

Journal of Organometallic Chemistry, 401 (1991) C33–C36
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21495PC

Preliminary communication

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LXII*. Tris(2,4-Dimethylpentadienyl)lutetium: ein basenfreies Lanthanoidorganyl mit einem flexiblen Ligandensystem

Herbert Schumann* und Andreas Dietrich

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni
 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

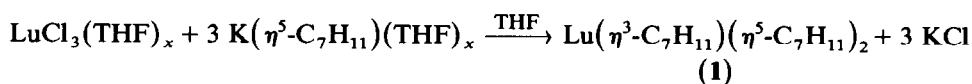
(Eingegangen den 25. Oktober 1990)

Abstract

LuCl_3 reacts with KC_7H_{11} in tetrahydrofuran to yield $\text{Lu}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_{11})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})_2$ (**1**). The crystals of **1** are monoclinic, space group $P2_1/n$ with a 853.3(2), b 1487.7(4), c 1547.1(4) pm, β 101.63(3)° and V $1923.7(9) \times 10^{-30}$ m³, $R = 0.033$ for 3545 reflections with $F_o \geq 4\sigma(F_o)$. One of the 2,4-dimethylpentadienylligands bonds η^3 to the lanthanoid while the remaining two interact with the metal in η^5 -fashion.

Metallorganyle des offenen Pentadienylsystems haben in der Katalyse und organischen Synthese Interesse gefunden [2], da das Pentadienylgerüst im Gegensatz zum Cyclopentadienylliganden aufgrund seiner Flexibilität zwischen mono- und pentahaptischen Wechselwirkungen mit dem Metallion wählen kann [3]. Eine gezielte Produktsteuerung bei der Reduktion, Oligomerisation und Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe war mit Pentadienylsystemen jedoch bisher noch unbefriedigend [4]. Hier sollten die großen, lewisaciden Lanthanoidmetalle neue Möglichkeiten erschließen können. Bis heute sind nur zwei Neodymderivate mit dem Pentadienylliganden beschrieben worden [5,6].

Durch Umsetzung von Lutetiumchlorid mit Kalium-2,4-dimethylpentadienyl erhält man Tris(2,4-dimethylpentadienyl)lutetium(III) (**1**), als orangen, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff.



1 zerfällt bei Luftkontakt sofort, unter Luftausschluß oberhalb von 133°C. Es löst sich gut in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Et_2O , THF, Pyridin und in

* LXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol, aber nur wenig in Pentan und Hexan.

Unter Elektronenionisationsbedingungen (EI, 70 eV) zeigt **1** einem der Familie der basenfreien Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide ähnliches Fragmentierungsverhalten [7], bei dem das Ion ML_2^+ die stabilste Spezies bildet. Das 1H -NMR Spektrum zeigt bei $35^\circ C$ 3 Singulets (6:2:1) für ein fluktuierendes Pentadienylsystem. Beim Abkühlen beginnt bereits unterhalb von $+7^\circ C$ ein Einfrieren der Fluktuation. Die Vielfalt der bei $-78^\circ C$ auftretenden Signale läßt auf ein Nebeneinander unterschiedlicher an Lutetium gebundener Dimethylpentadienylreste schließen.

Diese Beobachtung konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse erklärt werden [8]. Im Festkörper sind zwei der drei Pentadienylliganden in U-Konfiguration penta-hapto, der Dritte dagegen allylisch, die S-Konfiguration bevorzugend, an Lutetium gebunden (Fig. 1). Die drei, als "offenes Cyclopentadienyl" zu bezeichnenden Pentadienylliganden schirmen in **1** das Lanthanoidzentrum völlig ab und erlauben durch ihren Raumanspruch keine zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wie sie an basenfreien Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid(III)-Komplexen in überraschend großer Strukturvielfalt festzustellen sind [9]. So ordnet sich z.B. basenfreies $LuCp_3$ im Festkörper als polymere Zick-Zack Kette $[(\eta^5-Cp)_2Lu(\mu-\eta^1:\eta^1-Cp)]_\infty$ mit zwölf-facher Haptizität an. Dabei zeigen die an Lu(III) unterschiedlich gebundenen Kohlenstoffe mit Abständen von 251.9 und 265.4 pm für η^1-C-Lu bzw. 254.2 bis 264.8 pm für $\eta^5-C(5)-Lu$ untereinander kaum Unterschiede. Obwohl die Bindungsabstände in **1** mit denen in $LuCp_3$ gut übereinstimmen (Abstände zu den η^5 bzw. η^3 gebundenen Kohlenstoffatomen: 260.7(7) bis 269.6(7) bzw. 253.1(7) bis 263.8(6)

