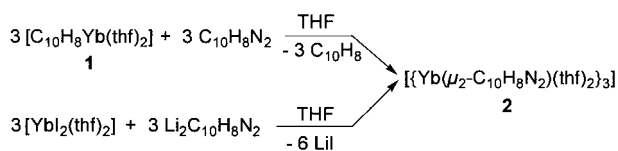


Synthese und Struktur des ersten Lanthanoidkomplexes mit verbrückenden, antiaromatischen 2,2'-Bipyridin-Dianionen: $[\{Yb(\mu_2-N_2C_{10}H_8)(thf)_2\}_3]$ **

Igor L. Fedushkin, Tatyana V. Petrovskaya,
Frank Girgsdies, Randolph D. Köhn,
Mikhail N. Bochkarev* und Herbert Schumann*

Neutrales 2,2'-Bipyridin (bipy) wird in der Komplexchemie schon seit Jahrzehnten als chelatisierender N-Donorligand verwendet. Über interessante Reaktionen solcher Komplexe, insbesondere der Bipyridin-Übergangsmetallkomplexe, wurde jedoch erst in den letzten Jahren berichtet. Von besonderem Interesse waren dabei Elektronen- und Protonentransferprozesse, wobei für die bipy-Liganden gewissermaßen die Funktion eines Elektronenreservoirs vorgeschlagen wird.^[1] Auch gelang in den letzten Jahren die Herstellung von Lanthanoidkomplexen mit bipy^{•-}-Radikalanionen als Liganden (die Bildung von bipy^{•-}-Radikalanionen und bipy²⁻-Dianionen bei der Einwirkung von einem oder mehreren Äquivalenten Lithium auf bipy wurde bereits 1968 kurz beschrieben^[2]), die mit spektroskopischen Methoden und durch Röntgenstrukturanalysen umfassend charakterisiert werden konnten.^[3] Während der Begutachtung dieser Publikation erschien eine Arbeit von Bock und Lehn, in welcher die ersten Natriumkomplexe des 2,2'-Bipyridindianions beschrieben werden.^[4]

Wir berichten im folgenden über den ersten Lanthanoidkomplex mit antiaromatischem bipy²⁻ als Liganden. Trimeres $[\{Yb(\mu_2-N_2C_{10}H_8)(thf)_2\}_3]$ **2** entsteht sowohl bei der Reduktion von 2,2'-Bipyridin mit Ytterbiumnaphthalin $[C_{10}H_8Yb(thf)_2]$ **1**^[5] als auch bei der Reaktion von $[YbI_2(thf)_2]$ mit $[Li_2(bipy)]$ in THF bei Raumtemperatur (Schema 1). Der Komplex **2** kristallisiert aus den konzentrierten, dunkelgrünen Lösungen in Form großer, nahezu schwarzer Kristalle (70–80 % Aus-



Schema 1. Synthese von **2**.

[*] Prof. Dr. M. N. Bochkarev, Dr. I. L. Fedushkin, T. V. Petrovskaya
G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian
Academy of Sciences
Tropinin St. 49, 603600 Nizhny Novgorod GSP-445 (Rußland)
Fax: (+7) 8312-661497
E-mail: mboch@imoc.sinn.ru
Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. F. Girgsdies, Dr. R. D. Köhn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen
Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-22168
E-mail: schumann@chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (I.L.F.), von der Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 97-03-33112a), vom International Center for Advanced Studies in Nizhny Novgorod (Grant No. 98-3-01), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

beute), die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind und sich bei 160 °C zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Die Löslichkeit von **2** in THF, die bei Raumtemperatur nur gering ist, nimmt mit steigender Temperatur des Lösungsmittels beträchtlich zu. Der Komplex ist unlöslich in Toluol und Diethylether. Wie zu erwarten, ist **2** diamagnetisch und zeigt keine ESR-Signale.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** erscheinen im Bereich von 6.6 bis 4.0 ppm vier gut aufgelöste Signalgruppen von gleicher Intensität. Die markante Hochfeldverschiebung dieser Signale im Vergleich zu den Lagen der entsprechenden Signale in freiem 2,2'-Bipyridin ($\delta = 8.8-7.3$) bestätigt, daß der Ligand als Dianion im Komplex gebunden ist.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2**^[6] zeigt drei cyclische Moleküle in der Elementarzelle, die ihrerseits aus jeweils drei, chemisch äquivalenten Untereinheiten bestehen (Abbildung 1). Da die insgesamt neun Untereinheiten kristallographisch unabhängig voneinander sind, ist die Gesamtstruktur

