

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide CIX.^{1,2} Organolanthanoidfluoride: Synthese und Strukturaufklärung von trimerem Bis(*tert.*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)-fluorid

Herbert Schumann^{*}, Markus R. Keitsch, Jörn Winterfeld, Jörg Demtschuk

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Eingegangen 2 Mai 1996

Abstract

The organolanthanide fluoride $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-F})]_3$ (**1**) was generated by oxidation of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ with Me_3SnF . The X-ray structural analysis of **1** showed the trimeric compound to be monoclinic space group $C2/c$, $Z=4$, with $a=1844.6(6)$, $b=1537.5(3)$, $c=1871.2(9)$ pm, $\beta=104.55(4)^\circ$ and $D_{\text{calc}}=1.597\text{ g cm}^{-3}$. The structure was solved from 3942 observed reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$ and refined to a final $R=0.0735$.

Keywords: Organolanthanoidfluorides; Samarium; X-ray diffraction

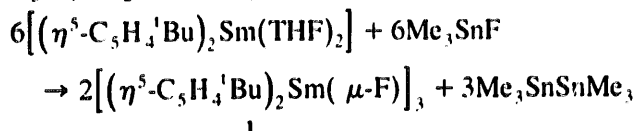
1. Einleitung und Diskussion

Aufgrund der starken Lanthanoid-Fluor-Bindung [2] sind Organolanthanoidfluoride im Gegensatz zu den Organolanthanoidchloriden, -bromiden und -iodiden durch Salzeliminierungsreaktionen des Lanthanoidtrihalogenides mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallorganen nur sehr schwer zugänglich und daher auch wenig untersucht. So ist es unseres Wissens nach bisher nur einmal gelungen, durch Umsetzung von ScF_3 mit $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ bzw. $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ das Organolanthanoidfluorid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\mu\text{-F})]_3$ in mäßigen Ausbeuten herzustellen und durch eine Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren [3].

Die Versuche, Organolanthanoidfluoride auf alternativen Reaktionswegen durch Oxidation zweiwertiger Bis(cyclopentadienyl)ytterbium-Derivate mit AgF , C_6F_6 und Perfluoro-2,4-dimethyl-3-ethylpent-2-en herzustellen, führten zunächst zu gemischtvalenten Organolanthanoidfluorid-Komplexen, die Yb in der Oxidationsstufe +2 und +3 enthalten [4–6]. Auch das aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{DME})$ und AgF oder HgF_2 erhaltene Reaktionsprodukt zeigte zwar einigermassen befriedi-

gende Elementaranalysen für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{YbF}$. Röntgenfähige Kristalle konnten jedoch nicht erhalten werden [7]. Verwendet man dagegen Perfluoro-2,4-dimethylpent-2-en in Ethern als Lösemittel für solche Redoxreaktionen, so erhält man Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidfluorid-Komplexe, in denen das Metall ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, wie die Beispiele $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnF}(\text{Et}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{YbF}(\text{THF})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{YbF}(\text{THF})]$ belegen [6].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung neuer metallorganischer Lanthanoid-Fluor-Verbindungen haben wir mit Me_3SnF ein schon zur Synthese von Cyclopentadienyltitanfluoriden vorzüglich geeignetes Fluorierungsmittel [8] eingesetzt und durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ in Toluol bei Raumtemperatur $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-F})]_3$ erhalten:



Trimeres Bis(*tert.*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)-fluorid (**1**) wird mit 44% Ausbeute in Form gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle erhalten, die sich in einer unter Vakuum abgeschmolzenen

^{*} Corresponding author.

¹ 108. Mitteilung siehe Lit. [1].

² Herrn Professor Glen Deacon zum 60. Geburtstag gewidmet.

Kapillare oberhalb 190°C zersetzen. Neben Hexamethyl-distannan werden, wie aus den NMR-Spektren zu ersehen ist, noch zahlreiche, bisher nicht aufgeklärte Nebenprodukte gebildet. Unter anderem wird auch Tris(*tert.*-butylcyclopentadienyl)-samarium(III) [9] erhalten, das sich vollständig durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan von 1 abtrennen läßt.

