

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) 295–306
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22356

Struktur und Reaktivität von Ytterbiumbenzamidinaten

Michael Wedler, Anja Recknagel, John W. Gilje, Mathias Nottmeyer und Frank T. Edelmann

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
 W-3400 Göttingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. August 1991)

Abstract

The ytterbium(II) benzamidinates $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**1a**: R = H, **1b**: R = OMe) react with diaryl diselenides and ditellurides to give ytterbium(III) complexes of the type $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{SeR}'\text{X})(\text{THF})$ (**2**: R = H, R' = Ph; **3**: R = H, R' = Mes) and $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{TeR}'\text{X})(\text{THF})$ (**4**: R = OMe, R' = Mes), respectively. The molecular structure of $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{SeMes})(\text{THF})$ (**3**) has been determined by X-ray crystallography (triclinic, space group $P\bar{1}$, a 1064.9(3), b 1377.1(3), c 3690(3) pm, α 68.61(2), β 89.46(3), γ 72.82(1)°, $Z = 4$, 10531 observed reflexions, $R = 0.045$). Moreover the strongly temperature-dependent ^1H NMR spectra of **2** and **3** are discussed and ^{171}Yb NMR spectra of some ytterbium(II) chelate complexes are reported.

Zusammenfassung

Die Ytterbium(II)benzamidinate $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**1a**: R = H, **1b**: R = OMe) reagieren mit Diaryldiseleniden und -ditelluriden zu Ytterbium(III)komplexen des Typs $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{SeR}'\text{X})(\text{THF})$ (**2**: R = H, R' = Ph; **3**: R = H, R' = Mes) bzw. $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{TeR}'\text{X})(\text{THF})$ (**4**: R = OMe, R' = Mes). Die Molekülstruktur von $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{SeMes})(\text{THF})$ (**3**) wurde röntgenographisch bestimmt (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 1064.9(3), b 1377.1(3), c 3690(3) pm, α 68.61(2), β 89.46(3), γ 72.82(1)°, $Z = 4$, 10531 beobachtete Reflexe, $R = 0.045$). Darüber hinaus werden die stark temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **3** diskutiert und ^{171}Yb -NMR-Spektren einiger Ytterbium(II)chelatkomplexe mitgeteilt.

Einleitung

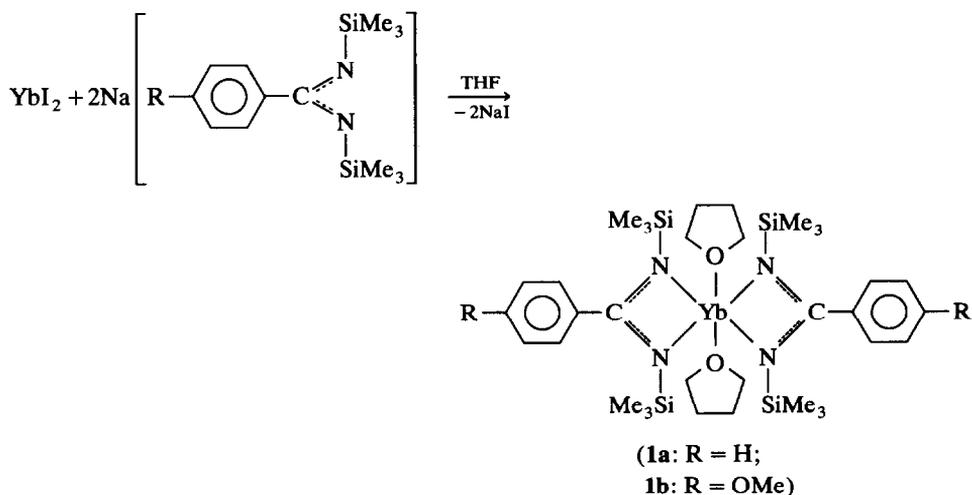
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Koordinationschemie der f -Elemente konnten wir zeigen, daß sich verschiedene raumerfüllende Chelatliganden gegenüber diesen Metallen wie sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente verhalten [1–3]. Besonders bewährt haben sich unter diesem Aspekt die silylierten Benzamidinat-Anionen $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ (R = H, Me, OMe, CF_3 , Ph) [3,4]. Der

Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, W-3400 Göttingen, Deutschland.

Kegelwinkel von $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ ist mit *ca.* 137° identisch mit dem des Cyclopentadienylliganden (136°). Demzufolge lassen sich nahezu alle Verbindungstypen, die man aus der Cyclopentadienylchemie der Lanthanide und Actinide kennt, auch mit den silylierten Benzamidinatliganden realisieren. Als Beispiele seien die Verbindungen $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{Ln}$ [5], $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ [1,3] und $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UMe}$ [5] genannt, die sich als Benzamidinat-Analoga der bekannten Cyclopentadienylkomplexe Cp_3Ln , Cp_3UCl und Cp_3UMe [6] auffassen lassen. Kürzlich konnten wir auch Benzamidinatokomplexe des zweiwertigen Ytterbiums synthetisieren, die hinsichtlich ihrer Reaktivität den Decamethylmetallocen-Derivaten des zweiwertigen Ytterbiums und Samariums vergleichbar sind [2]. Im folgenden berichten wir über Umsetzungen der Komplexe $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**1a**: $\text{R} = \text{H}$, **1b**: $\text{R} = \text{OMe}$) mit Diaryldiseleniden und -ditelluriden sowie über die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung der Reaktionsprodukte. Dabei zeigen sich interessante strukturelle Parallelen zur Chemie der Decamethylmetallocene $\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})$ und $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$ [7].

