

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide. 111 [1]

Synthese und Charakterisierung kationischer Metallocen-Komplexe der Lanthanoide. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$

Herbert Schumann*, Jörn Winterfeld, Markus R. Keitsch, Katja Herrmann und Jörg Demtschuk

Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1996.

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Kationische Organolanthanoide des Typs $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ ($\text{R} = \text{'Bu}$ (1), SiMe_3 (2)), $[\text{Pyr}^*\text{Sm}(\text{THF})]\text{[BPh}_4]$ (3) ($\text{Pyr}^* = \text{NC}_4\text{H}_2\text{'Bu}_2\text{-2,5}$), $[\text{Cp}_2^*\text{Ln}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{Ln} = \text{Y}$ (4), Yb (5)) und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ln}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (6), Sm (7)) wurden durch Oxidation der zweiseitigen Metallocene $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ($\text{R} = \text{'Bu}$, SiMe_3), $[\text{Pyr}^*\text{Sm}(\text{THF})]$, $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Sm}(\text{THF})]$ mit $\text{Ag[BPh}_4]$ und

durch Protopolyse der Lanthanoidalkylkomplexe $[\text{Cp}_2^*\text{YMe}(\text{THF})]$, $[\text{Cp}_2^*\text{YbCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Sm) mit $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{[BPh}_4]$ hergestellt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert. 5 kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit $a = 10.604(7)$, $b = 21.749(3)$, $c = 19.124(4)$ Å, $\beta = 96.47(4)^\circ$, $Z = 4$ und $V = 4383(3)$ Å 3 ($R = 0.0291$ für 8517 beobachtete Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma$ (F_o)).

Organometallic Compounds of the Lanthanoids. 111 [1].

Synthesis and Characterization of Cationic Metallocene Complexes of the Lanthanoids. X-Ray Crystal Structure of $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$

Abstract. Cationic organolanthanoide compounds $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ ($\text{R} = \text{'Bu}$ (1), SiMe_3 (2)), $[\text{Pyr}^*\text{Sm}(\text{THF})]\text{[BPh}_4]$ (3) ($\text{Pyr}^* = \text{NC}_4\text{H}_2\text{'Bu}_2\text{-2,5}$), $[\text{Cp}_2^*\text{Ln}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{Ln} = \text{Y}$ (4), Yb (5)), and $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ln}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (6), Sm (7)) have been synthesized by oxidation of the divalent metallocenes $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ($\text{R} = \text{'Bu}$, SiMe_3), $[\text{Pyr}^*\text{Sm}(\text{THF})]$, $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})]$, and $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Sm}(\text{THF})]$ with $\text{Ag[BPh}_4]$ and by protolytic reaction of the lanthanide alkyls $[\text{Cp}_2^*\text{YMe}(\text{THF})]$,

$[\text{Cp}_2^*\text{YbCH}(\text{SiMe}_3)_2]$, and $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Sm) by $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{[BPh}_4]$. The ^1H - and ^{13}C -NMR spectra of the new compounds are discussed. 5 crystallizes in the space group $\text{P}2_1/c$ with $a = 10.604(7)$, $b = 21.749(3)$, $c = 19.124(4)$ Å, $\beta = 96.47(4)^\circ$, $Z = 4$ and $V = 4383(3)$ Å 3 ($R = 0.0291$ for 8517 observed reflections with $F_o \geq 4\sigma$ (F_o))).

Keywords: Cationic Organolanthanoide; Lanthanoide(III) Tetraphenylborates; Yttrium; Samarium; Ytterbium

Einleitung

Eine der ersten kationischen Organolanthanoide-Verbindungen wurde 1990 von Evans und Mitarbeitern vorgestellt. Durch Oxidation des zweiseitigen $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{THF})]$ mit $\text{Ag[BPh}_4]$ gelang es, das Lanthanoidocen-Kation $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ [2] zu gewinnen. Dieser Komplex erweist sich als äußerst reaktives Ausgangsmaterial für weitere Reaktionen. So lassen sich durch Umsetzung mit LiMe , LiPh , $\text{KC}\equiv\text{CPh}$ oder $\text{KC}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ die entsprechenden Decamethylsamarocenalkyle bzw. -acetylide synthe-