Die Zusammensetzung von 1 wird durch NMR-spektroskopische, massenspektrometrische und elementaranalytische Befunde bestätigt. Die ¹H- und ¹³C(¹H)-NMR-Spektren weisen die erwartete Anzahl an Signalen für die *tert.*-Butylcyclopentadienyl-Liganden auf, die jedoch durch den Paramagnetismus des Sm³⁺-Ions verschoben sind. Signale im ¹⁹F-NMR konnten bei Raumtemperatur erwartungsgemäß nicht beobachtet werden. Selbst beim diamagnetischen Komplex Bis(cyclopentadienyl)scandiumfluorid tritt erst bei -75°C ein scharfes Fluorsignal auf [3].

Einen Hinweis auf das Vorliegen von Bis(*tert.*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)-fluorid als Trimer liefert der Peak mit dem höchsten *m/z*-Wert bei 1118 im Massenspektrum, der dem Fragment [(C₅H₄Bu)₅Sm₃F₃]⁺ entspricht. Als weitere charakteristische Metall-Ligand-Fragmente sind [(C₅H₄Bu)₄Sm₂F₂]⁺, [(C₅H₄Bu)₃Sm₂F₂]⁺, [(C₅H₄Bu)₂Sm]⁺ und [(C₅H₄Bu)Sm]⁺ zu beobachten.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten von 1 aus konzentrierter *n*-Hexan-Lösung bei 5°C erhalten werden.

Die Kristalle von 1 sind monoklin und besitzen die Raumgruppe C2/c mit *a* = 1844.6(6), *b* = 1537.5(3), *c* = 1871.2(9) pm, β = 104.55(4)°; Z = 4, D_{calc} = 1.597 g cm⁻³. Die Meßparameter lauten: Enraf-Nonius CAD-4, Meßtemperatur 163(2) K, Mo Kα-Strahlung mit λ = 71.069 pm, Abtastmodus ω = 2θ, Meßbereich 1.75 < θ < 23.96°. Korrektur des Datensatzes: Lorentz-Polarisation. Die Position des Samariumatoms wurde mit Hilfe von Patterson-Methoden (SHELXS 86 [10]) bestimmt und die Struktur mit Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL 93 [11]) gelöst. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffpositionen isotrop errechnet. Es traten 4260 gemessene, 3996 unabhängige und 3942 beobachtete Reflexe auf. Die Anzahl der verfeinerten Parameter beträgt 282. GOF = 1.063, $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / |F_o| = 0.0735$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.2361$, Gewichtung $w = 1 / [\sigma^2(F_o) + 0.000150 F_o^2]$. Bei Bedarf können weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405118, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

In Abb. 1 ist die Festkörperstruktur des Moleküls als ZORTEP-Projektion [12] dargestellt. In dem trimeren

