

Preliminary Communication

Ein alter Ligand in neuer Umgebung: Dreifach verbrückendes O,O'- Dimethyldithiophosphat im Organosamarium-Komplex [(C₅Me₅)₂Sm(S₂P(OMe)₂)₂]₂

Melanie Rieckhoff, Mathias Noltemeyer
und Frank T. Edelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

Ionel Haiduc und Ioan Silaghi-Dumitrescu

Chemisches Institut der Babes-Bolyai-Universität, Str. Kogalniceanu 1,
RO-3400 Cluj-Napoca (Rumänien)

(Eingegangen den 18. Oktober 1993)

Abstract

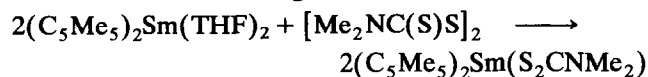
The reaction of (C₅Me₅)₂Sm(THF)₂ (**1**) with [(MeO)₂P(S)S]₂ results in elimination of a C₅Me₅ ligand and formation of the dinuclear organosamarium(III) complex [(C₅Me₅)₂Sm(S₂P(OMe)₂)₂]₂ (**2**). The molecular structure of **2** was determined by X-ray diffraction. The most notable structural feature is the presence of triply bridging O,O'-dimethyldithiophosphate ligands in which one of the methoxy groups is involved in the coordination to samarium.

Key words: Samarium; Bridging ligand; Dithiophosphate; Metal-locenes

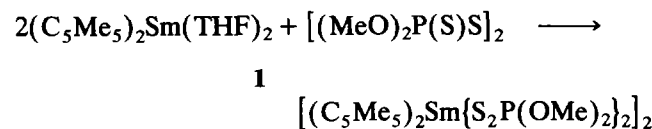
Decamethylsamarocen, (C₅Me₅)₂Sm [**1**], und dessen THF-Addukt (C₅Me₅)₂Sm(THF)₂ (**1**) [**2**] sind die wohl reaktivsten Organometallverbindungen überhaupt. Zu den spektakulärsten Reaktionen dieser ungewöhnlichen Lanthanoid(II)-Komplexe gehören die Bildung des ersten N₂-Komplexes eines f-Elements, (μ-N₂)[(C₅Me₅)₂Sm]₂ [**3**], sowie die Trimerisierung von Kohlenmonoxid zum Ketencarboxylat-Dianion [**4**]. Auch 12 Jahre nach seiner Entdeckung ist das Decamethylsamarocen noch immer für Überraschungen gut. Wir beschreiben hier die unerwartete Bildung des zweikernigen Organosamarium(III)-Komplexes [(C₅Me₅)₂Sm(S₂P(OMe)₂)₂]₂ (**2**) mit dreifach verbrückenden O,O'-Dimethyldithiophosphat-Liganden.

Frühere Untersuchungen [**5**] hatten gezeigt, daß sich die starke Reduktionswirkung des zweiwertigen Samariums im (C₅Me₅)₂Sm(THF)₂ (**1**) auch zur Synthese von Organolanthanoid(III)-Komplexen mit "weichen"

Donorliganden wie Schwefel, Selen und Tellur ausnutzen läßt, die auf anderen Wegen nicht ohne weiteres zugänglich sind [**6**]. Reaktionen von **1** mit Tetraalkylthiuramdisulfiden verlaufen in diesem Sinne "normal", d.h. es bilden sich Samarium(III)-Organyle mit Dithiocarbamat-Chelatliganden [**5**]:



Umsetzungen von **1** mit Bis(thiophosphoryl)disulfiden, [R₂P(S)S]₂, wurden in der Erwartung durchgeführt, daß sich in analoger Weise Samarium(III)-Komplexe mit chelatisierenden Dithiophosphinat-Liganden bilden würden. Eine in Toluol im Molverhältnis 1:1 durchgeführte Reaktion von **1** mit [(MeO)₂P(S)S]₂ führte zu einer orangefarbenen Lösung, aus der durch Abkühlen auf -25°C rote Kristalle von **2** erhalten wurden.



Das Auftreten der Fragment-Ionen (C₅Me₅)Sm[S₂P(OMe)₂]₂⁺ (*m/z* 601) und SmH[S₂P(OMe)₂]₂⁺ (*m/z* 468) deutete bereits auf die Abspaltung von C₅Me₅-Liganden aus der Decamethylsamarocen-Einheit hin. Die Bildung von *mono*-Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen wurde bisher nur bei der Synthese von (C₅Me₅)Sm(C₈H₈)(THF) [**7**] und [(C₅Me₅)Sm]₄-(NHNH₂)₂(NHNH₂)₂ [**8**] beobachtet. Zwei gegenüber der Ausgangsverbindung hochfeldverschobene ³¹P-Signale bei δ 115 und 128 ppm lassen sich verbrückenden und endständigen O,O'-Dimethyldithiophosphat-Liganden zuordnen ([[(MeO)₂P(S)S]₂: δ 89.8 ppm).