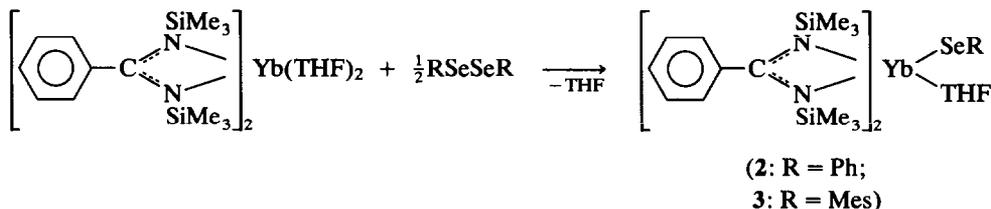
Präparative Ergebnisse

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Ytterbium(II)benzamidinate **1a** und **1b** lassen sich in präparativ einfacher Weise aus frisch hergestelltem Ytterbiumdiiodid [8] und den entsprechenden Natriumbenzamidinaten [3] gewinnen:



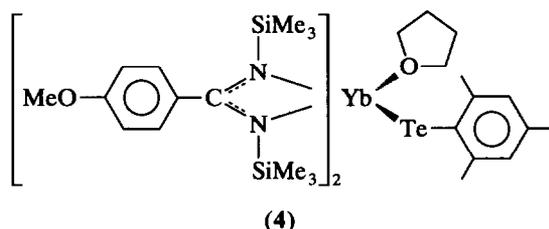
Hinsichtlich ihrer dunkelroten Farbe und ausgeprägten Luftempfindlichkeit gleichen die Benzamidinatokomplexe **1** dem $\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})$ [9]. Der am Phenylring unsubstituierte Komplex **1a** konnte auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden [2]. Das zentrale Ytterbiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert von zwei Benzamidinatochelaten und zwei *trans*-ständig angeordneten THF-Liganden. Im $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$ stehen dagegen die THF-Liganden, bedingt durch die pseudo-tetraedrische Geometrie, in *cis*-Position [10]. Auch in ihrer Reaktivität gleichen die Ytterbium(II)benzamidinate den Decamethylmetallocenen $\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})$ und $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$. In den bisher untersuchten Reaktionen do-

miniert die starke Reduktionswirkung des zweiwertigen Ytterbiums. So wird die Schwefel-Schwefel-Bindung im Tetramethylthiuramdisulfid durch **1a** glatt reduziert unter Bildung des Ytterbium(III)dithiocarbamats $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ [2]. Ganz analog reagiert $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})$ mit $[\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2$ zu $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$. Benzamidinatoytterbium(III)komplexe mit Yb-Se-Bindung sind in entsprechender Weise durch reduktive Spaltung von Diseleniden zugänglich:



Über die Synthese der Ytterbium(III)selenolate **2** und **3** wurde bereits früher kurz berichtet [2]. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind die stark temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Komplexe sowie die Kristallstrukturanalyse von **3**.

Am Beispiel der Reaktion von **1b** mit Dimesitylditellurid ließ sich zeigen, daß auf diese Weise auch Verbindungen mit Yb-Te-Bindung problemlos zugänglich sind. Das Mesityltelluroolat **4** konnte mit 52% Ausbeute in Form von orangefarbenen Kristallen isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.



Kristallstrukturanalyse von **3**

Gut ausgebildete, orangefarbene Einkristalle von **3** wurden durch langsames Abkühlen (0°C) einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Hexan erhalten. Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten, Tabelle 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor. Die Koordinationsgeometrie am zentralen Yb^{III} -Atom ist verzerrt oktaedrisch (Fig. 1).

Ein THF-Ligand in **1a** ist durch den anionischen Mesitylselenolatrest verdrängt worden. Die auffallendste strukturelle Konsequenz ist die Abwinkelung der ursprünglich *trans*-ständigen Benzamidinatliganden. Hierin zeigt sich eine interessante Parallele zu den Decamethylmetallocen-Derivaten der dreiwertigen Lanthanide, in denen die Cp^* -Ringe ebenfalls gegeneinander gewinkelt sind.