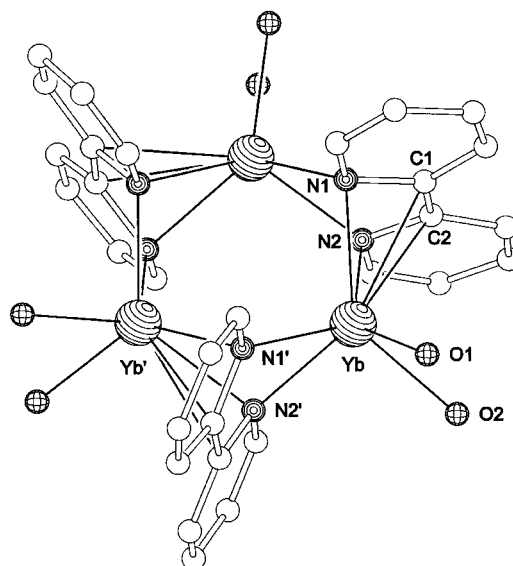
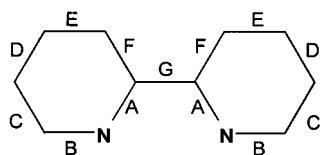


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** mit vereinfachter Atombezeichnung. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der THF-Liganden sind der Übersichtlichkeit wegen nicht angegeben. Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Yb-O1 2.46, Yb-O2 2.45, Yb-N1' 2.47, Yb-N2' 2.47, Yb-N1 2.54, Yb-N2 2.57, Yb-C1 2.76, Yb-C2 2.77, Yb...Yb' 3.69; O1-Yb-N1' 82, O2-Yb-N2' 91, O1-Yb-N2' 123, O2-Yb-N1' 130, O1-Yb-N1 97, O2-Yb-N2 94, O1-Yb-N2 142, O2-Yb-N1 133, O1-Yb-C1 92, O2-Yb-C2 85, O1-Yb-C2 111, O2-Yb-C1 102, N1'-Yb-N1 94, N2'-Yb-N2 94, N1'-Yb-N2 129, N2'-Yb-N1 130, N1'-Yb-C1 123, N2'-Yb-C2 123, N1'-Yb-C2 145, N2'-Yb-C1 145, N1-Yb-C1 31, N2-Yb-C2 31, N1-Yb-C2 54, N2-Yb-C1 54, O1-Yb-O2 74, N1'-Yb-N2' 66, N1-Yb-N2 63, C1-Yb-C2 29.

sehr umfangreich. Aus diesem Grunde werden nur Mittelwerte der jeweiligen Bindungslängen und Bindungswinkel für die Strukturdiskussion herangezogen. Innerhalb eines jeden Moleküls werden drei Ytterbiumatome durch drei bipy²⁻-Dianionen in einem neuartigen $\mu_2-\eta^2:\eta^4$ -Bindungsmodus zu einem cyclischen Trimeren verbunden. Die drei bipy²⁻-Liganden stehen dabei senkrecht zu der Ebene der drei Ytterbiumatome und sind gleichsinnig mit einer flachen Seite zu einem der beiden benachbarten Ytterbiumatome hin orientiert. Zusätzlich wird jedes Metallatom von zwei THF-Molekülen koordiniert. Die mittleren Abstände zwischen

