

Im Rahmen der Doppelpromotion am

Department für Chemie  
der Technischen Universität München

und

Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen

## Seltenerdmetall-Methyle

Hans Martin Dietrich

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

### **Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Reiner Anwander,  
Univ. of Bergen / Norwegen
2. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken, i. R.
3. Univ.-Prof. Dr. Andreas Türler

Beisitzer der Universität Bergen: Prof. Dr. Vidar R. Jensen

Die Dissertation wurde am 27.02.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 15.03.2007 angenommen.



Meinen Eltern  
In tiefer Dankbarkeit



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2002 bis Februar 2006  
am Department für Chemie der Technischen Universität München sowie am  
Kjemisk Institutt der Universitetet i Bergen/Norwegen

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

**Herrn Priv.-Doz. Dr. Reiner Anwander**

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis,  
die großzügige Freiheit in jeder Hinsicht, das in mich gesetzte  
Vertrauen, seine Förderung und nicht zuletzt seine herausragende  
wissenschaftliche Betreuung.

Weiterhin gilt mein Dank

**Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Wolfgang A. Herrmann**

für die Nutzung der hervorragenden Infrastruktur seines Lehrstuhls, die  
weitreichende Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortschritt dieser  
Arbeit.



Ein herzliches Dankeschön auch an:

Die gesamte Mannschaft des Arbeitskreises Anwender für ihre Freundschaft, Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft bei allen anfallenden Problemen. Insbesondere möchte ich den Herren **Dr. Frank Estler** und **Dr. Andreas Fischbach** für die herzliche Aufnahme in ihr Labor danken sowie für zahlreiche Diskussionen und Anregungen auf dem Gebiet der Seltenerdmetall-Chemie.

Herrn **Christian Meermann** für seine große Kameradschaft, seine Stilberatungen und die gemeinsamen Jagdausflüge jeglicher Art. Frau **Melanie Zimmermann** für ihre Hilfsbereitschaft (nicht nur für gekonnte „last minute“ Haarschnitte und „Nahrungsmittelnotversorgung“). Herrn **Marcus Schrems** für die harmonische und erfolgreiche Zusammenarbeit in „unserer“ Glove Box sowie ebenfalls für zahlreiche ausseruniversitäre Unternehmungen. Frau **Antanonella Petrella** für die Einführung in den „italo-australischen“ Weg der Dinge und ihre Kochkünste. Frau **Malaika Schnitzelbaumer**, welche durch ihre fröhliche Art zu begeistern weiß. Herrn **Clemens Zapilko** für seine Hilfsbereitschaft und das Lösen so manchen fachlichen Problems. Herrn **Thomas Deschner** für seine technische Hilfe und das reibungslose Teilen des Büros. Herrn **Yucang Liang** für seinen Humor und seine offene Art. Ihr seid alle eine tolle Truppe, ich wünsche Euch viel Glück und Erfolg für die Zukunft!

Herrn **Dr. Eberhardt Herdtweck** für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen in seinem Labor in München. Ebenfalls sei in diesem Zusammenhang den Herren **Georg Eickerling** und **Prof. Dr. Wolfgang Scherer** gedankt.

Die Röntgenstrukturanalysen in Bergen wurden mit einem oftmals erheblichen Arbeitsaufwand von **Prof. Dr. Karl Törnroos** angefertigt. Ohne diese wäre ein Großteil dieser Arbeit nicht in der vorliegenden Form möglich gewesen. Weiterhin danke ich ihm für seine angenehme Gesellschaft und zahlreiche interessante Gespräche.

Dem Mikroanalytischen Labor in München unter der Leitung von Herrn **Manfred Barth** für die gewissenhafte Durchführung der Elementaranalysen. In diesem Zusammenhang sei auch Frau **Inger Johanne Fjellanger** gedankt.

Frau **Dr. Gabi Raudaschi-Sieber** für die Anfertigung von Festkörper-MAS-NMR-Spektren.

Allen meinen „**Knechten**“ für die wertvollen Ergebnisse und ihr großes Engagement.

Herrn Dr. **Dimitrios Mihalios** und den Damen der Sekretariate in München und Bergen für ihre hilfreiche Unterstützung.

Den Werkstattangehörigen, Glasbläsern und Angehörigen der Materialverwaltungen für eine gewissenhafte Erfüllung auch spezieller Wünsche.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern des Department für Chemie in München und des Kjemisk Institutt in Bergen, für ihre uneingeschränkte Hilfe, die angenehme Atmosphäre und die Hilfe beim Feuerlöschen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Historische Entwicklung der Organo-Seltenerdmetall-Chemie</b>	<b>2</b>
<b>2.</b>	<b>Einführung in die ZIEGLER-NATTA-Katalyse</b>	<b>4</b>
2.1	Dienpolymerisation und Chlorideffekt	6
2.2	Mechanismus der Neodym-basierten Dienpolymerisation	9
2.3	Aktive Modellsysteme der Lanthanoiden-basierten Dienpolymerisation	10
2.4	Mechanistische Untersuchungen zur Gruppe 4-katalysierten Olefin-Polymerisation	13
2.5	Mechanistische Untersuchungen zur Gruppe 4-katalysierten Dien-Polymerisation	15
2.6	Das Lanthanoidmodell	17
<b>3.</b>	<b>Mono-Cyclopentadienyl-Komplexe der Seltenerdmetalle</b>	<b>21</b>
3.1	Halbsandwich-Bisamid-Komplexe	24
3.2	Halbsandwich-Bisalkyl-Komplexe	26
3.3	Halbsandwich-Bishydrid-Komplexe	30
<b>4.</b>	<b>Lanthanoid-Alkyl-Komplexe als Vorstufen</b>	<b>31</b>
<b>5.</b>	<b>Homoleptische d-Übergangsmetall-Methyl-Komplexe</b>	<b>34</b>
<b>6.</b>	<b>Seltenerdmetall-Methyl-Komplexe</b>	<b>37</b>
<b>7.</b>	<b>Lanthanoid-Aluminat-Komplexe</b>	<b>42</b>
7.1	Synthese mittels Salzmetathese	42
7.2	Synthese durch Oxidation von zweiwertigen Lanthanoiden	43

7.3	Amideleminierungsreaktionen	44
7.4	Reaktivität von Trimethylaluminium gegenüber Alkoxiden	47
7.5	Addukt-Verbindungen	48
7.6	Echte Aluminat-Komplexe	52
7.7	Aluminat-Verbindungen zweiwertiger Lanthanoidmetalle	57
7.8	Halogenid-Aluminate	59
<b>8.</b>	<b>C-H-Bindungsaktivierung</b>	<b>62</b>
8.1	TEBBE-Reagenzien	65
8.2	C-H-Bindungsaktivierung in der f-Elemente-Chemie	72
8.3	Multiple C-H-Bindungsaktivierung	76
<b>9.</b>	<b>Literatur</b>	<b>82</b>
<b>II</b>	<b>High Tetraalkylaluminate Fluxionality in Half-Sandwich Complexes of the Trivalent Rare-Earth Metals</b>	<b>103</b>
<b>III</b>	<b>Ln(AIME<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as New Synthetic Precursors in Organolanthanide Chemistry: Efficient Access to Half-Sandwich Hydrocarbyl Complexes</b>	<b>115</b>
<b>IV</b>	<b>[Ln<sup>II</sup>Al<sup>III</sup><sub>2</sub>(alkyl)<sub>8</sub>]<sub>x</sub>: Donor Addition Instead of Donor-Induced Cleavage</b>	<b>133</b>
<b>V</b>	<b>Trimethylyttrium and Trimethyllutetium</b>	<b>147</b>

<b>VI</b>	<b>Sounding out the Reactivity of Trimethylttrium</b>	<b>165</b>
<b>VII</b>	<b>Heterobimetallic Halflanthanidocene Clusters: Novel Mixed Tetramethylaluminato Chloro Coordination</b>	<b>179</b>
<b>VIII</b>	<b>“Ionic Carbenes”: Synthesis, Structural Analysis and Reactivity of Rare-Earth Metal Methylidene Complexes</b>	<b>195</b>
<b>IX</b>	<b>Multiple C-H Bond Activation in Group 3-Chemistry: Synthesis and Structural Characterization of an Yttrium-Aluminum-Methine Cluster</b>	<b>209</b>
<b>X</b>	<b>Zusammenfassung/Summary</b>	<b>221</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>238</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>240</b>



## Verwendete Abkürzungen

$a_s$	spezifische BET-Oberfläche	Ln	Lanthanoid-/Seltenerdmetall (Sc, Y, La-Lu)
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	M	Molekulargewicht
Ar	Aryl	$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
bdsa	Bis(dimethylsilyl)amid	$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
BET	Brunauer-Emmett-Teller	MAO	Methylaluminoxan
BJH	Barret-Joyner-Halenda	MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
BR	<i>butadiene rubber</i>	Me	Methyl
btsa	Bis(trimethylsilyl)amid	Mes	Mesityl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert.</i> Butyl	MHz	Megahertz
Cp	Cyclopentadienyl	min	Minuten
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethyl- cyclopentadienyl	MMA	Methylmethacrylat
Cp''	1,2,3,4-Tetramethyl- cyclopentadienyl	NMR	Kernresonanzspektroskopie
$\delta$	Chemische Verschiebung	PDI	Polydispersitätsindex
$d_p$	Porendurchmesser	PE	Polyethylen
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid	Ph	Phenyl
eq.	Äquivalente	<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
Et	Ethyl	PP	Polypropylen
exc.	Überschuss	ppm	parts per million
GPC	Gelpermeationschromato- graphie	R	Organischer Rest
h	Stunde(n)	RT	Raumtemperatur
Hz	Hertz	TBP	Tributylphosphat
IR	Infrarot	THF	Tetrahydrofuran
$^nJ$	Kopplungskonstante über n Bindungen	TMA	Trimethylaluminium
Lit.	Literatur	TEA	Triethylaluminium
		$V_p$	Porenvolumen
		X	Halogenid

## **Begriffsdefinitionen**

*Seltenerdmetalle* Ln bezeichnet nach gültiger IUPAC-Nomenklatur die Elemente Sc, Y und La, sowie die 14 auf das La folgenden *Lanthanoide* Ce-Lu (veraltete Bezeichnung: *Lanthanide*). Unter der historisch begründeten Bezeichnung *Seltene Erden* für diese Elemente versteht man heute im engeren Sinne deren Oxide.

Metallocene steht nach den IUPAC-Regeln 7.43 bzw. D-2.55/59 als Gruppenname für Bis( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-Metall-Komplexe. In der vorliegenden Arbeit wird die weniger eng gefasste, in der Literatur etablierte Verwendung dieser Bezeichnung auf alle Metall-Komplexe, die zwei derivatisierte  $\eta^5$ -koordinierte Cyclopentadienyl-Liganden (z. B. auch Indenyl- und Fluorenyl-Systeme) besitzen, angewendet.

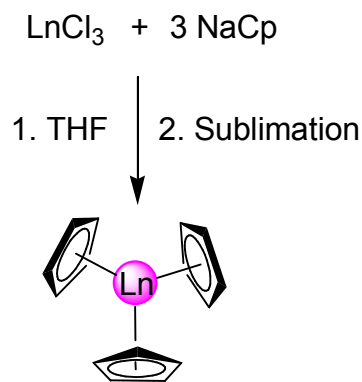
I



**Einleitung**

## 1. Historische Entwicklung der Organo-Seltenerdmetall-Chemie

Die Synthese einiger Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe durch BIRMINGHAM und WILKINSON vor nunmehr 50 Jahren war die Geburtsstunde der Organolanthanoid-Chemie (Abb. 1) [1,2]. Obwohl hier immerhin 17 Metalle (inklusive Scandium und Yttrium, die wie die Elemente Lanthan bis Lutetium zu den „Seltene Erden“ gezählt werden) erschlossen wurden, dauerte es noch zwei Jahrzehnte bis wirklich intensive Forschung auf diesem Gebiet einsetzte. Es waren insbesondere die extreme Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Feuchtigkeit („mimosenhafte Verbindungen“), sowie die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, bedingt durch Ausbildung von Oligo- bzw. Polymerstrukturen, mit der man anfänglich zu „kämpfen“ hatte. Durch die konsequente Umsetzung von Inertgasarbeitstechniken in Kombination mit sterisch anspruchsvollen Liganden, war die Synthese mono- und niedrignuklearer Komplexe möglich. Bereits in den ersten Jahren wurde mit neuen Cyclopentadienyl- [3], Amido- [4], Alkoxid- [5], Aryloxid- [6] und Alkyl-Liganden [7-9] das Spektrum der Verbindungen für eine schnelle Verbreitung vorgegeben.



**Abbildung 1:** Links: ACS-Spring-Meeting Anaheim 2004, R. Anwender, J. M. Birmingham, H. M. Dietrich. Oben: Synthese der ersten Organolanthanoidverbindungen nach BIRMINGHAM und WILKINSON [1,2].



Die Lanthanoiden bevorzugen zumeist die Oxidationsstufe drei als stabilste. Ausnahmen sind Ce(IV), Tb(IV), Sm(II), Eu(II), Tm(II) und Yb(II). Diese können in Reaktionen und Katalysezyklen an Red-Ox-reaktionen teilnehmen. In neuerer Zeit wurden weitere zweiwertige Lanthanoid-komplexe dargestellt, allerdings unter erheblichem synthetischen Aufwand [10]. Die hauptsächlich ionische Natur der Bindungen geht auf die faktisch vollständige Abschirmung der teilweise besetzten 4f-Orbitale durch die äußeren s- und p-Elektronen zurück. Die großen Ionen (0.745 (Sc<sup>3+</sup>) – 1.023 (La<sup>3+</sup>) Å für die Koordinationszahl 6) [11] zeichnen sich durch die Elektronegativität der Elemente (1.0-1.2), hohe Elektrophilie und Oxophilie aus. Durch die „Lanthanoidenkontraktion“ ergibt sich eine gleichmäßige, graduelle Abstufung des Ionenradius, was eine gewisse Kontrolle der Koordinationszahlen durch geeignete Ligandenwahl ermöglicht.

Die Anwendungen von Seltenerdmetall-Verbindungen sind erstaunlich vielfältig, wenn auch meist sehr speziell. Neben dem Gebrauch als „Shift-Reagenzien“ in der Kernresonanzspektroskopie [12] finden sich eine ganze Reihe von effizienten Transformationen im Bereich der Organischen Synthese [13]. Durch ihre Fähigkeit zur Teilnahme an Red-Ox-Reaktionen und oder ihren relativ geringen Preis sind Cer- und Samarium-Reagenzien (z. B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], SmI<sub>2</sub>(THF)<sub>x</sub>) weit verbreitet. Das im Vergleich zu Lithium-Alkylen weniger basische Alkylierungsgemisch CeCl<sub>3</sub>/RLi besticht durch herausragende Selektivität. Der Bogen der Anwendungen spannt sich über Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktionen, Oppenauer-Oxidationen, Tischtschenko-Reaktionen im Red-Ox-Bereich bis zu C-C-Verknüpfungen wie z. B. Aldolkondensation, Michael-Addition, Friedel-Crafts-Acylierung oder Diels-Alder-Cycloadditionen. Obwohl Lanthanidocen-Derivate eine ganze Reihe höchstinteressanter Hydridtransfer-Reaktionen wie Hydrierungen, Hydroborierung, Hydrosilylierung, Hydrometallierung, Hydroaminierung und dehydrierende Kupplungen katalysieren, blieb ihnen eine breitere technische Anwendung in diesem Bereich bislang versagt. Auch wenn es hier weiterhin intensive Untersuchungen gibt, so besitzen heutzutage, gemessen an der umfangreichen Literatur, Anwendungen in der Polymerisationskatalyse mit Sicherheit den höchsten Stellenwert. Zwar ist



Schon sehr früh erkannte ZIEGLER die Eignung von Metall-Alkylen zur katalytischen C-C-Bindungsknüpfung. Seine anfänglich auf die Grignard-analoge Synthese von Lithium-Alkylen ausgelegten Arbeiten erweiterten sich schon bald auf Lithiumaluminiumhydrid, welches Ethylen zu  $\alpha$ -Olefinen zu oligomerisieren vermochte, wenn auch unter drastischen Versuchsbedingungen (200°C/100bar) [19]. Die anfängliche Intension war eine Reaktion mit Sauerstoff bzw. Kohlendioxid zu längerkettigen Alkoholen und Carbonsäuren. Weiterführende Untersuchungen involvierten Trialkylaluminium-Reagenzien, welche einen wesentlich kostengünstigeren Zugang zu derartigen Produkten ermöglichten [20,21].

Der große Durchbruch gelang dann eigentlich durch ein „Missgeschick“. Die Verunreinigung eines Experiments basierend auf Alkylaluminium-Reagenzien durch  $\text{NiCl}_2$  führte zur Dimerisierung von Ethylen [22]. In den „darauf folgenden turbulenten Tagen“ [23], konnte die Polymerisation mit verschiedenen Übergangsmetallsalzen verifiziert werden. Die vormals drastischen Bedingungen der Ethylenpolymerisation ließen sich unter Verwendung von Chrom-, Zirkonium- und letztendlich Titanchlorid bis auf Atmosphärendruck und Raumtemperatur absenken. Diese Entdeckung kam im Bereich der Polymerchemie einer „Explosion gleich“. Auch heute noch werden diese Halogenide in der industriellen Polymerisation eingesetzt. Chrom allerdings in getragener Form als  $\text{Cp}_2\text{Cr/Silica}$  oder  $\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (PHILLIPS Katalysatoren) [24-26].

Der große Vorteil des neuen Verfahrens gegenüber der bisher gebrauchten radikalischen Polymerisation lag nicht nur in den äußerst moderaten Reaktionsbedingungen, sondern auch in den überragenden Polymereigenschaften. Während der radikalische Kettenstart zu zahlreichen Verzweigungen in einer uneinheitlichen Polymerkette, niederen Dichten und niedrigen Schmelzpunkten führte (daher LDPE, *low density polyethylene*), erreichten die ZIEGLER-Katalysatoren extrem hochmolekulare Ketten ungeahnter Linearität (HDPE, *high density polyethylene*).

NATTA, welcher bereits sehr früh eine Kooperation zu ZIEGLER aufgebaut hatte, machte sich vor allem um die Entwicklung stereoregulärer

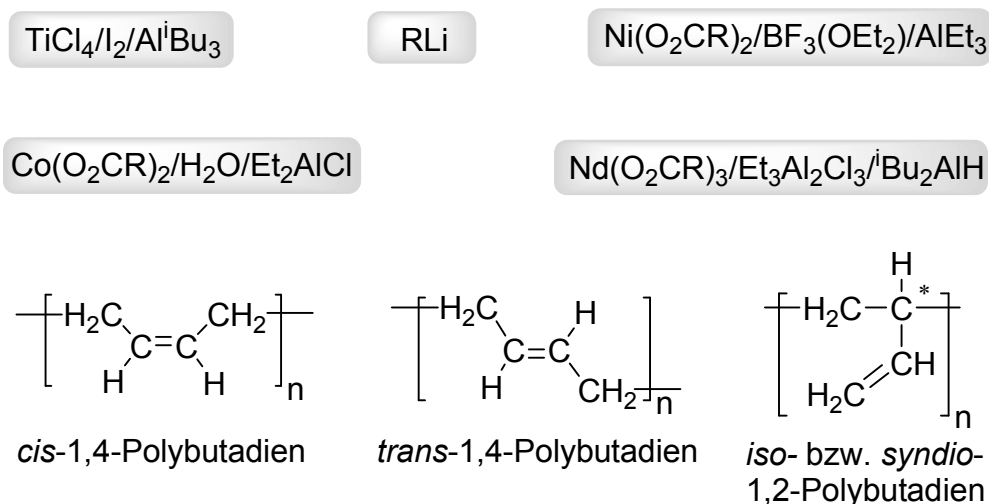
Polymerisationsreaktionen verdient. Hierbei kamen dann höhere Olefine und konjugierte Diene als Monomere zum Einsatz. Schon 1954 konnte er bei der Polymerisation von Propylen mit  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ -Gemischen die Bildung von jeweils *iso-* bzw. *syndiotaktischem* und *ataktischem* Polypropylen beobachten [27-29]. Die stereoreguläre Polymerisation hat weitreichenden Einfluss auf die Materialeigenschaften der Produkte, was auch heute noch Gegenstand vielfältiger Forschung ist. Die hohe Aktivität der „heterogenen“ ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren in Verbindung mit dem günstigen Preis ist in vielen Bereichen der Polymerchemie das Maß der Dinge. Aus ihr entwickelte sich mit der Suche nach „homogenen“ molekularen Pendants ein Hauptzweig der Organometallchemie der Nebengruppen.

## 2.1 Dienpolymerisation und Chlorideffekt

Zwar gelang die Polymerisation konjugierter Diene bereits Anfang des 20. Jahrhunderts mittels Alkalimetall-Katalyse [30-32], jedoch konnte sich keines der entwickelten Verfahren aufgrund der kostenintensiven Monomerdarstellung und ungünstigen Polymereigenschaften wirklich auf dem Markt etablieren. Erst im Zuge der Polymerisationserfolge durch die ZIEGLER-Systeme rückte auch die Verarbeitung konjugierter Diene in den Mittelpunkt einer intensiven Forschungsarbeit. Eine große Anzahl von Übergangsmetallen stellte sich in diesem Zusammenhang als katalytisch aktiv heraus. Neben den in der  $\alpha$ -Olefinpolymerisation bereits etablierten Titansystemen [33,34] kamen Co- [35,36], Ni- [37], V- [38,39], Cr- [40,41], Mo- [42] und Rh- [43,44] Verbindungen in binären und ternären Mischungen mit Cokatalysatoren zum Einsatz. Schon Anfang der sechziger Jahre wurde die kommerzielle Produktion von Polybutadien gestartet. Kurz danach wurde die Aktivität von Lanthanoid-Verbindungen verifiziert [45,46], welche allerdings erst ab 1978 Eingang in industrielle Prozesse fanden.

Entscheidend für die Materialeigenschaften der Polymere ist die hauptsächliche Verknüpfungsart der Monomere. Für Butadien ergeben sich die Möglichkeiten

der 1,4- sowie der 1,2-Polymerisation, wobei bei ersterer neue Doppelbindungen entstehen, welche eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration einnehmen können, bei letzterer entsteht eine vinyliche Seitenkette und somit ein Stereozentrum (Abb. 3). Die regelmäßige stereoreguläre Abfolge in der Polymerkette ergeben *iso*-(R,R,R,R,R-Abfolge) oder *syndiotaktische* (R,S,R,S,R-Abfolge) Produkte. Insgesamt ergeben sich also vier mögliche „reine“ Polymerprodukte für symmetrische konjugierte Diene als Monomere. Bei unsymmetrischen Monomeren wie z. B. Isopren ergeben sich durch eine 3,4-Polymerisation zwei weitere Möglichkeiten. Für eine intensivere Betrachtung der Stereoisomerie-Phänomene sei auf die Literatur verwiesen [47].



**Abbildung 3:** Industriell eingesetzte Katalysatorgemische zur Polymerisation von Dienen und mögliche Stereospezifitäten von Polybutadien.

Die heutzutage eingesetzten Verfahren zur Butadienpolymerisation sind neben der anionischen Polymerisation mittels Lithium-Alkylen koordinative Polymerisationsverfahren mittels Cobalt-, Nickel-, Titan- und Neodym-basierten Katalysatoren (Abb. 3). Neben diesen Lösungspolymerisationsverfahren, existiert die Möglichkeit einer radikalischen Polymerisation durch ein  $\text{Fe}(\text{II})/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Zweikomponentensystem. Die Produkte aus diesem radikalischen

Emulsionsverfahren sind allerdings durch eine breite Molmassenverteilung und schwer kontrollierbare *cis-trans*-1,2-Verhältnisse gekennzeichnet.

Im Bereich der Synthesekautschucke nahmen die rein durch Lösungspolymerisationsverfahren dargestellten Polybutadiene mit etwa 2.9 Megatonnen im Jahre 2001 einen Anteil von ca. 30% ein [48]. Etwa 70% hiervon gehen in die Produktion von Reifen, 23% werden in Mischungen zu Thermoplasten verarbeitet.

Der Einsatz der verschiedenen Katalysatorsysteme richtet sich nach den gewünschten Materialeigenschaften, sowie natürlich der gesamtbetrieblichen Wirtschaftlichkeit. Zwar beträgt der Anteil der Neodym-katalysierten Polymere nur etwa 7%, allerdings zeichnen sich diese durch die höchsten *cis*-Stereospezifitäten (> 98%), die geringsten Vinylanteile (< 0.5%) und nur wenige Kettenverzweigungen bei engen Molmassenverteilungen aus. Das Ergebnis sind Reifen mit herausragenden Eigenschaften wie hohen Ermüdungsbeständigkeiten, geringem Abrieb, hohem Haftungsvermögen sowie hoher Zugfestigkeit.

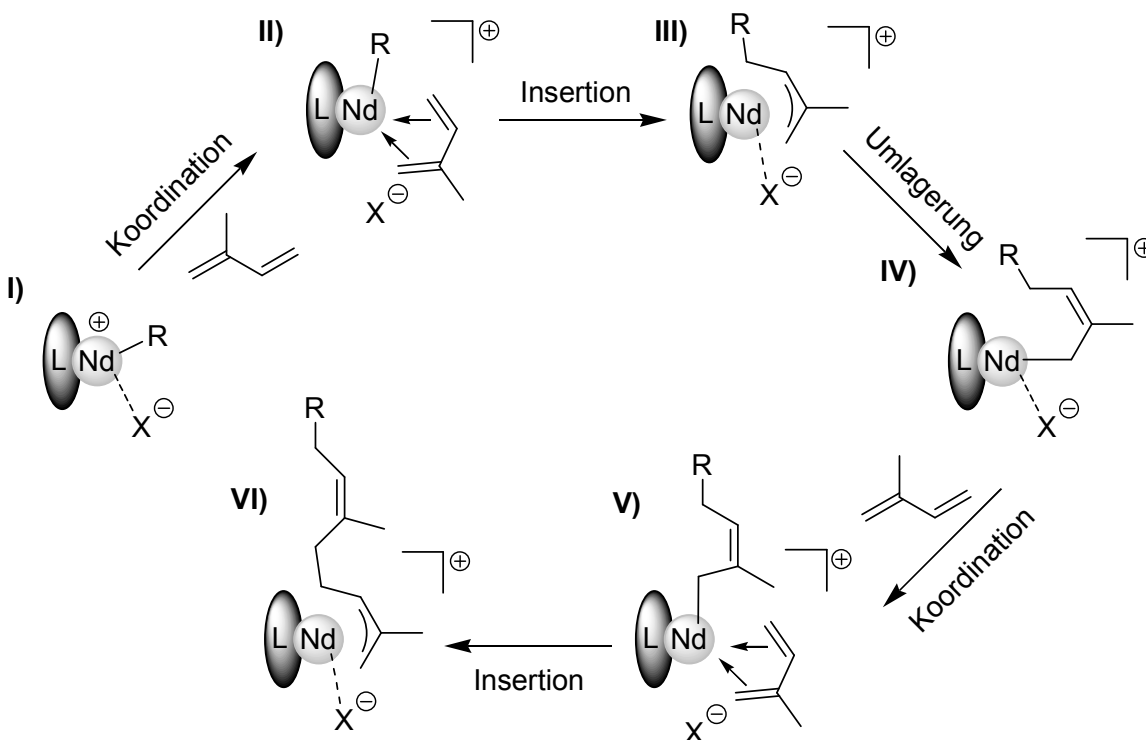
Der Vorteil der hohen *cis*-Gehalte via frühe ZIEGLER  $\text{LnCl}_3/\text{AlR}_3$ -Gemische, wurde durch den Nachteil geringer Aktivitäten aufgrund der schlechten Löslichkeit der Chloride begleitet. Im Mittelpunkt der Forschung stand daher die Erhöhung der Aktivität durch Löslichkeitsvermittlung unter Beibehaltung der Materialeigenschaften der Polymere. Dies wurde erst Anfang der Achtziger Jahre durch die begrenzte Zugabe von Donoren erreicht. Zum Einsatz kamen neben Alkoholen [49,50] auch THF [51,52], Dialkylsulfoxide [53], Pyridin, Phenantrolin, Ethylendiamin [54-56], HMPA [57] und Tributylphosphat [58-60]. Bei hohen Überschüssen an Trialkylaluminium-Reagenzien (10-40 fach) konnten gute Aktivitäten mit hohen *cis*-Anteilen erzielt werden. Erstaunlicherweise führte die Aktivierung durch Dialkylmagnesium-Reagenzien zu Polymeren mit hohem *trans*-Gehalt [61-63].

Parallel zur Verbesserung der binären Lanthanoid-Chloridsysteme, wurde der Einsatz von löslichen Vorstufen in Kombination mit Co-Katalysatoren vorangetrieben. Insbesondere Alkoxide  $\text{Ln}(\text{OR})_3$  [78] und Carboxylate  $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_3$

[79] zeigten in Verbindung mit Alkylierungs-Reagenzien beachtliche Aktivitäten. Im kommerziellen Einsatz befinden sich heute ausschließlich derartige ternäre Systeme mit Trialkylaluminium-Reagenzien und Chloridquellen.

## 2.2 Mechanismus der Neodym-basierten Dienpolymerisation

Die hohe Aktivität allylischer Übergangsmetall-Komplexe lieferte erste Hinweise auf mögliche Strukturmerkmale aktiver Spezies in der Dienpolymerisation [64-67]. Insbesondere Nickel(II)-Komplexe waren von Bedeutung. Mittels Kernresonanzspektroskopie konnte das Kettenwachstum am Metallzentrum direkt bestätigt werden [68,69]. Heute wird für die Seltenerdmetall-Katalyse allgemein von einem  $\sigma$ -Allyl-Insertions-Mechanismus ausgegangen, welcher auf die Arbeiten von COSSEE [70] und ARLMAN [71] zurück geht.



**Abbildung 4:** Darstellung des  $\sigma$ -Allyl-Insertions-Mechanismus für die Neodym-katalysierte *cis*-stereospezifische Isoprenpolymerisation.

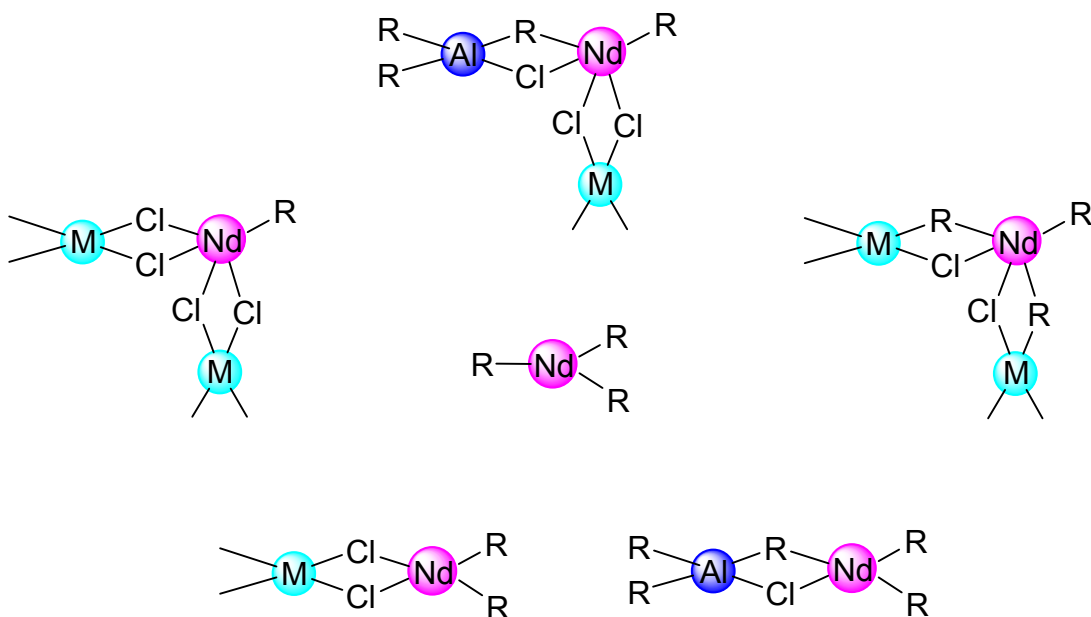
Der in Abbildung 4 dargestellte Mechanismus geht vom aktiven Komplex (I) aus, welcher eine kovalente Bindung zur Polymerkette R besitzt. Der stark ionische Komplex mit einem kationischen Neodymzentrum wird durch ein schwach koordinierendes Anion  $X^-$  gestützt. Die  $\eta^4$ -Koordination von Isopren (II) ermöglicht einen nukleophilen Angriff der Polymerkette, wodurch sich nach der C-C-Verknüpfung ein  $\eta^3$ -gebundenes Allyl ausbildet (III), welches durch Umlagerung in einer neuen Doppelbindung und einer  $\sigma$ -Bindung zum Seltenerdmetall-Zentrum resultiert (IV), womit sich der Katalysezyklus mit einer analogen Spezies zu Komplex (I) schließt [72].

### 2.3 Aktive Modellsysteme der Lanthanoiden-basierten Dienpolymerisation

Trotz der mittlerweile ausreichenden Beschreibung des Polymerisationsmechanismus stellt sich immer noch die Frage nach Bildung und Struktur der ersten katalytisch aktiven Spezies. Völlig unklar ist auch das molekulare Zustandekommen des so genannten Chlorideffekts, also die Rolle der Chlorid-Übertragungsreagenzien, welche meist für eine stereospezifische *cis*-Polymerisation von konjugierten Dienen mittels Seltenerdmetall-Katalyse von Nöten sind. Im Folgenden sollen die vorgestellten aktiven Modellsysteme kurz behandelt werden.

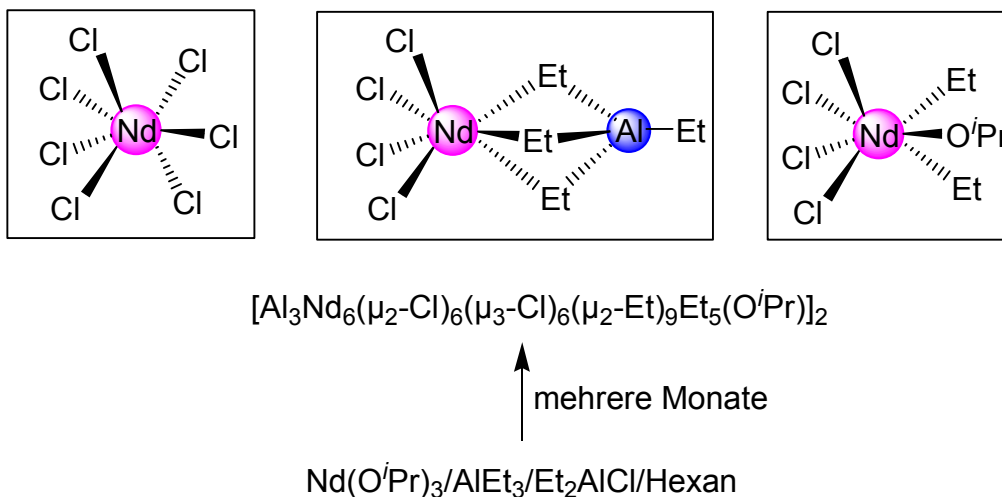
Die Existenz von terminalen Nd-R Alkylresten wird von MONAKOV et al als äußerst unwahrscheinlich angenommen. Ihre und HURSTs kinetische Untersuchungen am System  $NdCl_3(TBP)_3/Al^iBu_3$  ließen auf sechs mögliche reaktive Metall-Alkylzentren, welche sich durch die Alkylierung mit Alkylaluminium-Reagenzien bilden könnten, schließen [73-77,59,60] (Abb. 5). Zur möglichen Stabilisierung der Alkyle sind neben der Verbrückung zwischen den Metallzentren auch die Wechselwirkung mit dem im Überschuss zugegebenen Alkylierungsmittel oder die Donierung durch Lösungsmittel wahrscheinlich. Leider konnte keines der vorgeschlagenen Strukturmodelle aus den Reaktionsmischungen isoliert, bzw. eindeutig spektroskopisch charakterisiert werden.





**Abbildung 5:** Darstellung der von Monakov et al diskutierten möglichen aktiven Zentren für das System  $\text{NdCl}_3 \cdot \text{TBP} / \text{Al}^i\text{Bu}_3$  [74].

Bei der Untersuchung von ternären Isopropanolat-Systemen  $\text{Ln}(\text{O}^i\text{Pr})_3 / \text{AlEt}_3 / \text{Et}_2\text{AlCl}$  konnten Verbindungen des Typs  $(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{HLn}_2\text{Cl}_3\text{HAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) isoliert und durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden nachgewiesen werden [80]. Diese Substanzen waren ohne zusätzliche Aktivatoren in der Polymerisation von Butadien und Isopren aktiv. Die einzige Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse einer aus einem ternären Katalysatorsystem  $\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})_3 / \text{AlEt}_3 / \text{Et}_2\text{AlCl}$  (2/20/3) gewonnenen Substanz gelang in der Arbeitsgruppe SHAN mit dem zwölfkernigen Neodymcluster  $[\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu_2\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})_6(\mu_2\text{-Et})_9\text{Et}_5(\text{O}^i\text{Pr})_2]$  (Abb. 6) [81]. Neben der stabilisierenden Funktion eines chloridverbrückten Käfigs, wurde erstmals die Entstehung von Lanthanoid-Alkylbindungen in derartigen Mischkatalysatoren zweifelsfrei nachgewiesen. Der isolierte Komplex polymerisiert Butadien mit übereinstimmenden Aktivitäten und *cis*-Gehalten wie das Mehrkomponentensystem.



**Abbildung 6:** Darstellung eines polynuklearen, heterobimetallischen Neodym-Alkoxid-Alkyl-Komplexes via Kristallisation. Die unterschiedlichen Neodym-Umgebungen sind ebenfalls wiedergegeben.

Insbesondere die Arbeitsgruppe von TAUBE machte sich um die Untersuchung von Allyl-Komplexen verdient. Die strukturell charakterisierten Trisallyl-Komplexe  $Ln(C_3H_5)_3(L)_n$  ( $Ln = La, Nd$ ;  $L = \text{Dioxan, DME, TMED}$ ) setzen Butadien ohne Cokatalysator-Zusatz zu *trans*-stereospezifischen Polymeren um. Bei Zugabe von zusätzlichen Aktivatoren ( $Et_2AlCl$ , MAO, HIBAO) konnte eine erhöhte Aktivität verzeichnet werden. Außerdem zeigt die Polymerisation unter Zugabe von  $Et_2AlCl$  eine fast vollständige Umkehr der Stereospezifität zu 95-prozentigem *cis*-Polymer. Ein definierter Katalysator-Komplex wird durch die Untersuchung des donorfreien Komplexes  $Nd(C_3H_5)_3$  als wahrscheinlich angenommen. So erzeugen diese extrem geringe Polydispersitäten ( $M_w/M_n \leq 1.3$ ) und kinetische Studien lassen auf die Abwesenheit von Kettenübertragungsreaktionen schließen. Die Bildung von zwei bis drei Polymerketten pro Neodymzentrum wurde aus dem Verhältnis von berechnetem zu experimentell ermitteltem Molekulargewicht geschlossen. Angenommen wurde weiterhin, das durch eine  $\eta^2$ -Koordination des Monomers an die Bis- bzw. Tris(polybutadienyl)-Neodym-Komplexe, die *trans*-Selektivität der Polymerkette induziert wird [85]. Sehr hohe *cis*-Stereospezifitäten [88] konnten mit durch MAO aktivierten gemischten

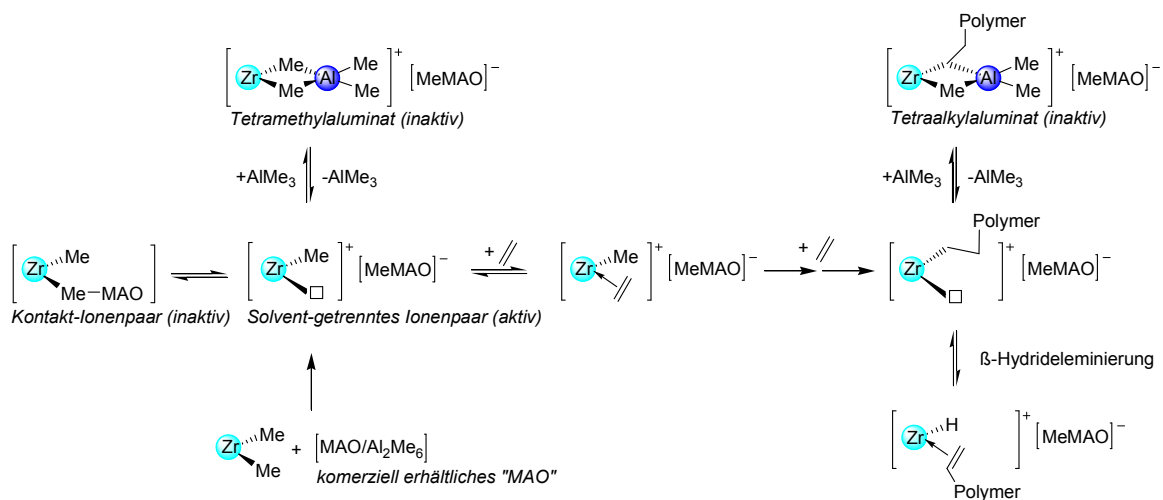
Chlorid-Komplexen wie  $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_{1.5}]$  und  $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  erzielt werden. Diese werden mit einer möglichen  $\eta^4$ -Koordination des Monomers (vgl.  $\sigma$ -Allyl-Insertions-Mechanismus) erklärt. Zusätzlich war eine Aktivitätssteigerung gegenüber den homoleptischen Allyl-Komplexen zu beobachten [86,87].

## 2.4 Mechanistische Untersuchungen zur Gruppe 4-katalysierten Olefin-Polymerisation

Die hohe Aktivität der Ziegler-Katalysatoren warf natürlich die Frage nach der aktiven Spezies und der Rolle der Alkylaluminium-Reagenzien auf. Erst vor ca. zwei Jahrzehnten begann eine intensive Forschung im Bereich molekularer Modellsysteme. Der mittlerweile enorme Umfang der Literatur macht eine detaillierte Beschreibung von Historie und einzelnen Systemen im Rahmen dieser Arbeit unmöglich. Es wird daher auf die einschlägige Literatur verwiesen [89]. Stellvertretend für eine große Anzahl von Arbeitsgruppen seien die Namen BRINTZINGER, KAMINSKY, MÜHLHAUPT, BERCAW und WAYMOUTH genannt welche mit ihren Untersuchungen entscheidende Beiträge lieferten.

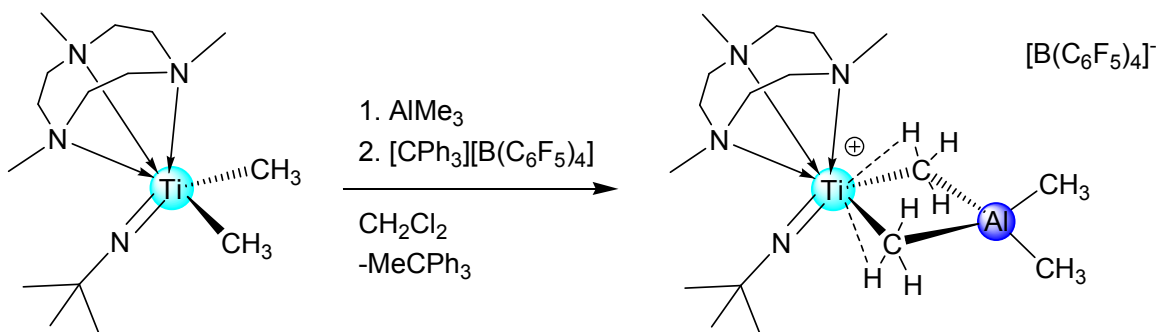
Als besonders aktive Katalysatoren stellten sich in der  $\alpha$ -Olefinpolymerisation Metallocen-Komplexe der Gruppe 4-Metalle heraus. Die Aktivierung von Dihalogenid-Metallocenen  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) mittels MAO lieferte herausragende Aktivitäten. Da das Aluminoxan immer einen hohen Anteil an freiem Trimethylaluminium (10-15 %) enthält, fanden die Reaktionen mit diesem besondere Aufmerksamkeit. Es ist bekannt, dass sich durch Trimethylaluminium eine Methylierung der Metallocene herbeiführen lässt. Daher verwundert es im Nachhinein nicht, dass auch die Methylspezies  $[\text{Cp}_2\text{MMe}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) bei Aktivierung mit MAO z. T. extrem hohe Aktivitäten erreichten. Dem Aluminoxan selbst wurde eine Überführung des Katalysators in eine kationische Spezies zugeschrieben. Leider war eine Isolierung von aktiven Zwischenstufen im komplizierten Polymerisationsprozess nicht möglich. Jedoch gelang es insbesondere TRITTO anhand von Markierungsexperimenten NMR-

spektroskopisch Rückschlüsse auf einzelne Spezies zu ziehen und plausible Mechanismen zu formulieren [134].



