

**Preliminary communication**

**Koordinationsverhältnisse in Cyclopentadienylverbindungen**

**I. Die Struktur einer monomeren Ln(CpR)<sub>3</sub>-Verbindung  
 Tris(methylcyclopentadienyl)ytterbium**

**A. Hammel, W. Schwarz und J. Weidlein \***

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,  
 D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

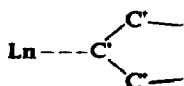
(Eingegangen den 23. Dezember 1988)

**Abstract**

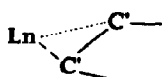
Tris(methylcyclopentadienyl)ytterbium(III), Yb(mecp)<sub>3</sub>, has been isolated from the reaction of YbCl<sub>3</sub> with Na(MeCp) in THF. The compound crystallizes in the monoclinic space group *Cc* with unit cell dimensions *a* 807.5(2), *b* 1393.5(3), *c* 2639.0(5) pm,  $\beta$  94.55(2)°, and  $D_{\text{calc}}$  1.841 g cm<sup>-3</sup> for *Z* = 8. There are two molecules in the asymmetric unit cell forming double layers. The ring centroids describe a distorted trigonal geometry around the ytterbium atom.

Seit der Entdeckung der Triscyclopentadienylverbindungen der Lanthanidenmetalle durch Wilkinson und Birmingham [1] waren die Eigenschaften dieser Verbindungen Gegenstand vieler systematischer Untersuchungen [2–10]. Die Strukturaufklärung der ersten LnCp<sub>3</sub>-Verbindung gelang Wong et al. am Samarium-Derivat [11]. In den folgenden Jahren sind die Strukturen von Sc(Cp)<sub>3</sub> [12], Pr(Cp)<sub>3</sub> [13], Nd(Cp)<sub>3</sub> [26], La(Cp)<sub>3</sub> [14], Er(Cp)<sub>3</sub> [15], Tm(Cp)<sub>3</sub> [15], Yb(Cp)<sub>3</sub> [25], Lu(Cp)<sub>3</sub> [16] und Nd(MeCp)<sub>3</sub> [17] aufgeklärt worden.

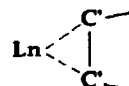
Ogleich die Tris(cyclopentadienyl)verbindungen von Lanthan bis Ytterbium in unterschiedlichen Raumgruppen (vgl. Tabelle 1) kristallisieren, lassen sich alle bisher bekannten Strukturen einheitlich beschreiben. Den polymeren Ketten liegt das Bauprinzip  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^5 : \eta^x\text{-Cp})]_\infty$  mit  $1 \leq x \leq 2$  zugrunde. Die verbrückende Ln–C'-Wechselwirkung erfolgt dabei entweder über eine  $\eta^1$ -Wechselwirkung (Yb), eine asymmetrische  $\eta^2$ -Wechselwirkung (Pr, Er, Tm) oder eine symmetrische  $\eta^2$ -Wechselwirkung (Sm).



$\eta^1$ -Wechselwirkung



verzerrte  $\eta^2$ -Wechselwirkung



$\eta^2$ -Wechselwirkung

Tabelle 1

Raumgruppen und Bauprinzip von Ln(Cp)<sub>3</sub>

Ln(Cp) <sub>3</sub> Ln =	Raum- gruppe	Bau- prinzip	Lit.	Ln(Cp) <sub>3</sub> Ln =	Raum- gruppe	Bau- prinzip	Lit.
Sc	<i>Pbc</i> 2 <sub>1</sub>	B	[12]	Tb	<i>Pbcm</i>	A	[18]
La	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	A	[14]	Ho	<i>Pbcm</i>	A	[3]
Pr	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	A	[13]	Er	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	A	[15]
Pm	<i>Pbcm</i>	A	[18]	Tm	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	A	[15]
Sm	<i>Pbcm</i>	A	[11]	Yb	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	A	[25]
Gd	<i>Pbcm</i>	A	[18]	Lu	<i>Pbc</i> 2 <sub>1</sub>	B	[16]

