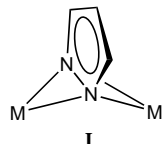


Neuartige μ -(η^2 : η^2)-Pyrazolatkoordination in $[\{\text{Yb}(\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})\{\mu\text{-(}\eta^2$: η^2)- $t\text{Bu}_2\text{pz}\}(\text{thf})_2\}]^{**}$

Glen B. Deacon,* Ewan E. Delbridge,
Brian W. Skelton und Allan H. White

In Komplexverbindungen koordinieren Pyrazolat(pz)-Ionen^[1–5] als verbrückende Liganden (*exo*-zweizählig, gewöhnlich in Komplexen von d-Block-Elementen), als chelatisierende Liganden (*endo*-zweizählig oder η^2 , sowohl in Komplexen von f-Block-Elementen^[6–8] als auch wie kürzlich beschrieben von d-Block-Elementen^[9]) und seltener als einzählige Liganden.^[1–5, 9c] Die η^5 -Bindung hingegen wurde zwar postuliert, aber niemals nachgewiesen;^[1, 2, 5] die Möglichkeit einer μ -(η^2 : η^2)-Pyrazolatbindung **1** mit formalem Elektronenmangel wurde nie in Betracht gezogen. Wir berichten hier über Synthese und Kristallstruktur des Ytterbium(II)-Pyrazolats



$[\{\text{Yb}(\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})\{\mu\text{-(}\eta^2$: η^2)- $t\text{Bu}_2\text{pz}\}(\text{thf})_2\}]$ ($t\text{Bu}_2\text{pz}$ = 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolat; thf = Tetrahydrofuran) **1**, in dem diese unerwartete Koordination vorliegt. Bislang wurde nur ein Pyrazolatkomplex eines Lanthanoids(II) beschrieben, $[\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{pz})_2(\text{dme})_2]$ **2**^[8] (Ph_2pz = 3,5-Diphenylpyrazolat, dme = 1,2-Dimethoxyethan), der ausschließlich η^2 -Pyrazolatliganden enthält.

3,5-Di-*tert*-butylpyrazolatoytterbium(II) wurde in einer Redoxreaktion durch Transmetallierung und Ligandenaustausch in Tetrahydrofuran hergestellt [Gl. (a)]; die anschließende Kristallisation aus Petrolether (Siedebereich 40–70 °C) lieferte **1**.



Eine ähnliche Synthese lieferte **2**,^[8] das aus dme kristallisiert wurde, da die Lösungseigenschaften des zunächst erhaltenen Produkts eine Kristallisation aus Petrolether, dem entscheidenden Faktor bei der Herstellung von **1**, ausschließen (siehe unten). Wie mit einer Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde,^[10] liegt **1** als zentrosymmetrisches Dimer vor, in dem die Metallzentren von zwei chelatisierenden Pyrazolatgruppen verbrückt werden (Abb. 1). Jedes Ytterbiumatom ist siebenfach koordiniert und trägt einen Tetrahydrofuran-, einen terminalen η^2 - $t\text{Bu}_2\text{pz}$ - und zwei verbrückende η^2 : η^2 - $t\text{Bu}_2\text{pz}$ -Liganden (siehe **II**). η^2 -Pyrazolatgruppen wurden bislang ausschließlich als terminale Liganden vorgefunden,^[2–9] wohingegen sie in den bekannten

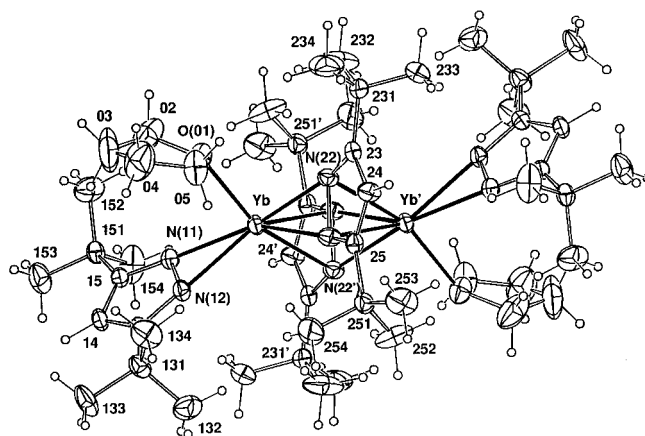
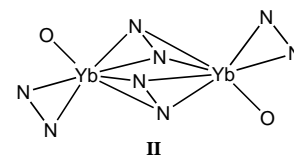