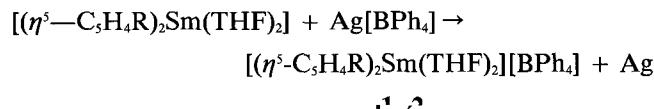
tisieren [2]. Die äquimolare Umsetzung von $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{THF})_2]\text{[BPh}_4]$ mit KC_5Me_5 führt dagegen unter Etherspaltung zu $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})]$ [2]. Auch Addukte mit Hydrazin sind möglich, wie mit der Synthese von $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{THF})]\text{[BPh}_4]$ gezeigt werden konnte [3]. Die Synthese der Lanthan- und Cer-Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ln}(\text{NCMe})(\text{DME})]\text{[BPh}_4](\text{DME})_{0,5}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce) [4] sowie von $[\text{Cp}_2^*\text{Ce}(\text{L})_2]\text{[BPh}_4]$ ($\text{L} = \text{THF}$, Tetrahydrothiophen) [5] gelang ausgehend vom dreiwertigen Lanthanoidiodid-Precursor und $\text{Ag[BPh}_4]$ bzw. durch Protopolyse von $[\text{Cp}_2^*\text{CeCH}(\text{SiMe}_3)_2]$

mit $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$. Die ersten kationischen Lanthanoidalkyl-Komplexe des Typs $[\text{Cp}^*\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_x]\text{-}[\text{BPh}_4]$ konnte Schaverien ebenfalls auf dem Syntheseweg der Protolyse erhalten [6].

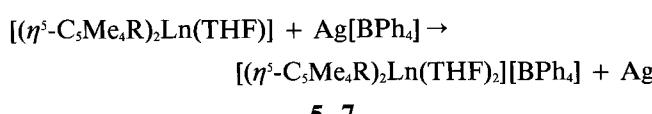
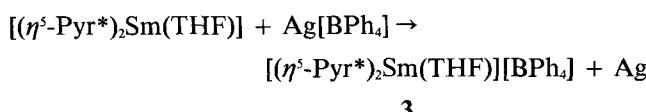
Um mehr über die Eigenschaften dieser Verbindungs Klasse im Hinblick auf katalytische Anwendungen zu erfahren, haben wir eine Reihe kationischer Lanthanoidocene mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylringen bzw. mit Azacyclopentadienyl-Liganden synthetisiert und die Struktur einer dieser Verbindungen röntgenographisch aufgeklärt.

Synthese und Eigenschaften

Die äquimolare Umsetzung der Lanthanoid(II)-Metallocene $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ($\text{R} = \text{'Bu}, \text{SiMe}_3$), $[\text{Pyr}_2^*\text{Sm}(\text{THF})]$, $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Sm}(\text{THF})]$ mit $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$ in THF bei 20°C führt zu den entsprechenden kationischen Lanthanoid-Komplexen $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]\text{-}[\text{BPh}_4]$ ($\text{R} = \text{'Bu}$ (1), SiMe_3 (2)), $[\text{Pyr}_2^*\text{Sm}(\text{THF})]\text{-}[\text{BPh}_4]$ (3), $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})_2]\text{-}[\text{BPh}_4]$ (5) und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]\text{-}[\text{BPh}_4]$ (7) unter gleichzeitiger Abscheidung von elementarem Silber.



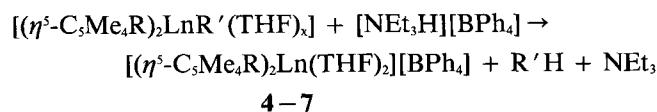
$\text{R} = \text{'Bu}$ (1), SiMe_3 (2)



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ln} = \text{Yb}$ (5)

$\text{R} = \text{Et}, \text{Ln} = \text{Sm}$ (7)

Die Ausbeuten bei diesen Oxidationsreaktionen liegen um 60%. Sie sind damit ähnlich hoch wie bei der Herstellung der kationischen Verbindungen $[\text{Cp}_2^*\text{Ln}(\text{THF})_2]\text{-}[\text{BPh}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (4), Yb (5)) und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ln}(\text{THF})_2]\text{-}[\text{BPh}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (6), Sm (7)) durch Protolyse der Lanthanoidalkylkomplexe $[\text{Cp}_2^*\text{YMe}(\text{THF})]$, $[\text{Cp}_2^*\text{YbCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$) mit $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ln} = \text{Y}, \text{R}' = \text{Me}$ (4)

$\text{R} = \text{Me}, \text{Ln} = \text{Yb}, \text{R}' = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (5)

$\text{R} = \text{Et}, \text{Ln} = \text{Y}, \text{R}' = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (6)

$\text{R} = \text{Et}, \text{Ln} = \text{Sm}, \text{R}' = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (7)

Die Verbindungen 1–7 lassen sich als analytisch reine mikrokristalline Feststoffe aus einem Lösemittel-Gemisch aus THF und *n*-Hexan erhalten, wobei die isolierten Feststoffe die charakteristischen Farben der jeweiligen Ln^{3+} -Kationen zeigen. So sind die Samarium-Verbindungen 1–3 und 7 gelb oder orange, der Ytterbium-Komplex 5 violett und die Yttrium-Derivate 4 und 6 farblos. Alle sieben Verbindungen sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und lösen sich nur in polaren Lösemitteln wie THF oder Pyridin. Ihre Zersetzungspunkte liegen zwischen 96°C und 275°C .