Im folgenden wird die verbrückende Wechselwirkung als  $\eta^x$  bezeichnet und der Mittelwert der beiden kürzesten Ln–C'-Wechselwirkungen in die Betrachtungen mit einbezogen. Demgegenüber ist in den Strukturen von Lu [16] und Sc [12] das Metallion nur von zwei Ringen  $\eta^5$ -koordiniert; die polymeren Ketten besitzen hier das Bauprinzip B:  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^1 : \eta^1\text{-Cp})]_\infty$ . Die Einführung einer Methylgruppe in die Cyclopentadienyllringe bedingt bei Neodym (Nd) den Wechsel von der polymeren Kettenstruktur (Typ A) in Nd(Cp)<sub>3</sub> [26] zu einer tetrameren Struktur in Nd(MeCp)<sub>3</sub> [17].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Strukturverhältnisse in Cyclopentadienylverbindungen synthetisieren wir die Tris(methylcyclopentadienyl)derivate von Sc, Y, Er und Yb. Eine an Yb(MeCp)<sub>3</sub> durchgeführte Dampfdruckuntersuchung [27] bestätigte die bei der Synthese beobachtete im Vergleich zu Yb(Cp)<sub>3</sub> deutliche erhöhte Flüchtigkeit von Yb(MeCp)<sub>3</sub>. Zur Klärung der durch die Einführung der Methylgruppe in die Cyclopentadienyllringe bedingten strukturellen Änderungen und deren Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften (Dampfdruck, Schmelzpunkt) wurde eine erste Einkristallstrukturuntersuchung an der Ytterbiumverbindung durchgeführt.

### Experimentelles

Yb(MeCp)<sub>3</sub> läßt sich durch Reaktion von wasserfreiem YbCl<sub>3</sub> [22] und Na(MeCp) [23] in THF und nachfolgender Hochvakuumsublimation ( $P < 10^{-4}$  Torr) bei 80–90 °C in guter Ausbeute (> 80%) darstellen. Yb(MeCp)<sub>3</sub> schmilzt bei 118 °C unter sehr langsamer Zersetzung und ist in Diethylether, THF, DME, Benzol sowie Toluol sehr gut, in Pentan nur wenig löslich.

Die IR-Spektren von Yb(MeCp)<sub>3</sub> und den analogen Verbindungen von Sc, Y und Er sind nahezu deckungsgleich. Die wichtigsten Banden liegen bei 3108m, 3090m, 2940st, 1740s-br, 1600m-br, 1495m, 1468m, 1455m, 1385m, 1358s, 1245m, 1070m, 1050st, 1035sst, 1013m, 930m, 880st, 850sst, 785sh, 765sst, 720st, 620m, 322st cm<sup>-1</sup>. Ramanspektren konnten von keiner der sehr intensiv gefärbten Substanzen (Sc: orangerot, Yb: dunkelgrün, Er: gelb-orange, Y: strohgelb) erhalten werden.

Nach mehrfacher Sublimation im Hochvakuum wurde ca. 1 g Yb(MeCp)<sub>3</sub> in einem Schlenkgefäß unter Hochvakuum in einem Sandbad bei 50–60 °C getempert. An den kühleren Stellen des Schlenkgefäßes bildeten sich langsam große, fast schwarze, metallisch glänzende Tafeln. Diese lassen sich in hauchdünne, durchsichtige, grüne Plättchen spalten. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle sind