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $[\{\text{Yb}(t\text{Bu}_2\text{pz})_2(\text{thf})_2\}]_2$ **1**. Die thermischen Schwingungsellipsoide der Nichtwasserstoffatome sind für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; für die Wasserstoffatome wurde ein willkürlicher Radius von 0.1 Å festgelegt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Yb–N(11) 2.404(6), Yb–N(12) 2.378(5), Yb–N(21) 2.494(8), Yb–N(22) 2.529(7), Yb–O(01) 2.437(9), Yb–N(21') 2.563(8), Yb–N(22') 2.641(9), N(11)–N(12) 1.39(1), N(21)–N(22) 1.421(9); N(11)–Yb–N(12) 33.8(3), N(11)–Yb–N(21) 147.0(2), N(11)–Yb–N(22) 163.4(3), N(11)–Yb–O(01) 85.7(3), N(11)–Yb–N(21') 113.6(3), N(11)–Yb–N(22') 105.2(3), N(12)–Yb–N(21) 113.2(2), N(12)–Yb–N(22) 138.2(3), N(12)–Yb–O(01) 87.9(3), N(12)–Yb–N(21') 133.2(3), N(12)–Yb–N(22') 108.9(2), N(21)–Yb–N(22) 32.9(2), N(21)–Yb–O(01) 97.7(3), N(21)–Yb–N(21') 88.7(3), N(21)–Yb–N(22') 80.7(3), N(22)–Yb–O(01) 78.8(3), N(22)–Yb–N(21') 81.6(2), N(22)–Yb–N(22') 91.3(2), O(01)–Yb–N(21') 131.3(2), O(01)–Yb–N(22') 162.5(2), N(21')–Yb–N(22') 31.6(2).

Komplexen, in denen sie als verbrückende Liganden fungieren, nur über ein einziges Stickstoffatom an jedes Metallzentrum gebunden sind.^[1–5] Die Struktur von **1** steht in auffälligem



Unterschied zur monomeren Struktur von **2**, in der Ytterbium achtfach koordiniert ist und ausschließlich η^2 -Pyrazolatliganden trägt. Die Yb...Yb'-Achse von **1** schneidet die N,N',N',N'-Ebene unter einem Winkel von 78.3(1)°, wohingegen die N–N-Bindungen in den bekannten verbrückenden Pyrazolatliganden nahezu parallel zur M...M-Achse sind. Es überrascht nicht, daß die Abstände von den Yb-Zentren zu den terminalen N-Atomen (N_{ter}) um ca. 0.1–0.25 Å kleiner sind als die zu den verbrückenden N-Atomen (N_{br}) (Abb. 1), während der Yb– N_{ter} -Abstand in **1** um 0.03 Å kleiner ist als in **2**, was nur etwas geringer ist als der aufgrund des Unterschieds in der Koordinationszahl zu erwartende Wert von 0.06 Å.^[11] Die Verbrückung ist leicht asymmetrisch, daher liegen die Stickstoffatome jedes μ -(η^2 : η^2)- $t\text{Bu}_2\text{pz}$ -Liganden um 0.07–0.11 Å näher an einem der beiden Ytterbiumzentren. Die Asymmetrie der Verbrückung spiegelt sich zudem durch die Neigung des verbrückenden Pyrazolats in Richtung des schwächer gebundenen Ytterbiumzentrens wider. Der Schnittwinkel zwischen der Yb–Yb'-Achse und der C(24)–ZN(2)-Achse (ZN(2) = Zentrum der N(21)–N(22)-Achse) beträgt daher nicht 90° wie bei einer vollkommen symmetrischen Verbrückung, sondern 116.7°. Diese Neigung deutet wohl eher auf schwache agostische $\pi\text{-C}\cdots\text{Yb}$ -Wechselwirkungen zwischen den Atomen Yb' und C(23) sowie C(25) hin

[*] Prof. Dr. G. B. Deacon, E. E. Delbridge
Chemistry Department
Monash University
Clayton, Victoria 3168 (Australien)
Fax: (+61) 3-9905-4597
E-mail: Glen.Deacon@sci.monash.edu.au

Dr. B. W. Skelton, Prof. Dr. A. H. White
Department of Chemistry
University of Western Australia
Nedlands, Western Australia 6907 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council und durch einen Australian Postgraduate Award an E.E.D. gefördert.

