

Der erste diskrete Thulium(II)-Komplex: [TmI₂(MeOCH₂CH₂OMe)₃]^{**}

Mikhail N. Bochkarev,* Igor L. Fedushkin,
Anatoly A. Fagin, Tatyana V. Petrovskaya,
Joseph W. Ziller, Randy N. R. Broomhall-Dillard
und William J. Evans*

Die zunehmende Bedeutung der Chemie der 4f-Elemente ist im wesentlichen auf Komplexe zurückzuführen, in denen sich das Lanthanoid in der Oxidationsstufe II befindet.^[11] Beispielsweise wird [SmI₂(THF)_x] als Reduktionsmittel in der organischen Synthese eingesetzt.^[12] Die Solvens-komplexierten Metallocene des Typs [(C₅R₅)₂LnL_x] (Ln = Sm, Eu, Yb; R = Me, H; L = Ether) zeichnen sich durch vielfältige und oft einzigartige Reaktionsweisen aus,^[13] während die ungewöhnlichen gewinkelten Strukturen der Solvens-freien Metallocene des Typs [(C₅Me₅)₂Ln]^[4] zahlreiche theoretische Untersuchungen stimuliert haben.^[5] Chalkogenid-Komplexe der zweiwertigen Metalle sind Vorstufen für Materialien mit interessanten optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften.^[6]

Entsprechende Komplexe der 4f-Elemente waren bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur von Sm^{II}, Eu^{II} und Yb^{II} bekannt. Zweiwertige Ionen aller 4f-Elemente sind durch Reduktion der Halogenide mit dem Metall bei hohen Temperaturen zugänglich.^[7] Alternativ können sie durch Radiolyse der in einem Kristallgitter fixierten dreiwertigen Ionen^[8] erhalten werden, doch wurden diese „unlöslichen“ und „verdünnten“ Systeme üblicherweise nur spektroskopisch charakterisiert. Die hohen Reduktionspotentiale (–2.3 bis –2.9 V, Ln^{III}/Ln^{II})^[9] der 4f-Elemente – mit Ausnahme von Eu, Yb, und Sm – erschweren die Darstellung und Isolierung diskreter Komplexe der zweiwertigen Metalle. Lediglich zwei Ausnahmen sind bekannt, [{K(Monoglyme)}₃((C₈H₈)₂Ce)]^[10] (Monoglyme = Diethylenglycolmonomethylether) und [{(C₅Me₅)₂NdCl₂}(K(THF)_n)₂]^[11] allerdings wurde keiner der beiden Komplexe röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

Wir berichten hier über die erste Kristallstrukturanalyse eines diskreten Komplexes eines zweiwertigen 4f-Elements, der nicht Eu, Sm, oder Yb als Metallion enthält, sondern Thulium. Nach Eu, Yb, und Sm ist die Oxidationsstufe II für Thulium am stabilsten (Tm^{III}/Tm^{II} = –2.3 V bzgl. NWE).^[9a] Das Diiodid **1**

[TmI₂(DME)₃] **1**

(DME = Dimethoxyethan) wurde durch Reduktion von TmI₃ mit Thuliummetall in siedendem DME erhalten. Durch wiederholte Behandlung des festen Rückstandes mit DME und nachfolgendes Einengen der Lösung im Vakuum wurde **1** in Form lufstempfindlicher, malachitgrüner Kristalle in 54% Ausbeute

erhalten. Der Feststoff wie Lösungen von **1** zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam unter Bildung eines farblosen Rückstandes und gasförmiger Produkte. Unter Einwirkung von Licht wird diese Zersetzung beschleunigt: Eine 1 mm Lösung von **1** wird in 1 h völlig entfärbt.

Die Elementaranalyse von **1** legte nahe, daß drei DME-Moleküle pro TmI₂-Einheit koordiniert sind. Dies wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1).^[12] Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige, strukturell jedoch ähnliche Moleküle.