jedem Ytterbiumatom und den Stickstoffatomen zweier benachbarter Bipyridineinheiten unterscheiden sich deutlich entsprechend der Bildung zweier, im Mittel gleichlanger, chelatisierender σ -Bindungen (Yb-N1' und Yb-N2' 2.47 Å) und längerer π -Bindungen (Yb-N1 2.54, Yb-N2 2.57 Å). Die mittleren Yb-C1- (2.76 Å) und Yb-C2-Abstände (2.77 Å) sind etwas kürzer als der mittlere Yb-C_(HC=CH)-Abstand in [(Me₅-C₅)₂Yb(HC=CH)] (2.85 Å)^[7] und entsprechen dem Yb-C_(H₂C=CH₂)-Abstand in [(Me₅C₅)₂Yb(μ -H₂C=CH₂)Pt(PPh₃)₃] (2.77 und 2.79 Å).^[8] Die an jedes Ytterbiumatom gebundenen beiden THF-Moleküle sind möglicherweise als Folge von Kristallpackungskräften gegeneinander leicht verdreht, was eine Erniedrigung der Molekülsymmetrie von C_{3h} nach C₃ und damit Chiralität verursacht. In zwei von den drei in der Elementarzelle befindlichen trimeren Molekülen sind die THF-Liganden, die oberhalb der Yb₃-Ebene liegen, gegenüber jenen, die darunter liegen, im Uhrzeigersinn verschoben. Im dritten Molekül erfolgt diese uhrzeigermäßige Verschiebung der THF-Liganden unterhalb der Yb₃-Ebene. Als Folge davon ist die absolute Konfiguration des dritten Moleküls der der anderen beiden entgegengesetzt. Betrachtet man das bipy²⁻-Ion in seinem η^4 - π -Bindungszustand als einen sechs Elektronen liefernden Liganden, der drei Koordinationsstellen des Metallatoms beansprucht, so muß man den Ytterbiumatomen insgesamt die Koordinationszahl 7 zuordnen. In diesem Zusammenhang soll darauf verwiesen werden, daß der durchschnittliche Yb-Yb-Abstand in **2** (3.69 Å) beträchtlich kürzer ist als im Ytterbiummetall (3.88 Å). Da aber die geometrischen Gegebenheiten in cyclischen Molekülen des öfteren Anlaß für unerwartet kurze Atomabstände sind, müssen diese nicht unbedingt Bindungscharakter aufweisen.

Der Vergleich der Bindungslängen A bis G in freiem Bipyridin (Abbildung 2, a),^[9] im neutralen chelatisierenden bipy-Liganden des Komplexes [Sm(bipy)(dad)⁻(dad)²⁻]



	A	B	C	D	E	F	G
a)	1.35	1.34	1.38	1.38	1.39	1.39	1.49
b)	1.36	1.33	1.38	1.36	1.37	1.39	1.46
c)	1.38	1.35	1.37	1.41	1.34	1.42	1.43
d)	1.44	1.39	1.36	1.43	1.36	1.46	1.41

Abbildung 2. Vergleich der durchschnittlichen C-C-Bindungslängen [Å] in unterschiedlich geladenen 2,2'-Bipyridin-Molekülen: a) bipy⁰ (transoid), b) bipy⁰ (chelatisierend), c) bipy²⁻, d) bipy²⁻. Literaturzitate im Text.

(dad = *t*BuN=CHCH=N*t*Bu)^[3d] (b) und im anionischen bipy⁻-Radikal der Verbindung [(Me₅C₅)₂Sm(bipy)]^[3a] (c) mit den durchschnittlichen Bindungslängen des bipy²⁻-Liganden im Komplex **2** (d) zeigt, daß zwischen (a) und (b) keine auffallenden Unterschiede auftreten, und daß die Veränderungen bei den Übergängen (b) → (c) → (d) der fortschrei-

tenden Auffüllung des LUMO von neutralem bipy entsprechen (das LUMO von bipy⁰ ist antibindend für A sowie D und nichtbindend für B).^[1] Wie zu erwarten, verkürzt sich die Bindung G beim Übergang von (b) nach (d) (das LUMO von bipy⁰ ist bindend für G). Die Verkürzung ist jedoch nicht so ausgeprägt wie im Natriumkomplex [Na₂(bipy)(dme)₂]_∞ (0.11 Å; dme = 1,2-Dimethoxyethan).^[4]

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Verbindung **1** wurde nach Lit. [5] hergestellt. Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Series II CHNS/O Analyzer) bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Speckord-M-80-Gerät aufgenommen, die NMR-Spektren mit einem ARX-200-Gerät der Firma Bruker.

2: Methode A: Eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (0.843 g, 5.4 mmol) in 20 mL THF wird zu einer Suspension von **1** (2.4 g, 5.39 mmol) in 25 mL THF gegeben. Dabei bildet sich ein schmutzig-braunes Gemisch. Während mehrminütigen Rührens löst sich **1** allmählich auf, und die Lösung wird dunkelgrün. **2** scheidet sich aus der eingeeengten Lösung (10 mL) in Form schwarzer Kristalle ab. Ausbeute 2.1 g (82 %).

