

JOM 23908

Chiroptische Effekte chiraler Lanthanoidorganyle

II *. Bis(cyclopentadienyl)ytterbium(III)-Alkoxide mit jeweils einem dissymmetrischen Ligandenatom: Molekülbau und chiroptische Effekte **

Jens Stehr und R. Dieter Fischer

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg (Deutschland)
(Eingegangen den 12. Mai 1993)

Abstract

Reaction of $(C_5H_5)_3Yb$ with (*R*)-(+)-, (*S*)-(–)-isobutyl lactate or (*S*)-(+)-2-butanol in a molar ratio of 1:1 affords the new bis(cyclopentadienyl)ytterbium(III)alkoxides **4a**, **4b** and **5**, respectively, which could be characterized by 1H -NMR spectroscopy. The single-crystal X-ray analysis of **4a** reveals a particularly rigid dinuclear framework, $[(\eta^5-C_5H_5)_2Yb\{\mu-OCH(Me)COO^iBu\}]_2$. **4a**: Monoclinic P, $P2_1$; a 1067.3(1), b 1002.6(1), c 1622.9 (2) pm; β 96.84(1)°; $R = 0.038$ ($R_w = 0.040$). While **4a** and **4b** display notable *f*-*f*-circular dichroism (*f*-*f*-CD), the *f*-*f*-absorption range of the likewise chiral complex **5** with a less rigid configuration is devoid of any CD effects.

Zusammenfassung

Aus $(C_5H_5)_3Yb$ und (*R*)-(+)- bzw. (*S*)-(–)-Isobutyl lactat sowie (*S*)-(+)-2-Butanol (im strikten Molverhältnis 1:1) wurden die neuen $(C_5H_5)_2Yb$ -Alkoxidkomplexe **4a**, **4b** und **5** dargestellt und jeweils ausführlich 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4a** belegt ein besonders starres Molekülgerüst gemäß $[(\eta^5-C_5H_5)_2Yb\{\mu-OCH(Me)COO^iBu\}]_2$. **4a**: Monoklin P, $P2_1$; a 1067.3(1), b 1002.6(1), c 1622.9(2) pm; β 96.84(1)°; $R = 0.038$ ($R_w = 0.040$). Während **4a** und **4b** deutlichen *f*-*f*-Circulardichroismus (*f*-*f*-CD) zeigen, läßt der ebenfalls chirale, wahrscheinlich aber weniger starr aufgebaute Komplex **5** keinen *f*-*f*-CD erkennen.

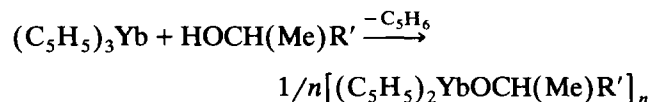
1. Einleitung

Kürzlich haben wir über drei lanthanoidorganische Alkoxidkomplexe des allgemeinen Typs $[Cp_2Yb^{III}OR]_n$ berichtet [2], in denen R entweder eine C=C-Doppelbindung (1) oder eine C–O–C-Brücke (2) enthält bzw. aus einem sterisch anspruchsvollen, chiralen Alkylrest besteht (3; R = (–)-Menthyl). Da Komplex 3 unerwartet relativ starken Circular dichroismus (CD) im Bereich seiner *f*-*f*-Kristallfeld (= KF)-Übergänge zeigte, erschien es von Interesse, einige weitere "chiral funktionalisierte" Yb^{III} -Organyle darzustellen und

gezielt auf *f*-*f*-CD-Effekte hin zu untersuchen. Im folgenden beschreiben wir die zwei neuen Komplexe $[(C_5H_5)_2Yb(OC^*H(Me)R')]_n$ mit $R' = COO^iBu$ (4) und Et (5) unter besonderer Berücksichtigung ihrer paramagnetisch aufgefächerten 1H -NMR- und potentiellen *f*-*f*-CD-Spektren.

2. Darstellung von 4a, 4b und 5 sowie Molekülstruktur von 4a

Die Darstellung der neuen Verbindungen erfolgte analog zu der von 3 in jeweils guter Ausbeute gemäß



Correspondence to: Prof. Dr. R.D. Fischer.

* I. Mitteilung. Teil 1: vgl. Ref. 1.

** Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

unter strikter Einhaltung des stöchiometrischen Verhältnisses 1:1 und tiefer Temperaturen (-40 bis -70°C). Als Protonensäuren eingesetzt wurden (*R*)-(+)-Isobutylactat (Produkt: **4a**), (*S*)-(–)-Isobutylactat (Produkt: **4b**) und (*S*)-(+)-2-Butanol (Produkt: **5**). Lösungen der jeweils hellgelben, feinkristallinen Substanzen lieferten $^1\text{H-NMR}$ - und NIR/VIS-Absorptionsspektren von guter Qualität (*vide infra*), welche das Vorliegen nur jeweils einer Spezies der erwarteten Zusammensetzung widerspiegeln. Die IR-Spektren von **4a** und **4b** lassen in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4a** starke koordinative Wechselwirkung des Carbonylsauerstoffatoms mit dem Zentralmetallion erwarten ($\nu(\text{CO})$, **4a/b**: 1685 cm^{-1} ; freies Isobutylactat: 1735 cm^{-1}). Das Auftreten von zweikernigen Fragmenten in den EI-Massenspektren von **4a** und **5** spricht für die Annahme verbrückender OR-Liganden. Die nur mäßige Löslichkeit von **5** in Toluol und THF wird bereits durch die Zugabe äquimolarer Mengen von CH_3CN bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ merklich erhöht. In fester Form verlieren die hierbei entstandenen Addukte die Lewis-Base jedoch schon beim milden Trocknen ($p \leq 1.3 \cdot 10^{-4}$ bar).