Der zu $279.3(2)$ pm bestimmte Yb-Se-Abstand entspricht bekannten Bindungslängen zwischen diesen Elementen wie in CdYb_2Se_4 (289 pm [11]) und Yb_2Se_3 (283 pm [12]) mit ebenfalls sechsfacher Koordination am Yb^{III} . Der Winkel am Selen ähnelt mit $109.0(2)^\circ$ dem Yb-Te-C(Ph)-Winkel ($113.0(3)^\circ$) in

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Yb	2529(1)	4190(1)	1432(1)	36(1)
N(1)	2489(5)	5683(4)	890(2)	43(3)
Si(1)	2766(2)	6020(2)	394(1)	52(1)
C(11)	1333(9)	7016(7)	35(2)	77(4)
C(12)	3212(8)	4703(6)	323(2)	71(4)
C(13)	4187(9)	6574(8)	285(3)	87(5)
C(1)	2305(6)	6340(5)	1087(2)	41(3)
C(51)	1934(7)	7558(5)	884(2)	44(3)
C(52)	658(7)	8155(6)	711(2)	54(4)
C(53)	286(9)	9280(7)	517(2)	71(4)
C(54)	1224(12)	9805(7)	486(3)	91(5)
C(55)	2504(11)	9214(7)	664(3)	80(5)
C(56)	2872(8)	8100(6)	858(2)	63(4)
N(2)	2396(5)	5871(4)	1479(2)	40(2)
Si(2)	2165(2)	6497(2)	1820(1)	57(1)
C(21)	1656(10)	5570(7)	2267(2)	92(5)
C(22)	865(9)	7866(6)	1667(3)	81(5)
C(23)	3727(9)	6657(9)	1960(3)	104(7)
N(3)	3146(5)	2503(4)	1345(2)	46(3)
Si(3)	2445(2)	1550(2)	1297(1)	64(1)
C(31)	3557(8)	113(6)	1456(3)	79(5)
C(32)	1065(9)	1466(8)	1612(4)	125(8)
C(33)	1749(11)	2043(7)	784(3)	122(7)
C(2)	4407(7)	2465(5)	1358(2)	44(3)
C(61)	5456(7)	1614(5)	1259(2)	51(3)
C(62)	6401(7)	801(6)	1551(3)	64(4)
C(63)	7381(9)	31(7)	1461(3)	93(5)
C(64)	7429(10)	68(8)	1092(4)	97(6)
C(65)	6488(10)	876(7)	794(3)	88(5)
C(66)	5493(8)	1637(6)	884(3)	67(4)
N(4)	4734(5)	3231(4)	1434(2)	43(3)
Si(4)	6255(2)	3475(2)	1431(1)	59(1)
C(41)	5882(8)	4857(7)	1433(3)	86(5)
C(42)	7111(8)	3429(8)	995(3)	91(6)
C(43)	7397(8)	2518(8)	1885(3)	92(6)
O	2924(5)	3215(4)	2110(1)	62(2)
C(3)	2200(11)	2555(9)	2347(3)	112(6)
C(4)	2729(14)	2185(12)	2751(3)	156(9)
C(5)	4000(13)	2411(10)	2747(3)	118(7)
C(6)	4163(9)	2890(9)	2328(3)	103(6)
Se	-144(1)	4425(1)	1516(1)	75(1)
C(71)	-1183(6)	5788(6)	1118(2)	52(3)
C(72)	-1980(7)	6622(6)	1221(3)	58(4)
C(73)	-2783(8)	7554(7)	937(3)	74(5)
C(74)	-2862(8)	7689(7)	544(3)	77(5)
C(75)	-2083(8)	6862(7)	453(3)	73(5)
C(76)	-1260(7)	5918(6)	721(3)	59(4)
C(72*)	-2009(10)	6547(8)	1633(3)	97(6)
C(74*)	-3784(10)	8734(8)	243(3)	131(7)
C(76*)	-441(9)	5038(8)	589(3)	88(5)
Yb'	7520(1)	5406(1)	3629(1)	41(1)
N(1')	6157(5)	7221(4)	3276(2)	47(3)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Si(1')	5454(3)	8177(2)	2813(1)	66(1)
C(11')	5911(12)	9462(7)	2670(3)	112(6)
C(12')	3629(9)	8580(9)	2761(3)	117(6)
C(13')	6068(9)	7524(7)	2460(2)	90(5)
C(1')	6034(6)	7386(5)	3612(2)	43(3)
C(51')	5397(7)	8497(5)	3629(2)	51(3)
C(52')	4085(8)	8823(7)	3692(2)	69(4)
C(53')	3562(11)	9809(8)	3742(3)	92(5)
C(54')	4325(13)	10456(8)	3727(3)	97(6)
C(55')	5606(12)	10155(7)	3654(3)	91(6)
C(56')	6170(9)	9172(6)	3606(2)	67(4)
N(2')	6581(5)	6532(4)	3951(2)	46(3)
Si(2')	6434(2)	6426(2)	4433(1)	53(1)
C(21')	6733(9)	7546(6)	4550(2)	74(4)
C(22')	4751(8)	6370(7)	4560(3)	77(5)
C(23')	7686(9)	5117(6)	4733(2)	80(4)
N(3')	6142(5)	4310(4)	3848(2)	44(3)
Si(3')	4441(2)	4489(2)	3818(1)	52(1)
C(31')	3624(7)	5973(7)	3585(3)	89(5)
C(32')	3989(9)	3866(8)	3488(3)	90(6)
C(33')	3804(7)	3939(7)	4294(2)	75(5)
C(2')	7136(7)	3454(5)	4069(2)	43(3)
C(61')	6897(7)	2452(5)	4366(2)	50(3)
C(62')	7013(8)	2254(6)	4754(3)	65(4)
C(63')	6797(9)	1339(8)	5032(3)	86(5)
C(64')	6483(10)	607(8)	4909(3)	91(5)
C(65')	6378(10)	766(8)	4524(3)	97(6)
C(66')	6570(9)	1703(7)	4249(3)	83(5)
N(4')	8357(5)	3528(4)	4037(2)	51(3)
Si(4')	9874(2)	2519(2)	4241(1)	66(1)
C(41')	9884(10)	1073(7)	4388(4)	117(6)
C(42')	10553(10)	2715(10)	4646(4)	158(10)
C(43')	10995(9)	2691(7)	3858(3)	106(6)
O'	7748(5)	4875(4)	3088(2)	67(3)
C(3')	6913(10)	4332(10)	2995(3)	110(8)
C(4')	7418(13)	3995(11)	2681(4)	131(9)
C(5')	8797(11)	3951(10)	2698(4)	124(8)
C(6')	8838(9)	4792(8)	2849(3)	90(6)
Se'	10024(1)	5660(1)	3630(1)	88(1)
C(71')	9853(7)	7171(7)	3515(3)	62(4)
C(72')	10017(8)	7522(8)	3815(3)	78(5)
C(73')	9931(10)	8616(10)	3715(4)	100(7)
C(74')	9713(13)	9360(10)	3350(5)	114(8)
C(75')	9629(11)	8984(9)	3050(4)	108(7)
C(76')	9687(9)	7917(8)	3122(3)	84(6)
C(72'')	10265(11)	6757(10)	4226(3)	120(7)
C(74'')	9622(14)	10552(9)	3248(5)	194(12)
C(76'')	9677(13)	7537(10)	2800(3)	129(8)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

