

# Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide CIX.<sup>1,2</sup>

## Organolanthanoidfluoride: Synthese und Strukturaufklärung von trimerem Bis(*tert.*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)-fluorid

Herbert Schumann\*, Markus R. Keitsch, Jörn Winterfeld, Jörg Demtschuk

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

Eingegangen 2 Mai 1996

### Abstract

The organolanthanide fluoride  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-F})]_3$  (**1**) was generated by oxidation of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$  with  $\text{Me}_3\text{SnF}$ . The X-ray structural analysis of **1** showed the trimeric compound to be monoclinic space group  $C2/c$ ,  $Z = 4$ , with  $a = 1844.6(6)$ ,  $b = 1537.5(3)$ ,  $c = 1871.2(9)$  pm,  $\beta = 104.55(4)^\circ$  and  $D_{\text{calc}} = 1.597 \text{ g cm}^{-3}$ . The structure was solved from 3942 observed reflections with  $F_o > 4\sigma(F_o)$  and refined to a final  $R = 0.0735$ .

**Keywords:** Organolanthanoidfluorides; Samarium; X-ray diffraction

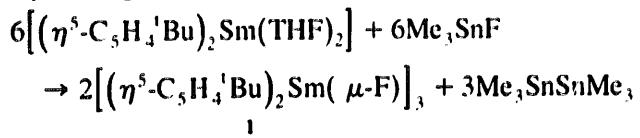
### 1. Einleitung und Diskussion

Aufgrund der starken Lanthanoid–Fluor-Bindung [2] sind Organolanthanoidfluoride im Gegensatz zu den Organolanthanoidchloriden, -bromiden und -iodiden durch Salzeliminierungsreaktionen des Lanthanoidtrihalogenides mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallorganylen nur sehr schwer zugänglich und daher auch wenig untersucht. So ist es unseres Wissens nach bisher nur einmal gelungen, durch Umsetzung von  $\text{ScF}_3$  mit  $\text{Na(C}_5\text{H}_5)$  bzw.  $\text{Mg(C}_5\text{H}_5)_2$  das Organolanthanoidfluorid  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\mu\text{-F})]_3$  in mäßigen Ausbeuten herzustellen und durch eine Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren [3].

Die Versuche, Organolanthanoidfluoride auf alternativen Reaktionswegen durch Oxidation zweiwertiger Bis(cyclopentadienyl)ytterbium-Derivate mit  $\text{AgF}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$  und Perfluoro-2,4-dimethyl-3-ethylpent-2-en herzustellen, führten zunächst zu gemischtvalenten Organolanthanoidfluorid-Komplexen, die Yb in der Oxidationsstufe +2 und +3 enthalten [4–6]. Auch das aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb(DME)}$  und  $\text{AgF}$  oder  $\text{HgF}_2$  erhaltenen Reaktionsprodukt zeigte zwar einigermaßen befriedi-

gende Elementaranalysen für  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{YbF}$ , röntgenfähige Kristalle konnten jedoch nicht erhalten werden [7]. Verwendet man dagegen Perfluoro-2,4-dimethylpent-2-en in Ethern als Lösemittel für solche Redoxreaktionen, so erhält man Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidfluorid-Komplexe, in denen das Metall ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, wie die Beispiele  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnF}(\text{Et}_2\text{O})]$  ( $\text{Lu} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{YbF}(\text{THF})]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{YbF}(\text{THF})]$  belegen [6].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung neuer metallorganischer Lanthanoid–Fluor-Verbindungen haben wir mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$  ein schon zur Synthese von Cyclopentadienyltititanfluoriden vorzüglich geeignetes Fluorierungsmittel [8] eingesetzt und durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$  in Toluol bei Raumtemperatur  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-F})]_3$  erhalten:



Trimeres Bis(*tert.*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)-fluorid (**1**) wird mit 44% Ausbeute in Form gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle erhalten, die sich in einer unter Vakuum abgeschmolzenen

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> 108. Mitteilung siehe Lit. [1].

<sup>2</sup> Herm Professor Glen Deacon zum 60. Geburtstag gewidmet.

