

*Journal of Organometallic Chemistry*, 377 (1989) C5–C8  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
JOM 20307PC

**Preliminary communication**

---

## **Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide**

### **LIV \*. Vom Lanthanoidtriflat zur Monocyclopentadienyllanthanoidverbindung; Organolanthanoidchemie einmal ganz anders**

**Herbert Schumann \*, Juliane A. Meese-Marktscheffel und Andreas Dietrich**

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R. Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Juli 1989)

#### **Abstract**

Treatment of  $\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  with  $\text{NaCp}$  in THF yields the new organo-lanthanoide complexes  $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})_3$  and  $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{THF})$ . The crystal structure of the monocyclopentadienyllutetiumbis(triflate) derivate indicates that the highly reactive monocyclopentadienyllutetium unit is stabilised by the bulky triflate anions. The reaction with  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  shows the synthetic potential of these organolanthanoidtriflates, which is particularly attributable to the unique leaving-group properties of the triflate anion.

---

Bislang zählen Verbindungen der Lanthanoide in der Oxidationsstufe +3 mit nur einem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden [2–5] immer noch zu den Raritäten auf dem gerade in den letzten Jahren äusserst intensiv untersuchten Gebiet metallorganischer Komplexe der Seltenen Erden. Mit der Synthese des bis dato unbekanntes, als THF-Addukt vorliegenden Monocyclopentadienylbis(triflato)lutetium(III) (**1**) zeigen wir hier erstmals die Möglichkeit auf, die Cyclopentadienyl-Lutetium-Einheit durch Triflatreste zu stabilisieren. Gleichzeitig führen wir die Lanthanoidtris(triflate) als ein neues, den alteingesessenen Lanthanoidtrihalogeniden zur Konkurrenz gereichendes Ausgangsmaterial auf dem Weg zu bisher nicht zugänglichen Lanthanoidorganylanen ein.

Wasserfreie Lanthanoidtris(triflate) erhält man auf einfache und bequeme Weise durch Umsetzung des jeweiligen Lanthanoidoxides mit Trifluormethansulfonsäure [6]. In einem äquimolaren Ansatz reagiert Lutetiumtris(triflat) mit Natriumcyclo-

---

\* LIII. Mitteilung siehe [1].

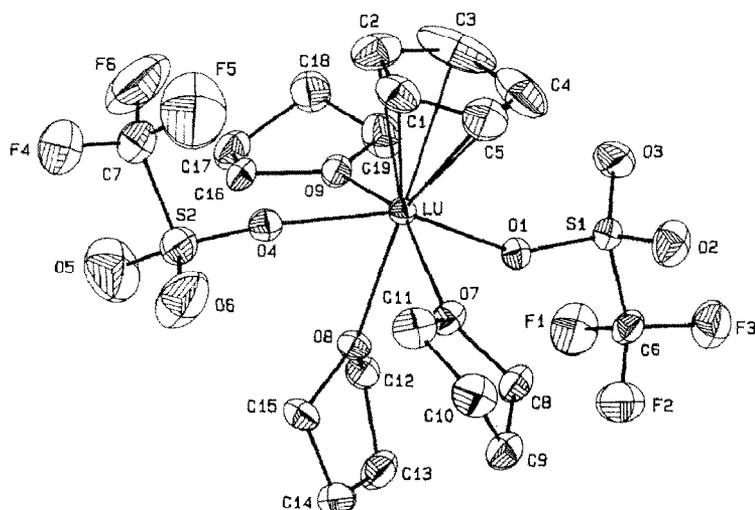
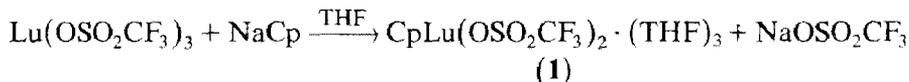


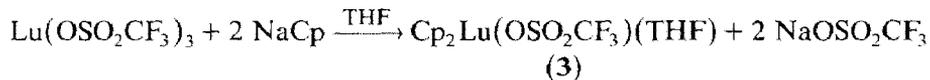
Fig. 1. ORTEP [13], Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) (Standardabweichungen in Klammern): Lu–Cp<sub>Zentrum</sub> 234(1), Lu–O1 223.7(4), Lu–O4 221.3(4), Lu–O7 230.6(4) Lu–O8 237.2(4), Lu–O9 229.3(4), C6–S1 182.3(7), C7–S2 179.3(9), O1–S1 146.6(4), O2–S1 143.0(5), O3–S1 142.3 (5), O4–S2 145.4(4), O5–S2 146.4(7), O6–S2 135.0(7); Cp<sub>Zentrum</sub>–Lu–O8 178.4(2), O1–Lu–O4 153.0(1), O1–Lu–O7 87.0(1), O1–Lu–O8 75.7(1), O1–Lu–O9 84.7(1), O4–Lu–O7 88.6(1), O4–Lu–O8 77.5(1), O4–Lu–O9 86.5(1), O7–Lu–O8 76.2(1), O7–Lu–O9 151.2(1), O8–Lu–O9 75.0(1).

pentadienyl unter Abspaltung von Natriumtriflat zu dem extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen **1**.



