

$[(C_5Me_5)Yb(\mu-\eta^8,\eta^8\text{-cot''})Yb(\mu-\eta^8,\eta^8\text{-cot''})Yb(C_5Me_5)]$ – ein ungewöhnlicher Tetradecker-Sandwichkomplex eines zweiwertigen Lanthanoids**

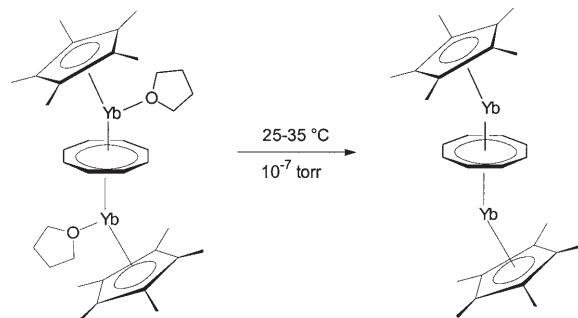
Anja Edelmann, Steffen Blaurock, Volker Lorenz, Liane Hilfert und Frank T. Edelmann*

Professor William J. Evans zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit seiner Entdeckung im Jahre 1984 übt das unsolvatisierte Lanthanoid(II)-Metallocen $[(C_5Me_5)_2Sm]$ eine große Faszination aus.^[1] Das Ziel von theoretischen Arbeiten war es herauszufinden, warum die Komplexe $[(C_5Me_5)_2Ln]$ ($Ln = Sm, Eu, Yb$) nicht die sterisch günstigere Struktur mit parallelen Ringen einnehmen.^[2] Offenbar sind Valenzelektronen und innere Elektronen an der Abwinkelung der C_5Me_5 -Liganden beteiligt.^[3] Daraüber hinaus zeigen $[(C_5Me_5)_2Ln]$ -Komplexe eine einzigartige Reaktivität gegenüber zahlreichen Reagentien.^[4] Zu den bekanntesten Beispielen gehören die Bildung von $[(\mu-N_2)\{Sm(C_5Me_5)_2\}_2]$, dem ersten Distickstoff-Komplex eines f-Elements,^[5] die Trimerisierung von Kohlenmonoxid^[6] und die Synthese der Heterometallkomplexe $[(C_5Me_5)_2Ln-Al(C_5Me_5)]$.^[7]

Kürzlich entdeckten Evans et al. eine neue Klasse von unsolvatisierten Tripeldecker-Metallocenen mit zweiwertigen Lanthanoidionen, die ebenfalls gewinkelt vorliegen.^[8] Die Verbindungen $[(\mu-\eta^8,\eta^8\text{-cot})\{Ln(C_5Me_5)_2\}_2]$ ($Ln = Sm, Eu, Yb$; cot = Cyclooctatetraenyl) wurden gemäß Schema 1 durch Desolvatisieren der entsprechenden THF-Addukte erhalten. Strukturuntersuchungen zeigten, dass auch diese Tripeldecker-Sandwichkomplexe unabhängig von der Elektronenkonfigurationen für $4f^6$, $4f^7$ und $4f^{14}$ gewinkelt sind und dass der Grad der Abwinkelung ebenso wie bei den Metallocenen $[(C_5Me_5)_2Ln]$ vom Ionenradius des Metalls abhängt.^[2,3]

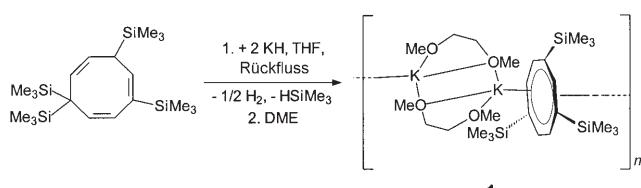
Über die ersten Tetradecker-Sandwichkomplexe berichteten Siebert et al. bereits vor fast dreißig Jahren.^[9] Lineare Tripel- oder Tetradecker-Sandwichkomplexe mit zwei oder drei Lanthanoidatomen zwischen polyhaptisch gebundenen Ringliganden wurden dagegen bislang nicht isoliert, obwohl



