

Heterodimetall-Halblanthanoidocencluster: neuartige Tetramethylaluminato-Chloro- Koordinationen**

H. Martin Dietrich, Oliver Schuster, Karl W. Törnroos
und Reiner Anwander*

Schon allein die Schönheit der Symmetrie ist ein Stimulus für Untersuchungen auf dem Gebiet Ligand-basierter Cluster.^[1] Durch ihre Lage im Grenzbereich zwischen Molekül- und Festkörperchemie sind nanoskalige, anorganische Clusterverbindungen nicht nur modellhafte Intermediate in der Sol-Gel-Chemie,^[2] sondern tragen darüber hinaus auch zum besseren Verständnis des faszinierenden „Quantum-confinement“-Phänomens in Halbleitern bei.^[3–5] Solche Clusterverbindungen können auch als Modellverbindungen zur Erörterung bisher ungeklärter Fragestellungen innerhalb der Katalysatorforschung fungieren, indem sie Einblick in einzigartige Koordinationsmuster und Reaktivitäten geben.^[6,7] In der Chemie der Organometallcluster bezeugen bahnbrechende Strukturbeschreibungen wie die der fullerenartigen anorganischen Verbindung $\left[\left\{Cp^*Fe(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-P_5)\right\}_{12}[CuCl]_{10}\right.\left.[Cu_2Cl_3]_5[Cu(CH_3CN)_2]_5\right]$ ^[8] und der niedervalenten Aluminiumkomplexe $[Al_{50}Cp^*]_{12}$ ^[9a] oder $[SiAl_{14}Cp^*]_6$ ^[9b] die Einzigartigkeit des häufig eingesetzten Cyclopentadienyl-Hilfsliganden in der d-Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetallchemie ($Cp^* = C_5Me_5$).^[10] Wegen ihrer sterischen Abschirmung, Starrheit und sowohl thermischen als auch chemischen Stabilität sind der Cp-Ligand und seine substituierten Varianten auch prädestiniert für das Design und die Stabilisierung von Clustern unter Einbeziehung großer, oxophilic Seltenerdmetallionen, deren Bindungen einen hohen ionischen Anteil aufweisen.^[11] Während sich für Hydrolyse- oder Oxophilie-getriebene Clusterbildung mittlerweile zahllose strukturell eindeutig charakterisierte Beispiele finden lassen – es konnten Cluster mit bis zu 15 Ln-Kernen (in $[Eu_{15}(Cl)(\mu_3-Tyr)_{10}(\mu_3-OH)_{20}(\mu_2-H_2O)_5(OH)_{12}(H_2O)_8][ClO_4]_2 \cdot 56H_2O$) nachgewiesen werden^[12,13] –, wird die Zugänglich-

keit von Cp-abgeleiteten Organolanthanoidclustern durch das Verhältnis $Cp/Ln < 2$ gesteuert.^[11] Entsprechend ist für Halblanthanoidocenkomplexe eine reichhaltige Clusterchemie zu erwarten.^[14] Tabelle 1 fasst solche Halbsandwichclus-

Tabelle 1: Strukturell charakterisierte Halbsandwich-Organolanthanoid-Cluster.

Formel	Lit.
<i>Oxid/Chalkogenid/Hydroxid</i>	
$[Pr_4Cp_2(acacen)_4(\mu-OH)_2]^{[a]}$	[15]
$[Nd_4Cp_2(saltn)_4(\mu-OH)_2]^{[a]}$	[15]
$[Yb_4Cp^*{}_5(\mu_4-O)(\mu_3-Cl)(\mu-Cl)_6(Et_2O)_2]$	[16]
$[Nd_4Cp_4(\mu_4-O)(\mu-CH_3)_2(\mu-Cl)_6][Li(dme)_3]_2$	[17]
$[Yb_5Cp^*{}_5(\mu_3-O)(\mu_3-Cl)(\mu-Cl)_7]$	[18]
$[Yb_5Cp_5(\mu_5-O)(\mu_3-OCH_3)_4(\mu-OCH_3)_4]$ (Ln = Yb, Gd)	[19]
$[Sm_6Cp^*{}_6(OH)_6]$	[20]
$[Sm_6Cp^*{}_6Se_{11}]$	[21]
<i>(Pseudo)halogen</i>	
$[K\{(C_5Me_5Yb)_3Cl_8K(dme)_2]_2][K(dme)_3]$	[22]
$[Yb_5Cp^*{}_6(\mu_4-F)(\mu_3-F)_2(\mu-F)_6]$	[23]
$[Nd_6(2,4-C_7H_{11})_6Cl_{12}(thf)]^{[b]}$	[24]
$[Yb_6(C_5Me_5SiMe_2tBu)_6(\mu_3-I)_8][Li(thf)_4]_2^{[c]}$	[25]
$[Yb_6(C_5H_5Pr_4)_6(\mu_{1,1}-N_3)_2(\mu_{1,3}-N_3)_{10}(\mu_{1,1,3}-N_3)_2][Na(dme)_3]_2$	[26]
$[Yb_3Cp_3(\mu_3-Cl)_2(\mu-Cl)_3(thf)_3][Yb_6Cp_6(\mu_6-Cl)(\mu-Cl)]_{12}$	[27]
$[Sm_{12}Cp_{12}(\mu_3-Cl)]_{24}$	[27]
<i>(Boro)hydrid</i>	
$[Lu_4(C_5H_3tBu-1,3)_4H_4][AlH_4(OEt_2)]_2[AlH_4]_2$	[28]
$[Ln_6(C_5Me_4nPr)_6(BH_4)_{(12-x)}Cl_x(thf)_n]$ (Ln = Sm, Nd; x = 0, 5, 10)	[29]
$[Y_4(C_5Me_4SiMe_2PC_6H_{11})_4(\mu-H)_4]$	[30]
$[Ln_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-H)_8](thf)_n$ (Ln = Lu, Y) ^[d]	[31]
$[Sm_6Cp^*{}_6(\mu-H)]_{12}[(\mu-H)K(thf)_2]_3$	[32]
<i>Alkyl(aluminat)</i>	
$[La_3Cp^*{}_3(\mu-n^2\cdot n^6\cdot \eta^6-C_{16}H_{10})(\mu-Cl)_3(thf)]^{[e,f]}$	[33]
$[Y_3Cp^*{}_3(\mu-Me)_6]^{[f]}$	[34]
$[Cp^*Y_4(\mu_2-CH_3)_2\{CH_3Al(\mu_2-CH_3)_2\}_4(\mu_4-CH)_2]^{[f]}$	[34]
$[Nd_3Cp^*{}_3\{(\mu-Me)_3AlMe\}(\mu_4-Cl)(\mu_3-Cl)_2(\mu-Cl)_6]$ (4)	[g]
$[La_6Cp^*{}_6\{(\mu-Me)_3AlMe\}_4(\mu_3-Cl)_2(\mu_2-Cl)_6]$ (3)	[g]