Ein für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall von **4a** konnte aus einer Toluollösung ($c \sim 0.06\text{ M}$) bei -30°C erhalten werden. Tabelle 1 enthält für die Strukturuntersuchung relevante Kristallparameter, Tabelle 2 eine Auswahl von Atomabständen und Winkeln und Abb. 1 ein ORTEP-Bild der Molekülstruktur von **4a**. Das erwartungsgemäß [2] zweikernige Molekül hat auf Grund der zusätzlichen Koordination der Carbonylsauerstoffatome einen ungewöhnlich starren Aufbau. Während die meridionale Koordination je dreier O-Atome an ein Yb-Atom

TABELLE 1. Relevante Parameter für die Strukturanalyse von **4a**

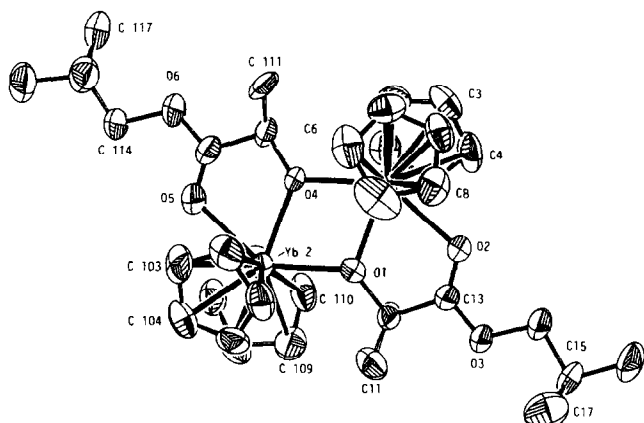
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{Yb}_2$
Molekulare Masse	896.81
Kristallabmessungen (mm)	$0.78 \cdot 0.22 \cdot 0.16$
Farbe	zitronengelb
Kristallsystem	monoklin P
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Zellparameter (pm; °)	$a: 1067.3(1)$ $b: 1002.6(1)$ $c: 1622.9(2)$ $\beta: 96.84(1)$
Z	2
Zellvolumen (10^6 pm^3)	1724.2(4)
berechnete Dichte (g cm^{-3})	1.727
linearer Absorptionskoeffizient μ (cm^{-1})	51.9
$F(000)$	876
Diffraktometer	Syntex P2 ₁ , Mo-K α -Strahlung ^a
Meßtemperatur (K)	295
symmetrieunabhängige Reflexe	5873
signifikante Reflexe	5331
Signifikanzgrenze	$F_o \geq 4\sigma(F_o)$
Zahl der verfeinerten Parameter	380
2θ max. (°)	55
R	0.038
R_w	0.040
Gewichtungsfaktor w	$[\sigma^2(F) + 0.0003 \cdot F^2]^{-1}$

^a $\lambda: 70.9261\text{ pm}$.

der Ligandenanordnung in **2** ähnelt [2], bedingt die einheitliche (*R*)-Konfiguration der chiralen Atome C12 und C112, daß jedes Yb-Atom zwei nichtäquivalente C_5H_5 -Liganden trägt. Die (Carbonyl) O2–Yb1 und O5–Yb2-Abstände sind nur geringfügig länger als die O(THF)–Yb-Abstände in $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})\}_2(\mu\text{-O})]$ (235.1 pm [3]) bzw. etwas kürzer als der Lu–O-Abstand in $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}(\text{THF})$ (239 pm [4]). Die noch kürzeren (Alkoxid)O–Yb-Distanzen in **4a** sind gut mit den Yb–

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) von **4a**. Ebenen: A $\hat{=}$ Yb1–Yb2–O1–O4; B $\hat{=}$ Yb1–O1–C12–C13–O2; C $\hat{=}$ Yb2–O4–C112–C113–O5

Yb1...Yb2	369.5(1)	O1...O4	264(1)	Yb1...C111	381(1)	Yb2...C11	377(1)
Yb1–O1	226.9(8)	Yb2–O1	228.0(6)	Yb1...C112	333.5(9)	Yb2...C12	335(1)
Yb1–O4	230.1(5)	Yb2–O4	223.8(9)	O1–C12	141(1)	O4–C112	141(1)
Yb1–O2	238.2(6)	Yb2–O5	239.4(7)	O2–C13	121(1)	O5–C113	123(1)
Yb1–Cent1	238.3(5)	Yb2–Cent3	238.3(4)	O3–C13	132(1)	O6–C113	131(1)
Yb1–Cent2	239.0(5)	Yb2–Cent4	238.5(5)	O3–C14	148(1)	O6–C114	147(1)
Yb1...C11	443(1)	Yb2...C111	441(1)	C11–C12	150(1)	C111–C112	152(1)
Yb1...C12	324(1)	Yb2...C112	324(1)	C12–C13	151(1)	C112–C113	150(1)
Yb1–O1–Yb2	108.7(3)	Yb1–O4–Yb2	109.0(3)	C11–C12–C13	111.3(9)	C111–C112–C113	108.8(8)
O1–Yb1–O4	70.7(3)	O1–Yb2–O4	71.6(3)	O1–C12–C11	113.2(8)	O4–C112–C111	115.1(8)
O1–Yb1–O2	69.0(2)	O4–Yb2–O5	68.8(2)	O1–C12–C13	108.5(8)	O4–C112–C113	107.8(8)
O2–Yb1–O4	139.2(3)	O1–Yb2–O5	140.0(3)	O2–C13–C12	122.7(8)	O5–C113–C112	123.0(9)
Yb1–O1–C12	121.3(5)	Yb2–O4–C112	123.4(5)	O2–C13–O3	124.1(8)	O5–C113–O6	121.7(8)
Yb2–O1–C12	128.6(6)	Yb1–O4–C112	126.4(5)	O3–C13–C12	113.1(8)	O5–C113–C112	115.4(9)
Yb1–O2–C13	117.5(5)	Yb2–O5–C113	115.3(6)	Cent1–Yb1–Cent2	125.5	A–B	6.9(3)
C13–O3–C14	116.8(8)	C113–O6–C114	118.3(9)	Cent3–Yb2–Cent4	126.6	A–C	6.7(3)