$Cp^*_2Yb(TePh)(NH_3)$ [13]. Dieser Ytterbium(III)tellurolatkomplex ist strukturell recht gut mit **3** vergleichbar. In $(\mu-Se)(Cp^*_2Yb)_2$ [14], der ersten metallorganischen Verbindung mit einer Yb–Se-Bindung, wurde ein erheblich kürzerer Yb–Se-Ab-

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **3**

Yb–Se	279.3(2)	Yb–Se–C(71)	109.0(2)
Yb–O	234.6(7)	Se–Yb–O	90.4(2)
Yb–N(1)	228.1(7)	N(1)–Yb–N(2)	59.4(2)
Yb–N(2)	235.3(7)	N(3)–Yb–N(4)	58.2(2)
Yb–N(3)	236.1(7)		
Yb–N(4)	233.5(6)		
Se–C(71)	192.0(9)		

stand (262.1(1) pm) sowie eine nahezu lineare Anordnung am Selen (Yb–Se–Yb: 171.1(1)°) gefunden. Ein aus diesen Daten abgeleiteter Yb–Se– π -Bindungsanteil ist für **3** nicht anzunehmen. Die Yb–N-Abstände sind gegenüber der Ytterbium(III)-Verbindung **1a** um bis zu 20 pm verkürzt. Dies spricht für eine Zunahme ionischer Bindungsanteile aufgrund der erhöhten Kernladung des Yb³⁺-Ions.

¹H-NMR-Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren der Ytterbium(III)selenolate **2** und **3** zeigen die typische Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung. Diese wird noch überlagert durch einen dynamischen Prozeß, der bei Raumtemperatur zu einer Äquilibrierung der beiden Benzamidinatochelate führt. Demzufolge beobachtet man oberhalb von ca. 20°C nur ein breites Signal, das den vier SiMe₃-Gruppen zuzuordnen ist. Bei –75°C entsprechen die ¹H-NMR-Spektren exakt den völlig unsymmetrischen Strukturen, wie sie röntgenographisch für **2** und **3** ermittelt wurden.

Ein bei 32°C aufgenommenes Spektrum von **3** (Fig. 2) zeigt neun Protonenresonanzen, die sich unter dem Einfluß des paramagnetischen Ytterbium(III)-Kerns über einen Bereich von ca. 70 ppm erstrecken.

Zwei stark tieffeldverschobene Multipletts bei δ 54.4 und 19.7 ppm entsprechen jeweils vier Protonen des koordinierten THF-Moleküls. Das deutlich verbreiterte,

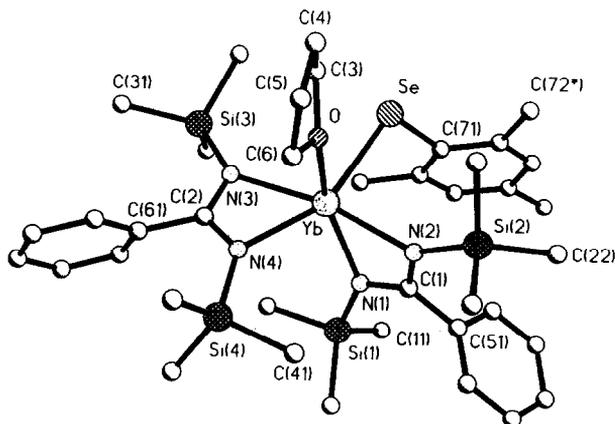


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** (eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen).

