

Preliminary communication

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE

XXIII*. SYNTHESE UND STRUKTUR VON $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}(\text{CH}_3)_3]$

HERBERT SCHUMANN*, ILSE ALBRECHT, JOACHIM PICKARDT und
 EKKEHARDT HAHN

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 D-1000 Berlin 12 (BR Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Juli 1984)

Summary

LaCl_3 , YbCl_3 and LuCl_3 react with NaC_5Me_5 and LiCH_3 or $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in tetrahydrofuran in the presence of tetramethylethylenediamine (tmed) under formation of the new complexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmed})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$), $[\text{Li}(\text{dme})_2][(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ and $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ln}(\text{CH}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$). The structure of $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}(\text{CH}_3)_3]$ has been determined by X-ray diffraction.

Organolanthanoid-Verbindungen vom Typ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnR}$ oder $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnR}$ werden durch Umsetzung von äquivalenten Mengen Dicyclopentadienyl- bzw. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-lanthanoidhalogenid mit Lithiumorganen erhalten. Einige Derivate wurden röntgenographisch untersucht [2]. Mit überschüssigem Lithiummethyl und in Gegenwart von Amin oder Ether bilden Dicyclopentadienyllanthanoidhalogenide die Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{-Li}(\text{L}_2)$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$) [1]. Entsprechende Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Derivate sind von Ytterbium und Lutetium bekannt [3]. Die Zahl der Monocyclopentadienyllanthanoid-Derivate mit $\eta^1\text{-Ln-C}$ -Bindungen beschränkt sich dagegen bisher auf die beiden Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ [4] und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ [5].

LaCl_3 oder LuCl_3 reagiert mit Pentamethylcyclopentadienylnatrium und Methyllithium bzw. Trimethylsilylmethyllithium im Molverhältnis 1/2/2 in THF und in Anwesenheit von Tetramethylethylenediamin (tmed) oder Dimethoxyethan (dme) bei -78°C zu Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid-dialkylolithiumkomplexen, die durch tmed oder dme stabilisiert sind:

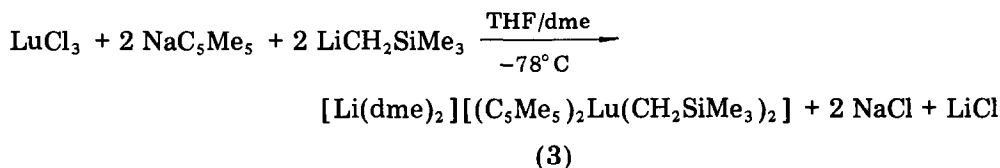
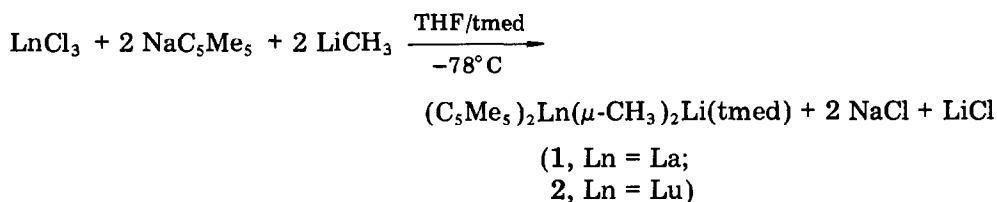
*Teil XXII siehe Ref. 1.

TABELLE 1

¹H- UND ¹³C-NMR-DATEN DER DIAMAGNETISCHEN VERBINDUNGEN 1, 2, 3, 5, 6 UND 8 (δ in ppm, negatives Vorzeichen entspricht Hochfeldverschiebung, 80 MHz (¹H) bzw. 20.149 MHz (¹³C))

