

Preliminary Communication

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide XCVIII [☆]. Synthese und Strukturaufklärung von Dichloro(η^5 -2,5-di-*tert*.-butylpyrrolyl) bis(tetrahydrofuran) ytterbium(III)

Herbert Schumann ^{*}, Esther C.E. Rosenthal, Jörn Winterfeld, Gabriele Kociok-Köhn

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 13. Januar 1995

Abstract

The reaction between $\text{YbCl}_3(\text{THF})_3$ and $\text{Na}[\text{pyr}^*]$ ($\text{pyr}^* = \text{NC}_4\text{H}_2^1\text{Bu}_{2,5}$) yields the monopyrrolyl complex, $[(\text{pyr}^*)\text{YbCl}_2(\text{THF})_2]$ (1). The X-ray structure of compound 1 confirms the π -coordination between the metal and the azacyclopentadienyl ligand.

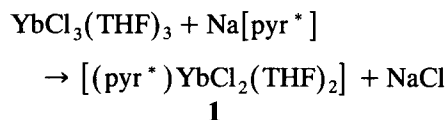
Keywords: Ytterbium; Crystal structure

1. Einleitung

Kürzlich haben wir einige Lanthanoid-Komplexe mit dem 2,5-Di-*tert*-butylpyrrolid vorgestellt [2]. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Frage der Bindungsart. Zweifelsfrei konnten wir mit der Röntgenstrukturanalyse von $(\text{pyr}^*)_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Na}(\text{THF})\}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Nd}(\text{pyr}^*)_2$ belegen, daß die Abschirmung des harten Stickstoffatoms durch die beiden α -ständigen *tert*-Butylgruppen ausreicht, um ähnlich wie bei verschiedenen Hauptgruppenelementen [3,4] und Übergangsmetallen [5–9] eine π -Koordination des Azacyclopentadienyl-Liganden auch an das lewissaure Lanthanoidion zu erzwingen. Im Zuge weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiet stellen wir im folgenden einen Pyrrolyl-Halbsandwich-Komplex des Ytterbiums, $[(\text{pyr}^*)\text{YbCl}_2(\text{THF})_2]$, vor.

2,5-Di-*tert*-butylpyrrol [10] läßt sich in nahezu quantitativer Ausbeute mit Natriumhydrid deprotonieren. Die äquimolare Umsetzung des Natriumsalzes mit Ytterbiumtrichlorid in siedendem Tetrahydrofuran führt zum

[(2,5-Di-*tert*-butylpyrrolyl)ytterbiumdichlorid]bis(tetrahydrofuran)-Addukt.



Der in 40% Ausbeute isolierte orange-rote Komplex 1 ist in aprotischen, polaren Lösemitteln wie Diethylether, Tetrahydrofuran und in unpolaren, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol gut, dagegen in *n*-Hexan nur mäßig löslich. Die Zusammensetzung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung wird aus elementaranalytischen Befunden bestätigt. Der Versuch das entsprechende Diazametallochlorid herzustellen, schlug fehl. Eine 1:2-Reaktion von Ytterbiumtrichlorid mit Natrium-2,5-di-*tert*-butylpyrrolid führt nur bis zum Halbsandwich-Komplex 1. Die sterische Überfrachtung allein kann hierfür jedoch nicht die Ursache sein, da ein Bis(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)lanthanoidchlorid sogar mit dem kleinsten 4f-Element, dem Lutetium, bekannt ist [11]. Eine erstaunliche Resistenz gegen die Einführung weiterer Azacyclopentadienyl-Liganden wurde bereits bei den Verbindungen $[(\text{NC}_4\text{HR}^1\text{Bu}_{2,5})\text{MCl}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) beobachtet [7].

Die aus Diethylether erhaltenen Kristalle von 1 zeigen in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [12] diskrete

[☆] XCVII. Mitteilung siehe Lit. [1].

^{*} Corresponding author.