Die Zusammensetzung der kationischen Lanthanoid-Komplexe wird durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie Elementaranalysen bestätigt. In den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der diamagnetischen Yttrium-Verbindungen 4 und 6 findet man die Signale für die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der substituierten Cyclopentadienyl-Liganden, der THF-Moleküle und des Tetraphenylboratanions in den erwarteten Bereichen. Die entsprechenden ^1H - und ^{13}C -Resonanzen von 1–3 und 6 sind infolge des paramagnetischen Sm^{3+} -Ions verschoben. So sind beispielsweise die Protonensignale des Cyclopentadienylringes in den Komplexen 1 und 2 im Bereich zwischen $\delta = 12$ und 9 ppm zu finden.

Röntgenstrukturanalyse von 5

Einkristalle des Ytterbium-Komplexes 5 konnten aus konzentrierter THF-Lösung bei -28°C erhalten werden. Abb. 1 zeigt die Festkörperstruktur des Moleküls als ORTEP-Projektion [7] mit der Numerierung der Atome. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von 5.

Vier Moleküle $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})_2]\text{-}[\text{BPh}_4]$ sind in der Elementarzelle enthalten. Die Atome der $[\text{BPh}_4]^-$ Anionen haben die bekannten Abstände und Winkel und sind wohl separiert von den Kationen. Im Kation ist Yb^{3+} von zwei η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und zwei koordinativ gebundenen THF-Molekülen pseudo-tetraedrisch umgeben. Am weitesten vom idealen Tetraederwinkel weicht dabei der Winkel der Metallocen-Einheit $\text{Cp}^*_1\text{-Yb-Cp}^*_2$ ($\text{Cp}^*_1 = \text{C11-C15}; \text{Cp}^*_2 = \text{C21-C25}$) mit $135,83(16)^\circ$ ab. Die beiden Pentamethylcyclopentadienylringe sind innerhalb der Fehlergrenzen planar. Der mittlere Abstand $\text{Yb}-\text{C}$ wurde für Cp^*_1 mit $261,7(4)$ pm und für Cp^*_2 mit $262,1(4)$ pm ermittelt. Die Entfernung des Ytterbiums zu den Sauerstoffatomen der beiden koordinativ gebundenen THF-Moleküle beträgt $233,1(3)$ pm ($\text{Yb}-\text{O}1$) bzw. $235,0(3)$ pm ($\text{Yb}-\text{O}2$). Sowohl der $\text{Cp}^*_1\text{-Yb-Cp}^*_2$ -Winkel als auch die Abstände $\text{Yb}-\text{C}(\text{Cp}^*)$ und $\text{Yb}-\text{O}(\text{THF})$ korrelieren unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Metallradien, Oxidations- und Koordinationszahlen mit den entsprechenden Größen in dem isostrukturellen Kation $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{THF})_2]^+$ ($\text{Cp}^*_1\text{-Sm-Cp}^*_2 = 134,2^\circ$, $\text{Sm}-\text{C} = 269$ pm, $\text{Sm}-\text{O} = 246(1)$ pm) [2] sowie mit denen im neutralen Komplex $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})]$