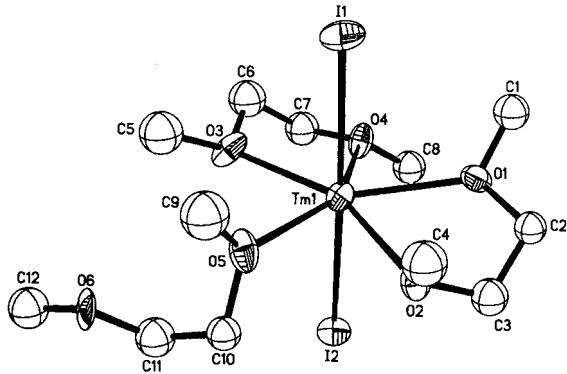


Abb. 1. Struktur eines der unabhängigen [TmI₂(DME)₃]-Moleküle in der Elementarzelle von **1** (Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Tm1-O5 2.47(2), Tm1-O1 2.48(2), Tm1-O2 2.489(14), Tm1-O3 2.50(2), Tm1-O4 2.50(2), Tm1-I1 3.141(2), Tm1-I2 3.186(2); O5-Tm1-O2 2.73.3(5), O1-Tm1-O2 65.8(5), O5-Tm1-O3 80.1(5), O1-Tm1-O4 75.9(5), O3-Tm1-O4 67.9(5), O5-Tm1-I1 92.3(4), O1-Tm1-I1 83.4(4), O3-Tm1-I1 83.8(4), O4-Tm1-I1 91.8(4), O5-Tm1-I2 91.2(4), O1-Tm1-I2 97.7(4), O2-Tm1-I2 84.6(4), O3-Tm1-I2 91.5(4), O4-Tm1-I2 82.4(4), I1-Tm1-I2 173.68(6).

Zwei chelatisierende und ein einzähniger DME-Ligand bilden die Umgebung des siebenfach koordinierten Thuliumatoms in [TmI₂(DME)₃] **1**. Nur wenige Beispiele für Komplexe mit einzähnig koordinierendem DME-Molekül sind bekannt.^[13] Die pentagonal-bipyramidalen Strukturen von **1** ist analog zu denen von **2–4**, Solvens-komplexierten Diiodid-Komplexen von



zweiwertigem Samarium.^[14] In diesen Komplexen sind die Halogenid-Ionen axial, die Sauerstoff-Donoratome äquatorial angeordnet. Mit 174.3(5)° ähnelt der durchschnittliche I-Tm-I-Winkel in **1** den I-Sm-I-Winkeln in **3** und **4** (178.8(1)°). Die I-Tm-O-Winkel variieren zwischen 79.7(4) und 102.8(3)° und weichen somit von einer idealen pentagonal-bipyramidalen Anordnung (90°-Winkel) ab. Die entsprechenden I-Sm-O-Winkel in **3** und **4** betragen 79.2(1)–100.6(1)°. Mit 65.8(3)–80.5(5)° liegen auch die O-Tm-O-Winkel im Bereich der entsprechenden Winkel in **3** und **4** (63.6(1)–80.2(2)°). Die Streuungen und Abweichungen vom idealen 72°-Winkel resultierten daraus, daß O-Tm-O-Winkel innerhalb eines Chelatliganden sowie Winkel zwischen Liganden involviert sind.

Frühere Studien^[14, 15] legten nahe, daß in [LnZ₂(Solvans)_x] Komplexen, in denen Z ein anionischer Ligand ist, eine pentagonal-bipyramidalen Anordnung (x = 5) bevorzugt ist. Die Struktur von **1** stützt diese Befunde: Anstelle eines achtfach koordinierten Metallatoms mit drei chelatisierenden DME-Liganden oder eines sechsfach koordinierten Metallatoms mit zwei chelatisierenden DME-Liganden komplexiert ein DME-Ligand einzähnig.

Im Vergleich zu den Metall-Iodid-Abständen in den Samarium(II)-Komplexen **3** und **4** entspricht der durchschnittliche Tm-I-Abstand in **1** (3.16(2) Å) dem für Tm^{II}-Komplexe zu erwartenden Bereich. Die Sm-I-Abstände in **3** und **4** betragen

[**] Diese Arbeit wurde vom Russian Fond of Fundamental Investigations (Nr. 95-03-08443 a), vom International Center for Advanced Studies in Nizhny Novgorod (Grant No. 96-31-02), und von der National Science Foundation der USA gefördert.

