

Preliminary communication

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide CVIII¹. Synthese und Strukturaufklärung monomerer Organolanthanoidacetate

Herbert Schumann^{*}, Kerstin Zietzke, Frank Erbsstein, Roman Weimann

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

Eingegangen 4 März 1996

Abstract

LnCl_3 reacts with $\text{Na}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu})$ in THF to form the organolanthanoid chlorides $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu})_2\text{LnCl}(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1a**), Lu (**1b**)). Compounds **1a** and **1b** yield in reaction with NaO_2CCH_3 the monomeric organolanthanoid acetates $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu})_2\text{LnO}_2\text{CCH}_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**2a**), Lu (**2b**)). The single crystal X-ray structure analysis of **2b** as well as the cryoscopic molecular weight investigation of **2a** verify the monomeric structure of these complexes.

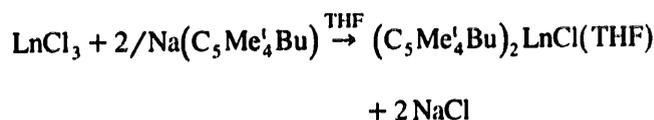
Keywords: Lanthanum; Organolanthanoid acetate; Lutetium; X-ray diffraction; Cyclopentadienyl

1. Einleitung

Organolanthanoidacetate $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnO}_2\text{CCH}_3]$ wurden erstmals von Maginn et al. [2] 1963 erwähnt und ihr struktureller Aufbau 7 Jahre später mittels IR- und Molekulargewichtsuntersuchungen als dimere Verbindungen mit verbrückenden Acetatgruppen analysiert [3]. Bestätigt wurden diese Ergebnisse 1995 von Deacon durch eine Röntgenstrukturanalyse der entsprechenden Ytterbiumverbindung [4], die zeigt, daß die Acetatgruppe als dreizähliger verbrückender Ligand fungiert. Im selben Jahr wurden von uns eine Reihe von Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidacetaten mit substituierten Cyclopentadienylringen, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnO}_2\text{CCH}_3]$, $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{LnO}_2\text{CCH}_3]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnO}_2\text{CCH}_3]$, hergestellt [5], dabei konnten wir mittels Röntgenstrukturanalyse für die Verbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{LnO}_2\text{CCH}_3]$ zweifelsfrei belegen, daß der Acetatligand je nach Größe des enthaltenen Zentralatoms als zweizähliger oder dreizähliger verbrückender Ligand auftreten kann. Ersetzt man das Acetat durch

sterisch anspruchsvollere Carboxylatliganden, so führt dies zu monomeren Komplexen mit chelatisierendem Carboxylatliganden, wie mit den Verbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YbO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ [6], $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YbO}_2\text{CCH}(\text{SiMe}_3)_2]$, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YbO}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,5}]$ [7] und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ScO}_2\text{-CC}_6\text{H}_4\text{Me-4}]$ [8] bereits gezeigt wurde. Im Zuge weiterer Untersuchungen über das Koordinationsverhalten des Acetats als Ligand in der Organolanthanoid-Chemie haben wir herausgefunden, daß sich aber auch mit diesem sterisch weniger anspruchsvollen Liganden monomere Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe bei geeigneter Alkylierung am Cyclopentadienylring erhalten lassen. Im folgenden stellen wir nun die einkernigen Organolanthanoidacetate $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Bu})_2\text{LnO}_2\text{CCH}_3]$ des Lanthans und Lutetiums vor.

Ihre Darstellung erfolgt in zwei Schritten. Durch eine 1:2-Reaktion der Lanthanoidtrichloride mit 1-¹Butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylnatrium lassen sich zunächst die Bis(1-¹butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)lanthanoidchloride erhalten. Eine äquimolare Umsetzung dieser Verbindungen mit Natriumacetat führt schließlich zu den gewünschten Bis(1-¹butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)lanthanoidacetaten:



^{*} Corresponding author.

¹ CVII. Mitteilung siehe [1].