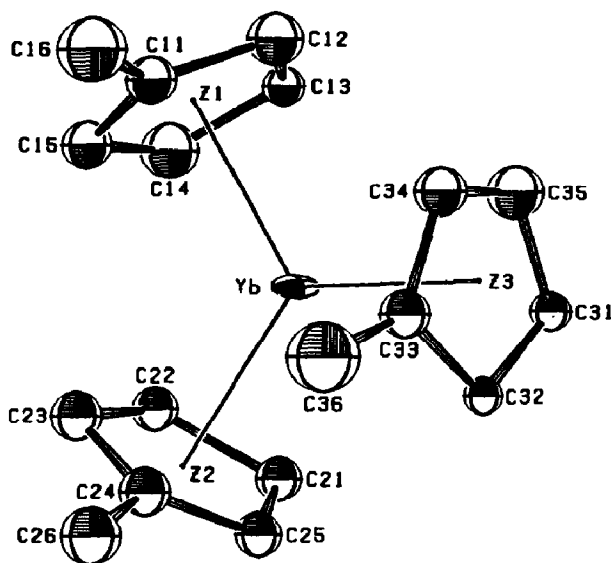


Fig. 1. Molekülstruktur von  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$  [24]. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:  $\varnothing$  Yb–C(Cp) 264 (265) pm; Yb–Z1 238 (232), Yb–Z2 238 (240), Yb–Z3 229 (233) pm; Z1–Yb–Z2  $109.6^\circ$  ( $117.5^\circ$ ), Z1–Yb–Z3  $121.4^\circ$  ( $129.3^\circ$ ), Z2–Yb–Z3  $128.9^\circ$  ( $113.0^\circ$ ). Die Werte in Klammer beziehen sich auf die zweite  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$ -Einheit. Z1, Z2 und Z3 sind die Mittelpunkte der Methylcyclopentadienylringe.  $\varnothing$  bedeutet Mittelwert, der vorläufige  $R$ -Wert liegt bei etwa 0.06.

unter Nujol separiert und in Lindemannkapillaren eingeschmolzen worden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  [21] mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.  $a$  807.5(2),  $b$  1393.5(3),  $c$  2639(5) pm;  $\beta$   $94.55(2)^\circ$ ,  $V$  2961(1) [ $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>],  $\rho$ (rönt.) 1.841 g/cm<sup>3</sup>. Die röntgenographische Messung erfolgte an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer, Syntex  $P2_1$ , mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) bei etwa  $-100^\circ\text{C}$ .

Die Struktur weist monomere Einheiten [19] auf, die zu Doppelschichten zusammengelagert sind. Die Cp-Ringzentren eines Einzelmoleküls beschreiben eine verzerrt trigonal-planare Geometrie um das Yb-Atom; in der Elementarzelle sind zwei unterschiedliche  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$  Einheiten vorhanden, die jeweils vierfach auftreten.

### Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der Abnahme der Ionenradien (Lanthanidenkontraktion) kommt es in der Reihe La–Lu zu einer Verkleinerung der Koordinationssphäre und der möglichen intermolekularen Wechselwirkung.

Die Verbindungen  $\text{La}(\text{Cp})_3$ – $\text{Yb}(\text{Cp})_3$  sind aus Ketten des Typs A aufgebaut. In Abhängigkeit vom Ionenradius kommt es zu einer Zunahme der Länge der verbrückenden  $\eta^x$ -Wechselwirkung (vgl. Tabelle 2). Die daraus resultierende Abnahme der intermolekularen Wechselwirkungen sowie der diskontinuierliche Übergang zwischen den beiden Strukturtypen A und B bei Yb/Lu spiegelt sich z.B. im Dampfdruck der  $\text{Ln}(\text{Cp})_3$ -Verbindungen [2–6] wider.

In Fig. 2 ist der Dampfdruck von  $\text{Ln}(\text{Cp})_3$  bei  $T$  500 K gegen den Radius des Zentralions (bei Koordinationszahl 9) [20] aufgetragen.

In Fig. 3 wurde versucht, die Bindungsverlängerung  $\Delta$  ( $\Delta = \eta^x - \eta^5$ ) mit dem Radius des Metallions zu korrelieren. Der von uns gefundene Wert für  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$  stimmt auffallend gut mit den Werten der  $\text{Ln}(\text{Cp})_3$ -Verbindungen überein.