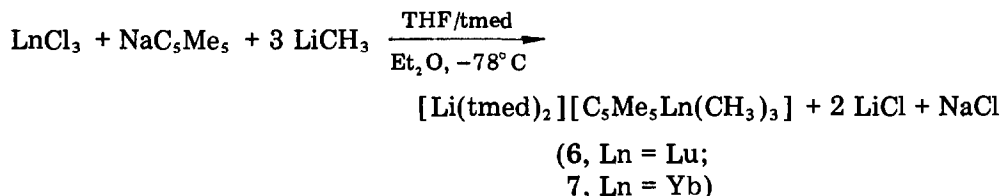
Verbindung	¹ H			¹³ C					
	δ(C ₅ Me ₅)	δ(CH _{3/2})	δ(CH ₃ Si)	δ(tmed/dme)	δ(C ₅ Me ₅)	δ(C ₃ Me ₃)	δ(CH _{3/2})	δ(CH ₃ Si)	δ(tmed/dme)
(C ₅ Me ₅) ₂ La(μ-CH ₃) ₂ Li(tmed) ^a	(1) 1.97	-1.43		2.25/2.4	11.11	115.91	25.83		45.88/58.26
(C ₅ Me ₅) ₂ Lu(μ-CH ₃) ₂ Li(tmed) ^a	(2) 1.93	-1.77		2.28/2.44	12.1	111.2	22.2		46.0/58.8
[Li(dme) ₂](C ₅ Me ₅) ₂ Lu(CH ₃ SiMe ₃) ₂] ^a	(3) 1.88	-1.86	-0.11	3.26/3.42	12.76	112.39	25.87	6.27	58.79/72.55
[Li(tmed) ₂] ₂ [Lu(CH ₃) ₆] ^b	(5) --	-1.18		2.23/2.30			4.5		45.9/58.2
[Li(tmed) ₂](C ₅ Me ₅) ₂ Lu(CH ₃) ₂] ^a	(6) 2.05	-1.34		2.29/2.44	11.23	112.57	28.7		45.79/58.1
(C ₃ H ₅) ₂ Lu(μ-CH ₃) ₂ Li(tmed) ^a	(8) --	-0.89		1.84/1.57		108.49 ^c	15.77		45.94/56.53

^a In C₆D₆/THF-d₈. ^b In Diethylether. ^c δ(C₅H₅).



Setzt man YbCl_3 oder LuCl_3 unter sonst gleichen Bedingungen mit 1 Äquivalent NaC_5Me_5 und 4 Äquivalenten Methyllithium um, so entstehen lediglich die auf anderen Wegen bereits erhaltenen homoleptischen Verbindungen $[\text{Li}(\text{tmed})]_3[\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$ (4, Ln = Yb; 5, Ln = Lu) sowie LiC_5Me_5 [6].

Erst beim Einsatz von LnCl_3 , NaC_5Me_5 und CH_3Li im Molverhältnis 1/1/3 und Zugabe von Diethylether zum Reaktionsgemisch, gelingt es, nadelförmige Kristalle der farblosen Lutetiumverbindung 6 bzw. der goldgelben Ytterbiumverbindung 7 zu erhalten:



Die Verbindungen 1–7 sind ausnahmslos extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und aus Diethylether umkristallisierbar. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) zeigen neben den Signalen für die C_5Me_5 -Gruppen und die tmed oder dme Liganden im Falle der diamagnetischen Verbindungen 1, 2, 3, 5 und 6 sowie der, zu Vergleichszwecken mit in die Tabelle aufgenommenen Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmed})$ (8) [1] nur noch Singulett-Signale zwischen -0.89 (8) und -1.86 ppm (3) für die Protonen der CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppen. Diese Signale bleiben im Temperaturbereich von -80 bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert. Es liegt somit kein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen endständigen und verbrückenden Methylgruppen vor, wie dies für $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_3)_2]$ nachgewiesen wurde [7]. 1 und 2 liegen deshalb in Lösung als über Methylgruppen verbrückte "Neutralkomplexe" $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmed})$ vor, wie es für das analoge $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Er}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmed})$ durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte [1], während für 3 mit den sperrigen Trimethylsilylmethyl-liganden und auch für 6 und 7 eine Formulierung als Ionenpaar $[\text{Li}(\text{tmed})_2]^+ [\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ln}(\text{CH}_3)_3]^-$ mit nur endständigen CH_3 -Gruppen richtig ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der paramagnetischen Ytterbiumverbindung 7 zeigt stark verbreiterte Signale für alle Methylprotonen (Tab. 2). Die Yb-CH_3 -Signale sind ausserdem stark hochfeldverschoben. Diese paramagnetische Verschiebung nimmt mit fallender Temperatur zu.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON [Li(tmed)₂][C₅Me₅Yb(CH₃)₃] (7) ZWISCHEN -92 UND +30°C (δ in ppm, 80 MHz, in THF-d₆)

