

Preliminary communication**Nichtklassische Organolanthanoid(II)komplexe: Darstellung und Reaktivität der ersten Organoneodym(II)verbindung****Michael Wedler, Anja Recknagel und Frank T. Edelmann ****Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)*

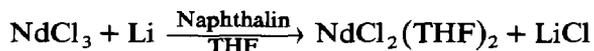
(Eingegangen den 13. Juli 1990)

Abstract

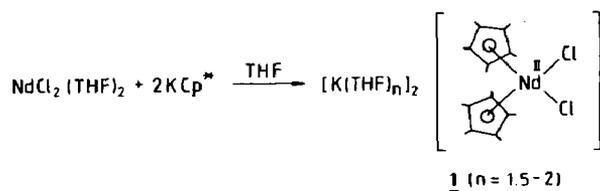
NdCl₂(THF)₂ reacts with KCp^{*} to give [K(THF)_n]₂[Cp₂^{*}NdCl₂] (1) which represents the first divalent organoneodymium complex. Treatment of **1** with ^tBuCl, [Me₂NC(S)S]₂ or MesSeSeMes affords the organoneodymium(III) complexes Cp₂^{*}NdCl(THF) (**2**), Cp₂^{*}Nd(S₂CNMe₂) (**3**) and Cp₂^{*}NdSeMes(THF) (**4**) (Cp^{*} = η⁵-pentamethylcyclopentadienyl).

Die Organometallchemie der zweiwertigen Lanthanoide hat sich in den letzten Jahren zu einem faszinierenden Forschungsgebiet entwickelt [1,2]. Dabei fällt auf, dass sich das Augenmerk bislang ausschließlich auf Derivate der drei "klassischen" Lanthanoid(II)ionen Sm²⁺, Eu²⁺ und Yb²⁺ richtet. Als Ausgangsmaterialien dienen in der Regel die leicht zugänglichen Diiodide dieser Elemente, die man durch Umsetzung der Metallpulver mit 1,2-Diiodethan in THF-Lösung erhält [3–5]. Darüber hinaus kennt man aber auch eine beträchtliche Zahl von Dihalogeniden anderer Lanthanoidelemente [6–8]. Dabei unterscheidet man zwischen salzartigen Dihalogeniden Ln²⁺(X⁻)₂ und den metallischen Diiodiden des Typs Ln³⁺(I⁻)₂(e⁻) [9]. Bis heute sind insgesamt 18 salzartige Lanthanoiddihalogenide bekannt, von denen einige (neben den Sm-, Eu- und Yb-Derivaten z.B. NdCl₂, TmCl₂, NdI₂, DyI₂ und TmI₂) sogar in Lösung relativ stabil sind [10]. Es stellte sich daher die Frage, ob auch "nichtklassische" Organolanthanoid(II)komplexe mit anderen Elementen als Samarium, Europium oder Ytterbium darstellbar sind. Im folgenden berichten wir über erste Ergebnisse unserer Untersuchungen an Organoneodym(II)komplexen.

Auf einen Bericht von Rossmann zurückgreifend, wählten wir als Ausgangsmaterial das THF-Addukt des Neodymdichlorids. NdCl₂(THF)₂ entsteht in guter Ausbeute bei der Reduktion von NdCl₃ mit Li/Naphthalin in THF-Lösung [11]:



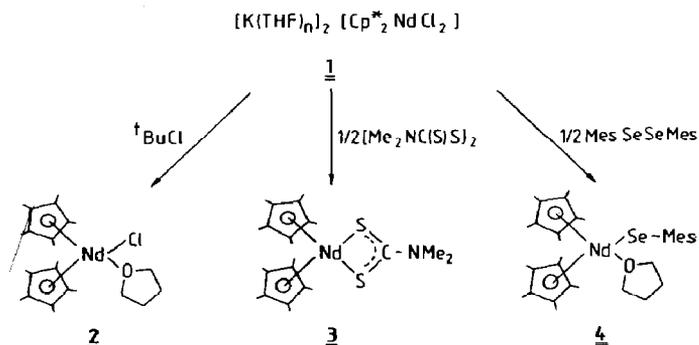
Durch Ausfällen mit Ether erhält man $\text{NdCl}_2(\text{THF})_2$ als luftempfindliches, schwarzbraunes Pulver. So dargestelltes Neodymdichlorid enthält stets geringe Mengen LiCl (ca. 2.5%), die jedoch bei der nachfolgend beschriebenen Reaktion nicht stören. $\text{NdCl}_2(\text{THF})_2$ reagiert mit zwei Äquivalenten KCp^* in siedendem THF zu einer violetten Lösung, aus der sich ein schwarzviolettes, mikrokristallines Produkt (**1**) isolieren lässt. Das äusserst luftempfindliche **1** löst sich leicht in THF. In Toluol ist die Verbindung dagegen unlöslich, was auf einen ionischen Charakter schliessen lässt. Aufgrund der analytischen Daten lässt sich **1** als $[\text{K}(\text{THF})_n]_2 [\text{Cp}_2^* \text{NdCl}_2]$ ($n = 1.5-2$) mit zweiwertigem Neodym formulieren.