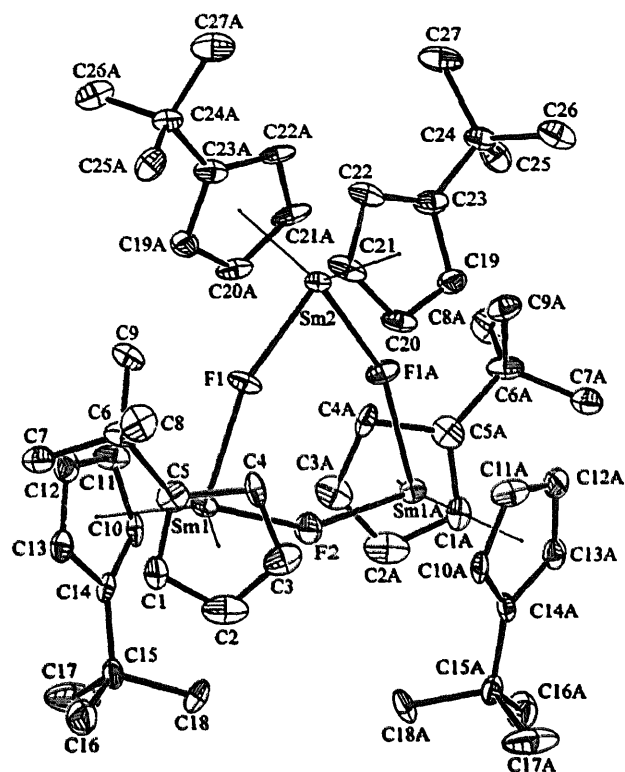


Abb. 1. ZORTEP-Projektion von 1 im Kristall. Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt, ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) (Cp bezeichnet den Mittelpunkt des Fünfringes, Cp1 = C1–C5, Cp2 = C10–C14, Cp3 = C19–C23; Standardabweichung in Klammern; die Symmetrieeoperation $-x + 1, y, -z + 0.5$ lieferte die äquivalenten Atome A): Sm1–Cp1 243(6), Sm1–C1 271.1(10), Sm–C2 268.4(11), Sm1–C3 269.5(12), Sm1–C4 273.5(11), Sm1–C5 2.747(10), Sm1–Cp2 244, Sm1–C10 272.5(11), Sm1–C11 268.7(11), Sm1–C12 268.1(11), Sm1–C13 271.0(11), Sm1–C14 274.2(10), Sm2–Cp3 245(5), Sm2–C19 272.5(11), Sm2–C20 269.1(11), Sm2–C21 269.7(11), Sm2–C22 273.4(10), Sm2–C23 277.6(11), Sm1–F1 223.9(6), Sm1–F2 225.9(2), Sm2–F1 223.4(6), Cp1–Sm1–Cp2 128(15), Cp1–Sm1–F1 104.1(15), Cp1–Sm1–F2 114.6(16), Cp2–Sm1–F1 109.7(15), Cp2–Sm1–F2 106.7(14), F1–Sm1–F2 84.9(3), Cp3–Sm2–Cp3A 138.7(16), Cp3–Sm2–F1 102.8(12), Cp3–Sm–F1A 107.9(12), F1–Sm2–F1A 82.8(3), Sm1–F1–Sm2 157.2(3), Sm1–F2–Sm1A 152.7(5).

Bis(*tert.*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)fluorid bilden die drei Samarium- und die drei Fluoratome einen verzerrten, nahezu planaren Sechsring. Die maximale Abweichung aus der Ringebene beträgt 1.6(4) pm (Atom F1). Solche Lanthanoid-Halogen-Sechsringe treten auch in den Festkörperstrukturen von [(η⁵-C₅H₅)₂Sc(μ-F)]₃ [3] und [(η⁵-C₅Me₅)₂Sm(μ-Cl)]₃ [13] auf. Jedes Samariumatom ist durch zwei η⁵-gebundene *tert.*-Butylcyclopentadienylliganden und zwei Fluoridionen pseudo-tetraedrisch koordiniert. Die größten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel zeigen die Winkel Cp–Sm–Cp und F–Sm–F. Die Cyclopentadienylringe sind innerhalb der Fehlergrenzen planar. Der mittlere Sm–C-Abstand wurde für Cp1 (Cp1A) mit 271.4(11) pm, für Cp2 (Cp2A) mit 270.9(11) pm und für Cp3 (Cp3A) mit 272.5(11) pm ermittelt. Diese Entfer-

nungen korrelieren ebenso wie der Winkel der Metalloccen-Einheit Cp–Sm–Cp mit den entsprechenden Werten in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2]$ (Sm–C(Cp) = 269(1) pm und 270(1) pm, Cp–Sm–Cp = 127.5° und 126.3°) [14] und in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{MeCN})_2]$ (Sm–C(Cp) = 273(6) pm, Cp–Sm–Cp = 124.4°) [15]. Der mittlere Sm–F-Abstand beträgt 224.4(6) pm und ist unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Metallradien vergleichbar mit der entsprechenden Entfernung in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\mu\text{-F})_3]$ (Sc–F = 204.6(8) pm) [3].

2. Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden mittels Schlenktechnik unter reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Toluol und *n*-Hexan wurden über Natrium getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Die Elementaranalysen wurden an einem Perkin–Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400 durchgeführt, die Massenspektren an einem Varian MAT 311 A Spektrometer und die NMR-Spektren an einem Gerät des Typs Bruker ARX 200 aufgenommen. Me_3SnF [16] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ [17] wurden nach Literaturmethoden dargestellt.

2.1. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-F})_3]$ (1)

Zu einer Lösung von 0.99 g (1.84 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ in 70 ml Toluol werden 0.35 g (1.84 mmol) Me_3SnF gegeben. Es wird 24 h bei 20°C gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 90 ml *n*-Hexan extrahiert. Die klare Lösung wird abdekantiert, eingeeengt und zur Kristallisation auf 5°C abgekühlt. Das Produkt wird als kristalliner gelber Feststoff erhalten. Ausbeute 0.33 g (44%). Schmp.: 190°C (Zers.). Analysen. Gef.: C, 51.89; H, 6.01. $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{F}_3\text{Sm}_3$ (1235.29 g mol⁻¹). Ber.: C, 52.28; H, 6.34%. ¹H-NMR (*D*₆-Benzol, 200 MHz): δ = 13.48 (s_{br}, 12H, CH), 10.78 (s_{br}, 12H, CH), 2.41 (s, 54H, CC(CH₃)₃). ¹³C{¹H}-NMR (*D*₆-Benzol, 50.32 MHz): δ = 136.75 (CC(CH₃)₃), 110.76 (CH), 108.81 (CH), 32.29 (CC(CH₃)₃), 27.88 (CC(CH₃)₃). MS (70 eV, ¹⁵²Sm, 180°C): m/z (%) = 1118(2) [M –

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})^+$, 826 (2) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_4\text{Sm}_2\text{F}_2]^+$, 705 (8) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3\text{Sm}_2\text{F}_2]^+$, 394 (100) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}]^+$, 273 (52) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})\text{Sm}]^+$.

Dank

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesminister für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (Projekt 03D0023D).

Literaturverzeichnis

- [1] H. Schumann, K. Zietzke, F. Erbstein und R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 265.
- [2] J. Portier, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 475.
- [3] F. Bottomley, D.E. Paez und P.S. White, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 35.
- [4] C.J. Burns, D.J. Berg and R.A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 272.
- [5] C.J. Burns und R.A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 136.
- [6] P.L. Watson, T.H. Tulip und I. Williams, *Organometallics*, 9 (1990) 1999.
- [7] D.L. Wilkinson, *Ph.D. Thesis*, Monash University, Clayton, Vic., 1987. G.B. Deacon, persönliche Mitteilung.
- [8] A. Herzog, F.Q. Liu, H.W. Roesky, A. Demsar, K. Ketter, M. Noltemeyer und F. Pauer, *Organometallics*, 13 (1994) 1251.
- [9] A.L. Wayda, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 73.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXS 86, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [11] G.M. Sheldrick, SHELXL 93, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- [12] L. Zsolnai und H. Pritzkow, *ORTEP Program for PC*, Universität Heidelberg, Deutschland, 1994.
- [13] W.J. Evans, D.K. Drummond, J.W. Grate, H. Zhang und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3928.
- [14] V.K. Bel'skii, S.Y. Knyzhanskii, Y.K. Gun'ko, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Organomet. Chem. USSR*, 4 (1991) 560.
- [15] V.K. Bel'skii, Y.K. Gun'ko, E.B. Lobkovskii, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Organomet. Chem. USSR*, 4 (1991) 202.
- [16] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 51 (1918) 1447.
- [17] V.K. Bel'skii, Y.K. Gun'ko, B.M. Bulychev, A.I. Sizov und G.L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 35.