T (°C)	δ(CH ₃ Yb)	δ(C ₅ Me ₅)	δ(NCH ₃)	δ(NCH ₂)
-92	-102.9			
-77	-87.2	-1.55	2.48	2.66
-50	-67.0	-0.43	2.29	2.47
-26	-54.6	0.31	2.20	2.36
+30	-35.6	1.25	2.16	2.31

Die Lutetiumverbindung **6** kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $Pc2_1n$ (Nichtstandardaufstellung von $Pna2_1$, Nr. 33) mit a 951.6(5), b 1390.8(6), c 2507.8(9) pm und $Z = 4$. Unter Verwendung eines automatischen Vierkreisdiffraktometers Syntex P2₁ wurden bei -100(5)°C mit Mo-K_α-Strahlung nach der ω -Scan-Methode die Intensitäten von 3332 unabhängigen Reflexen mit $2\theta \leq 50^\circ$ gemessen. 1082 Reflexe mit Intensitäten $I \geq 3\sigma(I)$ wurden für die Strukturbestimmung verwendet. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und bis zu einem R -Wert von 0.084 verfeinert (Lu anisotrop, C,N,Li isotrop, keine H-Atome).

Fig. 1 zeigt die Geometrie des [C₅Me₅Lu(CH₃)₃]⁻ Anions, das idealisiert C₅-Symmetrie besitzt. Das Lu-Atom ist infolge des hohen Raumbedarfs der C₅Me₅-Gruppe von dieser und den drei Methylgruppen C(11)–C(13) verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel zwischen den Methylgruppen (C(11)–C(13)) und dem Zentrum des Cyclopentadienytringes betragen für C(11), C(12) und C(13) 112(1), 120(1) bzw. 117(1)°, die Winkel C(11)–Lu–C(12), C(11)–Lu–C(13) und C(12)–Lu–C(13) betragen 110(1), 106(1) bzw. 90(1)°. Der Abstand vom Lutetiumatom zum Ringzentrum ist 241(2) pm, die Bindungsabstände zwischen den Ringatomen C(1)–C(5) und Lu variieren zwischen 269(2) und

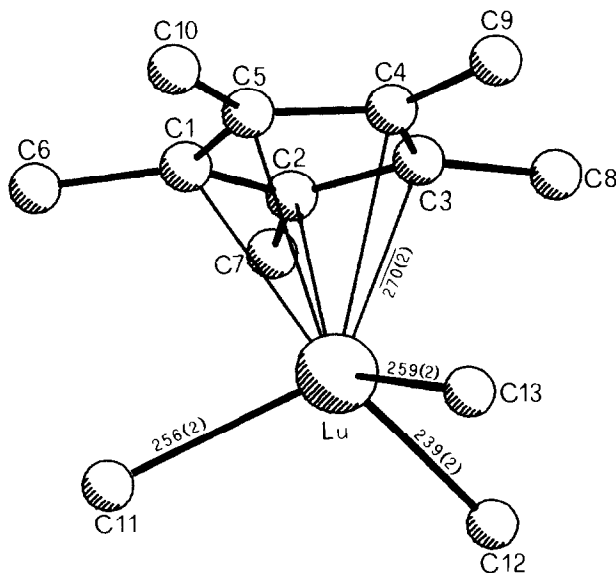


Fig. 1. PLUTO-Zeichnung des Anions von [Li(tmed)₂][C₅Me₅Lu(CH₃)₃]. Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

271(2) pm; diese Werte stimmen gut mit den Abständen überein, die für eine der beiden C_5Me_5 -Gruppen in $(C_5Me_5)_2Lu(CH_2)_2P(CH_3)_2$ gefunden wurden [5].

