

*Journal of Organometallic Chemistry*, 429 (1992) C1–C3  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22585PC

Preliminary communication

## Dimorphie von kristallinem Acetonitril-tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)samarium(III)

Martin Adam, Holger Schultze 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 adduct  $(C_5H_5)_3Sm^{III}(NCCH_3)$  turns out to crystallize not only in the already reported [3] orthorhombic form **1a** (space group *Pnma*), but also as a triclinic modification **2b** with space group *P1* and *a* 854.6(3), *b* 865.9(3), and *c* 1094.3(4) pm;  $\alpha$  68.17(4),  $\beta$  82.49(3) and  $\gamma$  85.63(3) $^\circ$ ; final *R*-value: 0.033 (*R*<sub>w</sub> = 0.032). **2b** represents a structural alternative which appears to be more readily made, but somewhat less useful, e.g. for spectroscopic studies of spatially oriented single crystals.

Während die Kristall- und Molekülstrukturen homologer basenfreier Lanthanoid(III)organyle  $(C_5H_4R)_3Ln^{III}$  (*R* = H bzw.  $CH_3$ ) merklich mit dem Ionenradius  $r_M$  von Ln(III) variieren [1,2], sind die Vertreter jeweils homologer Adduktfamilien  $\{(C_5H_5)_3Ln^{III} \cdot L\}$  (*L* = ungeladene Lewisbase) trotz variablem  $r_M$  offenbar weitgehend isomorph (z.B. *L* = Tetrahydrofuran: Ln = La–Lu [3]; *L* = Propionitril: Ln = La, Pr, Yb [4]). Überraschenderweise besteht demgegenüber das partiell deuterierte Produkt **1** =  $(C_5H_5)_3Sm^{III}(NCCD_3)$ , dessen Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kürzlich publiziert wurde [5], aus offenbar zwei verschiedenen Kristallsorten: Bestimmte Kristalle verhielten sich unter dem Polarisationsmikroskop grundsätzlich wie der kürzlich untersuchte orthorhombische Einkristall (**1a** [5]), während andere Kristalle (**1b**) als triklin bzw. monoklin anzusehen sind [6]. Wir beschreiben hier die Kristall- und Molekülstruktur eines triklinen Einkristalls des Isotopomers **2b** =  $(C_5H_5)_3Sm^{III}(NCCH_3)$  von **1a**.

Das ORTEP-Bild von **2b** (Fig. 1) verdeutlicht, daß sich die Anordnung der Komplexmoleküle im Gitter mit durchweg zueinander parallel angeordneten Sm–N-Bindungen von der in **1a** [3] klar unterscheidet. Demgegenüber weichen die einzelnen charakteristischen Molekülparameter von **1a** und **2b** praktisch nicht voneinander ab (Tab. 1). So erweist sich z.B. der Sm–N–C(Nitril)-Winkel von **2b** (wie der von **1a**) als deutlich kleiner als 180 $^\circ$ , und der Wert des Sm–N-Bindungs-

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

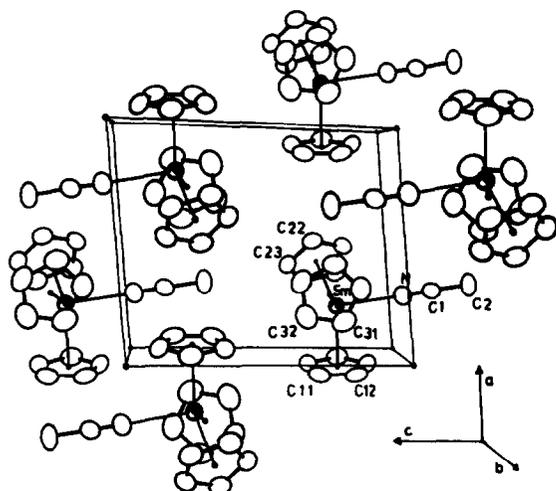


Fig. 1. ORTEP-Plot (thermische Ellipsoide 50%) der Elementarzelle von triklinem  $(C_5H_5)_3Sm^{III}(NCCH_3)$ , **2b**, mit Atomnumerierung.

abstands liegt in beiden Fällen zwischen den für  $Sm^{III}-N(\text{Amid})$  charakteristischen Werten (von  $\leq 240$  pm [7]) und dem  $Sm-N$ -Abstand in  $(C_5H_5)_3Sm(\text{Pyridin})$  (265.6 pm [8]).