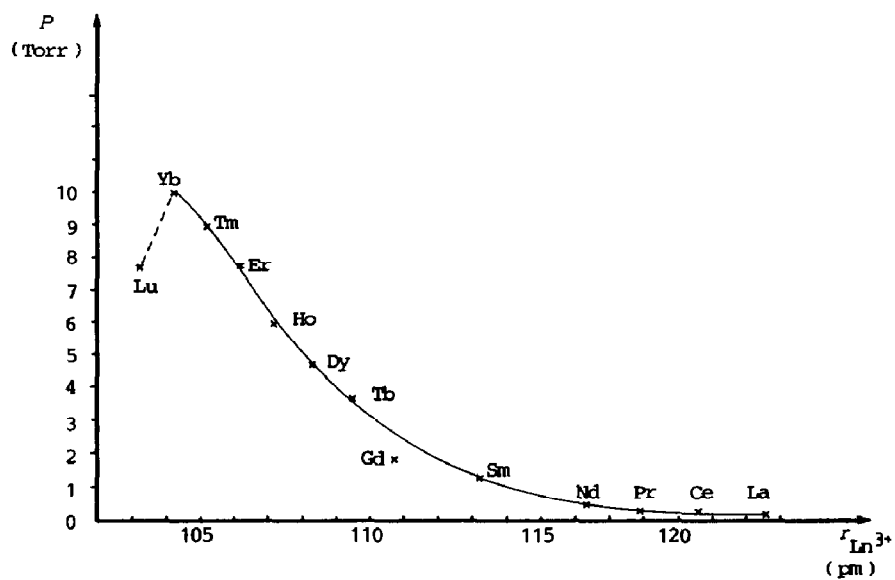


Fig. 2. Dampfdruck der  $Ln(Cp)_3$ -Verbindungen bei  $T$  500 K. ( $Yb(MeCp)_3$  besitzt bei  $T$  500 K einen Dampfdruck von 108 Torr [27].)

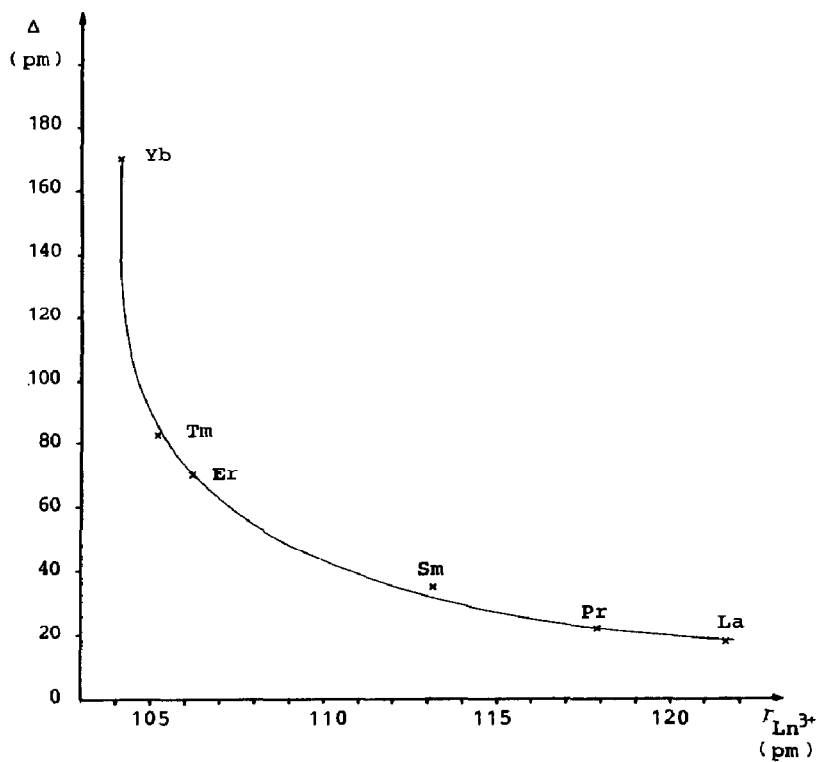


Fig. 3. Bindungsverlängerung  $\Delta$  im Kettentyp A.

Tabelle 2

Bindungsverlängerung  $\Delta$  und Winkelsumme in  $\text{Ln}(\text{Cp})_3$ 

Verbindung	Radius $\text{Ln}^{3+}$ in KZ = 9 [20]	$\text{Ln}-(\eta^x\text{-Cp})^a$ (pm)	$\text{Ln}-(\eta^5\text{-Cp})$ (pm)	$\Delta$ (pm)	Winkelsumme an $\text{Ln}^{3+}$
$\text{La}(\text{Cp})_3$	121.6	303.3	285.5	17.8	342.9°
$\text{Pr}(\text{Cp})_3$	117.9	303.5	281.5	22.0	347.6°
$\text{Sm}(\text{Cp})_3$	113.2	314.0	278.9	35.1	351.9°
$\text{Er}(\text{Cp})_3$	106.2	339.0	268.2	70.8	355.0°
$\text{Tm}(\text{Cp})_3$	105.2	351.0	266.9	84.1	356.2°
$\text{Yb}(\text{Cp})_3$	104.2	433.9	263.9	170.0	359.8°
$\text{Yb}(\text{MeCp})_3$	104.2	438.5	264.5	174.0	359.9°

<sup>a</sup>  $\text{Ln}-(\eta^5\text{-Cp})$  stellt den Mittelwert der 15  $\text{Ln}-\text{C}(\eta^5)$ -Bindungen,  $\text{Ln}-(\eta^x\text{-Cp})$  den Mittelwert der beiden kürzesten  $\text{Ln}-\text{C}'$ -Wechselwirkungen dar. In den Strukturen von  $\text{Er}(\text{Cp})_3$ ,  $\text{Tm}(\text{Cp})_3$  und  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$  treten zwei symmetrieunabhängige Moleküle auf. Für die Mittelwertbildung wurden jeweils beide Moleküle berücksichtigt. Bei  $\text{Sm}(\text{Cp})_3$  wurden nur die Daten der Kette A [11] berücksichtigt.

