

Heteroleptische Samarium(II)-Komplexe durch Basen-induzierte Reduktion

Gerd Meyer*

C-H-Aktivierung · Großvolumige Liganden ·
Lanthanoide · Reduktionen · Samarium

In memoriam Herbert Schumann

Zweiwertiges Samarium wurde erstmals vor etwa einem Jahrhundert am Beispiel seines Chlorids, SmCl_2 , nachgewiesen.^[1] Im Laufe mehrerer Jahrzehnte wurde klar, dass die Kristallchemie von Samarium(II) jener von Strontium entspricht, oder mit anderen Worten: Es gibt zweiwertige Lanthanoid-Ionen M^{2+} mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^05d^04f^n$, die sich wie Pseudo-Erdalkalimetall-Ionen verhalten.^[2] Diese Lanthanoide sind die Elemente Europium, Ytterbium, Samarium, Thulium, Dysprosium und Neodym, angeführt in der Folge steigender (negativer) Standardelektrodenpotentiale E° für die Halbzellen $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$. Diese Potentiale beginnen mit -0.35 V ($\text{M}=\text{Eu}$) und erreichen die Reduktionspotentiale von Alkalimetallen mit z. B. $E^\circ = -2.6\text{ V}$ für $\text{M}=\text{Nd}$.^[3] In Abbildung 1 sind Standardelektrodenpotentiale für zweiwertige Lanthanoide mit jenen einer Reihe von Nichtedelmetallen verglichen.

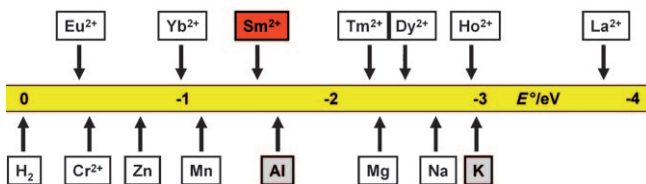


Abbildung 1. Standardelektrodenpotentiale $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+})$ (oben) im Vergleich mit den E° -Werten einiger gewöhnlich verwendeter Reduktionsmittel (unten).

In Feststoffen bilden diese sechs Elemente z. B. Diiodide MI_2 , die in Strukturen kristallisieren, die auch für andere Salze dieses Formeltyps häufig auftreten. Es gibt allerdings eine Reihe weiterer Diiodide mit $\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ und Gd ,^[4] in denen die Lanthanoide unter Standardbedingungen die Elektronenkonfigurationen $[\text{Xe}]6s^05d^14f^{n-1}$ aufweisen. Daraus ergeben sich spezielle Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit oder die Bildung von Clustern, da die „großen“ 5d-Orbitale zur Delokalisation oder zur Bildung von (kova-

lenten) Bindungen neigen. Die Delokalisation von 5d-Elektronen ist natürlich nur in ausgedehnten Festkörpern möglich. In molekularen metallorganischen Verbindungen müssen die Elektronen lokalisierte Zustände besetzen, und die bevorzugte Konfiguration ist $[\text{Xe}]6s^05d^04f^n$. Die Synthese metallorganischer Verbindungen mit $\text{M}=\text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Dy}$ und Nd hat in jüngster Zeit große Fortschritte gemacht.^[5] Liganden für diese Koordinationsverbindungen sind meist sterisch anspruchsvolle (substituierte) Cyclopentadienid-Anionen.^[6]

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass auch Lanthan und Cer in der Oxidationsstufe +II in komplexen Anionen auftreten können, allerdings mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^05d^14f^0$ (für $\text{M}=\text{La}$), mit einem lokalisierten (!) 5d-Elektron in z. B. $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{LaCp}''_3]$ ($\text{Cp}''=1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$, $[2.2.2]\text{crypt}=4,7,13,16,21,24\text{-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan}$).^[7]

Synthesen mithilfe von Samarium(II) mit $E^\circ(\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}) = -1.55\text{ V}$, meist mit Kagens Reagens, dem solvatisierten SmI_2 , haben eine große Bedeutung für die organische Synthese erlangt.^[8] Dieses Reduktionspotential ist offensichtlich groß genug, um Distickstoff-Moleküle zu Diazenid zu reduzieren und in Komplexe wie $[\text{Sm}_2\text{Cp}_4\text{N}_2]$ ($\text{Cp}=\text{Cyclopentadienyl}$) einzubauen.^[9] Es ist ebenfalls groß genug, um gewisse Liganden zu reduzieren oder C-H-Aktivierung zu ermöglichen. Von großer Bedeutung für die weitere Entwicklung der Organometall/Komplex-Chemie niedervalenter Lanthanoide ist daher die Entwicklung neuartiger Synthesewege, die diese unerwünschten Reaktionen vermeiden. Dies ist gleichbedeutend mit der Entwicklung neuer, reduktionsstabiler Liganden. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung war die Beobachtung, dass C_5Me_5^- (Cp^{*-}) im sterisch überbeanspruchten $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_3]$ eine spontane Reduktion von Sm^{3+} zu Sm^{2+} induzieren kann (spontaneously induced reduction, SIR), wobei ein $(\text{Cp}^*)\cdot$ -Radikal „zurückbleibt“, das dimerisiert.^[10]