als auf eine $\pi(\eta^5\text{-pz})\text{-Yb}'$ -Bindung. Subtrahiert man den Ionenradius des siebenfach koordinierten Yb^{2+} -Ions (1.08 \AA)^[11] vom $\text{Yb}' \cdots \text{C}(2n)$ -Abstand^[12] ($n = 3, 4, 5$), so erhält man Werte von 2.24, 2.46 bzw. 2.14 \AA . Obwohl die beiden kleineren Abstände beträchtlich länger sind als die von Ln-C-Bindungen (Ln = Lanthanoid) in Aren-Ln^{II}-Komplexen,^[13] liegen sie dennoch nahe der oberen Grenze von 2.16 \AA für auf ähnliche Weise berechnete Werte von Komplexen mit inter- oder intramolekularer π -Aren-Ln-Koordination.^[13]

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** in C_7D_8 bei Raumtemperatur wies zwei $t\text{Bu}$ - und zwei H4-Signale auf. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum waren je zwei Signale für jedes C-Atom der beiden $t\text{Bu}_2\text{pz}$ -Gruppen vorhanden, was mit dem gleichzeitigen Vorliegen eines η^2 - und eines $\mu(\eta^2:\eta^2)\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz}$ -Liganden übereinstimmt. Allerdings hatten die $t\text{Bu}$ - und die H4- ^1H -NMR-Signale jeweils unterschiedliche Intensitäten (vgl. $[\{\text{Yb}(\text{OR})(\mu\text{-OR})\}_2]$, $\text{R} = 2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2$)^[14] und beim Abkühlen und Erwärmen traten reversibel sehr komplexe Veränderungen im Spektrum auf. In Übereinstimmung damit erfolgt beim Lösen in C_7D_8 eine Strukturänderung, die möglicherweise die partielle Dissoziation von thf einschließt. Dennoch wiesen die Spektren bei 213 und 193 K, den niedrigsten Temperaturen bei diesen Messungen, zwei H4-Signale mit gleicher Intensität auf, was mit dem Vorliegen eines symmetrischen Dimers übereinstimmt. Die chemische Verschiebung im ^{171}Yb -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur liegt im für dimere Yb^{II} -Komplexe ermittelten Bereich^[15] und ist nahe dem Wert von $\delta = 536$ ^[15] für $[\text{Yb}(\text{NR}'_2)(\mu\text{-OR})]_2$ ($\text{R}' = \text{SiMe}_3$).

Die Kristallisation aus Petrolether scheint ein entscheidender Faktor für die Isolierung von **1** zu sein und führt wahrscheinlich zur Abspaltung von thf aus einer monomeren $[\text{Yb}(t\text{Bu}_2\text{pz})_2(\text{thf})_n]$ -Spezies. (Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** in $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ enthält jeweils nur einzelne $t\text{Bu}$ - und H4-Signale.) Mit einer $\mu(\eta^2:\eta^2)$ -Bindung erreicht Yb^{II} eine höhere Koordinationssättigung, als es in den alternativen Anordnungen eines fünffach koordinierten Monomers, $[\text{Yb}(\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})_2(\text{thf})]$, oder eines fünffach koordinierten $\mu(\eta^1:\eta^1)$ -verbrückten Dimers möglich wäre. Darüber hinaus würde die letztgenannte Struktur zu einer starken sterischen Abstoßung zwischen den 3- $t\text{Bu}$ - und 5- $t\text{Bu}$ -Substituenten der verbrückenden und der terminalen Liganden führen, wohingegen die $\mu(\eta^2:\eta^2)$ -Anordnung der $t\text{Bu}_2\text{pz}$ -Liganden ungünstige sterische Wechselwirkungen vermindert. Da mit $t\text{Bu}$ - oder Ph-Gruppen 3,5-disubstituierte Pyrazolate nicht sperrig genug sind, um Ln^{III} -Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen (≤ 6) zu stabilisieren,^[7] ist Ytterbium in **2** achtfach koordiniert.^[8]

Experimentelles

Die hier beschriebene Verbindung ist ausgesprochen luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Folglich wurden alle Arbeiten in einer Inertgasatmosphäre (gereinigtes Ar oder N_2) durchgeführt. 3.46 g (20.0 mmol) Ytterbumpulver, 1.96 g (5.56 mmol) HgPh_2 und 2.0 g (11.1 mmol) $t\text{Bu}_2\text{pzH}$ wurden in 30 mL thf 30 h auf 60°C erhitzt. Die rote Lösung wurde filtriert, um überschüssiges Ytterbium und ausgefallenes Quecksilber abzutrennen. Das thf wurde im Vakuum entfernt und der so erhaltene rote Feststoff aus Petrolether bei -20°C kristallisiert. Man erhält 2.58 g (77%) **1** in Form großer roter Kristalle. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3122$ (w), 1601 (w), 1562 (w), 1500 (s), 1432 (s), 1404 (m/s), 1358 (s), 1315 (m), 1296 (m), 1248 (s), 1231 (s),