Ln = La (1a), Lu (1b)



Ln = La (2a), Lu (2b)

Die Ausbeute über beide Reaktionsschritte beträgt für die Lanthanverbindung 26% und für den Lutetiumkomplex 30%. Sowohl die Chloride 1a,b als auch die Acetate 2a,b sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie sind in unpolaren und polaren Lösemitteln wie Pentan, Hexan, Toluol, Benzol, Diethylether, Tetrahydrofuran und Pyridin sehr gut löslich. Ihre Zusammensetzung wird durch NMR-spektroskopische, massenspektrometrische und elementaranalytische Befunde bestätigt. Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von 1a,b und 2a,b weisen die erwartete Anzahl von Signalen in den erwarteten Bereichen auf.

In den Massenspektren der Chloride 1a,b tritt als Peak mit höchstem m/z -Wert das Molekülion ohne das koordinierte THF auf, während bei den Organolanthanoidacetaten 2a,b das Molekülion mit hoher Intensität zu beobachten ist. Alle vier Verbindungen weisen zudem Metall-Ligand-Fragmente auf, die aus der Abspaltung der Cyclopentadienylringe und des Chlorids bzw. Acetats resultieren.

Eine von 2a in Benzol durchgeführte kryoskopische Molmassenbestimmung bestätigt, daß die Bis(1-butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)lanthanoidacetate in Lösung monomer vorliegen.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten von dem Lutetiumacetat 2b aus konzentrierter Ether-Lösung bei tiefer Temperatur erhalten werden. (Kristalle von 2b sind triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $a = 889.3(3)$, $b = 1100.1(2)$, $c = 1411.5(3)$ pm, $\alpha = 91.37(2)^\circ$, $\beta = 96.03(3)^\circ$, $\gamma = 104.92(2)^\circ$, $V = 1325.1(6) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$; $Z = 2$, $\delta(\text{ber.}) = 1.475 \text{ g cm}^{-3}$; Meßtemperatur: 240(2) K; Meßparameter: Enraf-Nonius CAD4, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, Abtastmodus $\omega-2\theta$, Meßbereich: $4 < 2\theta < 52^\circ$, Korrektur des Datensatzes: Lorenz-Polarisation. Strukturlösung anhand von Patterson-Methoden (SHELXS-86 [10]), Strukturverfeinerung mittels Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-93 [11]) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffpositionen auf Ideallagen berechnet. Reflexe: 5649 gemessen, davon 5085 unabhängig und 5074 beobachtet. Anzahl der verfeinerten Parameter: 280, $R1 = 0.0206$, $R_w = 0.0219$. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404905 angefordert werden.) In Abb. 1 ist das

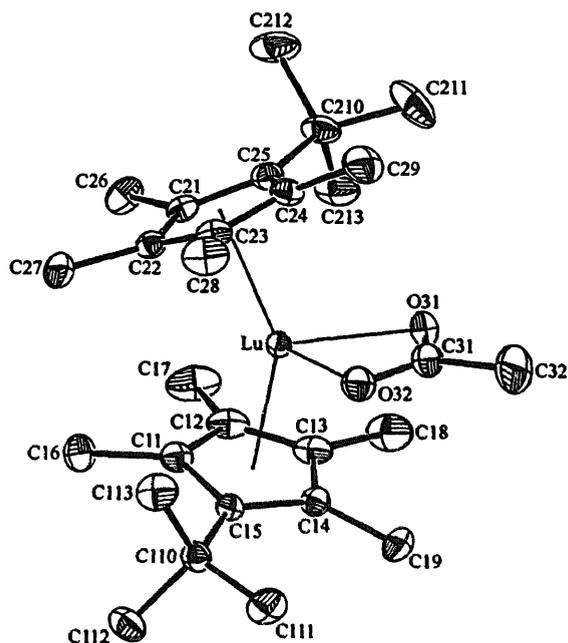


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [9] von 2b im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern; Cp beschreibt den Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes): Lu–O31, 227.7(2); Lu–O32, 228.2(2); Lu–C31, 261.9(3); Lu–Cp1, 229.9(2); Lu–Cp2, 230.7(2); O31–Lu–O32, 57.71(9); O31–C31–O32, 121.00(3); Cp1–Lu–Cp2, 142.64(5).