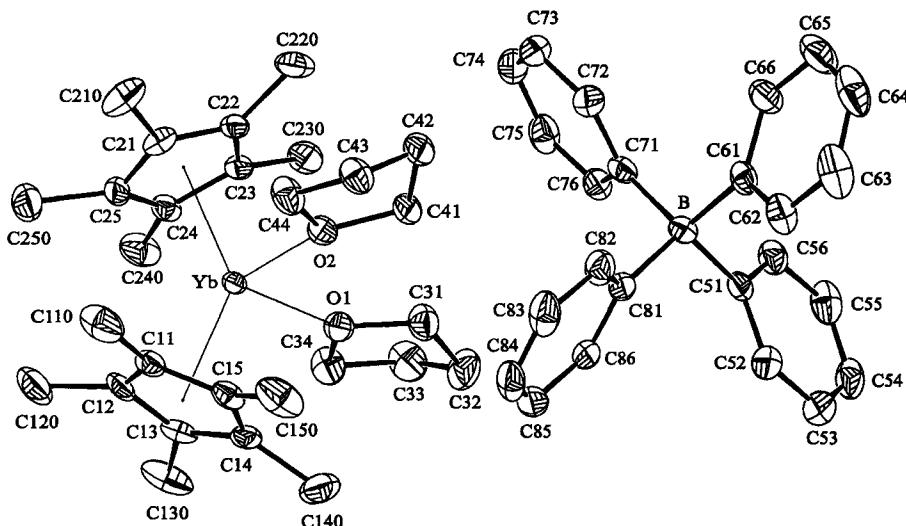


Abb. 1 ORTEP-Projektion von **5**. Schwingungs-Ellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$] mit Standardabweichungen in Klammern; Cp^* bezeichnet das Zentrum des Fünfringes: $\text{Yb}-\text{C}_{11}$ 260,8(4), $\text{Yb}-\text{C}_{12}$ 262,2(4), $\text{Yb}-\text{C}_{13}$ 262,7(3), $\text{Yb}-\text{C}_{14}$ 262,4(4), $\text{Yb}-\text{C}_{15}$ 262,4(4), $\text{Yb}-\text{Cp}^*_{1z}$ 233,1(1), $\text{Yb}-\text{C}_{21}$ 263,6(4), $\text{Yb}-\text{C}_{22}$ 262,1(4), $\text{Yb}-\text{C}_{23}$ 259,6(4), $\text{Yb}-\text{C}_{24}$ 260,0(4), $\text{Yb}-\text{C}_{25}$ 263,1(4), $\text{Yb}-\text{Cp}^*_{2z}$ 232,5(2), $\text{Yb}-\text{O}_1$ 233,1(3), $\text{Yb}-\text{O}_2$ 235,0(3), $\text{B}-\text{C}_{51}$ 163,7(6), $\text{B}-\text{C}_{61}$ 164,0(6), $\text{B}-\text{C}_{71}$ 164,6(6), $\text{B}-\text{C}_{81}$ 164,7(6); $\text{Cp}^*_{1z}-\text{Yb}-\text{Cp}^*_{2z}$ 137,19(8), $\text{Cp}^*_{1z}-\text{Yb}-\text{O}_1$ 103,31(9), $\text{Cp}^*_{1z}-\text{Yb}-\text{O}_2$ 106,07(9), $\text{Cp}^*_{2z}-\text{Yb}-\text{O}_1$ 105,85(10), $\text{Cp}^*_{2z}-\text{Yb}-\text{O}_2$ 103,44(9), $\text{O}_1-\text{Yb}-\text{O}_2$ 92,18(11), $\text{C}_{51}-\text{B}-\text{C}_{61}$ 105,1(3), $\text{C}_{51}-\text{B}-\text{C}_{71}$ 113,6(3), $\text{C}_{51}-\text{B}-\text{C}_{81}$ 111,2(3), $\text{C}_{61}-\text{B}-\text{C}_{71}$ 112,1(3), $\text{C}_{61}-\text{B}-\text{C}_{81}$ 111,4(3), $\text{C}_{71}-\text{B}-\text{C}_{81}$ 111,4(3)

($\text{Cp}^*_{1z}-\text{Yb}-\text{Cp}^*_{2z} = 143,5^{\circ}$, $\text{Yb}-\text{C}(\text{Cp}^*_{1z}) = 267,2(8)$ pm, $\text{Yb}-\text{C}(\text{Cp}^*_{2z}) = 265,4(8)$ pm, $\text{Yb}-\text{O} = 241,2(5)$ pm) [8]. Im Gegensatz zu $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})]$ sind die Pentamethylcyclopentadienylringe in **5** sowie in $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2]^+$ nahezu ekliptisch angeordnet.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter reiner Stickstoffatmosphäre mittels Schlenk- und Vakuumtechniken durchgeführt. Die Lösungsmittel THF und *n*-Hexan wurden über Natrium getrocknet und unter Stickstoff abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Pyridin-D₅ wurde umkondensiert und über Molekularsieb unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ [9], $[(\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3))_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ [10], $[\text{Pyr}_2^*\text{Sm}(\text{THF})]$ [11], $[\text{Cp}^*\text{YMe}(\text{THF})]$ [12], $[\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{THF})]$ [8], $[\text{Cp}^*\text{YbCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ [13], $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$) [14], $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Sm}(\text{THF})]$ [15], $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$ [16] und $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ [17] erfolgte nach Literaturmethoden. – Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in unter Vakuum abgeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker ARX 200 (200 bzw. 50,32 MHz); chemische Verschiebungen δ in ppm relativ zum Restprotonengehalt des deuterierten Lösungsmittels. – C,H,N-Analysen: Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

Darstellung der Komplexe 1–3, 5 und 7 durch Oxidation (Methode A): Zu einer Lösung des entsprechenden Bis(cyclopentadienyl)samarium(II)-Komplexes in 50 ml THF gibt man bei

20 °C portionsweise die äquimolare Menge $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$. Anschließend lässt man eine weitere Stunde röhren, dekantiert die Lösung vom ausgefallenen, elementaren Silber ab und engt im Vakuum auf 10 ml ein. Der Zusatz von 20 ml *n*-Hexan liefert das kationische Lanthanoidocen als mikrokristallinen Feststoff.