Von den drei an das Lutetiumatom gebundenen Methylgruppen weisen zwei, C(11) und C(13), etwa gleichgrosse Lu—C-Bindungsabstände, 256(2) und 259(2) pm auf, die mit ihrer Grössenordnung den Abständen in $[Li(dme)]_3$ - $[Lu(CH_3)_6]$ entsprechen [8]. Dagegen ist der Abstand Lu—C(12) mit 239(2) pm deutlich kürzer und liegt im Bereich der Lu—C-Bindungslängen, wie sie z.B. in $(C_5H_5)_2LuCH_2SiMe_3 \cdot THF$ und $(C_5H_5)_2LuC_6H_4CH_3 \cdot 4THF$ [9] auftreten.

Im $[Li(tmed)_2]^+$ -Kation ist das Lithiumatom tetraedrisch von den vier Stickstoffatomen der beiden tmed-Moleküle koordiniert. Die Li—N-Abstände variieren zwischen 202 und 227 pm [10].

Arbeitsvorschrift

$[Li(tmed)_2][C_5Me_5Lu(CH_3)_3]$ (6): Zu einer Suspension von 1.576 g (5.6 mmol) $LuCl_3$ in 50 ml THF werden 5.6 mmol NaC_5Me_5 , gelöst in 10 ml THF getropft. Nach 4 h Rühren gibt man 1.5 ml (11.2 mmol) tmed zu und kühlt die Reaktionsmischung auf $-78^\circ C$. Anschliessend tropft man langsam eine Lösung von 16.8 mmol $LiCH_3$ in 10.7 ml Diethylether zu und rührt 3 h bei $-78^\circ C$. Danach wird auf $20^\circ C$ erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert und die Etherlösung nach Filtration eingeeengt. Beim Abkühlen auf $-15^\circ C$ kristallisieren farblose Nadeln aus. Ausbeute: 1.5 g (45%) 6, Zers.-P.: $70^\circ C$. Analysen: Gef.: C, 51.03; H, 9.15; N, 10.57; Li, 1.07; Lu, 29.30; $C_{25}H_{56}LiLuN_4$, ber.: C, 50.49; H, 9.49; N, 9.42; Li, 1.17; Lu, 29.43%.

$[Li(tmed)_2][C_5Me_5Yb(CH_3)_3]$ (7). Verbindung 7 wird analog dargestellt. Ausbeute: 2.0 g (60%). Zers.-P.: $110^\circ C$. Analysen: Gef.: C, 51.51; H, 9.67; N, 9.82; Li, 1.15; Yb, 29.46; $C_{25}H_{56}LiN_4Yb$, ber.: C, 50.66; H, 9.52; N, 9.45; Li, 1.17; Yb, 29.19%.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung sowie für ein Doktoranden-Stipendium (E.H.). Unser Dank gilt ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der TU Berlin für Sondermittel im Rahmen der Zusammenarbeit TUB-MIT, Forschungsprojekt "Materialien für neue Technologien".

Literatur

- 1 H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M.J. Heeg und D. van der Helm, *Organometallics*, zur Publikation eingereicht,
- 2 H. Schumann, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 475.
- 3 P.L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 652.
- 4 N.M. Ely und M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2680.
- 5 H. Schumann, I. Albrecht, F.W. Reier und E. Hahn, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 503.
- 6 H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz und K. Eckardt, *Organometallics*, **3** (1984) 69.
- 7 P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 6491.
- 8 H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn und J. Pickardt, *J. Organometal. Chem.*, **263** (1984) 29.
- 9 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, **1** (1982) 1194.
- 10 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51058, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.