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **4a** mit Numerierung der Atome.

O-Abständen der zwei neuen Komplexe $(C_5H_5)_3YbOP(C_6H_5)_3$ (226 pm [5]) und $(C_5H_5)_3YbOS(Me)-p-C_6H_4CH_3$ (229 pm [6]) vergleichbar. Weiteres Referenzmaterial im Hinblick auf die verschiedenen in **4a** gefundenen Yb–O-Abstände findet sich in Ref. 2, 3 und 7. Einkristalle des $(CH_3)_2SO$ -Addukts von **5** konnten aus einer gekühlten (*ca.* $-30^\circ C$) toluolischen Lösung erhalten werden; sie zersetzen sich jedoch während ihrer röntgenographischen Untersuchung bei Raumtemperatur.

3. 1H -NMR-Spektren

Die in CD_2Cl_2 -Lösung erhaltenen 1H -NMR-Spektren der Enantiomere **4a** und **4b** sind erwartungsgemäß identisch. Beobachtet werden (unterhalb von 280 K) neun verschiedene Resonanzen mit den rela-

tiven Intensitäten (in Richtung wachsender δ -Werte) 5:5:3:3:1:1:1:3:1 (Tab. 3). Echte Multiplettaufspaltung zeigen nur die Signale der vom paramagnetischen Zentrum am weitesten entfernten $\delta-CH_3$ -Protonen; zusätzlich unterliegt die $\delta-CH_3$ - (und ausgeprägter noch die $\beta-CH_2$ -Resonanz) auch einer diastereotopen Aufspaltung. Die zwei nichtäquivalenten C_5H_5 -Liganden (vgl. Abb. 1) liefern unterhalb von Raumtemperatur ebenfalls zwei separate Singulets; bei *ca.* 305 K kollabiert das Signalpaar allerdings zu *einem* breiten ($\Delta_{1/2}$ *ca.* 350 Hz) Singulett. Das Ausmaß aller Signalaufspaltungen nimmt mit sinkender Temperatur (d.h. mit zunehmender magnetischer Suszeptibilität bzw. magnetischer Anisotropie) noch weiter zu. Für sämtliche Resonanzen (von **4a**) resultieren praktisch lineare δ -*vs.*- T^{-1} -Plots; mithin sind temperaturabhängige Strukturveränderungen in Lösung wohl weitgehend auszuschließen. Entsprechend wenig verändert sich das NMR-Spektrum von **4a/b** bei Zugabe von Lewis-Basen wie THF-*d*₈ oder DMSO-*d*₆ zur CD_2Cl_2 -Lösung.

Die insgesamt sechs Resonanzen von **5** (Tab. 3, unterste Zeile) lassen bereits bei Raumtemperatur eine viel weitere Auffächerung erkennen als die neun Signale von **4a/b** bei 220 K. Während die (mittlere) isotrope Verschiebung der C_5H_5 -Resonanz von **4a/b** z.B. der für $[(C_5H_5)_2YbO_2CR]_n$ -Komplexe berichteten entspricht, ist $\delta(C_5H_5)$ von **5** eher mit den δ -Werten verschiedener Alkynylkomplexe $[(C_5H_5)_2YbC_2R]_n$ (R = *n*- C_4H_9 , *c*- C_6H_{11}) sowie auch von $[(C_5H_5)_2YbCl]_2$ (gelöst in Toluol-*d*₈) vergleichbar [8]. Überraschenderweise übertrifft die mittlere isotrope Verschiebung der $\alpha-CH_2$ -Protonen die der gleichfalls α -ständigen CH_3 -Protonen um fast 100 ppm. Beide Gruppen

TABELLE 3. 1H -NMR-Daten von **4a** (280–220 K; 80 MHz) und **5** (297 K; 360 MHz, unterste Zeile)

T/K	C_5H_5 ^a	$\alpha-CH_3$ ^b	$\alpha-CH_2$ ^a	$\beta-CH_2$ ^a / CH_3 ^b	$\gamma-CH$ ^b	$\delta-CH_3$ ^a
280	–15.3 (4.8)	44.5	–	28.7 (1.2)	16.3	10.59 ^c (0.09)
270	–16.2 (5.2)	46.8	–	30.0 (1.3)	17.0	11.08 ^c (0.10)
260	–18.3 (6.2)	51.8	–	33.1 (1.7)	18.6	12.16 ^d (0.13)
240	–20.6 (7.4)	57.7	–	36.8 (2.3)	20.4	13.42 ^d (0.15)
220	–22.9 (8.7)	63.2	–	40.5 (3.0)	22.1	14.64 ^c (0.16)
297	–61.1	175.4	265.0 (10.6)	76.6	–	–

^a Zentrum jeweils eines Dubletts; in Klammern darunter Aufspaltung (in ppm).