**Abbildung 7:** Darstellung der möglichen Gleichgewichtszusammenhänge bei der Olefinpolymerisation.

TRITTO zeichnet das Bild eines komplexen Systems aus Gleichgewichten mit aktiven, ruhenden und deaktivierten Spezies (Abb. 7). Dem Trimethylaluminium fällt hierbei eine Schlüsselposition zu. Allerdings ist es nicht die eigentlich aktivierende Spezies. Es wirkt aber als stabilisierendes Agens während durch das Aluminoxan eine kationische  $14e^-$  Spezies gebildet wird, welche durch eine Separation der Ionen eine freie Koordinationsstelle für das Monomer schafft. Im weiteren können sich aber auch inaktive Spezies bilden, so z. B. dimere  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{Me})(\mu\text{-Me})(\text{Me})\text{MCp}_2]^+$  oder oxidische Verbindungen  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Me})\text{-OAl}(\text{Me})\text{-MAO}$ , was zum Teil auch anhand strukturell charakterisierter Modelle gezeigt wurde. Einen weiteren wichtigen Deaktivierungsschritt stellt die intramolekulare  $\sigma$ -Bindungs-Metathese dar, welche durch C-H-Aktivierung zur Bildung von Carbenen, Carbinen und Carbiden führt. Derartige Reaktionen werden später (Kapitel 9) vorgestellt.



**Abbildung 8:** Darstellung des ersten strukturell charakterisierten Gruppe 4-Aluminat-Komplexes.

Die Anlagerung von Trimethylaluminium und die Ausbildung eines echten Tetramethylaluminats führt zur Ausbildung einer „schlafenden“ kationischen Spezies  $[\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ , welche selbst nicht polymerisationsaktiv ist und auch mit Kettenübertragungsreaktionen zum Aluminium und C-H-Abstraktion zur Systemdeaktivierung beitragen kann. In jüngster Zeit gelang es MOUNTFORD einen derartigen Aluminat-Komplex eines Postmetallocens zu kristallisieren und strukturell zu verifizieren (Abb. 8) [138]. Die Zentraleinheit  $[\text{Ti}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$  wird durch ein  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  Anion in der Ladung ausgeglichen. Sehr interessant ist natürlich die planar  $\eta^2$ -koordinierende Aluminatgruppe bei welcher die Wasserstoffatompositionen sehr gut verfeinert werden konnten. So weist bei jeder der verbrückenden Methylgruppen nur ein H-Atom einen nächsten Abstand (2.17(3) Å) zum Titan auf, während es in den neutralen Lanthanoid-Aluminat-Komplexen üblicherweise zwei sind. Dies wurde ebenfalls durch eine Berechnung bestätigt. Da es sich um das erste Tetramethylaluminat der Gruppe 4 handelt, lässt sich daraus allerdings noch keine Allgemeingültigkeit ableiten.

## 2.5 Mechanistische Untersuchungen zur Gruppe 4-katalysierten Dien-Polymerisation

Die Untersuchung molekularer Gruppe 4-Systeme in der Polymerisation von konjugierten Dienem konzentriert sich seit Anfang der 1980er Jahre auf sterisch

untersättigte Monocyclopentadienyl-Komplexe des Titans. Insbesondere Trihalogenide,  $[\text{CpTiCl}_3]$  und  $[\text{CpTiF}_3]$ , zeigten bei der Aktivierung mit MAO gute Aktivitäten. Die Literatur stellt sich erneut extrem umfangreich dar, weshalb auch hier auf Übersichtsartikel verwiesen sei [89]. Das große Interesse an diesen Verbindungen wird durch neuere Patentschriften, insbesondere der Bayer AG deutlich [90,91]. Eine Variation des Cp-Liganden führt in einigen Fällen zu erhöhten Aktivitäten [92], insbesondere die Einführung donorsubstituierter Cp-Liganden erwies sich als erfolgreich [93,94]. Wie die Metallocen-Verbindungen [95] zeigen die entsprechenden Zirkonium- und Hafnium-Komplexe wesentlich niedrigere Aktivitäten [96,97].

Um die Vermutung einer dreiwertigen aktiven Spezies zu bestätigen führte LONGO Versuchsreihen mit verschiedenen vier- und dreiwertigen Mono-Cp-Halogenid-Komplexen durch ( $\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{CpTiCl}_2(\text{THF})_2$ ,  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ,  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{THF})_2$ ,  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$ ) [97]. Bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zeigten ausschließlich die dreiwertigen Titan-Systeme bei einem 500-fachen Überschuss an MAO hohe Aktivitäten. Dies wurde mit einer verminderten Reduktionskraft des MAO gegenüber Ti(IV) bei der niedrigen Temperatur begründet. RICCI konnte durch die nahezu identischen mikrostrukturellen Polymereigenschaften des mit den Systemen  $\text{CpTiCl}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$  und  $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhaltenen Polybutadiens die Annahme, dass nur Ti(III)-Systeme aktiv sind und Ti(IV)-Gemische erst zu diesen reduziert werden müssen, untermauern [95]. Hierfür führt er ebenso die geringe Aktivität des Metallocens  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit ausbleibender Reduktion durch MAO an, da der entsprechende dreiwertige Komplex  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  eine höhere Aktivität zeigt.

Die Alkylierung der Halogenide durch freies  $\text{AlMe}_3$  wird als wahrscheinliche Aktivierung angenommen. Versuche mit  $\text{TiBz}_4$  zeigten hohe Aktivitäten und führten auch hier zu dem Schluss, dass es sich bei der aktiven Spezies um ein Ti(III)-Derivat handeln sollte [98-100]. ROESKY et al. konnten in Alkylierungsversuchen mit  $\text{Cp}^*\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) die hohe Tendenz zum Fluorid/Alkyl-Austausch bestätigen, welche sich auch durch die Bayer-Patente aufdrängt [101,102]. Während  $\text{Cp}^*\text{HfMe}_3$  isoliert werden konnte, fanden

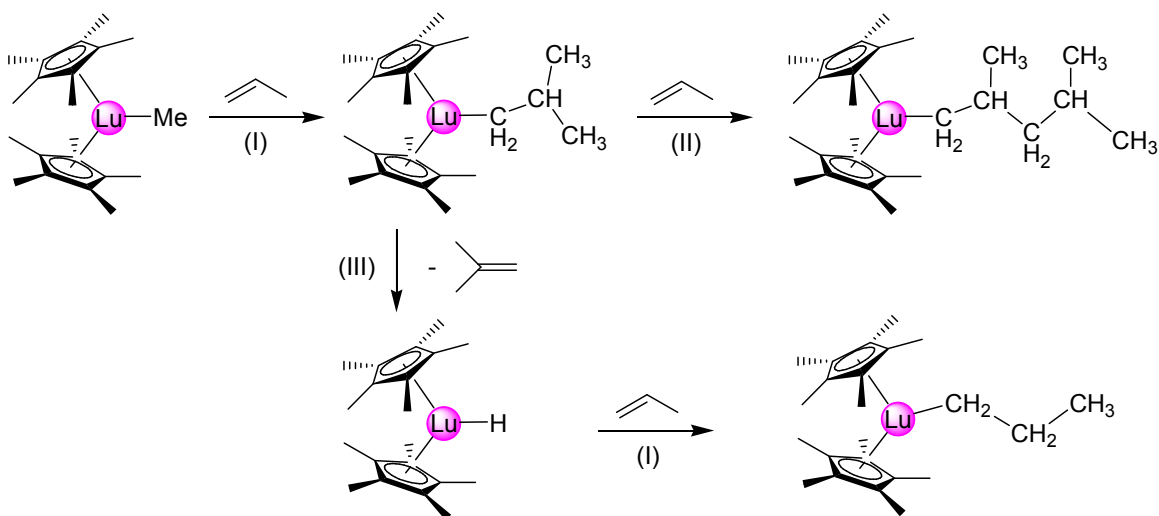
insbesondere bei den Titan- und Zirkonium-Derivaten C-H-Aktivierungsreaktionen statt (Kapitel 9).

Die hohe Aktivität des MAO-Cokatalysators gegenüber Alkylaluminium-aktivierten Systemen legt die Vermutung von kationischen Systemen nahe. Insbesondere  $[\text{CpTiR}_2]^+$  wurde als aktive Spezies diskutiert. Leider sind derartige Komplexe, welche in MAO-freien Mischungen z. B. als  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  oder  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]^+[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  nachgewiesen wurden [103,104] äußerst instabil. Höhere Alkyle des Zirkoniums wie  $[\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+[\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  konnten allerdings isoliert und strukturell charakterisiert werden [105-107].

Im Rahmen der allgemein akzeptierten Allylinsertions-Mechanismen wird vor allem ein Mono-Cp-Allylkation diskutiert, welches zwar nicht alle, jedoch einige der praktischen Polymerisationsergebnisse erklärt. Die z. T. kontroversen Literatúraussagen bezüglich möglicher aktiver Spezies und folgender Reaktionsmechanismen, zeigen nicht nur das große Interesse an diesem Thema, sondern auch die enormen Schwierigkeiten, welche sich mit der Verifizierung von Ergebnissen in der Gruppe 4-katalysierten Dienpolymerisation verbinden.

## 2.6 Das Lanthanoid-Modell

Gruppe 4-Metallocen-Systeme neigen meist wie beschrieben zu komplizierten Katalysator-Gemischen, speziell verursacht durch Organoaluminium-Cokatalysatoren und Red-Ox-Reaktionen, wodurch eine Untersuchung der entscheidenden Polymerisationsschritte mit enormen Schwierigkeiten behaftet ist. Heute geht man allerdings von einer wichtigen Stellung der  $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$  Kationen ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ,  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) aus. Die isoelektronischen Lanthanoidocen-Komplexe erwiesen sich bereits früh als ideale Modellsysteme für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen. So konnten wichtige Initiations-, Kettenfortpflanzungs- und Abbruchreaktionen untersucht werden. Im folgenden sollen kurz entscheidende Untersuchungen zur Olefin-Koordination, Olefin-Insertion,  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung,  $\beta$ -Alkyleliminierung und Kettenübertragung vorgestellt werden.



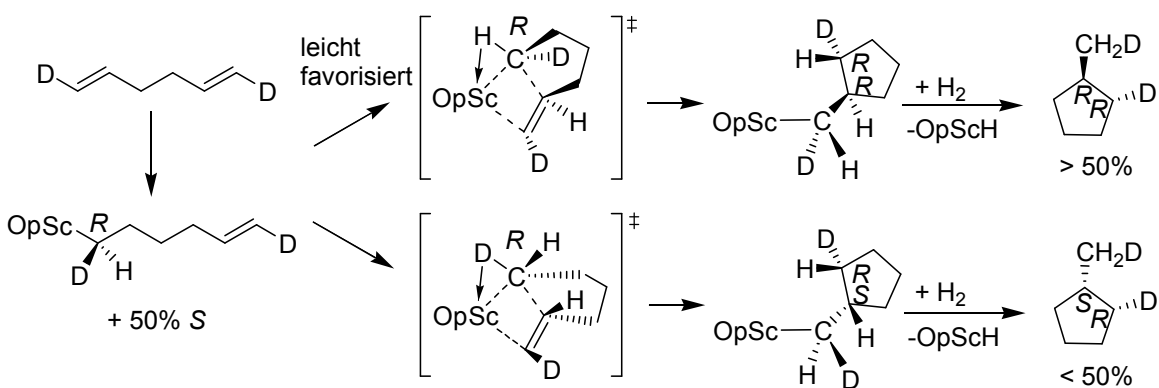
**Abbildung 9:** Durch NMR-Spektroskopie nachgewiesene Olefininsertion (I), Kettenfortsetzungs-(II) und Abbruchreaktionen (III) bei der Reaktion einer Lanthanoid-Methylgruppe mit Propen.

Bereits 1982 nutzte WATSON die reaktiven Metallocene  $[\text{Cp}^*_2\text{MR}]$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Lu}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{H}$ ) zur Polymerisation von Ethylen [108]. Während diese Reaktion recht schnell abläuft, sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem sterischen Anspruch des Monomers. So konnte sie aus der Reaktion des Ether-Addukts  $[\text{Cp}^*_2\text{LuMe}(\text{Et}_2\text{O})]$  mit Propen NMR-spektroskopisch das Insertionsprodukt  $[\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\text{Bu})]$  mit einer Isobutylgruppe verifizieren (Abb. 9). Dieser erste Nachweis einer direkten Insertion wurde durch Markierungsexperimente mit deuteriertem Propen gestützt. Kinetische Folgeuntersuchungen führten zum heutzutage etablierten Lanthanoid-Modell für die Olefinpolymerisation [109,110]. Insbesondere eine Reihe von nachgewiesenen Abbruchreaktionen, wie  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung und  $\beta$ -Alkaneliminierung vervollständigten das Bild. Das Thema der C-H-Aktivierung mittels  $\sigma$ -Bindungsmetathese wird eingehend in Kapitel 9 behandelt.

Die Arbeitsgruppe von BERCAW beschäftigte sich mit der Untersuchung von Scandocen-Alkylderivaten. Die permethylierten Metallocene  $[\text{Cp}^*_2\text{ScR}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Pr}$ ) stellten sich als gute Modellsysteme zum getrennten kinetischen Studium von Insertion und  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung heraus [111-113]. Da die Insertion von



Ethylen bereits bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu beobachten ist, die Eliminierungsreaktion aber erst bei erhöhter Temperatur ( $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) eintritt, bestand die einmalige Gelegenheit diese beiden Reaktionen, deren Ratenverhältnis hauptsächlich die Polymereigenschaften bestimmt, über NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Um die Ratengeschwindigkeiten der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zu bestimmen wurde der entstehende Hydrid-Komplex mit 2-Butin abgefangen, welches glücklicherweise nicht mit den Alkyl-Komplexen reagiert. Durch die gewonnenen Ratenkonstanten ließen sich erstmalig die Molmassenzusammensetzungen von Polymeren voraussagen.

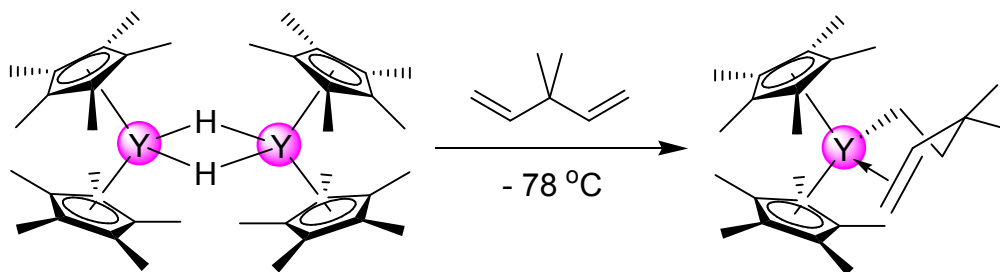


**Abbildung 10:** Ausnutzung des Isotopeneffekts zum Nachweis  $\alpha$ -agostischer Wechselwirkungen bei der Olefininsertion.

Die Bedeutung  $\alpha$ -agostischer Wechselwirkungen konnte durch die Ausnutzung des Isotopeneffekts bei der Cyclisierung von bisdeuteriertem 1,5-Hexadien zu Methylcyclopentan mittels des *ansa*-verbrückten Scandocen-Hydrid-Komplexes [OpSc(H)(PMe<sub>3</sub>)] (Op = [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]) bewiesen werden (Abb. 10) [112]. Für die Gruppe 3-Metalle katalysierte stereospezifische Polymerisation von Propen wird der GREEN-ROONEY-Mechanismus gegenüber dem Cossee-Mechanismus favorisiert [114,115].

Die schwierige Frage der Alken-Koordination wurde von BERCAW über den Koordinationswechsel  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -Koordination von Allyl-Liganden in Scandocen-Komplexen mittels NMR-Spektroskopie untersucht. So konnten die

energetischen Barrieren für die Olefindissoziation für verschiedene Scandium-Komplexe mit Werten von  $\Delta G^\ddagger = 11 - 16$  kcal/mol bei 300 – 350 K gefunden werden [117]. Zu ähnlichen Werten mit  $\Delta G^\ddagger = 14.4 \pm 0.2$  kcal/mol bei  $-78$  °C kam CASEY für die Koordination einer intramolekularen Alkengruppe im Molekül  $\text{Cp}^*_2\text{Y}[\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ . Zweidimensionale NMR-Experimente lieferten außerdem recht genaue Vorstellungen über den räumlichen Ablauf der Koordination (Abb.11) [116].

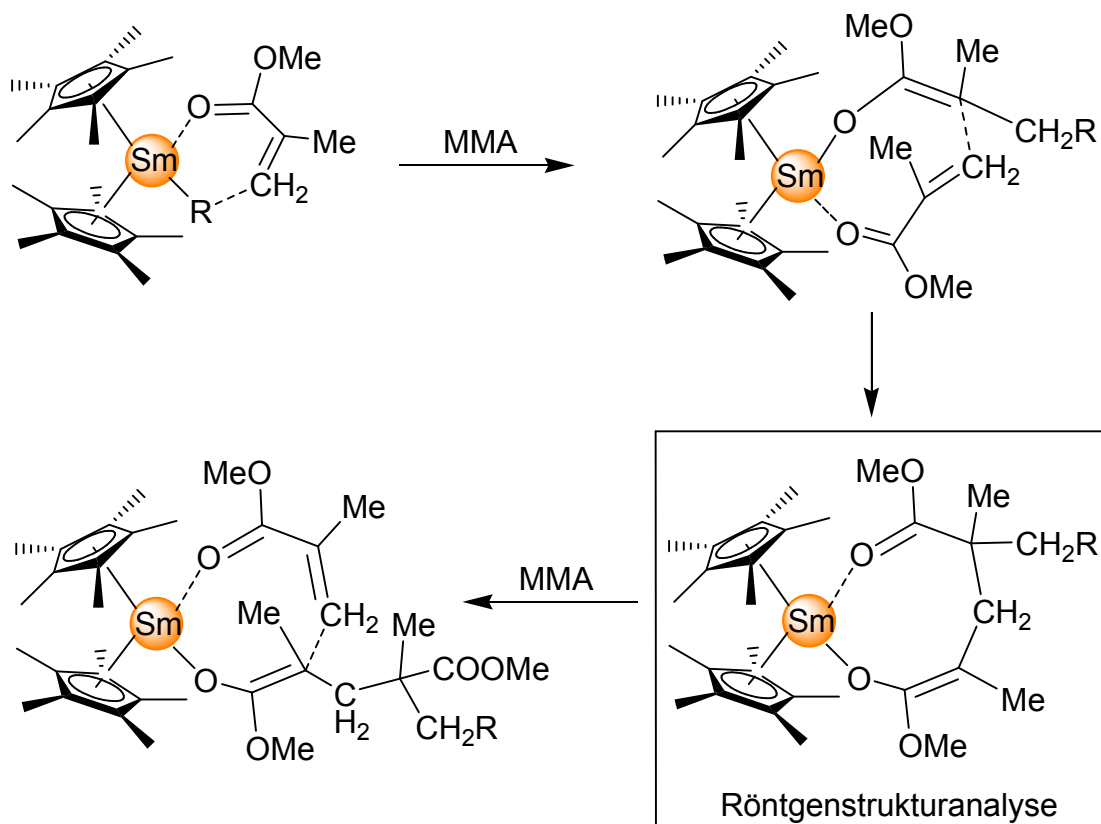


**Abbildung 11:** Durch NMR-Spektroskopie nachgewiesene Alkenkoordination.

In jüngster Zeit konnten im Arbeitskreis ANWANDER durch KLIMPEL mögliche Wege für Kettentransferreaktionen von Seltenerdmetall-Zentren auf Aluminium aufgezeigt werden. So lassen sich Tetramethylaluminat donorinduziert zu Methyl-Derivaten spalten und mit höheren Alkylaluminium-Reagenzien  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{tBu}$ ) zu gemischten Aluminaten wie z. B. dem strukturell charakterisierten  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)_2]\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$  umsetzen. Gerade beim Einsatz von MAO als Cokatalysator mit einem nicht unerheblichen Gehalt an  $\text{AlMe}_3$  kann dieser Weg zur Transferreaktion angenommen werden [118].

Der außergewöhnliche Nachweis von Polymerisationsintermediaten mittels Röntgenstrukturanalyse gelang YASUDA für die lebende Polymerisation des polaren Methylmetacrylat [119-121]. Ausgehend vom Samarium-Hydrid  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$  entwickelte er einen anionischen, Koordinations-Mechanismus, bei welchem der strukturell identifizierte 8-Ring-Übergangszustand eine Schlüsselrolle spielt (Abb. 12). Er wird nach der Koordination von MMA und Übertragung des Hydrids, wobei eine  $\text{Cp}^*\text{SmOC}(\text{OCH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  Spezies

resultiert, über die Addition eines zweiten MMA-Moleküls gebildet. Das folgende Kettenwachstum geschieht über eine Abdissoziation der koordinierten Esterfunktion und einer Insertion von MMA zum 8-Ring-Übergangszustand.

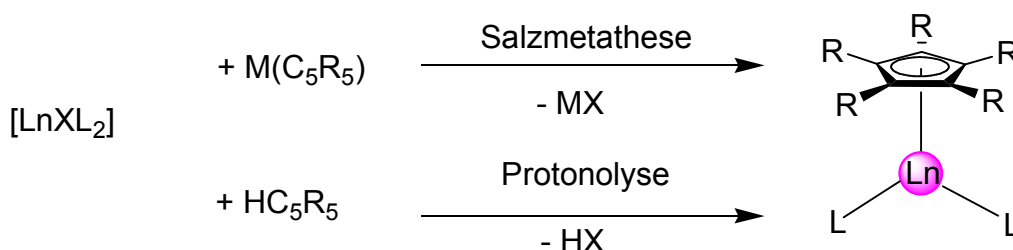


**Abbildung 12:** Darstellung des Mechanismus der Samarium-katalysierten MMA-Polymerisation nach YASUDA.

### 3. Mono-Cyclopentadienyl-Komplexe der Seltenerdmetalle

Von Beginn an wurde die Organometallchemie der Seltenerdmetalle durch die Komplexklasse der Metallocene bestimmt. Vom Modellsystem bis hin zur eigentlichen Anwendung in der Katalyse boten sich diese thermisch robusten Komplexe mit nur einer übersichtlichen Reaktionsstelle an und wurden erfolgreich eingesetzt. Die stabilisierende Wirkung zweier  $\eta^5$ -koordinierter

Cyclopentadienyl-Liganden ist zumeist unübertroffen, so übersteigt auch die Anzahl der bekannten Komplexe jene mit nur einem Cyclopentadienyl-Liganden, die so genannten Mono-Cp- oder Halbsandwich-Komplexe, um ein vielfaches. Betrachtet man die enorme Bedeutung derartiger Verbindungen im Bereich der *d*-Block-Metalle [123], ist es erstaunlich, dass bis heute nur einige wenige systematische Untersuchungen existieren. Allerdings wächst das Interesse in jüngerer Zeit enorm [122].



**Abbildung 13:** Die zwei Hauptsyntheserouten zur Darstellung von Lanthanoid-Halbsandwich-Komplexen.

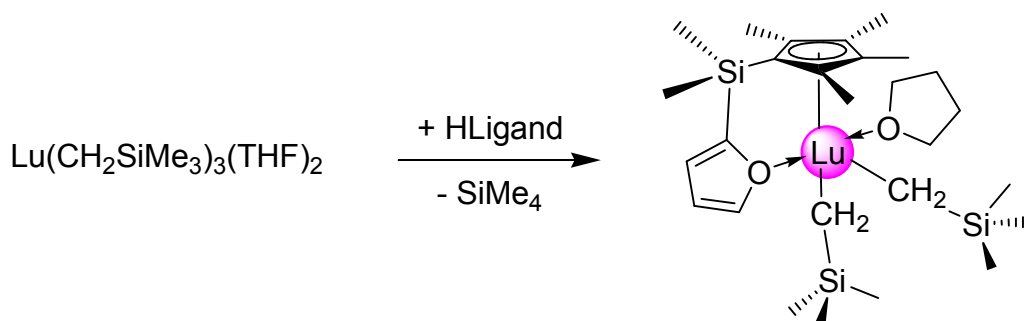
Der Hauptgrund für die relativ geringe Anzahl an diskreten Monocyclopentadienyl-Verbindungen dürfte deren zumeist anspruchsvolle Synthese sein. Vielfältige intrinsische Probleme verhindern oftmals eine effiziente Darstellung. Die höhere thermodynamische Stabilität der Metallocene führt bei zu geringem sterischen Anspruch des Cp-Liganden meist zur ausschließlichen Bildung des Metallocens. Der hohe ionische Anteil in der Ringbindung an das extrem elektropositive Zentralmetall begünstigt besonders in Folgereaktionen Liganden-*scrambling*. Die elektronische und sterische Untersättigung führt zu einer hohen Anfälligkeit der Komplexe gegenüber Reaktionen mit Luft und Wasser sowie der bevorzugten Komplexbildung von Lewis-Basen wie donierenden Solventien oder Alkalimetallhalogeniden zu At-Komplexen. Diese Eigenschaften, implizieren ausgefeilte Synthesemethoden, sind aber gleichzeitig die ultimative Motivation für ihre Darstellung, gelten die räumliche Offenheit des Zentralmetalls und die elektronische Untersättigung doch als ideale

Voraussetzungen für eventuelle Umsetzungen mit Substraten, vorzugsweise in katalytischen Reaktionen.

Grundsätzlich gibt es drei etablierte Möglichkeiten Mono-Cp-Komplexe darzustellen: Die Einführung eines Cp-Liganden mittels Salzmetathese, die Protonolyse oder die Entfernung eines Cp-Liganden aus einem Metallocen. Entscheidend sind natürlich die geschickte Auswahl der Rahmenbedingungen. Eine ganze Reihe von Darstellungsmethoden war bisher erfolgreich, auch wenn viele Varianten nur für wenige Metalle (zumeist die „kleineren“) innerhalb der Lanthanoidenreihe eingesetzt werden können (Abb. 13). Die am meisten verwendete Strategie ist auch hier die Salzmetathese, welche allerdings mit den bekannten Problemen der At-Komplexierung behaftet ist.

Zur Stabilisierung der Komplexe eignen sich verschiedene Möglichkeiten. Der sterische Anspruch des „Steuerliganden“ kann mittels unterschiedlichen bereits etablierten Cyclopentadienyl-Derivaten erreicht werden. Einhergehend mit der räumlichen Abschirmung wird in der Regel eine Erhöhung der Löslichkeit durch entsprechende Liganden (z. B. Alkylsilyl-Derivate) erreicht. Besonders hervorzuheben ist der 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp\*), welcher sich durch seine mittlerweile vereinfachte präparative Zugänglichkeit [151] in vielen Bereichen der Organometallchemie bewährt hat. Oftmals entscheidet der sterische Anspruch des Cp-Liganden über eine Oligomerisierung des Komplexes.

Donoren spielen bei der Stabilisierung von Halbsandwich-Komplexen eine ebenfalls entscheidende Rolle (Abb. 14). Am häufigsten ist die Adduktbildung mit Lösungsmittelmolekülen, meistens THF. Oftmals sind gerade bei katalytischen Reaktionen freie Donoren unerwünscht, oder das Molekül verliert in aliphatischen oder aromatischen weniger polaren Lösungsmitteln den Donor und zersetzt sich. Eine Verankerung einer *Lewis*-Base in Seitenketten am Cp-Ring umgeht dieses Problem elegant.



**Abbildung 14:** Stabilisierung eines Mono-Cp-Bisalkyl-Komplexes mittels chelatisierendem und freiem Donor.

Als anionische „Actor“-Liganden kommen in Halbsandwich-Komplexen neben Halogenid-, vor allem Chalcogenid- (Alkoxid-, Aryloxid-), Amid- und Alkyl-Liganden zum Einsatz. Zwar überwiegen Halogenid-Komplexe bei weitem in ihrer Zahl, in Bezug auf katalytische Umsetzungen und molekulare Modellsysteme sind allerdings Alkyle und Hydride von größtem Interesse.

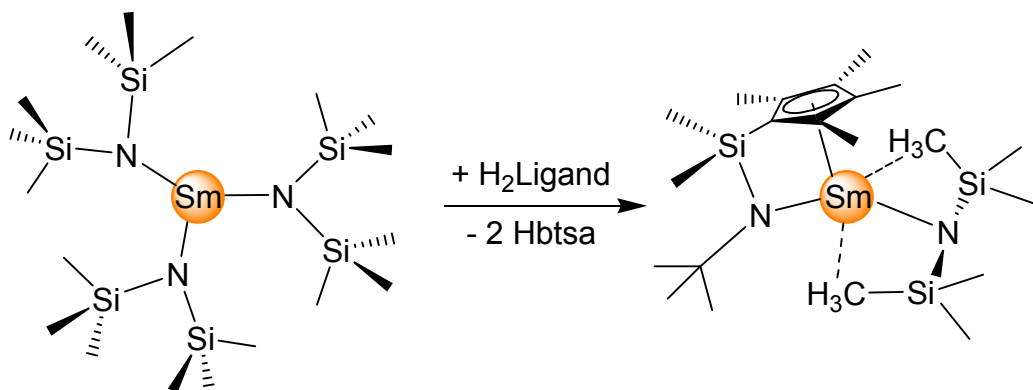
Die Fülle an mittlerweile verwendeten „Actor“-Liganden in Kombination mit der (gewollten) sterischen Untersättigung des Metallzentrums führt zu einer ansehnlichen Zahl von möglichen Koordinations- und Agglomerisationsmustern. Eine Systematisierung wurde in einem aktuellen Übersichtsartikel von OKUDA vorgenommen [122].

Als im Rahmen dieser Arbeit relevante Verbindungen sollen einige herausragende Beispiele bisamidischer, bisalkylischer sowie sterisch untersättigter Komplexe vorgestellt werden.

### 3.1 Halbsandwich-Bisamid-Komplexe

Bei den amidischen Komplexen fand eine systematische Untersuchung vor allem im Bereich der „constrained geometry“-Verbindungen statt. Auch bei den Lanthanoiden bilden diese mit dem Cp-Ring verknüpften Amido-Funktionalitäten erstaunlich stabile Komplexe. Neben der Synthese gemischter Verbindungen, beispielsweise mit Alkoxid- [160] oder Alkyl-Liganden [164] konnten auch

bisamidische Systeme erhalten werden. Hierbei war die Arbeitsgruppe von MARKS erfolgreich indem sie den Liganden  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{tBuNH})$  in einer Protonolyse mit  $\text{Ln}(\text{btsa})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) umsetzte (Abb. 15). Allerdings waren die Ausbeuten relativ niedrig (22 – 32%) [124]. Die Röntgenstrukturanalyse des Samarium-Komplexes zeigt deutlich die Bedeutung des sterischen Anspruchs des Silylamid-Liganden, welcher nur durch eine  $\gamma$ -C-H-diagostische Wechselwirkung in der Lage ist das Metallzentrum in ausreichender Weise abzuschirmen. Weitere derartige bisamidische Komplexe konnten in jüngster Zeit durch OKUDA et al dargestellt werden [125,126].

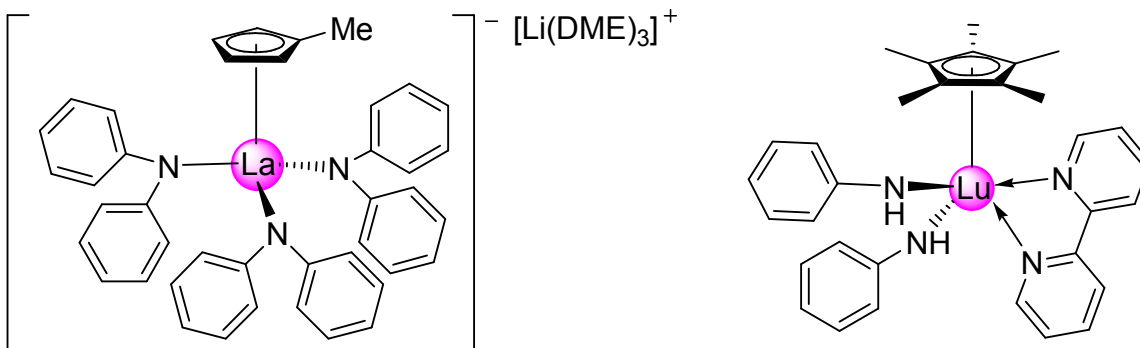


**Abbildung 15:** Darstellung eines „constrained-geometry“-Komplexes. Der Silylamid-Ligand zeigt eine interessante  $\gamma$ -C-H-bisagostische Wechselwirkung zum Samarium-Zentrum.

Beispiele für echte bisamidische Halbsandwich-Komplexe sind selten. Die Schwierigkeiten der At-Komplexbildung bei salzmetathetischen Umsetzungen konnten bereits früh von SHEN gezeigt werden, welcher unter anderem die Molekülstruktur des Komplexes  $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\text{MeCp})\text{La}(\text{NPh}_2)_3]$  vorstellte (Abb. 16) [127]. Die At-Komplexierung wird in diesem Falle einer Lösungsmittel(DME)-donierten bisamidischen Spezies vorgezogen.

Der sterisch anspruchsvolle *btsa*-Ligand ermöglichte TEUBEN bereits 1989 die strukturelle Analyse des Cer-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{Ce}(\text{btsa})_2]$  [128]. Es wird allerdings über die Einstellung eines Gleichgewichts in Lösung berichtet, bei dem es unter

Liganden-*scrambling* zur Ausbildung des Metallocens und des homoleptischen Silylamids kommt.



**Abbildung 16:** Beispiele für die sterische Absättigung von Halbsandwich-Lanthanoidverbindungen: At-Komplexierung (links) und chelatisierende Donormoleküle (rechts).

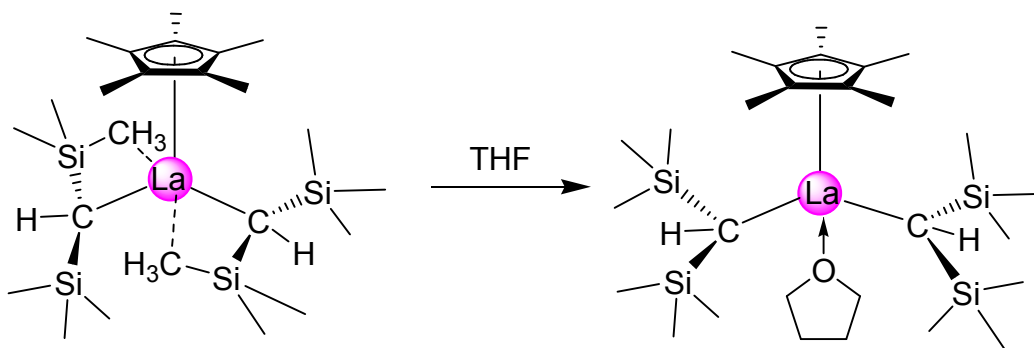
Erst in jüngster Zeit konnten erneut einige Komplexe strukturell charakterisiert werden. So gelang es ROESKY durch die Verwendung eines verbrückten bisamidischen Liganden den Mono-Cp-Komplex  $[\text{CpY}\{\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}\}(\text{THF})]$  aus einer Salzmetathese darzustellen [129]. Von ihm wurden auch Bis(diphosphanamido)-Komplexe der Form  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{Yb}(\text{Cp}^*)]$  beschrieben, welche durch eine zweifache Koordination des Lewis-basischen Phosphor stabilisiert werden [131]. Mit Hilfe der stabilisierenden Wirkung des chelatisierenden Donors Bipyridin konnte SCOTT den Bisamilinato-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Lu}(\text{NHAr})_2(\text{bipy})]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) kristallisieren (Abb. 16) [130].

### 3.2 Halbsandwich-Bisalkyl-Komplexe

Die Synthese von Halbsandwich-Alkyl-Derivaten wurde von Anfang an durch die Verwendung verhältnismäßig robuster Silylalkyl-Liganden bestimmt. Insbesondere das LAPPERT-Alkyl  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^-$  ermöglichte durch seinen hohen sterischen Anspruch die Möglichkeit zur Stabilisierung monomerer, donorfreier Komplexe. 1989 gelang den Arbeitsgruppen von SCHAVERIEN und TEUBEN unabhängig voneinander die Synthese und strukturelle Charakterisierung der



Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$   $\text{Ln} = \text{Ce}$  [128],  $\text{La}$  [133]. Trotz der zeitlichen Nähe sind die Syntheserouten recht unterschiedlich. Während TEUBEN das sterisch anspruchsvolle Aryloxid  $[\text{Cp}^*\text{Ce}(\text{OAr})_2]$  ( $\text{OAr} = 2,6\text{-di-tert-butylphenoxy}$ ) mit dem Lithium-Alkyl umsetzte, wählte SCHAVERIEN den Bis-Iodo-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{LaI}_2]_n$  und das Kaliumsalz  $[\text{KCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  als Edukte. Interessanterweise wird bei der Verwendung des THF-Addukts  $[\text{Cp}^*\text{LaI}_2(\text{THF})_3]$  das Donor-gestützte Produkt  $[\text{Cp}^*\text{La}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$  erhalten. Die Molekülstruktur des donorfreien Produkts zeigt die Annäherung jeweils einer Methylgruppe der beiden Alkyl-Liganden an das Metallzentrum. Diese agostischen Wechselwirkungen gleichen die sterische Untersättigung in Abwesenheit des Donormoleküls aus. Die  $\beta_{\text{SiC}}$ -agostischen Wechselwirkungen konnten eine Dekade später mittels Neutronenbeugung bestätigt werden (Abb. 17) [135].

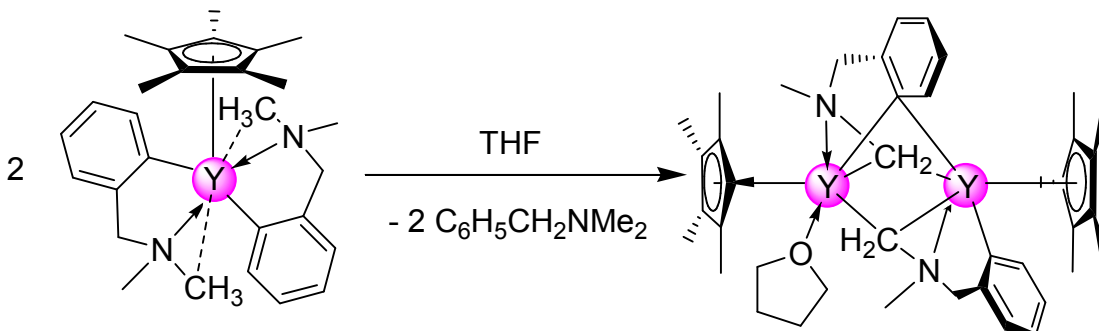


**Abbildung 17:** Verdrängung von agostischen Wechselwirkungen durch Donoreinwirkung.

Die Gratwanderung zur At-Komplexierung wird besonders bei der Verwendung von Chloriden deutlich. Der Gebrauch von  $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$  als Vorstufe führt bei einer Reihe von Umsetzungen nacheinander zu den At-Komplexen  $[\text{Na}(\text{THF})\text{LuCp}^*\text{Cl}_3]$  und  $[\text{Li}(\text{THF})_2\text{LuCp}^*\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cl}_2]$  aus welchem unter Zugabe von  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  ein Gemisch aus salzhaltigem  $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{LuCp}^*\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}]$  und salzfreiem  $[\text{Cp}^*\text{Lu}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]$  gewonnen werden konnte. Letzteres konnte in diesem speziellen Fall durch Kristallisation zu separiert werden [132].

Es ist ein seltenes Beispiel eines strukturell charakterisierten gemischten Alkyl-Komplexes.

Insbesondere bei Versuchen zur Darstellung von Methyl-Derivaten führten salzmetathetische Routen zur At-Komplexierung. So konnte SCHUMANN den Komplex  $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{LuCp}^*\text{Me}_3]$  [148] aus Umsetzungen des „Bis-Chlorids“ mit  $\text{MeLi}$  isolieren. Erst durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Aryloxiden des Typs  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{OAr})_2$  gelang es SCHAUVERIEN den salzfreien Komplex  $[\text{Cp}^*\text{YMe}_2]_3$  zu isolieren und mittels IR sowie  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu charakterisieren. Aufgrund des Y-Kopplungsmusters (Quartett) schloss er auf eine trimere Struktur [141].



**Abbildung 18:** C-H-Aktivierung als Folge der hohen Reaktivität sterisch untersättigter Mono-Cp-Seltenerdmetall-Komplexe.

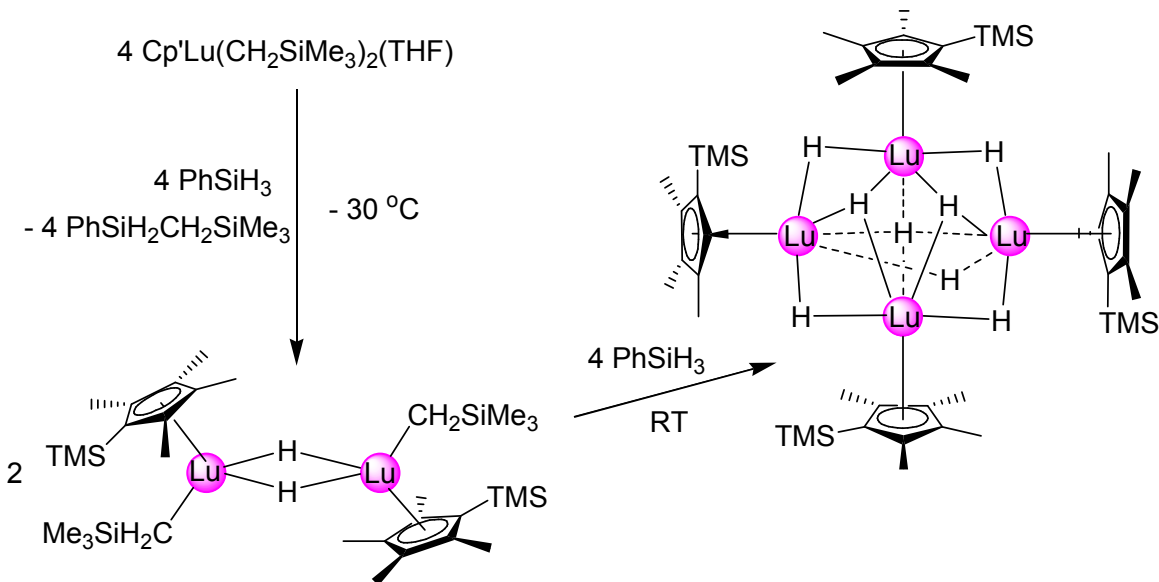
Erst in jüngster Zeit gelang die Erschließung des sterisch reduzierten Silylalkyl-Liganden  $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^-$  für bisalkylische Halbsandwich-Komplexe und deren strukturelle Charakterisierung [136-141]. Als gute Vorstufen stellten sich die THF-Addukte der homoleptischen Silylalkyle  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) heraus. Die Protonolyse mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadien-Vorstufen führte zu den entsprechenden Mono-Cp-Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{Donor})]$  ( $\text{Donor} = \text{THF}, \text{DME}$ ) [130],  $[\{\eta^5:\eta^1\text{-CpMe}_4\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-2)\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$  [136] und  $[(\text{CpMe}_4\text{SiMe}_2\text{R})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ;  $\text{R} = \text{PHC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}^t\text{Bu}_3$ ) [137] unter Abspaltung von Tetramethylsilan. Letzterer Komplex tendiert zur intramolekularen C-H-Aktivierung und auch die anderen Komplexe besitzen eine

hohe Reaktivität, was in verschiedenen Derivatisierungsreaktionen nachgewiesen werden konnte. HOU zeigte nicht nur die Synthese der Scandium-Komplexe  $[\text{Cp}'\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$  ( $\text{Cp}' = \text{Cp}^*, \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3, 1,3\text{-(SiMe}_3\text{)C}_5\text{H}_3$ ), sondern auch ihre Eignung als Katalysatoren, beispielsweise in Copolymerisation von Ethylen und Norbornen [198]. Leider ist dieser Syntheseweg auf die „kleinen“ Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium und Lutetium beschränkt, da die entsprechenden Alkyl-Vorstufen mit erhöhtem Kationendurchmesser an Stabilität verlieren.