Methode B: Eine aus 2,2'-Bipyridin (0.5 g, 3.0 mmol) und Lithium im Überschuß frisch hergestellte Lösung von [Li₂(bipy)] in 20 mL THF wird zu einer Suspension von [YbI₂(thf)₂] (1.7 g, 2.98 mmol) in 25 mL THF zugegeben. Nach sofortiger Reaktion und anschließendem Einengen der Lösung (15 mL) scheidet sich schwarzes, kristallines **2** ab. Ausbeute 1.03 g (73 %). Zersetzung: 160 °C. ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 20 °C, TMS): δ = 6.54 (d, ³J(H,H) = 6.2 Hz, 2H; CH), 5.28 (d, ³J(H,H) = 9.7 Hz, 2H; CH), 5.02 (dd, ³J(H,H) = 9.7, 5.3 Hz, 2H; CH), 4.01 (dd, ³J(H,H) = 6.2, 5.3 Hz, 2H; CH); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1590, 1520, 1480, 1445, 1380, 1345, 1320, 1275, 1265, 1255, 1185, 1150, 1115, 1045, 980, 955, 890, 760, 710, 640, 625, 575, 495, 425 cm⁻¹; Elementaranalyse (%): ber. für C₁₈H₂₄N₂O₂Yb (473.44): C 45.67, H 5.11, N 5.92, Yb 36.55; gef.: C 44.42, H 4.05, N 6.17, Yb 36.58.

Eingegangen am 11. März 1999 [Z13142]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2262–2264

Stichwörter: Bipyridin • Brückenliganden • Heterocyclen • Lanthanoide • Ytterbium

- [1] W. Kaim, R. Reinhardt, E. Waldhör, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 524, 195–202, zit. Lit.
- [2] S. Herzog, U. Grimm, *Z. Chem.* **1968**, 8, 186–187.
- [3] a) W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3329–3335; b) W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2600–2608; c) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, H. Schumann, H. Hemling, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 524, 125–131; d) T. V. Petrovskaya, I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, H. Schumann, R. Weimann, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, 46, 1766–1768.
- [4] H. Bock, J.-M. Lehn, J. Pauls, S. Holl, V. Krenzel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1004–1008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 952–955.
- [5] M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, N. S. Emelyanova, T. A. Basalgina, G. S. Kalinina, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 217–224.
- [6] Röntgenstrukturanalyse: Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, ω -Scans, MoK α -Strahlung (λ = 71.073 pm), Graphitmonochromator, T = 173 K, Absorptionskorrektur mit SADABS,^[10] Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97^[11]), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97^[12]) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome mit festen isotropen Temperaturfaktoren (U_{iso} = 0.08 × 10⁴ pm²) in berechneten Positionen. Datensammlung für **2**: Kristallgröße 0.46 × 0.42 × 0.19 mm, triklin, Raumgruppe $P1$, a = 1031.60(1), b = 2116.64(2), c = 2138.61(1) pm, α = 118.088(1), β = 93.653(1), γ = 101.500(1)°, V = 3969.40(4) × 10⁶ pm³, Z = 3, ρ_{ber} = 1.782 × 10³ kg m⁻³, μ = 5.312 mm⁻¹, $F(000)$ = 2088,

$2.20^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$, $-13 \leq h \leq 13$, $-27 \leq k \leq 27$, $-27 \leq l \leq 16$, 30947 gesammelte Daten, 23263 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.0266$), 21953 Daten mit $I > 2\sigma(I)$, 1864 verfeinerte Parameter, 3 Restraints zur Ursprungsfixierung, $\text{GOF}(F^2) = 1.050$, endgültige R -Werte ($R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$) $R_1 = 0.0411$, $wR_2 = 0.1103$, max./min. Restelektronendichte $2.908 / -2.593 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116026“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 941–942.
 [8] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 915–917.
 [9] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4945–4947.
 [10] G. M. Sheldrick, Empirical Absorption Correction Program, Universität Göttingen, **1996**.
 [11] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1990**.
 [12] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Feinabstimmung der magnetischen Anisotropie von Hexaeisen(III)-Ringen durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen: eine Untersuchung mit Drehmomentmagnetometrie bei hohen Feldstärken**

Andrea Cornia,* Marco Affronte,
 Aloysius G. M. Jansen, Gian Luca Abbati und
 Dante Gatteschi

Die magnetische Anisotropie spielt eine große Rolle, wenn man die Eigenschaften magnetischer molekularer Cluster untersucht, die oft durch Grundzustände mit hohem Spin gekennzeichnet sind. Die Nullfeldaufspaltung (zero field splitting, ZFS) der Multipletts hat bedeutende Auswirkungen, die inzwischen an vielen verschiedenen Systemen untersucht werden, von Modellen biologischer Cluster bis zu Einzel-

molekül-Magneten.^[1–4] Das Interesse an Einzelmolekül-Magneten hängt damit zusammen, daß die magnetische Anisotropie die Spindynamik magnetischer Cluster bestimmt und zu einer langsamen magnetischen Relaxation führt und daß sie auch die Beobachtung von Quantentunnel-Effekten der Magnetisierung bei sehr tiefer Temperatur ermöglicht.^[4]