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) bestätigt die Abspaltung je eines C₅Me₅-Liganden.

Die Molekülstruktur zeigt das Vorliegen eines Zweikernkomplexes der Zusammensetzung [(C₅Me₅)₂Sm(S₂P(OMe)₂)₂]₂, in dem die Samariumatome die formale Koordinationszahl 9 aufweisen. Das Bestreben des Sm³⁺-Ions zur Erreichung hoher Koordinationszahlen führt zu einer neuartigen Verbrückung der beiden Samariumatome unter Beteiligung je einer Methoxygruppe der (MeO)₂PS₂-Liganden. Diese Koordinationsweise reflektiert die hohe Oxophilie der Lanthanoide und ist in der gut untersuchten Chemie der R₂PS₂-Anionen bislang ohne gesichertes Beispiel [**9**]. Lediglich im polymeren Blei(II)-Komplex

Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann.

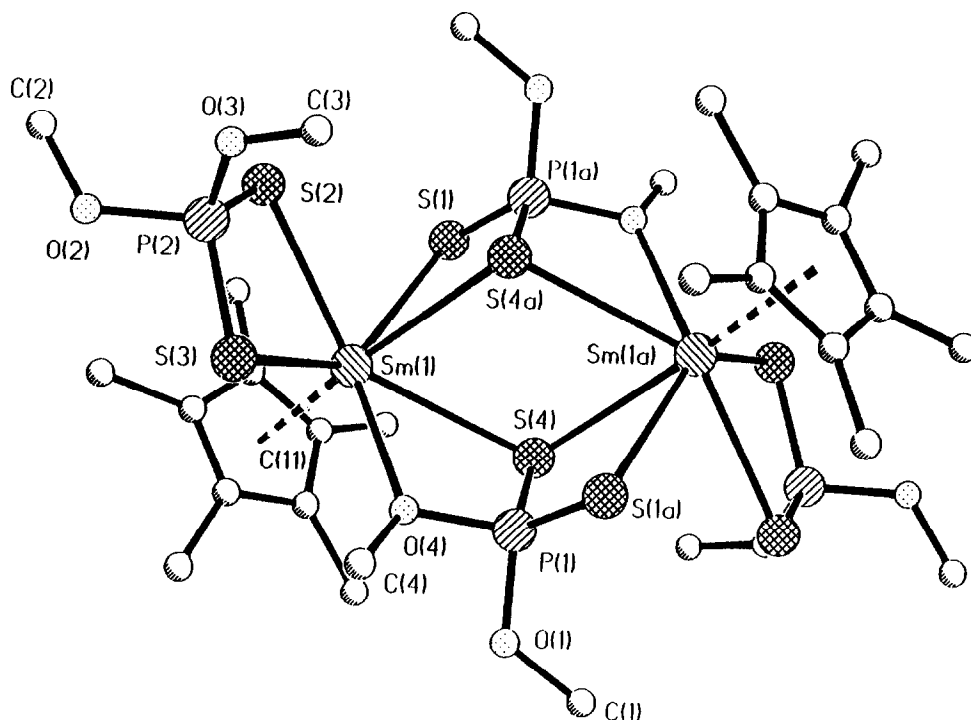


Fig. 1. Molekülstruktur von 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sm(1)–S(1) 291.8(1), Sm(1)–S(2) 290.9(2), Sm(1)–S(3) 292.2(2), Sm(1)–S(4) 304.7(2), Sm(1)–O(4) 264.5(3), Sm(1)–C(11) 269.9(5), Sm(1)–C(12) 271.0(5), Sm(1)–C(13) 271.2(5), Sm(1)–C(14) 271.2(5), Sm(1)–C(15) 268.8(5), P(2)–S(2) 196.0(2), P(2)–S(2) 196.0(1), P(2)–S(3) 196.0(1), P(1)–S(1a) 196.0(2), P(1)–S(4) 196.0(2), S(2)–Sm(1)–S(3) 68.3(1), S(1)–Sm(1)–S(4a) 68.0(1), S(4)–Sm(1)–S(4a) 70.2(1), Sm(1)–S(4)–Sm(1a) 109.8(1).

Pb[S₂P(OEt)₂]₂ [10] wurde eine Beteiligung der Ethoxygruppen an der Koordination postuliert. Aus dem Vorliegen dreifach verbrückender O,O'-Dimethyldithiophosphat-Liganden ergibt sich als zentrales Strukturelement von 2 ein achtgliedriger Sm₂S₂P₂O₂-Ring (Fig. 2). Der zentrale Sm₂S₂-Ring ist planar.