Kapillare oberhalb 190°C zersetzen. Neben Hexamethyldistannan werden, wie aus den NMR-Spektren zu ersehen ist, noch zahlreiche, bisher nicht aufgeklärte Nebenprodukte gebildet. Unter anderem wird auch Tris(*tert*-butylcyclopentadienyl)-samarium(III) [9] erhalten, das sich vollständig durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan von 1 trennen lässt.

Die Zusammensetzung von 1 wird durch NMRspektroskopische, massenspektrometrische und elementaranalytische Befunde bestätigt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren weisen die erwartete Anzahl an Signalen für die *tert*-Butylcyclopentadienyl-Liganden auf, die jedoch durch den Paramagnetismus des  $\text{Sm}^{3+}$ -Ions verschoben sind. Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR konnten bei Raumtemperatur erwartungsgemäß nicht beobachtet werden. Selbst beim diamagnetischen Komplex Bis(cyclopentadienyl)scandiumfluorid tritt erst bei -75°C ein scharfes Fluorsignal auf [3].

Einen Hinweis auf das Vorliegen von Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)-fluorid als Trimer liefert der Peak mit dem höchsten *m/z*-Wert bei 1118 im Massenspektrum, der dem Fragment  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3\text{Sm}_3\text{F}]^+$  entspricht. Als weitere charakteristische Metall-Ligand-Fragmente sind  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_4\text{Sm}_2\text{F}_2]^+$ ,  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3\text{Sm}_2\text{F}_2]^+$ ,  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}]^+$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})\text{Sm}]^+$  zu beobachten.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten von 1 aus konzentrierter *n*-Hexan-Lösung bei 5°C erhalten werden.

Die Kristalle von 1 sind monoklin und besitzen die Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a = 1844.6(6)$ ,  $b = 1537.5(3)$ ,  $c = 1871.2(9)$  pm,  $\beta = 104.55(4)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.597 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Meßparameter lauten: Enraf–Nonius CAD-4, Meßtemperatur 163(2) K, Mo K $\alpha$ -Strahlung mit  $\lambda = 71.069$  pm, Abtastmodus  $\omega = 2\theta$ , Meßbereich  $1.75 < \theta < 23.96^\circ$ . Korrektur des Datensatzes: Lorentz-Polarisation. Die Position des Samariumatoms wurde mit Hilfe von Patterson-Methoden (SHELXS 86 [10]) bestimmt und die Struktur mit Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL 93 [11]) gelöst. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffpositionen isotrop errechnet. Es traten 4260 gemessene, 3996 unabhängige und 3942 beobachtete Reflexe auf. Die Anzahl der verfeinerten Parameter beträgt 282.  $\text{GOF} = 1.063$ ,  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / |F_o| = 0.0735$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.2361$ , Gewichtung  $w = 1 / [\sigma^2(F_o) + 0.000150 F_o^2]$ . Bei Bedarf können weitere Informationen zur Kristallstruktureruntersuchung beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405118, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

In Abb. 1 ist die Festkörperstruktur des Moleküls als ZORTEP-Projektion [12] dargestellt. In dem trimeren

