

JOM 23305PC

Preliminary Communication

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LXXIV *

Tris(tetramethylcyclopentadienyl)komplexe der Lanthanoide

Herbert Schumann, Mario Glanz und Holger Hemling

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

(Eingegangen den 15. Oktober 1992)

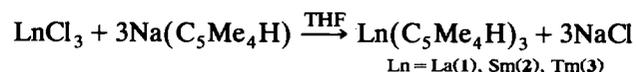
Abstract

LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Tb}$) reacts with $\text{Na}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ in THF to yield the homoleptic complexes $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3$ (1: $\text{Ln} = \text{La}$; 2: $\text{Ln} = \text{Sm}$; 3: $\text{Ln} = \text{Tb}$). The crystals of 3 are rhomboedric, space group $R\bar{3}$ with $a = 1053.5(5)$ pm, $\alpha = 95.04(3)^\circ$, $V = 1153.2(7) \cdot 10^{-30}$ m³ and $Z = 2$. Least-squares refinement on the basis of 392 reflections ($F_o > 4\sigma(F_o)$) led to a final R value of 0.0266.

Die 1954/56 von Wilkinson und Birmingham [2,3] erstmals beschriebenen Tris(cyclopentadienyl)komplexe der Lanthanoide $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ sind, wenn sie ohne zusätzlich an das Metall koordinierte Lösungsmittel kristallisieren, polymer. So findet man beispielsweise in $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ [4] und $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ [5] zig-zag-Ketten aus $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Einheiten, die durch die jeweils "dritten" Cyclopentadienylgruppen η^1 - η^1 - bzw. η^5 - η^2 -verbrückt werden, während in den analogen Komplexen von Y [6], Er [7], Tm [7] and Yb [8] diskrete $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Einheiten durch van der Waals-Wechselwirkungen zu Ketten polymerisieren. Die basenfreien Tris(methylcyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe der großen Lanthanoide La [9], Ce [10] und Nd [11] bilden, bedingt durch die unzureichende sterische Abschirmung der drei $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4^-$ -Liganden tetramere Einheiten, im Gegensatz zum kleineren Ytterbium: $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3$ ist ebenso monomer [12], wie die mit sterisch anspruchsvolleren Liganden am Cyclopentadienylring substituierten Verbindungen $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

[13], $\text{Ce}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [10] und $\text{Sm}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [14]. Tris(pentamethylcyclopentadienyl)-Derivate der Lanthanoide waren zunächst überhaupt nicht darstellbar. Erst 1991 gelang Evans die Isolierung des diskret monomeren Samariumkomplexes $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ [15]. Alle anderen Metalle der Lanthanoidenreihe verweigerten bisher strikt die Bindung von drei C_5Me_5 -Liganden an ein Metall. Wie wir nun zeigen konnten, gelingt dies weit besser mit dem sterisch nur geringfügig weniger anspruchsvollen Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden.

So reagieren die wasserfreien Trichloride von Lanthan, Samarium und Terbium in Tetrahydrofuran mit Natrium(tetramethylcyclopentadienid) glatt zu den entsprechenden Tris(tetramethylcyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexen 1–3: Die analogen Komplexe mit den schweren, aber kleineren Lanthanoiden Holmium, Thulium und Lutetium konnten nicht erhalten werden. Vielmehr konnten auch mit einem großen Überschuß Natrium(tetramethylcyclopentadienid) nur die Disubstitutionsprodukte $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{LnCl}$, koordiniert mit einem weiteren Molekül THF erhalten werden.



Die intensiv gelb bis blutrot gefärbten, gut sublimierbaren Komplexe sind in aprotischen, polaren Lösemitteln wie Diethylether, Tetrahydrofuran und in unpolaren, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol gut, dagegen in Pentan oder Hexan nur mäßig löslich. Die ¹H-NMR-Spektren von 1 und 2 zeigen erwartungsgemäß drei Singulets im Verhältnis 6:6:1, während im Spektrum des stark paramagnetischen 3 nur zwei intensitäts-gleiche, breite Singulets zu erkennen sind. Die direkt am Cyclopentadienylring gebundenen Protonen sind nicht mehr eindeutig zuzuordnen. Das ¹³C-NMR-Spektrum von 1 zeigt die erwarteten fünf Signale. Unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation findet man für 1, 2 und 3 das für homoleptische Cyclopentadienyllanthanoid-Verbindungen typische Fragmentierungsverhalten. Unter den Ionen $[\text{ML}_3]^+$, $[\text{ML}_2]^+$ und $[\text{ML}]^+$ ist $[\text{ML}_2]^+$ am stabilsten [16,17].