Da das SIR-Konzept auf großvolumige Liganden angewiesen ist, müssen auch andere sterisch anspruchsvolle Liganden entwickelt und geprüft werden, um die Reduktion von drei- zu zweiwertigen Lanthanoiden zu unterstützen. Ein großer Nicht-Cp-Ligand ist das Tetramethylaluminat-Anion, $[\text{AlMe}_4]^-$. Chemie mit diesem komplexen Anion wurde zunächst mit dem Ziel entwickelt, neue Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen zu finden.^[11] Unerwarteterweise konnte nun gezeigt werden, dass das Tetramethylaluminat-Anion, $[\text{AlMe}_4]^-$, in Kombination mit einem großen Multi-N-

[*] Prof. Dr. G. Meyer
Department für Chemie, Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5083
E-Mail: gerd.meyer@uni-koeln.de
Homepage: <http://www.gerdmeyer.de>

Donor-Molekül, der Lewis-Base 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (TCyTAC), als starkes Reduktionsmittel fungiert.^[12] $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$ wird in Toluol als Lösungsmittel in $[(\text{TCyTAC})_2\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_2]$ überführt (**1**; Abbildung 2). Überraschenderweise entsteht in Benzol das Dimer $[(\text{TCyTAC})_2\text{Sm}_2(\text{AlMe}_4)_4]$ (**2**). In beiden Fällen wird Ethan freigesetzt, was mit der Bildung eines Methyl-Radikals aus einem Methylid-Anion aus dem komplexen $[\text{AlMe}_4]^-$ -Anion erklärt werden kann. Das Reduktionsmittel ist also in Wirklichkeit CH_3^- , stark genug, um zumindest Sm^{3+} zu Sm^{2+} zu reduzieren. Die ebenfalls gebildete Lewis-Säure AlMe_3 reagiert mit der Lewis-Base TCyTAC, wie die Bildung von einkristallinem $(\text{TCyTAC})\text{AlMe}_3$ (**3**) und die daran durchgeführte Strukturbestimmung belegen. C-H-Aktivierung spielt als Konkurrenzreaktion ebenfalls eine Rolle, wie die Bildung von Methan und das Nebenprodukt $[\text{TCyTAC})_2\text{Sm}\{\text{CH}(\text{AlMe}_3)_3\}]$ (**4**), dessen Kristallstruktur ebenfalls bestimmt wurde (Abbildung 3), zeigen.

In dem heteroleptischen, molekularen Komplex $[(\text{TCyTAC})_2\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_2]$ (**1**) ist Sm^{2+} durch große Liganden gut abgeschirmt. Sm^{2+} hat die Koordinationszahl acht, mit sechs Sm-N-Abständen von (im Durchschnitt) 283.2 pm und

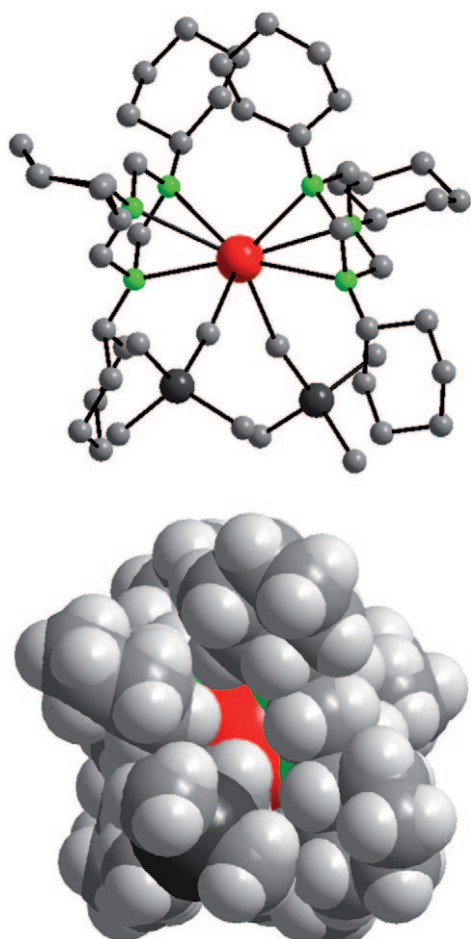


Abbildung 2. Der molekulare Komplex **1** in der Kristallstruktur von gleicher Zusammensetzung. Oben: Kugel-Stab-Modell ohne Wasserstoff-Atome; unten: Kalottenmodell (Sm rot, Al dunkelgrau, N grün, C hellgrau).