[a] $H_2acacen = Bis(aceton)ethylendiamin$, $H_2saltn = Bis(salicylidene)trimethylendiamin$. [b] $2,4-C_7H_{11} = 2,4$ -Dimethylpentadienyl. [c] Yb^{II} -Zentrum. [d] Folgereaktionen ergaben die Imidocluster $[Lu_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-NCH_2C_6H_5)_4]$ und $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-NCH_3)_4(\mu-NCC_6H_5)_4]$ neben teilweise ausgetauschten Hydridoclustern $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-H)_7(C_7H_7)]$, $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-H)_4(Me_3SiCCHCHCSiMe_3)]$, $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-H)_2(\mu_3-O)(Me_3SiCCHCHCSiMe_3)]$, $[Lu_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-H)_2(O(CH_3)_2)]$ und komplett ausgetauschten $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu_3-O)_2(Me_3SiCCHCHCSiMe_3)]$, $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-CH_2O_2)(Me_3SiCCHCHCSiMe_3)]$, $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-CH_2O_2)(\mu-CO_3)(Me_3SiCCHCHCSiMe_3)]$ und $[Y_4(C_5Me_4SiMe_3)_4(\mu-CO_3)_2(Me_3SiCCHCHCSiMe_3)]$.^[35] [e] Deprotonierte Pyren. [f] Metall-Ring-Anordnung. [g] Vorliegende Arbeit.

ter zusammen, wobei die Verbindungen $[(Cp)_{12}Sm_{12}(\mu_3-Cl)]_{24}$ und $\{[(Me_4CpSiMe_3)Ln(\mu-H)]_4\}$ (Ln = Y, Lu) besonders hervorzuheben sind.^[15–36] Letztgenannte Hydridocluster sind seltene Beispiele für Organolanthanoidcluster, die hochreaktive Liganden aufweisen.^[35]

Kürzlich entwickelten wir eine einfache Syntheseroute für die Halbsandwichkomplexe $[Cp^*Ln(AlMe_4)_2]$ (1), die für das gesamte Größenspektrum der Seltenerdmetalle anwendbar ist.^[37] Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass

* H. M. Dietrich, Prof. K. W. Törnroos, Prof. R. Anwander
Department of Chemistry
University of Bergen
Allégaten 41, 5007 Bergen (Norwegen)
Fax: (+47) 5558-9490
E-Mail: reiner.anwander@kj.uib.no

Dr. O. Schuster
Anorganisch-chemisches Institut
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

** Diese Arbeit wurde von dem Norwegian Research Council (Projekt Nr. 171245/V30), dem Programm Nanoscience@UiB und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

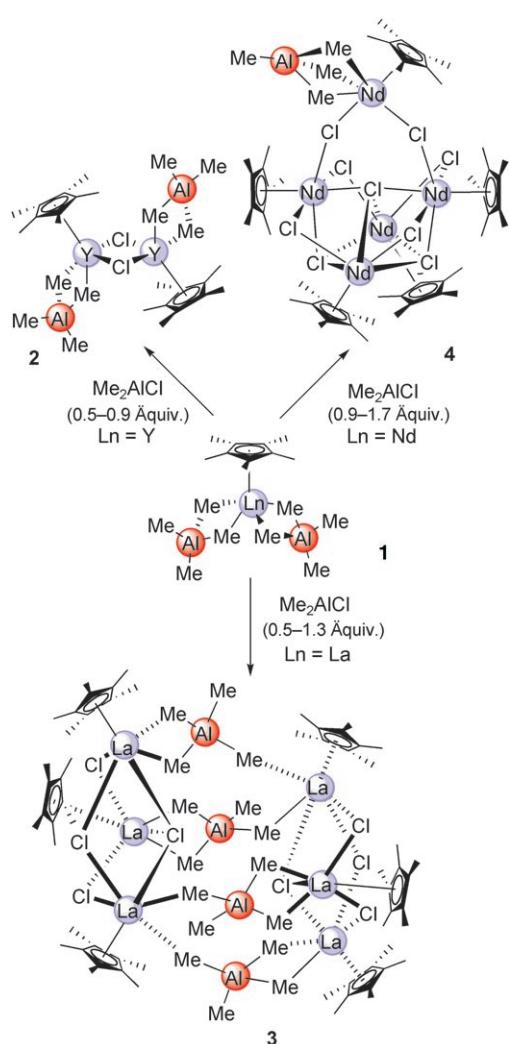
solche eindeutig definierten, thermisch stabilen und gut löslichen Bis(aluminat)komplexe Zugang zu einer bisher bei spiellosen Chemie heteroleptischer Organolanthanoidcluster geben. Anders als bei den Lanthanoid-basierten Reaktionsmischungen $[Cp^*_2Sm(thf)_x]/R_2AlCl$ und $[Cp^*_2LnCl]/R_3Al$ ($Ln = Y, Sm$; $R = Me, Et, iBu$), die homo- („ $Ln(\mu-Cl)_2AlR_2$ “) und heteroverbrückte Einheiten („ $Ln(\mu-R)(\mu-Cl)AlR_2$ “) bilden,^[38] vollzieht sich für das Halblanthanoidensystem **1**/ Me_2AlCl ein spezifischer $AlMe_4/Cl$ -Liganden austausch und führt zu einer unterschiedlichen Zahl von Ln -Kernen abhängig von der Größe des Ln^{III} -Metallzentrums. Zusätzlich ermöglicht die „offene“ Koordinationsphäre der Monocyclopentadienylkomplexe neue Koordinationsmuster des $AlMe_4$ -Liganden.