Das Feld weiterer strukturell charakterisierter Bisalkyl-Komplexe mit alternativen Liganden zu den vorgestellten Silylalkylen ist auf wenige sehr spezielle Verbindungen beschränkt. TEUBEN konnte einen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Komplex  $[\{\eta^5\text{:}\eta^1\text{-Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Sc}(\text{C}_6\text{H}_{10})]$  des kleinen Scandium darstellen [142]. Wesentlich mehr Flexibilität in der Zentralmetallwahl lassen die Arbeiten von MAGULL mit Benzyl- und von TEUBEN mit Aryl-Liganden erwarten, leider wurden die Synthesewege zumindest in der Mono-Cp-Chemie nicht weiter verfolgt. Ersterem gelang es mittels Salzmetathese aus den im Vergleich zu den Chloriden reaktiveren Bromiden  $\text{LnBr}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) den Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{THF})]$  zu gewinnen [144]. Der donorfunktionalisierte homoleptische Aryl-Komplex  $\text{Y}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$  konnte in TEUBENS Arbeitsgruppe mittels Protonolyse durch  $\text{HCp}^*$  in den entsprechenden donorfreien Mono-Cp\*-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$  überführt werden [143]. Dieser zeigt eine C-H-agostische Wechselwirkung mit einer der Methylgruppen am Stickstoff. Interessanterweise kann diese C-H Bindung in THF durch Thermolyse des extrem elektronendefizitären  $14 e^-$ -Komplexes quantitativ aktiviert werden, was zu dem verbrückten dimeren Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Y}\{\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}(\mu\text{-CH}_2)\}\{\mu\text{-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}(\mu\text{-CH}_2)\}\text{YCp}^*(\text{THF})]$  führt, welcher mittels Röntgenstrukturanalyse verifiziert werden konnte (Abb.18).

### 3.3 Halbsandwich-Bishydrid-Komplexe

Aufgrund einer leicht erhöhten thermodynamischen Stabilität gegenüber Alkyl-Derivaten, dem geringsten sterischen Anspruch und vor allem einer niedrigen Insertionsbarriere von Alkenen sind Hydride von herausragendem Interesse in der Organolanthanoidbasierten Homogen-Katalyse. Während jedoch Metallocen-Monohydrid-Komplexe seit längerem bekannt sind und untersucht werden, rückten Halbsandwich-Bishydrid-Komplexe erst in jüngster Zeit ins Blickfeld der Forschung. Die Schwierigkeit besteht vor allem in der At-freien Darstellung der Verbindungen und der kristallographischen Charakterisierung.



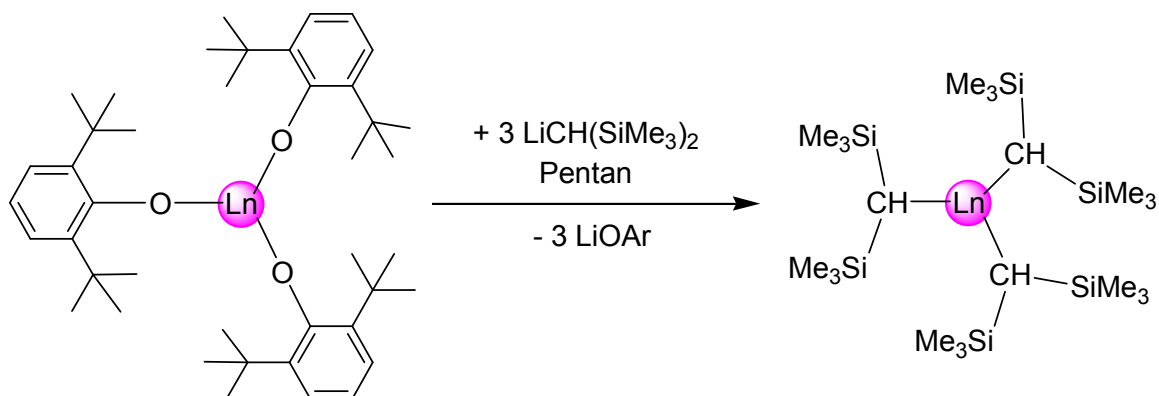
**Abbildung 19:** Darstellung des ersten strukturell charakterisierten Lanthanoid-Bishydrid-Komplexes.

Im Bereich der Mono-Cp-Bishydrid-Komplexe konnten insbesondere die Arbeitsgruppen von HOU und OKUDA interessante Erfolge erzielen [150-156]. Versuche HOUs zur Hydrierung des Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{Sm}^{\text{II}}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cp}^*\text{K}(\text{THF})_2]_n$  mit Phenylsilan resultierten in der oxidativen Bildung des sechskernigen At-Komplexes  $[\{\text{Cp}^*\text{Sm}^{\text{III}}(\mu\text{-H})_2\}_6\{(\mu\text{-H})\text{K}(\text{THF})_2\}_3]$  [150], dem ersten strukturell charakterisierten bishydridischen Komplex der

Seltenerdmetalle. Mit der Zuwendung zu den kleineren Metallen Yttrium und Lutetium konnten sowohl HOU als auch OKUDA parallel die Möglichkeit der at-freien Darstellung bishydridischer Mono-Cp-Komplexe zeigen [130,133]. Die Hydrierung der Silylalkyl-Komplexe  $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)]$  ( $Ln = Y, Lu$ ) mittels Wasserstoff oder Phenylsilan führte zu den strukturell charakterisierten tetranuklearen Komplexen  $[(C_5Me_4SiMe_3)Lu(\mu-H)_2]_4(THF)_n$  ( $n = 0,1$ ) [141] und  $[(C_5Me_4SiMe_3)Y(\mu-H)_2]_4(THF)_2$  (Abb.19)[144]. Interessanterweise führt der geringe Unterschied im Kationendurchmesser zu einem leicht unterschiedlichen Koordinationsverhalten des Donors THF. Beim etwas größeren Yttrium können 2 Donor-Moleküle an den tetranuklearen Cluster relativ fest koordinieren, während beim nur wenig kleineren Lutetium nur ein Molekül „passt“, welches relativ labil gebunden ist und sich in Hexan vom Molekül löst. HOU konnte eine ganze Reihe von Insertionsreaktionen an diesen Hydrid-Clustern beobachten und die Reaktionsprodukte zum Teil mittels Röntgenstrukturanalyse verifizieren [153,154]. Besonders erwähnenswert sind hierbei Reaktionen mit Lactonen, Styrol, Dialkinen, Cyaniden und nicht zuletzt Kohlendioxid.

#### **4. Lanthanoid-Alkyl-Komplexe als Synthesestufen**

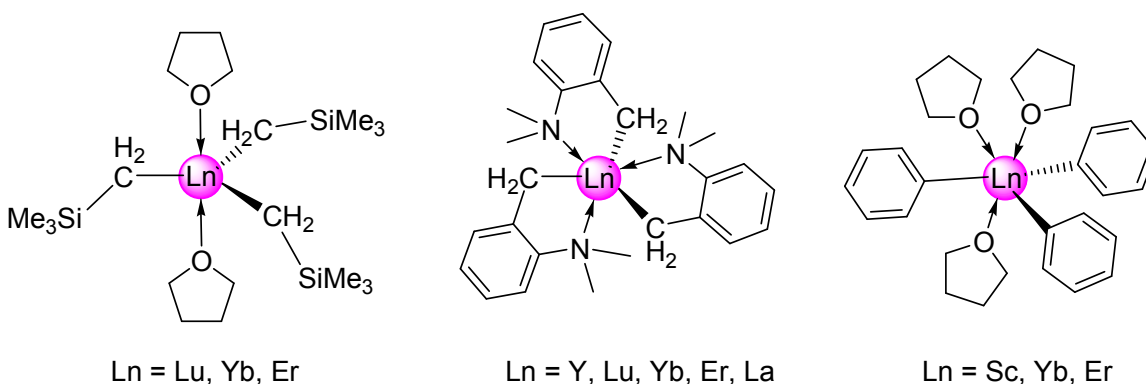
Aufgrund ihrer hohen Reaktivität stellen Trisalkyl-Verbindungen ideale Vorstufen in der Seltenerdchemie dar. Ihre Instabilität führt allerdings auch zu vielfältigen synthetischen Problemen, so dass nur wenige etablierte Syntheserouten existieren. Gerade im Bereich der „Alkyl-Chemie“ zeigen sich die Nachteile der At-Komplexierung sowie der Komplexzersetzung wie in kaum einem anderen Bereich der molekularen Lanthanoid-Chemie.



**Abbildung 20:** Darstellung der donorfreen, mononuklearen Silylalkyl-Komplexe nach LAPPERT.

Die höchste Verbreitung besitzen wohl die Silylalkyle, welche in Alkaneliminierungsreaktionen bislang am häufigsten eingesetzt werden. Insbesondere der Bis(trimethylsilyl)alkyl-Ligand  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^-$  gewann aufgrund seiner universellen Verwendbarkeit und sterischen Abschirmung an Bedeutung. Bereits Mitte der 1970er Jahre untersuchte LAPPERT die Anwendung dieses Ligandensystems für verschiedene Nebengruppenmetalle sowie für kleine Seltenerdmetalle [157]. Leider entziehen sich die homoleptischen LAPPERT-Alkyle bei den üblichen salzmetathetischen Umsetzungen der Lanthanoid-Halogenide mit drei Äquivalenten Lithium-Alkyl ihrer Isolierung durch At-Komplexierung. Eine ganze Reihe dieser „Nebenprodukte“ mit unterschiedlichen Alkalimetall-Kationen und Chlorid-Liganden konnten strukturell charakterisiert werden [158, 161-163, 166]. Die Darstellung und Kristallisation in röntgenfähiger Qualität der salzfreien homoleptischen Alkyle  $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}$ ) gelang LAPPERT erst durch die Umsetzung der sterisch gesättigten Aryloxide  $[\text{Ln}\{\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-^t\text{Bu}_2\}_3]$  mit dem Alkalimetall-Alkyl  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  (Abb. 20) [159]. Die Syntheseroute ist auch für kleinere Seltenerdmetalle geeignet, so wurden Kristallstrukturen des Yttriumderivats veröffentlicht [165, 167]. Kristallisierte Donorverbindungen existieren nur vereinzelt, so konnten die Isocyanide  $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{NC}^t\text{Bu})_x]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, x = 2; \text{Ln} = \text{Ce}, x = 1$ ) gewonnen werden [167]. Die LAPPERT-Alkyle sind die einzigen als Vorstufen

genutzten homoleptischen Salz- und Donor-freien Alkyle der Seltenerdmetall-Chemie, zudem können sie für die gesamte Bandbreite der Lanthanoidmetalle dargestellt werden. Leider werden die unbestreitbaren Vorzüge der Verbindungen durch die immer noch als schwierig geltende mehrstufige Darstellung getrübt.



**Abbildung 21:** Eine Auswahl strukturchemisch charakterisierter Alkylverbindungen, Eine Isolierung bei Raumtemperatur gelingt für die linke und rechte Spezies nur für kleine Seltenerdmetalle.

In jüngster Zeit erlangte der sterisch wesentlich weniger anspruchsvolle Trimethylsilylalkyl- oder Neos(il)yl-Ligand  $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^-$  Popularität, welcher bereits vor drei Jahrzehnten in die Seltenerdchemie eingeführt wurde [181, 162]. Die Synthese der Trisalkyl-Komplexe über eine Umsetzung der Trichloride  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$  mit den Lithium-Alkylen  $\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$  führt im Gegensatz zu den LAPPERT-Alkylen bei ausreichend kleinen Lanthanoiden zu den salzfreien Komplexen. Eine ganze Reihe der THF-haltigen Komplexe  $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_x]$  ( $\text{Ln} = \text{Lu, Yb, Er}$  [169,170],  $x = 2$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}$  [168],  $\text{Sm}$  [170],  $x = 3$ ) konnte kristallographisch verifiziert werden (Abb. 21). Der wachsende Bedarf an Donor-Liganden mit zunehmendem Kationenradius zeugt von der abnehmenden Stabilität der Komplexe hin zu großen Zentralmetallen. In der gängigen Praxis lassen sich die Verbindungen nur bis zum Yttrium-Metallzentrum relativ problemfrei isolieren. Insbesondere bei der Darstellung von kationischen Komplexen bewährten sich diese Alkyl-Vorstufen. So konnte beispielsweise

OKUDA sowohl den Trisalkyl-Komplex  $[(12-C-4)Ln(CH_2SiMe_3)_3]$  ( $Ln = Sc, Y, Lu$ ) mit Kronenether stabilisieren als auch diesen sowie die kationische Verbindung  $[(12-C-4)Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF_x)][BPh_4]$  (für Sc, Y:  $x = 0$ , für Lu:  $x = 1$ ) kristallographisch charakterisieren [172]. Da die Isolierung der Homologen mit größeren Metallen nicht möglich ist, wurde von HESSEN die *in-situ*-Generierung durchgeführt [180]. Die nachfolgende Umsetzung mit sterisch anspruchsvollem Benzamidin  $[PhC(NAr)(NAr)]$  ( $Ar = 2,6$ -Diisopropylphenyl) führte zum erwarteten monosubstituierten Bisalkyl-Komplex, wovon die Derivate des Scandium, Gadolinium und Lanthan in kristalliner Form erhalten wurden. Phenyl substituierte Silylalkyl-Vorstufen wie z.B. im Komplex  $[Sc(CH_2SiMe_2Ph)_3(THF)_2]$  fanden keine größere Verbreitung [173].

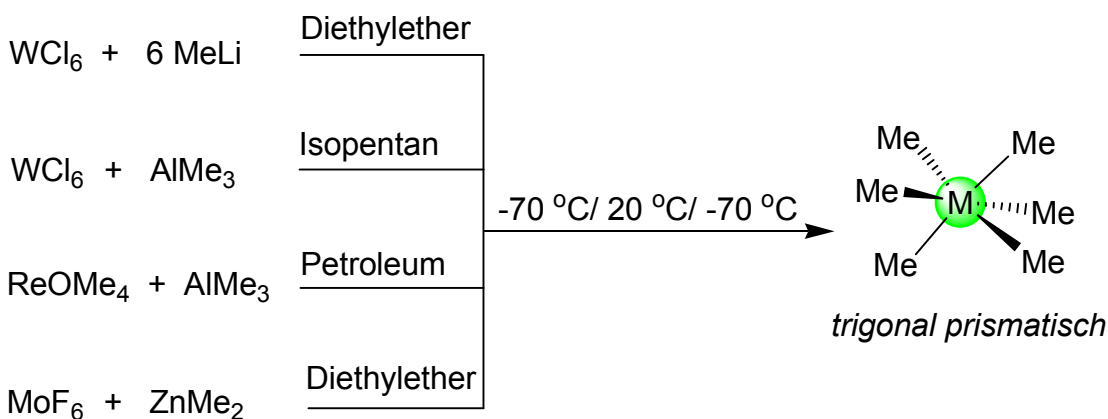
Einige Untersuchungen widmeten sich den Triaryl-Komplexen [174-179]. Diese fanden allerdings bisher kaum Verwendung als Vorstufen in der Organolanthanoidchemie. 1984 konnte der Salz- und Donorfreie (Dimethylamino)methylphenyl-Komplex  $[Ln(C_6H_4CH_2NMe_2)_3]$  ( $Ln = Er, Yb, Lu$ ) dargestellt und im Falle des Lutetium-Derivats kristallisiert werden [174]. In jüngerer Zeit gelang es HARDER sowohl den Yttrium- als auch den Lanthan-Komplex aus den Trichloriden  $LnCl_3$  und dem Kalium-Salz des Liganden  $o$ - $Me_2N-C_6H_4CH_2K$  salzfrei darzustellen und strukturell zu verifizieren [202]. Die Trisphenylkomplexe  $[Ln(C_6H_5)_3(THF)_3]$  ( $Ln = Sc$  [175],  $Yb$  [176,177],  $Er$  [179]) konnten kristallographisch verifiziert werden (Abb. 21).

## 5. Homoleptische *d*-Übergangsmetall-Methyl-Komplexe

Der Beginn der metallorganischen Chemie ist eng verbunden mit den Organyl-Komplexen der Gruppe 12. Die Untersuchungen FRANKLANDS ab der Mitte des 19. Jahrhunderts führten zur Darstellung diverser Zink-Organyle aus dem Metall. Die erfolgreiche Handhabung der luftempfindlichen Substanzen ist aus heutiger Sicht mehr als bewundernswert. 1852 gelang ihm die Synthese von Dimethylquecksilber aus Methylhalogeniden und Natriumamalgam. Nach der Synthese weiterer Alkylverbindungen prägte er den Begriff „organometallic“



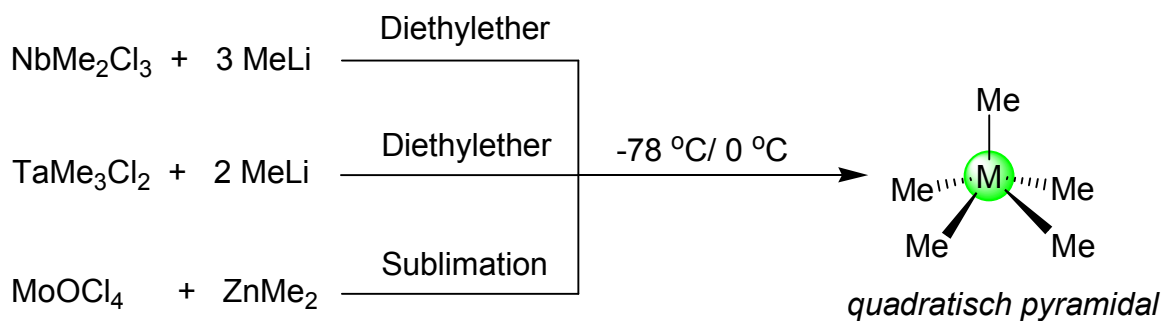
[183,184]. Dimethylzink und Dimethylcadmium werden heute aufgrund ihrer hohen Volatilität als Vorstufen bei CVD-Abscheidungen und zur Dotierung in der Halbleiterindustrie - p-Dotierung ist Hauptanwendung von  $\text{Me}_2\text{Zn}$  - verwendet. Die Verwendung von Dimethylquecksilber ist aufgrund der extremen Toxizität der Substanz von geringer, abnehmender wirtschaftlicher Bedeutung. Die vollständig gefüllte energetisch tief liegende *d*-Schale führt zu relativ starken kovalenten Bindungen in den Dimethyl-Komplexen der Gruppe 12-Metalle und unterscheidet diese daher wesentlich von den Übergangsmetallen. Hier sind homoleptische neutrale Methylverbindungen recht instabil.



**Abbildung 22:** Erfolgreiche Darstellungen sechswertiger homoleptischer Methyl-d-Metall-Komplexe.

Obwohl es eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen zu Verhalten, Reaktivität und möglichen Strukturtypen gibt, gelang nur in einigen Fällen eine Isolierung oder gar kristallographische Charakterisierung der reinen Verbindungen. Mitte der 1970er Jahre wurden viele der erfolgreichen Methylierungs-Experimente unternommen. So gelang es WILKINSON et al 1970 erstmals das homoleptische Wolframhexamethyl  $\text{WMe}_6$  durch die Reaktion des Chlorids mit Methylithium darzustellen [185]. Ein Überschuss an  $\text{MeLi}$  führt zur Ausbildung des Ions  $[\text{WMe}_8]^{2-}$  in einem At-Komplex. Eine kurze Zeit später veröffentlichte Route bedient sich Trimethylaluminium als Methylierungsreagenz, was die Ausbildung stabiler At-Komplexe, wie es sie für die meisten Übergangsmetalle gibt verhindert

[187]. Zur gleichen Zeit konnte auch das Hexamethylrhenium  $\text{ReMe}_6$  aus der Methylierung von  $\text{ReOMe}_4$  mit  $\text{AlMe}_3$  gewonnen werden [186]. Beide Verbindungen zeichnen sich durch hohe thermische Instabilität aus.



**Abbildung 23:** Erfolgreiche Darstellungen fünfwertiger homoleptischer Methyl-d-Metall-Komplexe.

Im Jahre 1974 gelang SCHROCK die Darstellung der Gruppe 5-Derivate Pentamethylniob  $\text{NbMe}_5$  und Pentamethyltantal  $\text{TaMe}_5$ . Die ebenfalls äußerst luft- und temperaturempfindlichen Substanzen konnten durch Salzmetathese-Reaktionen aus  $\text{NbMe}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{TaMe}_3\text{Cl}_2$  mit drei bzw. zwei Äquivalenten  $\text{MeLi}$  dargestellt werden [188].

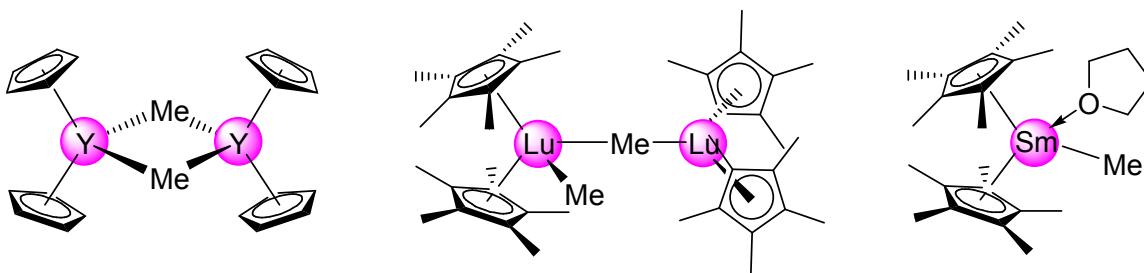
Die genannten Verbindungen konnten zwar zum Teil bei tiefer Temperatur kristallisiert werden, allerdings dauerte es sehr lange bis zu einer ersten kristallographischen Strukturaufklärung. Erst 1992 gelang eine Elektronenbeugung des Niob-Komplexes und seines Tantal-Analogen [189]. Durch die konsequente Umsetzung von neuen Kristallpräparationsmethoden unter Inertgas bei niedrigen Temperaturen gelangen SEPPELT et al sensationell Röntgenstrukturanalysen der vorgestellten Übergangsmetallkomplexe [190-193]. Zusätzlich gelang ihm die Synthese von Hexmethylmolybdän  $\text{MoMe}_6$  aus dem Hexafluorid  $\text{MoF}_6$  und  $\text{MeLi}$  [192]. Bei dem Versuch die Verbindung aus  $\text{MoOCl}_4$  und  $\text{ZnMe}_2$  darzustellen konnte er Pentamethylmolybdän absublimentieren [193]. Von beiden Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Alle Verbindungen sind monomer, wobei die fünfwertigen Methyl-Komplexe eine

quadratisch pyramidale Struktur aufweisen (Abb. 23) und die sechswertigen keine oktaedrische sondern eine trigonal prismatische (Abb. 22).

In der Gruppe 4 wurde schon sehr früh über die Synthese der homoleptischen Methyl-Komplexe  $\text{TiMe}_4$  [194,195] und  $\text{ZrMe}_4$  [196] aus den Chloriden und MeLi berichtet, allerdings konnten diese Verbindungen nie als Reinstoff dargestellt werden, unter anderem aufgrund der thermischen Labilität welche bereits bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zur Zersetzung führt. Allerdings konnten hier einige Donoraddukte kristallisiert und strukturell charakterisiert werden, wie etwa  $\text{TiMe}_4(\text{Donor})$  (Donor = TMEDP [197], THF [166],  $\text{Et}_2\text{O}$  [199]) und  $\text{ZrMe}_4(\text{TMEDP})_2$ .

## 6. Lanthanoid-Methyl-Komplexe

Die hohe Reaktivität und thermische Instabilität der Lanthanoid-Methyl-Bindung macht die Isolierung dieser Komplexe zu einer synthetischen Herausforderung. Strukturell charakterisierte Verbindungen mit endständigen oder verbrückenden (Ln-Me-Ln) Methyl-Liganden beschränken sich bis auf wenige Ausnahmen auf Mono-Methyl-Derivate. Als besonders erfolgreich bei der Stabilisierung erwiesen sich verschiedenste Metallocen-Derivate. Bereits 1975 berichteten TSUTSUI et al über die salzmetathetische Darstellung der Metallocen-Derivate  $[\text{Cp}_2\text{LnMe}]_2$  (Ln = Gd, Er, Yb) [233,234]. Diese Komplexe stellten die ersten ausreichend charakterisierten Lanthanoid-Alkylverbindungen dar. Aufgrund der spektroskopischen Daten wurde auf eine dimere Struktur geschlossen. Diese konnte von LAPPERT für das entsprechende Yttrocen einige Jahre später durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [201]. Im Rahmen ihrer Arbeiten zum Lanthanoiden-Modell synthetisierte WATSON Mitte der 1980er Jahre die Cp\*-basierten Metallocene von Yttrium und Lutetium [108,109,204,205]. Die Festkörperstruktur des Lutetium-Komplexes [109], welche vor kurzem erneut bestätigt wurde [235], zeigt eine ungewöhnliche dimere Struktur, mit einer linear verbrückten und der

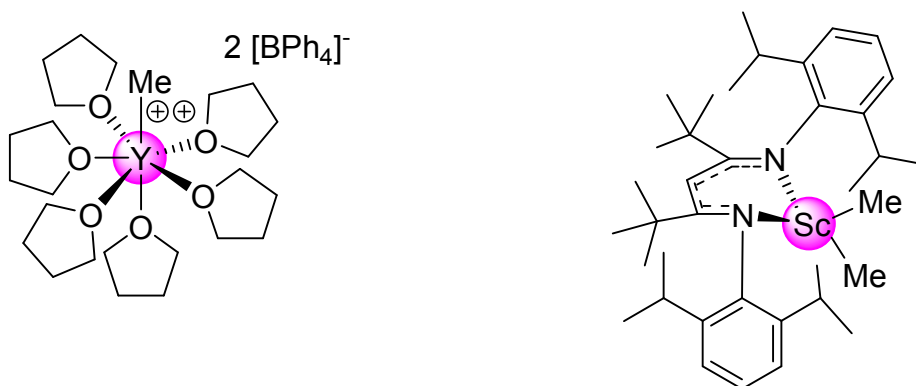


**Abbildung 24:** Stabilisierung von Methyl-Seltenerd-Metalocen-Komplexen durch Dimerisierung und Donor-Addukt-Bildung.

ersten strukturell erfassten terminalen Lanthanoid-Methylbindung (Abb. 24). Äußerst interessant sind die unterschiedlichen Lu-C(Me) Bindungsabstände. Während die terminale Methylgruppe mit 2.344 (12) Å erwartungsgemäß kurz ausfällt, unterscheiden sich die beiden Bindungen der verbrückenden Methylgruppe deutlich. Die Bindung zum durch die endständige Methylgruppe höherkoordinierten Zentrum ist mit 2.756 (9) Å deutlich länger und kann im Vergleich zur zweiten Bindung mit 2.440 (9) Å als „Donorbindung“ gedeutet werden. Interessanterweise ist der entsprechende Scandium-Komplex monomer mit einer terminalen Scandium-Methylbindung [210]. Dies zeigt den hohen sterischen Einfluss bei der Stabilisierung von Seltenerd-Methylbindungen und deutet auf eine gewisse Sonderstellung des kleinen Scandium-Kations hin. EVANS et al gelang es eine Reihe von terminalen Methylgruppen strukturell zu charakterisieren, indem er die Donoraddukte der Metallocene aus THF kristallisierte [207-209,211]. Besonders erwähnenswert ist die erstmalige Charakterisierung einer Methylverbindung mit einem der „größeren“ Seltenerdmetalle  $[\text{Cp}^*_2\text{SmMe}(\text{THF})]$  [211] mittels Röntgenstrukturanalyse, was bis heute eine Seltenheit darstellt (Abb. 24) [212,219,235].

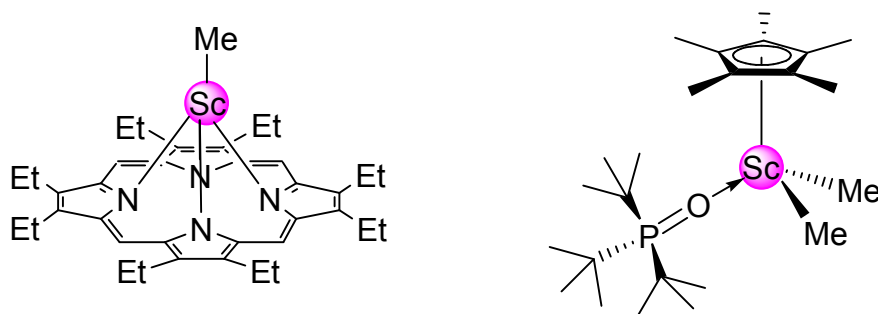
Ende der neunziger Jahre hat insbesondere Schumann die Seltenerd-Metallochenchemie im Bereich der Methyl-Komplexe durch die Variation der Cp-Liganden weiterentwickelt [221-224,227]. So führte er unsymmetrische *constrained geometry* Systeme zur Darstellung chiraler Komplexe ein [221] oder

erhöhte die Löslichkeit der Verbindungen durch die Einführung von verschiedenen Alkyl-Silylgruppen [224].



**Abbildung 25:** Sterisch stark untersättigte Methyl-Seltenerdmetall-Komplexe sind nur für kleine Metallzentren stabil.

Verbindungen ohne das schützende Metallocengerüst sind selten. In jüngster Zeit sorgte ein Monomethyl-Yttrium-Dikation  $[\text{YMe}(\text{THF})_6]^{2+}[\text{BPh}_4]_2^-$  für Aufsehen [229]. Das von 6 THF-Donormolekülen umgebene Zentralmetall wird durch zwei [BPh<sub>4</sub>]-Anionen in der Ladung ausgeglichen (Abb. 25).



**Abbildung 26:** Endständige Methylgruppen sind in besonderen Umgebungen für Scandium isolierbar.

Insbesondere strukturell charakterisierte Komplexe beschränken sich ansonsten im Postmetallocenbereich auf Scandium-Verbindungen. Ein wichtiger Grund ist die geringere Tendenz zur At-Komplexierung bei der zumeist eingesetzten

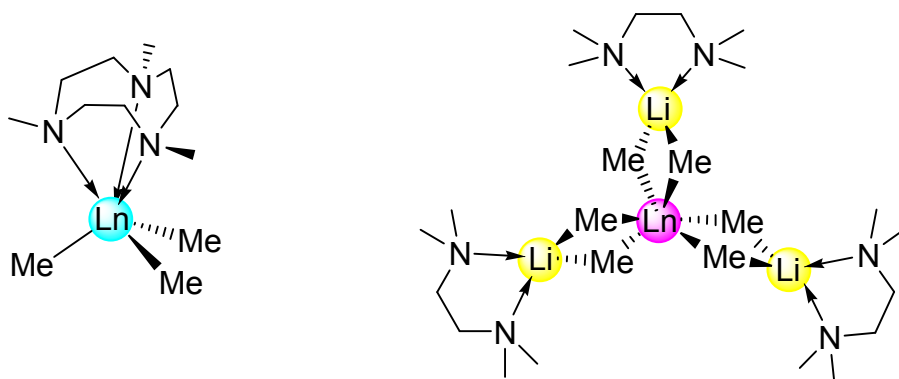
Salzmetathese mit MeLi. So reicht dem „kleinen“ und Lewis-aciden Scandium die sterische Abschirmung des divalenten Octaethylporphyrinato-Liganden (OEP) wobei eine erstaunlich freie endständige Methylgruppe im Festkörper resultiert [214] (Abb. 26 links). Im Gegensatz hierzu ergibt die Reaktion mit dem Yttrium-Aryloxid-Komplex (OEP)YOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2,6-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> einen At-Komplex unter Ausbildung einer (OEP)YMe<sub>2</sub>Li(Et<sub>2</sub>O)-Gruppe [236].

In jüngster Zeit nutzten PIERS et al β-Diketiminato-Liganden („nacnac“) zur Synthese von Scandium-Komplexen [225,226,228,230,231]. Der monoanionische Ligand ist in der Lage zwei Methylgruppen zu stabilisieren. Mittels Aktivierung durch Borane konnten verschiedene monokationische Komplexe dargestellt und kristallisiert werden [225,228,230,231]. Auch wurde der Dimethyl-Komplex als erste derartige Verbindung kristallographisch untersucht [226]. Aufgrund des sterisch variablen Diketiminato-Liganden sind sowohl das THF-Addukt mit fünffach koordiniertem Metallzentrum, als auch der donorfreie Komplex mit einer Koordinationszahl von 4 stabil. Vor kurzem berichtete dieselbe Arbeitsgruppe über die Röntgenstrukturanalyse des Mono-Cp\*-Komplexes [Cp\*ScMe<sub>2</sub>(OP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)] (Abb. 26 rechts) [232]. Erst das Vorhandensein des sterisch äußerst anspruchsvollen Donors ermöglicht die Stabilität des Komplexes.

Zwar wurden mit den Verbindungen [Cp\*YMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [215] und ScMe<sub>2</sub>[N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [216] zwei weitere Dimethyl-Komplexe synthetisiert, jedoch ließen diese sich nicht kristallisieren und neigten aufgrund der salzmetathetischen Syntheserouten zur Bildung von At-Komplexen.

Die Stabilisierung von Trimethyl-Verbindungen gestaltet sich als schwierig. Aufgrund der hohen Reaktivität der Ln-C(Me)-Bindung kommt es bei Syntheseversuchen meist zu Nebenreaktionen mit Liganden und/oder dem Lösungsmittel, was eine Isolierung der homoleptischen Verbindungen bislang verhinderte. In der Literatur ist nur ein Beispiel für ein Donoraddukt bekannt. BERCAW konnte mittels der „Azakrone“ 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Cn) die Trichloride CnLnCl<sub>3</sub> von Scandium und Yttrium gewinnen. Diese ließen sich mittels MeLi erstaunlicherweise zu den spektroskopisch identifizierten at-freien Trimethyl-Verbindungen CnLnMe<sub>3</sub> umsetzen [220] (Abb. 27). Die einmalige

Umgebung welche durch die Azakrone geschaffen wird, stabilisiert die Komplexe in hervorragender Weise, nur in Extremfällen wird eine Insertionsreaktion mit Olefinen eingegangen. Der Scandium-Komplex ist wesentlich temperatur- und reaktionsstabiler als dessen Yttrium-Analogon.



**Abbildung 27:** Stabilisierung von Trimethyl-lanthanoid-Verbindungen durch chelatisierende Azaliganden und At-Komplexierung.

SCHUMANN fand bei seinen Versuchen zur Synthese von Trimethyl-Verbindungen eine ganze Serie erstaunlich stabiler homoleptischer At-Komplexe [238-242]. Die Umsetzung von Lanthanoid-Trichloriden mit Methyllithium führt in Gegenwart von Donoren zur Ausbildung der Komplexe  $[\text{LnMe}_6\text{Li}_3(\text{Donor})_{3x}]$  (Donor = THF oder  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $x = 2$ ), TMEDA ( $x = 1$ )). Insbesondere der chelatisierende TMEDA Ligand verleiht den Komplexen eine hohe Thermostabilität (Abb. 27). Die Röntgenstrukturen zeigen eine leicht verzerrte oktaedrische Anordnung der Methylgruppen um das Seltenerdmetall-Zentrum. Die Methylgruppen können auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone übertragen werden [238], wobei eine Methylierung des Carbonyl-Kohlenstoffs bevorzugt wird. Diese Reaktivität entspricht weitgehend der des kommerziell erhältlichen Methyllithiums, was eine weitere Anwendung auf diesem Gebiet nicht sinnvoll erscheinen lässt.

## 7. Lanthanoid-Aluminat-Komplexe

Alkylaluminium-Reagenzien sind in vielen ZIEGLER-Mehrkomponenten-Katalysen unverzichtbarer Bestandteil der aktiven Gemische. Die Wechselwirkung dieser Reagenzien mit dem Metallzentrum ist also von entscheidendem Interesse. Auf der anderen Seite wird die Koordination von Trimethylaluminium und die Möglichkeit zu agostischen Wechselwirkungen auch in Bezug auf die Deaktivierung von heterobimetallischen Systemen diskutiert [368-373]. Alkylaluminat gelten sowohl bei der Aktivierung als auch Deaktivierung als wichtige Zwischenstufen. Aufgrund von Red-Ox- und schnellen C-H-Aktivierungen führen die Reaktionen von Alkylaluminium-Reagenzien mit Gruppe-4-Verbindungen nur in den seltensten Fällen zu einheitlichen, isolierbaren Produkten. Im Gegensatz hierzu gibt die Charakterisierung von Alkylaluminaten der Lanthanoiden eher einen Einblick in die Vielfalt von derartigen bimetallicen Komplexen. Schon die spektroskopische Untersuchung der ersten dargestellten Metallocen-Komplexe durch LAPPERT mittels Kernresonanzspektroskopie zeigt ein stark fluktuierendes Verhalten der Aluminat-Liganden [201].

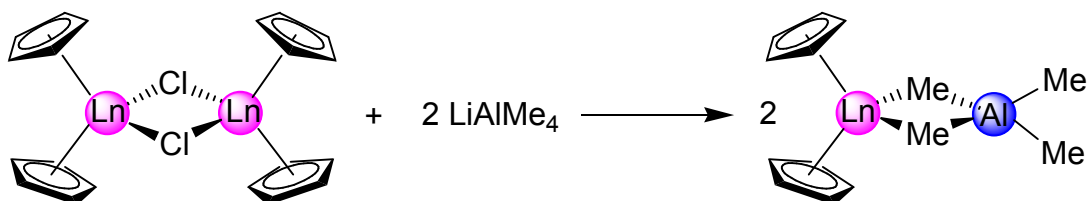
Aufgrund der bereits beschriebenen Schwierigkeiten bei der Isolierung von Gruppe 4-Aluminat-Komplexen, wandte man sich auf der Suche nach geeigneten stabilen Modellsystemen einer ganzen Reihe von Neben- und Hauptgruppenmetallen zu. Die Ähnlichkeiten zu den Erdalkalimetallen, von welchen bereits sehr früh erfolgreich Aluminat wie  $Mg(AlMe_4)_2$  synthetisiert wurden [243-245], weckten auch in der noch jungen Organolanthanoidchemie Hoffnungen auf eine Übertragung dieser Chemie auf die redoxstabilen großen f-Metalle.

### 7.1 Synthese mittels Salzmetathese

Bereits seit langer Zeit sind die Addukte von Trialkylaluminium an Alkalimetallalkyl-Verbindungen  $MAIR_4$  ( $M = Li, Na$ ;  $R = Me, Et$ ) bekannt



[246,247]. Die Verbindungen konnten für die größeren Metalle Kalium und Rubidium pulverkristallographisch analysiert werden, wobei eine ionische Struktur mit isolierten  $M^+$  und  $[AlMe_4]^-$  Ionen bestätigt wurde [248].



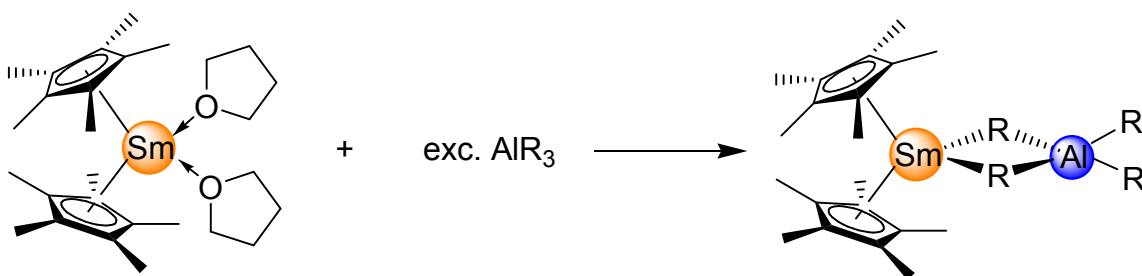
**Abbildung 28:** Synthese der ersten Tetramethylaluminat-Lanthanoid-Komplexe via Salzmetathese.

Das relativ einfach darzustellende  $LiAlR_4$  ( $R = Me, Et$ ) ist in der Lage in einer Salzmetathese die Aluminatgruppe selektiv auf ein Seltenerdmetalloccen-Chlorid zu übertragen. Auf diesem Wege gelang LAPPERT et al die Synthese der ersten Lanthanoid-Tetraalkyl-Aluminate  $[Cp_2M(AlMe_4)]$  ( $M = Sc, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ) und  $[Cp_2M(AlEt_4)]$  ( $M = Sc, Y$ ) (Abb. 28) [201,250-253]. Die Polymerisation von Ethylen durch den Yttrium-Komplex  $[Cp_2Y(AlMe_4)]$  weckte Hoffnungen auf weitere Modellsysteme. Trotz dieses viel versprechenden Beginns einer auf den ersten Blick einfachen Reaktion, beschränkte sich die erfolgreiche Anwendung der Salzmetathese bislang auf Metallocene.

## 7.2 Synthese durch Oxidation von zweitwertigen Lanthanoiden

Zweiwertige Samarocen-Komplexe  $[Cp^*_2Sm^{II}]$  lassen sich mit Trialkylaluminium-Reagenzien zu den Metallocen-Aluminaten  $[Cp^*_2Sm^{III}(AlR_4)]$  oxidieren [254-257]. Dieser Ansatz von EVANS et al. ermöglicht die Synthese von verschiedenen Alkylaluminaten ( $R = Me, Et, ^iBu$ ) des relativ großen Samarium-Zentralmetalls (Abb. 29). Leider ist diese Syntheseroute „Sm-spezifisch“, und führt mit dem Ytterbium-Pendant nicht zum gewünschten Erfolg. Das Reduktionspotential von Ytterbium(II) ist nicht ausreichend um  $Al^{III}$  zu reduzieren. Die erfolgende Säure-Base-Reaktion führt nicht zu einem Aluminat, sondern im Fall von

Triethylaluminium zu einem interessanten Addukt  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{AlEt}_3)(\text{THF})$  [258]. In neuester Zeit wurden derartige Oxidationsreaktionen von Samarocenen zur Darstellung von Chloridaluminaten verwendet [217]. Die Produkte sollen zu einem späteren Zeitpunkt besprochen werden.



