

*Journal of Organometallic Chemistry*, 430 (1992) C1–C4  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22586PC

Preliminary communication

## Bis(cyclopentadienyl)ytterbium(III)-triflat: Ein Zweikernkomplex mit Trifluormethylsulfonat-Brücken

Jens Stehr und R. Dieter Fischer

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
 W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 9. Dezember 1991)

### Abstract

The well-crystallizing brick-red complex,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$  (**2**), was obtained upon the attempted synthesis of a solvent-free monocyclopentadienyl complex,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Yb}^{\text{III}}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]$  (**1a**). Single crystals of **2** are orthorhombic, with space group *Pcab* (Nr. 61) and *a* 990.3(1), *b* 1354.6(2) and *c* 2036.8(3) pm; *R* = 0.050 (*R<sub>w</sub>* = 0.048). **2** appears to be a rare example of a binuclear complex with bridging triflate ligands.

Kürzlich haben Schumann *et al.* auf einige Vorzüge des präparativen Einsatzes von Seltenerdtriflaten ("Triflat" = Trifluormethylsulfonat,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) anstelle der sonst als Edukte gebräuchlichen Metalltrichloride hingewiesen [1]. Im Fall des aus  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Lu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  (1 : 1) in THF zugänglichen Lutetium(III)organyls:  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})_3]$  (**1**) haben diese Autoren die für Triflat bekannte  $\eta^1$ -Koordination [2] auch röntgenographisch dokumentiert [1]. Wir fanden nun, daß bereits die Umsetzung annähernd äquimolarer Mengen von  $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in Toluol ausschließlich zu dem äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Bis(cyclopentadienyl)ytterbium(III)triflat (**2**) führt, dessen Lu- und Sc-Homologe (**2a**) Schumann *et al.* ebenfalls schon kurz erwähnt haben [1]. Im folgenden beschreiben wir das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie einiger spektroskopischer Untersuchungen zum chemischen Verhalten von **2** in Lösung.

Obwohl Beispiele für eine  $\eta^2$ -Koordination etwa des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anions an Übergangsmetallionen belegt [3], und auch mehrere einkernige Bis(cyclopentadienyl)metall(III)-Komplexe z.B. mit  $\eta^2$ -koordinierten Carboxylatliganden bekannt sind [4], ist **2** — wie die Mehrzahl der bislang beschriebenen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbX}$ -Systeme [5] — zweikernig und zentrosymmetrisch aufgebaut (Fig. 1).

Korrespondenzautor: Professor R.D. Fischer, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13, Deutschland.

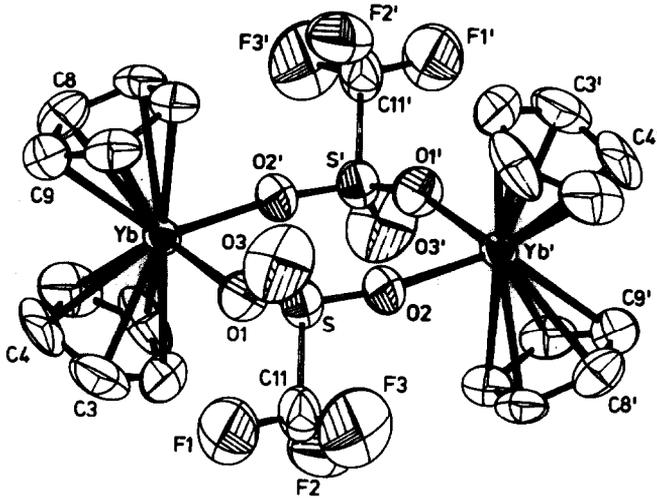


Fig. 1. ORTEP-Plot mit Atomnumerierung des Moleküls  $[(C_5H_5)_2Yb(\mu-O_2SOCF_3)_2]$  (2).

Der nichtplanare  $Yb_2S_2O_4$ -Achttring von **2** ähnelt sowohl dem  $Ti_2Mo_2O_4$ -Ring des Komplexes  $[(CH_3C_5H_4)_2Ti^{IV}(\mu-O_2Mo^{VI}O_2)]_2$  [6] (**3**) als auch dem  $Yb_2C_2O_4$ -Ring von  $[(C_5H_5)_2Yb^{III}(\mu-O_2CC_6F_5)]_2$  (**4** [5a]): Trotz jeweils konstanter O–Yb–O bzw. O–Ti–O- oder O–X–O-Winkel (X = S, Mo oder C) alternieren in **2**, **3** und **4** die entsprechenden X–O–M-Winkel (Tab. 1). Während die Bindungsabstände und -winkel in den  $(C_5H_5)_2Yb$ -Fragmenten von **2** (Tab. 2) praktisch denen von **4** gleichen, übertrifft der  $Yb \cdots Yb'$ -Abstand in **2** den in **4** (5.01 bzw. 5.06 Å) signifikant [7]. Die gegenüber **4** (und **1**) geringfügig längeren Yb–O-Abstände in **2** korrespondieren mit dem Verhalten des Triflatanions im Sinne einer "guten Abgangsgruppe" [1]. Mehrkernkomplexe mit verbrückenden Triflatliganden sind in Einklang mit dessen sehr schwach ausgeprägtem Koordinationsvermögen allerdings erst selten beobachtet worden [8].