Die Umsetzung von $[Cp^*Ln(AlMe_4)_2]$ (**1a**: $Ln = Y$, **1b**: $Ln = La$, **1c**: $Ln = Nd$) mit unterschiedlichen Mengen Me_2AlCl in Hexan führt zur Bildung von kristallinen Verbindungen der Nettozusammensetzung $[Cp^*Ln(AlMe_4)_x(Cl)_y]$ (**2**: $Ln = Y, x = y$; **3**: $Ln = La, y = 2x$; **4**: $Ln = Nd, y = 9x$), wie die Elementaranalyse ergab (Schema 1). Während für die größeren Seltenerdmetallzentren weiße oder

bläuliche Substanzen erhalten wurden, die sich weder in Benzol noch Toluol lösten, konnten geringe Mengen des farblosen Yttriumkomplexes **2** in aromatischen Solventien gelöst werden. Das 1H -NMR-Spektrum von **2** in C_6D_6 zeigt Cp^* - ($\delta = 1.91$ ppm) und $AlMe_4$ -Signale ($\delta = -0.15$ ppm), die gegenüber denen der Ausgangsverbindung **1a** ($\delta = 1.76$ und -0.34 ppm) leicht zu hohem Feld hin verschoben sind, wenngleich eine $^2J_{Y,H}$ -Kopplungskonstante von 2.4 Hz gefunden wurde, wie sie ähnlich auch bei **1a** auftritt. Ein scharfes Dublett für die Aluminatgruppe deutet auf eine hohe Fluxionalität und den schnellen Austausch von verbrückenden und terminalen Methylgruppen hin. Molverhältnisse von **1a**/ $Me_2AlCl < 0.9$ führten zu zunehmender Bildung eines weißen amorphen Feststoffes, der nicht weiter charakterisiert wurde. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der in Hexan löslichen Bestandteile ließ lediglich das Nebenprodukt $AlMe_3$ und die nicht umgesetzten Startverbindungen **1a** und Me_2AlCl erkennen. Die Komplexe **2–4** wurden durch ihre bandenarmen und wenig intensiven Signalmuster im IR-Spektrum sowie anhand ihrer Festkörperstrukturen charakterisiert.

Im Festkörper liegt **2** als dimerer Komplex $[(Cp^*Y[(\mu-Me)_2AlMe_2](\mu-Cl))]_2$ vor (Abbildung 1), der ein formal siebenfach koordiniertes Yttriumzentrum (Cp^* besetzt drei Koordinationsstellen) und eine seltene Kombination von homometallverbrückenden Chloroliganden und η^2 -koordinierten Aluminatliganden enthält ($Al1$ liegt $-0.207(3)$ Å unterhalb der Ausgleichsebene, die von C3-Y1-C4 aufgespannt wird).^[39] Die mittlere Länge der $Y-C(\mu-Me)$ -Bindung (2.573 Å) ist größer als jene in sechsfach koordiniertem $[Y(AlMe_4)_3]$ (2.508 Å).^[40] Die $Y-Cl$ -Bindungslängen sind mit 2.6326(9) und 2.7177(9) Å vergleichbar mit den Abständen von 2.640(5) und 2.776(6) (verbrückend) in sieben- bzw. achtfach koordiniertem $[Cp^*_2Y(\mu-Cl)YCp^*_2Cl]$.^[41]

Eine reproduzierbare Synthese des Lanthankomplexes **3** in Form farbloser Kristalle gelang für einen relativ weiten Bereich der molaren La/Al -Verhältnisse, wobei für den Einsatz von 0.9 Äquivalenten Me_2AlCl eine nahezu quantitative Umsetzung erzielt werden konnte (Schema 1). Drei voneinander unabhängige Kristallstrukturanalysen^[39] bestätigten die Bildung eines Hexalanthanclusters $[Cp^*_3La_6\{(\mu-Me)_3AlMe_4\}(\mu_3-Cl)_2(\mu_2-Cl)_6]$ (Abbildung 1), verursacht durch einen „überstöchiometrischen Austausch“ der Aluminatliganden. Der La_6Al_4 -Heterodimetallcluster besteht aus zwei $\{Cp^*_3La_3Cl_4\}$ -Untereinheiten, die durch vier $AlMe_4$ -Liganden miteinander verknüpft sind, lässt sich also mit der Formel $[Cp^*_3La_3Cl_4]_2(\mu-AlMe_4)_4$ sehr gut beschreiben. Jedes Lanthanzentrum wird achtfach durch einen Cp^* -, drei Chloro- und zwei Methylliganden der Aluminatbrücke koordiniert. Die verbrückenden Chloroliganden sind verzerrt tetraedrisch angeordnet, und mit 2.8280 (μ_2-Cl) und 3.0444 Å (μ_3-Cl) liegen die mittleren $La-Cl$ -Bindungslängen in dem Bereich, der auch für $[La_3Cp^*_3(\mu-\eta^2:\eta^6:C_{16}H_{10})(\mu-Cl)_3(thf)]$ (2.810(3)–2.894(2) Å) gefunden wurde.^[33] Zwei Lanthanzentren jedes gleichseitigen La_3 -Dreiecks werden von einem $AlMe_4$ -Liganden η^2 -koordiniert, der gleichzeitig mit einem dritten Lanthanzentrum einer weiteren La_3 -Untereinheit über eine η^1 -Koordination wechselwirkt. Die planare $LaMe_2Al$ -Heterodimetalteinheit ($Al1$ liegt 0.088(4) Å über