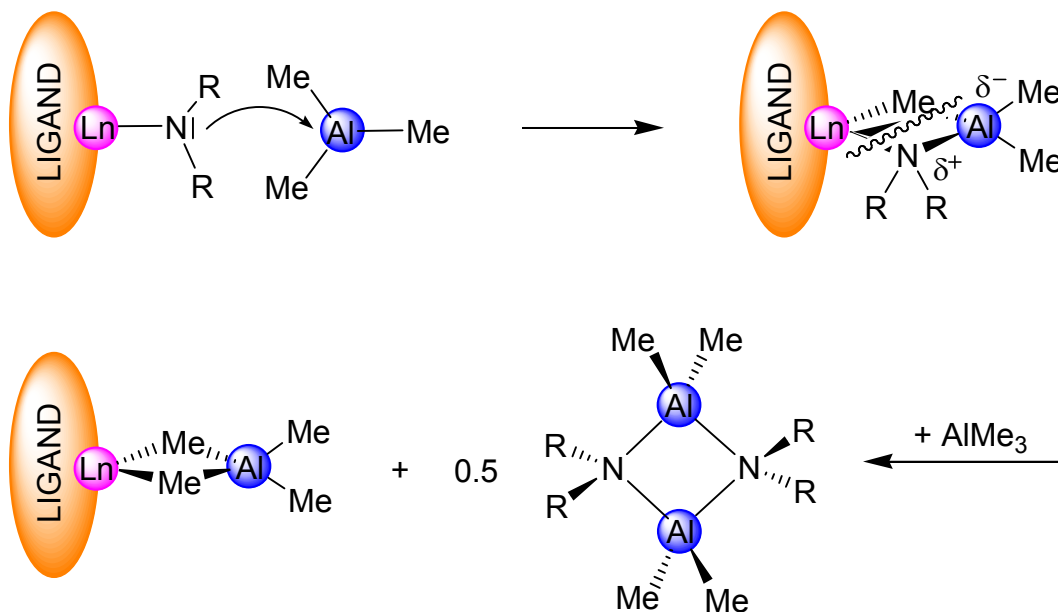
**Abbildung 29:** Samarium(III)-Aluminatkomplexe sind über die Oxidation des Seltenerdzentrens zugänglich.

Eine dritte Methode findet sich in der Addition eines  $\text{AlMe}_3$ -Moleküls an eine Seltenerdmetall-Methyl-Bindung. Dies wurde sowohl im Metallocenbereich [201], als auch mit anderen sterisch anspruchsvollen Liganden gezeigt [236]. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Umsetzung des At-Komplexes  $[\text{Cp}^*_2\text{MMe}_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]$  mit einem Überschuss  $\text{AlMe}_3$  unter Ausbildung von  $\text{LiAlMe}_4$  als Nebenprodukt [109].

### 7.3 Amid-Eliminierungs-Reaktionen

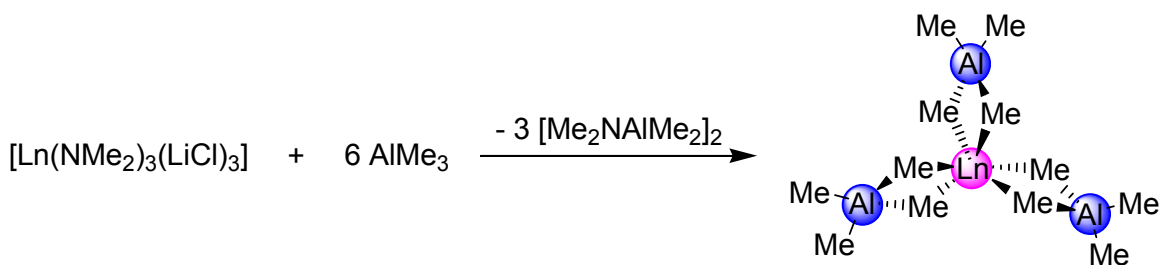
Die Reaktion von Trialkylaluminium-Reagenzien mit Seltenerdmetall-Amidfunktionen wurde erstmals Mitte der achtziger Jahre untersucht. Die von ANDERSEN et al durchgeführte Umsetzung von Ytterbium-Silylamid  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{btsa})_2]_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) führte zur Ausbildung der Addukte  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{btsa})_2(\text{AlR}_3)_2]$ . Das Methyl-Derivat konnte kristallographisch charakterisiert werden und zeigt eine Koordination des Aluminiums an den Amidstickstoff und verbrückende  $\text{Yb}(\text{II})\text{-Me-Al}$ -Gruppen [217]. Es dauerte immerhin ein ganzes Jahrzehnt bis eine derartige Chemie wieder aufgegriffen wurde. EVANS et al gelang nicht nur die Charakterisierung von weiteren Amid-Trimethylaluminium-

Addukten, sondern auch der Beweis für einen vollständigen Austausch von Amid-Liganden gegen Tetraalkylaluminat mittels  $\text{AlR}_3$ -Reagenzien.



**Abbildung 30:** Mechanismus für die Amideleminierung mittels  $\text{AlMe}_3$ .

Aufgrund der spektroskopischen und strukturellen Identifizierung von Addukten, kann deren Bildung als erster Schritt eines zweistufigen Mechanismus gesehen werden (Abb. 30). Diese Adduktbildung kann unabhängig von der Ladung des Zentralmetalls sowohl bei di- als auch trivalenten Seltenerdmetall-Zentren stattfinden und wird durch die Säure-Basereaktion des stark *Lewis*-sauen Aluminiumzentrums an den stark basischen Amidstickstoff begünstigt. Hierdurch wird Elektronendichte vom Seltenerdzentrum zum Aluminium transferiert. Eine Erhöhung der Lewis-Acidität des Seltenerd-Zentralmetalls ist die Folge. Diese kann durch die Anlagerung einer basischen Alkylgruppe des Aluminium-Reagenzes unter Schaffung einer verbrückenden Alkylgruppe teilweise ausgeglichen werden.



**Abbildung 31:** Klassische Syntheseroute zu homoleptischen Aluminat-Komplexen der gesamten Lanthanoidenreihe.

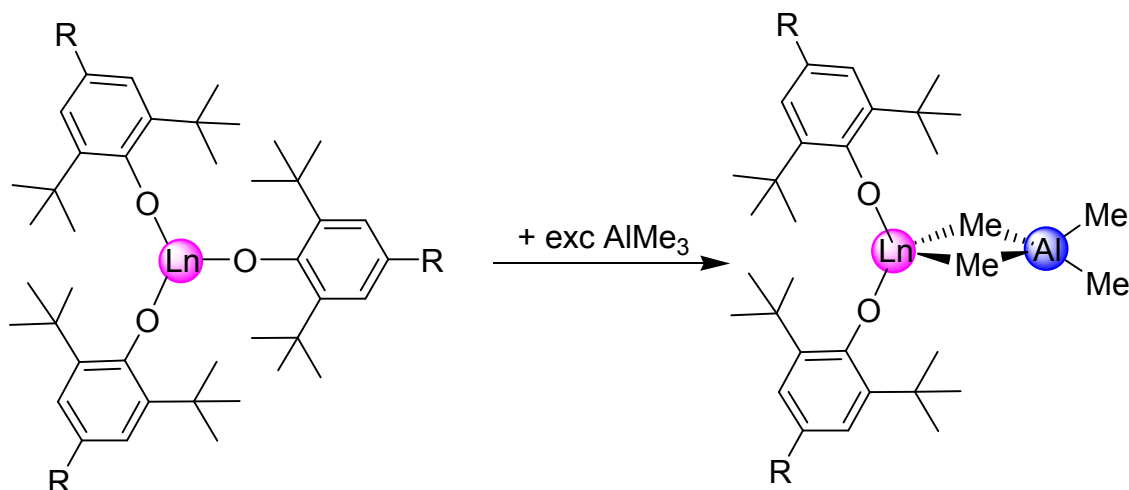
Die hohe Affinität des Aluminiums zum Stickstoff führt zu einer Schwächung der Ln-N-Bindung welche sich letztendlich in einer thermodynamischen Instabilität des Addukts widerspiegelt. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents  $\text{AlR}_3$  führt daher zum engültigen Amid-Methyl-Austausch und zur Ausbildung des Tetraalkylaluminats. Die hierbei entstehenden Nebenprodukte sind äußerst stabil. So ergaben Berechnungen eine Bindungsenthalpie von 375 KJ/mol für die Al-NH<sub>2</sub>-Gruppe [262]. Die Ausbildung des begünstigten Nebenprodukts ist mit als thermodynamische Triebkraft für die komplette Austauschreaktion zu sehen. Derartige Aluminium-Amid-Komplexe konnten sowohl aus den entsprechenden Reaktionsmischungen separiert werden [263], als auch bei der Reaktion von Aminen mit Trialkylaluminium-Reagenzien [264] isoliert und strukturell untersucht werden. Es handelt sich hierbei oftmals, auch bei der Dimethylamido-Dimethylaluminat-Verbindung [265,266] um zweikernige Komplexe der Form  $[\text{R}_2\text{N-ALR}'_2]_2$ .

Die Reaktion besticht durch ihre universelle Anwendbarkeit. Das Gebiet der Lanthanoid-Amid-Verbindungen hat mittlerweile eine respektable Größe erreicht [203]. Die Salzmetathese der Lanthanoid-Halogenide mit den entsprechenden Lithium-Amiden, welche durch einfache Umsetzung der Amine mit BuLi dargestellt werden können, stellt eine zielgerichtete und unkomplizierte Synthesemethode dar. Der Wahl monoanionischer Amid-Liganden sind allerdings Grenzen gesetzt und die Ausbildung des Adduktes am Metallzentrum wird bevorzugt in Gegenwart sterisch gut zugänglicher N-Funktionalitäten ermöglicht. So ist mit den abgeschirmten dreiwertigen Silylamid-Komplexen

$\text{Ln}^{\text{III}}(\text{btsa})_3$  keine Reaktion mit  $\text{AlMe}_3$  zu beobachten, während die größeren zweiwertigen Komplexe quantitativ zum homoleptischen Aluminat umgesetzt werden können [262]. Auf der anderen Seite können salzhaltige kleine Amide wie z.B.  $[\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$  in at-freie Komplexe überführt werden (Abb. 31). Das Nebenprodukt  $[\text{Me}_2\text{NAlMe}_2]_2$  hat zudem den Vorteil einer hohen Volatilität, was die Entfernung des in erheblicher Menge anfallenden Produkts erleichtert. Leider sind solche Amid-Komplexe abgesehen vom beschriebenen wiederum schwer darzustellen. Ein Mittelweg findet sich in der Verwendung des sterisch reduzierten Bis(dimethyl)silylamids. Diese „erweiterte Silylamidroute“ nach ANWANDER hat sich in der Vergangenheit auch für die Darstellung von Aluminaten bewährt.

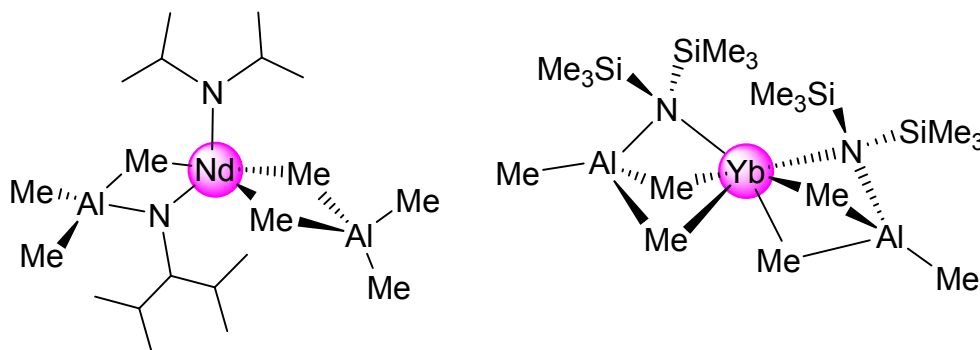
#### 7.4 Reaktionen von Trialkylaluminium mit Alkoxiden

Aufgrund der hohen Oxophilie der Lanthanoide ist die aufzuwendende Energie zur Spaltung einer Seltenerd-Alkoxid-Bindung wesentlich höher als bei den oben diskutierten Amid-Bindungen. So ergab die experimentelle Ermittlung der Bindungsspaltungsenergien für  $\text{Sm}^{\text{III}}\text{-O}^t\text{Bu}$  81(1) kcal/mol, während die von  $\text{Sm}^{\text{III}}\text{-NMe}_2$  zu 48(2) kcal/mol bestimmt wurde [267]. Erste Umsetzungen von Alkoxiden mit Trimethylaluminium durch EVANS und MILLINI [268-270] ergaben daher Addukt-Komplexe. Über eine weitere Reaktion mit einem Überschuss  $\text{AlMe}_3$  wurde nicht berichtet. Aufgrund des Einsatzes von Alkoxiden in Mehrkomponenten-ZIEGLER-Systemen bei der industriellen Polymerisation von Dienen ist die Untersuchung dieser Reaktivität von entscheidender Bedeutung für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Erst in jüngster Zeit konnte durch FISCHBACH der kristallographische Nachweis eines vollständigen Austauschs von Alkoxiden mittels spektroskopischer Untersuchungen und Röntgenstrukturanalyse erbracht werden (Abb. 32) [271,272]. Er konnte außerdem die Relevanz von Aluminaten für die Erzeugung aktiver Systeme aufzeigen.



**Abbildung 32:** Der Austausch eines Aryloxid-Liganden gegen eine Tetramethylaluminat-Gruppe wurde erst vor kurzem gezeigt [272].

## 7.5 Addukt-Verbindungen

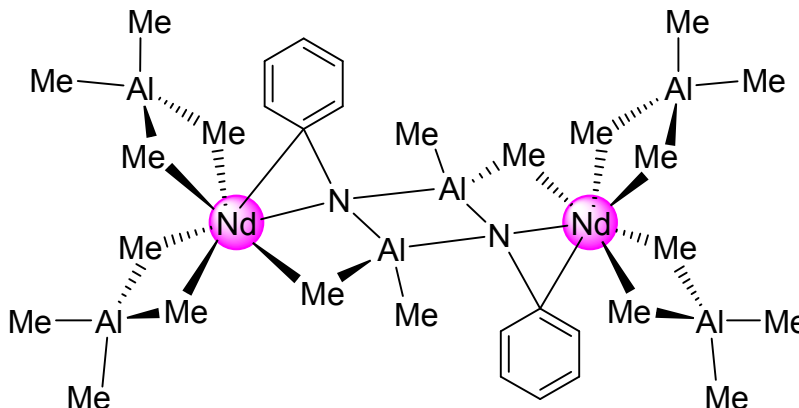


**Abbildung 33:** Unterschiedliche Koordinationsmodi für dreiwertige (Neodym,  $\eta^2$ ) und zweiwertige Seltenerdmetall-Zentren (Ytterbium,  $\eta^3$ ).

Bereits bei den ersten Seltenerdmetall-Aluminat-Darstellungen nach der Amidroute konnte durch äquimolare Zugabe von Trimethylaluminium zu  $[\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$  das homoleptische Addukt  $[\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3(\text{AlMe}_3)_3]$  isoliert werden [273]. Im Gegensatz hierzu bildet der At-Komplex des sterisch anspruchsvolleren Diisopropylamids  $[\text{Nd}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_4\text{Li}(\text{THF})]$  mit 4 Äquivalenten  $\text{AlMe}_3$  nicht die entsprechende homoleptische Adduktverbindung, sondern zeigt interessanterweise alle drei Stufen der Aluminat-Bildung in einem Molekül

$\text{Nd}[\text{N}^i\text{Pr}_2][(\mu\text{-N}^i\text{Pr}_2)(\mu\text{-Me})(\text{AlMe}_3)][(\mu\text{-Me}_2)\text{AlMe}_2]$  (Abb. 33) [219]. So tritt neben dem unveränderten Amid-Liganden sowohl ein Amid-Addukt als auch ein terminales Aluminat auf. Allerdings kann allein hieraus nicht auf eine sterische Abhängigkeit geschlossen werden, da es sich offenbar um ein Produktgemisch handelte, aus welchem das untersuchte Produkt auskristallisierte.

Dies zeigt sich ebenfalls in der Röntgenstruktur des zweiwertigen Ytterbium-Silylamids  $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{AlMe}_3)_2$  (Abb. 33) [217]. Während die bisherigen Beispiele einen nahezu planaren  $[\text{Ln}, \text{N}, \text{Al}, \text{Me}]$ -Vierring zeigen, weist dieser Komplex eine zweifach Methyl-verbrückte Struktur mit nahezu identischen Yb-Me-Bindungslängen auf.



**Abbildung 34:** Ein durch Methanabspaltung gewonnener teilalkylierter Komplex mit kovalenten Al-N-Bindungen.

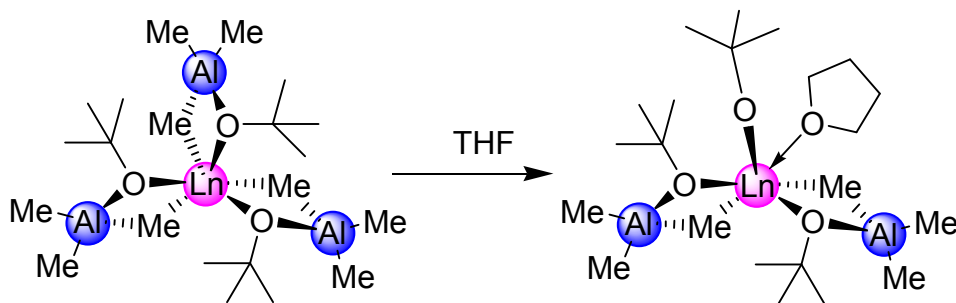
Die Bildung des teilalkylierten Komplexes  $\{[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me}_2)]_2\text{Nd}(\mu_3\text{-NC}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2\}_2$  (Abb. 34) aus dem At-Komplex  $[\text{Nd}(\text{NHPH})_3(\text{KCl})_3]$  stellt eine interessante Variante dar, bei der durch die Protonierung einer Aluminiummethyl-Gruppe Methan abgespalten wird und eine kovalente N-Al-Bindung geknüpft wird. Bei der entstehenden stabilen verbrückenden Spezies, handelt es sich damit allerdings nicht mehr um ein Trimethylaluminium-Addukt [279].

Die Reaktion zu Alkoxid-Addukten stellt sich als wesentlich kontrollierbarer dar als die der Amid-Komplexe. Aufgrund der hohen Oxophilie sowohl der

Lanthanoiden als auch des Aluminiums handelt es sich um sehr stabile Verbindungen.

Bereits vor mehr als 10 Jahren konnten die homoleptischen Addukte verschiedener Lanthanoid-Alkoxide selektiv dargestellt werden. So konnte EVANS den Komplex  $Y[(\mu\text{-OCMe}_3)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_3$  kristallographisch charakterisieren [268].

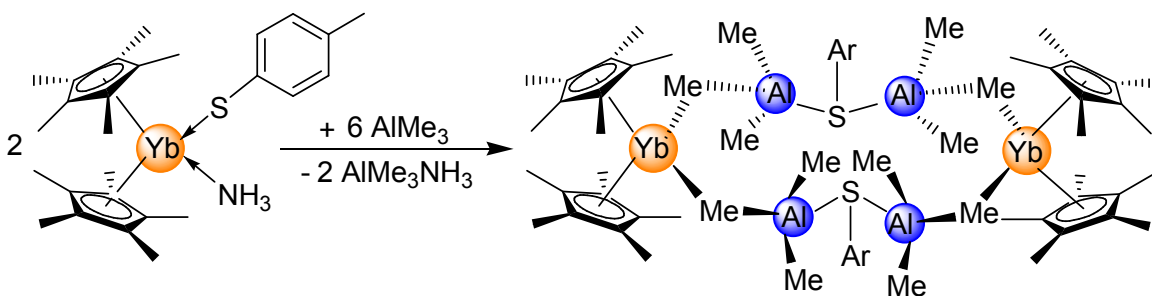
Bei der Kristallisation aus Toluol erhielt er den Komplex  $(\text{Me}_3\text{CO})(\text{THF})Y[(\mu\text{-OCMe}_3)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_2$  welcher die Stabilität der Alkoxid-Addukte selbst gegenüber geringen Mengen Donoren beweist (Abb. 35). Die analogen homoleptischen Komplexe von Pr und Nd wurden wenig später von MILLINI veröffentlicht [265]. Als einzige strukturell charakterisierte Variation wurde zur gleichen Zeit der Mono-Cp-Komplex  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)Y[(\mu\text{-OCMe}_3)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_2$  vorgestellt [269].



**Abbildung 35:** Die hohe Stabilität der Alkoxid-Trimethylaluminium-Addukt-Bindungen wird durch partielle THF-Addukt-Bildung belegt.

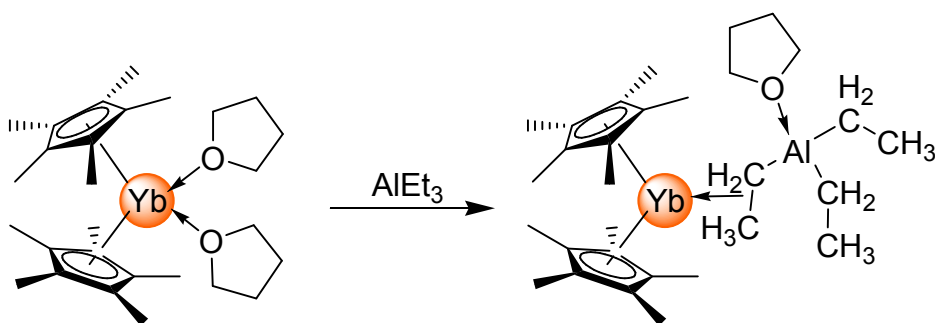
Erst in jüngster Zeit fand die Reaktion von Alkoxiden mit Trialkylaluminium-Reagenzien erneut Beachtung. Bei der Untersuchung von mechanistischen Abläufen in der Dienpolymerisation, erwiesen sich substituierte Aryloxide als geeignete Modellsysteme [271]. Im Zuge dieser Arbeiten wurden auch die Aryloxid-Addukte  $(\text{ArO})\text{Ln}[(\mu\text{-OAr})(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_2$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{La}$ ) [272,275] strukturell untersucht. Überraschenderweise, bilden sich bei diesen sterisch anspruchsvollen Aryloxiden nur Bisaddukte aus.





**Abbildung 36:** Ausbildung eines ungewöhnlichen Addukt-Komplexes bei der Reaktion eines Lanthanoid-Thiolats mit Trimethylaluminium (Ar = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me).

Erwähnenswert ist die vor kurzem von ANDERSEN publizierte Untersuchung zur Reaktivität von Arylsulfiden und Seleniden gegenüber AlMe<sub>3</sub> (Abb. 36) [276]. Diese reagieren nicht zu den von Amiden und Alkoxiden bekannten bimetallichen Vierringen, sondern zeigen eine ungewöhnliche verbrückende Struktur.



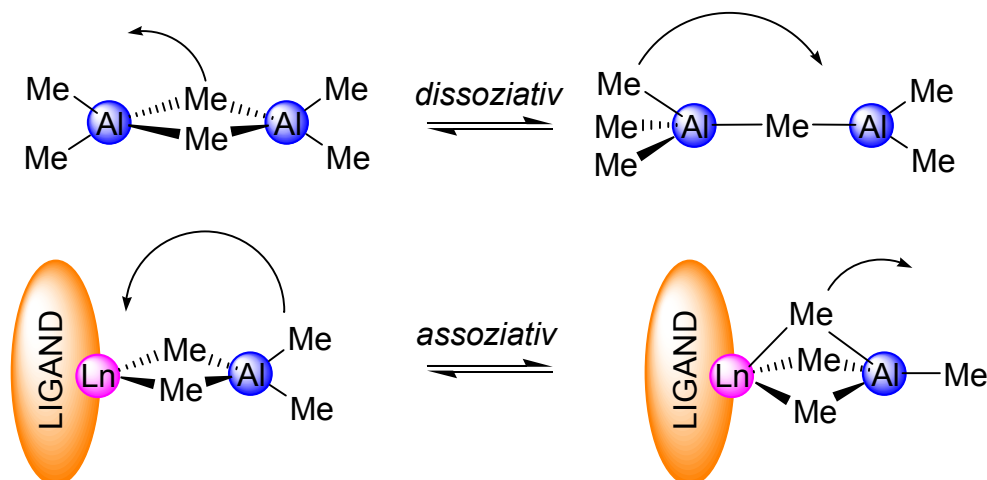
**Abbildung 37:** Die Reduktionskraft von Yb<sup>II</sup>-Zentren reicht im Gegensatz zum Samarium-Analogon nicht zur Reduktion von Al<sup>III</sup> und führt mit AlEt<sub>3</sub> zur Ausbildung eines interessanten *side-on*-koordinierten Triethylaluminium-Addukt-Komplexes.

Ein „freies“ Addukt von Triethylaluminium an ein Seltenerdmetall-Zentrum entsteht bei der Reaktion des divalenten Ytterbocens [Cp\*<sub>2</sub>Yb(THF)] mit AlEt<sub>3</sub>. Wie bereits erwähnt reicht das Reduktionspotential von Ytterbium(II) nicht aus um analog zur Samarium-Verbindung unter Oxidation des Seltenerdmetall-Zentrums ein Tetraethylaluminat zu bilden. Im vorliegenden Fall wird das Triethylaluminium über eine *side-on* η<sup>2</sup>-Koordination an das immer noch

zweiwertige Ytterbium-Zentrum gebunden (Abb. 37). Das lewis-acide Aluminium-Kation wird hierbei von einem THF-Molekül koordiniert.

## 7.6 Echte Aluminat-Komplexe

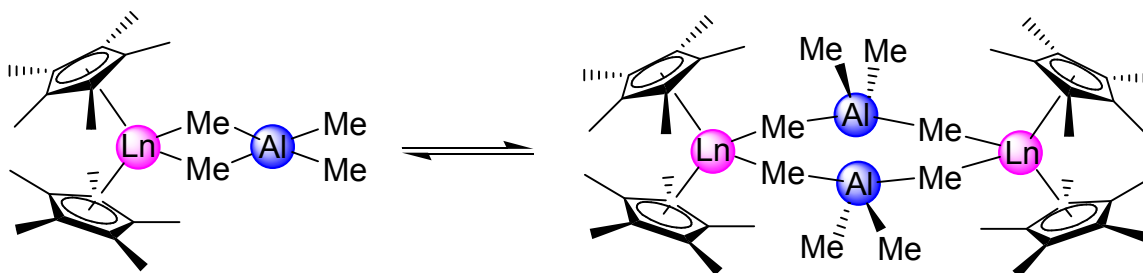
Bereits bei den ersten einfachen Metallocen-Aluminaten [ $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{AlMe}_4)$ ] wurde ein schneller Austausch zwischen den verbrückenden und terminalen Methylgruppen festgestellt. Auch wenn die Strukturanalyse durch LAPPERT im Festkörper eine  $\eta^2$ -gebundene Aluminatgruppe zeigt, wird von ihm in den NMR-Lösungsspektren bei Raumtemperatur nur ein Signal für die beiden kristallographisch inäquivalenten Methylgruppen beobachtet, welches allerdings bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  separiert. Mittels Linienformanalyse bestimmte er für den Austausch der Methylgruppen  $\Delta G^\ddagger$  zu  $66.5\text{ kJ/mol}$  bei  $392\text{ K}$ . EPPINGER bestimmte für ein sterisch anspruchsvolles *ansa*-Ytrocen-Tetramethylaluminat die Aktivierungsparameter bei Raumtemperatur zu  $\Delta G^\ddagger = 63.0(31)\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 24.3(7)\text{ kJ/mol}$  und  $\Delta S^\ddagger = -130(8)\text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$  [280]. Die Werte des Trimethylaluminium-Dimers mit  $\Delta G^\ddagger = 44.8\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 81.5\text{ kJ/mol}$  und  $\Delta S^\ddagger = 123.1\text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$  wurden schon publiziert [206]. Aufgrund der erheblichen Abweichungen stellte sich die Frage nach dem Austauschmechanismus der terminalen und verbrückenden Aluminat-Methyl-Gruppen. Während für das Trimethylaluminium-Dimer ein dissoziativer Mechanismus angenommen wird ( $\Delta S^\ddagger > 0$ , großes  $\Delta H^\ddagger$ ), sprechen die Werte des Aluminats ( $\Delta S^\ddagger < 0$ , kleines  $\Delta H^\ddagger$ ) für einen assoziativen Austauschmechanismus (Abb. 38). Dies steht im Einklang mit der Fähigkeit der großen Lanthanoiden-Kationen ihre Koordinationszahl zu erweitern sowie der sterischen Flexibilität des Aluminat-Liganden. Die hohe Austauschgeschwindigkeit kann durch eine sterische Abschirmung des Zentralmetalls (z. B. im Falle der *ansa*-Metallocene) oder durch eine Reduzierung des Kationendurchmessers verringert werden (z. B. von Yttrium auf Scandium [201]).



**Abbildung 38:** Das unterschiedliche fluktuierende Verhalten von Trimethylaluminium und Tetraalkylaluminat-Komplexen.

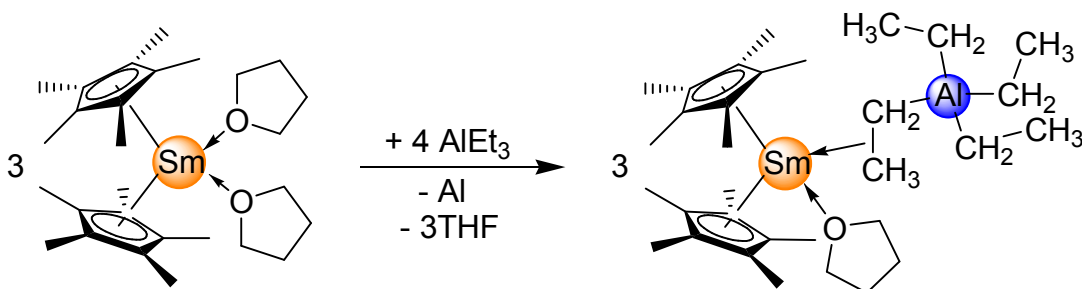
Durch die Koordinationsflexibilität des Aluminat-Liganden wird eine ganze Reihe von unterschiedlichen sterischen Ansprüchen möglich. Sehr gut zeigt sich diese Eigenschaft im Bereich der strukturell am häufigsten charakterisierten Metallocen-Derivate. Während die einfachen ersten unsubstituierten Cp-Komplexe Monomere darstellen, erfolgt bei den permethylierten Cp\*-Systemen eine Dimerisierung und die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen monomeren und dimeren Spezies, welche beide im NMR bei Raumtemperatur zu beobachten sind. Die sterische Überfrachtung spiegelt sich in der geringen Austauschgeschwindigkeit der Methylgruppen des Monomers (2 Signale) wieder. Die Festkörperstrukturen, welche sowohl für das kleine Yttrium [282] als auch für Samarium [211] als Zentralmetall erhalten wurden zeigen die dimere Spezies. Diese weisen eine ungewöhnliche bimetallische Achtringkonformation auf, bei welcher das Lanthanoidzentrum jeweils über eine  $\eta^1$ -verbrückende Methylgruppe mit dem Aluminium verbunden ist (Abb. 39).

Bei einer extremen sterischen Überfrachtung in Anwesenheit von [4.5]Benzoindenyl-Liganden konnte die Dimerisierung wiederum unterbunden werden, da sich die sperrigen Liganden bei dieser berühren würden. Ein derartiges System konnte von EPPINGER als Monomer kristallisiert werden.



**Abbildung 39:** Die sterisch anspruchsvollen Cp\*-Metalloacen-Aluminat-Komplexe bilden in Lösung ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht mit unterschiedlichen Koordinationsmodi der Aluminatgruppe.

Die Dimerisierung konnte ebenfalls durch Erhöhung des sterischen Anspruchs im Aluminat eingeschränkt werden, so zeigt der Komplex  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{AlEt}_4)]$  eine monomere Struktur mit einem  $\eta^2$ -koordinierten Tetraethylaluminat [255]. In jüngster Zeit konnte gezeigt werden, dass bei Zugabe von THF zu diesem Samarium-Komplex keine donorinduzierte Spaltung analog dem Methylaluminat-Komplex erfolgt [257]. Vielmehr doniert in dem entstandenen Aluminat-Komplex  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})(\mu\text{-}\eta^2\text{-Et})\text{AlEt}_3]$  ein THF-Molekül an das Samariumzentrum und die Tetraethylaluminat-Gruppe wird über einen Ethyl-Liganden *side-on*  $\eta^2$ -gebunden (Abb. 40).

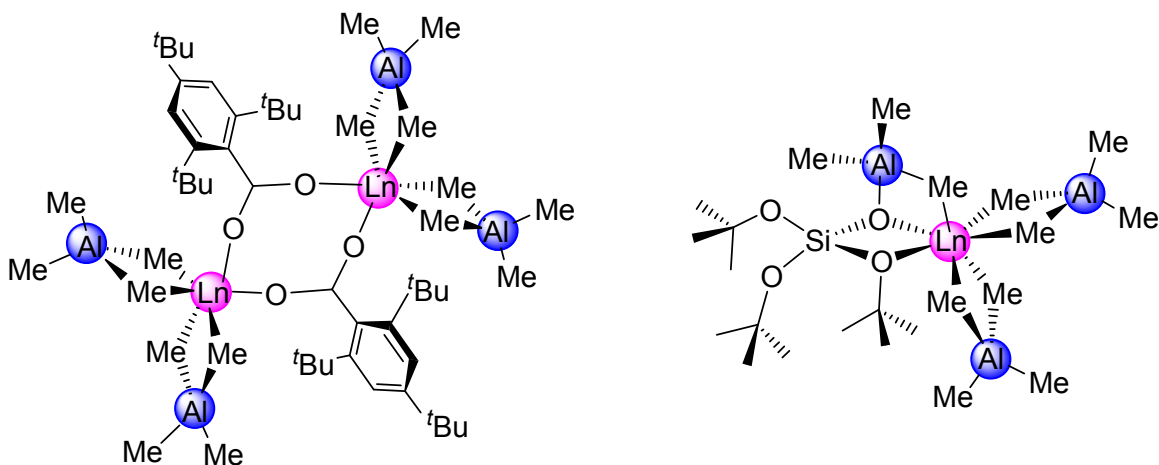


**Abbildung 40:** Die ungewöhnliche Ausbildung eines *side-on*-koordinierten Tetraethylaluminat-Samarium(III)-Komplexes, zeigt einmal mehr die vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten von Alkylaluminat-Liganden.

Auch ein *ansa*-Indenylmetallocen  $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-C}_9\text{H}_5)_2]\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$  von KLIMPEL zeigt eine derartige Struktur und das erste gemischte Methyl-Ethylaluminat [118]. Das bisher einzige kristallographisch charakterisierte Tetraisobutylaluminat  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{Al}^i\text{Bu}_4)]$  konnte durch ein permethyliertes Samarocensystem stabilisiert und kristallisiert werden [283].

Die geringe Anzahl von strukturell charakterisierten Cyclopentadienyl-freien Aluminat-Komplexen, belegt die ungleich schwierigere Synthese selbiger. Die bereits erwähnten Addukte, welche auch eine vollständige Aluminatereinheit enthalten, wurden aus komplizierten Produktgemischen kristallisiert und sind im Gegensatz zum hohen strukturell analytischen Wert nur von geringem synthetischen Interesse. Die Kenntnis gerade solch hochaktiver und flexibler Produkte wäre allerdings für ein weiteres Verständnis der Reaktivität bimetallischer Systeme von enormer Bedeutung. Der literaturbekannte Bisaluminat-Komplex  $[(\text{Me}_4\text{Al})_2\text{Nd}(\mu_3\text{-NC}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_2$  konnte zwar kristallographisch untersucht werden, jedoch war es nicht möglich ihn in hohen Ausbeuten vom (interessanterweise) trimeren Nebenprodukt  $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-NHC}_6\text{H}_5)]_3$  zu trennen [279]. In jüngster Zeit stellte FISCHBACH die stabilisierende Wirkung sterisch anspruchsvoller Aryloxide und Carboxylate fest. Ihm gelang ausgehend von den homoleptischen Komplexen  $\text{Ln}(\text{OAr}^{t\text{Bu,R}})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}, ^t\text{Bu}$ ) und  $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_{3-2,4,6})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Nd}, \text{La}$ ) die Synthese von  $\text{Ln}(\text{OAr}^{t\text{Bu,R}})_2[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$  und  $[\{\text{AlMe}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2^i\text{Pr}_{3-2,4,6})_2\}_2\text{NdAlMe}_4]$  und deren strukturelle Charakterisierung [271,272,284].

Eine gezielte Synthese gewünschter Aluminatspezies in hohen Ausbeuten und Reinheiten gelang durch den Einsatz der homoleptischen Aluminate  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  als Edukte. Mittels stöchiometrischer Mengen an Protonierungs-Reagenzien wie z.B. Carbonsäuren und Alkoholen konnten nicht nur die obigen Monoaluminat-, sondern auch Bisaluminat-Komplexe wie  $[\text{La}\{\text{OSi}(\text{OtBu})_3\}(\text{AlMe}_4)_2(\text{AlMe}_3)]$  dargestellt und charakterisiert werden (Abb. 41) [271,273].



**Abbildung 41:** Ausbeutestarke und hoch selektive Synthesen von Bistetramethylaluminat-Lanthanoid-Komplexen sind eine Seltenheit.

Dies unterstreicht das enorme synthetische Potential der homoleptischen Aluminate, welche andererseits auch bei der Aktivierung mit Chlorierungsreagenzien wie Et<sub>2</sub>AlCl extrem hohe Aktivitäten in der Polymerisation von Isopren zeigten [273]. Diese Reagenzien wurden zum ersten Mal bereits Mitte der neunziger Jahre von EVANS und ANWANDER dargestellt [260]. Ausgehend vom at-Komplex Ln(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(LiCl)<sub>3</sub>, lassen sich mit einem Überschuss an Trimethylaluminium homoleptische Komplexe der gesamten Seltenerdmetall-Serie synthetisieren. Der Vorteil der Methode zeigte sich bereits bei den ersten Versuchen mit Yttrium, Neodym und Samarium. So lässt sich das Nebenprodukt [Me<sub>2</sub>Al-NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aufgrund seiner Flüchtigkeit im Vakuum entfernen. Die Produkte selbst können durch Kristallisation aus Hexan aufgereinigt werden. Die Struktur der aus der Reaktionslösung kristallisierten Produkte zeigt den Einschluss von Trimethylaluminium-Dimer pro Lanthanoid-Aluminatereinheit in das Kristallgitter. Das Tetramethylaluminat selbst weist eine pseudooktaedrische Koordinations-Geometrie auf. Kristalle des Neodym-Komplexes erreichten eine Größe, welche ausreichte um eine Neutronenbeugung durchzuführen. Es handelt sich hierbei um die erste derartige Studie einer verbrückenden Methylgruppe [261]. Diese nimmt eine trigonal bipyramidale Geometrie ein, wobei Nd und ein Wasserstoffatom die axialen Positionen besetzen und die zwei verbleibenden

Wasserstoffatome und das Aluminium die äquatorialen. Dies bedeutet, dass ein Wasserstoffatom in der Methylbrücke in *trans*-Stellung zum Neodym steht.

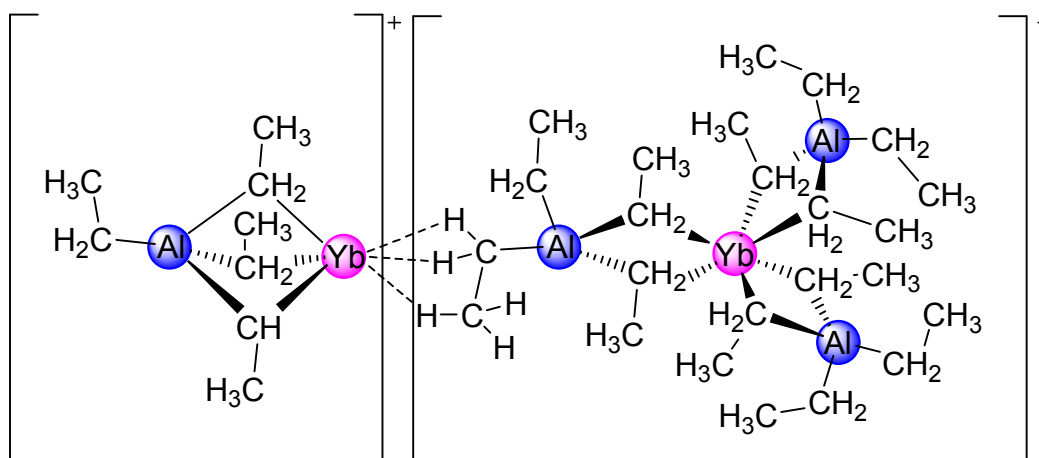
Kurz erwähnt werden sollten noch die Gallate, welche in den zwei kristallographisch belegten Fällen analog den Aluminaten dargestellt werden konnten. So verhält sich das Metallocen  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{GaMe}_4)]$  entsprechend dem Aluminat und weist in Lösung bei Raumtemperatur ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht auf [282]. Das homoleptische Gallat  $[\text{Nd}(\text{GaMe}_4)_3]$  konnte analog zum Aluminat aus  $[\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$  und  $\text{GaMe}_3$  gewonnen werden [273].

### 7.7 Aluminatverbindungen zweiwertiger Lanthanoidmetalle

Obwohl ANDERSEN bereits 1985 die Synthese der Silylamid-Addukte  $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{AlR}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) vorstellte [217], dauerte es noch eine ganze Zeit bis zur Erkenntnis, dass ein Überschuss an Trialkylaluminium-Reagenz zur Ausbildung der zweiwertigen homoleptischen Aluminate des Ytterbiums führt. KLIMPEL gelang die Synthese der Ytterbium-Verbindungen  $[\text{Yb}(\text{AlR}_4)_2]_n$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \textit{i}\text{Bu}$ ) auf diesem Wege aus  $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$  [285]. Während das Methyl-Derivat ein in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln unlöslicher pyrophorer Feststoff ist, ist der Ethyl-Komplex in Hexan gut löslich und kann daraus kristallisiert werden.

Die Röntgenstruktur beweist ein signifikant unterschiedliches Verhalten im Festkörper als bei den homoleptischen Aluminaten der dreiwertigen Seltenerdmetalle. So ist hier keine monomere, sondern eine polymere ionische Struktur mit formal  $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ - und  $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ -Einheiten vorhanden (Abb. 42). Beide Fragmente sind durch verbrückende  $\alpha$ -Kohlenstoffatome zu einem dreidimensionalen Gitter verbunden, welches durch Yb-H-C-agostische Wechselwirkungen zusätzliche Stabilität gewinnt. Besonders interessant ist die  $\eta^3$ -Koordination des Aluminats im kationischen Fragment, welche ein weiteres Mal die sterische Flexibilität des Aluminat-Liganden, insbesondere bei der Koordination an große Metall-Kationen zeigt. Das leicht lösliche *iso*-butylaluminat

konnte nicht in röntgenfähiger Qualität kristallisiert werden. Eine Untersuchung analoger Samarium-Derivate unterblieb zum damaligen Zeitpunkt.

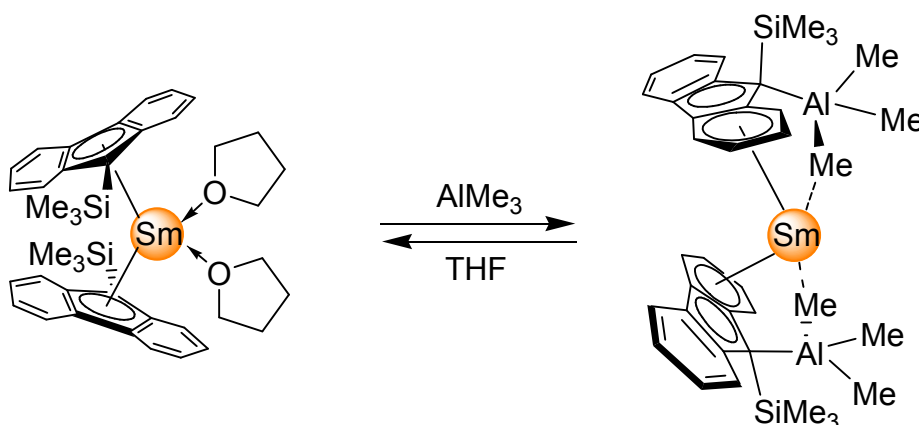


**Abbildung 42:** Der homoleptische Tetraethylaluminat-Komplex des zweiwertigen Ytterbiums weist eine ungewöhnliche ionische Struktur auf.