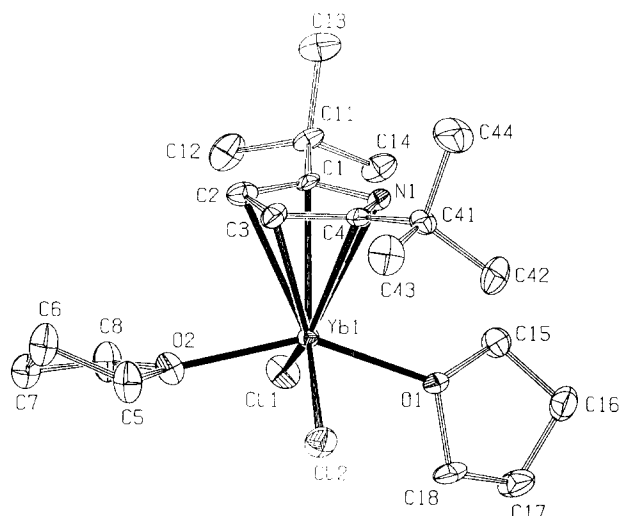


Abb. 1. PLATON-Darstellung der Struktur von **1** in zwei Ansichten (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, $[\text{pyr}^*]_z$ bezeichnet das Zentrum des Fünfringes). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen: Yb(1)–Cl(1) 251.2(1), Yb(1)–Cl(2) 252.1(1), Yb(1)–N(1) 256.2(3), Yb(1)–C(1) 261.8(4), Yb(1)–C(2) 262.5(4), Yb(1)–C(3) 263.3(4), Yb(1)–C(4) 260.3(4), Yb(1)–O(1) 229.5(3), Yb(1)–O(2) 232.0(3), Yb(1)– $[\text{pyr}^*]_z$ 232.6; Cl(1)–Yb(1)–Cl(2) 124.61(1), Cl(1)–Yb(1)–O(1) 81.1(1), Cl(2)–Yb(1)–O(1) 83.2(1), Cl(1)–Yb(1)–O(2) 83.3(1), Cl(2)–Yb(1)–O(2) 82.1(1), O(1)–Yb(1)– $[\text{pyr}^*]_z$ 110.30, O(2)–Yb(1)– $[\text{pyr}^*]_z$ 102.68, Cl(1)–Yb(1)– $[\text{pyr}^*]_z$ 118.62, Cl(2)–Yb(1)– $[\text{pyr}^*]_z$ 116.64.

Monomere (Abb. 1). Die Struktur belegt zweifelsfrei die π -Koordination des Azacyclopentadienyl-Liganden an das Ytterbium(III)ion. Bei der senkrechten Projektion des Schweratoms auf die Fünfringebene ergibt sich eine Differenz von 0.058 Å zum Ringmittelpunkt. Die Koordinationssphäre um das Lanthanoidion läßt sich am besten als stark verzerrt trigonalbipyramidal beschreiben, wobei Cl(1), Cl(2) und das Zentrum des Pyrrolyl-Liganden in der äquatorialen Ebene und die Sauerstoffatome O(1) und O(2) der beiden Tetrahydrofuran-Moleküle in den axialen Positionen angeordnet sind. Durch den sterischen Anspruch des Pyrrolylringes sind die beiden axial stehenden Solvensmoleküle jedoch zu Cl(1) und Cl(2) hin abgelenkt, was sich in einem O(1)–Yb(1)–O(2)-Winkel von 147.1(1)° äußert. Der Abstand des Ytterbiumions zum Zentrum des Pyrrolyls ($\text{Yb-pyr}^*_z = 232.6$ pm) ist mit denjenigen im $[(\text{pyr}^*)_2\text{Nd}-(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Na}(\text{THF})\}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Nd}(\text{pyr}^*)_2]$ ($\text{Nd-pyr}^*_z = 251.3$ pm und 247.1 pm) [2] unter Berücksichtigung des kleineren Ionenradius und der geringeren Koordinationszahl vergleichbar. Die effektiven Ionenradien von Nd(III) der formalen Koordinationszahl 8 und von Yb(III) der formalen Koordinationszahl 8 betragen 0.184 Å [13]. Ebenso korrelieren die Bindungslängen Yb–Cl(1) = 251.2(1) pm, Yb–Cl(2) = 252.1(2) pm, Yb–O(1) = 229.5(3) pm und Yb–O(2) = 232.0(3) pm mit denen im $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{ytterbiumdichlorid}$ $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{YbCl}_2(\text{THF})_3]$ (Yb–Cl =

259.1 pm und 259.8 pm sowie Yb–O = 233.6 pm und 236.5 pm) [14], wenn die um eins erniedrigte Koordinationszahl in Betracht gezogen wird [13].

2. Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln sowie in Argonatmosphäre durchgeführt.

2.1. Natrium-2,5-di-tert.-butylpyrrolid

Zu 0.77 g (32.1 mmol) Natriumhydrid in 100 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 5.75 g (32.1 mmol) 2,5-Di-tert.-butylpyrrol [10] gegeben. Anschließend wird 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die trübe Lösung wird noch warm filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der zurückgebliebene Feststoff dreimal mit 50 ml *n*-Pentan gewaschen. Ausbeute 5.86 g (91%) weißer Feststoff. Schmp.: 215°C (Zers.). Anal.: gef.: C, 71.55, H, 10.05, N, 6.95. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NNa}$ Ber.: C, 71.60, H, 10.02, N, 6.96%. $^1\text{H-NMR}$ (THF-D_8 , 270 MHz): $\delta = 5.61$ (s, 1H, CH), 1.22 (s, 9H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF-D_8 , 67.92 MHz): $\delta = 148.6$ (C^tBu), 96.8 (CH), 33.8 (CMe_3), 32.5 (CH_3).

2.2. Dichloro(η^5 -2,5-di-tert.-butylpyrrolyl)bis(tetrahydrofuran)ytterbium(III) (**1**)

Zu einer Suspension von 0.91 g (1.8 mmol) $\text{YbCl}_3(\text{THF})_3$ in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur 0.37 g (1.8 mmol) $\text{Na}[\text{NC}_4\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{-2,5}]$ gegeben und 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der rote Feststoff wird mit 50 ml Et_2O extrahiert und die klare Lösung auf 20 ml eingengt. Bei -30°C fällt **1** in orange-roten Kristallen aus. Ausbeute: 0.42 g (40%). Schmp.: 184°C (Zers.). Anal.: gef.: C, 42.16, H, 6.21, N, 2.32. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ Yb Ber.: C, 42.41, H, 6.41, N, 2.47%.

Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (Projekt 03D0023D) finanziell unterstützt.

Literatur und Bemerkungen

- [1] H. Schumann, E.C.E. Rosenthal, G. Kociok-Köhn, G.A. Molander, J. Winterfeld, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation angenommen.

- [2] H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 2657.
- [3] N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 766; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 778.
- [4] N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 760.
- [5] N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 89.
- [6] N. Kuhn, M. Köckerling, S. Stubenrauch, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1368.
- [7] N. Kuhn, S. Stubenrauch, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.*, **440** (1992) 289.
- [8] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreuzberg, S. Stubenrauch, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.*, **456** (1993) 97.
- [9] R. Boese, D. Bläser, N. Kuhn, S. Stubenrauch, *Z. Kristallogr.*, **209** (1994) 188.
- [10] R. Ramasseul, A. Rassat, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 453.
- [11] V.K. Belskii, S.Ya. Knyazhanskii, B.M. Bulychev, G.L. Solo-veichik, *Metalloorg. Kim.*, **2** (1989) 267; *Organomet. Chem., USSR* **2** (1989) 286.
- [12] Kristalle von **1** sind monoklin, Raumgruppe C2/c, mit $a = 2810(4)$, $b = 838.8(2)$, $c = 1986(1)$ pm, $\beta = 98.25(9)^\circ$, $V = 4632(8) \times 10^6$ pm³; $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.624$ g cm⁻³; Meßparameter: Enraf-Nonius CAD4, Meßtemperatur 166 K, Mo K α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, Abtastmodus ω -2 θ , Meßbereich: $1^\circ < 2\theta < 21^\circ$, Korrektur des Datensatzes: Lorentz, Polarisation. Die Schwermetallpositionen wurden mit Patterson-Methoden (SHELXS-86 [15]) bestimmt, die Struktur wurde mit Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76 [16]) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffpositionen isotrop berechnet. 3390 gemessene, 2380 unabhängige, 2372 beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Anzahl der verfeinerten Parameter: 235, $R = \sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o| = 0.0205$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.0297$; Gewichtung $w = 1 / [\sigma^2(F_o) + 0.000150 F_o^2]$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58912, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A 32** (1976) 751.
- [14] M. Adam, Xing-Fu Li, W. Oroschin, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **296** (1985) C19.
- [15] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.