Schema 1. Synthese des gewinkelten Tripeldecker-Sandwichkomplexes $[(\mu-\eta^8,\eta^8\text{-cot})\{Yb(C_5Me_5)_2\}_2]$ durch Desolvatisieren des entsprechenden THF-Addukts.^[8]

es deutliche Hinweise darauf gibt, dass die großen planaren cot-Liganden derartige Komplexe mit f-Elementen zu bilden vermögen.^[10-13]

Am Beginn unserer Untersuchungen auf diesem Gebiet stand die Überlegung, dass stark raumerfüllende cot-Liganden einer Abwinkelung entgegenwirken und die Bildung linearer Tripeldecker-Sandwichstrukturen begünstigen könnten. Zu den größten bekannten cot-Liganden gehört das 1,3,6-Tris(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Dianion cot''.^[14,15] Das Dikaliumsalz dieses Liganden ist durch eine Deprotonierung-Desilylierung von 1,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclooctatrien mit Kaliumhydrid in siedendem THF erhältlich.^[14] Die Deprotonierung-Desilylierung von 1,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclooctatrien mit zwei Äquivalenten KH gemäß der Literaturvorschrift liefert das THF-Addukt $[K_2(thf)_3](cot'')$, das beim Trocknen im Vakuum partiell THF verliert und daher nur schwer in definierter Form isoliert werden kann. Wir fanden, dass sich das entsprechende DME-Addukt $[K_2(dme)_2](cot'')$ (**1**, Schema 2; fast farblose, nadelförmige Kristalle) wesentlich besser als cot''-Übertragungsreagens eignet, da es selbst beim Trocknen im Vakuum kein koordi-



Schema 2. Herstellung von **1** aus 1,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclooctatrien.

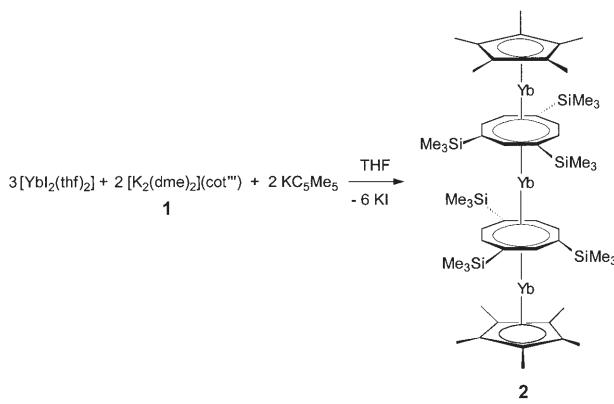
[*] Dr. A. Edelmann, Dr. S. Blaurock, Dr. V. Lorenz, Dr. L. Hilfert, Prof. F. T. Edelmann
Chemisches Institut
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg (Deutschland)
Fax: (+49) 391-671-2933
E-Mail: frank.edelmann@ovgu.de
Homepage: http://www.uni-magdeburg.de/ich/d/ach/ano_ch.html

[**] Für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1166 „Lanthanoid-spezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“); cot'' = 1,3,6-Tris(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

niertes Lösungsmittel verliert und absolut stabil ist. Die analytischen und spektroskopischen Daten von **1** bestätigten das K/DME-Verhältnis von 1:1.^[16] Im Festkörper bildet das Kaliumsalz eine eindimensionale supramolekulare Anordnung aus alternierenden (2--Dianionen und [K₂(dme)₂]²⁺-Einheiten, in denen jeweils zwei DME-Moleküle gleichzeitig als Chelat- und Brückenliganden fungieren. Eine solche Koordinationsweise wurde unseres Wissens noch nicht beobachtet, obwohl verschiedene DME-solvatisierte Kaliumsalze bereits früher strukturell charakterisiert wurden. Dabei reichen die kationischen Bestandteile von [K(dme)]⁺-Ionen, die durch Koordination an Heteroatome mit den anionischen Komplexeinheiten verbunden sind, bis hin zu isolierten [K(dme)]⁺-Ionen.^[17]