Ergebnis dieser Untersuchungen dargestellt. Es zeigt, daß die Moleküle von 2b im Festkörper als diskrete Monomere vorliegen. Das Lutetium(III)ion ist von zwei η^5 -gebundenen 1-Butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Liganden und einer zweizählig chelatisierenden Acetatgruppe umgeben. Die Bindungslängen des Metallions zu den Sauerstoffatomen des Acetats (Lu–O31 und Lu–O32) wurden mit 227.7(2) pm bzw. 228.2(2) pm bestimmt. Der Bindungswinkel O31–Lu–O32 liegt mit 57.71(9) $^\circ$ in ähnlicher Größenordnung wie bei der Scandiumverbindung $[(C_5Me_5)_2ScO_2CC_6H_4Me-4]$ (O–Sc–O = 60.9 $^\circ$) [8]. Die Atome Lu–O31–C31–O32 bilden erwartungsgemäß eine Ebene. Der Winkel der Metallocen-Einheit Cp1–Lu–Cp2 (Cp beschreibt den Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes, Cp1 bzw. Cp2 ist definiert durch die Kohlenstoffatome C11–C15 bzw. C21–C25) ist mit 142.64(5) $^\circ$ nahezu identisch mit dem entsprechenden in $[(C_5Me_5)_2ScO_2CC_6H_4Me-4]$ (142.3 $^\circ$) [8]. Desweiteren ist der Cyclopentadienylring innerhalb der Fehlergrenzen planar. Die Projektion des Schweratoms auf die Cyclopentadienylringebene Cp1 bzw. Cp2 ist um 2.8 pm bzw. 2.2 pm gegenüber dem Ringzentrum verschoben. Methyl- und 1-Butylgruppen ragen mit maximal 27.3(5) pm (Cp1–C17) bzw. 25.7(5) pm (Cp2–C27) aus der Cyclopentadienylringebene heraus. Die sterisch anspruchsvollen 1-Butylgruppen des Cyclopentadienyl-

ganden haben eine starke Abweichung von einer ekliptischen Anordnung der beiden Fünfringe zur Folge.

2. Arbeitsvorschriften

Sämtliche Arbeiten wurden mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken unter reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösemittel wurden über Natrium-Benzophenon getrocknet und unter Stickstoff abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Elementaranalysen wurden mittels eines Perkin–Elmer 240 C–CHN-Analysators angefertigt. Massenspektren wurden an einem Varian MAT 311 A Spektrometer mit 70 eV Elektronenstoßionisation aufgenommen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs Bruker ARX 200 (^1H : 200 MHz, C_6D_6 , 20°C; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 50.32 MHz, C_6D_6 , 20°C; wenn nicht anders beschrieben; chemische Verschiebungen δ in ppm relativ zum Restprotonengehalt des deuterierten Lösemittels) durchgeführt.

2.1. 1-¹Butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylnatrium

18.34 g (132.7 mmol) 2,3,4,5-Tetramethyl-2-cyclopenten-1-on (Aldrich) werden in 100 ml Diethylether gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man über 2 h 83 ml (140.0 mmol) einer 1.6 M ¹Butyllithium-Lösung in Pentan und rührt weitere 12 h. Die jetzt gelborange Reaktionslösung wird zunächst vorsichtig mit destillictem Wasser hydrolysiert, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Diese wird danach wieder mit 33%iger Schwefelsäure aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit 30 ml 33%iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und einmal mit 30 ml Wasser sowie 60 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumcarbonat wird das Lösemittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand bei $46\text{--}48^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar fraktioniert destilliert. Man erhält 19.90 g des Rohproduktes 1-¹Butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien, das ohne weitere Reinigung langsam zu einer Suspension von 5.66 g (145.0 mmol) Natriumamid in 150 ml THF bei Raumtemperatur gegeben wird. Dabei setzt Gasentwicklung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 12 h gerührt. Anschließend wird filtriert und die klare Lösung im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Das gelbe Rohprodukt wird mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Waschvorgang liegt das Produkt in Form eines weißen Pulvers vor. Ausbeute: 10.92 g (41%). Anal. Gef.: C, 77.16; H, 10.34. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Na}$. Ber.: C, 77.94; H, 10.57%. $^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF): 2.13 (s, 6H, C_5Me_4), 1.91 (s, 6H, C_5Me_4), 1.30 (s, 9H, C_5^tBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 118.27 (C_5^tBu), 106.79 (C_5Me_4), 104.67 (C_5Me_4), 35.52