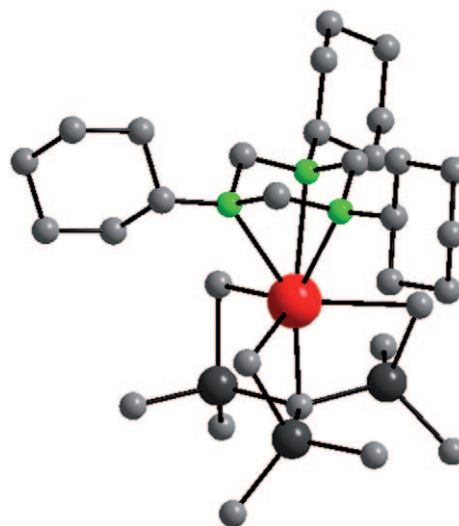


Abbildung 3. Der molekulare Komplex **4** in der Kristallstruktur von gleicher Zusammensetzung. Farbcode siehe Abbildung 2.

zwei Sm-C-Bindungen von 294.8 pm Länge. Sowohl Koordinationszahl als auch Abstände sind plausibel, besonders im Kontext mit jenen in **4**. In dieser Sm^{3+} -Verbindung misst man Sm-N-Abstände von 271.8 pm und Sm-C-Abstände zu den Methylgruppen von (wieder im Durchschnitt) 263.6 pm; daneben findet sich ein kleiner Sm-C-Abstand zur CH-Gruppe von 234.0 pm. Für die Verkürzung der Bindungslängen von **1** nach **4** sind natürlich die Ionenradien von Sm^{2+} bzw. Sm^{3+} verantwortlich.

Die in diesem Highlight vorgestellte, neuartige Syntheseroute, die (Lewis-)Basen-induzierte Reduktion (BIR) von dreiwertigen Lanthanoiden, wurde jetzt erstmals von Mittel et al.^[12] beschrieben. Zwar wurde sie bisher nur für das Redoxpaar $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ getestet, verspricht aber eine größere Zahl von präparativen Variationsmöglichkeiten, als sie für die Synthesewege zu metallorganischen Komplexen zweiwertiger Lanthanoide bislang bekannt waren: Erstens gibt es bereits viele weitere schwach koordinierende, großvolumige Liganden, und es können neue entwickelt werden. Zweitens können die Größe und Donorstärke von Lewis-Basen nahezu beliebig variiert werden. Drittens kann die Bildung von „at-Komplexen“, also die Bildung von Salzen, die Stabilität dieser Verbindungen durch vermehrte Gitterenergie weiter erhöhen. Viertens kann eine große Zahl von unterschiedlichen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Fünftens kann das BIR-Konzept leicht auf andere Lanthanoide übertragen werden, vorausgesetzt, dass die Liganden, Anionen wie Lewis-Basen, gegen Reduktion hinreichend inert sind und dass sich die C-H-Aktivierung nicht als Haupt- oder alleinige Reaktion durchsetzt. Der einzige Nachteil der neuartigen Basen-induzierten Reduktion scheint in der ausschließlichen (?) Bildung heteroleptischer Komplexe zu bestehen. Eine Lösung dieses Problems mag aber nur eine Frage der Zeit und weiterer intensiver Forschung sein.

Eingegangen am 30. Januar 2010

Online veröffentlicht am 5. März 2010

- [1] a) C. Matignon, E. C. Cazes, *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 8, 417; b) G. Jantsch, N. Skalla, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 185, 49; c) W. Klemm, H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 231, 138.
- [2] a) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93–107; b) G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2537–2552.
- [3] a) D. A. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1525; D. A. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1529; D. A. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2578; *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Cambridge University Press, **1982**; *Inorganic Chemistry In Focus, Vol. 3* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 1–13; b) L. R. Morss in *Standard Electrode Potentials in Solution* (Hrsg.: A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan), Marcel Dekker, New York, **1985**, S. 587; *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827; c) siehe auch Lit. [2a].
- [4] a) J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard, C. B. Lindahl, *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, 32, 79; b) L. F. Druding, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2462; c) C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 19; d) G. Meyer in *Inorganic Chemistry In Focus, Vol. 3* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 45–60.
- [5] a) W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 263–283; b) W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3245–3449; c) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 123–124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 133–135; d) W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1749–1750; e) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3268–3270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3176–3178; f) F. Jaroschik, F. Nief, L. Richard, X.-F. Le Goff, *Organometallics* **2007**, 26, 1123–1125; g) F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief, X.-F. Le Goff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1137–1141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1117–1121.
- [6] G. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5040–5042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4962–4964.
- [7] P. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1488–1491.
- [8] H. B. Kagan, *Tetrahedron* **2003**, 59, 10351–10372; H. B. Kagan, *J. Alloys Compds.* **2006**, 408–412, 421–426.
- [9] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877.
- [10] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9273–9282.
- [11] a) L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9555–9564; b) H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5437–5440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5303–5306.
- [12] D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2010**, DOI: 10.1002/ange.200906952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, DOI: 10.1002/anie.200906952.