Wir versuchten die Synthese des Tripeldecker-Sandwichkomplexes [(C₅Me₅)Yb(μ-η⁸,η⁸-cot'')Yb(C₅Me₅)] durch die Reaktion von [YbI₂(thf)₂] mit KC₅Me₅ und der cot''-Vorstufe **1** im Molverhältnis 2:2:1 in THF. Aus dem intensiv grünen Reaktionsgemisch konnte nach wiederholter Kristallisation aus *n*-Pantan eine kleine Menge laubgrüner Kristalle isoliert werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Überraschenderweise ergab die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen des neuartigen Ytterbium(II)-Tetradedeckerkomplexes [(C₅Me₅)Yb(μ-η⁸,η⁸-cot'')Yb(μ-η⁸,η⁸-cot'')Yb(C₅Me₅)] (**2**). Nachdem die Struktur von **2** bekannt war, konnte der Tetradedecker-Sandwichkomplex gemäß Schema 3 in wesentlich höherer Ausbeute (ca. 64 %) isoliert werden, indem die Ausgangsmaterialien im korrekten stöchiometrischen Verhältnis von 3:2:2 umgesetzt wurden.



Schema 3. Synthese des Ytterbium(II)-Tetradedeckerkomplexes **2**.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **2**.^[18] Die Kristallstrukturuntersuchung bestätigte das Vorliegen des ersten neutralen Tetradedecker-Sandwichkomplexes eines f-Elements, in dem eine zentrale [Yb(cot'')]²⁻-Einheit auf beiden Seiten durch [Yb(C₅Me₅)]⁺-Fragmente eingefasst ist. Damit wurde auch unsere ursprüngliche Annahme bestätigt, dass raumerfüllende cot-Liganden als Mitteldeck die Abwinkelung der resultierenden Mehrdecker-Sandwichkomplexe verhindern würden. Mit einem X_{cot''}-Yb-X_{cot''}-Winkel von 173.8° und X_{C5Me5}-Yb-X_{cot''}-Winkel von 176.6° und 178.5° ist das Rückgrat des Tetradedeckers **2** nahezu linear (X: Ringmittelpunkt). Die geringfügigen Abweichungen von der Linea-

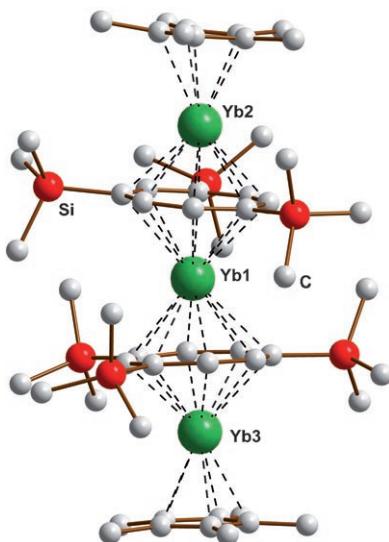


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C_{cot''}-Yb1 2.61(1)–2.83(1), Yb2-C_{cot''} 2.64(1)–2.73(1), Yb3-C_{cot''} 2.61(1)–2.68(1), C_{Cp*}-Yb 2.61(1)–2.65(1), Yb1-X_{cot''} 2.040(4)–2.060(4), Yb2-X_{cot''} 1.911(4), Yb3-X_{cot''} 1.895(4), Yb2-X_{Cp*} 2.352(6), Yb3-X_{Cp*} 2.342(5); X_{cot''}-Yb1-X_{cot''} 173.8(4), X_{cot''}-Yb2-X_{Cp*} 176.6(9), X_{cot''}-Yb3-X_{Cp*} 178.5(6) (X = Ringmittelpunkt).

rität sind auf die Abstoßung zwischen den Methylgruppen der Ringsubstituenten zurückzuführen. Alle analytischen und spektroskopischen Daten sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Tetradedecker-Struktur.^[16] Besonders informativ ist das Massenspektrum von **2**, das einen starken Peak für das Molekülion des Tetradedeckers zeigt (10 % relative Intensität). Peaks bei *m/z* 801 (100 %) und 629 (65 %) lassen sich den Fragmenten [M-{cot''}YbCp*]⁺ und [M-{cot''}Yb₂Cp*]⁺ zuordnen (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl).