^b Singulett.

^c Quasi-Triplett (3J : 7.2 Hz).

^d Doppeldoublett (3J : 6.4 Hz).

^e Einfaches Dublett.

könnten sich grundsätzlich dem Zentralmetallion (für $n = 1$ bzw. 2) gleich gut annähern. Der erhebliche Unterschied ihrer mittleren δ -Werte läßt darauf schließen, daß sich die CH_2 -Protonen im zeitlichen Mittel länger in unmittelbarer Nähe eines Yb-Ions aufhalten als die CH_3 -Protonen. Für einen besonders starken Einfluß des Paramagnetismus eines Yb^{3+} -Ions auf die Methylenprotonen spricht zugleich die ungewöhnlich weite diastereotopie Aufspaltung der CH_2 -Resonanz ($\Delta\delta$: 11.6 ppm). Es liegt nahe anzunehmen, daß die zwei Methylenprotonen im Zeitmittel eine besondere Art von "agostischer Wechselwirkung" mit dem koordinativ wahrscheinlich nicht abgesättigten Zentralmetallion ausbilden, ohne daß hierdurch die Rotation um die beteiligten O-C- und C-C-Bindungen erkennbar eingeschränkt wird. Das Ausbleiben einer diastereotopen Aufspaltung der C_5H_5 -Resonanz deutet an, daß die für einen Zweierkomplex grundsätzlich zu erwartende Prochiralität jedes C_5H_5 -Ligandenpaares zumindest bei Raumtemperatur experimentell nicht nachweisbar ist. Das bereits beschriebene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** [2], das sich im Hinblick auf mögliche Diastereotopie-Effekte seiner zwei $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden nicht schlüssig interpretieren läßt, erstreckt sich bei Raumtemperatur von ca. +90 ppm bis ca. -50 ppm und ist somit nicht ohne weiteres einer der zwei oben spezifizierten, verschiedenen Kategorien von $[\text{Cp}_2\text{YbX}]_n$ -Systemen zuzuordnen.

4. NIR/VIS-Spektren und Circular dichroismus (f - f -CD)

Die Komplexe **3–5** liefern im Bereich der f - f -KF-Übergänge des Yb^{3+} -Ions (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{13}$) relativ ähnliche Absorptionsspektren (vgl. Abb. 2 und 3). Da der $^2\text{F}_{7/2}$ -Grundterm in maximal vier, der einzige angeregte Ionenterm $^2\text{F}_{5/2}$ in höchstens drei KF-Zustände (bzw. auch "Kramers-Dubletts") aufgespalten sein kann, sind nicht mehr als drei "kalte" O-O-Übergänge zu erwarten, denen jeweils bis zu drei "heiße" O-O-Banden bathochrom vorgelagert sein können. Begleitet werden "kalte" O-O-Übergänge mitunter auch von wenigen ausreichend intensiven hypsochromen Schwingungssatelliten. Die Gegenüberstellung der f - f -Spektren von **4a** bei 305 und 77 K (Abb. 4) läßt vermuten, daß zwei Signale wegen ihrer durchweg relativ hohen Intensitäten als potentielle "kalte" O-O-Banden in Frage kommen. Die langwellige Flanke des intensivsten Signals weist bei 305 K drei bis vier schwache Schultern auf (vgl. Tab. 4), die bei 77 K praktisch verschwunden sind. Höchstens drei dieser wohl "heißen" Banden können jedoch zum langwelligsten "kalten" O-O-Übergang gehören.

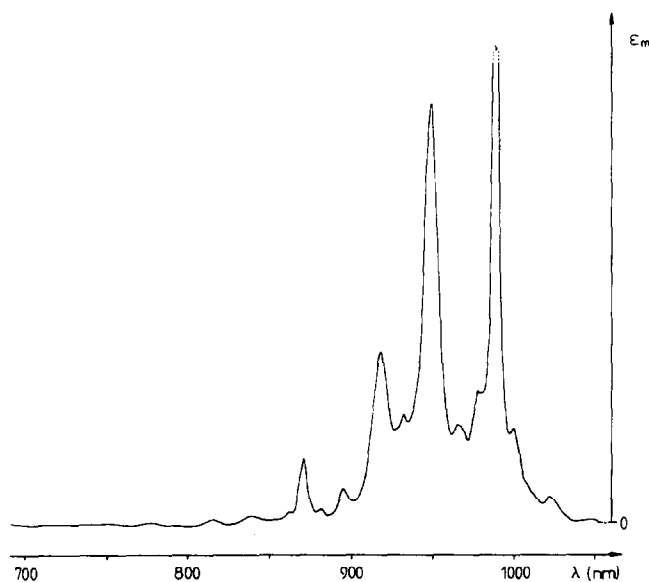


Abb. 2. NIR/VIS-Absorptionsspektrum von **5**.