3.231(1)–3.246(1) Å, wobei der Ionenradius von Samarium ca. 0.13 Å größer ist als der von Thulium.^[16] Mit 2.456(13)–2.546(14) Å streuen die Tm-O-Abstände (für beide unabhängige Moleküle in der Elementarzelle) stärker als die Sm^{II}-O-(DME)-Abstände (2.595(5)–2.646(4) Å) in **3** und **4**, sind jedoch konsistent mit dem ca. 0.13 Å kleineren Ionenradius von Tm^{II}.

Die Tm^{II}-O-Abstände in **1** unterscheiden sich deutlich von jenen in Tm^{III}-Komplexen. Beispielsweise betragen die Tm^{III}-O-(THF)-Abstände in $[(C_8H_8)Tm(PhC(NSiMe_3)_2)(THF)]^{[17]}$ und $[Tm(P(SiMe_3)_2)_3(THF)_2]$ mit achtfach bzw. fünffach koordiniertem Zentralatom 2.353(3) bzw. 2.315(3) Å.^[18] Tm^{III}-I-Vergleichswerte sind nicht bekannt. Die Tm^{III}-Cl-Abstände in $[TmCl_2(OH_2)_2([12]Krone-4)]Cl^{[19]}$ und $[TmCl(\text{terpy})(OH_2)_4]Cl_2 \cdot 3H_2O^{[20]}$ (terpy = 2,2',6',2"-Terpyridin) mit achtfach koordiniertem Zentralatom variieren zwischen 2.585(4)–2.667(2) Å. Metall-Chlorid-Abstände sind typischerweise 0.31–0.42 Å kürzer als Metall-Iodid-Abstände^[16, 21]. Die analogen Tm^{III}-Iodid-Abstände sollten somit 2.89–3.09 Å betragen und wären beträchtlich kürzer als diejenigen in **1**.

Das UV-VIS-Spektrum von **1** ähnelt dem einer THF-Lösung von TmI₂, welches durch Erhitzen von TmI₃ mit Thuliummetall auf 800 °C unter Argon in einem Tantal-Tiegel dargestellt wurde.^[22] Das effektive magnetische Moment von **1** beträgt 4.53 μ_B (293 K) und steht in Einklang mit dem berechneten Wert (4.5 μ_B) für ein 4f¹³-Elektronenkonfiguration,^[23] der für isoelektronische Yb^{III}-Komplexe^[24] ermittelt wurde. Das magnetische Moment für Tm^{III}-Komplexe – typischerweise 7.1–7.5 μ_B – ist erheblich höher.^[24]

Die hohe Reaktivität dieses neuartigen Komplexes mit zweiwertigem 4f-Element sollte sich für eine Vielzahl weiterer Umsetzungen nutzen lassen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit mit Vakuumtechniken durchgeführt. Thuliumspäne (6.2 g, 36 mmol), Iod (5.0 g, 19.7 mmol), und 20 mL DME wurden 48 h unter Vakuum bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende TmI₃-Niederschlag wurde mit DME (5 × 70 mL) gewaschen, um nicht umgesetztes Iod zu entfernen. Das verbleibende Gemisch aus Tm und TmI₃ wurde in 80 mL DME aufgenommen und unter Röhren zum Rückfluß erhitzt, bis sich die Lösung grün färbte (ca. 30–45 min). Die grüne Lösung wurde vom festen Tm/TmI₃-Rückstand dekantiert, und das DME durch Rückkondensation zum verbleibenden Tm/TmI₃ entfernt. Das Tm/TmI₃/DME-Gemisch wurde wiederum unter Sieden zum Rückfluß erhitzt, bis die charakteristische Grünfärbung auftrat. Diese Extraktion wurde insgesamt sechsmal wiederholt. Durch Einengen der resultierenden tieffrühen Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur wurde **1** in Form eines malachitgrünen, kristallinen Feststoffes erhalten, der in DME bei –10 °C umkristallisiert wurde (Ausbeute: 7.3 g, 54%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle bildeten sich in DME bei –38 °C. Die Kristalle zersetzen sich ohne zu schmelzen bei 100 °C und sind in DME bis zu 0.1 g mL^{–1} löslich. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2929 s, 2879 m, 2829 w, 1453 s, 1409 w, 1364 w, 1284 w, 1239 w, 1189 m, 1095 s, 1055 s, 1030 s, 861 s, 811 w, 547 w, 482 w cm^{–1}. UV-VIS (1.15×10^{-3} M in DME, 20 °C, $\lambda_{\text{max}}(\text{vis})$): 298(700), 416(250), 562(90), 624(80) nm. Analyse: ber. für $C_{12}H_{30}O_6I_2Tm$: I: 36.62, Tm: 24.37; gef. I: 36.28, Tm: 23.58. Magnetische Suszeptibilität (293 K): $x_M = 8741 \times 10^{-6}$, $\mu_{\text{eff}} = 4.5 \mu_B$.