Darstellung der Komplexe 4–7 durch Protolyse (Methode B): Zu einer Lösung des entsprechenden Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidalkyls in 20 ml THF gibt man bei 0 °C die äquimolare Menge $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$. Das Reaktionsgemisch lässt man eine Stunde bei 20 °C röhren und engt dann im Vakuum auf 10 ml ein. Das kationische Lanthanoidocen erhält man durch den Zusatz von 20 ml *n*-Hexan als mikrokristallinen Feststoff.

$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (1): Gemäß Methode A aus 0,96 g (1,8 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ und 0,76 g (1,8 mmol) $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$. Ausb.: 0,98 g (65%) gelbe Nadeln. Zersp.: 160 °C.

¹H-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 11,93$ (m, 4 H, C_5H_4), 9,91 (m, 4 H, C_5H_4), 8,09 (m, 8 H, Ph), 7,31 (m, 8 H, Ph), 7,15 (m, 4 H, Ph), 3,66 (m, 8 H, THF), 1,62 (m, 8 H, THF), 0,06 (s, 18 H, ³Bu).

¹³C{¹H}-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 164,58$ (q, quart. Phenyl-C, $^1\text{J}({}^{11}\text{B},{}^{13}\text{C}) = 49,4$ Hz), 136,76 (q, *o*-Phenyl-C, $^2\text{J}({}^{11}\text{B},{}^{13}\text{C}) = 1,3$ Hz), 125,79 (q, *m*-Phenyl-C, $^3\text{J}({}^{11}\text{B},{}^{13}\text{C}) = 2,7$ Hz), 121,97 (*p*-Phenyl-C), 111,13 (C_5H_4), 108,05 (C_5H_4), 67,41 (THF), 33,92 (CMe_3), 28,51 (Me), 25,37 (THF), C_5Bu nicht gefunden.

$\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{BO}_2\text{Sm}$ (856,21 g/mol).

Analysen: C 69,00 (ber. 70,14); H 7,67 (7,30)%.

$[(\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3))_2\text{Sm}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ (2): Gemäß Methode A aus 0,52 g (0,9 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3))_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ und 0,39 g (0,9 mmol) $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$. Ausb.: 0,44 g (54%) gelbe Nadeln. Zersp.: 134 °C.