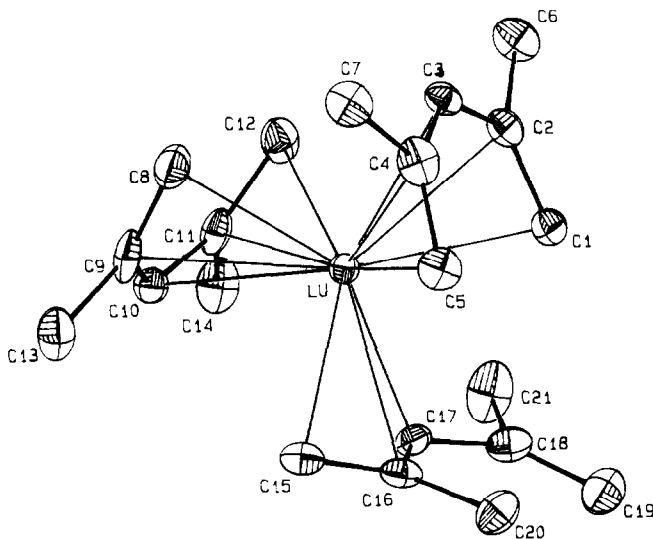


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) [12]. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$): Lu-C(C1)-C(5) 263(1), Lu-C(C8)-C(12) 266(2), Lu-C(C15)-C(17) 259(1), C(1)-C(2) 138(1), C(2)-C(3) 142(1), C(3)-C(4) 142(1), C(4)-C(5) 136(1), C(15)-C(16) 140(1), C(16)-C(17) 139(1), C(17)-C(18) 146.0(9), C(18)-C(19) 135(1), C(18)-C(21) 145(1); C(1)-C(2)-C(3) 126.5(7), C(3)-C(4)-C(5) 127.0(7), C(8)-C(9)-C(10) 125.8(7), C(10)-C(11)-C(12) 126.7(7), C(15)-C(16)-C(17) 121.3(7), C(17)-C(18)-C(19) 123.7(6).

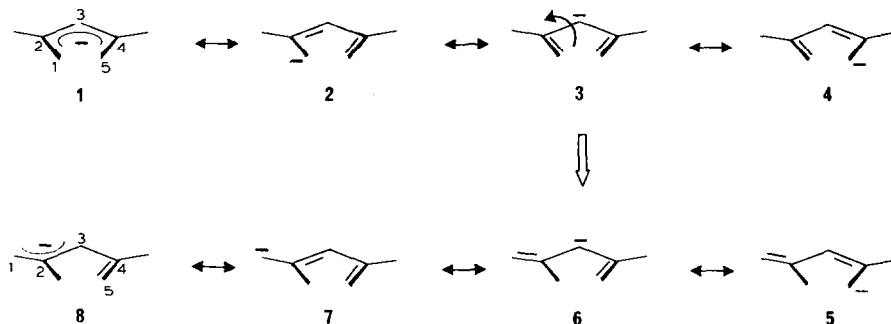


Fig. 2. Kanonische Grenzstrukturen des substituierten Pentadienylsystems.

pm), assoziiert sich **1** im Festkörper nicht, sondern bleibt mit integraler Haptizität 13 ein Monomer. Der kürzeste intermolekulare Lu–C Abstand (453.9 pm) schließt jegliche koordinierende Stabilisierung des Lanthanoids in **1** durch benachbarte Molekülaggregate aus. Die sterische Überbelastung des Molekülzentrums durch die raumerfüllenden Dimethylpentadienyleinheiten erlaubt außerdem nur zwei Liganden mit dem Metall pentahapto in Wechselwirkung zu treten. Für den Dritten bleibt nur eine Allylbindung (Lu zeigt somit als drittes Lanthanoidmetall, neben Ce [10] und Sm [11] eine im Festkörper bewiesene allylische Wechselwirkung). Die kurzen intramolekularen Allyl-Pentadienylkontakte (C(15) ··· H(13c), 292.7(8), C(14) ··· H(17), 282(1), C(21) ··· H(14c), 299(1) pm) verdeutlichen die bestehende maximale Raumausnutzung nachdrücklich. Der Pentadienylligand weicht der sterischen Hinderung durch eine $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ Bindungsänderung aus, die aus der symmetrischen C_{2h} -Übergangskonfiguration **3** (Fig. 2) durch eine intramolekulare Rotation um die entsprechend gekennzeichnete σ -Bindung möglich ist.