Schema 1. Reaktionswege für die Umsetzung von $[Cp^*Ln(AlMe_4)_2]$ (**1a**: $Ln = Y$, **1b**: $Ln = La$, **1c**: $Ln = Nd$) und Me_2AlCl .

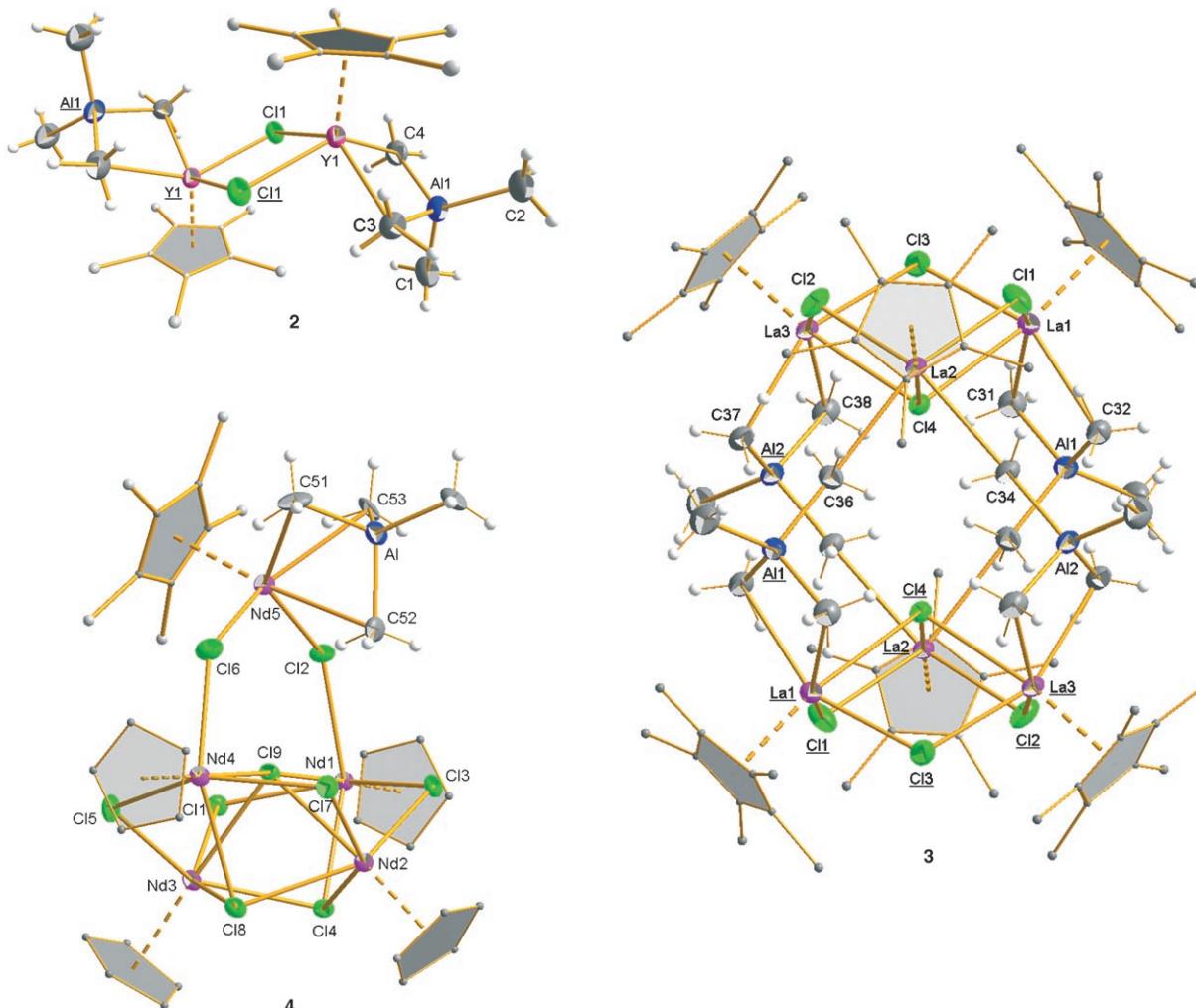


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **2–4** (thermische Schwingungsellipsoide bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Die Atome der Cp^* -Liganden sind isotrop mit einem willkürlichen Radius und ohne Wasserstoffatome dargestellt. Unterstrichene Atombezeichnungen zeigen symmetrieverknüpfte Atome. Für **3** ist nur eines von zwei unabhängigen Molekülen dargestellt. In Struktur **4** sind die Methylgruppen der Cp^* -Liganden an Nd1–Nd4 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **2**: Y1–Al1 3.0584(12), Y1–Cl1 2.6326(9), Y1–Cl1' 2.7177(9), Y1–C3 2.554(3), Y1–C4 2.592(3), Y1–C(Cp^*) 2.567(4)–2.610(4), Al1–Cl1 1.954(5), Al1–C2 1.897(4), Al1–C3 2.138(3), Al1–C4 2.106(4); Cl1–Y1–Cl1' 82.14(3), Y1–Cl1–Y1' 97.86(3), C3–Y1–C4 86.14(10), Y1–C3–Al1 80.83(9) C3–Al1–C4 111.79(12). **3**: La1/4–Al1/3 3.3531/3.3534(11), La3/6–Al2/Al4 3.3186/3.3150(11), La1/4–Cl1/5 2.8355/2.8263(9), La1/4–Cl3/7 2.8170/2.8179(10), La1/4–Cl4/8 3.0565/3.0504(8), La2/5–Cl1/5 2.8232/2.8049(9), La2/5–Cl2/6 2.8197/2.8153(9), La2/5–Cl4/8 3.0060/3.0067(7), La3/6–Cl2/6 2.8439/2.8373(9), La2/6–Cl3/7 2.8284/2.8339(10), La3/6–Cl4/8 3.0708/3.0652(8), La1/4–C31/69 2.819/2.826(4), La1/4–C32/70 2.799/2.783(4), La2/5–C34/72 2.950/2.955(3), La2/5–C36/74 2.950/2.938(3), La3/6–C37/76 2.790/2.774(4), La3/6–C38/75 2.771/2.784(4), La–C(Cp^*) 2.728(3)–2.819(4), Al1/3–C31/69 2.044/2.040(4), Al1/3–C32/70 2.042/2.040(4), Al1/3–C36/74 2.010/2.015(4), Al1/3–C33/71 1.969/1.976(4), Al2/4–C37/76 2.041/2.045(4), Al2/4–C38/75 2.042/2.044(4), Al2/4–C34/72 2.016/2.014(3), Al2/4–C35/73 1.965/1.963(4); La1/4–Cl1/5–La2/5 110.96/110.94(3), La2/5–Cl2/6–La3/6 