Tabelle 1 Atomkoordinaten [$\times 10^{-4}$] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$] von **5** mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U(eq)
Yb	516(1)	620(1)	2755(1)	22(1)
O2	-809(3)	351(1)	1733(1)	32(1)
O1	-244(3)	1627(1)	2721(1)	33(1)
B	-4279(4)	2178(2)	9(2)	29(1)
C11	-143(4)	-316(2)	3485(2)	31(1)
C12	629(4)	51(2)	3969(2)	36(1)
C13	-2(4)	599(2)	4066(2)	34(1)
C14	-1190(4)	581(2)	3647(2)	34(1)
C15	-1283(4)	11(2)	3291(2)	34(1)
C110	133(6)	-973(2)	3303(3)	63(2)
C120	1770(5)	-146(3)	4453(2)	62(2)
C130	418(6)	1078(2)	4618(2)	63(2)
C140	-2269(5)	1028(2)	3653(3)	63(2)
C150	-2472(5)	-223(3)	2873(3)	63(2)
C21	2433(4)	146(2)	2172(2)	35(1)
C22	2052(3)	673(2)	1775(2)	31(1)
C23	2310(4)	1191(2)	2201(2)	29(1)
C24	2859(4)	994(2)	2872(2)	30(1)
C25	2945(4)	344(2)	2850(2)	36(1)
C210	2561(5)	-499(2)	1891(3)	61(2)
C220	1680(4)	702(2)	993(2)	47(1)
C230	2204(4)	1845(2)	1942(2)	44(1)
C240	3448(4)	1393(2)	3462(2)	50(1)
C250	3771(5)	-48(3)	3362(3)	66(2)
C31	-1248(4)	1888(2)	2228(2)	43(1)
C32	-1499(5)	2521(2)	2500(3)	54(1)
C33	-248(5)	2699(2)	2890(3)	54(1)
C34	217(5)	2106(2)	3226(2)	44(1)
C41	-1520(4)	711(2)	1166(2)	35(1)
C42	-1744(4)	282(2)	549(2)	39(1)
C43	-1806(4)	-340(2)	901(2)	42(1)
C44	-788(5)	-288(2)	1501(2)	45(1)
C51	-4853(4)	2839(2)	235(2)	30(1)
C52	-5963(4)	2882(2)	568(2)	44(1)
C53	-6492(5)	3445(3)	716(3)	58(2)
C54	-5976(5)	3988(2)	532(2)	53(1)
C55	-4893(5)	4967(2)	189(2)	47(1)
C56	-4357(4)	3402(2)	43(2)	38(1)
C61	-4998(4)	2035(2)	-779(2)	33(1)
C62	-6246(4)	1828(2)	-884(2)	46(1)
C63	-6880(5)	1728(2)	-1548(3)	61(2)
C64	-6291(6)	1824(2)	-2136(3)	63(2)
C65	-5082(6)	2042(2)	-2063(2)	60(2)
C66	-4454(5)	2149(2)	-1400(2)	46(1)
C71	-2724(4)	2174(2)	25(2)	31(1)
C72	-2128(4)	1725(2)	-349(2)	39(1)
C73	-821(4)	1682(2)	-326(2)	43(1)
C74	-44(4)	2085(2)	72(2)	45(1)
C75	-602(4)	2520(2)	459(2)	43(1)
C76	-1903(4)	2562(2)	433(2)	35(1)
C81	-4554(4)	1633(2)	571(2)	33(1)
C82	-4837(4)	1025(2)	371(2)	42(1)
C83	-4979(4)	563(2)	867(3)	55(1)
C84	-4874(4)	699(3)	1575(3)	55(1)
C85	-4610(4)	1292(3)	1786(2)	50(1)
C86	-4441(4)	1748(2)	1296(2)	39(1)

¹H-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 10,47$ (m, 4 H, C₅H₄), 9,36 (m, 4 H, C₅H₄), 8,08 (m, 8 H, Ph), 7,32 (m, 8 H, Ph), 7,18 (m, 4 H, Ph), 3,67 (m, 8 H, THF), 1,64 (m, 8 H, THF), -0,25 (s, 18 H, Me).

¹³C{¹H}-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 164,64$ (q, quart. Phenyl-C, ¹J(¹¹B,¹³C) = 49,4 Hz), 136,81 (q, o-Phenyl-C, ²J(¹¹B,¹³C) = 1,3 Hz), 125,83 (q, m-Phenyl-C, ³J(¹¹B,¹³C) = 2,7 Hz), 122,01 (*p*-Phenyl-C), 118,06 (C₅H₄), 114,01 (C₅H₄), 67,45 (THF), 25,42 (THF), -1,17 (Me), C₅(SiMe₃) nicht gefunden.

C₄₈H₆₂BO₂Si₂Sm (888,36 g/mol).

Analysen: C 65,69 (ber. 64,90); H 7,36 (7,03)%.

[Pyr*Sm(THF)][BPh₄] (**3**): Gemäß Methode A aus 0,35 g (0,6 mmol) [Pyr*Sm(THF)] und 0,26 g (0,6 mmol) Ag[BPh₄]. Ausb.: 0,32 g (56%) orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff. Zersp.: 96 °C.

¹H-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 10,20$ (br. s, 4 H, Pyr*-CH), 8,08 (m, 8 H, Ph), 7,31 (m, 8 H, Ph), 7,18 (m, 4 H, Ph), 3,67 (m, 4 H, THF), 1,64 (m, 4 H, THF), 1,01 (s, 36 H, Me).

¹³C{¹H}-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 164,63$ (q, quart. Phenyl-C, ¹J(¹¹B,¹³C) = 49,3 Hz), 159,42 (Pyr*-CH), 136,79 (q, o-Phenyl-C, ²J(¹¹B,¹³C) = 1,3 Hz), 125,83 (q, m-Phenyl-C, ³J(¹¹B,¹³C) = 2,7 Hz), 122,00 (*p*-Phenyl-C), 110,66 (C'Bu), 67,45 (THF), 39,89 (CMe₃), 28,73 (Me), 25,43 (THF).

C₅₂H₆₆BN₂OSm (898,30 g/mol).

Analysen: C 68,81 (ber. 69,53); H 7,95 (7,63); N 3,00 (3,12)%.