Die wenigen sonstigen Veröffentlichungen zu zweiwertigen Lanthanoidaluminium-bimetallischen Verbindungen bieten eine äußerst interessante Koordinationschemie und sollen der Vollständigkeit erwähnt werden. Auf die Synthese und strukturellen Besonderheiten von  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{AlEt}_3)\text{THF}$  wurde an anderer Stelle bereits eingegangen (Abb. 37).

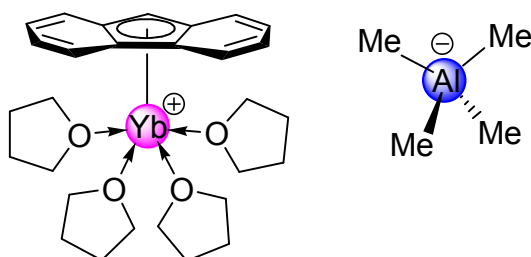
Außergewöhnlich sind auch die späteren Untersuchungen von YASUDA zu silylierten Fluorenyl-basierten Metallocenen des zweiwertigen Samariums und Ytterbiums  $[(\text{fluorenyl})_2\text{Ln}(\text{THF})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$ ) (Abb. 43) [277]. Diese Verbindungen reagieren mit  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) unter Ausbildung eines Fluorenyl-Trialkylaluminats, wobei die Koordination des Fluorenyl-Liganden von  $\eta^5$  über den Cyclopentadienylring auf  $\eta^6$  über den neutralen Benzylring wechselt. Die Reaktion ist für das Samarium-Derivat unter Zugabe von THF reversibel.





**Abbildung 43:** Ungewöhnliche Aluminatbildung an einem Fluorenyl-Samarium-Komplex unter Koordinationswechsel des Fluorenylliganden von  $\eta^5$  zu  $\eta^6$ .

Bei Zugabe von THF zum Ytterbium-Aluminat kommt es zur Ausbildung eines kationischen THF-stabilisierten  $[\text{Yb}(\text{fluorenyl})(\text{THF})_4]^+$ -Fragments (Abb. 44). Der Ladungsausgleich erfolgt über ein räumlich getrenntes  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Fragment. Die ungewöhnliche Struktur wurde kristallographisch bewiesen, allerdings ist der Bildungsmechanismus unklar.



**Abbildung 44:** Kristallographisch verifizierte kationische Ytterbium(II)-Spezies mit einem Tetramethylaluminato-Gegenion.

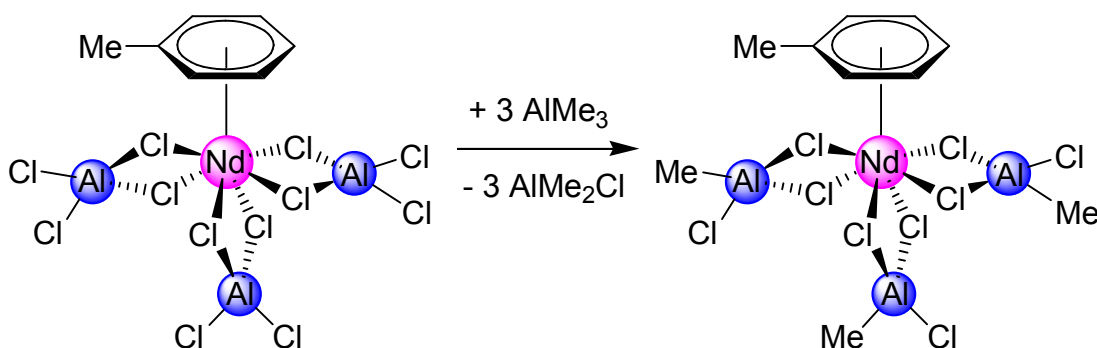
## 7.8 Halogenidaluminate

Insbesondere im Hinblick auf ihre hohe *cis*-Spezifität in Seltenerdmetall-basierten Dien-Polymerisationskatalysatoren, sind halogenidhaltige bimetallische Systeme

mit Aluminium von großem Interesse. Als aktive Systeme werden verschiedene Koordinationsmöglichkeiten diskutiert, ihre Stabilisierung oder gar Kristallisation scheidet allerdings oftmals an der Instabilität der Komplexe.

Als relativ stabil können die Tetrahalogenid-Aluminate mit dem monoanionischen Liganden  $[AlX_4]^-$  ( $X = Cl, Br$ ) gelten. Eine erste derartige Verbindung wurde bereits Anfang der 1980er Jahre von WATSON als Metallocen erhalten [286]. Der Umsatz des At-Komplexes  $Li[YbCp^*_2Cl_2]$  mit der starken Lewisäure  $AlCl_3$  führte in quantitativen Ausbeuten zur Bildung des Komplexes  $[Cp^*_2Yb(AlCl_4)]$ , dessen Röntgenstruktur mit denen einfacher Methylaluminate  $[Cp_2Y(AlMe_4)]$  vergleichbar ist.

COTTON et al synthetisierten den ersten löslichen  $\eta^6$ -Aren-Komplex  $[(\eta^6-C_6Me_6)Sm(AlCl_4)_3]$ , welcher neben der erstmaligen Koordination eines neutralen Aren-Liganden auch drei monoanionische Tetrachloroaluminat-Liganden enthält [287,288]. Der monomere Komplex zeigt ein vergleichbares Koordinationsmuster wie die homoleptischen Tetramethylaluminate, so sind die  $\eta^2$ -gebundenen Aluminat-Liganden durch einen planaren  $Sm,Cl,Al,Cl$ -Vierring gekennzeichnet. Bis dato wurde eine Vielzahl solcher Komplexe, welche sich nur durch die Aren-Liganden unterscheiden für eine ganze Reihe von Lanthanoidmetallen dargestellt und charakterisiert [292-298].

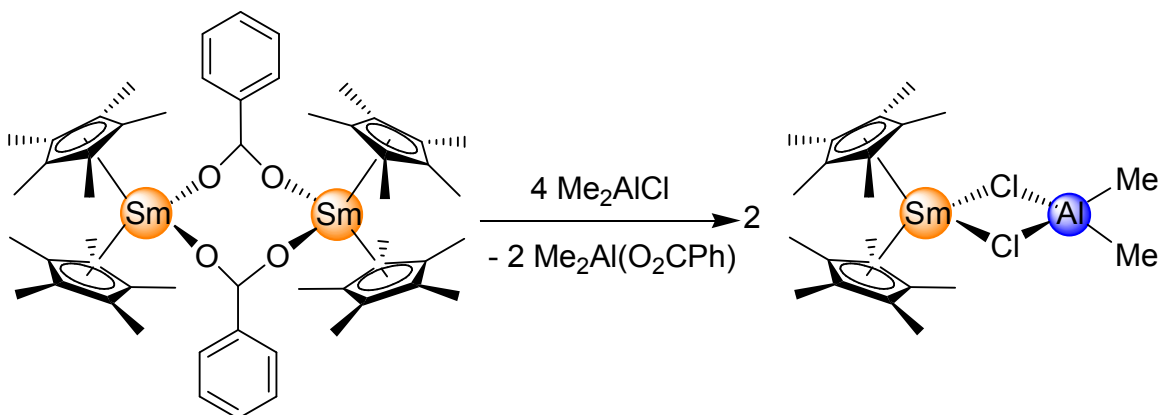


**Abbildung 45:** Die Alkylierung von Tetrachloroaluminat-Liganden mit Trimethylaluminium ist in der Praxis nur bis zum Monomethyl-Trichloro-Aluminat möglich.

Auch die Synthese von zweiwertigen  $\eta^6$ -Aren-Komplexen  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_2]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$ ) konnte durch TROYANOV realisiert werden. Diese sind durch eine polymere Struktur gekennzeichnet, wobei eine interessante  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Koordination der  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheit auftritt [299-301]. Ein derartiger Komplex des Europiums  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Eu}^{\text{II}}(\text{AlCl}_4)_2]_4$  ist tetramer und zeigt eine  $\eta^2$ - $\eta^2$ -Koordination [299] des Aluminats. Erst in jüngster Zeit wurde der reine homoleptische Komplex des Terbiums  $[\text{Tb}(\text{AlCl}_4)_3]_n$  synthetisiert [306]. Der im Gegensatz zu den Methylaluminaten polymere Feststoff zeigt in der Röntgenstruktur eine  $\eta^2$ - $\eta^2$ -Koordination pro Terbiumzentrum, woraus sich ein quadratisches  $\text{TbCl}_8$ -Antiprisma ergibt, welches über Kanten mit  $\text{AlCl}_4$ -Tetraedern verknüpft ist, woraus sich eine schraubenförmige Kette entwickelt.

Erst durch MILLINI gelang der selektive Austausch von Chlorid gegen Alkyl bei der Umsetzung von  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_3]$ -Komplexen mit stöchiometrischen Mengen  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) [293]. Es wurden Komplexe der Struktur  $(\eta^6\text{-Aren})\text{Ln}[(\mu\text{-Cl})_2\text{AlClMe}]_3$  erhalten, was durch eine Röntgenstruktur des Neodym-Komplexes bestätigt wurde (Abb. 45). Interessanterweise ließen sich keine höher alkylierten Komplexe darstellen, bei einem Überschuss an Alkylierungsmittel bildeten sich Verbindungen der vermuteten Zusammensetzung  $\text{LnCl}_3(\text{AlCl}_2\text{R})_{0.5}$ . Die Substanzen konnten mittels DIBAH oder  $\text{MgBu}_2$  zur Dienpolymerisation mit hohen *cis*-Anteilen des Polymers aktiviert werden, zeigten jedoch ohne Aktivator keine Aktivität.

Neue Syntheserouten schlug in jüngster Zeit EVANS ein. Die bekannte stabilisierende Wirkung der permethylierten Metallocen-Systeme nutzend konnte er verschiedene Alkylchlorid-Aluminate darstellen [257]. Die Reaktion von zweikernigem Samarocen-Carboxylat  $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)]_2$  mit  $\text{R}_2\text{AlCl}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$ ) führte zum ersten Bisalkyl-Bishalogenid-Aluminat der Seltenerdmetalle  $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{AlR}_2]$  (Abb. 46). Das Aluminat ist wie zu erwarten über die Chloride verbrückt. Ebenfalls durch ein Metallocen stabilisiert konnte der verbrückte dimere Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2]_2$  aus  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{YCp}^*_2\text{Cl}]$  und  $\text{AlMe}_3$  gewonnen werden.



**Abbildung 46:** Mittels Dimethylaluminiumchlorid lassen sich auch Dichloro-Dimethyl-Aluminat-Komplexe darstellen.

Erstaunlicherweise wurde in allen bisherigen Versuchen, halogenidhaltige Ln/Al-bimetallische Alkyl-Komplexe zu synthetisieren, das Aluminium-Alkyl immer als Reaktand eingesetzt. Über die Ergebnisse der Reaktionen von Aluminaten mit Halogenierungs-Reagenzien wurde bisher nicht berichtet.

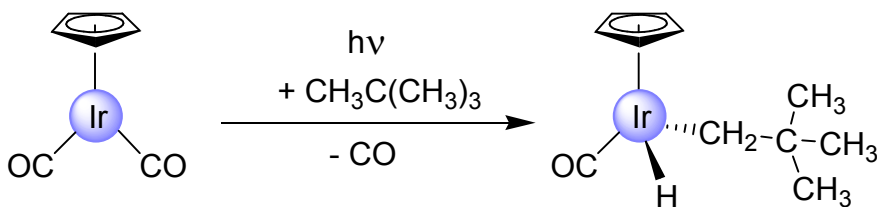
## 8. C-H-Bindungs-Aktivierung

Die Geschichte der Metall-induzierten C-H-Bindungs-Aktivierung ist noch relativ jung. Erst Anfang der 1980er Jahre berichteten GRAHAM [237] und BERGMAN [249] fast gleichzeitig und unabhängig voneinander über die lichtinduzierte Addition von Alkanen an Iridium-Carbonylverbindungen unter Beobachtung von Metall-Alkyl-Hydridspezies (Abb. 47). Diese oxidative Addition wurde in den folgenden Jahren mit einer ganzen Reihe von  $d^8$ - und  $d^6$ -Metall-Komplexen nachgewiesen und verfeinert.

Insbesondere in Hinblick auf die wirtschaftlich höchst bedeutsame Methan-Aktivierung weckten derartige Ergebnisse Hoffnungen, welche allerdings bis heute nicht erfüllt werden konnten [171].

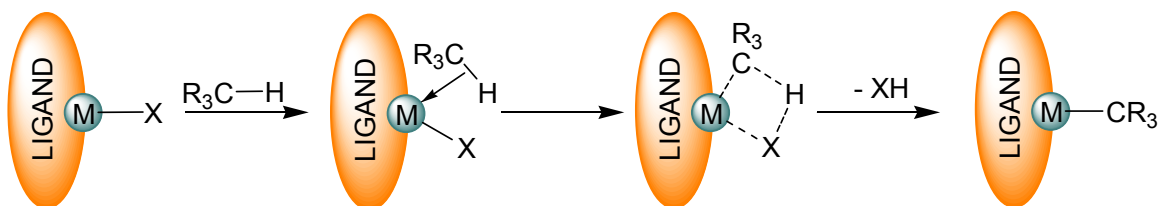
Eine weitere intensiv untersuchte Route ist die Insertion von C-H-Bindungen in Metall-Ligand-Mehrfachbindungen.  $d^0$ -Metall-Imido-Systeme zeigten vielversprechende Eigenschaften, wie kinetische Isotopenstudien zur Insertion

von Methan in die Zirkonium-Imid-Bindung von  $(^t\text{Bu}_3\text{SiNH})_2\text{Zr}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$  dokumentieren [215].



**Abbildung 47:** Die erste lichtinduzierte C-H-Bindungs-Aktivierung, gezeigt an einem Iridium-Komplex.

Die  $\sigma$ -Bindungs-Metathese stellt eine alternative Route und zugleich für die f-Elemente die einzige Möglichkeit der C-H Aktivierung dar (Abb. 44) [182]. In  $\sigma$ -Komplexen ist eine  $\sigma$ -Bindung durch eine Drei-Zentren-zwei-Elektronenbindung an ein Metallzentrum gebunden. Der erste derartige Komplex  $[\text{W}(\text{H}-\text{H})(\text{CO})_3(\text{PC}_6\text{H}_{11})_2]$  wurde 1984 von Kubas beschrieben [177]. Einfach ausgedrückt ist es eine Wechselwirkung zwischen einem Lewis-sauren Metallkation und einem Bindungs-Elektronenpaar, welches von den Partnern geteilt wird. Im Vergleich dazu werden in der Bindung zu Sauerstoff oder Stickstoff enthaltenden Donoren (z.B. THF), die freien Elektronenpaare der Liganden geteilt. In den relativ häufigen  $\pi$ -Komplexen (z.B. mit Alkenen), können die  $\pi$ -Elektronen als bindende Kraft wirken.



**Abbildung 48:** Der Mechanismus der  $\sigma$ -Bindungsmetathese.

Eine Stärkung der  $\pi$ -Bindung wird üblicherweise durch die Rückbindung aus dem gefüllten  $d_{\pi}$ -Orbital des Metalls in das leere  $p_{\pi^*}$ -Orbital des Liganden

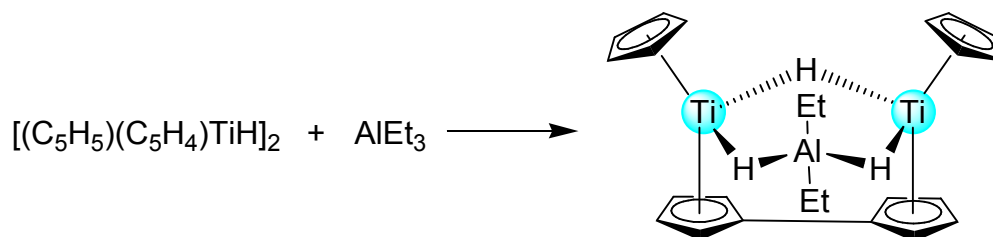
erreicht. Dies kann allerdings nur bei den d-Metallen erfolgen. Die intrinsische Elektronenkonfiguration der Lanthanoiden (Abschirmung der f-Orbitale durch eine gefüllte Xenonschale) verhindert eine derartige Wechselwirkung. Im  $\sigma$ -Komplex stellt sich dann die Schwierigkeit, daß sämtliche Elektronen in die Bindung zum Metallzentrum involviert sind, was die *side-on*-Bindung des Liganden erheblich schwächt. Bei einer starken Rückbindung durch das Metall kommt es in den meisten Fällen zum Bruch der  $\sigma$ -Bindung und zur oxidativen Addition. In der Tat kann bei einigen dieser Verbindungen auch ein Gleichgewicht zwischen dem oxidativen Additionsprodukt und dem  $\sigma$ -Komplex festgestellt werden.

Da die Seltenerdmetall-Kationen keine Rückbindung eingehen können und einhergehend keine oxidative Addition stattfinden kann, kann es nur zu einer Deprotonierung des  $\sigma$ -gebundenen Liganden kommen. Dieser Austausch wird als  *$\sigma$ -bond-Metathese* bezeichnet. Zwar konnte bisher noch kein  $\sigma$ -Komplex eines freien Alkan- oder Methanmoleküls der Lanthaniden strukturell charakterisiert werden, jedoch gibt es eine ganze Reihe von Beispielen der Annäherung von C-H- und Si-H-Bindungen in Liganden an Metallatome. Man spricht hier von agostischen Wechselwirkungen. Insbesondere die relativ stabilen Si-H-agostischen Wechselwirkungen veranschaulichen diese Art der sekundären Wechselwirkungen in beeindruckender Weise. Auch diese Arbeit liefert einen Beitrag zu dieser Thematik (Kapitel VI).

Die Ausbildung von agostischen Wechselwirkungen ist mit von der Abwesenheit donierender Lösungsmittel abhängig, da diese zur sterischen Absättigung des Metallzentrums in der Regel eine stärkere Bindung aufbauen können. Durch die Ausbildung eines  $\sigma$ -Komplexes bzw. einer agostischen Wechselwirkung wird die Bindung zu einem vorhandenen Wasserstoffatom extrem geschwächt, was sich in einer erhöhten Acidität des Protons widerspiegelt. Die hohe Affinität der Seltenerdmetall(III)-Kationen für derartige Bindungen ist ein Indiz für ihre oftmals hohe Aktivität in den bereits erwähnten Hydrid-Transferreaktionen wie z. B. der Hydrosilylierung.

## 8.1 Tebbe-Reagenzien

Anfang der 1970er Jahre gab es eine ganze Reihe von Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung von ZIEGLER/NATTA-relevanten Reaktionsprodukten von Gruppe-4-Komplexen mit Alkylaluminium-Reagenzien [307-311]. Im Zuge dieser Forschungen stellten sich bereits früh verschiedene Möglichkeiten der C-H-Bindungs-Aktivierung heraus. So konnte mittels Röntgenstrukturanalyse von TEBBE die Kupplung zweier Cp-Liganden in einem Titan(III)-Hydrid-Komplex unter Einwirkung von Triethylaluminium nachgewiesen werden [307]. Neben den verbrückten Cp-Liganden weist diese äußerst interessante Struktur ein jeweils verbrückendes Hydrid sowie ein Hydridoethylaluminat auf (Abb. 49).



**Abbildung 49:** Darstellung eines Hydrido-Ethylaluminat-Titanocens nach TEBBE.

Die Reaktion des Titanocen-Chlorids  $[Cp_2TiCl_2]$  mit Trimethylaluminium führte zur Verbindung  $[Cp_2Ti(\mu-Cl)(\mu-CH_2)AlMe_2]$  welche schon bald unter dem Namen des Entdeckers als TEBBE-Reagenz bekannt wurde und zu intensiven Forschungsarbeiten führte (Abb. 50) [308]. Die Fähigkeit der Verbindung die verbrückende Methylideneinheit in einer WITTIG-analogen Reaktion auf Ketone und Aldehyde zu übertragen fand in der organischen Synthese breite Anwendungsmöglichkeiten [332-334].

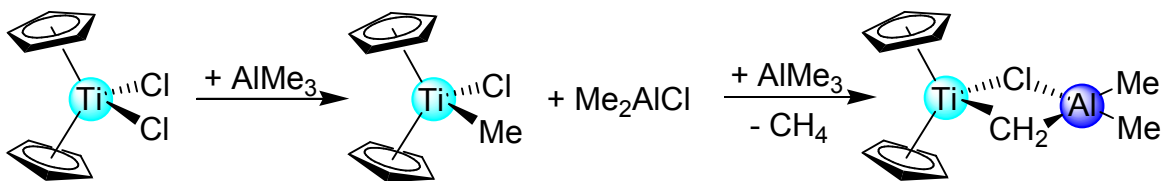
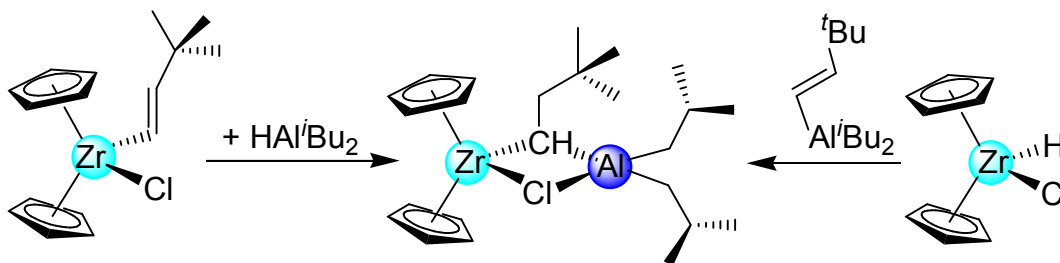


Abbildung 50: Darstellung des TEBBE-Reagenzes.

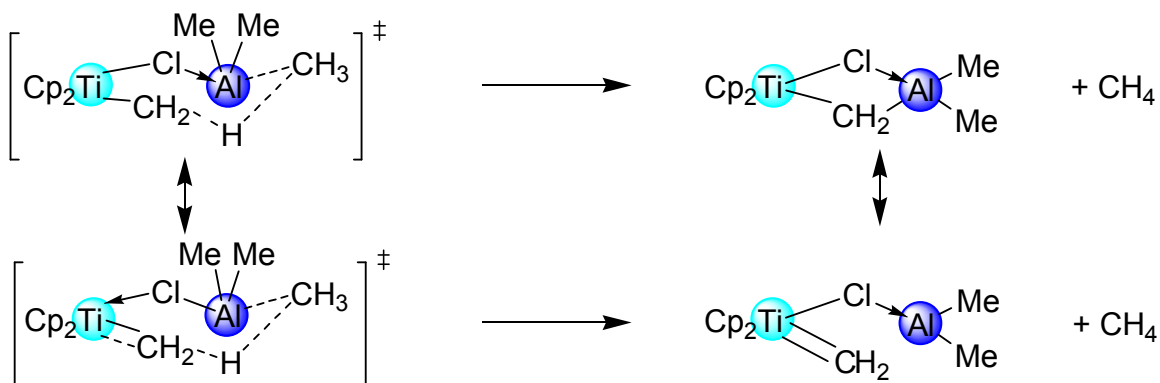
Derartige Reaktionen waren bereits bekannt, so gebrauchte SCHROCK besonders zu Beginn seiner Forschungen zu terminalen Alkyliden-Komplexen der Übergangsmetalle solche Kupplungen von nucleophilen Alkyliden-Kohlenstoffatomen mit Carbonylfunktionen [314]. Bei der Weiterentwicklung des Systems, beginnend mit einer vereinfachten in-situ-Synthese [320], sowie der Analyse des Bildungsmechanismus betrieb GRUBBS in den folgenden Jahren hohen Aufwand [316-326]. Insbesondere im Hinblick auf die noch junge Metathese-Forschung, für welche beiden Forschern im Jahr 2005 der Nobelpreis verliehen wurde, stellte sich die Frage nach der Entstehung und Struktur des Komplexes. Schon früh wurde die Möglichkeit von Metathese-Reaktionen mit Olefinen nachgewiesen [312]. Auch die Reaktion mit terminalen Alkenen zu Titanacyclobutanen [317], welche als Zwischenstufe in der Metathese gehandelt wurden, wiesen auf eine Ähnlichkeit zu den terminalen Alkyliden-Komplexen anderer Nebengruppenmetalle hin. Im Falle des TEBBE-Reagenz stellte sich die Frage nach einer starken Titan-Kohlenstoff-Doppelbindung, also einem Methyliden-Komplex, welcher mit Me<sub>2</sub>AlCl ein Addukt bildet und einem weiteren „intramolekularen“ Komplex, in welchem Chlor als Elektronendonator gegenüber dem Aluminium fungiert. Molekulartheoretische Berechnungen favorisierten letzteres [315]. Die favorisierte zyklische Variante wird durch die Arbeiten von SCHWARTZ [327-329] gestützt, welcher sich auch den Metallen Zirkonium und Hafnium zuwandte. Erfolge erzielte er insbesondere bei der Einführung größerer Alkyl- und Alkyliden-Liganden in TEBBE-analogen Systemen. Hierbei gelang ihm die röntgenkristallographische Charakterisierung des Komplexes [Cp<sub>2</sub>Zr(μ-Cl){μ-CH(CH<sub>2</sub>-<sup>t</sup>Bu)}Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>] (Abb. 51) [327].





**Abbildung 51:** Darstellungen eines TEBBE-analogen Alkyliden-Zirkonocens nach SCHWARTZ.

Von GRUBBS wird für die Bildung des Titan-Komplexes ein zweistufiger Mechanismus postuliert [313]. Zuerst wird eine der beiden Chloridgruppen am Titanocen durch Trimethylaluminium gegen eine Methylgruppe ausgetauscht. Ein weiteres Molekül Trimethylaluminium koordiniert in einem zweiten Schritt an das Metallocen und es kommt mittels einer  $\alpha$ -Wasserstoffabstraktion zur Methanfreisetzung und Ausbildung des heterobimetallischen Komplexes.

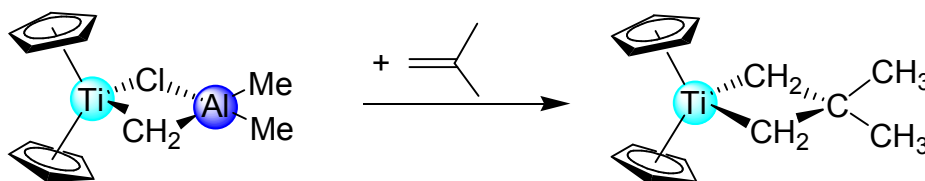


**Abbildung 52:** Diskutierte Übergangszustände bei der Bildung des TEBBE-Reagenzes.

Unzweifelhaft läuft die Reaktion über ein Trimethylaluminium-Addukt des Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{TiClMe}]$  (Abb. 52). Die entscheidende Frage stellt sich allerdings hinsichtlich des Wasserstofftransfers. Hier wird ein sechsgliedriger Übergangszyklus angenommen [318]. Die wohl plausibelste Erklärung ist die Polarisierung der Ti-Cl-Bindung durch das koordinierende Aluminium, was zu einer Erhöhung der Basizität der Methylgruppen am Aluminium selbst führt.

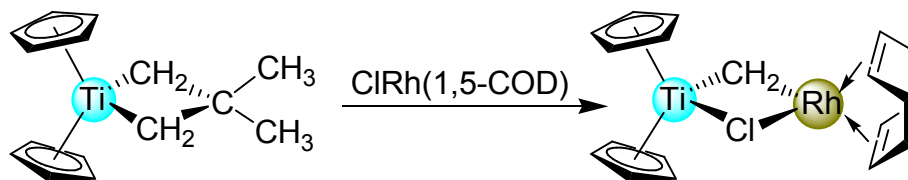
Begleitend hierzu erhöht sich die Protonen-Acidität des Titan-gebundenen Methyl-Liganden. Die Entstehung des gasförmigen Methans begünstigt zusätzlich die Ausbildung des TEBBE-Produkts.

Bei der Folgeforschung zum ursprünglichen TEBBE-Reagenz stellten sich eine ganze Reihe von weiteren Stabilisierungsmöglichkeiten für die katalytisch und synthesesetechnisch interessante Methylidengruppe heraus. Die Reaktion mit endständigen Alkenen führte, wie bereits erwähnt, unter Einwirkung von Lewis-Basen zur Bildung von Titanacyclobutanen [317]. Diese Komplexe [325] wurden unter dem Namen TEBBE-GRUBBS-Reagenzien bekannt. Bereits im ersten Jahr nach ihrer Entdeckung gelang eine strukturchemische Identifizierung dreier Komplexe [322]. Der Metallazyklus weist eine nahezu planare Anordnung auf. Entgegen theoretischen Berechnungen, welche eine verzerrte Struktur voraussagten [339]. Die C-Ti-C Winkel bewegen sich für die Komplexe zwischen  $74.8$  (3) und  $75.3^\circ$  (1), bei Ti-C-Abständen von  $2.113$  (4) bis  $2.152$  (7) Å.



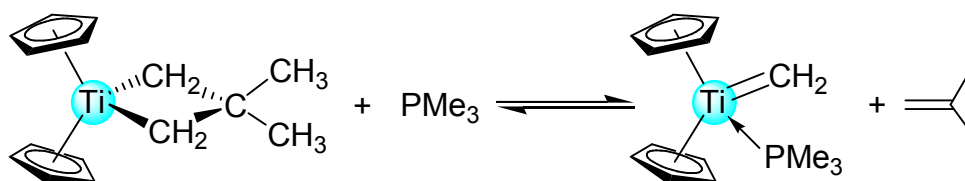
**Abbildung 53:** Darstellung eines GRUBBS-Cylobutan-Titanocens.

Bimetallische Komplexe mit späten Übergangsmetallen (Rh, Ir, Pt, Pd, Au) lieferten dank ihrer guten Kristallisationseigenschaften weitere interessante Einblicke in die Bindungsverhältnisse zwischen dem Titanzentrum und der Methylidengruppe (Abb. 54) [319,323]. Der Chlorid-verbrückte Komplex  $\text{Cp}_2\text{TiRh}(\text{COD})(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})$  kann durch zwei Grenzstrukturen beschrieben werden: Neben einer rein  $\sigma$ -gebundenen Methylidengruppe wäre eine endständige Methylideneinheit denkbar, welche über die  $\pi$ -Bindungselektronen an das Edelmetallzentrum doniert. Die strukturelle sowie spektroskopische Analyse zeigt einen Zwischenzustand innerhalb beider Extreme und damit einen nicht von der Hand zu weisenden Titan-Kohlenstoff-Doppelbindungscharakter.



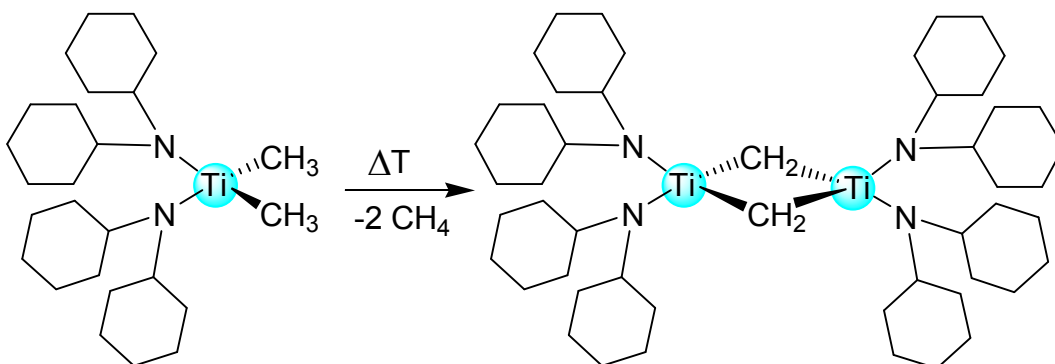
**Abbildung 54:** Folgereaktion eines TEBBE-GRUBBS-Reagenzes zu einem strukturell charakterisierten Methylen-verbrückten heterobimetallischen System.

Für verschiedenste Übergangszustände, insbesondere in der Metathese wurde immer auch das endständige Carben, also eine Titan-Kohlenstoff-Doppelbindung diskutiert. Der entscheidende Unterschied zu den Komplexen der späten Übergangsmetalle ist die fehlende Stabilisierung durch eine  $\pi$ -Rückbindung, welche bei der  $d^0$ -Konfiguration des Titan(IV) nicht möglich ist. Derartige Komplexe befinden sich daher in einer extrem energiereichen Situation. Interessanterweise gelang es einigen Arbeitsgruppen, solche Verbindungen durch donor-induzierte Spaltung von TEBBE-Reagenzien mit 2 Äquivalenten Trialkylphosphin als Donor-Addukt bei tiefer Temperatur zu isolieren und mittels verschiedener Methoden, insbesondere Kernresonanzspektroskopie zu charakterisieren [316,328,340]. Längerkettige Alkylden-Komplexe des Zirkoniums weisen hierbei eine erstaunlich hohe Stabilität bei Raumtemperatur auf [328]. Leider gelang bis heute kein strukturchemischer Nachweis einer derartigen Verbindung.



**Abbildung 55:** NMR-spektroskopisch nachgewiesene Ausbildung einer terminalen Methylengruppe durch donor-induzierte Spaltung eines TEBBE-GRUBBS-Reagenzes.

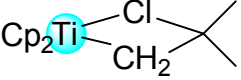
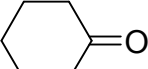
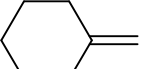
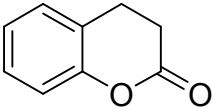
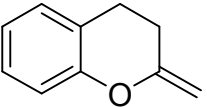
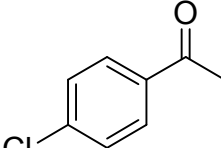
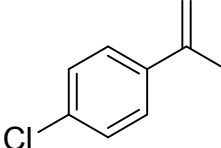
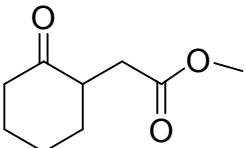
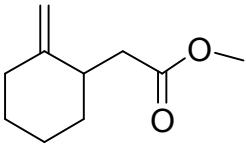
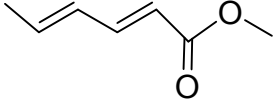
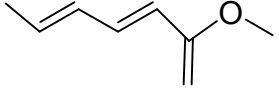
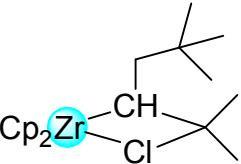
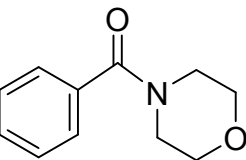
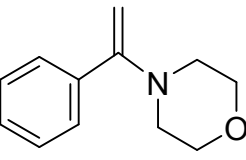
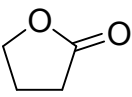
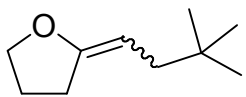
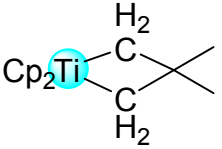

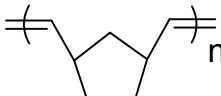
Verbrückende Alkyden-Liganden zwischen Gruppe-4-Metallen sind im Vergleich hierzu relativ stabil. Bereits sehr früh wurde die Entstehung des dimeren Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2]_2$  durch thermisch induzierte Alken-Eliminierung aus den Metallacyclobutanen nachgewiesen [326]. Dessen Reaktion mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  führte wiederum zur Ausbildung des TEBBE-Reagenzes. Die SCHWARTZschen Zirkonium-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-}^t\text{Bu})\}\text{Al}^i\text{Bu}_2]$  lassen sich durch ein Äquivalent HMPA in einer Donor-induzierten Spaltung vom  $^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$  trennen und in die dimeren Alkyden-verbrückten Verbindungen überführen [328]. Durch die Zugabe eines weiteren Donormoleküls kann daraus das endständige Carben dargestellt werden. Kristallographisch charakterisierte derartige Verbindungen der Gruppe 4 sind bis heute Ausnahmen. Anfang der 1990er Jahre konnte ein Methyliden-verbrücktes Dicarbolid des Zirkoniums durch die thermische Zersetzung ( $45\text{ }^\circ\text{C}$ , der entsprechende Hafnium-Komplex entsteht erst bei  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ) einer monomeren Methylverbindung dargestellt werden [338]. Der Komplex  $[\{(\text{Cp}^*)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Zr}\}_2(\mu\text{-CH}_2)]$  weist einen  $\text{Zr-CH}_2\text{-Zr}$ -Winkel von  $109.01^\circ$  und einen  $\text{Zr-CH}_2$ -Abstand von  $2.176\text{ \AA}$  auf. Ein erstaunlich stabiler Titan-Komplex wurde von GAMBAROTTA synthetisiert [337].



**Abbildung 56:** Darstellung eines Methylenverbrückten Titan-Bisamido-Komplexes durch thermisch induzierte C-H-Bindungsaktivierung.

Die durch thermokatalytische Dimerisierung unter Methanfreisetzung aus dem Dimethyl-Komplex  $[(\text{Ph}_2\text{N})_2\text{TiMe}_2]$  gewonnene Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{N})_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)]_2$  (Abb. 56) zersetzt sich thermisch erst bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  und zeigt im Gegensatz zu den

**Tabelle 1:** Typische Reaktionen von TEBBE-artigen Reagenzien.

Reagenz	Edukt	Produkt	%	Lit.
			65	[308]
			76	[320]
			76	[331]
			67	[331]
			54	[331]
			67	[331]
			70	[328]
				

Metallocen-Dimeren oder entsprechenden Silylamiden keine Reaktion mit Trialkylphosphin-Donoren. Es findet sich ein Ti-CH<sub>2</sub>-Abstand von 2.020(5) Å und ein Ti-CH<sub>2</sub>-Ti-Winkel von 93.28(3)°. Im Zuge der Synthese von TEBBE-analogen Verbindungen mit Grignard-Reagenzien gelang BICKELHAUPT und ERKER in jüngster Zeit die Charakterisierung des Methyl-Methylen-Zirkonium-Komplexes [(Cp<sub>2</sub>ZrMe)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)] [335]. Dieser weist einen erstaunlich stumpfen Zr-CH<sub>2</sub>-Zr-

Winkel von  $132.7(1)^\circ$  auf. Der Zr-CH<sub>2</sub>-Abstand liegt mit  $2.247(3)$  Å im erwarteten Bereich.

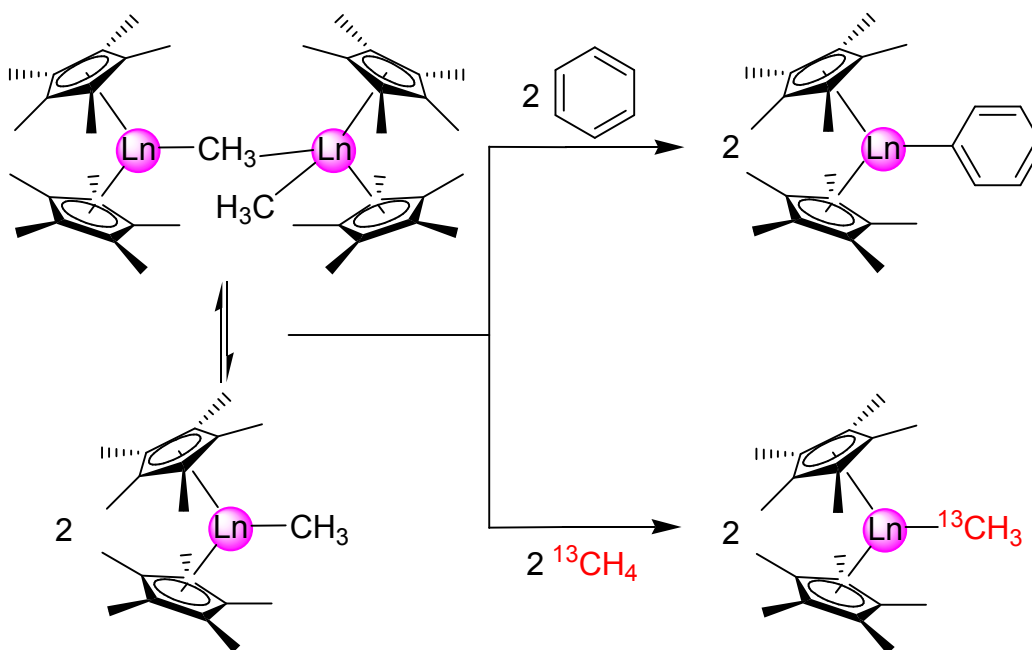
Bis heute nimmt das TEBBE-Reagenz im Bereich der Olefinierung in vielen Gebieten der organischen Synthese aufgrund seiner Selektivität und Toleranz gegenüber einer Vielzahl von Nebengruppen eine Spitzenstellung ein (Tab. 1). Gerade in komplizierten kostenintensiven Mehrstufensynthesen, beispielsweise in der Naturstoffchemie [333,334], wird darauf zurückgegriffen. Auch wenn die industriellen Anwendungen aufgrund der relativ hohen Luftempfindlichkeit und der im Vergleich zu WITTIG-Reagenzien komplizierteren Darstellung auf das Hochpreissegment der Pharmazeutikasyntese beschränkt sind, wird auch in jüngster Zeit an der Weiterentwicklung von Titan-Carben-Komplexen gearbeitet [332]. Eine Erweiterung dieser Chemie auf Metallkationen mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften wie die d<sup>0</sup>-Gruppe 3-Spezies war allerdings bisher nicht möglich.

## 8.2 C-H-Bindungs-Aktivierung in der f-Elemente-Chemie

„Freud und Leid“ liegen bei der Chemie der C-H-Bindungs-Aktivierung nahe beisammen. Unerwünschte und unkontrollierte Nebenreaktionen führen in vielen Fällen zu unidentifizierbaren Produktgemischen und damit einem Scheitern von hoffnungsvoll eingeschlagenen Reaktionswegen. In der „Hydrid- und Alkyl-Chemie“ der Lanthanoide muss immer wieder mit solchen „Phänomenen“ gekämpft werden. Auf der anderen Seite ist die Kontrolle der C-H-Bindungs-Aktivierung von enormer reaktionstechnischer Bedeutung und kann Einblicke in alte und neue Mechanismen bieten. Die Erkenntnis unter welchen Bedingungen C-H-Bindungs-Aktivierung auftritt oder zu vermeiden ist, eröffnet potentielle Wege zu völlig neuen Verbindungen und eventuell Einsicht in Aktivierungs- und Deaktivierungsmechanismen in der Polymerisationskatalyse.

Die Aktivierung von C-H-Bindungen erfolgt aus den oben angeführten Gründen nur in Anwesenheit entsprechend basischer Liganden. Die ultimativ avisierte Deprotonierungsreaktion im Zuge einer  $\sigma$ -Bindungs-Metathese ist also in der

Regel auf die Wahl von Alkyl- und Hydrid-Komplexen beschränkt. Diese thermisch äußerst labilen Verbindungen können, wie bereits erläutert am besten durch die robusten und sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden in Form von Metallocen-Komplexen stabilisiert werden.