Das Allylsystem liegt etwas näher am Metallzentrum als die beiden Pentadienylgruppen. Der mittlere Lu–Allyl Abstand beträgt 259(1) pm (C(15) bis C(17)), während die beiden mittleren Lu–C Abstände zu den pentahapto gebundenen Dienylen bei 263(1) pm (C(1)–C(5)) und 266(2) pm (C(8)–C(12)) liegen. Die Resonanzformen **2**, **3** und **4** (Fig. 2) des Pentadienylliganden weisen erhöhte Ladungskonzentration an den Kohlenstoffpositionen 1, 3 und 5 und verminderte an 2 und 4 auf. Dies ist sowohl theoretisch durch MO-Berechnungen [2], als auch aus Röntgenstrukturanalysen experimentell belegt [3,5,6]. Daher zeigt **1** im Festkörper die kürzesten Metall–Kohlenstoffabstände für die 1-, 3- und 5-Positionen (262.3(6) pm) und die längsten für die 2- und 4-Positionen (267.5(5) pm). Ein analoges Bindungsverhalten findet man in den beiden bekannten Nd-Verbindungen [5,6].

Arbeitsvorschrift

1: Zu einer Lösung von 1.26 g $\text{LuCl}_3 \cdot 3.76\text{THF}$ (2.28 mmol) in 100 mL THF werden 33.5 mL einer 0.204 M THF-Lösung von KC_7H_{11} langsam bei -30°C über 2 h zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 12 h. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und das Lösemittel abgezogen. Der Rückstand wird in 30 mL Toluol aufgenommen. Nach Einengen auf 1/3 des Lösemittelvolumens fällt **1** bei -30°C in orangen Kristallen aus. Ausbeute: 0.48 g (46%), Fp. 133–135 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 1.88 (s, 18H,

$-\text{CH}_3$), 3.32 (br. s, 12H, $=\text{CH}_2$), 4.37 (s, 3H, $=\text{CH}-$); ^{13}C -NMR (80 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 28.75 (s, $-\text{CH}_3$), 80.54 (br. s, $\text{CH}_2=\text{C}$), 90.42 (s, $=\text{CH}$), 148.48 (s, $=\text{C}(\text{CH}_3)-$). Analysen: gef.: C, 52.59; H, 6.82; $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Lu}$ (1) ber.: C, 54.78; H, 7.22%.

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fond der Chemischen Industrie und vom Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg, "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen") gefördert.

Literatur und Bemerkungen

- 1 A. Scholz, A. Smola, J. Scholz, J. Loebel, H. Schumann und K.H. Thiele, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Yasuda und A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 15.
- 3 R.D. Ernst, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1255.
- 4 J.W. Freeman, D.R. Wilson, R.D. Ernst, P.D. Smith, D.D. Klendworth und M.P. McDaniel, *J. Polym. Sci. Part A*, 25 (1987) 2063.
- 5 R.D. Ernst und T.H. Cymbaluk, *Organometallics*, 1 (1982) 708.
- 6 J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube und M. Geitner, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 297.
- 7 G. Paolucci, R.D. Fischer, H. Breitbach, B. Pelli und P. Traldi, *Organometallics*, 7 (1988) 1918.
- 8 1: monoklin; $P2_1/n$; $a = 853.3(2)$, $b = 1487.7(4)$, $c = 1547.1(4)$ pm, $\beta = 101.63(3)^\circ$; $V = 1923.7(9) \times 10^{-30}$ m³; $Z = 4$; $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.073$; Meßbereich, $2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$; $\theta - 2\theta$ Scans; Datenreduktion mit Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson Methoden gelöst. 3952 unabhängige Reflexe, davon 3545 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ für die Strukturbestimmung verwendet. Restelektronendichte, max. 3.02, min. -1.95 e \AA^{-3} ; Anzahl der verfeinerten Parameter, 275; $R = \Sigma \|F_o - |F_c|\| / \Sigma |F_o|$, 0.033; $R_w = [\Sigma w(|F_o - |F_c||)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$, 0.038; Gewichtung, $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55009, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 S.H. Eggers, J. Kopf und R.D. Fischer, *Organometallics*, 5 (1986) 383; S. Eggers, H. Schultze, J. Kopf und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 7; S.H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 313 (sowie weitere dort angegebene Literatur).
- 10 Z. Huang, M. Chen, W. Qiu und W. Wu, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 203.
- 11 W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2314.
- 12 C.K. Johnson, Ortep II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.