[Cp*Y(THF)₂][BPh₄] (**4**): Gemäß Methode B aus 0,50 g (1,1 mmol) [Cp*YMe(THF)] und 0,47 g (1,1 mmol) [NEt₃H][BPh₄]. Ausb.: 0,48 g (52%) farbloser, mikrokristalliner Feststoff. Zersp.: 217 °C.

¹H-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 8,11$ (m, 8 H, Ph), 7,33 (m, 8 H, Ph), 7,18 (m, 4 H, Ph), 3,65 (m, 8 H, THF), 1,65 (s, 30 H, Me), 1,58 (m, 8 H, THF).

¹³C{¹H}-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 164,64$ (q, quart. Phenyl-C, ¹J(¹¹B,¹³C) = 49,4 Hz), 136,88 (q, o-Phenyl-C, ²J(¹¹B,¹³C) = 1,3 Hz), 125,89 (q, m-Phenyl-C, ³J(¹¹B,¹³C) = 2,7 Hz), 122,03 (*p*-Phenyl-C), 120,11 (C₅Me₃), 67,47 (THF), 25,44 (THF), 10,82 (Me).

C₅₂H₆₆BO₂Y (822,81 g/mol).

Analysen: C 75,53 (ber. 75,91); H 7,95 (8,08)%.

[Cp*Yb(THF)₂][BPh₄] (**5**): Gemäß Methode A aus 0,89 g (1,7 mmol) [Cp*Yb(THF)] und 0,76 g (1,8 mmol) Ag[BPh₄]. Ausb.: 0,90 g (57%) violette Kristalle.

Gemäß Methode B aus 0,51 g (0,8 mmol) [Cp*YbCH(SiMe₃)] und 0,35 g (0,8 mmol) [NEt₃H][BPh₄]. Ausb.: 0,43 g (56%). Zersp.: 275 °C.

C₅₂H₆₆BO₂Yb (906,94 g/mol).

Analysen: C 68,87 (ber. 68,87); H 6,90 (7,33)%.

[(C₅Me₄Et)₂Y(THF)₂][BPh₄] (**6**): Gemäß Methode B aus 0,12 g (0,2 mmol) [(C₅Me₄Et)₂YCH(SiMe₃)] und 0,09 g (0,2 mmol) [NEt₃H][BPh₄]. Ausbeute: 0,11 g (59%) farbloser, mikrokristalliner Feststoff. Zersp.: 153 °C.

¹H-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 8,12$ (m, 8 H, Ph), 7,33 (m, 8 H, Ph), 7,12 (m, 4 H, Ph), 3,63 (m, 8 H, THF), 2,05 (q, 4 H, CH₂CH₃), ³J(H,H) = 7,2 Hz), 1,71 (s, 12 H, C₅Me₄), 1,68 (s, 12 H, C₅Me₄), 1,58 (m, 8 H, THF), 0,79 (q, 6 H, CH₂CH₃), ³J(H,H) = 7,2 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (Pyridin-D₅): $\delta = 164,68$ (q, quart. Phenyl-C, ¹J(¹¹B,¹³C) = 49,4 Hz), 136,84 (q, o-Phenyl-C, ²J(¹¹B,¹³C) = 1,3 Hz), 126,13 (C₅Et), 125,90 (q, m-Phenyl-C, ³J(¹¹B,¹³C) = 2,7 Hz), 122,08 (*p*-Phenyl-C), 120,16 (C₅Me₄),

119,41 (C_5Me_4), 67,49 (THF), 25,46 (THF), 19,20 (CH_2CH_3), 14,62 (CH_2CH_3), 10,94 (C_5Me_4), 10,60 (C_5Me_4).

$C_{54}H_{70}BO_2Y$ (850,86 g/mol).

Analysen: C 76,13 (ber. 76,23); H 8,07 (8,29)%.

$[(C_5Me_4Et)_2Sm(THF)_2]BPPh_4$ (7): Gemäß Methode A aus 0,92 g (1,8 mmol) $[(C_5Me_4Et)_2Sm(THF)]$ und 0,76 g (1,8 mmol) $Ag[BPPh_4]$. Ausb.: 0,95 g (59%) orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff.

Gemäß Methode B aus 0,31 g (0,5 mmol) $[(C_5Me_4Et)_2SmCH(SiMe_3)_2]$ und 0,21 g (0,5 mmol) $[NEt_3H]BPPh_4$. Ausbeute: 0,32 g (69%). Zersp.: 174 °C.