1206 (s), 1104 (sw), 1037 (s), 1006 (s), 991 (s), 917 (m), 882 (m), 802 (s), 782 (s), 732 (m), 724 (s), 664 (w), 626 (m) cm^{-1} ; ^1H -NMR (300 MHz, C_7D_8 , 0.02 M, 297 K): $\delta = 6.25$ und 6.13 (s, 4 H, pz-H4), 3.40 (br., 8 H, thf- α -H), 1.44 und 1.33 (s, 80 H, $t\text{Bu}$, thf- β -H); ^1H -NMR (300 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 0.05 M, 297 K): $\delta = 5.89$ (s, 4 H, pz-H4), 1.29 (s, 72 H, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, C_6D_6 , 0.02 M, 297 K): $\delta = 30.6$, 31.4 (CH_3), 32.1, 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 96.9, 100.2 (C3,C5), 162.5, 164.0 (C4); ^{171}Yb -NMR (52.5 MHz, 0.05 M in Toluol): $\delta = 557$ ($\Delta\nu_{1/2} = 44 \text{ Hz}$) (bezogen auf $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{thf})_2]$); Vis/nahes IR ($4.14 \times 10^{-3} \text{ M}$ in thf): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 386$ (383), 429 (Schulter) nm; Elementaranalyse für $\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{N}_8\text{O}_2\text{Yb}_2$: ber.: C 51.73, H 7.68, N 9.28, Yb 28.66; gef.: C 51.30, H 7.54, N 9.21, Yb 28.28.

Eingegangen am 12. März 1998 [Z11577]

Stichwörter: Lanthanoide • N-Liganden • Ytterbium

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 497–509.
- [2] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, 34, 115–210.
- [3] A. P. Sadimenko, S. S. Bassoon, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 247–297.
- [4] G. La Monica, G. A. Ardizzone, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 46, 151–238.
- [5] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 286–287.
- [6] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1553–1556; C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *ibid.* **1982**, 21, 2653–2660.
- [7] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Schumann, R. Weimann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 953–958, zit. Lit.
- [8] G. B. Deacon, E. E. Delbridge, B. W. Skelton, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 543–545.
- [9] a) D. Röttger, G. Erker, M. Grehl, R. Frölich, *Organometallics* **1994**, 13, 3897–3902; b) I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2287–2288; c) I. A. Guzei, G. P. A. Yap, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1738–1739.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: Luftempfindliche rote Kristalle, $\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{N}_8\text{O}_2\text{Yb}_2$, $M_r = 1207.44$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.588(3)$, $b = 12.169(6)$, $c = 10.034(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.43(5)^\circ$, $\beta = 100.76(3)^\circ$, $\gamma = 104.68(3)^\circ$, $V = 1457(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.376 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 616$, $\mu_{\text{Mo}} = 32.3 \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{min,max}}^* = 1.45, 2.10$. Ein Einkristall ($0.12 \times 0.22 \times 0.25 \text{ mm}$) wurde mit einem schwerflüssigen Öl überschichtet und unter gereinigtem Argon in einer Glaskapillare eingeschmolzen. Von 5121 gemessenen Reflexen ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $2\theta/\theta$ -Scan; monochromatische $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $T \approx 295 \text{ K}$; insgesamt 10233 Reflexe zusammengefaßt ($R_{\text{int}} = 0.038$)) wurden 3436 berücksichtigt ($I > 3\sigma(I)$). Die Absorptionskorrektur wurde nach der Gauß-Methode durchgeführt und die Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (anisotrope thermische Parameter für Nichtwasserstoffatome, für H-Atome eingeschränkte Werte für x, y, z , U_{iso}). R (R_w) = 0.048 (0.049) für $|F|$ (statistische Gewichte). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101244“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [12] $\text{C}(23) \cdots \text{Yb}'$ 3.32(1), $\text{C}(24) \cdots \text{Yb}'$ 3.64(1), $\text{C}(25) \cdots \text{Yb}'$ 3.22(1), vgl. $\text{C}(23)' \cdots \text{Yb}$ 3.83(1), $\text{C}(24)' \cdots \text{Yb}$ 4.43(1), $\text{C}(25)' \cdots \text{Yb}$ 3.77(1) \AA .
- [13] G. B. Deacon, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 511, 1–17; G. N. Cloke, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 17–24.
- [14] J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1413–1414.
- [15] J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1435–1440.