**Abbildung 57:** Sogar C-H-Bindungs-Aktivierung an Methan wurde in der Lanthanoidenchemie nachgewiesen.

Schon mit den ersten Methyl-Lanthanoid-Metallocen-Komplexen [Cp<sub>2</sub>LnMe]<sub>2</sub> wurden erfolgreiche Versuche zur C-H-Bindungs-Aktivierung unternommen [347-349]. Bereits 1981 konnte die Bildung des dimeren Alkynyl-Komplex [Cp<sub>2</sub>ErC≡C<sup>t</sup>Bu]<sub>2</sub> aus Cp<sub>2</sub>ErMe und HC≡C<sup>t</sup>Bu röntgenkristallographisch nachgewiesen werden [348]. Trotz dieser anfänglichen Erfolge beschränkte sich die Anwendung der Komplexe auf die Aktivierung relativ acider C-H-Bindungen. Die Synthese der donorfreen, sterisch anspruchsvolleren Komplexe [Cp\*<sub>2</sub>LnMe]<sub>x</sub> (Ln = Lu, Y, Sc) [108,109,210,350], offenbarte allerdings wenig später das hohe Potential der kontrollierten C-H-Bindungs-Aktivierung mittels Ln-Me-Verbindungen. WATSON gelang die Insertion von Propylen in eine Lu-Me-Bindung des Ether-Addukts Cp\*<sub>2</sub>LuMe(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) und damit wichtige Erkenntnisse

im Rahmen des Lanthanoidmodells zur Olefin-Polymerisation gewinnen (Kapitel 2.6) [108]. Bereits ein halbes Jahr später veröffentlichte sie den Nachweis zur Aktivierung von Methan durch den Donor-freien Komplex mittels Isotopenexperiment [204] und stellte im NMR-Experiment eine Reaktionsordnung pseudo-erster Ordnung fest. Bald darauf beschrieb sie die Hydrogenolyse des Methyl-Komplexes, als auch dessen Umsetzung mit Benzol zum Aryl-Komplex, sowie mit  $\text{SiMe}_4$  zum *neo*-Silyl-Alkyl-Komplex [109]. Diese Reaktionen sind irreversibel, was die herausragende Aktivität der Seltenerd-Methyl-Bindung in der  $\sigma$ -Bindungs-Metathese zeigt. Etwa zeitgleich untersuchte BERCAW das entsprechende Scandium-Pendant und eine ganze Reihe mittels Salzmetathese dargestellter Alkyl-Komplexe  $[\text{Cp}^*_2\text{ScR}]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) [338]. Er fand analoge Reaktivitätsmuster. Insbesondere ist noch einmal die schwächere Bindung des Methyl- gegenüber der des Hydrid-Liganden zu betonen, was durch theoretische Berechnungen zusätzlich belegt wurde. Demnach ist die Hydrid-Bindung im Systemvergleich  $\text{Cp}_2\text{ScH}$  vs.  $\text{Cp}_2\text{ScMe}$  um bedeutende 45 KJ/mol stärker [338].

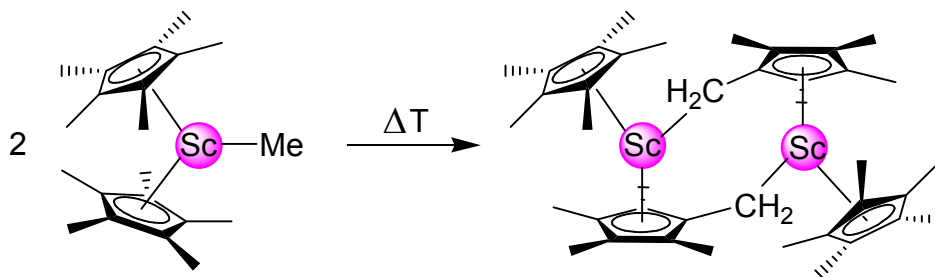
Arbeiten zur Protonolyse von  $[\text{Cp}^*_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$  und  $[\text{Cp}^*_2\text{YMe}(\text{THF})]$  verdeutlichten den Einfluss von Donoren, sowie des sterischen Anspruchs des Alkyl-Liganden und des Substrats und stützen die Ausbildung des  $\sigma$ -Komplexes als essentielle Zwischenstufe bei derartigen Reaktionen [351]. Beide Komplexe verhalten sich weniger reaktiv als  $[\text{Cp}^*_2\text{YMe}]_2$ , so reagiert  $[\text{Cp}^*_2\text{YMe}(\text{THF})]$  bei Raumtemperatur nicht mit Benzol oder Toluol. Die Reaktion mit wesentlich C-H-acideren Alkinen verläuft allerdings quantitativ, in Abwesenheit von Ether konnten sogar verschiedene Alkine dimerisiert werden. Eine Ausbildung des  $\sigma$ -Komplexes ist wohl aufgrund des starken Donors THF bei den Aromaten nicht möglich. Wird allerdings Pyridin eingesetzt, so kann offenbar eine Ln-N-Donorbindung das THF verdrängen und es kommt zur Abspaltung von Methan und unter erneuter Koordination eines THF-Moleküls zur Bildung des Pyridinyl-Komplexes  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_4)(\text{THF})]$ . Das *ortho*-Methyl-substituierte Pyridin-Substrat reagiert ausschließlich mit der Methyl-Verbindung und nicht mit dem Silylalkyl-Komplex. Aufgrund der minimalen Änderung im Raumbedarf, d.h.



relativ weit vom Reaktionszentrum entfernt auf einen sterischen Einfluss zu schließen, sollte zumindest kritisch betrachtet werden. Eine sterische Behinderung der Ausbildung eines  $\sigma$ -Komplexes liegt allerdings bei einer Versuchsreihe mit den Alkoholen MeOH, EtOH, <sup>i</sup>PrOH und <sup>t</sup>BuOH nahe. Die Reaktion mit dem Silylalkyl-Komplex verläuft mit Methanol extrem schnell, mit Isopropanol deutlich langsamer und bleibt bei *tert*-Butylalkohol völlig aus.

Der negative Einfluss von Donoren als Lösungsmittel auf die Ausbildung des  $\sigma$ -Komplexes konnte bereits von anderen Arbeitsgruppen gezeigt werden [207]. So bleibt die in unpolaren Lösungsmitteln quantitative Hydrierung der Verbindungen in Ether und THF aus.

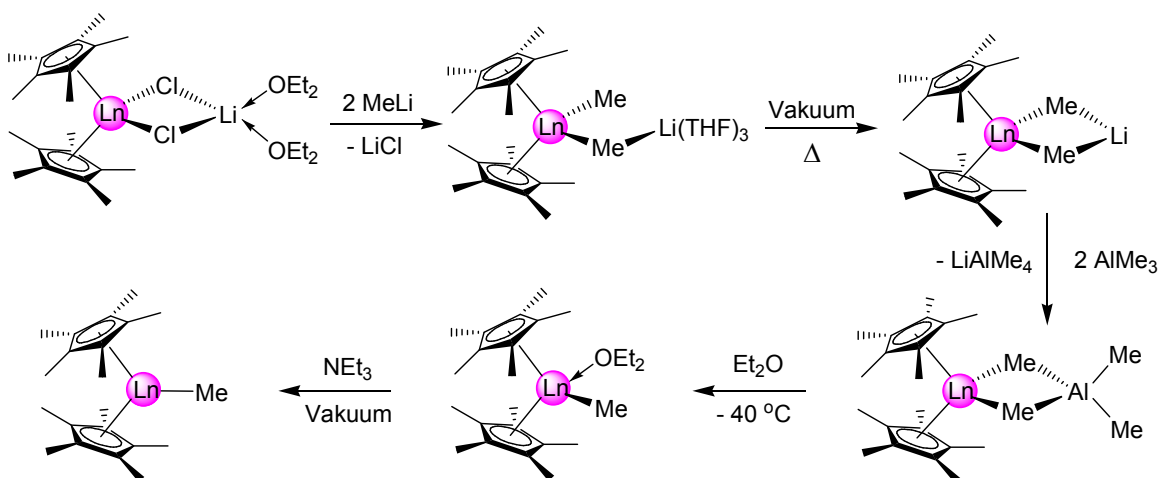
Bei Abwesenheit von geeigneten Substraten kann es bei erhöhter Temperatur zur C-H-Bindungs-Aktivierung an den Methylgruppen der Cp\*-Liganden kommen, was zur Ausbildung sog. „*tuck-in*-Komplexe“ führt (Abb. 58) [207,210,365]. Derartige Fulvalenyl-Komplexe wurden mittlerweile für einige Seltenerdmetalle nachgewiesen.



**Abbildung 58:** Ausbildung eines *tuck-in*-Komplexes durch C-H-Bindungsaktivierung am Pentamethyl-Cyclopentadienyl-Liganden.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität hat die Kationengröße des Zentralmetalls [352]. Bereits im Bereich der kleinen Metalle Sc, Lu, Y ist z. B. bei der Methan-Aktivierung eine deutliche Reaktivitäts-Steigerung mit zunehmender Kationengröße gegeben [108]. Die zugänglichen solvatisierten Komplexe der größeren Lanthanoide, z. B. [Cp\*<sub>2</sub>SmMe(THF)] [211] vermögen Aromaten und Alkane zu metallieren. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet konzentrierten

sich in der Folge auf Metallocen-Silylalkylderivate  $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}_2\text{SiMe}_3$  [182,354-356], welche jedoch bedingt durch die starke sterische Absättigung des Zentralmetalls in Kombination mit agostischen Wechselwirkungen nicht die erhofften Aktivitäten zeigten. Die anspruchsvollen mehrstufigen Syntheserouten für die bekannten donorfreien Methyl-Komplexe, sowie die Absenz geeigneter Alternativen und entsprechender Möglichkeiten für große Zentralmetalle, ließen das wissenschaftliche Interesse an der C-H-Bindungs-Aktivierung im Seltenerdgebiet eine ganze Zeit lang ruhen. In letzter Zeit nimmt jedoch durch die Entwicklung neuer Syntheserouten und Anwendungsbeispiele [353] das Interesse an der  $\sigma$ -Bindungs-Metathese wieder zu.



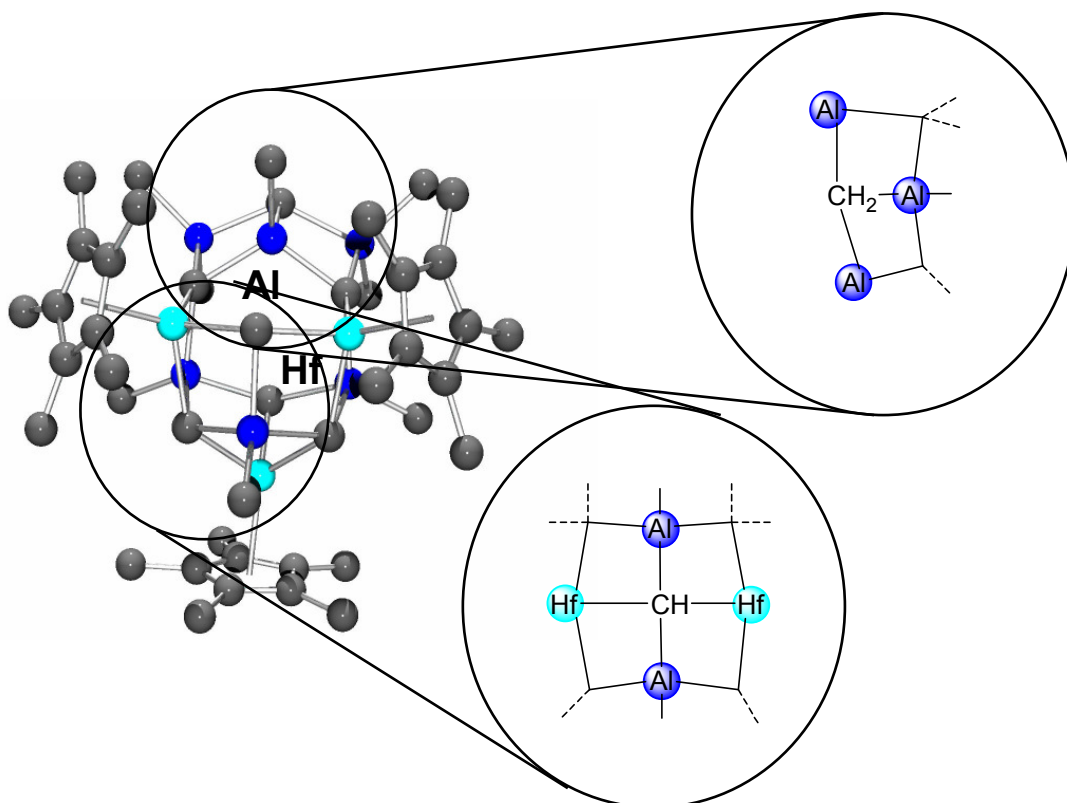
**Abbildung 59:** Der klassische Weg zu  $\text{Cp}^*_2\text{LnMe}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Lu}$ ) ist mit erheblichem synthetischen Aufwand verbunden.

Im Zusammenhang mit großen Zentralmetallen sei noch kurz auf die vielfältigen und hohen Aktivitäten der Actiniden verwiesen. So konnten MARKS et al interessante Cyclisierungen, Alkylierungen und Insertionen mittels C-H-Bindungs-Aktivierungen an Thorium nachweisen [342-346].

### 8.3 Multiple C-H-Bindungs-Aktivierung

Im Gegensatz zur C-H-Bindungs-Aktivierung mittels Alkylaluminium-Verbindungen bei der Darstellung von Alkylden-Reagenzien, welche als TEBBE-

Reagenzien einen hohen Bekanntheitsgrad erlangten, gibt es bis heute nur einige wenige Beispiele für eine mehrfache C-H-Bindungs-Aktivierung an einem Kohlenstoffatom zur Darstellung von Methylidin- oder gar Carbid-Komplexen. Allerdings stellen derartige Reaktionen aufgrund der interessanten Produkte, aber auch in Hinblick auf die Aufklärung von Deaktivierungsmechanismen in der Polymerisationskatalyse eine Herausforderung dar.

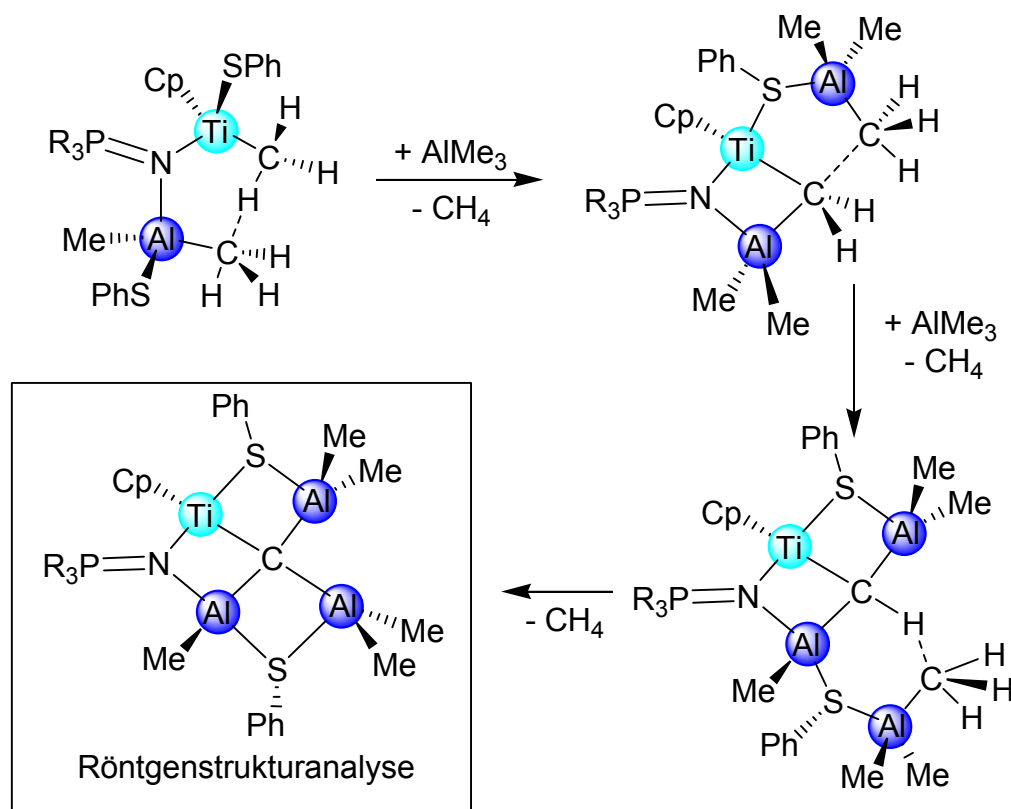


**Abbildung 60:** Röntgenkristallographisch verifizierter Hafnium-Cluster  $[(\text{Cp}^*\text{Hf})_3\text{-Al}_6\text{Me}_8(\mu_3\text{-CH}_2)_2(\mu_4\text{-CH})_4(\mu_3\text{-CH})]$  mit Methyliden und Methylideneinheiten als Beweis für multiple C-H-Bindungsaktivierung in bimetallicen Gruppe 4-Systemen mit Alkylaluminium-Reagenzien.

Mitte der 1990er Jahre führten ROESKY et al eine Reihe von Untersuchungen zur Synthese und Aktivierung von Gruppe-4-Fluorid-Halbsandwich-Komplexen durch [101,102]. Mittels MAO konnte eine Polymerisation von Ethylen herbeigeführt werden. Um eine Alkylierung mittels Methyl-Fluorid-Austausch zu beweisen, wurden die Trifluoride  $[\text{Cp}^*\text{MF}_3]$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) sowie Titanoxofluoride

$[\text{Cp}^*\text{TiOF}]_4$  [367] mit Trimethylaluminium umgesetzt. Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{MF}_3]$  mit 2 Äquivalenten  $\text{AlMe}_3$  kam es zur Ausbildung des dimeren Komplexes  $\{[\text{Cp}^*\text{ZrMe}(\mu_2\text{-F})][(\mu_2\text{-F})_2\text{AlMe}_2]\}_2$ , welcher röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte, und einen Fluorid/Methylaustausch eindeutig belegte. Bei einem Überschuss an  $\text{AlMe}_3$  konnte sowohl bei der Reaktion mit dem Trifluorid, als auch mit  $\{[\text{Cp}^*\text{ZrMe}(\mu_2\text{-F})][(\mu_2\text{-F})_2\text{AlMe}_2]\}_2$  Methanentwicklung beobachtet werden. Der entstandene Cluster  $[(\text{Cp}^*\text{Zr})_3\text{Al}_6\text{Me}_8(\mu_3\text{-CH}_2)_2(\mu_4\text{-CH})_4(\mu_3\text{-CH})]$  war der erste strukturelle Nachweis für eine multiple C-H-Abstraktion in Methylaluminium-Reagenzien mittels eines Gruppe 4-Metalls (Abb. 60) [101]. Neben zwei Methyliden-Gruppen kommen auch fünf Methylidin-Einheiten im Cluster vor, wovon vier vierfach und damit hypervalent und eine dreifach koordiniert sind. Obwohl die Zr-C(CH)-Bindungslängen im Bereich von durchschnittlich 2.225 Å liegen, kann nicht von Doppelbindungseigenschaften ausgegangen werden. Für selbige wurde von anderen Autoren eine Bindungslänge von durchschnittlich 2.024 Å angegeben [374]. Nachfolgende Untersuchungen führten sowohl zu einer analogen Clusterbildung für das Hafnium, als auch zu einer erfolgreichen geringen Variation des Cp-Liganden [102]. Während sich die Methylidengruppen TEBBE-analog als Methylierungs-Reagenz einsetzen lassen, wurden wohl aufgrund der reaktiven Umgebung und der komplizierten Struktur weitergehende Reaktivitätsuntersuchungen zu den Methylidengruppen nicht veröffentlicht.

In jüngerer Zeit berichtete STEPHAN über multiple C-H-Bindungs-Aktivierungen bei Reaktionen mit Gruppe-4-Phosphinimiden [368-373]. Die Umsetzung von Bisthiolat-Komplexen  $[\text{Cp}^*(\text{Pr}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{SR})_2]$  mit Trimethylaluminium führte zur vollständigen Deprotonierung einer Methylgruppe und zur Ausbildung von Carbid-Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-SR})(\mu\text{-NP}^i\text{Pr}_3)(\text{C})(\text{AlMe}_2)_2(\mu\text{-SR})\text{AlMe}]$  [373]. Zwar vermuteten die Autoren aufgrund von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten drei Übergangsspezies, jedoch ließ sich keine davon eindeutig identifizieren und nur das Endprodukt konnte isoliert und strukturell charakterisiert werden.



**Abbildung 61:** Postulierte Zwischenschritte bei der multiplen C-H-Bindungsaktivierung zu einem strukturchemisch belegten Titanium-Aluminium-Carbid-Komplex.

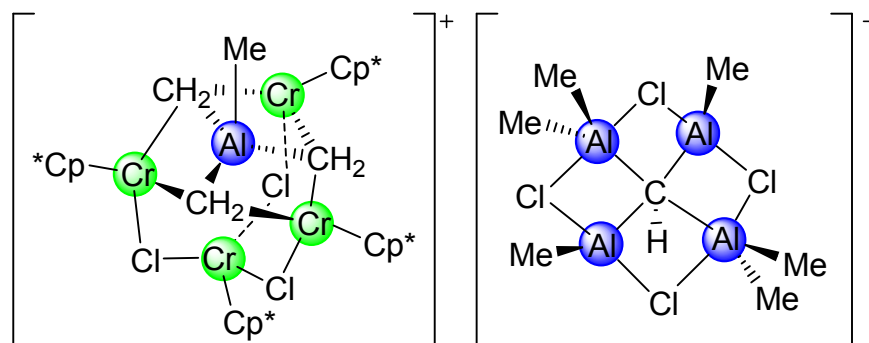
Besonders interessant gestaltete sich die Untersuchung der Dimethyl-Komplexe [Cp(RPN)Ti(Me)<sub>2</sub>] [368]. Während diese mit Bor-Reagenzien wie [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] hochaktive Polymerisationskatalysatoren für Ethylen bilden [375], nimmt ihre Reaktivität bei Zusatz von MAO signifikant ab. Der üblicherweise hohe Gehalt von freiem Trimethylaluminium im System legte die Vermutung einer Deaktivierung durch selbiges nahe. Nicht überraschend reagierten die Methylverbindungen mit AlMe<sub>3</sub> analog zu den Thiolaten bis zum Carbid. Dieses bildet ein Gleichgewicht mit einem Trimethylaluminium-Addukt, von welchem eine Röntgenstruktur angefertigt wurde (Abb. 61). Sie stellt einen seltenen Fall einer hyperkoordinierten Carbid-Spezies dar, wobei sich das Carbid-Kohlenstoffatom in einer verzerrten trigonal bipyramidalen Koordinationsumgebung befindet.

Die sterische Variation des Cp- und des Phosphinimido-Liganden führte in allen Fällen zu einer multiplen C-H-Aktivierung [370]. Erstaunlicherweise reagiert das Cp\*-Derivat  $[\text{Cp}^*(\text{Pr}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{Me})_2]$  nur mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium bis zum Carbin  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-NP}^i\text{Pr}_3)(\mu_3\text{-CH})(\text{AlMe}_2)_2$ . Offenbar verhindert die sterische Abschirmung eine Aktivierung der letzten C-H-Bindung.

Die Verwendung von Bisphosphin-Imido-Bismethyl-Komplexen, detaillierte Untersuchungen wurden mit dem System  $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})_2\text{TiMe}_2]$  durchgeführt, offenbarten zwei konkurrierende Reaktionswege [371]. Die Abspaltung einer der beiden Phosphinimido-Liganden mittels Metathese durch Trimethylaluminium führt über  $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})\text{TiMe}_3]$  in mehrstufiger C-H-Bindungs-Aktivierung zur Ausbildung eines dimeren Carbido-Komplexes  $[(\mu\text{-}^t\text{Bu}_3\text{PN})\text{Ti}(\mu\text{-Me})(\mu_4\text{-C})(\text{AlMe}_2)_2]_2$ . Bleibt die Abspaltung aus, erfolgt nur eine einfache C-H-Abstraktion mit dem Methylenid-Derivat  $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})\text{Ti}(\mu\text{-}^t\text{Bu}_3\text{PN})(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{AlMe}_2)_2(\text{AlMe}_3)]$  als Endprodukt, welches erst unter Thermolyse eine weitere C-H-Aktivierung zu  $[\text{Ti}(\mu\text{-}^t\text{Bu}_3\text{PN})_2(\mu_3\text{-CH}_2)(\mu_3\text{-CH})(\text{AlMe}_2)_3]$  durchläuft.

Durch den direkten Einsatz von  $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})\text{TiMe}_3]$  in der Reaktion mit  $\text{AlMe}_3$  kann der Reaktionsweg zum Carbido unabhängig verfolgt werden. So war eine Kinetikmessung mittels Kernresonanzspektroskopie möglich. Sie ergab eine Reaktion insgesamt zweiter Ordnung für die erste C-H-Bindungs-Aktivierung. Aus den Eyring-Graphen ergaben sich die Aktivierungsparameter von  $\Delta H^\ddagger = 63(2)$  kJ/mol und  $\Delta S^\ddagger = -80(6)$  J/mol·K. Während der negative Entropiewert mit einem bimolekularen Assoziationsschritt vereinbar ist, deutet die Aktivierungsenthalpie auf den Bindungsbruch im angenommenen sechsgliedrigen Übergangszustand hin. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die aktivierte Spezies ein Tetramethylaluminat oder ein Addukt von Trimethylaluminium an den Phosphinimidostickstoff ist. Beide Spezies sind möglich, was ein schneller Methylaustausch von  $^{13}\text{C}$ -markiertem  $[(^t\text{Bu}_3\text{PN})\text{TiMe}_3]$  beweist. Es wird angenommen, dass die Wechselwirkung des Trimethylaluminium mit dem Stickstoff zu einem elektronenarmen Titanzentrum führt, welches in der Lage ist eine C-H-Bindung der verbrückenden Methylgruppe zu aktivieren.

Auch bei Zirkoniumphosphinimido-Komplexen konnten multiple C-H-Aktivierungen durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden [369]. Reaktionen von  $\text{AlMe}_3$  mit den Cp-Phosphinimido-Bischlorid-Komplexen ergaben die erstaunlicherweise stickstoff- und aluminiumfreien Cluster  $[(\text{Cp}^*\text{Zr})_4(\mu\text{-Cl})_5(\text{Cl})(\mu\text{-CH})_2]$  und  $[(\text{Cp}^*\text{Zr})_5(\mu\text{-Cl})_6(\mu\text{-CH})_3]$ .



**Abbildung 62:** Der bisher einzige strukturelle Nachweis für eine multiple C-H-Bindungsaktivierung mit einem Chrom-Komplex.

Der einzige Nachweis für eine multiple C-H-Bindungs-Aktivierung einer Aluminiummethylgruppe mittels eines Metalls außerhalb der Gruppe 4 gelang erst vor Kurzem [372]: Die Reaktion von Trimethylaluminium mit  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$  führt zu dem ionischen Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_4(\mu\text{-Cl})_3(\mu\text{-CH}_2)_3\text{AlMe}][(\text{Me}_2\text{Al})_2(\mu\text{-CH})(\text{AlCl}_2\text{Me})_2]$  (Abb. 62).

## 9. Literatur

- [1] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [2] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42.
- [3] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219.
- [4] E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Coppertwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1580.
- [5] a) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, 92-98, Academic Press, London **1978**. b) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, S. 250-266, Academic Press, London **2001**.
- [6] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 1499.
- [7] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 126.
- [8] G. K. Barker, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C45.
- [9] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1007.
- [10] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119.
- [11] R. D. Shannon, *Acta Cryst., Sect. A* **1976**, *A32*, 751.
- [12] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [13] R. Anwender in "*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds (2nd Edition)*" (Eds: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2002**, *2*, 974.
- [14] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *DE 973.626*, **1953**.
- [15] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- [16] G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143.
- [17] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- [18] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197.
- [19] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Brennstoffchemie* **1952**, *33*, 193.



- [20] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323.
- [21] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 425.
- [22] K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, *Brennstoffchemie* **1954**, *35*, 321.
- [23] Ziegler, Nobelpreisvorlesung: <http://www.nobel.se>
- [24] M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 47.
- [25] T. E. Nowlin, *Prog. Polym. Sci.* **1985**, *11*, 29.
- [26] S. M. Augustine, J. P. Blitz, *J. of Catalysis* **1996**, *161*, 641.
- [27] G. Natta, *IT 535.712*, **1954**.
- [28] G. Natta, *IT 536.631*, **1955**.
- [29] G. Natta, *IT 538.453*, **1955**.
- [30] S. V. Lebedev, *Zh. Russ. Fiz. Chim. Ova* **1910**, *42*, 949.
- [31] F. E. Matthews, E. H. Strange, *GB 24.700*, **1910**.
- [32] C. D. Harries, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *383*, 184; US 1.058.056 (Farbenfabriken Bayer), **1911**.
- [33] R. P. Zelinski, *BE 551.851* (Phillips Petroleum Co.), **1956**.
- [34] R. Zelinski, D. Smith, *GB 848.065* (Phillips Petroleum Co.), **1956**; *Chem Abstr.* **1961**, *55*, 15982.
- [35] C. E. Brockway, A. F. Ecker, *US 2.977.349* (Goodrich-Gulf Chemicals, Inc.), **1955**; *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 16012.
- [36] S. E. Horne, *BE 543.292* (Goodrich-Gulf Chemicals, Inc.), **1955**.
- [37] K. Ueda, A. Onishi, T. Yoshimoto, J. Hosono, K. Maeda, *DE-AS 1.213.120* (Bridgestone Tire Co.), **1959**.
- [38] G. Natta, L. Porri, P. Corradini, D. Morero, *Chim. Ind. (Milan)* **1958**, *40*, 362; *Chem. Abstr.* **1959**, *53*, 195.
- [39] G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, *Chim. Ind. (Milan)* **1959**, *41*, 116; *Chem. Abstr.* **1959**, *53*, 15619.
- [40] G. Natta, L. Porri, G. Zanini, A. Palvarini, *Chim. Ind. (Milan)* **1959**, *41*, 1163; *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 20906.
- [41] C. H. Bawn, A. M. North, J. S. Walker, *Polymer* **1964**, *5*, 419.
- [42] G. Natta, *Chim. Ind. (Milan)* **1960**, *42*, 1207.

- [43] R. E. Rinehart, H. P. Smith, H. Witt, H. Romeyn Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4864.
- [44] R. E. Rinehart, H. P. Smith, H. Witt, H. Romeyn Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4145.
- [45] W. C. Von Dohlen, T. P. Wilson, E. G. Caflisch, BE 644. 291 (Union Carbide Co.), 1964; Chem. Abstr. 1965, 63, 5874.
- [46] W. C. Von Dohlen, T. P. Wilson, E. G. Caflisch, *US 3.297.667* (Union Carbide Co.), **1967**.
- [47] M. Farina, *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 1.
- [48] IISRP Worldwide Rubber Report, **2001**.
- [49] J. Yang, J. Hu, S. Feng, S. Pan, D. Xie, C. Zhong, J. Ouyang, *Sci. Sin.* **1980**, *23*, 734.
- [50] G. S. Srinivasa Rao, V. K. Upadhyay, R. C. Jain, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 595.
- [51] J. Yang, M. Tsutsui, Z. Shen, D. E. Bergbreiter, *Macromolecules* **1982**, *15*, 230.
- [52] W. Chen, Z. Jin, Y. Xing, Y. Fan, G. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *130*, 125.
- [53] S. Pang, Y. Li, W. Ding, J. Xue, J. Ouyang, *Chin. J. Appl. Chem.* **1984**, *1*, 50.
- [54] J. Yang, S. Pang, T. Sun, Y. Li, J. Ouyang, *J. Appl. Chem.* **1984**, 11.
- [55] J. Yang, S. Pang, T. Sun, Y. Li, J. Ouyang, *Polym. Commun.* **1984**, 73.
- [56] J. Yang, S. Pang, T. Sun, Y. Li, J. Ouyang, *Chin. J. Catalysis* **1984**, 291.
- [57] S. R. Rafikov, Y. B. Monakov, N. G. Marina, G. A. Tikhomirova, *Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 72926.
- [58] F. Wang, R. Sha, Y. Jin, Y. Wang, Y. Zheng, *Sci. Sin.* **1980**, *23*, 172.
- [59] H. Iovu, G. Hubca, E. Simionescu, E. Badea, J. S. Hurst, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 811.
- [60] H. Iovu, G. Hubca, D. Racoti, J. S. Hurst, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 335.
- [61] N. V. Duvakina, Y. B. Monakov, *Dokl. Chem.* **2002**, *384*, 1.

- [62] Y. B. Monakov, N. G. Marina, N. V. Duvakina, V. L. Zolotarev, *Vysokomol. Soedin. A* **1997**, *39*, 787.
- [63] Y. B. Monakov, Z. M. Sabirov, N. V. Duvakina, V. N. Urazbaev, O. A. Ponomareva, *Mendeleev Commun.* **2001**, *11*, 157.
- [64] G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrucke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151.
- [65] L. Porri, G. Natta, M. C. Gallazzi, *Chim. Ind.* **1964**, *46*, 428.
- [66] L. Porri, G. Natta, M. C. Gallazzi, *J. Polym. Sci. C* **1967**, *16*, 2525.
- [67] B. D. Babitskii, B. A. Dolgoplosk, V. A. Kormer, M. I. Lobach, E. I. Tinyakova, V. A. Yakolev, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chem.* **1965**, 1507.
- [68] M. I. Lobach, V. A. Kormer, I. Y. Tsereteli, G. P. Kondoratenkov, B. D. Babitskii, V. I. Klepikova, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1971**, *9*, 71.
- [69] R. Warin, P. Teyssié, P. Bourdaudurq, F. Dawans, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1973**, *11*, 177.
- [70] P. Cossee in *Stereochemistry of Macromolecules* (Ed. A. D. Ketley), Marcel Dekker, New York, **1967**, Vol. 1, S. 145.
- [71] E. J. Arlman, *J. Catal.* **1966**, *5*, 178.
- [72] R. Taube, G. Sylvester in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Comprehensive Book, Wiley-VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, **2000**.
- [73] Y. I. Murinov, Y. B. Monakov, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 25.
- [74] Y. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, V. P. Efimov, *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 310.
- [75] N. N. Sigaeva, T. S. Usmanov, V. P. Budtov, Y. B. Monakov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2001**, *74*, 1141.
- [76] N. N. Sigaeva, T. S. Usmanov, V. P. Budtov, S. I. Spivak, Y. B. Monakov, *Int. J. Polym. Mater.* **2001**, *49*, 475.
- [77] N. N. Sigaeva, T. S. Usmanov, V. P. Budtov, S. I. Spivak, G. E. Zaikov, Y. B. Monakov, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 358.

- [78] a) C. Shan, Y. Lin, J. Oyang, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 629. b) W. Dong, K. Endo, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 104.
- [79] a) Z. Shen, J. Oyang, F. Wang, Z. Hu, B. Qian, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 3345. b) M. C. Throckmorton, *Kautsch. Gummi Kunst* **1969**, *22*, 293. c) J. Witte, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 119. c) L. Friebe, O. Nuyken, H. Windisch, W. Obrecht, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1055.
- [80] L. Xing-Min, S. Yu-Fang, J. Ying-Tai, *Acta Chim. Sin.* **1986**, *44*, 1163.
- [81] C. Shan, Y. Lin, J. Ouyang, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 629.
- [82] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 49.
- [83] S. Maiwald, H. Weißenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3305.
- [84] R. Taube, H. Windisch, H. Weißenborn, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 229.
- [85] S. Maiwald, H. Weißenborn, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 1.
- [86] S. Maiwald, R. Taube, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 195.
- [87] R. Taube, H. Windisch, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 201.
- [88] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1029.
- [89] S. K. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macrom. Science* **2003**, *C43*, 581.
- [90] M. Dauben, W. Kaminsky, *WO 98/36004* (Bayer AG) **1998**; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 204072.
- [91] R. Engehausen, W. Kaminsky, *DE 19,706,027 A1* (Bayer AG) **1998**; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 204072.
- [92] W. Kaminsky, V. Scholz, *DE 19,835,785 A1* (Bayer AG) **2000**; *Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 153167.

- [93] K. Soga, M. Asai, Y. Suzuki *WO 99/29,747* (Japan Chemical Innovation Institute) **1999**; *Chem. Abstr.* **1999**, 131, 19441.
- [94] K. Soga, M. Asai, Y. Suzuki *WO 99/40,131* (Japan Chemical Innovation Institute) **1999**; *Chem. Abstr.* **1999**, 131, 131121.
- [95] G. Ricci, C. Bosisio, L. Porri, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 781.
- [96] G. Ricci, L. Porri, A. Giarrusso, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 383.
- [97] P. Longo, A. Oliva, A. Proto, A. Zambelli, *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, 126, 377.
- [98] K. Thiele, J. F. Brune, *DD 92,315 (WP 08f/154982)*(VEB Chemische Werke Buna) **1972**.
- [99] K. Thiele, T. Schöneburg, F. Brune, *J. prakt. Chem.* **1975**, 317, 143.
- [100] K. Thiele, *Pardubice: ČSSR* **1976**, 35, 29.
- [101] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 967.
- [102] A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, 15, 909.
- [103] R. E. Campbell, *Eur. Patent 421,659 B1* (Dow Chemical Company) **1996**; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 72440.
- [104] C. Pellechia, P. Longo, A. Proto, A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, 13, 265.
- [105] C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, 12, 4473.
- [106] C. Pellecchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, 13, 3773.
- [107] C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Zambelli, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, C9.
- [108] ] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 337.
- [109] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51.
- [110] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6471.
- [111] B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1566.
- [112] W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9406.

- [113] B. J. Burger, W. D. Cotter, E. B. Coughlin, S. T. Chacon, S. Hajela, T. A. Herzog, R. Köhn, J. Mitchell, W. E. Piers, P. J. Shapiro, J. E. Bercaw, In *Ziegler Catalysts*; Eds.: G. Fink, R. Mühlhaupt, H.-H. Brintzinger; Springer-Verlag: Berlin, **1995**; S. 317 – 331.
- [114] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [115] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [116] C. P. Casey, S. L. Hallenbeck, J. M. Wright, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9680.
- [117] M. B. Abrams, J. C. Yoder, C. Loeber, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, *18*, 1389.
- [118] M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwender, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021.
- [119] H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908.
- [120] H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, N. Kibino, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115.
- [121] H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134.
- [122] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953.
- [123] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509.
- [124] S. Tian, V. M. Arrendo, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 2568.
- [125] S. Arndt, A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, M. Kitamura, T. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 158.
- [126] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 73.
- [127] J. Guan, S. Jin, Y. Lin, Q. Shen, *Organometallics* **1992**, *11*, 2483.
- [128] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1989**, *8*, 2637.
- [129] P. W. Roesky, *Organometallics* **2002**, *21*, 4756.
- [130] T. M. Cameron, J. C. Gordon, B. L. Scott, *Organometallics* **2004**, *23*, 2995.
- [131] M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4903.

- [132] H. van der Heijden, P. Pasman, E. J. M. de Boer, C. J. Schaverien, *Organometallics* **1989**, *8*, 1459.
- [133] H. van der Heijden, C. J. Schaverien, *Organometallics* **1989**, *8*, 255.
- [134] a) I. Tritto, S. X. Li, M. C. Sacchi, G. Zannoni, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7111. b) I. Tritto, S. X. Li, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5358. c) I. Tritto, M. C. Sacchi, P. Locatelli, S. X. Li, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 289. d) I. Tritto, M. C. Sacchi, P. Locatelli, S. X. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1537. e) I. Tritto, R. Donetti, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1248.
- [135] W. T. Klooster, L. Brammer, C. J. Schaverien, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381.
- [136] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2003**, *22*, 775.
- [137] O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10525.
- [138] P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Comm.* **2005**, *26*, 3313.
- [139] K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 227.
- [140] O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2003**, *22*, 1173.
- [141] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, *13*, 69.
- [142] D. J. Beetstra, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2003**, *22*, 4372.
- [143] M. Booij, N. H. Klers, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1989**, *8*, 2454.
- [144] A. Mandell, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1913.
- [145] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, *Organometallics* **2003**, *22*, 1349.
- [146] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867.
- [147] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.

- [148] H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, C5.
- [149] I. Albrecht, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C29.
- [150] Z. Hou, Y. Zhang, O. Tardif, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9216.
- [151] C. M. Fendrick, L. D. Schertz, E. A. Mintz, T. J. Marks, T. E. Bitterwolf, P. A. Horine, T. L. Hubler, J. A. Sheldon, D. D. Belin, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 193.
- [152] O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2003**, 22, 1171.
- [153] D. Cui, O. Tardif, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1312.
- [154] O. Tardif, D. Hashizume, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8080.
- [155] K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1272.
- [156] K. C. Hultsch, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1998**.
- [157] G. K. Barker, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 76, C45.
- [158] J. L. Atwood, M. F. Lappert, R. G. Smith, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1308.
- [159] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 369.
- [160] S. Anfang, T. Grob, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1853.
- [161] C. J. Schaverien, J. B. van Mechelen, *Organometallics* **1991**, 10, 1104.
- [162] J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 140.
- [163] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 263.
- [164] K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228.
- [165] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 91, 269.



- [166] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 837.
- [167] A. G. Avent, C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Li, X. Wei, *Dalton Trans.* **2004**, 1567.
- [168] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7711.
- [169] M. Niemeyer, *Acta Cryst., Sect. E* **2002**, E628, 2422.
- [170] H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2422.
- [171] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987.
- [172] S. Arndt, P. M. Zeimet, T. P. Spaniol, J. Okuda, M. Honda, K. Tatsumi, *Dalton Trans.* **2003**, 3622.
- [173] D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, 21, 4226.
- [174] A. C. Wayda, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1984**, 3, 939.
- [175] M. A. Putzer, G. P. Bartholomew, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1777.
- [176] L. N. Bochkarev, T. A. Zheleznova, A. V. Safronova, M. S. Drozdov, S. F. Zhil'tsov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, S. Ya. Khorshev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1998**, 163.
- [177] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 120.
- [178] M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Yu. F. Rad'kov, L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 27, 429.
- [179] L. N. Bochkarev, T. A. Stepantseva, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, *Organometallics* **1995**, 14, 2127.
- [180] S. Bamber, M. W. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9183.
- [181] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 126.
- [182] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 828; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 789.
- [183] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart **2003**

- [184] R. H. Crabtree, *The Organic Chemistry of the Transition Metals*, 4<sup>th</sup> Edition, Wiley Publication, Hoboken, **2005**.
- [185] A. J. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 872.
- [186] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1488.
- [187] A. L. Galyer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2235.
- [188] R. R. Schrock, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5288.
- [189] C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1534; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1464.
- [190] V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, 271, 626.
- [191] S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1687.
- [192] B. Roessler, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1326; *Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1259.
- [193] B. Roessler, S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Comm.* **2000**, 1039.
- [194] K. Clauss, C. Beermann, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 627.
- [195] H. J. Berthold, G. Groh, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1963**, 319, 230.
- [196] H. J. Berthold, G. Groh, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 498; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 516.
- [197] K. Thiele, H. Windisch, H. Schumann, G. Kociok-Kohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 523.
- [198] X. Li, J. Baldamus, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 984; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 962.
- [199] S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3573.
- [200] G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2789.
- [201] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 45.
- [202] S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 373.
- [203] R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 33.
- [204] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6491.
- [205] P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 279.

- [206] M. E. O'Neill, K. Wade, *Aluminum in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York **1982**, 593.
- [207] W. E. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 263.
- [208] W. E. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1987**, *6*, 2279.
- [209] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 31.
- [210] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.
- [211] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6423.
- [212] Q. Shen, Y. Cheng, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 293.
- [213] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 175.
- [214] J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander, *Organometallics* **1993**, *12*, 3645.
- [215] C. P. Schaller, C. C. Cummins, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 591.
- [216] M. D. Fryzuk, G. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, *15*, 3329.
- [217] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **1985**, *4*, 205.
- [218] H. Schumann, F. Erbstein, R. Weimann, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 541.
- [219] A. Z. Voskoboynikov, I. N. Parshina, A. K. Shestakova, K. P. Butin, I. P. Beletskaya, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, *Organometallics* **1997**, *16*, 4041.
- [220] S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45.
- [221] H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **1998**, *17*, 5324.