Die aus toluolischen Lösungen erhaltenen luftempfindlichen Kristalle von 1, 2 und 3 zeigten in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse diskrete Monomere ohne zusätzliche Lösemittelkoordination. Die isomor-

Correspondence to: Professor H. Schumann.

* LXXIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

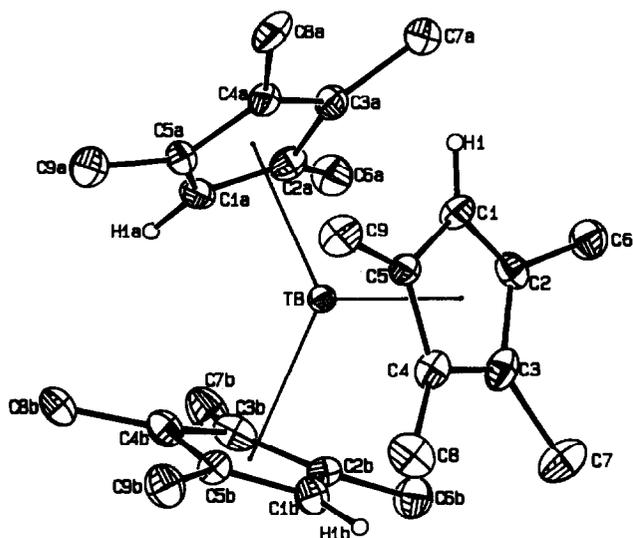


Abb. 1. ORTEP Darstellung [21] von **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) (Standardabweichungen in Klammern; Cp beschreibt den Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes): Tb–Cp 244.5(5), Tb–C1 262.3(11), Tb–C2 266.7(10), Tb–C3 281.2(11), Tb–C4 281.3(11), Tb–C5 269.1(10).

phen Komplexe kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle [18*]. Abbildung 1 zeigt stellvertretend für alle drei die Struktur des Terbium-Derivates **3**. Die trigonale Koordination der Tetramethylcyclopentadienyl-Ringe um das Terbium entspricht der in $Ce[C_5H_3(SiMe_3)_2]_3$ [10], $Sm[C_5H_3(SiMe_3)_2]_3$ [14] und $Sm(C_5Me_5)_3$ [15] gefundenen, theoretisch optimalsten Anordnung von drei großen Liganden um ein Lanthanoidatom. Das Anwachsen der Abstände Tb–C1 < Tb–C2/C5 < Tb–C3/C4 und die Differenz zwischen den Entfernungen Tb–Cp(Ringmittelpunkt) = 244.5 pm und Tb–Cp(Ringebene) = 243.0 pm zeigen die deutliche Neigung der Cyclopentadienyl-Liganden, die eine Minimierung der gegenseitigen Wechselwirkungen ermöglicht. Der Winkel Cp–Tb–Cp von 120° dürfte ähnlich dem im $Sm(C_5Me_5)_3$ [15] ungewöhnlich klein sein. Da weder weitere Tetramethylcyclopentadienyl-Lanthanoidverbindungen noch Cyclopentadienyl-Terbiumkomplexe bekannt sind, ist ein genauerer Vergleich derzeit nicht möglich.

1. Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln, sowie in Argonatmosphäre durchgeführt.

1.1. Tris(tetramethylcyclopentadienyl)lanthan(III) (1)

Zu einer Suspension von 1.01 g (3.3 mmol) $LaCl_3(THF)_{0.85}$ in 50 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 1.44 g (10.0 mmol) NaC_5Me_4H und läßt 12 h unter Rückfluß kochen. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 40 ml Toluol suspendiert und die klare Lösung auf ca. 20 ml engeengt. Bei $-25^\circ C$ fällt **1** in gelben Kristallen aus. Ausbeute: 0.60 g (36%). Subl.: $210^\circ C/0.05$ mbar. Analysen: gef.: C, 64.08; H, 7.69. $C_{27}H_{39}La$ (**1**) ber.: C, 64.54; H, 7.82%. 1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz): δ 5.73 (s, 3H, CH), 2.01 (s, 18H, CH_3), 1.84 (s, 18H, CH_3). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 67.89 MHz): δ 122.64 (CMe), 118.08 (CMe), 115.09 (CH), 11.79 (CCH₃), 11.61 (CCH₃). MS (70 eV) *m/e* (rel. Intensität, %): 502 (8) $[M]^+$, 381 (100) $[La(C_5Me_4H)_2]^+$, 259 (24) $[LaC_5Me_4H]^+$, 122 (49) $[C_5Me_4H_2]^+$, 107 (38) $[C_5Me_3H_2]^+$.