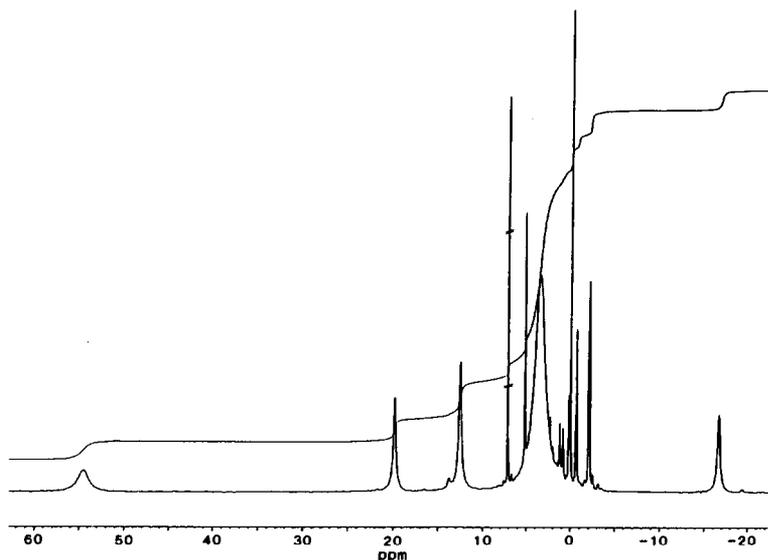


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** (aufgenommen bei 32°C).

bei tieferem Feld liegende Signal ist den dem Sauerstoff benachbarten CH_2 -Gruppen zuzuordnen, die stärker dem paramagnetischen Einfluß des Yb-Kerns ausgesetzt sind. Die *ortho*-Methylgruppen des Mesitylsubstituenten treten als verbreitertes Singulett bei δ 12.6 ppm in Resonanz; die Methylgruppe in *para*-Position liefert ein scharfes Singulett bei δ 0.1 ppm. Die aromatischen Protonen des Mesitylsubstituenten geben ein weiteres, auch vom Integralverhältnis korrektes, scharfes Singulett bei δ 5.3 ppm. Ein breites Singulett bei δ 3.6 ppm zeigt die chemische Äquivalenz aller vier SiMe_3 -Gruppen bei Raumtemperatur an. Die Signallagen der *para*-, *meta*- und *ortho*-ständigen Phenylprotonen der Benzamidinatliganden bei δ 0.7, -2.1 und -16.7 ppm (Integralverhältnis 2/4/4) lassen sich durch Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des homoleptischen Ytterbium(III) benzamidinats $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{Yb}$ (δ -1.51 (*p*), -3.49 (*m*), -21.73 (*o*) ppm) [5] leicht zuordnen.

Bei -80°C zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** das Bild eines konformativ starren Moleküls, das der röntgenographisch ermittelten Festkörperstruktur entspricht (Fig. 3).

Die vorher in einem breiten Signal zusammenfallenden SiMe_3 -Resonanzen liefern nun vier gut getrennte, relativ scharfe Singuletts gleicher Intensität bei δ 41.4, 15.1, -16.3 und -35.9 ppm. Aus den ursprünglich nur nach *ortho*-, *meta*- und *para*-Position differenzierten Phenylsignalen der Benzamidinatliganden sind nun zehn Resonanzen entstanden, die jeweils einem Phenylproton entsprechen. Sechs Linien zwischen δ -4.3 und -9.5 ppm lassen sich den *para*- und *meta*-ständigen Phenylprotonen zuordnen. Die am stärksten verschobenen Signale der vier *ortho*-Protonen liegen weit gespreizt bei δ -21.1 , -23.8 , -33.7 und -43.4 ppm. Im Tieffeldbereich ist das Signal der dem Sauerstoff benachbarten CH_2 -Gruppen im THF bei ebenfalls drastischer Verschiebung (δ 110.4 und 84.0 ppm) nochmals in zwei relativ breite Multipletts aufgespalten, während die beiden

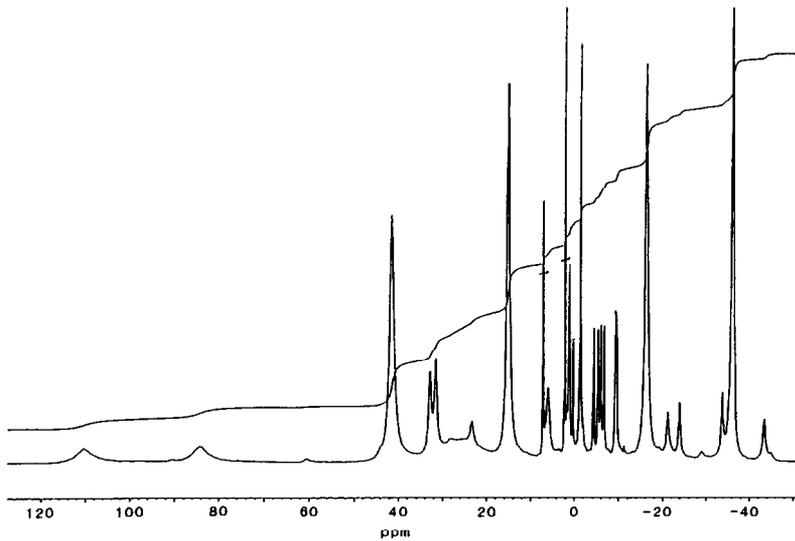


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum von **3** (aufgenommen bei -80°C).