1H -NMR (Pyridin-D₅): δ = 8,10 (m, 8 H, Ph), 7,32 (m, 8 H, Ph), 7,18 (m, 4 H, Ph), 3,72 (m, 8 H, THF), 2,00 (t, 6 H, CH_2CH_3), $^3J(H,H)$ = 7,2 Hz), 1,69 (m, 8 H, THF), 1,50 (q, 4 H, CH_2CH_3), $^3J(H,H)$ = 7,2 Hz), 0,97 (s, 12 H, C_5Me_4), 0,81 (s, 12 H, C_5Me_4).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Pyridin-D₅): δ = 164,63 (q, quart. Phenyl-C, $^1J(^1B, ^{13}C)$ = 49,4 Hz), 136,80 (q, o-Phenyl-C, $^2J(^1B, ^{13}C)$ = 1,3 Hz), 125,84 (q, m-Phenyl-C, $^3J(^1B, ^{13}C)$ = 2,7 Hz), 124,20 (C_5Et), 122,03 (*p*-Phenyl-C), 117,73 (C_5Me_4), 117,40 (C_5Me_4), 67,50 (THF), 25,48 (THF), 25,40 (CH_2CH_3), 17,10 (C_5Me_4), 16,96 (C_5Me_4), 9,67 (CH_2CH_3).

$C_{54}H_{70}BO_2Sm$ (912,32 g/mol).

Analysen: C 71,12 (ber. 71,09); H 7,63 (7,73)%.

Röntgenstrukturanalyse von 5 [18]: Von einem Einkristall der Größe 0,36 × 0,30 × 0,30 mm wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator bei 193(2) K in einem Winkelbereich von $2 < 2\theta < 52^\circ$ (*hkl*-Grenzen: 0 → 13, 0 → 26, -23 → 23) insgesamt 9181, davon 8529 unabhängige Reflexe abgetastet (ω -2θ-scans), von denen 8517 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ als beobachtet eingestuft wurden. Der lineare Absorptionskoeffizient betrug 21,73 cm⁻¹. Der Rohdatensatz wurde auf Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte mittels Patterson- (SHELXS 86) [19] und Differenz-Fourier-Methoden (SHELXL 93) [20]. Die Wasserstoffpositionen wurden mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{iso,H} = 800$ pm²) dem Modell beigegeben, während die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte. Die Parameterzahl betrug 515. Der Residualwert wurde mit 0,0291 (R_1) bzw. mit 0,0563 (R_w) ermittelt. Kristallographische Daten: $a = 1060,4(7)$, $b = 2174,9(3)$, $c = 1912,4(4)$ pm, $\beta = 96,47(4)^\circ$, $V = 4383(3) \cdot 10^{-30}$ m³, $D_{ber.} = 1,374$ g cm⁻³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$.

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

Literatur

- [1] Mitteilung 110: G. A. Molander, H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, Organometallics, im Druck

- [2] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, Organometallics 9 (1990) 2124
- [3] W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, J. W. Ziller, Angew. Chem. 104 (1992) 1114; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1081
- [4] P. N. Hazin, J. W. Bruno, G. K. Schulte, Organometallics 9 (1990) 416
- [5] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Organomet. Chem. 414 (1991) 351
- [6] C. J. Schaverien, Organometallics 11 (1992) 3478
- [7] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, Ortep Program for PC, Univ. Heidelberg 1994
- [8] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, Inorg. Chem. 19 (1980) 2999
- [9] V. K. Bel'sky, Y. K. Gunko, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, G. L. Soloveichik, J. Organomet. Chem. 390 (1990) 35
- [10] Synthese erfolgte in Analogie zu $[(C_5H_4Bu)_2Sm(THF)_2]$
- [9] korrekte Elementaranalysen für $[(C_5H_4SiMe_3)_2Sm(THF)_2]$
- [11] H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, Chem. Ber. 126 (1993) 2657
- [12] K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, J. Organomet. Chem. 327 (1987) 31
- [13] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Slepston, H. Schumann, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 8091
- [14] H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, G. Kociok-Köhn, G. A. Molander, J. Winterfeld, J. Organomet. Chem. 496 (1995) 233
- [15] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, New J. Chem. 19 (1995) 491
- [16] R. F. Jordan, S. F. Echols, Inorg. Chem. 26 (1987) 383
- [17] B. J. Barker, P. J. Sears, J. Phys. Chem. 78 (1974) 2687
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404909, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen 1986
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen 1993

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Schumann, Dr. J. Winterfeld,
Dipl.-Chem. M. R. Keitsch, K. Herrmann,
Dipl.-Chem. J. Demtschuk

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Berlin, Sekr. C2
Straße des 17. Juni 135

D-10623 Berlin

Telefax: Int. + 30/314-22168

E-mail: schumann@mailsrz.rz.tu-berlin.de