111.85/111.72(3), La1/4–Cl3/7–La3/6 113.19/113.07(3), La1/4–Cl4/8–La2/5 100.53/99.97(2), La1/4–Cl4/8–La3/6 100.55/100.88(2), La2/5–Cl4/8–La3/6 101.05/100.80(2), La1/4–C31/69–Al1/3 85.61/85.52(1), C31/69–La1/4–C32/70 74.78/74.65(1), La2/5–C36/74–Al1/3 168.77/168.84(2), La2/5–C34/72–Al2/4 170.70/171.63(2). **4**: Nd5–Al 2.920(5), Nd5–C51 2.878(18), Nd5–C52 2.875(16), Nd–C53 2.779(16), Nd–Cl(μ_2) 2.731(4)–2.809(4), Nd–Cl(μ_3) 2.866(4)–3.000(4), Nd–Cl(μ_4) 2.961(4)–3.005(4), Nd–C(Cp^*) 2.650(15)–2.728(17); Nd5–C51–Al 70.7(5), C51–Nd5–C52 69.4(6), Nd5–Cl2–Nd1 132.48(15), Nd5–Cl6–Nd4 131.71(16), Cl2–Nd5–Cl6 119.44(12), Nd1–Cl9–Nd4 175.17(14), Nd2–Cl9–Nd3 91.00(10), Nd2–Cl4–Nd3 94.89(11), Nd1–Cl3–Nd2 96.40(12), Cl1–Nd1–Cl3 143.54(12).

der Ausgleichsebene von C31-La1-C32, und Al2 liegt 0.045(4) \AA über der Ausgleichsebene von C37-La3-C38) und die nahezu lineare La–Me–Al-Heterodimetalleinheit (durchschnittlich 170.0°) bilden gemeinsam eine bisher beispiellose $\{\text{La}(\mu\text{-Me})_2\text{Al}(\text{Me})(\mu\text{-Me})\text{La}\}$ -Heterotrimetall-Anordnung. Die La–C($\mu\text{-Me})[\eta^1]$ -Bindung ($2.950(3)$ \AA) ist signifikant länger als die La–C($\mu\text{-Me})[\eta^2]$ -Bindung (durchschnittlich 2.795 \AA); die La–C($\mu\text{-Me}$)-Bindungslängen in $[\text{Cp}^*\text{La}(\{\mu\text{-Me}\}_2\text{AlMe}_2)_2]$ liegen zwischen $2.694(3)$ und $2.802(4)$ \AA .^[37b] Eine stetige Abnahme der Al–C-Bindungslänge wird in der Reihe $\mu\text{-Me}[\eta^2](2.042$ $\text{\AA}) > \mu\text{-Me}[\eta^1](2.013$ $\text{\AA}) >$ terminal (1.967 \AA) beobachtet. Vergleichbare Hexalanthanoidcluster (CpLn_6) konnten in Gegenwart von Borohydrido-Coliganden isoliert werden (Tabelle 1).^[29]

Blaugrüne Einkristalle des Neodymkomplexes **4** entstanden innerhalb eines Tages aus der nicht gerührten Reakti-

