 2 (Fig. 2, Tab. 1) unterscheidet sich grundlegend von der des Lithiumsalzes 1.

Anstelle eines solvensseparierten Ionenpaares liegt hier ein heterobimetallischer Sandwich-Komplex der Zusammensetzung $(THF)_3Na(\mu-COT)Ce(COT)$ vor, in dem Cer und Natrium durch einen $\mu-\eta^8:\eta^8$ -Cyclooctatetraenyl-Liganden verbrückt werden. Daraus ergibt sich eine lineare $(COT)Ce(\mu-COT)Na$ -Anordnung. Die Koordinationssphäre am Natrium wird durch drei THF-Liganden vervollständigt. Eine ähnliche Struktur fanden bereits 1972 Hodgson und Raymond im Kaliumsalz $(diglyme)K(\mu-COT)Ce(COT)$ [4]. Hier übernimmt ein diglyme-Ligand ($diglyme = MeOCH_2-CH_2OCH_2CH_2OMe$) die Rolle der drei THF-Moleküle in 2. Der Abstand des Ceratoms zum Mittelpunkt des "endständigen" COT-Rings ist mit 201.8(1) pm um *ca.* 6 pm kürzer als der entsprechende Abstand zum verbrückenden COT-Ring (208.1(1) pm). Hierin kommt der "Konkurrenzkampf" der beiden Metallatome um das π -System des Cyclooctatetraenyl-Liganden zum Ausdruck. Für einen verbrückenden Cyclopentadienyl-Ring wurde eine vergleichbare Situation beispielsweise in der bimetallichen Verbindung $Cp_2Sn(\mu-\eta^5:\eta^5-C_5H_5)Na(PMDETA)$ beschrieben (PMDETA = N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) [17].

In der vorliegenden Arbeit konnte am Beispiel des Cers gezeigt werden, daß die Strukturchemie der $[Ln(COT)_2]^-$ -Anionen entscheidend von der Wahl des

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 1 und 2

1	
Ce(1)-COT (Ringmittelpunkt)	204.3(4)
Ce(1)-C (Mittelwert)	274(1)
Li(1)-O(1)	190(1)
Li(1)-O(2)	195(1)
O(1)-Li(1)-O(1a)	112(1)
O(1)-Li(1)-O(2)	109.6(3)
O(1a)-Li(1)-O(2)	110.1(4)
O(2)-Li(1)-O(2a)	105(1)
2	
Ce(1)-COT(1) (Ringmittelpunkt)	201.8(1)
Ce(1)-COT(2) (Ringmittelpunkt)	208.1(1)
Na(1)-COT(2) (Ringmittelpunkt)	224.6(2)
Ce(1)-C (Mittelwert)	272.1(3) (COT(1)) 276.8(3) (COT(2))
Na(1)-O(1)	242.5(4)
Na(1)-O(2)	244.4(3)
O(1)-Na(1)-O(2)	85.1(1)
O(1)-Na(1)-O(1a)	109.1(2)

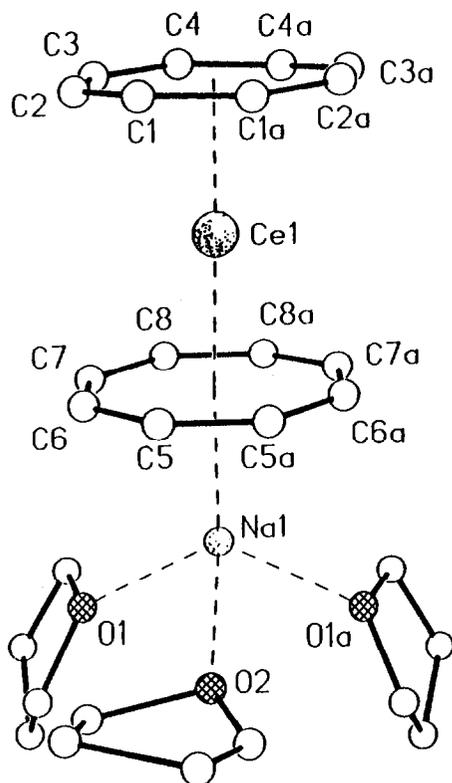


Fig. 2. Molekülstruktur von $(\text{THF})_3\text{Na}(\mu\text{-COT})\text{Ce}(\text{COT})$ (2).