übrigen Methylengruppen zwei eng zusammenliegende Signale bei δ 32.9 und 31.6 ppm ergeben. Demgegenüber ändern sich die Signale des Mesitylselenolatliganden relativ wenig. Offenbar ist der Einfluß des paramagnetischen Yb-Zentralatoms auf diesen Liganden nur gering. Das Singulett der *ortho*-Methylprotonen (ursprünglich bei δ 12.6 ppm) hat sich bei mäßiger Tieffeldverschiebung zu einem Multiplett bei δ 21.2–29.5 ppm verbreitert. Die Methylgruppe in *para*-Position tritt als scharfes Singulett bei -1.1 ppm in Resonanz, was einer Hochfeldverschiebung um lediglich *ca.* 1 ppm entspricht. Ein relativ breites Signal bei δ 6.0 ppm läßt sich schließlich aufgrund des Integralverhältnisses den beiden Aromatenprotonen des MesSe-Liganden zuordnen.

Das in gleicher Weise analysierte ^1H -NMR-Spektrum von **2** läßt nur geringe Unterschiede erkennen (Fig. 4).

Die Resonanzmuster der Benzamidinatliganden und des THF-Moleküls entsprechen weitgehend denen von **3**. Dies gilt für beide Meßtemperaturen (32 und -75°C). Vier Protonen des PhSe-Liganden erscheinen bei Raumtemperatur als breites Singulett bei δ 16.3 ppm, welches bei Temperatureniedrigung in Form zweier breiter Singulettts bei δ 29.3 und 22.7 ppm in das THF-Signal hineinwandert. Das *para*-ständige Phenylselenolatproton ändert seine Resonanzlage zwischen 32 und -75°C nur minimal von δ 7.6 nach 6.2 ppm. Ein im Vergleich zur Mesitylverbindung im Tieftemperaturspektrum von **2** scheinbar fehlendes *ortho*-Proton eines Benzamidinatliganden verbirgt sich unter dem SiMe_3 -Signal bei δ -15.0 ppm, wie sich aus dem genauen Vergleich der Integrale ergibt.

^{171}Yb -NMR-Untersuchungen

Mit der ^{171}Yb -NMR-Spektroskopie gelang Lappert *et al.* erstmals die hochauflösende NMR-Untersuchung eines *f*-Elements [15]. ^{171}Yb hat eine Kernspin-Quantenzahl von $I = 1/2$ und besitzt eine natürliche Häufigkeit von 24.27%.

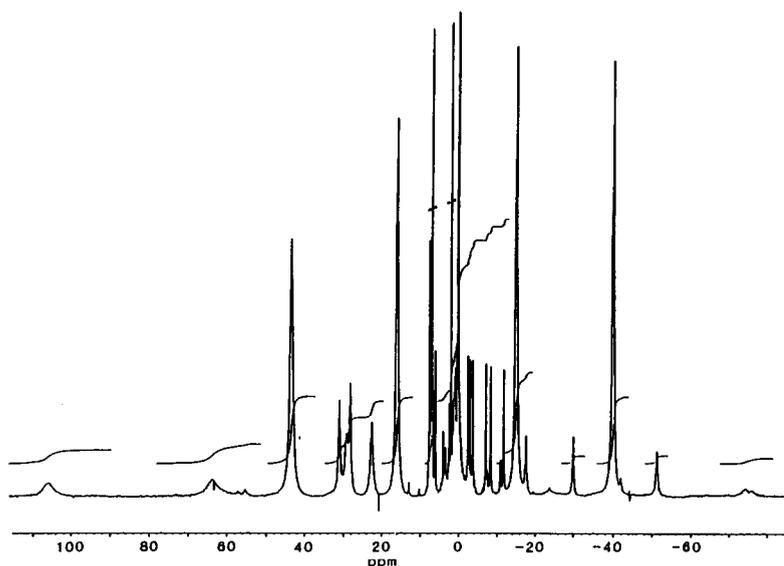


Fig. 4. ^1H -NMR-Spektrum von **2** (aufgenommen bei -75°C).

Ytterbium(III)komplexe gehören zu den paramagnetischen Lanthanidverbindungen. Infolgedessen ist die ^{171}Yb -NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode, um das Vorliegen diamagnetischer Ytterbium(II)komplexe eindeutig zu bestätigen. Als Referenzsubstanz zur Festlegung des Nullpunkts der δ -Skala wurde $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ [16] gewählt, da diese Substanz in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist und über eine hohe thermische Stabilität verfügt. Ein weiterer Vorteil ist die niedrige Resonanzfrequenz dieser Verbindung. In Tabelle 3 sind die ^{171}Yb -NMR-Daten einiger Ytterbium(II)komplexe mit Chelatliganden aufgelistet. Die chemische Verschiebung des Komplexes $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ [17] ist mit δ 467.6 ppm der der Verbindung $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (δ 521.2 ppm [18]) vergleichbar. Die Benzamidinato-ytterbium(II)komplexe weisen im ^{171}Yb -NMR-Spektrum Signale bei 717.1 bzw. 729.1 ppm auf. Eine ähnliche chemische Verschiebung zeigt das Signal der von Lappert *et al.* untersuchten Verbindung $[\text{Yb}(\text{NR}_2)(\mu\text{-NR}_2)]_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) [15] mit δ 796 ppm. Das Signal von $\text{Yb}[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_4]_2$ [19] ist gegenüber den anderen Komplexen deutlich hochfeldverschoben. Im ^{171}Yb -NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ wird erstmals