Eingegangen am 1. August 1996 [Z 9411]

Stichworte: Lauthanoide · Thulium

- C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283–362; H. Schumann, W. Genthe in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 7 (Hrsg.: K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1985**, Kap. 53, und zit. Lit.; W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835.
- H. B. Kagan, J. L. Namy in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6 (Hrsg.: Gschneider, K. A., Jr., Eyring, L.), Elsevier, Amsterdam, **1984**, Kap. 50; H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573–6614; G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- Beispielsweise W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7440–7441; W. J. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4011–4013; G. B. Deacon, A. Dietrich, G. M. Forsyth, H. Schumann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1374–1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1370–1371; J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 432–437.

- W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270–4272; W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285–1291; W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877–6879; C. J. Burns, R. A. Andersen, *ibid.* **1987**, *109*, 5853–5855; R. A. Andersen, M. J. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49–C52.
- T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 3385–3386; T. V. Timofeeva, J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452–7459; E. A. Boudreaux, E. Baxter, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1994**, *28*, 565–569; R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, J. C. Green, D. Hohl, N. Rosch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 405–407.
- Beispielsweise D. V. Khasnis, M. Brewer, J. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7129–7133; D. R. Cary, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1791–1796; A. R. Strzelecki, P. A. Timinski, B. A. Helsel, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3159–3160.
- A. N. Kamenskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, *29*, 251–258; R. A. Sallach, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1964**, *7*, 993–995; F. A. Hart in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 39.
- G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Hrsg.: H. M. Crosswhite, H. Crosswhite), Wiley, New York, **1968**.
- N. B. Mikheev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, *29*, 258–263; L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827–841.
- A. Greco, S. Cesca, G. Bertolini, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 321–330.
- M. Wedler, A. Recknagel, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, C26–C29.
- 1** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 13.007(2)$, $b = 14.122(2)$, $c = 14.553(2)$ Å, $\alpha = 109.412(10)$, $\beta = 106.069(10)$, $\gamma = 109.744(13)$ °, $V = 2133.0(6)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.158$ g cm^{–3} für $Z = 4$ bei 158 K. Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von 4368 unabhängigen Reflexen: $wR_2 = 0.01294$ (bei Verfeinerung gegen F erhält man $R_1 = 0.0572$ unter Verwendung von 2990 Reflexen mit $F > 4.0 \sigma(F)$). Die kristallographischen Daten (ausgenommen Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-146“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1 EZ (Telefax: Int. +1223/36033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, G. F. Fallon, B. M. Gatehouse, H. Schumann, R. Weimann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 953–958.
- W. J. Evans, T. S. Gummersheimer, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8999–9002.
- W. J. Evans, I. Bloom, J. W. Grate, L. A. Hughes, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4620–4623.
- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. E. Hahn, P. Reich, K.-W. Brzezinska, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schafer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 395–404.
- G. W. Rabe, J. Riede, A. Schier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 577–578.
- R. D. Rogers, A. N. Rollins, M. M. Benning, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3826–2835.
- C. J. Kepert, W. Lu, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 365–384.
- W. J. Evans, J. W. Grate, K. R. Levan, I. Bloom, T. T. Peterson, R. J. Doedens, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3614–3619.
- A. H. Kamenskaya, N. B. Mikheev, N. P. Kholmogorova, B. I. Spicin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Bull. Acad. Sci. USSR* **1982**, *266*, 393–395; A. N. Kamenskaya, N. B. Mikheev, N. P. Kholmogorova, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, *28*, 2499–2503; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1983**, *28*, 1420–1423.
- J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press, London, **1965**. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**.
- W. J. Evans, M. A. Hozbor, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 299–306.