onsmischung. Zwei voneinander unabhängige Kristallstrukturanalysen bestätigten die Bildung eines Pentaneodymclusters $[Cp^*_5Nd_5[(\mu\text{-Me})_3AlMe](\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$ mit einem niedrigen Nd/Cl-Verhältnis von 1:1.7 (Abbildung 1).^[39] Jedes Neodymzentrum ist achtfach koordiniert, allerdings werden drei unterschiedliche Nd-Umgebungen beobachtet. Vier der Nd-Atome sind schmetterlingsartig angeordnet und weisen zwei verschiedene „ $Cp^*\text{NdCl}_5$ “-Koordinationspolyeder auf. Die Nd₄-Einheit ist des Weiteren über zwei μ_2 -verbrückende Chloroliganden mit dem fünften Nd-Atom verbunden, dessen pseudo-tetraedrische Anordnung durch einen Cp^* - und einen AlMe₄-Liganden vervollständigt wird. Eine ähnliche Clusterstruktur wurde bereits in $[Yb_5Cp^*_6(\mu_4\text{-F})(\mu_3\text{-F})_2(\mu\text{-F})_6]$ gefunden, wobei es sich hier um Fluoro- anstatt der Chloroliganden handelt und der AlMe₄-Ligand durch einen zweiten Cp^* -Liganden ersetzt ist.^[23] Das hervorstechendste Merkmal des Nd₅Al-Clusters ist der η^3 -koordinierte AlMe₄-Ligand mit drei ähnlichen Nd-C($\mu\text{-Me}$)-Bindungslängen (2.878(18), 2.875(16), 2.779(16) Å) und einem kleinen Nd...Al-Abstand von 2.920(5) Å. Diese Nd-C-Abstände sind deutlich größer als jene in den η^2 -gebundenen Nd-C($\mu\text{-Me}$)-Einheiten in sechsfach koordiniertem $[Nd(AlMe_4)_3]$ (durchschnittlicher Nd-C-Abstand 2.592 Å).^[40] Unseres Wissens gibt es bisher keinen Hinweis auf eine solche echte η^3 -Koordination eines AlMe₄-Liganden an ein Lanthanoidzentrum.^[42] Die mittleren Nd-Cl-Bindungslängen nehmen mit dem Grad der Verbrückung in der Reihenfolge 2.775 ($\mu_2\text{-Cl}$), 2.921 ($\mu_3\text{-Cl}$) und 2.980 Å ($\mu_4\text{-Cl}$) zu und sind somit vergleichbar mit der Bandbreite der $[(\mu_2\text{-Cl}):(\mu_3\text{-Cl})]$ -Bindungslängen in $[Nd_6(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_6\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$ (2.759(2)–2.934(1) Å).^[24]

Die Komplexe **2–4** sind seltene Beispiele Alkalimetallfreier Organolanthanoidkomplexe, die sowohl Alkyl- als auch Chloroliganden enthalten.^[43] Die offene Koordinationssphäre des Halblanthanoidocens ermöglicht die neuartigen Koordinationsmuster **C** und **E** des Tetramethylaluminat-Liganden (Abbildung 2), die mit extrem langen Ln-C-Bindungen einhergehen.

Wir berichteten kürzlich, dass *binäre* Systeme des Typs $[\text{Ln}(AlMe_4)_3]/\text{Me}_2\text{AlCl}$ hocheffiziente Initiatoren für die Polymerisation von Isopren sind.^[44] Dieser Befund ist in Einklang mit a) einem Chloridtransfer zum alkylierten Selten-

erdmetallzentrum als entscheidendem Aktivierungsschritt und b) der Tatsache, dass es sich bei Neodym um das aktivste Seltenerdmetallzentrum handelt („Neodymeffekt“).^[45] Die Betrachtung der vorliegenden Ergebnisse – kleinste Unterschiede in der Größe des Seltenerdmetalls haben wesentlichen Einfluss auf die AlMe₄/Cl-Austauschreaktion und die Koordinationsweise des AlMe₄-Liganden – mag ein weiteres Indiz für den bisher ungeklärten Neodymeffekt sein. Es ist hervorzuheben, dass sowohl *binäre* $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]/\text{Me}_2\text{AlCl}$ als auch kommerziell angewendete *ternäre* $[\text{Ln}(\text{carboxylat})_3]/\text{HALi}/\text{Bu}_2/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, „Ziegler-Mischkatalysatoren“ bei Zugabe einer Chloridquelle anfangs ein feines Präzipitat bilden, das bei Zugabe des Dienmonomers wieder in Lösung geht.^[44, 46] Ein solches Aktivierungsszenario lässt auf eine Clusterbildung als Teil des Initiierungsschritts schließen.

Experimentelles

Synthese von **2:** In einem Handschuhkasten wurden 200 mg (0.50 mmol) $[Cp^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2]$ (**1a**) in 5 mL Hexan gelöst und bei -35°C tropfenweise ohne Rühren mit 452 μL einer 1M Me_2AlCl -Hexan-Lösung (0.9 Äquiv.) versetzt. Innerhalb von 5 h konnten bei Raumtemperatur 77 mg (49% bezogen auf Me_2AlCl) des Produktes als farblose Kristalle erhalten werden. Nach 7 Tagen kristallisierten weitere 45 mg aus der Lösung aus, sodass eine Gesamtausbeute von 78% erhalten wurde. Das Reaktionsprodukt zeigte eine geringe Löslichkeit in Toluol und Benzol. Verunreinigungen durch $[Cp^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2]$ wurden durch Waschen mit kleinen Mengen Toluol entfernt. Gemäß ¹H-NMR-Spektroskopie ergab diese Umsetzung analysenreines Reaktionsprodukt für den Einsatz von 0.5 bis 0.95 Äquiv. Me_2AlCl . Auch eine gerührte Reaktionsmischung lieferte **2** als weißen Feststoff in guten Ausbeuten. IR (Nujol): $\nu = 1211$ (m), 1189 (m), 1169 (m), 1021 (w), 965 (w), 769 (w), 578 (w), 477 cm⁻¹ (w). ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = 1.91$ (s, 15H, Cp^*), -0.16 ppm (d, 12H, AlMe₄). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = 122.2$ (Cp), 11.3 ppm (Cp-Me). C,H-Analyse [%]: ber. für $C_{28}\text{H}_{54}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{Y}_2$ (693.416 g mol⁻¹): C 48.50, H 7.85; gef.: C 47.79, H 7.60.