1.2. Tris(tetramethylcyclopentadienyl)samarium(III) (2)

Analog zu **1** werden 0.74 g (2.0 mmol) $SmCl_3(THF)_{1.90}$ mit 0.81 g (5.6 mmol) NaC_5Me_4H umgesetzt. Man erhält **2** als blutrote Kristalle. Ausbeute: 0.33 g (34%). Subl.: $145^\circ C/0.05$ mbar. Analysen: gef.: C, 63.09; H, 7.81. $C_{27}H_{39}Sm$ (**2**) ber.: C, 63.10, H, 7.65%. 1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz): δ 28.67 (s_{br} , 3H, CH), 0.82 (s, 18H, CH_3), -5.70 (s, 18H, CH_3). MS (70 eV, ^{152}Sm) *m/e* (rel. Intensität, %): 515 (8) $[M]^+$, 394 (100) $[Sm(C_5Me_4H)_2]^+$, 272 (45) $[SmC_5Me_4H]^+$, 122 (21) $[C_5Me_4H_2]^+$, 107 (28) $[C_5Me_3H_2]^+$.

1.3. Tris(tetramethylcyclopentadienyl)terbium(III) (3)

Analog zu **1** werden 1.00 g (2.1 mmol) $TbCl_3(THF)_{3.20}$ mit 0.87 g (6.0 mmol) NaC_5Me_4H umgesetzt und man erhält **3** als orange Kristalle. Ausbeute: 0.40 g (38%). Subl.: $185^\circ C/0.05$ mbar. Analysen: gef.: C, 62.59; H, 7.62. $C_{27}H_{39}Tb$ (**3**) ber.: C, 62.06, H, 7.52%. 1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz): δ 80.28 (s_{br} , 18H, CH_3), -290.19 (s_{br} , 18H, CH_3). MS (70 eV) *m/e* (rel. Intensität, %): 522 (6) $[M]^+$, 401 (100) $[Tb(C_5Me_4H)_2]^+$, 279 (6) $[TbC_5Me_4H]^+$, 122 (10) $[C_5Me_4H_2]^+$, 107 (7) $[C_5Me_3H_2]^+$.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im

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

Rahmen des Graduiertenkollegs *Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen* finanziell unterstützt.

Literatur und Bemerkungen

- H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser, R. Köhn, J. Sun und A. Dietrich, *Chem. Ber.*, im Druck.
- G. Wilkinson und J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 6210.
- J. M. Birmingham und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956) 42.
- S. H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf und R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 631; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 656.
- S. H. Eggers, J. Kopf und R. D. Fischer, *Organometallics*, **5** (1986) 383.
- M. Adam, U. Behrens und R. D. Fischer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47** (1991) 968.
- S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **311** (1986) 313.
- S. H. Eggers, J. Kopf und R. D. Fischer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43** (1987) 2288.
- Z. Xie, F. E. Hahn und C. Qian, *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) C12.
- S. D. Stults, R. A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, **9** (1990) 115.
- J. H. Burns, W. H. Baldwin und F. H. Fink, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1916.
- A. Hammel, W. Schwarz und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) C29.
- C. Qian, B. Wang, D. Deng, G. Wu und P. Zheng, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) C29.
- W. J. Evans, R. A. Keyser und J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.*, **394** (1990) 87.
- W. J. Evans, S. L. Gonzales und J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7423.
- G. Paolucci, R. D. Fischer, H. Breitbach, B. Pelli und P. Traldi, *Organometallics*, **7** (1988) 1918.
- H. Schumann und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) C33.
- Kristalle von **3** sind rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$, mit $a = 1053,5(5)$ pm, $\alpha = 95.04(3)^\circ$, $V = 1153,2(7) \cdot 10^{-30}$ m³; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.505$ g cm⁻³; Meßparameter: Enraf-Nonius CAD4, Meßtemperatur 110 K, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm; Graphit-Monochromator, Abtastmodus $\omega - 2\theta$, Meßbereich: $1 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Korrekturen des Datensatzes: Lorentz, Polarisation. Die Schwermetallpositionen wurden mit Patterson-Methoden (SHELXS-86 [19]) bestimmt, die Struktur wurde mit Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76 [20]) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffpositionen isotrop berechnet. 488 gemessene, 450 unabhängige, 392 beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Restelektronendichte: max. 0.487, min. 0.163 e Å⁻³; Anzahl der verfeinerten Parameter: 86, $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\| = 0.0266$, $R_w = [\sum w(\|F_o\| - \|F_w\|)^2 / \sum w(F_o)^2]^{1/2} = 0.0292$; Gewichtung $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56910, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- G. M. Sheldrick, *SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- C. K. Johnson, *ORTEP-II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 1976.