Während Komplex **5** keinen f - f -CD zeigt, liefern **4a** und **4b** zwischen 10.000 und 10.600 cm^{-1} ausgeprägte CD-Spektren aus mindestens fünf Einzelsignalen. Die

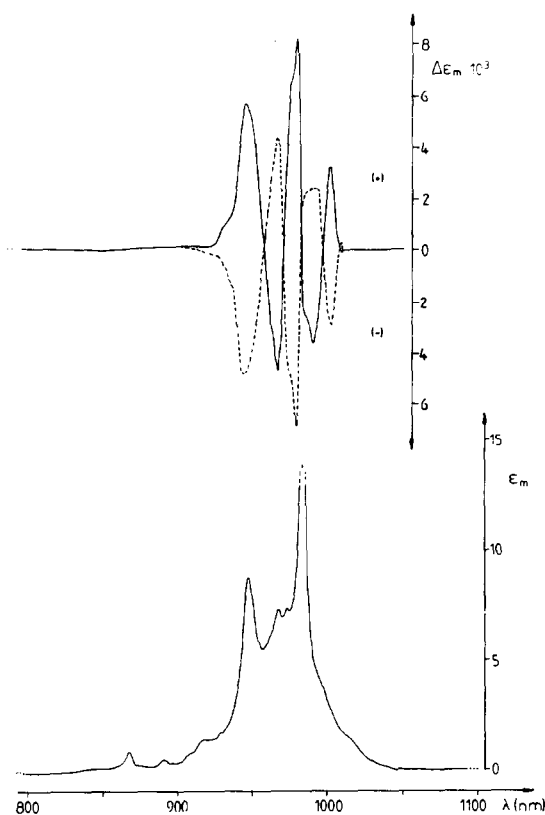


Abb. 3. Unten: NIR/VIS-Absorptionsspektrum von **4a**; oben: CD-Spektren von **4a** (ausgezogene Linie) und **4b** (gestrichelt), jew. bei Raumtemperatur.

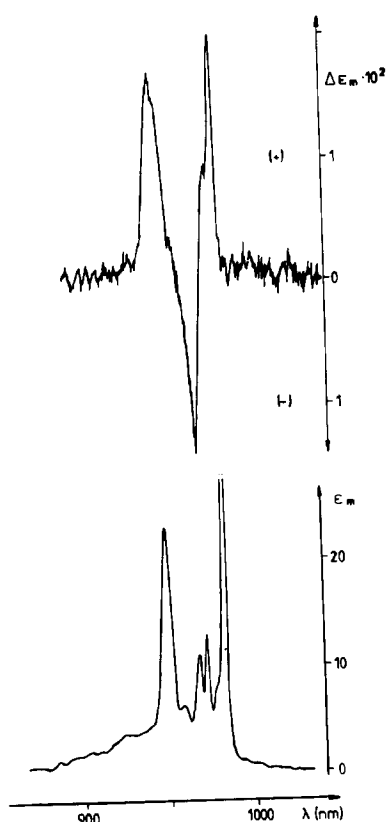


Abb. 4. Unten: NIR/VIS-Absorptionsspektrum; oben: CD-Spektrum von **4a** bei 77 K.

CD-Spektren ($\Delta\epsilon$: differentielle molare Extinktion) von **4a** und **4b** verlaufen erwartungsgemäß spiegelbildlich zur $\Delta\epsilon$ -Nulllinie (vgl. Abb. 3). Dieser Befund bestätigt

klar, daß die gefundenen Cotton-Effekte auf die Chiralität des jeweils enantiomerenreinen (*R*)-(+)- bzw. (*S*)-(–)-Isobutylactat liganden zurückzuführen sind. Die gelegentlich voneinander abweichenden $\Delta\epsilon$ -Werte von **4a** und **4b** (Tab. 4) dürften meßtechnische Ursachen haben bzw. auch mit der hohen Empfindlichkeit der Lösungen zusammenhängen.

Bei 77 K besteht das CD-Spektrum von **4a** nur noch aus drei Hauptsignalen (Abb. 4). Während es einerseits naheliegen mag, die drei bei 77 K verbliebenen CD-Banden gerade den drei erwarteten O–O–KF-Übergängen zuzuordnen, würde die dann resultierende totale KF-Aufspaltung des $^2F_{5/2}$ -Terms mit 373 cm^{-1} unerwartet klein ausfallen. Da andererseits nicht ganz auszuschließen ist, daß bis zu zwei der "kalten" O–O-Übergänge praktisch CD-inaktiv bleiben, wurden versuchsweise alle zwischen 9.500 und 12.500 cm^{-1} beobachtbaren Absorptionen paarweise auf mehrfach wiederkehrende Wellenzahldifferenzen hin untersucht [9], die mit echten Molekülschwingungen (vgl. Experimenteller Teil) von **4a** bzw. **5** korrelierbar erscheinen (vgl. Tab. 4). Das Ergebnis dieser Betrachtung würde O–O-Übergänge bei 10.150 ± 20 , ca. 10.770 und $10.970 \pm 40\text{ cm}^{-1}$ relativ wahrscheinlich machen.

Die Größenordnung der $\Delta\epsilon$ -Werte von **4a** und **4b** entspricht der von **3** [2]; allerdings erscheinen im CD-Spektrum von **3** auch oberhalb von 10.600 cm^{-1} einige Signale. Eindrucksvoll ist die Zunahme der $\Delta\epsilon$ -Werte einiger Signale von **4a** beim Abkühlen der Probe auf 77 K (d.h. von $8 \cdot 10^{-3}$ nach $20 \cdot 10^{-3}\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; vgl. Tab. 5). Diese CD-Effekte profitieren besonders von der gleichfalls stark zunehmenden paramagnetischen

TABELLE 4. NIR-Absorptions- und CD-Daten von **5** (Lsgsm. THF, c : $1.33 \cdot 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$), **4a** und **4b** (Lsgsm. CH_2Cl_2 , c : $5.08 \cdot 10^{-2}$ bzw. $4.91 \cdot 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$) bei Raumtemp. ($\bar{\nu}$ und $\Delta\bar{\nu}$ in cm^{-1} ; ϵ_m und $\Delta\epsilon_m$ in $\text{mol l}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Fett gedruckt: Mutmaßliche "kalte" O–O-Übergänge a–c. $\Delta\bar{\nu}(\text{abs})$ -Spalte: Abstand (in cm^{-1}) vom jeweils indizierten O–O-Übergang