Tabelle 3

^{171}Yb -NMR-Daten von Ytterbium(II)chelatkomplexen

Verbindung	$\delta(^{171}\text{Yb})$	$\nu_{1/2}$	Literatur
$\text{Yb}[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_4]_2$	289.0(s)	43	19
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Yb}(\text{THF})_2$	467.1(s)	123	17
$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$	521.2(d)	33	18
	$^2J(\text{Yb-P})$ 67 Hz		
$[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$	717.1(s)	15	2
$[\text{PhC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}$	729.1(s)	26	2

eine Ytterbium–Phosphor-Kopplung nachgewiesen. Man beobachtet ein Dublett bei δ 521.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^2J(\text{Yb-P})$ 67 Hz, die auch im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ auftritt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. IR-Spektren: Perkin–Elmer Spektrometer 180 und Bio-RAD FTS-7, Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten. ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (80 MHz, C_6D_6 , TMS). ^{171}Yb -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (44 MHz, Toluol/ C_6D_6 , ca. 500 mg Substanz, Standard: $\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{THF})_2$). Massenspektren: Finnigan MA 8230. Schmelzpunkte: Büchi 510, in abgeschmolzenen Kapillaren unter N_2 . Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Die Synthese von **1a**, **1b** [2] und Dimesitylditellurid [20] erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften.

Bis[N,N' -bis(trimethylsilyl)benzamidinato]phenylselenolato(tetrahydrofuran)ytterbium(III) (2)

Die Darstellung erfolgte nach Lit. 2. Gef.: C, 46.4; H, 6.6; N, 6.0. $\text{C}_{36}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{OSeSi}_4\text{Yb}$ (928.2) ber.: C, 46.6; H, 6.4; N, 6.0%. IR: 1664m, 1245st, 1008m, 985st, 841st, 759st cm^{-1} . EI-MS: m/z 700 ($[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}$, 26%), 627 ($[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb} - \text{SiMe}_3$, 25), 437 ($\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Yb}$, 9), 263 ($\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2$, 32), 249 ($\text{PhCN}(\text{SiMe}_3)_2$, 12), 146 (Si_2Me_6 , 87), 103 (PhCN , 60), 73 (SiMe_3 , 100). ^1H -NMR: (a) 32°C: δ 50.5 (m, 4H, OCH_2 , THF), 18.3 (m, 4H, OCH_2CH_2 , THF), 16.3 (s br, $\nu_{1/2}$ 36 Hz, 4H, SePh), 3.5 (s br, $\nu_{1/2}$ 169 Hz, 36H, SiMe_3), 7.6 (s, 1H, SePh), -0.5 (s, 2H, *p*-Ph), -1.9 (s, 4H, *m*-Ph), -15.6 (s br, $\nu_{1/2}$ = 46 Hz, 4H, *o*-Ph) ppm. (b) -75°C (Toluol- d_8): δ 106.0, 63.7, 31.2, 28.2 (m, je 2H, THF), 43.4, 16.2, -15.0, -40.0 (s br, je 9H, SiMe_3), 29.3, 22.7 (s br, je 2H, SePh), 6.2 (s, 1H, SePh), -2.3, -2.9, -3.6, -6.9, -8.2, -11.7, -15.0, -17.5, -29.7, -51.2 (s br, je 1H, Ph) ppm.

Bis[N,N' -bis(trimethylsilyl)benzamidinato](tetrahydrofuran)-2,4,6-trimethylphenylselenolato-ytterbium(III) (3)

Zu einer Lösung von 1.56 g (1.85 mmol) **1a** in 50 ml Hexan tropft man 0.36 g (0.92 mmol) Dimesityldiselenid in 20 ml Hexan rasch zu und läßt noch 24 h bei Raumtemperatur rühren. Es wird über Celite filtriert und das Filtrat auf ca. 10–20 ml eingengt. Abkühlen auf -25°C liefert 1.34 g (75%) leuchtend orangegelbe Kristalle vom Schmp. 143°C. Gef.: C, 48.3; H, 6.9; N, 5.9. $\text{C}_{39}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{OSeSi}_4\text{Yb}$ (970.3) ber.: C, 48.3; H, 6.8; N, 5.8%. IR: 1664m, 1246sst, 1031st, 986st, 843sst, 760st cm^{-1} . FI-MS: m/z 971 (*M*, 6%), 891 (*M* - THF, 100), 884 (*M* - THF - CH_3 , 15), 780 (*M* - THF - Mes, 17). ^1H -NMR: (a) 32°C: δ 54.4 (m, 4H, OCH_2 , THF), 19.7 (s br, 4H, OCH_2CH_2 , THF), 12.6 (s br, 6H, Mes- CH_3), 5.3 (s, 2H, Mes-H), 3.6 (s br, 36H, SiMe_3), 0.1 (s, 3H, Mes- CH_3), -0.7 (m, 2H, *p*-Ph), -2.1 (s, 4H, *m*-Ph), -16.7 (s br, 4H, *o*-Ph) ppm. (b) -75°C (Toluol- d_8): δ 110.4, 84.0, 32.9, 31.6 (m, je 2H, THF), 41.4, 15.1, -16.3, -35.9 (s br, je 9H, SiMe_3), 21.2–29.5 (m, 6H, Mes- CH_3), 6.0 (s br, 2H, Mes-H), -1.1 (s, 3H, Mes- CH_3), -4.3, -5.2 (s, je 1H,