Der THF-Gehalt von **1** wechselt geringfügig bei verschiedenen Proben. Ein interpretierbares Massenspektrum konnte bisher nicht erhalten werden. Endgültige Aussagen über die Molekülstruktur von **1** müssen daher einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben.

Der Nachweis, daß es sich bei **1** um einen authentischen Organoneodym(II)komplex handelt, beruht hauptsächlich auf eindeutig verlaufenden Redoxreaktionen (Schema 1).

Die starke Reduktionswirkung des zweiwertigen Neodyms ($E^0 \text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+} = -2.62 \text{ V}$ [10]) macht **1** zu einem interessanten Ausgangsmaterial für Organoneodym(III)komplexe. Bei Zugabe von $^t\text{BuCl}$ zu einer THF-Lösung von **1** erfolgt ein rascher Farbumschlag von violett nach blaugrün. Als einziges Reaktionsprodukt läßt sich mit 26% Ausbeute der bekannte Neodym(III)komplex $\text{Cp}_2^* \text{NdCl}(\text{THF})$ (**2**) [12] isolieren. Auch neue Organoneodym(III)komplexe mit weichen Donorliganden sind ausgehend von **1** leicht zugänglich. So wird die Schwefel-Schwefel-Bindung im Tetramethylthiuramdisulfid glatt reduziert. Es entsteht mit 73% Ausbeute das grüne Organoneodym(III)dithiocarbamat $\text{Cp}_2^* \text{Nd}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (**3**). Aus der Literatur war bereits das Diethylderivat $\text{Cp}_2^* \text{Nd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ bekannt. Es wurde von Zalkin et al. durch Umsetzung von $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_2][\text{Cp}_2^* \text{Nd}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ mit $\text{Na}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]$ dargestellt [12].



Schema 1.

Ein monomeres Mesitylselenolat der Zusammensetzung $\text{Cp}_2^*\text{NdSeMes}(\text{THF})$ wird schließlich bei der reduktiven Spaltung von Dimesityldiselenid mit **1** erhalten.

In den hier vorgestellten Folgereaktionen verhält sich **1** völlig analog wie die Dekamethylmetallocen-Derivate des zweiwertigen Samariums und Ytterbiums. Für $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{THF})_2$ [2] und $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{OEt}_2)$ [2,13,14] sind derartige Einelektronen-Übertragungsreaktionen bereits gut untersucht.

Mit der Synthese der metallorganischen Neodym(II)-Verbindung **1** ist ein Anfang gemacht. Die Isolierung weiterer "nichtklassischer" Organolanthanoid(II)-Komplexe bleibt eine interessante Herausforderung in der Chemie der Seltenen Erden.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter trockenem, nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet. IR-Spektren: Perkin Elmer 180. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 SY. EI-Massenspektren: CH5-Varian MAT. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. Die Darstellung von $\text{NdCl}_2(\text{THF})_2$ [10] und KCp^* [15] erfolgte nach Literaturangaben.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)neodym(II) $\times 2\text{KCl} \times n\text{THF}$ ($n = 3-4$) (**1**): Ein Gemisch aus 5.85 g $\text{NdCl}_2(\text{THF})_2$ (2.5% LiCl) und 5.53 g (31.7 mmol) KCp^* wird mit 120 ml THF versetzt und unter kräftigem Rühren 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über eine dünne Schicht Celite filtriert. Vollständiges Eindampfen des Filtrats im Vakuum liefert 5.60 g **1** als schwarzviolettes, mikrokristallines Pulver. Gef.: C, 44.4; H, 6.0; Cl, 9.0; K, 9.9. $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{K}_2\text{NdO}_3$ (780.1) ber. für $n = 3$: C, 49.3; H, 7.0; Cl, 9.1; K, 10.0%. Aufgrund des wechselnden THF-Gehalts und der außerordentlichen Luftempfindlichkeit von **1** konnten keine verlässlichen C,H-Bestimmungen erhalten werden. IR (Nujol): 1259 st, 1138 sst, 807 st, 780 m, 722 m cm^{-1} .