Kations abhängt. Während man mit Lithium solvensseparierte Ionenpaare erhält, findet man bei den leichter polarisierbaren, schwereren Alkalimetallen die zusätzliche Koordination eines COT-Rings. Dies führt zur Ausbildung der heterobimetallischen Sandwich-Komplexe $(\text{THF})_3\text{Na}(\mu\text{-COT})\text{Ce}(\text{COT})$ [diese Arbeit] und $(\text{diglyme})\text{K}(\mu\text{-COT})\text{Ce}(\text{COT})$ [4].

2. Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben zu Darstellung und Handhabung der Verbindungen sowie Analytik und Spektroskopie von Organolanthanoid-Komplexen finden sich in Lit. [18,19]. Die Ausgangsverbindungen $[(\text{COT})\text{Ce}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ [20], $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ [21] und ${}^t\text{BuN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}{}^t\text{Bu}$ [22] wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt.

2.1. *Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-bis(η⁸-cyclooctatetraenyl)cerat(III)* (1)

3.00 g (3.5 mmol) $[(\text{COT})\text{Ce}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ werden in 30 ml THF suspendiert und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.18 g (7.1 mmol) $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Man läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren, wobei ein Farbumschlag von gelb nach rotbraun erfolgt. Der Ansatz wird durch eine dünne Schicht Celite

filtriert, das Filtrat auf 30 ml eingengt und auf -20°C abgekühlt. Innerhalb von 2 d bilden sich 0.23 g (5%) gut ausgebildete, leuchtend grüne Kristallnadeln, die sich ab 330°C zersetzen. Gef.: C, 57.9; H, 7.3. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{CeLiO}_4$ (643.8) ber.: C, 59.7; H, 7.5%. IR (Nujol): 1341m, 1305m, 1096st, 1076st, 1044sst, 916m, 896st, 801st, 762m, 738st, 723st, 702m, 679sst, 464m cm^{-1} . ${}^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d_8): δ 3.61 (m, 16 H, THF), 1.77 (m, 16 H, THF), 0.34 (s, 8 H, C_8H_8), 0.04 (s, 8 H, C_8H_8) ppm.

2.2. *Tris(tetrahydrofuran)natrium-bis(η⁸-cyclooctatetraenyl)cerat(III)* (2)

0.14 g (5.9 mmol) kleingeschnittenes Natrium, 2.50 g (3.0 mmol) $[(\text{COT})\text{Ce}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 0.99 g (5.9 mmol) ${}^t\text{BuN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}{}^t\text{Bu}$ werden in 50 ml THF gelöst bzw. suspendiert und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach ca. 30 min beobachtet man einen Farbumschlag von gelb nach dunkelbraun. Nach Zugabe von 50 ml Toluol wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Waschen des Rückstands mit 30 ml Hexan und Trocknen im Vakuum liefert 2.20 g (69%) eines braunen Feststoffs. Nach Umkristallisieren aus THF/Hexan (1:1, Abkühlen auf -20°C) bildet die Substanz grüne Kristallnadeln vom Zers.-Punkt 291°C . Gef.: C, 56.1; H, 6.6. $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{CeNaO}_3$ (587.7) ber.: C, 57.2; H, 6.9%. IR (Nujol): 1739m, 1304m, 1240m, 1190st, 1089sst, 1055m, 969st, 896st, 800sst, 713sst, 698sst, 668m, 468m cm^{-1} . ${}^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d_8): δ 3.60 (m, 12 H, THF), 2.23 (s br, $\nu_{1/2} = 34$ Hz, 8 H, C_8H_8), 1.75 (m, 12 H, THF), -9.15 (s br, $\nu_{1/2} = 34$ Hz, 8 H, C_8H_8) ppm.

2.3. *Kristalldaten und Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen* [23]

Stoe-Siemens-AED Vierkreisdiffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Meßtemperatur: -120°C , schockgekühlter Kristall im Öltropfen [24], Meßbereich: $2\theta = 8-50^\circ$, semiempirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Patterson- und Fouriermethoden [25]. Verfeinerung nach F^2 [26], alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Struktur von 1 wurde erfolgreich als Zwillings verfeinert. Es wird orthorhombische Geometrie vorgetäuscht (I -Gitter, $a = 1050.4$, $b = 1306.1$, $c = 1449.0$ pm). Der Zwillingsfaktor [27] verfeinert zu 0.198(7). Der kationische Teil der Struktur erfüllt nicht die kristallographische Spiegelsymmetrie. Zusätzlich ist der COT-Ring und ein Teil der THF-Kohlenstoffatome fehlgeordnet. Die Verfeinerung dieser Teile der Struktur erfolgte mit Abstandsrestraints. Die Raumgruppe $C2/m$ wurde mit Hilfe eines $R(\text{free})$ -Tests [28] bestätigt. Eine Verfeinerung in $C2$