5		4a				4b		
$\nu(\text{abs})$	$\Delta\nu(\text{abs})$	$\nu(\text{abs})$	$\Delta\nu(\text{abs})$	ϵ_m	$\nu(\text{CD})$	$\Delta\epsilon_m \cdot 10^3$	$\nu(\text{CD})$	$\Delta\epsilon_m \cdot 10^3$
9583	554 ^a	9588	575 ^a	0.1	9990	+3.3	9990	–3.1
9794	343 ^a	9699	464 ^a	0.3	10101	–3.6	10101	+2.8
9930	207 ^a	9843	320 ^a	1.6	10163	–2.8	10163	+2.5
10024	113 ^a	10081	82 ^a	4.6	10204	+8.3	10215	–7.4
10137^a	0	10163^a	0	20.7	10256	+6.4	10256	–5.4
10262	125 ^a	10288	125 ^a	8.5	10341	–4.8	10341	+4.8
10372	235 ^a	10341	178 ^a	8.9	10396	+3.1	10406	+2.5
10537	400 ^a	10560	397 ^a	10.2	10571	+5.4	10582	–4.9
10764^b	0; 627 ^a	10776^b	0; 637 ^a	1.6				
10881	744 ^a	10929	766 ^a	1.4				
10929^c	0	11001^c	0	1.3				
11211	1074 ^a	11236	1073 ^a	0.9				
11390	626 ^b	11547	1384 ^a	1.1				
11521	1384 ^a	11933	1157 ^b	0.3				
11905	1141 ^b	12034	1033 ^c	0.1				
12285	1356 ^c	12121	1345 ^b	0.1				
		12360	1359 ^c	0.1				

TABELLE 5. NIR-Absorptions- und CD-Daten von **4a** bei 77 K (siehe auch Legende von Tab. 4)

$\nu(\text{abs})$	$\Delta\nu(\text{abs})$	ϵ_m	$\nu(\text{CD})$	$\Delta\epsilon_m \cdot 10^2$
10010	173 ^a	0.8		
10070	113 ^a	1.2		
10183 ^a	0	39.0	10188	+2.0
10245	62 ^a	8.1	10235	+0.8
10288	105 ^a	12.8		
10331	148 ^a	10.9	10320	-1.6
10428	245 ^a	6.4	10384	-0.5
10526	343 ^a	23.2	10526	+1.3
10661	478 ^a	4.4	10560	+1.6
10805 ^b	0	3.7		
10965	778 ^a	2.2		
11025 ^c	0	2.0		
11173	990 ^a	1.7		
11261		1.2		
11547	1364 ^a	2.0		
11710	905 ^b	0.7		
11919	894 ^c	0.8		
12121	1316 ^b	0.1		
12391	1366 ^c	0.1		

Suszeptibilität. Die CD-Befunde für **3** und **4a/b** entsprechen gut der Voraussage von Richardson [10], daß der $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ -Übergang des Yb^{3+} -Ions wegen Erfüllung der Auswahlregeln: $\Delta J = 1$, ΔL , $\Delta S = 0$ besonders CD-sensitiv sein sollte.

5. Schlußbemerkung

Da die f - f Anregungen des Yb^{3+} -Ions sämtlich im nahen IR-Bereich erscheinen, sind bislang erst relativ wenige chirale Yb-Komplexe CD-spektroskopisch untersucht worden [2,11]. Im Enantiomerenpaar **4a/b** liegt unseres Wissens erstmals ein spektroskopisch und strukturell optimal charakterisierter chiraler Yb^{III} -Komplex vor, der gut in inerten organischen Solvenzien löslich ist und auch in Lösung konfigurationsstabil bleibt. Für die stärksten CD-Signale von **4a** ergeben sich relativ hohe Dissymmetriefaktoren g_{abs} (305 K: $4.0 \cdot 10^{-4}$; 77 K: *ca.* $1.0 \cdot 10^{-3}$), so daß in Übereinstimmung mit der tatsächlich gefundenen Molekülstruktur davon auszugehen ist, daß den relativ hohen chiroptischen Effekten hier ein sog. "Chelatisierungseffekt" [12] zugrundeliegt. Das Ausbleiben von CD im Fall des auch chiralen Komplexes **5** könnte damit zusammenhängen, daß die 4f-Elektronen von **5** wahrscheinlich nur einem viel schwächeren "Vizinal-effekt" [12] unterliegen.

6. Experimentelles

Sämtliche Operationen wurden unter strikter Schutzgasatmosphäre (N_2 ; Schlenk-Technik) durchgeführt. FT-IR-Spektrometer: Perkin-Elmer Mod. 1720

(KBr-Pellets bzw. Nujol-Anreibungen); NMR-Spektrometer: Bruker Mod. WP 80 und AM 360; NIR/VIS-Spektralphotometer: Cary Mod. 17; Circular dichroismus: Jasco Mod. J200-D mit Datenprozessor DP-500 N; Massenspektrometer: V.G. ZAB 2F (**4a**), Finnigan MAT Mod. 311 A (**5**).