- [222] H. Schumann, F. Erbstein, K. Herrmann, J. Demtschuk, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 255.
- [223] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, S. Mühle, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 181.
- [224] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 70.
- [225] P. G. Hayes, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2132.
- [226] P. G. Hayes, W. E. Piers, L. W. M. Lee, L. K. Knight, M. Parvez, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Organometallics* **2001**, 20, 2533.
- [227] H. Schumann, M. R. Keitsch, S. H. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1311.
- [228] P. G. Hayes, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5622.
- [229] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5075.
- [230] L. K. Knight, W. E. Piers, P. Fleurat-Lessard, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2004**, 23, 2087.
- [231] P. G. Hayes, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2005**, 24, 1173.
- [232] L. D. Henderson, G. D. MacInnis, W. E. Piers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 162.
- [233] M. Tsutsui, N. M. Ely, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1280.
- [234] N. M. Ely, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2680.
- [235] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3894.
- [236] C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4968.
- [237] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3723.
- [238] H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, *Organometallics* **1984**, 3, 69.
- [239] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, 29.

- [240] H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 120.
- [241] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474.
- [242] R. E. Marsh, *Acta Cryst., Sect. B* **2004**, *B60*, 252.
- [243] K. Ziegler, E. Holzkamp, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *605*, 93.
- [244] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 53.
- [245] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2538.
- [246] I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1962**, *32*, 689.
- [247] K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 410.
- [248] R. Wolfrum, G. Sauermann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 27.
- [249] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929.
- [250] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [251] G. R. Scollary, *Aus. J. Chem.* **1978**, *31*, 411.
- [252] D. G. H. Ballard, A. Courtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, *22*, 994.
- [253] J. Holton, M. F. Lappert, G. R. Scollary, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, *12*, 425.
- [254] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6424.
- [255] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7209.
- [256] M. Glanz, S. Deckert, H. Schumann, D. Wolff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2467.
- [257] W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 570.
- [258] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *Chem. Lett.* **1988**, *12*, 1963.
- [259] W. J. Evans, R. Anwender, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5927.
- [260] W. J. Evans, R. Anwender, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.

- [261] W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1268.
- [262] M. G. Klimpel, *Dissertation*, Technische Universität München, **2001**.
- [263] I. Nagl, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Microporous Mesoporous Mat.* **2001**, *44*, 311.
- [264] J. J. Byers, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrncir, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2205.
- [265] H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *377*, 1.
- [266] G. M. McLaughlin, G.A. Sim, D. J. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2197.
- [267] S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7844.
- [268] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5084.
- [269] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 141.
- [270] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, R. Millini, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, C16.
- [271] A. Fischbach, *Dissertation*, Technische Universität München, **2003**.
- [272] A. Fischbach, E. Herdtweck, R. Anwander, G. Eickerling, W. Scherer, *Organometallics* **2003**, *22*, 499.
- [273] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1641.
- [274] W. J. Evans, K. J. Forrestal, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2180.
- [275] J. C. Gordon, G. R. Giesbrecht, J. T. Brady, D. L. Clark, D. W. Keogh, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Organometallics* **2002**, *21*, 127.
- [276] D. J. Berg, R. A. Andersen, *Organometallics* **2003**, *22*, 627.
- [277] H. Nakamura, Y. Nakayama, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **2000**, *19*, 5392.
- [278] S. Arndt, P. M. Zeimetz, T. P. Spaniol, J. Okuda, M. Honda, K. Tatsumi, *Dalton Trans.* **2003**, 3622.

- [279] W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5435.
- [280] J. Eppinger, *Dissertation*, Technische Universität München, **1999**.
- [281] M. E. O'Neill, K. Wade, *Aluminium in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York **1982**, 593.
- [282] M. A. Busch, R. Harlow, P. Watson, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *140*, 15.
- [283] W. J. Evans, J. T. Lehmann, R. D. Clark, J. W. Ziller, *Main Group Met. Chem.* **2000**, *23*, 163.
- [284] A. Fischbach, F. Perdih, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4569.
- [285] M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983.
- [286] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3271.
- [287] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4657.
- [288] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* **1987**, *6*, 1275.
- [289] B. Fan, Q. Shen, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 61.
- [290] B. Fan, Q. Shen, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 51.
- [291] H. Liang, Q. Shen, J. Guan, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 113.
- [292] Q. Liu, Y. Lin, Q. Shen, *Acta Cryst. Sect. C* **1997**, *C53*, 1579.
- [293] P. Biagini, G. Lugli, C. Abis, R. Millini, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 713.
- [294] F. Baochen, S. Qi, L. Yonghua, *Wuji Huaxue Xuebo* **1991**, *143*, 7.
- [295] L. Qiancai, S. Qi, L. Yonghua, Z. Yue, *Wuji Huaxue Xuebo* **1998**, *14*, 194.
- [296] H. Liang, J. Guan, Y. Lin, Q. Shen, *Youji Huaxue* **1994**, *14*, 380.
- [297] F. Bao-Chen, S. Qi, L. Yong-Hua, *Youji Huaxue* **1989**, *9*, 414.
- [298] Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, Q. Liu, Q. Meng, Y. Lin, *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*, 588.
- [299] S. I. Troyanov, *Koord. Khim.* **1998**, *24*, 373.
- [300] S. I. Troyanov, *Koord. Khim.* **1998**, *24*, 632.
- [301] S. I. Troyanov, *Koord. Khim.* **1998**, *24*, 381.
- [302] H. Liang, Q. Shen, S. Jin, Y. Lin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 480.

- [303] G. B. Deacon, B. Gortler, P. C. Junk, E. Lork, R. Mews, J. Petersen, B. Zemva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3887.
- [304] D. A. Atwood, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1987**, 17, 93.
- [305] R. Millini, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, 124, 217.
- [306] G. R. Patzke, R. Wartchow, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 789.
- [307] L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7870.
- [308] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.
- [309] P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organometal. Chem.* **1970**, 24, 713.
- [310] F. N. Tebbe, L. J. Guggenberger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 227.
- [311] P. Corradini, A. Sirigu, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 601.
- [312] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5074.
- [313] K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, 3, 223.
- [314] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5399.
- [315] M. M. Franci, W. J. Hehre, *Organometallics* **1983**, 2, 457.
- [316] J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, 8, 583.
- [317] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6878.
- [318] K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, 3, 223.
- [319] P. B. Mackenzie, R. J. Coots, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, 8, 8.
- [320] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2386.
- [321] E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4880.
- [322] J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7358.
- [323] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1319.
- [324] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2316.
- [325] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1982**, 1, 1658.

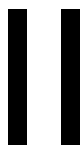


- [326] K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5922.
- [327] F. M. Hartner Jr., S. M. Clift, J. Schwartz, *Organometallics* **1987**, *6*, 1346.
- [328] F. W. Hartner Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640.
- [329] F. W. Hartner Jr., J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4979.
- [330] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392.
- [331] S. H. Pine, R. J. Pettit, G. D. Geib, S. G. Cruz, C. H. Gallego, T. Tijerina, R. D. Pine, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1212.
- [332] T. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 195.
- [333] R. E. Ireland, R. B. Wardle, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1780.
- [334] J. D. Winkler, C. L. Muller, R. D. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4831.
- [335] M. Hogenbirk, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, J. Schottek, M. Albrecht, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, H. Kooijman, A. L. Spek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1175.
- [336] M. Hogenbirk, G. Schat, F. J. J. de Kanter, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2045.
- [337] L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubb, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 4978.
- [338] D. J. Crowther, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1455.
- [339] O. Eisenstein, R. Hoffmann, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5582.
- [340] B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *108*, C25.
- [341] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733.
- [342] C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2214.
- [343] J. W. Bruno, M. R. Duttera, C. M. Fendrick, G. M. Smith, T. J. Marks, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 271.
- [344] J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 40.

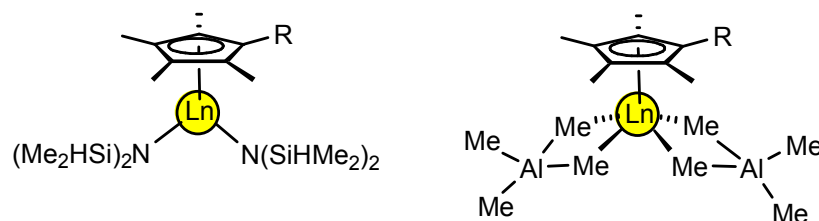
- [345] J. W. Bruno, L. R. Morss, D. C. Sonnenberger, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7275.
- [346] C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 425.
- [347] W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 131.
- [348] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4115.
- [349] M. F. Lappert, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Eds.: E. W. Abel, G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon: New York, **1995**; Vol. 4.
- [350] M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1.
- [351] K. H. Den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 2053.
- [352] W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803.
- [353] I. Castillo, T. D. Tilley, *Organometallics* **2001**, *20*, 5598.
- [354] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
- [355] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726.
- [356] M. Booij, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 3246.
- [357] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [358] T. J. Barton, S. K. Hoekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1584.
- [359] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 134.
- [360] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314.
- [361] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6745.
- [362] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119.
- [363] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273.
- [364] T. Ziegler, E. Folga, A. J. Berces, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636.

- [365] S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Acta Cryst., Sect. C* **1992**, C48, 1771.
- [366] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1035; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 967.
- [367] P. Yu, H. W. Roesky, A. Demsar, T. Albers, H. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1997**, 16, 109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1766.
- [368] J. E. Kickham, F. Guérin, J. C. Stewart, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3263.
- [369] N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 4424.
- [370] J. E. Kickham, F. Guérin, J. C. Stewart, E. Urbanska, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 1175.
- [371] J. E. Kickham, F. Guérin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11486.
- [372] P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, 22, 1992.
- [373] F. Guérin, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3698.
- [374] M. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. McGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5336.
- [375] D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 2046.





**High Tetraalkylaluminate  
Fluxionality in Half-Sandwich  
Complexes of the Trivalent  
Rare-Earth Metals**

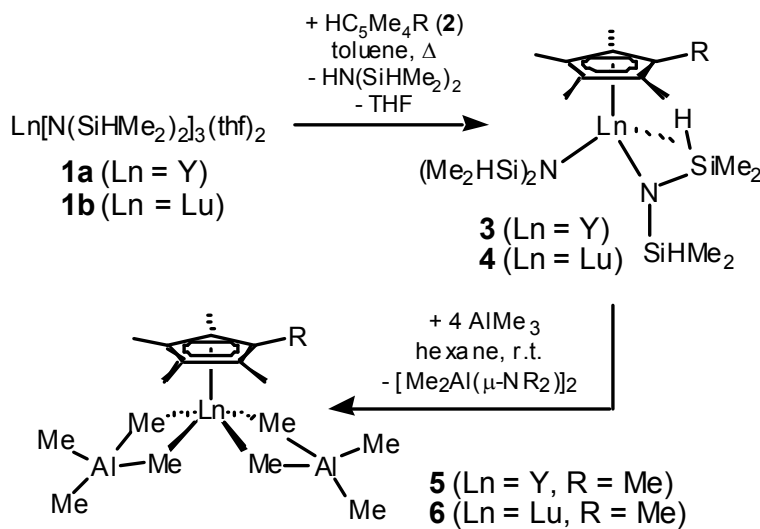
**Abstract**

Amine and amide elimination reactions via successive addition of cyclopentadiene and trimethylaluminum to  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  afford mono(cyclopentadienyl) bis(aluminate) complexes of the smaller rare earth metal centers in high yield, featuring an all-carbon metal coordination.

## High Tetraalkylaluminate Fluxionality in Half-Sandwich Complexes of the Trivalent Rare-Earth Metals

### Introduction

Steric factors govern the formation of half-sandwich complexes  $(C_5Me_4R)Ln[N(SiHMe_2)_2]_2$  according to acid-base reactions utilising  $Ln[N(SiHMe_2)_2]_3(thf)_2$  and substituted cyclopentadienes. Subsequent trimethylaluminium-promoted silylamide elimination produces the first half-sandwich bis(tetramethylaluminate) complexes  $(C_5Me_4R)Ln(AlMe_4)_2$ .



**Scheme I** Synthesis of half-sandwich rare earth metal amide and tetra-alkylaluminate complexes according to the extended silylamide route (**3**:  $R = Me$  (**a**),  $SiHMe_2$  (**b**),  $SiMe_3$  (**c**),  $SiHPh_2$ , (**d**); **4**:  $R = Me$  (**a**),  $SiHMe_2$  (**b**),  $SiMe_3$  (**c**)).

New synthetic pathways toward bis(amido) and bis(hydrocarbyl) half-sandwich complexes are a prominent target in organolanthanide(III) chemistry [1]. Such mono(cyclopentadienyl) derivatives is ascribed a high potential in homogeneously catalyzed reactions, e.g. in the polymerization of styrene or acrylonitrile [2]. This potential applicability was probably rationalised on the basis

of the superb performance of structurally related CpTiX<sub>3</sub>-type compounds in syndiotactic styrene polymerization when combined with MAO [3-5]. However, compared to the ubiquitous “Cp<sub>2</sub>Ln(III)X” lanthanidocene complexes, derivatives CpLn(III)X<sub>2</sub> display enhanced electronic and steric unsaturation, and hence, are more difficult to handle [6-9]. As a consequence, extensive Lewis base complexation and ligand redistribution reactions due to high Cp and X ligand mobility are commonly observed. Noteworthy, Cp\*LnR<sub>2</sub> (Ln = La, Ce, R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Ln = Ce, R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [6] and Cp\*Gd(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(thf) [7] and ate complexes [Li(thf)<sub>4</sub>]-[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu)Yb(NPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] and [Li(dme)<sub>3</sub>][[(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)La(NPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] [9] represent the only structurally characterized mononuclear mono(cyclopentadienyl) complexes featuring one type of additional hydrocarbonyl and amide ligand, respectively.

## Results and Discussion

Depending on the size of the metal centre and the steric bulk of the cyclopentadienyl ligand, complexes (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>R)Ln-[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**: Ln = Y, **4**: Ln = Lu; R = H, Me, SiHMe<sub>2</sub>, SiMe<sub>3</sub>, SiHPh<sub>2</sub>) can be selectively obtained by the extended silylamide route (Scheme 1) [10]. The silyl-substituted tetramethylcyclopentadienes were synthesized by standard methods [11].

For example, the combination of small rare earth metal centers and Cp\* (R = Me) affords such half-sandwich complexes in moderate crystallised yields (**3a**: Y/Cp\*, 73% [12]; **4a**: Lu/Cp\*, 62%). Interestingly, the THF donor molecules are completely displaced during the acid-base ligand exchange. The corresponding La/Cp\*-reaction gave a mixture of complexes Cp\*La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and Cp\*<sub>2</sub>La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [13,20]. The IR spectra (Nujol mull) of complexes Cp\*Ln[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3a**, Ln = Y; **4a**, Ln = Lu) reveal the presence of asymmetrically coordinated silylamide ligands as evidenced by two strong, well-resolved ν(SiH) bands at 2066 (2069) and 1833 (1820) cm<sup>-1</sup>, respectively. The lower-energy frequencies indicate strong Ln---H-Si β-agostic interactions in the solid state. A variable temperature NMR study in the range of 25 to -90 °C

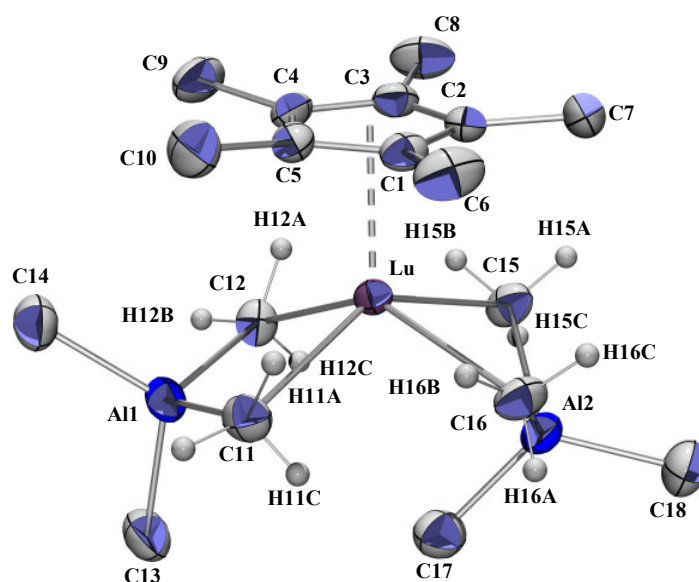


showed only a single SiH signal at 4.49 (**3a**) and 4.59 (**4a**) ppm, which is in agreement with highly fluxional silyl groups in solution. The use of silyl-substituted tetramethylcyclopentadienes  $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{SiR}_3)$  gave the half-sandwich complexes in excellent yields which can be attributed to the lower  $\text{p}K_a$  values of the ligand precursor (**3b**: Y/SiHMe<sub>2</sub>, 93%; **3c**: Y/SiMe<sub>3</sub>, 93%; **3d**: SiHPh<sub>2</sub>, 83%; **4b**: Lu/SiHMe<sub>2</sub>, 90%; **4c**: Lu/SiMe<sub>3</sub>, 87%; yields determined by NMR only).

We found that a trimethylaluminum-promoted alkylation of complexes **3a** and **4a** is a viable route for the synthesis of mono-Cp Ln(III) hydrocarbyl complexes (Scheme I). Remarkably, complete silylamide elimination occurred without ligand redistribution (disproportionation) as evidenced by spectroscopic and microanalytical data. The bis(aluminate) complexes  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  (**5a**, Ln = Y; **6a**, Ln = Lu) could be efficiently separated from the co-product  $\{\text{Me}_2\text{Al}[\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2]\}_2$  by fractional crystallization from hexane solution. Enhanced steric unsaturation in these half-sandwich complexes was clearly revealed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Even at -90 °C only a single proton resonance appeared for the tetramethylaluminate ligands which is consistent with rapid exchange of the bridging and terminal methyl groups.

Complex **6a** was also characterized by an X-ray structure analysis (Fig. 1). The most striking feature of the solid state structure are differently bonded tetramethylaluminate moieties. One  $\text{AlMe}_4^-$  ligand coordinates in the routinely observed  $\eta^2$ -fashion forming an almost planar heterobimetallic  $\text{Lu}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  moiety with a torsion angle  $\angle\text{C-Lu-C-Al1}$  of 6° [14]. However, the second  $\text{AlMe}_4^-$  ligand features an unusual  $\eta^2$ -coordination, which is seen by (i) an atypically bent heterobimetallic  $\text{Lu}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  moiety ( $\angle\text{C-Lu-C-Al2}$  25°), (ii) elongated Lu-( $\mu\text{-CH}_3$ ) bond lengths ( $\Delta_{\text{Lu-C}} = \text{ca. } 0.08 \text{ \AA}$ ), (iii) an elongated Lu--Al distance ( $\Delta_{\text{Lu-Al}} = \text{ca. } 0.15 \text{ \AA}$ ), and (iv) an additional Lu---( $\mu\text{-CH}_3$ ) contact of 3.447 Å. For comparison, the Lu-C( $\mu$ ) bond lengths in homometallic asymmetrically bridged  $\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\mu\text{-Me})\text{LuCp}^*_2\text{Me}$  with 7- or 8-coordinate lutetium centres are 2.440(9) and 2.756(9) Å, respectively [15]. A considerably smaller deviation of the four-membered metallacycle from planarity was also reported for complex  $\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  ( $\angle\text{C-Y-C-Al1}$  10-13°) [16]. In complex **6a**, the

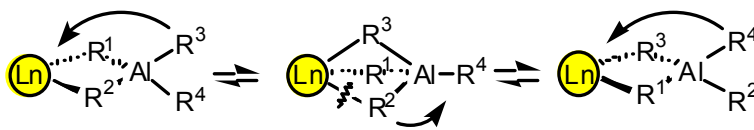
hydrogen atoms of the bridging methyl groups were located and refined. The bridging 5-coordinate carbon atoms display severely distorted trigonal bipyramidal geometries with one hydrogen atom and the lutetium metal in the apical positions ( $\angle \text{Lu-C11-H11B } 162(2)^\circ$ ). Moreover, one of the equatorial hydrogen atoms forms each a close contact to the lutetium centre (2.41(3)-2.46(4) Å) involving angles  $\angle \text{Lu-C-H}$  as acute as  $69(2)^\circ$ . These solid-state structural features can be interpreted in terms of Lu---H-C interactions, which, however, cannot be observed by any spectroscopic method.



**Fig. 1** Molecular structure of **6a**. Selected bond lengths (Å) and angles ( $^\circ$ ): Lu-C(Cp\*) 2.566(3)-2.603(3), Lu-C11 2.501(3), Lu-C12 2.509(3), Lu-C15 2.597(3), Lu-C16 2.572(3), Lu-H11A 2.41(3), Lu-H12A 2.44(3), Lu-H15B 2.46(4), Lu-H16B 2.41(3), Al1-C11 2.082(3), Al1-C12 2.072(3), Al1-C13 1.962(3), Al1-C14 1.972(3), Al2-C15 2.065(3), Al2-C16 2.067(4), Al2-C17 1.959(3), Al2-C18 1.963(3); Al1-Lu-Al2 112.01(2), C11-Lu-C12 84.4(1), C15-Lu-C16 80.0(1), C11-Lu-C16 84.5(1), C12-Lu-C15 85.0(1), Lu-C11-Al1 83.3(1), Lu-C12-Al1 83.3(1), Lu-C15-Al2 76.4(1), Lu-C16-Al2 77.0(1), Lu-C11-H11A 73(2), Lu-C11-H11B 162(2), Lu-C11-H11C 90(2), Lu-C12-H12A 74(2), Lu-C12-H12B 161(2), Lu-C12-H12C 93(2), Lu-C15-H15A 118(2), Lu-C15-H15B 71(2), Lu-C15-H15C 139(3), Lu-C16-H16A 137(2), Lu-C16-H16B 69(2), Lu-C16-H16C 116(2).

## Conclusion

We have recently detected truly  $\eta^3$ -coordinating  $\text{AlEt}_4^-$  ligands in the solid state structure of homoleptic  $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_2]_n$  involving the *large* Yb(II) centre [17]. This previous structural evidence combined with the highly fluxional behaviour of **6a** in solution, implicating transient  $\eta^2/\eta^3$ -coordinating  $\text{AlMe}_4^-$  moieties, give striking evidence for an associative methyl group exchange at sterically unsaturated rare earth metal centers (Scheme II) [18,21]. Note that intramolecular methyl group exchange in trimethylaluminum,  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ , occurs via a dissociative mechanism [19].



**Scheme II** Proposed associative methyl group exchange in rare earth tetraalkylaluminate complexes.

## Experimental Data

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glovebox techniques (MB Braun MB150B-G-II;  $<1$  ppm  $\text{O}_2$ ,  $<1$  ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ). Hexane was purified by using Grubbs columns. Toluene and THF were predried and distilled from Na/K alloy (benzophenone ketyl) under argon.  $\text{C}_6\text{D}_6$  was obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na/K alloy for 24 h, and filtered.  $\text{HCp}^*$  and tetramethylcyclopentadiene were purchased from Aldrich and used as received. The chlorosilanes were distilled before usage.  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  (**1**) were prepared according to published literature procedures by stirring the activated chlorides  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$  with 2.9 eq.  $\text{LiN}(\text{SiHMe}_2)_2$  in THF. The products were purified by crystallisation from hexane. The silylated tetramethylcyclopentadienes

(2) were obtained from the reaction of  $\text{LiCpMe}_4$  with 1 eq. of the chlorosilane in hexane (12 h). The synthesis of  $\text{CpMe}_4\text{SiPh}_2\text{H}$  required 1 h reflux afterwards. The products were separated by filtration in hexane and obtained as yellow oils.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data were obtained in  $\text{C}_6\text{D}_6$  solution at 25 °C from a *FT-JEOL-JNM-GX-400* ( $^1\text{H}$ : 399.80 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100.51 MHz) and a *FT-JEOL-JNM-GX-270* ( $^1\text{H}$ : 270 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 67.5 MHz).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  shifts are referenced to internal solvent resonances and reported relative to TMS. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1650-FTIR spectrometer as Nujol mulls. Elemental analyses were performed in the microanalytical laboratory of the institute.

**General procedure for synthesizing half-sandwich complexes  $(\text{CpMe}_4\text{R})\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$  (3).** 1 mmol of  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  was dissolved in 5 ml of toluene and heated in a pressure tube with 1.1 mmol of the Cp derivative for 48 h. The solvent was removed in *vacuo* and the product complex crystallised from hexane at -35 °C. The silylated samples were not isolated and were characterized by NMR only.

**$\text{Cp}^*\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$  (3a).**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\sigma$  4.49 (dsp, 4H, SiH), 2.13 (s, 15H, Cp-Me), 0.25 (d, 24H, NSiMe).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\sigma$  119.9 (Cp-C), 11.4 (Cp-Me), 3.1 (NSiMe). IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2066 s (SiH), 1833 m ( $\text{SiH}_{\text{agostic}}$ ), 1737 w, 1247 vs, 1035 s, 900 vs, 840 s, 788 m, 765 m, 646 w, 623 w, 602 w, 410 w. Elemental analysis: calculated C (44.23), H (8.87), N (5.73); found C (46.50), H (8.97), N (4.71).

**$(\text{Cp}^*)\text{Lu}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$  (4a).**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\sigma$  4.59 (sp, 4H, SiH), 2.15 (s, 15H, Cp-Me), 0.26 (d, 24H, NSiMe).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\sigma$  119.3 (Cp-C), 11.4 (Cp-Me), 3.0 (NSiMe). IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2069 s (SiH), 1820 m ( $\text{SiH}_{\text{agostic}}$ ), 1732 w, 1460 vs, 1377 s, 1246 vs, 1044 vs, 900 vs, 841 s, 790 m, 765 m, 721 m, 646 w, 623 w, 603 w, 409 w. Elemental analysis: calculated C (37.61), H (7.54), N (4.87); found C (39.48), H (7.70), N (4.08).

**(CpMe<sub>4</sub>SiHMe<sub>2</sub>)Y[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3b).** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 4.83 (m, 1H, Cp-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.50 (m, 4H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.29 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2.02 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 0.35 (d, 6H, Cp-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.25 (d, 24H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 129.6 (Cp-C), 125.0 (Cp-C), 113.8 (Cp-C), 14.1 (Cp-Me), 11.7 (Cp-Me), 3.3 (N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.2 (Cp-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**(CpMe<sub>4</sub>SiHMe<sub>2</sub>)Lu[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4b).** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 4.91 (m, 1H, Cp-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.59 (m, 4H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.37 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2.09 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 0.40 (d, 6H, Cp-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.29 (d, 24H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**(CpMe<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Y[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3c).** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 4.51 (m, 4H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.34 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2.08 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 0.44 (s, 6H, Cp-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.26 (d, 24H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 130.2 (Cp-C), 125.6 (Cp-C), 117.2 (Cp-C), 15.4 (Cp-Me), 12.0 (Cp-Me), 2.8 (N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.7 (Cp-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**(CpMe<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Lu[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4c).** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 4.59 (m, 4H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.40 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2.12 (s, 6H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 0.42 (s, 6H, Cp-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.30 (d, 24H, N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**(CpMe<sub>4</sub>SiPh<sub>2</sub>H)Y[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3d).** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 7.66 (m, 4H, SiH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 7.14 (m, 6H, SiH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 5.98 (s, 1H, SiH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 4.50 (m, 4H, SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.23 (s, 6H, CpH(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2.10 (s, 6H, CpH(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 0.22 (d, 24H, SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### General procedure for synthesizing half-sandwich bisaluminate complexes

**Cp\*Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5, 6).** 1 mmol of complex Cp\*Ln[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> was stirred with 6 eq. of AlMe<sub>3</sub> in 10 mL of hexane at -35 °C for 10 min giving a mixture of product Cp\*Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and by-product [Me<sub>2</sub>Al(μ-N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. The solvent was removed *in vacuo*. The product was isolated by crystallisation from hexane at -35 °C.

**Cp\*Y(AIME<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5).** Colorless crystals, yield 78%. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 1.72 (s, 15H, Cp-Me), -0.33 (s, 24H, AIME). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 122.3 (Cp-C), 11.8 (Cp-Me), 0.13 (AIME). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1462 vs, 1377 vs, 1258 w, 1233 w, 1193 m, 1022 w, 916 m, 857 m, 720 s, 580 m, 506 m, 469 w. Elemental analysis: calculated C (54.27), H (9.87); found C (52.76), H (10.35).

**Cp\*Lu(AIME<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6).** Colorless crystals, yield 71%. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 1.75 (s, 15H, Cp-Me), -0.18 (s, 24H, AIME). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): σ 120.9 (Cp-C), 11.8 (Cp-Me), 1.49 (AIME). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1462 vs, 1377 vs, 1258 w, 1237 m, 1213 m, 1193 m, 1023 w, 913 w, 855 m, 721 s, 579 m, 499 w, 458 w. Elemental analysis: calculated C (42.36), H (6.22); found C (41.29), H (6.12).

## References

- [1] S. Arndt and J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953.
- [2] (a) H. Yasuda and E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745. (b) H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1955.
- [3] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [4] (a) T. Ishihara, T. Seimiga, M. Kuramoto and M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464; (b) T. Ishihara, M. Kuramoto and M. Uoi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3256.
- [5] For a further example, see: P. Foster, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1996**, *15*, 2404 and references therein.
- [6] (a) H. van der Heijden, C. J. Schaverien and A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 255; (b) H. van der Heijden, P. Pasman, E. J. M. de Boer, C. J. Schaverien and A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 1459; (c) H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, *8*, 2637; (d) W. T. Klooster, L. Brammer, C. J. Schaverien and P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381.
- [7] A. Mandel and J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1913.

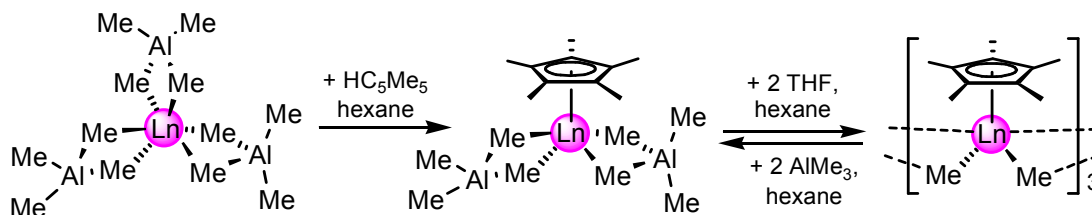
- [8] W. J. Evans, J. C. Brady and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7711.
- [9] (a) J. Guan, S. Jin, Y. Lin and Q. Shen, *Organometallics* **1992**, *11*, 2483.  
(b) L. Mao, Q. Sheng and S. Jin, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1023.
- [10] R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 1.
- [11] J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann and R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080. (b) M. G. Klimpel, W. A. Herrmann and R. Anwander, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4666.
- [12] M. G. Klimpel, H. W. Görlitzer, M. Tafipolsky, M. Spiegler, W. Scherer and R. Anwander, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 236.
- [13] M. Booiij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79.
- [14] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood and W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 45.
- [15] P. L. Watson, and G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- [16] G. R. Scollary, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 411.
- [17] M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky and W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983.
- [18] Jörg Eppinger, *Ph.D. Thesis*, Technische Universität München, **1999**.
- [19] M. E. O'Neill and K. Wade, *Aluminum in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel), Pergamon Press, New York, **1982**, p 593.
- [20] Similar observations were made by Teuben et al when studying corresponding acid-base reactions of homoleptic complexes  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  and  $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  with  $\text{Cp}^*\text{H}$ . However, due to an increased thermal lability of the hydrocarbyl ligand and a higher kinetic barrier for  $\text{Cp}^*$  introduction [steric bulk:  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2 \approx \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 > \text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ ], well-defined half-sandwich complexes of the smaller rare earth elements could not be obtained [11]. Also for steric reasons, putative  $\text{Cp}^*\text{Lu}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  could not be obtained by a salt metathesis reaction starting from  $\text{Cp}^*\text{Lu}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Cl}_2\text{Li}(\text{thf})_2$  and  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  [6b].

- [21] An associative mechanism is also found by a variable temperature NMR investigation of *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Y(AlMe<sub>4</sub>) in the temperature range of 25 to 100 °C. Line shape treatment led to an entropy barrier  $\Delta S^\ddagger$  of –130(8) JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> which is in agreement with a highly ordered transition state favouring an  $\eta^3$ -bonded tetramethylaluminate moiety (cf.,  $\Delta S^\ddagger$  = +123.1 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> for Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>).





**Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as New Synthetic  
Precursors in  
Organolanthanide Chemistry:  
Efficient Access to  
Half-Sandwich Hydrocarbyl  
Complexes**

**Abstract**

The homoleptic complexes Ln(AIme<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Y, La, Nd, Lu) were reacted with pentamethylcyclopentadiene to yield the corresponding half-sandwich complexes (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ln(AIme<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in high yield and purity. NMR spectroscopic investigations revealed a highly dynamic nature of the bridging and terminal alkyl groups, even at -85 °C. In the solid state, the tetramethylaluminate ligands coordinate differently to the metal center, as shown by an X-ray structure analysis of the lanthanum derivative. Due to the steric unsaturation of the large lanthanum metal center, one of the aluminate ligands adopts an unusual distorted η<sup>3</sup>-Al<sup>3</sup> coordination mode, while the second ligand bonds in a routine η<sup>2</sup>-Al<sup>2</sup> fashion. An alcoholysis reaction of (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Y(AIme<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with HOCHtBu<sub>2</sub> gave the heteroleptic complex (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Y(OCHtBu<sub>2</sub>)(AIme<sub>4</sub>). (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Nd(AIme<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was reacted with dehydrated periodic mesoporous silica MCM-41, affording surface-grafted (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Nd(AIme<sub>4</sub>)<sub>2</sub>@MCM-41. The half-metallocene bis(aluminate) complexes were converted into donor-free [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)LnMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Ln = Y, Lu) via stoichiometric THF-induced cleavage and reversibly regenerated by addition of trimethylaluminum. The organolanthanide complexes were fully characterized by NMR and FTIR spectroscopy and elemental analysis. The organometallic-inorganic hybrid materials were characterized by FTIR spectroscopy, elemental analysis, and nitrogen physisorption.

## Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as New Synthetic Precursors in Organolanthanide Chemistry: Efficient Access to Half-Sandwich Hydrocarbyl Complexes

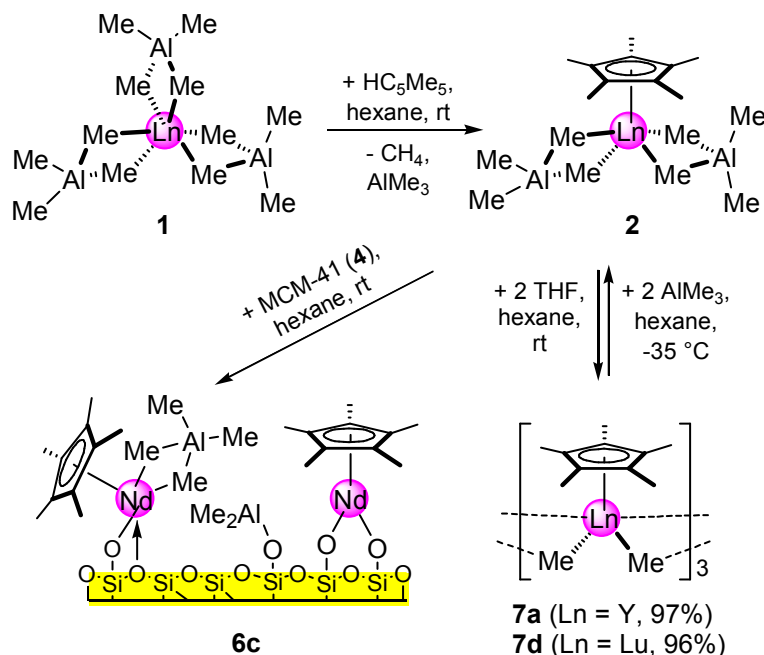
### Introduction

Organolanthanide complexes supported by only one cyclopentadienyl-type ancillary ligand are ascribed a high potential in homogeneously catalyzed reactions such as the polymerization of styrene or acrylonitrile [1,2]. Moreover, an intrinsic stereoelectronic unsaturation is anticipated to impart unprecedented structural chemistry [3,4]. A very limited number of catalytically relevant bis(amido) and bis(hydrocarbyl) half-sandwich complexes has been structurally examined disclosing undesirable features such as (i) Lewis base (solvent) complexation, (ii) *ate* complexation, and (iii) metal-size-dependent ligand redistribution reactions [2,4-10]. Recently, we described the synthesis of mono(tetramethylcyclopentadienyl) bis(silylamide) complexes according to our previously established *extended silylamide route*. A trialkylaluminum mediated silylamide→alkyl transformation afforded unsolvated half-sandwich complexes of type CpLn[(μ-R)<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub>]<sub>2</sub> of the smaller-sized yttrium and lutetium [11]. Herein we describe a highly efficient synthetic route to mono (cyclopentadienyl) complexes of both smaller- and larger-sized lanthanide(III) centers. Note that the synthetic approaches toward half-lanthanidocene bis(hydrocarbyl) complexes reported so far were applicable only for either smaller-sized or larger-sized Ln metal centers using Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub> (x = 2,3) and Ln[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> as synthetic precursors, respectively [2,7,12,13].

### Results and Discussion

**Synthesis and Characterization of Half-Lanthanidocene Bis(tetramethylaluminato) Complexes.** Homoleptic tetramethylaluminates Ln[(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**1**) (Ln = Y(**a**), La (**b**), Nd(**c**), Lu(**d**)) were synthesized according to the literature and are readily available on a 10 g-scale by the

reaction of LnCl<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub> ( $x = 3.5$  (Y), 1.25 (La), 1.75 (Nd), 3 (Lu)) with three equivalents of freshly prepared LiNMe<sub>2</sub> and a subsequent AlMe<sub>3</sub>-mediated [NMe<sub>2</sub>] $\rightarrow$ [AlMe<sub>4</sub>] transformation [14-17]. We found that such peralkylated rare-earth metal complexes **1** are ideal precursors for mono(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-bisalkyl complexes via a protonolysis reaction. Accordingly, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ln[( $\mu$ -Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**) (Ln = Y(**a**), La(**b**), Nd(**c**), Lu(**d**)) were obtained from **1** and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (Scheme 1) [18]. The volatile by-products trimethylaluminum and methane can be easily removed under vacuum to afford the pure compounds in high yield (Y (86%), La (93%), Nd (91%), Lu (91%)). **Caution!** The evaporated hexane fractions containing AlMe<sub>3</sub> react violently when exposed to air; deactivation by addition of anhydrous isopropanol is recommended.



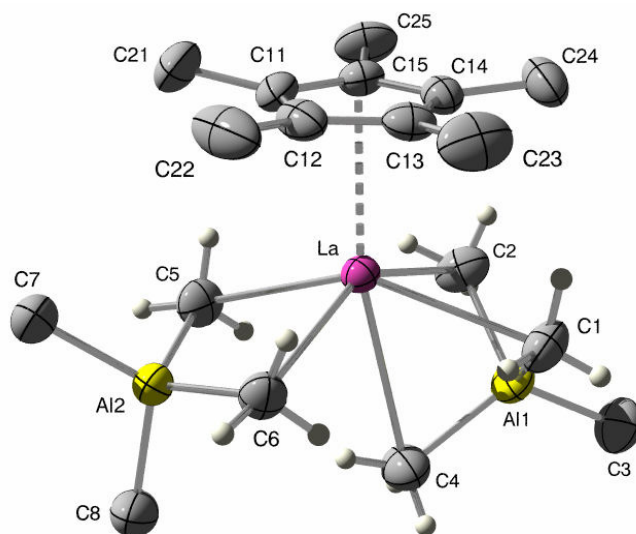
**Scheme 1.** Synthesis of half-sandwich rare-earth metal tetraalkylaluminate complexes **2** (Ln = Y(**a**), La(**b**), Nd(**c**), Lu(**d**)) according to an alkane elimination and secondary tetraalkylaluminate ligand exchange.

<sup>1</sup>H NMR spectroscopic investigations of complexes **2** at 25 °C showed one signal in the metal alkyl region. Compared to the homoleptic precursors **1** the methyl

resonances of the diamagnetic derivatives **2a** (-0.33 vs -0.27), **2b** (-0.29 vs -0.20) and **2d** (-0.18 vs 0.35) are shifted slightly to higher field. The corresponding broad signal of the paramagnetic neodymium complex **2c** appeared at 4.2 ppm compared to the 10.7 ppm in **1c**. As evidenced for the yttrium derivative **2a** by variable temperature NMR spectroscopy, the aluminate moieties are highly fluxional even at -85 °C. This clearly revealed a rapid exchange of bridging and terminal aluminate methyl groups [11]. The spectrum of complex **2a** also showed the characteristic doublet ( $^2J_{Y,H} = 2.0$  Hz) for the AlMe<sub>4</sub><sup>-</sup> ligands [19,20].

Decisively, the formation of lanthanidocene complexes (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln(AlMe<sub>4</sub>) via ligand redistribution was not observed. We have recently reported the solid state structure of lutetium derivative **2d** obtained according to a different synthetic route [11]. The present X-ray structure analysis of lanthanum complex **2b** featuring the largest Ln(III) metal center gives further evidence of differently coordinated tetramethylaluminate ligands (Figure 1) [11]. One AlMe<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand coordinates in an η<sup>2</sup>-fashion with an almost planar heterobimetallic La(μ-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> moiety (torsion angle <C5–La–C6–Al2 = 2.2(1)°). The second AlMe<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand shows similar structural features as previously detected for the lutetium complex **2d** including (i) an atypically bent heterobimetallic La(μ-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> moiety (<C1–La–C2–Al1 = 32.5(1)°, interplanar angle LaC1C2–Al1C1C2 = 118.0(2)°), (ii) elongated La–(μ-CH<sub>3</sub>) bond lengths (Δ<sub>La–C</sub> = ca. 0.10 Å), and (iii) a shortened La---Al distance (Δ<sub>La---Al</sub> = ca. 0.255 Å). However, due to an enhanced steric unsaturation of the larger lanthanum center an even shorter additional La–(□-CH<sub>3</sub>) contact of 3.140(3) Å is observed (cf. **2d**, Lu---(μ-CH<sub>3</sub>) 3.447 Å). This pronounced La---C4 contact is also evidenced by different bond angles <La–Al–C<sub>terminal</sub> of the bent (<La–Al1–C3/4: 168.8(2), 74.6(1)) compared to the η<sup>2</sup>-bonded aluminate ligands (<La–Al2–C7/8: 120.9(1), 122.5(1)°). Hence, the bent AlMe<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand accomplishes a distorted η<sup>3</sup>-coordination mode comparable to that of the [Yb(μ-Et)<sub>3</sub>AlEt]<sup>+</sup> moiety in homoleptic complex [Yb(AlEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> involving the even *larger* Yb(II) center [21]. For comparison, the La–C(μ) bond lengths in 6-coordinate La(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(GaMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(GaMe<sub>4</sub>) and 7-coordinate Ln[OSi(O*t*Bu)<sub>3</sub>](AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(AlMe<sub>3</sub>) are in the range of 2.742(2)–2.992(5) Å and

2.668(5)-2.798(3), respectively [16,22]. The bridging 5-coordinate carbon atoms of the  $\eta^2$ -coordinating AlMe<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand display distorted trigonal bipyramidal geometries with one hydrogen atom and the lanthanum metal in the apical positions ( $\angle$ La–C5–H53,  $\angle$ La–C6–H63, 174(2) $^\circ$ ). Two of the equatorial hydrogen atoms form each a close contact to the lanthanum center (2.60(3)-2.70(3) Å) involving angles  $\angle$ La–C–H as acute as 74(2) $^\circ$ . Noteworthy, the  $\eta^3$ -coordinating AlMe<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand features the shortest La---H contact (2.51(5) Å) and the most acute angles  $\angle$ La–C–H (62(3) $^\circ$ ).