Chloro-bis(pentamethylcyclopentadienyl)tetrahydrofuran-neodym(III) (**2**): Zur Lösung von 7.4 g (9.5 mmol) **1** in 100 ml THF gibt man 5.00 g (54 mmol) $^1\text{BuCl}$, wobei ein rascher Farbumschlag von violett nach blaugrün erfolgt. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird zur Trockne eingedampft und das Reaktionsprodukt mit 50 ml Toluol extrahiert. Nach Filtration über Celite wird das klare, grüne Filtrat auf ca. 10 ml eingengt. Abkühlen auf -25°C liefert 1.28 g (26%) grüne Kristalle von **2**. Analytische und spektroskopische Daten (IR, $^1\text{H-NMR}$) stimmten mit den Literaturwerten für $\text{Cp}_2^*\text{NdCl}(\text{THF})$ [12] überein.

N,N'-Dimethyldithiocarbamato-bis(pentamethylcyclopentadienyl)neodym(III) (**3**): Zur Lösung von 2.4 g (3.1 mmol) **1** in 50 ml THF gibt man 0.36 g (1.5 mmol) Tetramethylthiuramdisulfid und läßt noch 12 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt in 50 ml Toluol aufgenommen. Filtration über Celite und Eindampfen zur Trockne liefert 1.17 g (73%) grünes, kristallines **3**, das sich ab ca. 250°C zersetzt. Gef.: C, 50.9; H, 6.5; N, 3.0. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{NNdS}_2$ (534.9) ber.: C, 51.6; H, 6.8; N, 2.6%. IR (Nujol): 1261 st, 1094 sst, 1081 sst, 602 sst cm^{-1} . MS: m/z 534 (M , 8%), 399 ($M - \text{C}_5\text{Me}_5$, 40), 278 ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{Nd}$, 23), 136 ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$, 50), 121 ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, 100). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): δ 7.80 ($\nu_{1/2} = 22$ Hz, 30H, Cp^*), 1.05 ($\nu_{1/2} = 3$ Hz, 6H, NMe_2) ppm.

Mesitylseleno-bis(pentamethylcyclopentadienyl)tetrahydrofuran-neodym(III) (**4**): Zur violetten Lösung von 2.0 g (2.6 mmol) **1** in 50 ml THF gibt man 0.50 g (1.3

mmol) Dimesityldiselenid, wobei sich die Farbe des Ansatzes nach olivgrün aufhellt. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren des Rückstands aus 20 ml Cyclopentan liefert 1.63 g (43%) grüne Kristalle vom Fp. 215 °C (Zers.). Gef.: C, 56.8; H, 6.3. C₃₃H₄₉NdOSe (684.2) ber.: C, 57.9; H, 6.9%. IR (Nujol): 1261 st, 1094 sst, 1021 sst, 802 st, 723 m cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆, 80 MHz): δ 6.75 (ν_{1/2} = 5 Hz, 2H, C₆H₂Me₃), 2.58 (s, 9H, C₆H₂Me₃), 1.75–0.85 (m, 8H, THF), 0.24 (s, 30H, Cp^{*}) ppm.

Dank. Wir danken Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- 2 W.J. Evans, *Polyhedron*, 6 (1987) 803.
- 3 J.L. Namy, P. Girard und H.B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1 (1977) 5.
- 4 J.L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan und P.E. Caro, *Nouv. J. Chim.*, 5 (1981) 479.
- 5 A.F. Williams, F. Grandjean, G.J. Long, T.A. Ulibarri und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4584.
- 6 D. Brown, *Halides of the Lanthanides and Actinides*, Wiley-Interscience, London, 1968.
- 7 D.A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20 (1977) 1.
- 8 J.M. Haschke, *Halides*, in K.A. Gschneidner Jr. und L. Eyring (Herausg.), *Handbook on the Chemistry and Physics of the Rare Earths*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979, Band 4, Kap. 32.
- 9 E. Warkentin und H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459 (1979) 187.
- 10 A.N. Kamenskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 29 (1984) 251.
- 11 K. Rossmann, *Monatsh. Chem.*, 110 (1979) 1019.
- 12 T.D. Tilley, R.A. Andersen, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2644.
- 13 R.G. Finke, S.R. Keenan, D.A. Schiraldi und P.L. Watson, *Organometallics*, 5 (1986) 598.
- 14 D.J. Berg, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, 7 (1988) 1858.
- 15 P.L. Watson, J.F. Whitney und R.L. Harlow, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3271.