Synthese von **3:** In einem Handschuhkasten wurden 200 mg (0.45 mmol) $[Cp^*\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$ (**1b**) in 5 mL Hexan gelöst und bei -35°C ohne Rühren tropfenweise mit 446 μL einer 1M Me_2AlCl -Hexan-Lösung (1 Äquiv.) versetzt. Innerhalb von 30 min wurde bei Raumtemperatur die Bildung von farblosen Einkristallen beobachtet, deren Ausbeute sich nach 2 Tagen auf 130 mg (> 95% bezogen auf Me_2AlCl) belief. Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigten die Bildung von analysenreinem **3** für den Einsatz von 0.5 bis 1.3 Äquiv. Me_2AlCl . Auch eine gerührte Reaktionsmischung lieferte **3** als weißen Feststoff in guten Ausbeuten. IR (Nujol): $\nu = 1305$ (m), 1190 (m), 1042 (m), 1027 (m), 967 (w), 769 (w), 722 (m), 702 (m), 623 (m), 585 (w), 532 cm⁻¹ (w). C,H-Analyse [%]: ber. für $C_{76}\text{H}_{138}\text{Al}_4\text{Cl}_8\text{La}_6\text{C}_6\text{H}_{14}$ (2363.119 g mol⁻¹): C 41.68, H 6.48; gef.: C 42.11, H 6.64.

Synthese von **4:** Gemäß oben beschriebener Synthesevorschrift führte die Umsetzung von 200 mg (0.46 mmol) **1c** und 528 μL einer 1M Me_2AlCl -Hexan-Lösung (1.2 Äquiv.) innerhalb von 24 h zur Bildung von blaugrünen Kristallen, deren Ausbeute sich auf 36 mg (21% bezogen auf **1c**) belief. Die mikroanalytische Untersuchung der Produkte bestätigte die Bildung von **4** auch für die Zugabe von 1.2 bis 1.7 Äquiv. Me_2AlCl . IR (Nujol): $\nu = 1305$ (m), 1190 (m), 1042 (m), 1027 (m), 967 (w), 769 (w), 722 (m), 702 (m), 623 (m), 585 (w), 532 cm⁻¹ (w). C,H-Analyse [%]: ber. für $C_{54}\text{H}_{87}\text{AlCl}_9\text{Nd}_5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (1889.721 g mol⁻¹): C 38.14, H 5.39; gef.: C 37.61, H 5.21.

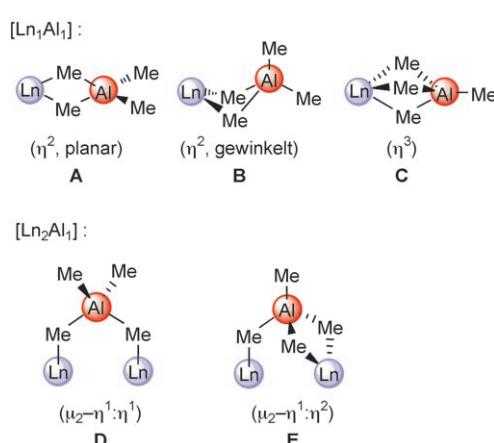


Abbildung 2. Strukturell charakterisierte Ln-AlMe₄-Bindungsmodi.

Experimentelle und physikochemische Details für **2–4** sind als Hintergrundinformationen erhältlich.

Eingegangen am 8. März 2006

Stichwörter: Alkylaluminat · Clusterverbindungen · Seltenerdmetalle · Strukturaufklärung