Die in Tetrahydrofuran sehr gut, in Diethylether mässig gut löslichen, farblosen Kristalle verlieren, wie Elementaranalysen zeigen, selbst bei nur kurzem Trockenziehen im Vakuum unter Bildung von  $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{THF})$  (**2**) zwei Moleküle Tetrahydrofuran.

Mit zwei Äquivalenten Natriumcyclopentadienyl reagiert Lutetium-tris(triflat) unter Bildung von ebenfalls luft- und feuchtigkeitsempfindlichem Dicyclopentadienyllutetiummono(triflat) (**3**).



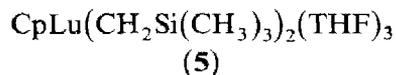
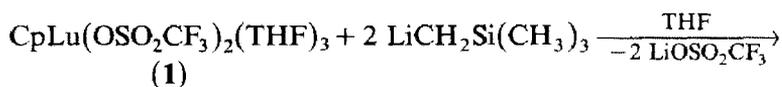
In trockenem Zustand liegt jedoch nicht mehr die durch vermutlich ein Molekül Tetrahydrofuran koordinativ abgesättigte Verbindung **3** vor, sondern das laut Elementaranalyse lösungsmittelfreie, weißkristalline  $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  (**4**).

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** (Fig. 1) zeigt eine pseudooktaedrische Koordinationssphäre um das Lutetiumatom [7\*]. Die vier equatorial stehenden Liganden sind von der sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylgruppe weg zum axial stehenden THF-Liganden hin abgeknickt. Durch diese Bindungsgeometrie bedingt weist der Lutetium-Abstand zum axialen Sauerstoffatom mit 237.2(4) pm einen etwas höheren Wert auf als zu den equatorialen Sauerstoffatomen. Die

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Cp–Lu–O8-Einheit ist mit einem Winkel von  $178.4(1)^\circ$  annähernd linear. Ein analoges Koordinationsverhalten findet man bei den ebenfalls drei koordinativ gebundene THF-Moleküle enthaltenden Monocyclopentadienyllanthanoiddichloriden [8,9]. Der Lu–Cp-Abstand liegt mit  $234.4(8)$  pm im erwarteten Bereich. Die Lutetium-Bindungen zu den anionischen Triflatgruppen sind mit  $223.7(4)$  pm und  $221.3(4)$  pm nur unwesentlich kürzer als zu den neutralen Sauerstoffatomen der koordinierenden THF-Moleküle (Mittelwert:  $232.4(4)$  pm). Die relativ schwachen koordinativen Bindungen der Triflatsauerstoffatome zum Lutetiumatom lassen sich auch anhand der überraschend wenig veränderten Bindungsverhältnisse innerhalb der Triflatliganden selbst gegenüber denen der freien Trifluormethansulfonsäure [10] erkennen.

Monocyclopentadienyllutetiumbis(triflat) stellt eine wichtige Schlüsselsubstanz zur Synthese bisher schwer zugänglicher Monocyclopentadienyllanthanoidderivate dar. So reagiert diese Verbindung beispielsweise mit zwei Äquivalenten Lithiomethyltrimethylsilan in THF unter Abspaltung von Lithiumtriflat zu dem aus  $\text{CpLuCl}_2(\text{THF})_3$  nicht zugänglichen **5**.



#### Arbeitsvorschrift:

**1** bzw. **2**: Zu einer Lösung von  $8.80$  g  $\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  ( $14.1$  mmol) in  $80$  ml THF werden bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von  $3$  h  $19.4$  ml einer  $0.727$  M NaCp/THF-Lösung ( $14.1$  mmol) getropft. Von der klaren, fahlgelben Reaktionslösung wird nach weiterem dreistündigen Rühren das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der gelblich, schleimige Rückstand wird anschließend in  $70$  ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Nach Abtrennen des als unlöslicher Rückstand auftretenden  $\text{NaOSO}_2\text{CF}_3$  fällt **1** aus der klaren etherischen Lösung in Form farbloser Kristalle aus. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich bei Raumtemperatur aus einer extrem konzentrierten Lösung von **1** in THF züchten. Ausbeute an **2** nach dem Trockenziehen  $5.89$  g ( $68\%$ ). Analysen: gef.: C,  $21.56$ ; H,  $2.49$ ;  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{F}_6\text{S}_2\text{Lu}$  (**2**) ber.: C,  $21.64$ ; H,  $2.15\%$ .  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $80$  MHz):  $\delta$   $6.26$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $3.60$  (m,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ),  $1.73$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $20.15$  MHz):  $\delta$   $120.05$  (quart,  $^1J(\text{C-F})$   $318.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $111.98$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $68.16$  (s,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ),  $26.01$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