($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.39 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15.42 (C_5Me_4), 11.84 (C_5Me_4).

2.2. Bis(1-¹butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)lanthanchlorid · THF (1a)

1.55 g (4.2 mmol) $\text{LaCl}_3 \cdot 1.7\text{THF}$ werden in 100 ml THF aufgenommen und 1.69 g (8.4 mmol) 1-¹Butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylnatrium zugegeben. Die Suspension erhitzt man für 12 h unter Rückfluß. Das THF wird am Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die in Ether unlöslichen Bestandteile werden von der Lösung abfiltriert und die gelbe Etherphase bis zur Trübung im Vakuum eingeeengt. Anschließend wird die Ether-Lösung auf Trockeneis gestellt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.07 g (42%). Schmp.: 126°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 59.03; H, 7.93. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{ClLaO}$ (1a). Ber.: C, 59.97; H, 8.39%. $^1\text{H-NMR}$: 3.62 (THF), 2.33 (s, 12H, C_5Me_4), 1.93 (s, 12H, C_5Me_4), 1.87 (THF), 1.57 (s, 18H, C_5^tBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 130.14 (C_5^tBu), 121.22 (C_5Me_4), 120.21 (C_5Me_4), 67.00 (THF), 35.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.65 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.31 (THF), 15.20 (C_5Me_4), 11.66 (C_5Me_4). MS (260°C , ^{35}Cl , m/z (%)): 528 (25) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})_2\text{LaCl}$] $^+$, 493 (33) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})_2\text{La}$] $^+$, 351 (8) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})\text{LaCl}$] $^+$, 178 (49) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})\text{H}$] $^+$, 122 (100) [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$] $^+$ und weitere Fragmente.

2.3. Bis(1-¹butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)lutetiumchlorid · THF (1b)

In analoger Darstellungsweise zu Sektion 2.2 erhält man aus 1.04 (3.7 mmol) LuCl_3 und 1.48 g (7.4 mmol) 1-¹Butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylnatrium das Produkt in Form gelber Kristalle. Ausbeute: 1.16 g (49%). Schmp.: 117°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 55.81; H, 7.68. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{ClLuO}$ (1b). Ber.: C, 56.58; H, 7.92%. $^1\text{H-NMR}$: 3.56 (THF), 2.38 (s, 12H, C_5Me_4), 1.86 (s, 12H, C_5Me_4), 1.39 (THF), 1.34 (s, 18H, C_5^tBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 129.82 (C_5^tBu), 120.01 (C_5Me_4), 119.68 (C_5Me_4), 68.23 (THF), 35.46 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.65 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.69 (THF), 15.79 (C_5Me_4), 11.69 (C_5Me_4). MS (220°C , ^{35}Cl , m/z (%)): 565 (19) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})_2\text{LuCl}$] $^+$, 530 (22) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})_2\text{Lu}$] $^+$, 388 (5) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})\text{LuCl}$] $^+$, 178 (65) [$(\text{C}_5\text{Me}_4^t\text{Bu})\text{H}$] $^+$, 122 (100) [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$] $^+$ und weitere Fragmente.