Aus experimenteller Sicht ist es notwendig, die magnetische Anisotropie zu messen. Dies geschah bisher weitgehend durch EPR-Spektroskopie^[5] und inelastische Neutronenstreuung.^[6] Die direkte Messung der anisotropen Magnetisierung wurde dadurch erschwert, daß hierfür relativ große Einkristalle benötigt werden. Ein in letzter Zeit entwickeltes Verfahren, die Tragarm-Drehmomentmagnetometrie, ermöglicht es, mit Einkristallen einer Masse von einigen Mikrogramm zu arbeiten.^[7] Anwendungen dieser sehr empfindlichen Methode sind recht neu, erscheinen aber als sehr vielversprechend.^[8] Die Drehmomentmagnetometrie nutzt das mechanische Kräftepaar, das in einem homogenen Magnetfeld auf einen Einkristall aus einer magnetisch anisotropen Substanz einwirkt. Das Kräftepaar kann sehr genau gemessen werden, indem man die Probe einfach an einem winzigen metallischen Tragarm befestigt und dessen Auslenkung kapazitiv mißt.^[8a]

Wir berichten hier über die magnetische Anisotropie der antiferromagnetischen Eisen(III)-Ringe $[\text{LiFe}_6(\text{OMe})_{12}(\text{dbm})_6]^+$ **1** und $[\text{NaFe}_6(\text{OMe})_{12}(\text{pmdbm})_6]^+$ **2** (Hdbm = 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, Hpmdbm = 1,3-Di(4-methoxyphenyl)-1,3-propandion; Abbildung 1). Die ausgeprägte Tendenz

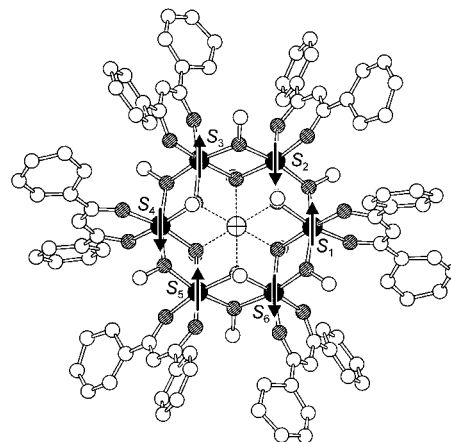


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Struktur von **1**. Eisen: ●, Sauerstoff: ●, Kohlenstoff: ○, Li: ⊕. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Pfeile geben die Spin-Konfiguration im Grundzustand ($S = 0$) an.

des $\text{Fe}_6(\text{OMe})_{12}$ -Gerüsts, Alkalimetall-Ionen einzulagern,^[9] kann für die Selbstorganisation cyclischer Nanostrukturen genutzt werden. Dies wurde durch die Möglichkeit demonstriert, $[\text{Fe}_{12}(\text{OMe})_{24}(\text{dbm})_{12}]$ -Cluster durch Reaktion mit Li^+ und Na^+ -Ionen in Lösung in Hexaeisen(III)-Spezies zu spalten.^[10] Die Hexaeisen(III)-Cluster **1** und **2** sind für anisotrope Messungen besonders gut geeignet, weil **1**-PF₆ und **2**-ClO₄ in einer trigonalen Raumgruppe kristallisieren. Beide Verbindungen weisen antiferromagnetische Kopplung und einen Grundzustand mit $S = 0$ auf. Jedoch unterscheiden sich die Fe-Fe-Austauschkopplungs-Wechselwirkungen um fast 50%.^[9c]

[*] Dr. A. Cornia, Dr. G. L. Abbati
 Dipartimento di Chimica
 Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, via G. Campi 183
 I-41100 Modena (Italien)
 Fax: (+39)059-373543
 E-mail: acornia@pascal.unimo.it

Dr. M. Affronte
 INFN und Dipartimento di Fisica
 Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (Italien)

Dr. A. G. M. Jansen
 High Magnetic Field Laboratory und Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble (Frankreich), sowie Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Prof. D. Gatteschi
 Dipartimento di Chimica
 Università degli Studi di Firenze (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde durch das TMR-Programm der Europäischen Union gefördert (Förder-Nr. ERBFMGECT950077).