6.1. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}\{\mu\text{-}\eta^1 : \eta^2\text{-}(R)\text{-}(+)\text{-OCH(Me)-COO}^i\text{Bu}\}]_2$ (**4a**)

980 mg (2.66 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$, gelöst in 70 ml CH_2Cl_2 , werden auf -70°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 0.40 ml (389 mg, 2.66 mmol) $(R)\text{-}(+)\text{-Isobutylactat}$ (Aldrich) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt (unmittelbarer Farbumschlag von dunkelgrün nach gelb). Der Ansatz wird auf -10°C erwärmt, filtriert und zur Trockene eingengt. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 ml *n*-Hexan wird das hellgelbe, mikrokristalline Produkt 8 h am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.180 g (98% d. Th.), Zersetzung: $\geq 180^\circ\text{C}$. (Gef.: C, 43.88; H, 5.02; O, 6.21. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Yb}$ ber.: C, 45.54; H, 5.17; O, 10.70%). IR: 3090, 2965, 2925, 2885, 1465, 1270, 1250, 1140, 1020, 890, 780 cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$: 1685 cm^{-1} . MS (für ^{174}Yb): m/z 8.33 ($\text{M}^+\text{-C}_5\text{H}_5 \hat{=} \text{A}$, 10%), 760 ($\text{A-C}_4\text{H}_9\text{O} \hat{=} \text{B}$, 34%), 717 ($\text{B-C}_3\text{H}_7$, 3%), 695 ($\text{B-C}_5\text{H}_5 \hat{=} \text{C}$, 4%), 687 ($\text{B-C}_4\text{H}_9\text{O}$, 18%), 652 ($\text{C-C}_3\text{H}_7$, 4%), 631 ($\text{B-C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$, 10%), 449 (M^{2+} , $\text{M}/2^+$, 32%), weitere einkernige Fragmente, 239 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Yb}^+$, 100%).

6.2. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}\{\mu\text{-}\eta^1 : \eta^2\text{-}(S)\text{-}(-)\text{-OCH(Me)-COO}^i\text{Bu}\}]_2$ (**4b**)

Darstellung analog zu der von **4a** aus 850 mg (2.31 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$, 0.347 ml (337 mg, 2.31 mmol) $(S)\text{-}(-)\text{-Isobutylactat}$ (s.u.) und 70 ml CH_2Cl_2 . Ausbeute: 982 mg $\hat{=} 94.9\%$ d. Th. (Gef.: C, 42.99; H, 5.05; O, 6.37. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Yb}$ ber.: C, 45.54; H, 5.17; O, 10.70%). Darstellung von $(S)\text{-}(-)\text{-Isobutylactat}$: 28 g einer 85%igen wäßrigen $(S)\text{-}(-)\text{-Milchsäure}$ lösung (*ca.* 0.27 mol) und 36 g (0.48 mol) Isobutanol werden mit 100 ml Toluol versetzt. Nach Zugabe von 10 g Molekularsieb (3\AA) und 4 ml konz. HCl wird das Gemisch 4h am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung wird der Rückstand unter reduziertem Druck über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Ausbeute: 25.4 g (64% d. Th.). Kp_{20} : $76\text{-}77^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{20}$: $(-)$ 7.9° (unverd.); GC-Geh.: 98.9%; IR, $\nu(\text{CO})$: 1735 cm^{-1} .

6.3. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}\{(S)\text{-}(+)\text{-OCH(Me)Et}\}]$ (**5**)

Einer Lösung von 720 mg (1.95 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$ in 120 ml Toluol (Temperatur: -40°C) wird tropfenweise eine Lösung von 0.17 ml (144 mg, 1.95 mmol) $(S)\text{-}(+)\text{-2-Butanol}$ (Merck-Schuchardt) in 10 ml Toluol hinzugefügt (Farbumschlag von dunkelgrün nach gelb).

TABELLE 6. Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 4a

Atom	x	y	z	U_{eq}
YB(1)	-0.11311(3)	0.00000(0)	-0.19300(2)	0.0347(1)
YB(2)	0.11487(3)	-0.19140(4)	-0.30048(2)	0.0372(1)
O(1)	-0.0483(6)	-0.2084(8)	-0.2223(3)	0.042(1)
O(2)	-0.2241(6)	-0.1645(7)	-0.1245(3)	0.048(2)
O(3)	-0.2554(5)	-0.3816(7)	-0.1050(3)	0.051(1)
O(4)	0.0558(5)	0.0145(9)	-0.2684(3)	0.039(1)
O(5)	0.2542(6)	-0.0268(8)	-0.3457(4)	0.057(3)
O(6)	0.3029(6)	0.1883(9)	-0.3492(5)	0.069(3)
C(1)	0.074(1)	0.084(1)	-0.0836(5)	0.062(4)
C(2)	0.003(1)	0.198(1)	-0.1049(5)	0.064(4)
C(3)	-0.110(1)	0.189(1)	-0.0748(6)	0.073(4)
C(4)	-0.114(1)	0.068(1)	-0.0347(6)	0.075(5)
C(5)	0.000(1)	-0.004(1)	-0.0386(5)	0.075(4)
C(6)	-0.234(1)	0.088(1)	-0.3361(6)	0.074(5)
C(7)	-0.295(1)	-0.036(1)	-0.3179(8)	0.092(6)
C(8)	-0.3609(8)	-0.011(1)	-0.2506(7)	0.070(4)
C(9)	-0.3404(9)	0.119(1)	-0.2238(6)	0.066(4)
C(10)	-0.260(1)	0.178(1)	-0.2754(7)	0.067(4)
C(11)	-0.126(1)	-0.436(1)	-0.2375(8)	0.096(6)
C(12)	-0.0885(9)	-0.321(1)	-0.1805(6)	0.055(3)
C(13)	-0.1948(8)	-0.2797(9)	-0.1327(5)	0.044(2)
C(14)	-0.3613(9)	-0.350(1)	-0.0575(6)	0.062(3)
C(15)	-0.421(1)	-0.482(1)	-0.0360(7)	0.065(4)
C(16)	-0.519(1)	-0.448(1)	0.0207(9)	0.094(6)
C(17)	-0.472(1)	-0.558(1)	-0.1127(8)	0.095(6)
C(101)	-0.066(1)	-0.275(1)	-0.4153(6)	0.071(5)
C(102)	-0.020(1)	-0.159(1)	-0.4480(5)	0.072(4)
C(103)	0.101(1)	-0.183(1)	-0.4670(5)	0.072(4)
C(104)	0.134(1)	-0.315(1)	-0.4442(5)	0.069(4)
C(105)	0.029(1)	-0.370(1)	-0.4120(6)	0.066(4)
C(106)	0.3228(9)	-0.187(1)	-0.1931(6)	0.067(4)
C(107)	0.349(1)	-0.266(1)	-0.2573(7)	0.066(4)
C(108)	0.283(1)	-0.383(1)	-0.2592(7)	0.082(5)
C(109)	0.211(1)	-0.382(1)	-0.1929(7)	0.075(4)
C(110)	0.234(1)	-0.258(1)	-0.1524(6)	0.069(4)
C(111)	0.058(1)	0.243(1)	-0.3214(8)	0.074(4)
C(112)	0.1286(8)	0.129(1)	-0.2787(5)	0.047(3)
C(113)	0.2333(8)	0.090(1)	-0.3274(5)	0.048(3)
C(114)	0.398(1)	0.159(1)	-0.4044(8)	0.080(5)
C(115)	0.416(1)	0.281(1)	-0.4508(8)	0.089(6)
C(116)	0.514(1)	0.264(2)	-0.511(1)	0.132(9)
C(117)	0.475(1)	0.387(2)	-0.386(1)	0.17(1)