p-Ph), -6.0, -6.7 (s, je 1H, *m*-Ph), -9.5 (d, 2H, *m*-Ph), -21.1, -23.8, -33.7, -43.4 (s, je 1H, *o*-Ph) ppm.

Bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato](tetrahydrofuran)-2,4,6-trimethylphenyltelluroolato-ytterbium(III) (4)

Ein Gemisch aus 1.25 g (1.38 mmol) **1b** und 0.34 g (0.69 mmol) Dimesitylditelurid wird mit 30 ml Hexan versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von dunkelrot nach orange. Die Lösung wird über eine dünne Schicht Celite filtriert. Abkühlen des Filtrats auf -25°C liefert 0.77 g (52%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 188–190°C. Gef.: C, 46.5; H, 6.2; N, 6.0. C₄₁H₆₉N₄O₃Si₄TeYb (1079.0) ber.: C, 45.6; H, 6.4; N, 5.2%. IR: 1652st, 1610st, 1511st, 1302m, 1247sst, 1172st, 1037m, 988st, 840sst, 754sst, 723st, 644m cm⁻¹. EI-MS: *m/z* 1064 (*M* - CH₃, 1%), 761 ([MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂]₂Yb, 5), 293 (MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂, 87), 146 (Me₂Si₆, 100), 119 (Mes, 34), 73 (SiMe₃, 24). ¹H-NMR (24°C): δ 14.1 (s br, 4H, THF), 12.8 (s br, 4H, THF), 6.6 (s, 2H, Mes-H), 4.3 (s, 3H, Mes-CH₃), 3.2 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.4 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.1 (s, 2H, C₆H₄), 0.8 (s br, 4H, C₆H₄), 0.7 (s, 9H, SiMe₃), 0.3 (s, 9H, SiMe₃), 0.2 (s, 9H, SiMe₃), -0.2 (s, 2H, C₆H₄), -2.3 (s, 9H, SiMe₃), -7.3 (s br, 6H, OMe) ppm.

Kristallstrukturanalyse von 3 [21*]

Datensammlung: Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å), Graphitmonochromator, semiempirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXTL PLUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

C₃₉H₆₅N₄OSeSi₄Yb (970.3), triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, Gitterkonstanten: *a* 1064.9(3), *b* 1377.1(3), *c* 3690(3) pm, α 68.61(2), β 89.46(3), γ 72.82(1)°, *V* 4785(4) Å³, *D*_{ber.} 1.347 g cm⁻³, *Z* = 4, μ(Mo-K_α) 2.762 mm⁻¹, *T* 20°C. 14931 gemessene Reflexe, davon 12096 symmetrieunabhängig und 10531 beobachtet mit *F* > 3σ*F*; *R* = 0.045, *R*_w = 0.051 (*w*⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0002*F*²).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky für die großzügige Förderung dieser Arbeit. F.T.E. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Habilitationsstipendiums. J.W.G. ist der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Zuerkennung eines Humboldt-Forschungspreises zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 M. Wedler, H.W. Roesky und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C1.
- 2 M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke und F.T. Edelmann, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 941; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 894.
- 3 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- 4 R.T. Boeré, R.T. Oakley und R.W. Reed, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 161.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 5 M. Wedler, Dissertation, Universität Göttingen, 1990.
- 6 T.J. Marks und I.L. Fragalá (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985.
- 7 W.J. Evans, *Polyhedron*, 6 (1987) 803.
- 8 J.L. Namy, P. Girard und H.B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1 (1977) 5.
- 9 T.D. Tilley, R.A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2999.
- 10 W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 941.
- 11 H. Fujii, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-2*, 36 (1972) 65; *C.A.* 77 (1972) 145594w.
- 12 L. Pawlak, M. Duczmal, S. Pokrzywnicki und A. Czopnik, *Solid State Commun.*, 34 (1980) 195.
- 13 D.J. Berg, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, 7 (1988) 1858.
- 14 D.J. Berg, C.J. Burns, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, 8 (1989) 1865.
- 15 A.G. Avent, M.A. Edelman, M.F. Lappert und G.A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3423.
- 16 P.L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 652.
- 17 A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 327.
- 18 A. Recknagel, A. Steiner, S. Brooker, D. Stalke und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 315.
- 19 A. Recknagel, Dissertation, Universität Göttingen, 1991.
- 20 M. Akiba, M.V. Lakshmikantham, K.-Y. Jen und M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4819.
- 21 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55430, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.