**3** bzw. **4**: Zu einer Lösung von  $4.04$  g  $\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  ( $6.5$  mmol) in  $80$  ml THF werden bei Raumtemperatur  $8.7$  ml einer  $1.488$  M NaCp/THF-Lösung ( $13.0$  mmol) getropft. Die gelbliche Reaktionslösung wird  $5$  h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in  $100$  ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Aus der vom entstandenen Niederschlag dekantierten, hellgelben etherischen Lösung kristallisiert **3** in Form farbloser, langer Nadeln aus. Ausbeute an **4**:  $1.79$  g ( $61\%$ ). Analysen: gef.: C,  $28.32$ ; H,  $3.17$ ;  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{F}_3\text{SLu}$  (**4**) ber.: C,  $29.09$ ; H,  $2.22\%$ .  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $270$  MHz):  $\delta$   $6.15$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $3.58$  (m,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ),  $1.73$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $20.15$  MHz):  $\delta$   $120.08$

(quart,  $^1J(\text{C}-\text{F})$  319.2 Hz,  $\text{CF}_3$ ), 111.68 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 68.20 (s,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 26.20 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

**5:** Zu einer Lösung von 6.32 g (10.4 mmol) **2** in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur 15.7 ml einer 1.323 M  $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ /Pentan-Lösung (20.8 mmol) getropft. Von der fahlgelben Reaktionslösung wird nach zweistündigem Rühren das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Nach Dekantieren vom entstandenen Niederschlag wird von der klaren etherischen Lösung das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in diesmal 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und wiederum die überstehende etherische Phase abgetrennt. Dieser Vorgang wird noch zweimal zwecks quantitativer Entfernung des  $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$  wiederholt. Die letztlich so erhaltene etherische Lösung wird bis auf wenige ml eingengt und mit 15 ml THF versetzt. Aus der fahlgelben Lösung fällt **5** bei  $-30^\circ\text{C}$  in kristalliner Form aus. Ausbeute an **5**: 2.34 g (36%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{THF}-d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 80 MHz):  $\delta$  5.85 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.60 (m,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.73 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.24 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-1.48$  (Lu $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{THF}-d_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 20.15 MHz): 108.73 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 68.86 (s,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 35.87 (s, Lu $\text{CH}_2$ ), 26.35 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.10 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**Dank.** Diese Arbeit wurde vom Fond der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für J.A.M.-M.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

## Literatur

- 1 H. Schumann, G. Kociok, J. Loebel, Z. Anorg. Allgem. Chem., im Druck.
- 2 H. Schumann, Angew. Chem., 96 (1984) 475.
- 3 Z. Jin, N. Hu, Y. Li, X. Xu, G. Liu, Inorg. Chim. Acta, 142 (1988) 333.
- 4 W.J. Evans, M.S. Sollberger, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 6095.
- 5 H. Ma, Z. Ye, J. Organomet. Chem., 326 (1987) 369.
- 6 R.D. Howells, J.D. McCown, Chem. Rev., 77 (1977) 69.
- 7 **1** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P21/n$ ,  $a$  902.9(2) pm,  $b$  1916.4(3) pm,  $c$  1535.0(4) pm,  $\beta$   $98.15(2)^\circ$ ,  $V$   $2629 \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho$  1.91 g/cm<sup>3</sup>, Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer, Mess-temperatur 140(5) K, Mo- $K_\alpha$  Strahlung, Graphit-Monochromator  $\omega/2\theta$  Scans, Lorentz-, Polarisations und Decaykorrektur, Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan Technik und DIFABS [11]  $\mu$  38.01 cm<sup>-1</sup>). Die Struktur wurde mit Patterson Methoden gelöst und mit SHELX 76 [12] verfeinert. 4403 unabhängige Strukturaktoren mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ;  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.041$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54125, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8 C.S. Day, V.W. Day, R.D. Ernst, S.H. Vollmer, Organometallics, 1 (1982) 998.
- 9 M. Adam, X.-F. Li, W. Oroschin, R.D. Fischer, J. Organomet. Chem., 296 (1985) C19.
- 10 J.B. Spencer, J.-O. Lundgren, Acta Cryst. B, 29 (1973) 1923.
- 11 N. Walker, D. Stuart, Acta Cryst. B, 34 (1983) 3482.
- 12 G.M. Sheldrick, 1976, SHELX 76, Program for crystal structure determination, University of Cambridge, United Kingdom.
- 13 C.K. Johnson, 1976. ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.