Die hochauflösende ¹⁷¹Yb-NMR-Spektroskopie wurde 1989 von Lappert et al. in die f-Element-Organometallchemie eingeführt^[19] und hat sich seitdem als ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Charakterisierung von zweiwertigen Organoytterbium-Komplexen erwiesen.^[20] Die in der Literatur beschriebenen chemischen Verschiebungen für ¹⁷¹Y liegen gewöhnlich im Bereich von δ = –30 bis 1060 ppm.^[20,21] In **2** sind alle drei Ytterbiumionen zweiwertig. Somit bietet dieses Verbindung erstmals die Möglichkeit, zwei chemisch nicht äquivalente ¹⁷¹Yb-Kerne in einer einzigen Verbindung direkt zu beobachten. Wie erwartet zeigte das ¹⁷¹Yb-NMR-Spektrum von **2** in [D₈]THF zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von ungefähr 2:1 (δ = 595 bzw. 364 ppm), was eine eindeutige Zuordnung zu den beiden unterschiedlichen ¹⁷¹Yb-Kernen möglich machte. Der niedrigere Wert, der dem zentralen Ytterbium zugeordnet wurde, liegt nahe beim Wert für [(cot'')Yb^{II}{PhN=C(Me)C(Me)=NPh}(thf)] von δ = 224 ppm (cot'' = 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl).^[22] Für [(C₅Me₅)₂Yb]-Derivate wurden dagegen sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen gefunden, was einen Vergleich schwierig macht.^[21] Bei der Diskussion von ¹⁷¹Yb-NMR-Spektren müssen auch relativistische Effekte auf die chemische Verschiebung berücksichtigt werden, die für Or-

ganoytterbium(II)-Spezies noch nicht gut verstanden sind.^[21,23]

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass definierte Mehrdecker-Sandwichkomplexe von f-Elementen bei geeigneter Wahl der Ligandenkombinationen durchaus zugänglich sind. Gegenstand laufender Untersuchungen ist die Erweiterung dieser Chemie auf andere zweiwertige Lanthanoide (Sm, Eu, Tm) sowie auf Erdalkalimetalle.

Experimentelles

2: Ein Gemisch aus $[\text{YbI}_2(\text{thf})_2]$ (0.90 g, 1.58 mmol) und KC_5Me_5 (0.18 g, 1.05 mmol) wurde mit THF (40 mL) versetzt, wobei eine gelbe Suspension entstand. Eine Lösung von **1** (0.61 g, 1.05 mmol) in THF (20 mL) wurde unter kräftigem Rühren zugegeben, was rasch zur Bildung eines weißen Niederschlags (KI) und zu einem Farbumschlag nach Grün führte. Nach 24 h wurde der Niederschlag durch Filtration abgetrennt, und das intensiv grüne Filtrat wurde zur Trockne eingeengt. Das so erhaltene grüne Öl kristallisierte langsam bei Raumtemperatur. Umkristallisieren aus n-Pentan (ca. 30 mL) ergab **2** als laubgrüne Kristalle (0.48 g, 64%). C,H-Analyse für $\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{Si}_6\text{Yb}_3$, $M_r = 1430.95 \text{ g mol}^{-1}$; ber. C 45.33, H 6.62; gef. C 44.17, H 7.01. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 400.1 MHz, 25°C): $\delta = 5.8\text{--}6.2$ (br m, 10 H, cot''), 1.4 (br s, 30 H, C_5Me_5), 0.2 (br s, 54 H, $(\text{CH}_3\text{-Si})$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 100.6 MHz, 25°C): 108.7 (C_5Me_5), 100.2, 99.1, 96.8, 94.9, 91.9 (C_{cot}''), 10.8 (C_5Me_5), 1.6 ppm ($\text{CH}_3\text{-Si}$). $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 79.5 MHz, 25°C): $\delta = 0.99, 0.40, 0.02$ ppm. $^{171}\text{Yb-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 70.0 MHz, 25°C): $\delta = 595, 364$ ppm (2:1). Massenspektrum (EI, 70 eV): m/z (%): 1430 (10) [M^+], 936 (30) [$\text{M}-\{\text{cot}''\text{Yb}\}^+$], 801 (100) [$\text{M}-\{\text{cot}''\text{YbCp}^*\}^+$], 665 (38) [$\text{M}-\{\text{cot}''\text{YbCp}^*\}_2^+$], 629 (65) [$\text{M}-\{\text{cot}''\text{Yb}_2\text{Cp}^*\}^+$], 579 (38). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2954$ (s), 2900 (m), 2857 (m), 1575 (vw), 1509 (vw), 1444 (w), 1405 (w), 1249 (s), 1210 (w), 1181 (vw), 1064 (s), 1044 (s), 977 (w), 925 (vw), 862 (vs), 836 (vs) 779 (m), 750 (m), 687 (w), 638 (m), 560 (vw), 505 cm⁻¹ (vw).