Während z.B.  $H_2O$ -haltiges Ytterbium(III)triflat aus  $[Yb(OH_2)_9]^{3+}$ - und nichtkoordinierten  $CF_3SO_3^-$ -Ionen aufgebaut ist (Yb–O: 230.2(3) und 253.2(3) pm [9]), liegt nun die Annahme nahe, daß sowohl entwässertes  $Ln(CF_3SO_3)_3$  als auch voll von THF-Molekülen befreites **1** [1] ebenfalls metallverbrückende Triflatliganden (vgl. Ref. 8c) enthalten sollten.

Tabelle 1

Vergleich ausgesuchter Strukturparameter des jeweiligen Achttringfragments:  $M_2X_2O_4$  von **2**, **3** und **4**

	<b>2</b> <sup>a</sup>	<b>3</b> <sup>b</sup>	<b>4</b> <sup>c,d</sup>	
M–O <sup>e</sup>	222.5(8) 225(1)	193.3(3) 193.6(3)	217.8(7) 220.1(8)	220.1(7) 218.2(8)
X–O–M <sup>f</sup>	158.8(6) 167.2(6)	155.7(2) 161.5(2)	171(1) 145(1)	164(1) 150(1)
O–M–O' <sup>f</sup>	87.4(4)	95.9(1)	97.4(3)	98.2(3)

<sup>a</sup> X = S, M = Yb. <sup>b</sup> X = Mo, M = Ti [6]. <sup>c</sup> X = C, M = Yb [5a]. <sup>d</sup> Linke/rechte Spalte: Molekül A/B aus Ref. 6. <sup>e</sup> Bindungsabstand in pm. <sup>f</sup> Winkel in Grad.

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) einschließlich Standardabweichungen des Moleküls **2**

Yb–C1	255(1)	Yb–C6	258(1)
Yb–C2	259(2)	Yb–C7	258(1)
Yb–C3	253(1)	Yb–C8	257(1)
Yb–C4	255(2)	Yb–C9	256(1)
Yb–C5	254(2)	Yb–C10	256(1)
Yb–Cent1	227.7(9)	Yb–Cent2	227.9(6)
Yb–O1	222.5(8)	Yb–O2'	225(1)
S–O1	142.8(9)	S–C11	185(1)
S–O2	143(1)	Yb ··· Yb'	558.1(1)
S–O3	146(1)	C11–F	127(2)–133(2)
Cent1–Yb–Cent2	131.63(1)		
O1–Yb–O2	87.4(4)		
Yb–O1–S	158.8(6)		
Yb'–O2–S	167.2(6)		

Erwartungsgemäß läßt sich zumindest eine der Yb–O-Bindungen von **2** leicht spalten. So verändert sich das Absorptionsspektrum von in Toluol gelöstem **2** im Bereich der *f–f*-Kristallfeldübergänge von Yb<sup>III</sup> (ca. 800–1100 nm) deutlich nach der Zugabe einer äquimolaren Menge an *R<sub>s</sub>(+)*-Methyl-*p*-tolylsulfoxid (M<sub>T</sub>SO [10]). Der signifikante Circular dichroismus (CD) der so erhaltenen Lösung, der allerdings mit dem einer entsprechenden [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>YbCl]<sub>2</sub>/M<sub>T</sub>SO-Lösung (1:2) nicht völlig identisch ist [11], zeigt an, daß Yb–OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Bindungen von **2** leicht zugunsten der Bildung von Yb–OS(Me)Tol-Bindungen gelöst werden. Die Massenspektren von **2a** zeigen allerdings auch den Peak des zweikernigen Moleküliöns [1b].