2.4. Bis(1-¹butyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)lanthanacetat (2a)

0.16 g (2.0 mmol) Natriumacetat werden zu 1.07 g (1.8 mmol) 1a in 70 ml THF gegeben. Man läßt zwei Tage bei Raumtemperatur rühren. Das Lösemittel wird

im Vakuum entfernt und der erhaltene beige Feststoff mit 50 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Natriumchlorids wird die Lösung eingeeengt und auf Trockeneis gestellt. Der hellgelbe Feststoff wird von der überstehenden Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.60 g (61%). Schmp.: 196 °C (Zers.). Anal. Gef.: C, 60.04; H, 7.94. $C_{28}H_{45}LaO_2$ (**2a**). Ber.: C, 60.84; H, 8.21%. Kryoskopische Molmassenbestimmung (Benzol): gef., 535; ber., 552 g mol⁻¹. ¹H-NMR: 2.28 (s, 12H, C₅Me₄), 2.05 (s, 12H, C₃Me₄), 1.97 (s, 3H, O₂CCH₃), 1.51 (s, 18H, C₃Bu). ¹³C(¹H)-NMR: 181.69 (O₂C), 127.65 (C₃Bu), 119.34 (C₅Me₄), 118.63 (C₅Me₄), 35.37 (C(CH₃)₃), 32.92 (C(CH₃)₃), 26.56 (O₂CCH₃), 15.03 (C₅Me₄), 11.72 (C₃Me₄). MS (330 °C, m/z (%)): 552 (31) [M]⁺, 493 (29) [(C₅Me₄Bu)₂La]⁺, 375 (54) [(C₅Me₄Bu)LaO₂CCH₃]⁺, 178 (22) [(C₅Me₄Bu)H]⁺, 122 (100) [C₅Me₄H]⁺ und weitere Fragmente.

2.5. Bis(1-'buryl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)lutetiumacetat (**2b**)

In analoger Darstellungsweise zu Sektion 2.4 erhält man aus 0.07 g (0.8 mmol) Natriumacetat und 0.50 g (0.8 mmol) **1b** das gewünschte Produkt in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 0.23 g (61%). Schmp.: 269 °C (Zers.). Anal. Gef.: C, 56.77; H, 7.51. $C_{28}H_{45}LuO_2$ (**2b**). Ber.: C, 57.12; H, 7.71%. ¹H-NMR: 2.19 (s, 12H, C₅Me₄), 1.95 (s, 3H, O₂CCH₃), 1.92 (s, 12H, C₃Me₄), 1.32 (s, 18H, C₃Bu). ¹³C(¹H)-NMR: 182.83 (O₂C), 128.17 (C₃Bu), 119.18 (C₅Me₄), 117.09 (C₅Me₄), 35.20 (C(CH₃)₃), 31.32 (C(CH₃)₃), 24.19 (O₂CCH₃), 14.74 (C₃Me₄), 11.03 (C₃Me₄). MS (25 °C, m/z (%)): 588 (100) [M]⁺, 529 (5) [(C₅Me₄Bu)₂Lu]⁺, 411 (23) [(C₅Me₄Bu)LuO₂CCH₃]⁺, 178 (21)

[(C₅Me₄Bu)H]⁺, 122 (73) [C₅Me₄H]⁺ und weitere Fragmente.

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] M.N. Bochkarev, I.L. Fedushkin, V.I. Nevodchikov, V.K. Cherkasov, H. Schumann, H. Hemling und R. Weimann, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation angenommen.
- [2] R.E. Maginn, S. Manastyrski und M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 672.
- [3] R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 117.
- [4] G.B. Deacon, G.D. Fallon, B.M. Gatehouse, A. Robirovich, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 501 (1995) 23.
- [5] H. Schumann, K. Zietzke, R. Weimann, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 33 (1996) 121.
- [6] T.D. Tilley, R.A. Andersen, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2644.
- [7] K.H. den Haan, G.A. Luinstra, A. Meetsma und J.H. Teuben, *Organometallics*, 6 (1987) 1509.
- [8] M.A. St. Clair und B.D. Santarsiero, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 45 (1989) 850.
- [9] L. Zsolnai und H. Pritzko, ZORTEP, *Ortep Program for PC*, Universität Heidelberg, Deutschland, 1994.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELX 86, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [11] G.M. Sheldrick, SHELX 93, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.