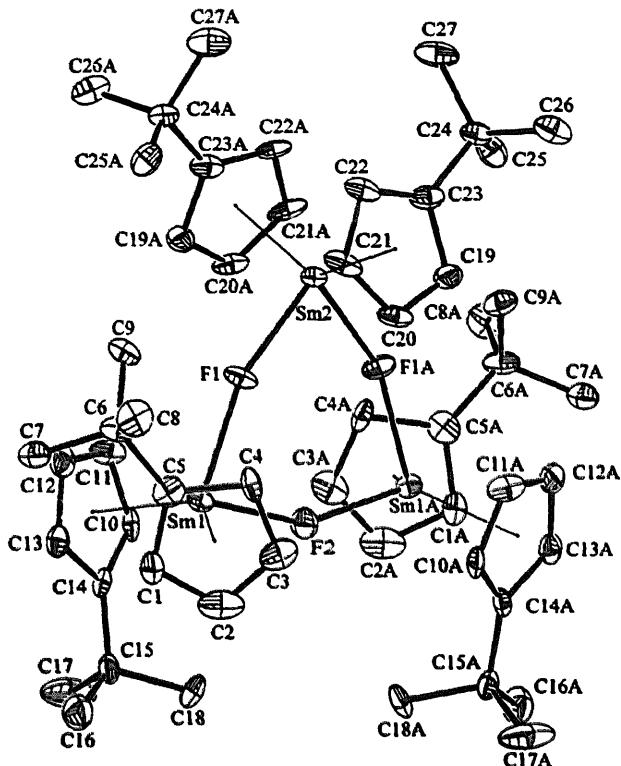


Abb. 1. ZORTEP-Projektion von 1 im Kristall. Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt, ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) (Cp bezeichnet den Mittelpunkt des Fünfringes, Cp1 = C1–C5, Cp2 = C10–C14, Cp3 = C19–C23; Standardabweichung in Klammern; die Symmetrieeoperation  $-x + 1$ ,  $y = -z + 0.5$  lieferte die Äquivalente Atome A): Sm1–Cp1 243(6), Sm1–C1 271.1(10), Sm1–C2 268.4(11), Sm1–C3 269.5(12), Sm1–C4 273.5(11), Sm1–C5 2.747(10), Sm1–Cp2 244, Sm1–C10 272.5(11), Sm1–C11 268.7(11), Sm1–C12 268.1(11), Sm1–C13 271.0(11), Sm1–C14 274.2(10), Sm2–Cp3 245(5), Sm2–C19 272.5(11), Sm2–C20 269.1(11), Sm2–C21 269.7(11), Sm2–C22 273.4(10), Sm2–C23 277.6(11), Sm1–F1 223.9(6), Sm1–F2 225.9(2), Sm2–F1 223.4(6); Cp1–Sm1–Cp2 128(15), Cp1–Sm1–F1 104.1(15), Cp1–Sm1–F2 114.6(16), Cp2–Sm1–F1 109.7(15), Cp2–Sm1–F2 106.7(14), F1–Sm1–F2 84.9(3), Cp3–Sm2–Cp3A 138.7(16), Cp3–Sm2–F1 102.8(12), Cp3–Sm–F1A 107.9(12), F1–Sm2–F1A 82.8(3), Sm1–F1–Sm2 157.2(3), Sm1–F2–Sm1A 152.7(5).

Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)samarium(III)fluorid bilden die drei Samarium- und die drei Fluoratome einen verzerrten, nahezu planaren Sechsring. Die maximale Abweichung aus der Ringebene beträgt 1.6(4) pm (Atom F1). Solche Lanthanoid-Halogen-Sechsringe treten auch in den Festkörperstrukturen von  $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sc}(\mu\text{-F})_3]$  [3] und  $[(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_3]$  [13] auf. Jedes Samariumatom ist durch zwei  $\eta^5$ -gebundene *tert*-Butylcyclopentadienylliganden und zwei Fluoridionen pseudo-tetraedrisch koordiniert. Die größten Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel zeigen die Winkel Cp–Sm–Cp und F–Sm–F. Die Cyclopentadienylringe sind innerhalb der Fehleregrenzen planar. Der mittlere Sm–C-Abstand wurde für Cp1 (Cp1A) mit 271.4(11) pm, für Cp2 (Cp2A) mit 270.9(11) pm und für Cp3 (Cp3A) mit 272.5(11) pm ermittelt. Diese Entfer-

nungen korrelieren ebenso wie der Winkel der Metallocen-Einheit Cp–Sm–Cp mit den entsprechenden Werten in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-Cl})]_2$  ( $\text{Sm}-\text{C}(\text{Cp}) = 269(1)$  pm und  $270(1)$  pm,  $\text{Cp}-\text{Sm}-\text{Cp} = 127.5^\circ$  und  $126.3^\circ$ ) [14] und in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{SmI}(\text{MeCN})_2]$  ( $\text{Sm}-\text{C}(\text{Cp}) = 273(6)$  pm,  $\text{Cp}-\text{Sm}-\text{Cp} = 124.4^\circ$ ) [15]. Der mittlere Sm–F-Abstand beträgt  $224.4(6)$  pm und ist unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Metallradien vergleichbar mit der entsprechenden Entfernung in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\mu\text{-F})]_3$  ( $\text{Sc}-\text{F} = 204.6(8)$  pm) [3].