### Experimentelles

Sämtliche Arbeitsgänge wurden unter absoluter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Eine Suspension von 776 mg (1.25 mMol) wasserfreiem Yb(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 105 mg (1.19 mMol) NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> in 25 mL absolutem Toluol wurde bei Raumtemperatur 5 Tage lang gerührt. Aus dem orangen Filtrat schieden sich binnen 5 Tagen bei 4°C geringfügige Mengen eines Edukt/Produkt-Gemischs ab; nach weiteren 7 Tagen bei –30°C kristallisierte der Hauptanteil des reinen Produkts **2** aus. Elementaranalyse (nach Dekantieren und Trocknen), berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>SYb: C 29.21; H 2.23; gefunden: C 29.69; H 2.41%. Ausbeute (bez. auf NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>): 44.6% [12]; Zers.-Temp.: 107°C; IR,  $\nu$ (SO) bzw.  $\nu$ (CF): 1337, 1237, 1203, 1189 und 1035 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (CS): 629 cm<sup>-1</sup> [Yb(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  $\nu$ (SO) bzw.  $\nu$ (CF): 1310, 1240, 1220, 1060 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (CS): 641 cm<sup>-1</sup>]. Aus der abermals filtrierten, noch orangen Lösung schieden sich nach vier Monaten bei –30°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, ziegelrote Einkristalle von Quaderform ab.

*Strukturdaten von 2* [13]. Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda$  71.073 pm). Temp. 295 K, Kristalldimensionen: 0.32 × 0.34 × 0.06 mm, *M<sub>r</sub>* 904.59. Orthorhombisch, *Pcab* (Nr. 61); *a* 990.3(1), *b* 1354.6(2), *c* 2036.8(3) pm; *U* 2768.5(7) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4 (Dimere), *D<sub>x</sub>* 2.170 g

$\text{cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} 55.0^\circ$ ,  $\mu 69.10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) 1704$ . Symmetrieunabhängige Reflexe: 2760, davon zur Lösung der Struktur verwendet: 1852 mit  $F_o > 5\sigma(F_o)$ . Verfeinerung von 173 Parametern. Dreidimensionale Patterson-Synthese, Fourier- und "least-squares"-Verfeinerung (SHELX-76) bzw. SHELX-84), anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome. H-Atome mit fixierter C-H-Bindungslänge und gemeinsamem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Letzte  $R$ -Werte:  $R = 0.050$  bzw.  $R_w = 0.048$  mit  $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2]^{-1}$ .

## Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C5; (b) J.A. Meese-Marktscheffel, Dissertation, T.U. Berlin, 1991, p. 77.
- 2 Vgl. (a) U. Thewalt und W. Lasser, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 1501; (b) K. Berhalter und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 53.
- 3 M. Banasczyk, J.-J. Lee und F.M. Menger, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1972 und dort zitierte Literatur.
- 4 Vgl. (a) R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 1579; (b) A.W. Clauss, S.R. Wilson, R.M. Buchanan, C.G. Pierpont und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 628; (c) M.A.St. Clair und B.D. Santarsiero, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 45 (1989) 850; (d) G.B. Deacon und D.L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.*, 42 (1989) 845.
- 5 Vgl. (a) G.B. Deacon, G.D. Fallon, P.I. MacKinnon, R.H. Newnham, G.N. Pain, T.D. Tuong und D.L. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) C21; (b) B.K. Campion, R.H. Heyn und T.D. Tilley, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4355; (c) vgl. Ref. 3d.
- 6 T. Carofiglio, C. Floriani, M. Rosi, A. Chiesi-Villa und C. Rizzoli, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3245.
- 7 Auch der  $\text{Yb} \cdots \text{Yb}'$ -Abstand im nichtfluorierten Homologen von 4, dessen C-O-Yb-Winkel praktisch  $180^\circ$  betragen, liegt nur bei 500 pm: E.C. Baker, G.W. Halstead und K.N. Raymond, *Struct. Bonding*, 25 (1976) 50.
- 8 Vgl. (a) F.A. Allen, J. Lerbscher und J. Trotter, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2507; (b) E.H. Abbott, F. Schoenewolf, Jr. und T. Backstrom, *J. Coord. Chem.*, 3 (1974) 255; (c) P.J.J.A. Timmermans, A. Mackor, A.L. Spek und B. Kojić-Prodić, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 287.
- 9 A. Chatterjee, E.N. Maslen und K.J. Watson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 44 (1988) 381.
- 10 G. Solladié, *Synthesis*, (1981) 185.
- 11 Jeweils stärkste chiroptische Effekte, 2·MTSO: 988 nm,  $\Delta\epsilon: +4.67 \cdot 10^{-3}$ ; 975 nm,  $\Delta\epsilon: -8.73 \cdot 10^{-4}$ .  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCl}]_2/\text{MTSO}$ : 988 nm,  $\Delta\epsilon: +1.3 \cdot 10^{-3}$ ; 980 nm,  $\Delta\epsilon: -2.8 \cdot 10^{-3}$ . Eine ausführliche Behandlung des CD von Ln-Organen mit chiralen Liganden soll separat publiziert werden: J. Stehr, G. Massarweh und R.D. Fischer, unveröffentl. Ergebnisse.
- 12 In nahezu 90%iger Ausbeute wird 2 beim Umsatz von  $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  im Molverhältnis 1:2 erhalten.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55970, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.