$(C_5H_5)_3Sm^{III}(NCCH_3)$  zeigt unter dem Polarisationsmikroskop einheitlich Auslöschungen im Sinne trikliner (bzw. monokliner) Kristalle [6]. Zugleich fanden kürzlich Amberger *et al.*, daß auch der homologe  $Tb^{III}$ -Komplex trikline Kristalle der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ausbildet [9]. Nach unserem augenblicklichen Kenntnisstand scheinen Komplexe des Typs  $(C_5H_5)_3Ln^{III}(NCR)$  mit  $R = CH_3$  und  $C_2H_5$  diesen wohl geringfügig kompakteren ( $D_X$  von **1a**: 1.67 [5]) Gitterbau zu bevorzugen. Angesichts des besonderen Interesses an orthorhombischen Einkristallen von Addukten des Typs  $(C_5H_5)_3Ln^{III} \cdot L$  z.B. wegen deren effizienter zu interpretierenden NIR/VIS/UV-Absorptionsspektren [6,9] stellt sich die Frage nach

Tabelle 1

Vergleich charakterischer Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in Grad) von triklinem (**2b**) bzw. orthorhombischem (**1a**)  $(C_5H_5)_3Sm^{III}(NCCH_3)$

	<b>2b</b> (Titelverb.)	<b>1a</b> [5]
$Sm-C(\text{Ring})$	276.3(4)	274(1)
$Sm-N$	256.2(5)	253(1)
$Sm-N-C(1)$	175.0(4)	175(1)
$N-C(1)-C(2)$	179.4(7)	180(2)
$Z(1)-Sm-Z(2)$	118.2(5)	119.0(5)
$Z(2)-Sm-Z(3)$	117.9(5)	119.0(5)
$Z(1)-Sm-Z(3)$	118.2(4)	117.7(5)
$N-Sm-Z(1)$	96.5(5)	97.6(5)
$N-Sm-Z(2)$	99.5(6)	97.6(5)
$N-Sm-Z(3)$	98.0(6)	98.4(5)

der zufallsfreien, gezielten Zugänglichkeit orthorhombischer Acetonitril-Addukte. Im Fall weiterer dimorph auftretender Ln<sup>III</sup>-Organyle sind in der Tat jeweils unterschiedliche Techniken zur Darstellung der einen bzw. der anderen Modifikation erforderlich [10,11].

### Experimentelles

Einkristalle von **2b** wurden durch langsames Abkühlenlassen einer gesättigten Lösung von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sm in O<sub>2</sub>-freiem Acetonitril gewonnen. Elementaranalysen. Gef.: C, 51.74; H, 4.40; N, 3.83. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NSm ber.: C, 52.80; H, 4.69; N, 3.62%.  $\nu(\text{CN})$ : 2266 cm<sup>-1</sup>. Fermi-Reson.: 2294 cm<sup>-1</sup>.

*Strukturdaten von 2b* [12]. Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda$  70.9261 pm). Temp. 295 K, Kristalldimensionen: 0.4 × 0.3 × 0.25 mm,  $M_r$  386.76. Triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a$  854.6(3),  $b$  865.9(3),  $c$  1094.3(4) pm;  $\alpha$  68.17(4),  $\beta$  82.49(3),  $\gamma$  85.63(3)°;  $U$  744.9 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x$  1.72 g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta_{\text{max}}$  52°,  $\mu$  37.25 cm<sup>-1</sup>,  $F(000)$  378. Symmetrieunabhängige Reflexe: 3223, davon zur Lösung der Struktur verwendet: 2926 mit  $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ . Verfeinerung von 175 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 von 96 pm und gemeinsamem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Letzte  $R$ -Werte (ohne Absorptionskorrektur):  $R = 0.033$  bzw.  $R_w = 0.032$  mit  $w = [\sigma^2(F_o)]^{-1}$ .

**Dank.** Die Autoren danken Prof. H.-D. Amberger (Hamburg) für anregende Informationen und Prof. B. Kanellakopoulos (Karlsruhe-Leopoldshafen) für die Überlassung einer Probe der Spezies **1**.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 Vgl. M. Adam, U. Behrens und R.D. Fischer, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, 47 (1991) 969 und dort angegeb. Lit.
- 2 Z. Xie, F.E. Hahn und C. Qian, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) C12.
- 3 Vgl. Ch.-Z. Ni, D.-L. Deng und C. Qian, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) L7 und dort angegeb. Lit.
- 4 M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 211; vgl. jedoch die Situation im Fall zweier homologer (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln(Pyridin)-Systeme (Ref. 8).
- 5 J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, 46 (1990) 2076.
- 6 Eine Probe von **1** enthielt einzelne Kristalle, die unter dem Polarisationsmikroskop entweder "schiefe" oder "gerade Auslöschung" zeigten: H.D. Amberger (Hamburg), persönl. Mitteilung.
- 7 Vgl. (a) W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6877; (b) W.J. Evans, D.K. Drummond, L.R. Chamberlain, R.J. Doedens, S.G. Bott, H. Zhang und J.L. Atwood, *ibid.*, 110 (1988) 4983.
- 8 G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, S.N. Platts und D.L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.*, 40 (1987) 907.
- 9 H. Schulz, H. Schultze, H. Reddmann, M. Link und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 139.
- 10 Vgl. J. Rebizant, C. Apostolidis, M.R. Spirlet und B. Kanellakopoulos, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 44 (1988) 614 und dort angegeb. Lit.
- 11 Vgl. T. Akhnoukh, J. Müller, K. Qiao, X.-F. Li und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 47 und dort angegeb. Lit.
- 12 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55069 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.