Eingegangen am 16. Mai 2007

Online veröffentlicht am 27. Juli 2007

Stichwörter: Cyclooctatetraenylganden · Lanthanoide · Sandwichkomplexe · Tetradecker · Ytterbium

- [1] a) W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270; b) W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285; c) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 297; d) W. J. Evans, T. M. Champagne, J. W. Ziller, *Organometallics* **2007**, *26*, 1204.
- [2] a) J. V. Ortiz, R. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2095; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8202; c) T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 3385; d) B. Bosnich, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 387; e) E. A. Boudreault, E. Baxter, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1994**, *28*, 565; f) T. V. Timofeeva, J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452.
- [3] N. Kaltsoyannis, M. R. Russo, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *Suppl. 3*, 393.
- [4] Übersicht: „Complexes of Scandium, Yttrium and Lanthanide Elements“: F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2006**, S. 1.
- [5] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877.
- [6] W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3728.
- [7] M. T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447.
- [8] a) W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2945; b) W. J. Evans, R. D. Clark, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9555; c) W. J. Evans, M. A. Johnston, M. A. Greci, J. W. Tiller, *Organometallics* **1999**, *18*, 1460.
- [9] a) W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 527; b) W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger, D. J. Brauer, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 949; c) W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 746.
- [10] a) Übersicht: F. T. Edelmann, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 535; b) A. Greco, S. Cesca, G. Bertolini, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 321; c) C. W. DeKock, S. R. Ely, T. E. Hopkins, M. A. Brault, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 625.
- [11] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1922.
- [12] J. Xia, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1214.
- [13] T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11766.
- [14] a) U. Kilimann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1618; b) C. Apostolidis, F. T. Edelmann, B. Kanellakopoulos, U. Reißmann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 960.
- [15] Bezeichnet in Analogie zu Cp'' , was für 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl steht.
- [16] Experimentelle Details einschließlich der Synthesemethoden und spektroskopischen Daten finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [17] A. Edelmann, S. Blaurock, V. Lorenz, F. T. Edelmann, unveröffentlichte Ergebnisse. Neuere Beispiele: a) C. A. Cruz, D. J. H. Emslie, L. E. Harrington, J. F. Britten, C. M. Robertson, *Organometallics* **2007**, *26*, 692; b) A. Arunachalamillai, P. Crewdson, I. Korobkov, S. Gambarotta, *Organometallics* **2006**, *25*, 3856; c) A. H. Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656; d) I. Korobkov, S. Gambarotta, *Organometallics* **2004**, *23*, 5379; e) A. T. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 926; f) I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 814.
- [18] Experimentelle Details zur Strukturbestimmung finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-646520 (**2**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] A. G. Avent, M. A. Edelman, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3423.
- [20] Neuere $^{171}\text{Yb-NMR}$ -Untersuchungen: a) L. J. Bowman, K. Izod, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2007**, *26*, 2646; b) M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9085; c) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1798; d) M. Niemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1969; e) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 105; f) K. Izod, P. O'Shaughnessy, J. M. Sheffield, W. Clegg, S. T. Liddle, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4741; g) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, *Organometallics* **2000**, *19*, 3420.
- [21] D. J. Schwartz, R. A. Andersen, *Organometallics* **1995**, *14*, 4308.
- [22] P. Poremba, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 101.
- [23] J. Mason, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1299.