Die in Fig. 3 aufgezeigte Abnahme der intermolekularen Wechselwirkung spiegelt sich auch in der Winkelsumme am Metallion, also der Abweichung des Metallions und der drei Ringmittelpunkte von einer ideal planaren Anordnung wider (vgl. Tabelle 2).

In Fig. 4 ist die Elementarzelle von  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$  dargestellt. Die  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$ -Einheiten sind zu Doppelschichten mit nach außen gerichteten Methylgruppen

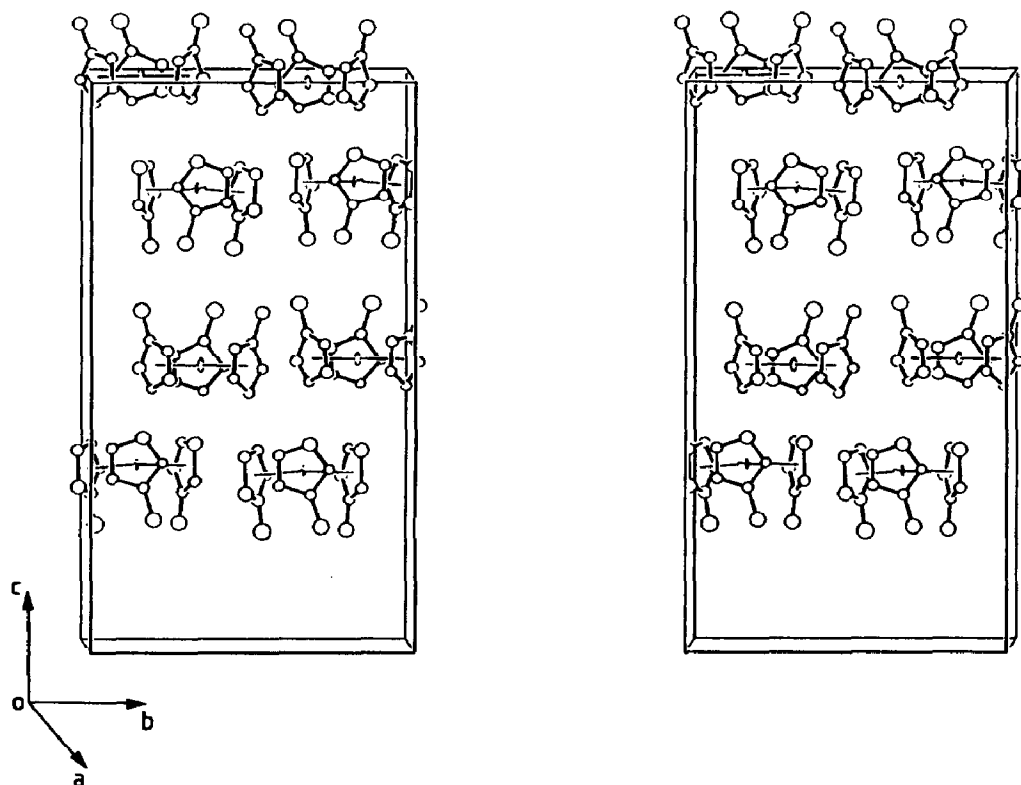


Fig. 4. Elementarzelle von  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$  in stereoskopischer Darstellung. [Die  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$ -Einheiten in  $Z = 0$  wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet].