1. Experimenteller Teil

Einzelheiten zu Darstellung und Handhabung von Organolanthanoid-Komplexen sowie zu den spektroskopischen Untersuchungen finden sich in Lit. [5]. Die Ausgangsverbindungen (C₅Me₅)₂Sm(THF)₂ (1) [2] und [(MeO)₂P(S)S]₂ [9] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

1.1. Di-μ-O,O'-dithiophosphato-bis[O,O'-dithiophosphato-(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III)] (2)

Zum Gemisch aus 3.20 g (5.7 mmol) (C₅Me₅)₂Sm(THF)₂ und 3.01 g (9.6 mmol) [(MeO)₂P(S)S]₂ gibt man unter N₂ 50 ml Toluol und läßt 2 h bei Raumtemperatur rühren. Die nun orangerote Lösung wird filtriert, auf ca. 20 ml eingengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Abkühlen auf –25°C liefert 3.47 g (2.9 mmol, 51%) dunkelrote Kristalle vom Fp. 183°C. Gef.: C, 28.6; H,

4.7. C₂₈H₅₄O₈P₄S₈Sm (1198.7) ber.: C, 28.1; H, 4.5%. IR (Nujol): 3081s, 1176m, 1047sst, 1020sst, 950st, 788st, 763st, 684st, 666st, 640m cm⁻¹. ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈): δ 1.70 (m, 12 H, MeO); 1.40 (s, 30 H, C₅Me₅), 0.89, –0.30 (s, je 6 H, μ-MeO) ppm. ³¹P-NMR (101 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈, 85% H₃PO₄ ext.): δ 128 (s br, ν_{1/2} = 58 Hz), 115 (s br, ν_{1/2} = 87 Hz) ppm. EI-MS (70 eV): *m/z* 601 ((C₅Me₅)Sm[S₂P(OMe)₂]₂, 57%), 468 (SmH[S₂P(OMe)₂]₂, 100%).

1.2. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2 [11]

Stoe-Siemens-AED Vierkreisdiffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo-Kα-Strahlung (λ = 71.073 pm). Meßbereich: 2θ = 7–45°, Meßtemperatur 20°C, Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit SHELXTL PLUS (PC-Version). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

2: C₂₈H₅₄O₈P₄S₈Sm (1198.7), Kristallgröße: 0.3 × 0.3 × 0.7 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n; Gitterkonstanten: *a* = 1060.1(2), *b* = 1794.6(3), *c* = 1240.7(2) pm, β = 101.90(2)°; *V* = 2.310(1) nm³, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.725 g cm⁻³; linearer Absorptionskoeffizient: μ = 3.058 mm⁻¹; *F*(000) = 1196; 6022 gesammelte Reflexe, davon 3011 unabhängig und 2717 beobachtet mit *F* > 3σ(*F*); 226 verfeinerte Parameter; *R* (alle Daten)

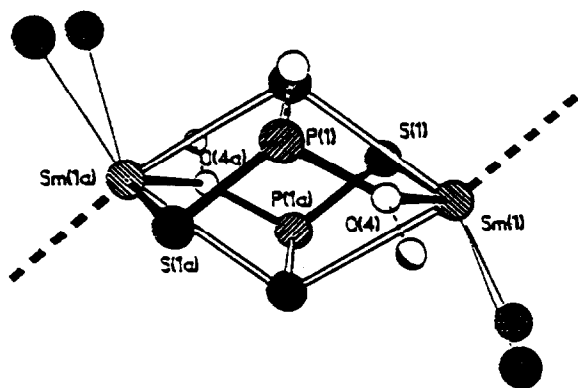


Fig. 2. Seitenansicht des zentralen $\text{Sm}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{O}_2$ -Rings.

$\rho = 0.0326$, $wR = 0.0278$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$);
 Restelektronendichte max. 0.80, min. -0.69 [$e/\text{\AA}^3$].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.J. Evans, L.A. Hughes und T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 4270.
- 2 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.
- 3 W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 6877.
- 4 W.J. Evans, J.W. Grate, L.A. Hughes, H. Zhang und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3728.
- 5 A. Recknagel, M. Noltemeyer, D. Stalke, U. Pieper, H.-G. Schmidt und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **411** (1991) 347.
- 6 H. Schumann, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 474.
- 7 A. Recknagel, M. Noltemeyer und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **410** (1991) 53.
- 8 K.-G. Wang, E.D. Stevens und S.P. Nolan, *Organometallics*, **11** (1992) 1011.
- 9 I. Haiduc, *Rev. Inorg. Chem.*, **3** (1981) 353.
- 10 P.G. Harrison, A. Steel, G. Pelizzi und C. Pelizzi, *Main Group Met. Chem.*, **11** (1988) 181.
- 11 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56932, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.