- [1] a) A. Müller, *Science* **2003**, *300*, 749; b) A. Müller, E. Beckmann, H. Böggel, M. Schmidtmann, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162: $\text{Na}_{48}[\text{H}_4\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000\text{H}_2\text{O}$.
- [2] a) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1205; b) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, London, **2001**; C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061; c) H. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701.
- [3] D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5242: $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{StBu})_{96}]$, zit. Lit.
- [4] A. Kornienko, T. J. Emge, G. A. Kumar, R. E. Rimany, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3501: $[(\text{thf})_{14}\text{Er}_{10}\text{S}_6 \cdot (\text{Se}_2)_6\text{I}_6]$.
- [5] a) Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711; b) J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, J. M. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6550.
- [6] a) F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339; b) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 524.
- [7] C. Shan, Y. Lin, J. Quyang, Y. Fan, G. Yang, *Macromol. Chem.* **1987**, *188*, 629.
- [8] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781.
- [9] a) J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186; b) A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppen, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6955.
- [10] Ein Beispiel aus der Chemie der späten Übergangsmetalle: M. Ohashi, K. Matsubara, T. Iizuka, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 937: $[\text{Ru}_3\text{Cp}^*(\mu_3\text{-AlEt})(\mu\text{-H})_3]$.
- [11] R. Anwander, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 599.
- [12] R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. Staples, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1813.
- [13] Weitere Beispiele: a) M. R. Bürgstein, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 549: $[\text{Ln}_{14}(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})_{24}(\mu_4\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OH})_{16}]$ ($\text{Ln} = \text{Er}$, Yb); b) W. J. Evans, M. S. Sollberger, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4417: $[\text{Y}_{14}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-OTBu})_4(\mu\text{-OTBu})_{14}(\mu\text{-Cl})_8(\text{OTBu})_{10}(\text{thf})_4]$.
- [14] a) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953; b) Z. Hou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2253.
- [15] Y.-P. Cai, H.-Z. Ma, B.-S. Kang, C.-Y. Su, W. Zhang, J. Sun, Y.-L. Xiong, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 99.
- [16] A. Zalkin, D. J. Berg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1630.
- [17] Z.-S. Jin, J.-W. Guan, G.-C. Wei, J.-Y. Hu, Q. Shen, *Jiegou Huaxue* **1990**, *9*, 140.
- [18] X. Zhou, H. Ma, Z. Wu, X. You, Z. Xu, X. Huang, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 11.
- [19] a) W. J. Evans, M. S. Sollberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6095; b) H. Schumann, G. Kociok-Köhne, J. Loebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 69.
- [20] W. J. Evans, N. T. Allen, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 2936.
- [21] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2110.
- [22] H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallagher, E. Hahn, C. Janiak, C. Kolax, J. Loebel, S. Nickel, E. Palamidis, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2307.
- [23] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999.
- [24] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube, M. Geitner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 297.
- [25] S. P. Constantine, G. M. De Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, *Chem. Commun.* **1996**, 2421.
- [26] M. D. Walter, F. Weber, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1903.
- [27] W. P. Kretschmer, J. H. Teuben, S. I. Troyanov, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 88.
- [28] S. Ya. Knjazhanskij, E. B. Lobkovsky, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 311.
- [29] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, A. Hafid, E. Vigier, M. Kubicki, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3682.
- [30] O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10525.
- [31] a) O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2003**, *22*, 1171; b) K. C. Hultzsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, Z. Hou, *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1272.
- [32] Z. Hou, Y. Zhang, O. Tardif, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9216.
- [33] K.-H. Thiele, S. Bambirra, J. Sieler, S. Yelonek, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2886.
- [34] H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1458.
- [35] a) D. Cui, O. Tardif, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1312; b) O. Tardif, D. Hashizume, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8080; c) D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 959; d) Y. Luo, J. Baldamus, O. Tardif, Z. Hou, *Organometallics* **2005**, *24*, 4362.
- [36] Als Beispiele für Halbneodymocen-Netzwerk-Strukturen: W. J. Evans, D. G. Giarikos, P. S. Workman, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5754.
- [37] a) R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokhov, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2003**, *8*, 1008; b) H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767.
- [38] W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 570.
- [39] **2** ($C_{28}H_{54}Al_2Cl_2Y$, $M_r = 693.39$) kristallisiert aus Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 8.6804(6)$, $b = 10.2662(8)$, $c = 10.3573(6)$ Å, $\alpha = 69.501(3)$, $\beta = 86.674(7)$, $\gamma = 84.192(3)$ °, $V = 859.85(10)$ Å³ und $\rho_{\text{ber.}} = 1.331$ g cm⁻³ für $Z = 1$. Die Daten wurden bei 143 K auf einem Nonius-DIP-2020-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch Anwendung von Patterson-Methoden und wurde nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren unter Einbeziehung von 2966 (vollständige Daten) und 2653 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) verfeinert, endgültige Werte: $wR2 = 0.1108$, $R1 = 0.0417$.
- 3** ($C_{82}H_{152}Al_4Cl_8La_6$ Hexan = Solvens, $M_r = 2363.02$) kristallisiert aus Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 14.5831(6)$, $b = 15.8066(7)$, $c = 24.8320(10)$ Å, $\alpha = 80.097(1)$, $\beta = 85.614(1)$, $\gamma = 65.919(1)$ °, $V = 5147.9(4)$ Å³ und $\rho_{\text{ber.}} = 1.524$ g cm⁻³ für $Z = 2$. Die Daten wurden bei 153 K auf einem BRUKER-AXS-2K-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden und wurde nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren unter Einbeziehung von 24553 (vollständige Daten) und 21252 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) verfeinert, endgültige Werte: $wR2 = 0.0795$, $R1 = 0.0309$. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Molekülhälften (La1-La3 etc. und La4-La6 etc.), die durch Inversion in zwei vollständige Komplexe überführt werden können [Symmetrieeoperationen]

$2-x, -y, 2-z$ und $-x, 1-y, 3-z]$, sowie ein Molekül Hexan. **4** ($C_{60}H_{101}AlCl_9Nd_5$ ·Hexan = Solvens, $M_r = 1889.64$) kristallisiert aus Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 12.3712(15)$, $b = 13.7414(17)$, $c = 24.038(3)$ Å, $\alpha = 75.839(2)$, $\beta = 84.498(2)$, $\gamma = 66.827(2)^\circ$, $V = 3642.5(8)$ Å³ und $\rho_{\text{ber.}} = 1.723$ g cm⁻³ für $Z = 2$. Die Daten wurden bei 123 K auf einem BRUKER-AXS-2K-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden und wurde nach dem Kleinstfehlerquadrate-Verfahren unter Einbeziehung von 14871 (vollständige Daten) und 11427 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) verfeinert, endgültige Werte: $wR2 = 0.2232$, $R1 = 0.0886$. **3** und **4** co-kristallisieren mit einem Molekül Hexan, das auch im Hochvakuum nicht entfernt werden kann. Alle Wasserstoffatome der an Aluminium gebundenen Methylgruppen konnten in den Differenz-Fourier-Karten gefunden werden, wurden für die Strukturen **3** und **4** aber auf die berechneten Positionen gesetzt (SHELXL-Reitermodelle AFIX 33 und 137). Für **2** konnten die Wasserstoffatome der koordinierten Methylgruppen verfeinert werden. CCDC 600834–600836 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [40] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.
- [41] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *3*, 554.
- [42] η³-koordinierte AlEt₄-Liganden wurden in $[[Al_3Nd_6(\mu\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})_6(\mu\text{-C}_2H_5})_6(C_2H_5)_6(OiPr)_2]^{[7]}$ und $[[Yb(AlEt_4)_2]_n]$ gefunden: M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983.
- [43] a) Ein Halblutetocenkomplex mit Chlorid- und Donor-funktionalisierten Alkylliganden: H. Schumann, J. A. Meese-Markscheffel, A. Dietrich, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 241; b) ein β-Diketiminato-Samarium-Komplex mit gemischten Chlorid/Tetramethylaluminat-Liganden: C. Cui, A. Shafir, J. A. R. Schmidt, A. G. Oliver, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2005**, 1387.
- [44] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234.
- [45] R. Taube, G. Sylvester in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [46] W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5751.