Tabelle 3

Vergleich von  $\text{Ln}(\text{Cp})_3$  und  $\text{Ln}(\text{MeCp})_3$  für  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$ 

Verbindung	Radius $\text{Ln}^{3+}$ in KZ = 9 [20]	$\text{Ln}-\text{C}'^a$ (pm)	$\text{Ln}-(\eta^5\text{-Cp})$ (pm)	Winkelsumme an $\text{Ln}^{3+}$
$\text{Yb}(\text{Cp})_3$	104.2	413.9	263.9	359.8°
$\text{Yb}(\text{MeCp})_3$	104.2	416.8	262.1	359.9°
$\text{Nd}(\text{Cp})_3$	116.3	298.7	280.6	—
$\text{Nd}(\text{MeCp})_3$	116.3	298.4	279.3	352.2° <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\text{Ln}-\text{C}'$  ist die kürzeste  $\text{Ln}-\text{C}'$ -Wechselwirkung, alle anderen Werte sind Mittelwerte. <sup>b</sup> Aus Ref. 13.

zusammengelagert. Innerhalb der Doppelschichten sollten sich die Methylgruppen nur sehr wenig auswirken, die Koordinationsverhältnisse sind daher denen des  $\text{Yb}(\text{Cp})_3$  vergleichbar. Hier findet sich die kürzeste intermolekulare  $\text{Yb}-\text{C}'$ -Wechselwirkung.

Betrachtet man abschließend die Verbindungen  $\text{Yb}(\text{Cp})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{MeCp})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{Cp})_3$  und  $\text{Nd}(\text{MeCp})_3$  (vgl. Tabelle 3), so stellt man fest, daß die Einführung einer Methylgruppe in die Cyclopentadienylringe die Koordination am Metallion (Bindungslängen und -winkel) nur sehr gering, die Anordnung der Moleküle zueinander jedoch deutlich beeinflusst.

**Dank.** Wir danken der Robert-Bosch-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums (A.H.) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Sachmittel.

## Literatur

- 1 J.M. Birmingham und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 2 J.F. Duncan und F.G. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1964) 360.
- 3 H.O. Haug, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 53.
- 4 G.G. Devyatykh, G.K. Borisov, L.F. Zyuzina und S.G. Krasnova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 212 (1973) 127; *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 212 (1973) 703.
- 5 G.K. Borisov, S.G. Krasnova und G.G. Devyatykh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18 (1973) 346; *Zhur. Neorg. Khim.*, 18 (1973) 661.
- 6 G.K. Borisov, L.F. Zyuzina, P.E. Gaivoronskii und G.G. Devyatykh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20 (1975) 1459; *Zhur. Neorg. Khim.*, 20 (1975) 2636.
- 7 G.K. Borisov, S.G. Chugunova und G.G. Devyatykh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20 (1975) 1579; *Zhur. Neorg. Khim.*, 20 (1975) 2850.
- 8 V.T. Aleksanyan, G.K. Borisov, J.A. Garbuzova und G.G. Devyatykh, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1971) 251.
- 9 V.T. Aleksanyan, G.K. Borisov und G.G. Devyatykh, *J. Raman Spectrosc.*, 2 (1974) 345.
- 10 R. v. Ammon, B. Kanellakopoulos, R.D. Fischer und P.G. Laubereau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 315.
- 11 C.-H. Wong, T.-V. Lee und Y.-T. Lee, *Acta Cryst. B*, 25 (1969) 2480.
- 12 J.L. Atwood und K.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1488.
- 13 W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 299.
- 14 S.H. Eggers, J. Kopf und R.D. Fischer, *Organometallics*, 5 (1986) 383.
- 15 S.H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 313.
- 16 S.H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 656.
- 17 J.H. Burns, W.H. Baldwin und F.H. Fink, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1916.
- 18 P.G. Laubereau und J.H. Burns, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1091.

- 19 Die Struktur der gemischten Cyclopentadienylverbindung  $(C_5H_5)Sm[C_5(CH_3)_5]_2$  besteht ebenfalls aus monomeren Einheiten: W.J. Evans und T.A. Ulibarri, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4292.
- 20 R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- 21 *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, England 1969.
- 22 J.H. Freeman und M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 224.
- 23 A. Hammel, Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1987.
- 24 C.K. Johnson, Ortep-Report ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, 1965; zur Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit genutztes Programm.
- 25 S.H. Eggers, J. Kopf und R.D. Fischer, *Acta Cryst. C*, 43 (1987) 2288.
- 26 W. Jahn, W. Hinrichs und R.D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in R.D. Fischer und X.-F. Li, *J. Less-Common. Met.*, 112 (1985) 303.
- 27 J. Weber, A. Molassioti, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, G. Hörcher, A. Forchel, A. Hammel, G. Laube und J. Weidlein, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 2525.