ergab keine Verbesserung. Auch bei **2** erfüllen die THF-Ringe nicht die Spiegelsymmetrie und sind zusätzlich ungeordnet. Eine Verfeinerung in $P2_1$ ergab auch hier keine Verbesserung. Es wurden Abstandsrestraints und Restraints für die Auslenkungsparameter eingesetzt.

1: $C_{40}H_{64}CeLiO_6$ (788.0), Kristallgröße: $0.4 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$; Gitterkonstanten: $a = 1772.9(4)$, $b = 1306.1(4)$, $c = 1050.4(4) \text{ pm}$, $\beta = 125.42(3)^\circ$; $V = 1.982(1) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.320 \text{ g/cm}^3$; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 1.190 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 826$; 5591 gesammelte Reflexe, davon 1825 unabhängig; 1825 zur Verfeinerung von 308 Parametern mit Hilfe von 653 Restraints benutzt; $\omega R2$ (alle Daten) = 0.1042, $R1$ ($F > 4\sigma(F)$) = 0.0428; Restelektronendichte max. 631, min. $-578 \text{ [e/nm}^3]$.

2: $C_{28}H_{40}CeNaO_3$ (587.7), Kristallgröße: $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$; Gitterkonstanten: $a = 885.1(1)$, $b = 1337.2(1)$, $c = 1201.5(1) \text{ pm}$, $\beta = 111.01(1)^\circ$; $V = 1.3275(2) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.470 \text{ g/cm}^3$; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 1.757 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 602$; 7107 gesammelte Reflexe, davon 2438 unabhängig; 2437 zur Verfeinerung von 226 Parametern mit Hilfe von 345 Restraints benutzt; $\omega R2$ (alle Daten) = 0.0476, $R1$ ($F > 4\sigma(F)$) = 0.0237; Restelektronendichte max. 529, min. $-379 \text{ [e/nm}^3]$. $\omega R2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{1/2}$; $R1 = \sum \| F_o | - | F_c \| / \sum | F_o |$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für eine großzügige Spende von Cyclooctatetraen sind wir der BASF AG, Ludwigshafen, zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

1 U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 469 (1994) C10.

- 2 F. Mares, K.O. Hodgson und A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) C68.
- 3 A. Streitwieser, Jr., und S.A. Kinsley, in T.J. Marks und I.L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985, S. 77.
- 4 K.O. Hodgson und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 3030.
- 5 K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8650.
- 6 A. Westerhoff und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 319.
- 7 Q. Shen, W. Chen und Y. Yin, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 1251.
- 8 A. Greco, S. Cesca und G. Bertolini, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 321.
- 9 A. Greco, G. Bertolini und S. Cesca, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) 245.
- 10 A. Streitwieser, Jr., S.A. Kinsley, J.T. Rigsbee, I.L. Fragalà, E. Ciliberto und N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7786.
- 11 U. Kilimann und F.T. Edelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 D.C. Bradley, J.S. Ghotra und F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1021.
- 13 G.B. Deacon, A.J. Koplick und T.D. Tuong, *Aust. J. Chem.*, 37 (1984) 517.
- 14 A. Streitwieser, Jr. und U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7364.
- 15 A. Zalkin und K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5667.
- 16 F.T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J.W. Gilje, S. Jagner und M. Håkansson, *Polyhedron*, im Druck.
- 17 M.G. Davidson, D. Stalke und D.S. Wright, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1265; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1226.
- 18 U. Kilimann und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) C15.
- 19 A.L. Wayda und M.Y. Darensbourg (Hrsg.), *Experimental Organometallic Chemistry*, ACS Symposium Series, Washington 1987, Band 357.
- 20 K. O. Hodgson und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 171.
- 21 N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1455.
- 22 J.M. Kliegman und R.K. Barnes, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2555.
- 23 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400531, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 24 T. Kottke und D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993) 615.
- 25 G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 467.
- 26 G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Strukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.
- 27 C.S. Pratt, B.A. Coyle und J.A. Ibers, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2146.
- 28 A. Brünger, *Nature*, 355 (1992) 472.