## 2. Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden mittels Schlenktechnik unter reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Toluol und *n*-Hexan wurden über Natrium getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Die Elementaranalysen wurden an einem Perkin–Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400 durchgeführt, die Massenspektren an einem Varian MAT 311 A Spektrometer und die NMR-Spektren an einem Gerät des Typs Bruker ARX 200 aufgenommen.  $\text{Me}_3\text{SnF}$  [16] und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$  [17] wurden nach Literaturmethoden dargestellt.

### 2.1. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\mu\text{-F})]_3$ (1)

Zu einer Lösung von  $0.99\text{ g}$  ( $1.84\text{ mmol}$ )  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$  in  $70\text{ ml}$  Toluol werden  $0.35\text{ g}$  ( $1.84\text{ mmol}$ )  $\text{Me}_3\text{SnF}$  gegeben. Es wird  $24\text{ h}$  bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $90\text{ ml}$  *n*-Hexan extrahiert. Die klare Lösung wird abdekantiert, eingeengt und zur Kristallisation auf  $5^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das Produkt wird als kristalliner gelber Feststoff erhalten. Ausbeute  $0.33\text{ g}$  (44%). Schmp.:  $190^\circ\text{C}$  (Zers.). Analysen, Gef.: C, 51.89; H, 6.01.  $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{F}_3\text{Sm}_3$  ( $1235.29\text{ g mol}^{-1}$ ). Ber.: C, 52.28; H, 6.34%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $D_6$ -Benzol,  $200\text{ MHz}$ ):  $\delta = 13.48$  ( $s_{\text{br}}$ , 12H,  $\text{CH}$ ),  $10.78$  ( $s_{\text{br}}$ , 12H,  $\text{CH}$ ),  $2.41$  (s, 54H,  $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$  ( $D_6$ -Benzol,  $50.32\text{ MHz}$ ):  $\delta = 136.75$  ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $110.76$  ( $\text{CH}$ ),  $108.81$  ( $\text{CH}$ ),  $32.29$  ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $27.88$  ( $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ). MS ( $70\text{ eV}$ ,  $^{152}\text{Sm}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $1118(2)$  [ $\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3\text{Sm}]^+$ ,  $826$  (2)  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_4\text{Sm}_2\text{F}_2]^+$ ,  $705$  (8)  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_3\text{Sm}_2\text{F}_2]^+$ ,  $394$  (100)  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Sm}]^+$ ,  $273$  (52)  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu})\text{Sm}]^+$ .

## Dank

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

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Schumann, K. Zietzke, F. Erbstein und R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 265.
- [2] J. Portier, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 475.
- [3] F. Bottomley, D.E. Paez und P.S. White, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 35.
- [4] C.J. Burns, D.J. Berg und R.A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 272.
- [5] C.J. Burns und R.A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 136.
- [6] P.L. Watson, T.H. Tulip und I. Williams, *Organometallics*, 9 (1990) 1999.
- [7] D.L. Wilkinson, *Ph.D. Thesis*, Monash University, Clayton, Vic., 1987. G.B. Deacon, persönliche Mitteilung.
- [8] A. Herzog, F.Q. Liu, H.W. Roesky, A. Demsar, K. Keiller, M. Noltemeyer und F. Pauer, *Organometallics*, 13 (1994) 1251.
- [9] A.L. Wayda, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 73.
- [10] G.M. Sheldrick, *SHELXS 86. Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [11] G.M. Sheldrick, *SHELXL 93. Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- [12] L. Zsolnai und H. Pritzkow, *ZORINP. Ortep Program for PC*, Universität Heidelberg, Deutschland, 1994.
- [13] W.J. Evans, D.K. Drummond, J.W. Grate, H. Zhang und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3928.
- [14] V.K. Bel'skii, S.Y. Knyzhanskii, Y.K. Gun'ko, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Organomet. Chem. USSR*, 4 (1991) 560.
- [15] V.K. Bel'skii, Y.K. Gun'ko, E.B. Lobkovskii, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Organomet. Chem. USSR*, 4 (1991) 202.
- [16] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 51 (1918) 1447.
- [17] V.K. Bel'skii, Y.K. Gun'ko, B.M. Bulychev, A.I. Sizov und G.L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 35.