Der Ansatz wird innerhalb von 15 min auf 0°C erwärmt, filtriert, und das Filtrat am Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingengt (Entfernen von freiem C₅H₆). Nach 3 Tagen bei -30°C ist die Hauptmenge des Produkts auskristallisiert. Abdekantieren der Mutterlauge, Waschen mit zweimal 5 ml kaltem n-Hexan und Trocknen am Hochvakuum (4 h) führt zu 550 mg (Ausbeute: 74.9% d. Th.) eines zitronengelben, mikrokristallinen Feststoffs. Zers.-Temp.: ≥ 135°C. (Gef.: C, 42.40; H, 4.95. C₁₄H₁₉OYb ber.: C, 44.68; H, 5.09%). IR: 3098, 3049, 2967, 2933, 2873, 1376, 1100, 1012, 791, 779 cm⁻¹. MS (für ¹⁷⁴Yb): m/z 897 (M⁺-H, 72%), 832 (M⁺-C₅H₅, 80%), 65 (C₅H₅⁺, 100%).

6.4. Röntgenstrukturanalyse von 4a [13*]

Die Lagen der Yb-Atome wurden mittels dreidimensionaler Patterson-Synthesen ermittelt; anschließende Differenz-Fourier- und LSQ-Rechnungen führten zu den Positionen der C- und O- Atome ($\theta/2\theta$ -Scans; Programm SHELXS-86 [14]. Wasserstofflagen wurden für einen fixierten C-H-Abstand von 96 pm berechnet und mit gemeinsamen Temperaturfaktoren für Cyclopentadienyl- und Isobutylactatprotonen isotrop verfeinert (Programm SHELX-76 [15]. Angesichts des hohen linearen Absorptionskoeffizienten von 51.9 cm⁻¹ wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die absolute Konfiguration der dissymmetrischen (R)-Lactat-C-Atome wurde mittels des anormalen Dispersionsseffekts nach der R-Wert-Methode verifiziert (Berücksichtigung von Friedel-Paaren). Die Restelektronendichte (1.5724 e⁻/Å³ f.d. Dimer, Refe./Par.-Verhältn. 14.00) war vernachlässigbar klein. Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 4a sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung der Arbeit (während ihrer Startphase), sowie Professor G. Paolucci (Venedig) für das MS-Spektrum von 4a.

Literatur und Bemerkungen

- 1 J. Stehr, M. Sievers und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- 2 G. Massarweh und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) 67.
- 3 M. Adam, G. Massarweh und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) C33.
- 4 C. Ni, D. Deng und C. Qian, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) L7.
- 5 P.A. White, *Ph. D. Thesis*, Monash University, Clayton Vic. Australien, 1993, S. 93.
- 6 J. Stehr, *Dissertation*, Universität Hamburg, Deutschland, 1993, S. 14.
- 7 J. Stehr und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) C1.
- 8 (a) R.D. Fischer und G. Bielang, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 61; (b) R.D. Fischer und G. Bielang, in N.M. Edelstein (Hrsg.), *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, ACS Symp. Ser., 131 (1987) 59.
- 9 vgl. H.-D. Amberger und H. Schultze, *Spectrochim. Acta*, 43A (1987) 1301.
- 10 F.S. Richardson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2806.
- 11 P. Salvadori, C. Rosini und C. Bertucci, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2439.
- 12 vgl. M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida und S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 3147; H. Okawa, M. Nakamura, Y. Shuin und S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 3657; W. Kuhn, in K. Freudenberg (Hrsg.), *Stereochemie*, Deuticke, Leipzig, 1933, S. 397.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wis-

senschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57285, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 14 G. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- 15 G. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, UK, 1975.