**Figure 1.** Molecular structure of **2b** (ORTEP drawing) [35]. Atoms are represented by atomic displacement ellipsoids at the 50% level. Selected bond lengths (Å) and angles ( $^\circ$ ): La–Al1 3.0141(9), La–Al2 3.2687(9), La–C(Cp\*) 2.753(2)-2.801(3), La–C1 2.794(3), La–C2 2.802(4), La–C5 2.694(3), La–C6 2.707(3), La–H12 2.88(4), La–H13 2.75(4), La–H21 2.51(5), La–H22 3.06(5), La–H41 2.83(4), La–H51 2.60(3), La–H52 2.68(3), La–H61 2.70(3), La–H62 2.62(3), Al1–C1 2.058(3), Al1–C2 2.058(3), Al1–C3 1.960(4), Al1–C4 1.994(3), Al2–C5 2.077(3), Al2–C6 2.074(3), Al2–C7 1.969(4), Al2–C8 1.968(4); Al1–La–Al2 117.23(2), C1–La–C2 73.0(1), C5–La–C6 78.5(1), C1–La–C6 94.3(1), C2–La–C5 94.4(1), La–C1–Al1 75.1(1), La–C2–Al1 74.9(1), La–C5–Al2 85.5(1), La–C6–Al2 85.2(1), La–C1–H11 169(3), La–C1–H12 85(2), La–C1–H13 77(2), La–C2–H21 62(3), La–C2–H22 98(4), La–C2–H23 150(3), La–C5–H51 74(2), La–C5–H52 79(2), La–C5–H53 174(2), La–C6–H61 80(2), La–C6–H62 74(2), La–C6–H63 174(2), La–C4–H41 62(3), La–C4–H42 129(2), La–C4–H43 134(3). Bond lengths and angles involving hydrogen atoms should be discussed carefully due to their location close to heavy atoms.

**Ligand Exchange @ Half-Lanthanidocene Bis(tetramethylaluminato) Complexes.** The feasibility of secondary ligand exchange reactions for

complexes **2** was initially examined for a simple alcoholysis reaction. A tetramethylaluminate-alkoxide transformation could be achieved by reacting **2a** with bis(*tert*-butyl)carbinol. Heteroleptic complex (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Y(OCH*t*Bu<sub>2</sub>)(AlMe<sub>4</sub>) (**3a**) featuring three different monoanionic ligands was formed as the main product after crystallization from hexane solution. This tetramethylaluminate/alkoxide exchange implicates a stronger bonding of the remaining Ln(μ-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> moiety as evidenced by an increased coupling constant <sup>2</sup>J<sub>Y,H</sub> of 3.2 Hz. In another preliminary study, Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (**1c**) and (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**2c**) were grafted onto a high-surface periodic mesoporous silica material, i.e., MCM-41 (**4**) of hexagonal topology with a 2-dimensional mesopore system [23-25]. The resulting organometallic-inorganic hybrid materials were characterized by FTIR spectroscopy, elemental analysis, and nitrogen physisorption (Table 1).

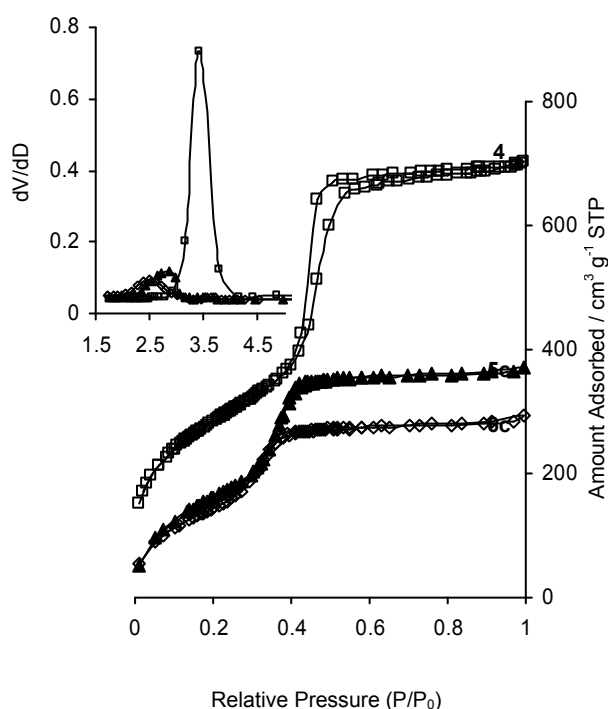
**Table 1: Analytical Data, Pore Volume, Surface Area, and Effective Mean Pore Diameter of Supported Neodymium Tetraalkylaluminate Complexes**

material <sup>a</sup>	wt% C	Nd loading / mmol g <sup>-1</sup>	a <sub>s</sub> <sup>b</sup> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>p</sub> <sup>c</sup> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	d <sub>p</sub> <sup>d</sup> /nm
MCM-41 ( <b>4</b> ) <sup>e</sup>	–	–	1040	1.06	3.3
Nd[(μ-Me) <sub>2</sub> AlMe <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> @MCM-41 ( <b>5c</b> )	10.84	1.73	650	0.54	2.8
Cp*Nd[(μ-Me) <sub>2</sub> AlMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> @MCM-41 ( <b>6c</b> )	16.71	1.49	570	0.42	2.5

<sup>a</sup> Pretreatment temperature: 280 °C, 4 h, 10<sup>-3</sup> torr for **4**; 25 °C, 5 h, 10<sup>-3</sup> torr for **5c** and **6c**; Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>. <sup>b</sup> Specific BET surface area. <sup>c</sup> BJH desorption cumulative pore volume of pores between 1.5 and 6.5 nm diameter. <sup>d</sup> Pore diameter according to the maximum of the BJH pore size distribution. <sup>e</sup> A pore-expanded sample of **4** was synthesized by using *divalent* surfactant C<sub>16-3-1</sub> and hydrothermal restructuring; the silanol population was derived as 3.45 mmol g<sup>-1</sup> from functionalized material HN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>@MCM-41 [23b].

A dehydrated sample of pore-enlarged MCM-41 (**4**) was treated with excess of each the tetraalkylaluminate complex to give a blue reaction mixture, from which after several hexane washings blue-green materials **5c** and **6c** were isolated.

The enhanced steric bulk of the C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> ligand implicates a significantly lower Nd loading of **6c**, while the high carbon content of **6c** suggests the presence of surface-confined half-metallocene species (proposed surface species for material **6c** are shown in Scheme 1) [25,26]. Also, the nitrogen adsorption/desorption isotherms of material **4**, **5c**, and **6c** (Figure 2) clearly indicate a distinct filling of the mesopores depending on the ligand environment of the neodymium surface centers. The mesoporosity of the hybrid materials was retained, however, analysis of the Barret-Joyner-Halenda (BJH) pore size distributions shows drastically reduced pore diameters [27].



**Figure 2.** Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77.4 K and the corresponding BJH pore size distributions of the parent and modified MCM-41 materials **4**, **5c**, and **6c** (cf. Table 1).

**Lappert's Donor-Induced Aluminate Cleavage @ Half-Lanthanidocene Bis(tetramethylaluminato) Complexes.** The applicability of Lappert's concept of a donor(THF) induced aluminate cleavage revealed complexes **2** to exhibit true *masked* bis(hydrocarbonyl) complexes. Lappert and coworkers showed that lanthanidocene derivatives (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln(AlMe<sub>4</sub>) (Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) can be converted into alkyl-bridged complexes [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln(μ-Me)]<sub>2</sub> by addition of



equimolar amounts of pyridine and separation of AlMe<sub>3</sub>(Py) [28]. Correspondingly, addition of two equiv of THF as a Lewis base to a solution of complexes **2a** and **2d** in hexane instantly formed [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)LnMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**7a**, Ln = Y; **7d**, Ln = Lu) as a white precipitate (Scheme 1). Microanalytical and <sup>1</sup>H NMR spectroscopic data are consistent with the molecular composition of **7a** and **7d**. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of complex **2a** revealed a quartet for the Y-bonded methyl groups with a small <sup>2</sup>J<sub>Y,H</sub> coupling of 1.2 Hz [29]. Interestingly, as previously found for lanthanidocene complexes *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]YR (R = Me, AlMe<sub>4</sub>) and [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln(m-Me)]<sub>2</sub> this donor-induced aluminate cleavage is a reversible process [18, 28]. Treatment of a suspension of complexes **7** in hexane with 2 equiv of AlMe<sub>3</sub> quantitatively re-dissolved **7** as **2a** and **2d** (Scheme 1).

## Conclusions

Homoleptic Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> display efficient synthetic precursors for highly soluble, mononuclear bis(tetraalkylaluminate) half-sandwich complexes of large- (La, Nd), medium- (Y), and small-sized (Lu) Ln(III) centers. Given the accessibility of (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> to various ligand exchange reactions including a Lewis base-mediated “reversible” [AlMe<sub>4</sub>]→[Me] transformation, applications in polymerization catalysis can be anticipated.

## Experimental Details

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glovebox techniques (MB Braun MB150B-G-II; <1 ppm O<sub>2</sub>, <1 ppm H<sub>2</sub>O). Hexane was purified by using Grubbs columns. Toluene and THF were predried and distilled from Na/K alloy (benzophenone ketyl) under argon. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> was obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na/K alloy for 24 h, and filtered. Trimethylaluminum and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene were purchased from Aldrich and used as received. Lithiumdimethylamide was synthesized via

deprotonation of dimethylamine with <sup>n</sup>BuLi. Homoleptic Ln(AlMe<sub>4</sub>) (Ln = Lu, Y, Nd, La) were synthesized according to the literature [14]. Hexadecyldimethylamine (C<sub>16</sub>NMe<sub>2</sub>) and (3-bromopropyl)trimethylammonium bromide were purchased from Aldrich. Pore-expanded MCM-41 (**4**) was prepared according to slightly changed literature procedures using divalent surfactant *N*-(3-trimethylammoniumpropyl)hexadecyldimethylammoniumdibromide, [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>2Br<sup>-</sup> (C<sub>16-3-1</sub>), as a structure directing agent (SDA) and hydrothermal post-treatment methods [23c]. C<sub>16-3-1</sub> was synthesized according to the literature by reacting C<sub>16</sub>NMe<sub>2</sub> with (3-bromopropyl)trimethylammonium bromide, respectively [23c,30]. The tetradimethyldisilazane-mediated surface silylation was performed according to the literature [23b]. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data were obtained in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> solution at 25 °C from a *FT-JEOL-JNM-GX-400* (<sup>1</sup>H: 399.80 MHz; <sup>13</sup>C: 100.51 MHz) and a *FT-JEOL-JNM-GX-270* (<sup>1</sup>H: 270 MHz; <sup>13</sup>C: 67.5 MHz). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C shifts are referenced to internal solvent resonances and reported relative to TMS. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1650-FTIR spectrometer as Nujol mulls. Elemental analyses were performed in the microanalytical laboratory at TUM. Nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured with an ASAP 2010 volumetric adsorption apparatus (Micromeritics) at 77.4 K for relative pressures from 10<sup>-2</sup> to 0.99 [*a<sub>m</sub>*(N<sub>2</sub>, 77 K) = 0.162 nm<sup>2</sup>]. The samples were outgassed in the degas port of the adsorption analyzer as indicated in Table 3. The BET specific surface area was obtained from the nitrogen adsorption data in the relative pressure range from 0.04 to 0.2. The pore size distributions were derived from the desorption branches using the BJH method.

**General Procedure for the Preparation of Half-Sandwich Bisaluminum Complexes (2a-d).** In a glovebox, Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was dissolved in hexane. 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (1 eq) diluted with 5 mL of hexane was added under vigorous stirring to the alkylaluminum solution. Instant gas formation was observed. After stirring the reaction mixture for 5 min, the

solvent was removed *in vacuo*. After drying for 1 h, the products were obtained in pure crystalline form and in high yields.

**Mono(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetramethylaluminate)-yttrium(III) (2a).** Following the procedure described above, Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (350 mg, 1.00 mmol) and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (136 mg, 1.00 mmol) yielded **2a** (343 mg, 86%) as a colorless crystalline solid. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1462 vs, 1377 vs, 1258 w, 1233 w, 1193 m, 1022 w, 916 m, 857 m, 720 s, 580 m, 506 m, 469 w. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.72 (s, 15H, Cp-Me); -0.33 (s, 24H, AlMe) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 122.3 (Cp-C), 11.8 (Cp-Me), 0.13 (br s, AlMe) ppm. Elemental analysis: cal. C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Al<sub>2</sub>Y (398.376 g/mol): C 54.27, H 9.87; found: C 53.96, H 9.66.

**Mono(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene)bis(tetramethylaluminate)-lanthanum(III) (2b).** Following the procedure described above, La(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (400 mg, 1.00 mmol) and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (136 mg, 1.00 mmol) yielded **2b** (417 mg, 93%) as a colorless crystalline solid. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.81 (s, 15H, Cp-Me); -0.29 (s, 24H, AlMe) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 125.0 (Cp-C), 11.6 (Cp-Me), 2.4 (br s, AlMe) ppm. Elemental Analysis: cal. C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Al<sub>2</sub>La (448.381 g/mol): C 48.22, H 8.77; found: C 47.94, H 8.53.

**Mono(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetramethylaluminate)-neodymium(III) (2c).** Following the procedure described above, Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (406 mg, 1.00 mmol) and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (136 mg, 1.00 mmol) yielded **2c** (413 mg, 91%) as a blue-green crystalline solid. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 12.08 (s, 15H, Cp-Me); 4.21 (s, 24H, AlMe) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 258.1 (Cp-C), 229.3 (br s, AlMe), -21.0 (Cp-Me) ppm. Elemental analysis: cal. C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Al<sub>2</sub>Nd (453.711 g/mol): C 47.65, H 8.66; found: C 47.43, H 8.35.

**Mono(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetramethylaluminate)-lutetium(III) (2d).** Following the procedure described above, Lu(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (436 mg, 1.00 mmol) and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (136 mg, 1.00 mmol) yielded **2d** (441 mg, 91%) as a colorless crystalline solid. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1462 vs, 1377 vs, 1258 w, 1237 w, 1193 m, 1023 w, 913 m, 855 m, 721 s, 579 m, 499 m, 458 w. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 1.75 (s, 15H, Cp-Me); -0.18 (s, 24H, AlMe) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 120.9 (Cp-C), 11.8 (Cp-Me), 1.49 (br s, AlMe) ppm. Elemental Analysis: cal. C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>Al<sub>2</sub>Lu (484.440 g/mol): C 42.36, H 6.22; found: C 41.29, H 6.12.

**Ditert-butylmethoxy-mono(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)tetramethyl-aluminate-yttrium(III) (3a).** In a glovebox, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (199 mg, 0.50 mmol) was dissolved in hexane and cooled to -35 °C. A solution of ditert-butylmethanol (144 mg, 1.00 mmol) was added under vigorous stirring at -35 °C. After stirring for 1 h at ambient temperature the solvent was removed *in vacuo*. The product was crystallized from a hexane solution of the crude reaction mixture at -35 °C, which yielded 93 mg (41%) of colorless crystals. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 3.324 (s, 1H, OC-H); 1.92 (s, 15H, Cp-Me); 0.97 (s, 18H, <sup>t</sup>BuMe); -0.26 (d, 12H, AlMe) ppm. Elemental analysis: cal. C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>AlOY (454.504 g/mol): C 60.78, H 10.20; found: C 60.54, H 10.03.

**Nd[(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub>@MCM-41 (5c).** Dehydrated MCM-41 (**4**, 250 mg) was suspended in hexane and a solution of **1c** (512 mg, 1.26 mmol) in hexane was added. The blue mixture was stirred for 3 h at ambient temperature. After centrifugation and several hexane washings **5c** was dried until constant weight yielding 360 mg of a light green material. Elemental analysis found: C, 10.84; H, 2.98. The amount of recovered **1c** was determined to be 340 mg (0.84 mmol, 66%). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): the sharp signal at 3695 cm<sup>-1</sup> attributed to isolated SiO-H completely disappeared.

**(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Nd[(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>@MCM-41 (6c).** Dehydrated MCM-41 (**4**, 125 mg) was suspended in hexane and a solution of **2c** (297 mg, 0.65 mmol) in hexane was added. The blue mixture was stirred for 3 h at ambient temperature. After centrifugation and several hexane washings separated light blue-green material **6c** was dried until constant weight. Yield: 280 mg. Elemental analysis found: C, 16.71; H, 3.07. The amount of recovered **2c** was determined as 211 mg (0.46 mmol, 71%). Note that ligand redistribution via formation of homoleptic **1c** and metallocene (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Nd(AI Me<sub>4</sub>) did not occur during the solution grafting reaction. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): the sharp signal at 3695 cm<sup>-1</sup> attributed to isolated SiO–H completely disappeared and a weak broad band centered at 3650 cm<sup>-1</sup> appeared.

**General procedure for the preparation of half-sandwich bis(methyl) complexes (7a,b):** In a glovebox, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ln(AI Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was dissolved in hexane. Tetrahydrofuran (2 eq) diluted with 5 mL of hexane was added under vigorous stirring to the aluminate solution. Instantly, the formation of a white precipitate was observed. After stirring the reaction mixture for 5 min, the product had precipitated completely and was separated by centrifugation and washed 3 times with hexane. Drying *in vacuo* produced analytically pure complexes **7** as white powders in almost quantitative yields. Due to the low solubility of complexes **7** in benzene useful solution <sup>13</sup>C NMR spectra could not be obtained. For a solid state <sup>13</sup>C NMR spectrum of **7a**, see ref. [17].

**Mono(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)bis(methyl)yttrium(III) (7a).** Following the procedure described above, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Y(AI Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (199 mg, 0.50 mmol) and tetrahydrofuran (72 mg, 1.00 mmol) yielded **7a** (123 mg, 97%) as a white powder. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 2.00 (s, 15H, Cp-Me); -0.41 (q, 6H, YMe) ppm. Elemental Analysis: cal. C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>Y (484.440 g/mol): C 56.70, H 8.33; found: C 57.03, H 8.45.

**Mono-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)bis(methyl)lutetium(III) (7b).**

Following the procedure described above, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Lu(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (242 mg, 0.50 mmol) and tetrahydrofurane (72 mg, 1.00 mmol) yielded **7b** (164 mg, 96%) as a white powder. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 2.00 (s, 15H, Cp-Me); 0.04 (s, 6H, LuMe) ppm. Elemental Analysis: cal. C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>Lu (340.269 g/mol): C 42.36, H 6.22; found: C 42.81, H 6.57.

**X-ray Crystallography and Crystal Structure Determination of 2b.** Crystals suitable for diffraction experiments were selected in a glovebox, coated with perfluorinated ether, and fixed in a capillary. Preliminary examination of the crystal quality and data collection were carried out on a Nonius KappaCCD diffractometer in combination with a rotating anode X-ray generator and graphite monochromated Mo-K<sub>a</sub> radiation (λ = 0.71073 Å) employing the COLLECT software package [31]. 1032 collected images were processed using Denzo [32]. Absorption and/or decay effects were corrected during the scaling procedure [32]. The structures were solved by direct methods [33] and refined with standard difference Fourier techniques [34]. All non-hydrogen atoms of the asymmetric unit were refined with anisotropic thermal displacement parameters. All hydrogen atoms were found in the difference Fourier maps and refined freely with individual isotropic thermal displacement. Full-matrix least-squares refinements were carried out by minimizing  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$  employing SHELXL-97 weighting scheme and stopped at maximum shift/err < 0.002. In the final model, 347 parameters were refined to  $wR2 = 0.0537$  based on all 4709 data.

**References**

- [1] (a) H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745. (b) H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1955.
- [2] For recent successful applications of derivatives Cp'Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF) (Ln = Sc, Y, Gd, Lu, Cp' = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,3) in styrene polymerization and styrene-ethylene and styrene-norbornene

- copolymerization catalysis, see: (a) Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13910. (b) X. Li, J. Baldamus, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 962.
- [3] (a) W. P. Kretschmer, J. H. Teuben, S. I. Troyanov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 88. (b) R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 599.
- [4] (a) Z. Hou, Y. Zhang, O. Tardif, Y. Wakatzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9216. (b) O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2003**, *22*, 1171. (c) K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1272.
- [5] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953.
- [6] I. Albrecht, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *110*, 145.
- [7] (a) H. van der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 255. (b) H. van der Heijden, P. Pasman, E. J. M. de Boer, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 1459. (c) W. T. Klooster, V. Brammer, C. J. Schaverien, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381.
- [8] A. Mandel, J. Z. Magull, *Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1913.
- [9] (a) R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 37. (b) R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 327.
- [10] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7711.
- [11] R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokhov, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2003**, 1008.
- [12] Complexes Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub> (x = 2,3) display important precursors to heteroleptic hydrocarbyl complexes, however, isolable derivatives are limited to samarium and smaller Ln(III): H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2422.
- [13] M. Booiij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *364*, 79.
- [14] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.
- [15] R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 1.

- [16] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234.
- [17] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5202.
- [18] Recently, we reported the first successful derivatization of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> by a tetramethylaluminate→siloxide transformation [16].
- [19] M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer and R. Anwander, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4021.
- [20] A. Fischbach, E. Herdtweck, R. Anwander, G. Eickerling, W. Scherer, *Organometallics* **2003**, *22*, 499.
- [21] M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983.
- [22] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1641.
- [23] (a) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834. (b) R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Röser, *J. Phys. Chem B* **2000**, *104*, 3532. (c) M. Widenmeyer, Ph. D. Thesis, Technische Universität München, **2001**.
- [24] For a review on surface organometallic chemistry @ periodic mesoporous silica, see: R. Anwander, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4419.
- [25] For an in situ-DRIFT study of supported neodymium allyl complexes of composition (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Nd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/2,3-Me<sub>2</sub>-butadiene/MAO/MAO-SiO<sub>2</sub>, see: H. Berndt, H. Landmesser, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197*, 245.
- [26] For group 4 half-metallocene complexes on periodic mesoporous silica MCM-41, see: T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159.
- [27] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.

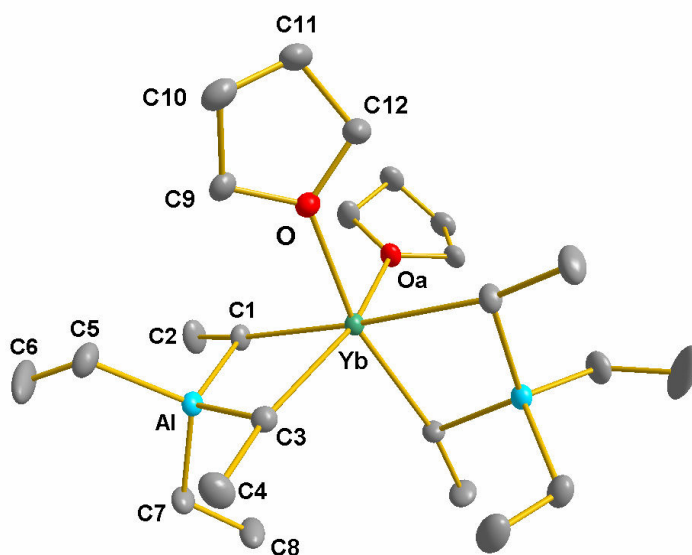


- [28] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [29] Complex **7a** was previously obtained by reacting (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Y(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2-2,6</sub>)<sub>2</sub> with 1.6 equiv of MeLi in hexane/ether. The hexane-insoluble products [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Y(μ-Me)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> and Li(OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2-2,6</sub>) were separated by benzene washings and the trinuclear structure proposed from the quartet <sup>1</sup>H resonance of fluxional methyl groups which experience coupling to a Y<sub>3</sub> framework: C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, 13, 69.
- [30] R. Zana, M. Benrraou, R. Rueff, *Langmuir* **1991**, 7, 1072.
- [31] COLLECT, Data Collection Software for Nonius KappaCCD Devices. R. Hoof, B. V. Nonius, Delft, The Netherlands, **2001**.
- [32] Z. Otwinowski, W. Minor, In *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*; C. W. Carter Jr., R. M. Sweet, Eds.; Academic Press: New York, **1997**; Vol. 276, 307.
- [33] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. J. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- [34] SHELXL-97. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Germany **1998**.



# IV

**[Ln<sup>II</sup>Al<sup>III</sup><sub>2</sub>(alkyl)<sub>8</sub>]<sub>x</sub>: Donor  
Addition Instead of Donor-  
Induced Cleavage**

**Abstract**

Peralkylated Ln<sup>II</sup>–Al<sup>III</sup> heterobimetallic complexes form stable Lewis base adducts with THF, pyridine and 1,10-phenanthroline. The absence of any donor(Do)-induced AlR<sub>3</sub>(Do) separation reflects a higher degree of covalent bonding in Ln<sup>II</sup> versus Ln<sup>III</sup> tetraalkylaluminate complexes.



application of Lapperts concept of Lewis base-induced aluminate cleavage [5] can be utilised for the generation of novel organolanthanide species. Accordingly, such donor-induced cleavage of homoleptic Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Y, Lu) led to previously elusive alkyl compounds [YMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> and [LuMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> [6,7]. While these investigations have focussed on Ln<sup>III</sup> derivatives, the chemistry of corresponding Ln<sup>II</sup>-Al<sup>III</sup> heterobimetallic species remained largely unexplored and to date, only the synthesis and solid state structure of homoleptic (YbAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>)<sub>x</sub> have been reported [8]. It is anticipated that such Ln<sup>II</sup>-Al<sup>III</sup> heterobimetallic species can display multifunctional reagents in organic synthesis and precursors for novel organolanthanide(II) chemistry.

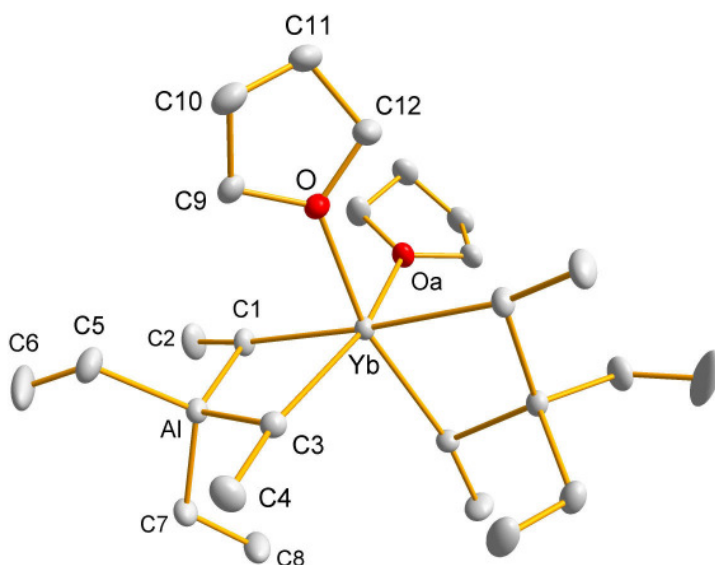
## Results and Discussion

Heterobimetallic peralkylated complexes (SmAl<sub>2</sub>Me<sub>8</sub>)<sub>x</sub> **2a** and (SmAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>)<sub>x</sub> **3a** formed by treatment of Sm<sup>II</sup>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> **1a** with excess AlR<sub>3</sub> (Scheme 1) [9]. Isolation of light purple **2a** was facilitated by its quantitative precipitation from hexane solution, while **3a** could be obtained by fractional crystallization as a purple black solid in 80% isolated yield. Complex **2a** is insoluble in aliphatic or aromatic solvents, however, readily dissolves in THF. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of hexane-soluble paramagnetic **3a** exhibits only two resonances at -38.3 (CH<sub>2</sub>) and -1.4 ppm (CH<sub>3</sub>) for the ethyl ligands indicating a highly fluxional alkyl bonding [10]. In order to examine the feasibility of donor (Do)-induced cleavage reactions via formation of AlEt<sub>3</sub>Do complexes LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> **3a** (Ln = Sm) and **3b** (Ln = Yb) were reacted with Do molecules of varying bonding strength and bonding mode. However, instead of putative “aluminate” cleavage, donor adducts LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(THF)<sub>2</sub> [**4a**: Ln = Sm, **4b**: Ln = Yb (light-yellow)], LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(Py)<sub>2</sub> [**5a**: Ln = Sm, **5b**: Ln = Yb (red)] and LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(Phen) [**6a**: Ln = Sm, **6b**: Ln = Yb (dark green)] formed in good yields. The <sup>1</sup>H NMR spectra of the Yb(II) compounds show a triplet and a quartet resonance for the ethyl groups, whereas the paramagnetic Sm<sup>II</sup> congeners each display broad singlets. For **4a**, the proton resonances appear at -28.0 (CH<sub>2</sub>) and 1.9 ppm (CH<sub>3</sub>) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; surprisingly, in THF-*d*<sub>8</sub> a strong paramagnetic shift was

absent and signals of SmAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(THF-*d*<sub>8</sub>)<sub>2</sub> were detected at -2.3 (CH<sub>2</sub>) and -0.6 ppm (CH<sub>3</sub>). For both the methylene and methyl protons of the diamagnetic Yb<sup>II</sup> adducts, a marked shift to lower field compared to the donor-free compound was found, depending on the donor strength. For example, the <sup>1</sup>H resonances of **4b** appeared at 0.20 (CH<sub>2</sub>) and 1.54 ppm (CH<sub>3</sub>), in comparison to the 0.11 (CH<sub>2</sub>) and 1.30 ppm (CH<sub>3</sub>) of homoleptic **3b**. This is also in agreement with the different colours of compounds **4b** – **6b** indicating significant metal-to-ligand charge transfer. For comparison, enhanced metal-to-ligand charge transfer and formation of paramagnetic Yb<sup>III</sup>Do<sup>-</sup> species occurred in ytterbocene Do adduct complexes, depending on the substituents of the cyclopentadienyl rings and the reduction potential of the Do ligands [11]. Accordingly, an electron exchange coupling was discussed in the presence of the electron-donating pentamethylcyclopentadienyl ligand affording paramagnetic complexes (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb(BiPy) [red-brown] and (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb(Phen) [dark blue] (note that dark green (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb(Py)<sub>2</sub> is diamagnetic). In contrast, electron-withdrawing SiMe<sub>3</sub> substituents gave diamagnetic complexes [1,3-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Yb(BiPy) [green] and (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Yb(Phen) [red].

Single crystals of **4a** and **4b** were grown from a hexane–toluene mixture and subjected to X-ray diffraction analysis. The molecular structure of **4a/b** is shown in Fig. 1 together with selected bond distances and angles. THF adduct complex **4a** is a rare example of a σ-bonded Sm<sup>II</sup> alkyl compound [12,13]. Complexes **4a** and **4b** are isostructural featuring the commonly observed η<sup>2</sup>-coordination mode of the *homobridging* tetraethylaluminate ligands. The overall alkyl bonding and molecule geometry is similar to that found for the “anionic unit” of precursor compound **3b**, which was described formally as a polymeric network of [Yb(AlEt<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> and [Yb(AlEt<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> units [8]. Displacement of one of the AlEt<sub>4</sub><sup>-</sup> units of the network structure of **3b** by two THF molecules gives the monolanthanide species **4b**. The average Yb–C(CH<sub>2</sub>) bond length of 2.663 Å in 6-coordinate **4b** agrees with that in 6-coordinate Yb<sup>II</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub> [2.649(3) Å] [14], however, is significantly longer than the Yb–C σ-bond distances in homoleptic formally 2-

coordinate, yet agostically saturated Yb<sup>II</sup>[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (av. 2.495 Å) [15] and



**Fig. 1** Molecular structure of **4a** and **4b**. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **4b**: Yb–Al 3.2139(5), Yb–C1 2.652(2), Yb–C3 2.673(2), Yb–O 2.395(1), Al–C1 2.059(2), Al–C3 2.066(2); O–Yb–Oa 87.23(6), O–Yb–C1 92.39(5), O–Yb–C3 91.31(5), C1–Yb–C3 79.42(5), Yb–C1–C2 166.7(1), Yb–C3–C4 169.8(1), Al–C1–Yb 85.06(6), Al–C3–Yb 84.35(5), C1–Al–C3 111.15(7); for **4a**: Sm–Al 3.3240(8), Sm–C1 2.765(3), Sm–C3 2.783(2), Sm–O 2.498(2), Al–C1 2.059(3), Al–C3 2.067(2); O–Sm–Oa 88.6(9), O–Sm–C1 91.0(7), O–Sm–C3 90.6(7), C1–Sm–C3 76.4(7), Sm–C1–C2 166.1(2), Sm–C3–C4 169.1(2), Al–C1–Sm 85.8(8), Al–C3–Sm 85.2(8), C1–Al–C3 112.6(1).

heteroleptic 5-coordinate Yb<sup>II</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-2,6)I(THF)<sub>3</sub> [2.529(4) Å] [16]. Similar Yb–C(CH<sub>2</sub>) bond lengths were found in YbAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> **3b** (av. 2.675 Å) while *heterobridged* complex η<sup>6</sup>-(Me<sub>3</sub>Si-fluorene-AlMe<sub>3</sub>)-η<sup>5</sup>-(Me<sub>3</sub>Si-fluorenyl)Yb<sup>II</sup> exhibits two longer Yb---C(AlMe<sub>3</sub>) distances (2.70 and 2.80 Å) in the “agostic” range [13]. The average Yb–O bond distance of 2.394 Å is similar to that found in [Yb<sup>II</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-2,6)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (2.412 Å) [17]. Complexes [Yb<sup>II</sup>{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] [2.348(1)] and Yb<sup>II</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub> [av. 2.434 Å] show considerably shorter and longer Yb–O bond distances, respectively [14,15]. Due to its larger radius, the Sm<sup>II</sup> derivative **4a** reveals longer average Ln–C(CH<sub>2</sub>) and Ln–O bond distances of 2.774 Å and 2.499 Å, respectively. [Sm<sup>II</sup>{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>OMe)}<sub>2</sub>(THF)] featuring a donor-functionalised alkyl ligand shows similar Sm–C and Sm–O(THF) bond distances



of 2.787(5)/2.845(5) and 2.545(4) Å, respectively [12]. The considerably longer Sm–C distances of 2.87 (AlMe<sub>3</sub>) and 2.92 Å (AlEt<sub>3</sub>) in *heterobridged* complexes [η<sup>6</sup>-(Me<sub>3</sub>Si-fluorene-AIR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sm<sup>II</sup> (R = Me, Et) were discussed as agostic interactions [13].

## Conclusion

In conclusion, the different reactivity of heterobimetallic homoleptic Ln<sup>III</sup>Al<sup>III</sup><sub>3</sub>Me<sub>12</sub> and Ln<sup>II</sup>Al<sup>III</sup><sub>2</sub>R<sub>8</sub> (R = Me, Et) toward Lewis base molecules clearly reflects a different Ln–C bonding. While the former display true aluminate complexes Ln[AlMe<sub>4</sub>]<sub>3</sub> like Li[AlEt<sub>4</sub>] and Mg[AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [18,19], divalent derivatives such as complexes **4-6** are better described as lanthanidate complexes [AlEt<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[LnEt<sub>4</sub>(Do)<sub>x</sub>] similar to [Li(Do)<sub>x</sub>]<sub>3</sub>[Ln<sup>III</sup>Me<sub>6</sub>] [20]. This implicates that the Ln–C bonding nature cannot be rationalized on the basis of an electronegativity scale  $E_N$  of the metal centres involved ( $E_N$  scale according to Pauling: Li = 1.0, Ln<sup>III</sup> = 1.1-1.3, Al<sup>III</sup> = 1.6) [21]. Due the dependency of  $E_N$  on the oxidation state of the metal centre the  $E_N$  value for Ln<sup>II</sup> centers should be <1.1 and therefore favour aluminate bonding. Also, the Lewis acidity criterion (Al<sup>III</sup>>Ln<sup>III</sup>>>Ln<sup>II</sup>) commonly considered as the driving force for AIR<sub>3</sub>Do separation seems to be not applicable. It rather has to be the increased covalent Ln<sup>II</sup>–ligand bonding which controls such easily performed Lewis base addition reactions. We are currently investigating the potential of “Ln<sup>II</sup>AIR<sub>4</sub>” moieties as synthetic precursors or ancillary ligand sets in organolanthanide chemistry.

## Experimental data

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glovebox techniques (MB Braun MB200B; <0.1 ppm O<sub>2</sub>, <0.1 ppm H<sub>2</sub>O). Hexane, THF, and toluene were purified by using Grubbs columns (MBraun SPS, solvent purification system). C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> was obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na/K

alloy for 24 h, and filtered. AlMe<sub>3</sub> (ABCR, 98% purity), AlEt<sub>3</sub> (Aldrich, 94% purity), and 1,10-phenanthroline (Aldrich) were used as received. Sm[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (**1a**) was prepared according to published literature procedures by reacting SmI<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> with 1.9 eq. KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF and crystallised from hexane [9]. YbAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> (**3b**) was synthesized according to [8]. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data were obtained in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> solution at 25 °C from a BRUKER-AVANCE-DMX400 (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz; <sup>13</sup>C: 100.62 MHz). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C shifts are referenced to internal solvent resonances and reported in *parts per million* relative to TMS. IR spectra were recorded on a NICOLET-Impact 410 FTIR spectrometer as Nujol mulls sandwiched between CsI plates. Elemental analyses were performed on an Elementar Vario EL III.

**Procedure for synthesizing SmAl<sub>2</sub>Me<sub>8</sub> (2a).** In a glovebox, 0.50 mmol (308 mg) of Sm[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (**1a**) were dissolved in 10 ml of hexane. Upon addition of excess trimethylaluminum (288 mg, 3.99 mmol) diluted with 10 mL of hexane, **2a** precipitated quantitatively from the solution. The reaction mixture was stirred for 2 h at ambient temperature and then centrifuged, leaving a light purple precipitate and a clear colorless solution. The precipitate was washed several times with 3 mL of hexane to yield **2a** as a light purple powder in almost quantitative yield (154 mg, >95%). Compound **2a** is insoluble in aliphatic and aromatic hydrocarbons.

**SmAl<sub>2</sub>Me<sub>8</sub> (2a).** IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1195 w, 1171 w, 1039 m, 795 w, 778 w, 705 m, 627 w, 602 w, 573 m, 554 m, 512 w, 476 w, 459 w, 424 w. Elemental analysis: calculated C (29.60), H (7.45); found C (30.53), H (7.54).

**Procedure for synthesizing SmAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> (3a).** In a glovebox, 1.00 mmol (615 mg) of Sm[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (**1a**) were dissolved in 5 ml of hexane. Upon addition of excess triethylaluminum (915 mg, 8.01 mmol) diluted with 5 mL of hexane, no visible reaction occurred. The reaction mixture was stirred overnight at ambient

temperature and then centrifuged (no precipitate), filtered and crystallized at -35 °C to form black crystals of **3a** in 80% yield (347 mg).

**SmAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> (3a)**. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = -1.4 (s br, 24H, CH<sub>3</sub>), -38.3 (s br, 16H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): -15.1 (CH<sub>3</sub>). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1176 w, 1093 m, 973 m, 944 m, 649 m, 588 m, 498 w, 468 w. Elemental analysis: calculated C (43.99), H (9.23); found C (42.27), H (8.43).

**General procedure for synthesizing donor adduct complexes LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(THF)<sub>2</sub>**. To a stirred solution of LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> in 8 ml of hexane were added 2 eq. of THF diluted with 8 mL of hexane (no visible reaction). After 2 hours stirring, half of the solvent was evaporated. The remaining solution was filtered and the product isolated by crystallisation from hexane at -35 °C.

**SmAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(THF)<sub>2</sub> (4a)**. According to above procedure **3a** (130 mg, 0.30 mmol) and THF (44 mg, 0.6 mmol) gave black **4a** (131 mg, 0.23 mmol), 75% crystallized yield. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 2.75 (s br, 8H, THF-II), 1.9 (s br, 24H, CH<sub>3</sub>), -1.38 (s br, 8H, THF-I), -28.0 (s br, 16H, Al-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 20.4 (THF), -5.2 (-CH<sub>3</sub>). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1174 w, 1030 m, 980 m, 943 m, 885 w, 868 w, 771 w, 644 m. Elemental analysis: calculated C (49.61), H (9.71); found C (49.23), H (9.51).

**YbAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(THF)<sub>2</sub> (4b)**. According to above procedure **3b** (138 mg, 0.30 mmol) and THF (46 mg, 0.64 mmol) gave light yellow **4b** (148 mg, 0.25 mmol), 82% crystallized yield. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 3.33 (m, 8H, THF-I), 1.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.17 (m, 8H, THF-II), 0.20 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 16H, Al-CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 70.3 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 25.2 (-CH<sub>2</sub>O-), 12.0 (-CH<sub>3</sub>), 7.0 (Al-CH<sub>2</sub>-). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1154 w, 1020 m, 975 m, 925 w, 863 m, 634 m, 527 w. Elemental analysis: calculated C (47.75), H (9.35); found C (47.43), H (9.24).

**General procedure for synthesizing donor adduct complexes LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(Py)<sub>2</sub>.**

To a stirred solution of LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> in 8 ml of hexane were added 2 eq. of pyridine (Py) diluted with 8 mL of hexane. For Ln = Yb a colour change from yellow to red was observed. After 2 hours stirring, half of the solvent was evaporated. The remaining solution was filtered and cooled to -35 °C overnight yielding **5a** as oily product and **5b** as red crystals, respectively.

**SmAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(Py)<sub>2</sub> (5a).** According to above procedure **3a** (135 mg, 0.31 mmol) and pyridine (49 mg, 0.62 mmol) gave **5a** (111 mg, 0.19 mmol), black oil, yield 60%. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 8.08 (br s, 4H, Py), 6.70 (br, 2H, Py), 6.35 (br, 4H, Py), 1.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, 16H, Al-CH<sub>2</sub>), 0.38 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9, Al-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 147.0, 139.6, 125.0, 10.4 (-CH<sub>3</sub>), 0.5 (Al-CH<sub>2</sub>-). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1610 m, 1215 w, 1185 w, 1156 w, 1073 m, 1054 m, 983 m, 946 m, 759 w, 698 m, 646 m, 629 m. Due to the oily composition of **5a** sufficient microanalytical data could not be obtained.

**YbAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(Py)<sub>2</sub> (5b).** According to above procedure **3b** (120 mg, 0.26 mmol) and pyridine (42 mg, 0.53 mmol) gave red **5b** (135 mg, 0.22 mmol), 84% crystallized yield. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 8.16 (br s, 4H, Py), 6.77 (br t, 2H, Py), 6.45 (br t, 4H, Py), 1.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 24 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.43 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 149.0 (Py), 139.2 (Py), 121.9 (Py), 12.2 (-CH<sub>3</sub>), 7.8 (Al-CH<sub>2</sub>-). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1598 w, 1216 w, 1186 w, 1157 w, 1070 w, 1037 w, 981 m, 952m, 753 m, 698 m, 645 m, 630 m. Elemental analysis: calculated C (50.56), H (8.16); found C (49.65), H (7.90).

**General procedure for synthesizing donor adduct complexes LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(phen).**

To a stirred solution of LnAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub> in 8 ml of hexane was added 1 eq. of phenanthroline (phen) dissolved in 10 mL of toluene. For Ln = Yb a colour change from yellow to dark green was observed. After 2 hours stirring, half of the solvent was evaporated. The remaining solution was filtered and cooled to -35 °C overnight yielding **6a** as oily product and **6b** as dark green crystals, respectively.

**SmAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(phen) (6a).** According to above procedure **3a** (130 mg, 0.30 mmol) and phenanthroline (108 mg, 0.60 mmol) gave **6a** (124 mg, 0.20 mmol), dark red oil, yield 67%. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 16.09 (br s, 2H, phen), 5.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, phen), 3.41 (br s, 2H, phen), 2.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, phen), 1.05 (br s, 24 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -31.61 (br s, 16 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 173.9 (phen), 161.5 (phen), 120.2 (phen), 103.9 (phen), 87.9 (phen), -2.1 (-CH<sub>3</sub>). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1520 w, 1155 w, 1082 w, 980 m, 946 m, 842 m, 773 w, 647 m. Elemental analysis: calculated C (54.50), H (7.84), N(4.54); found C (56.94), H (7.67), N (4.46).

**YbAl<sub>2</sub>Et<sub>8</sub>(phen) (6b).** According to above procedure **3b** (138 mg, 0.30 mmol) and phenanthroline (108 mg, 0.60 mmol) gave dark green **6b** (171 mg, 0.27 mmol), 89% crystallized yield. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 8.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, 2H, phen), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H, phen), 6.80 (s, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, 2H, phen), 6.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2H, phen), 1.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 24H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.46 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 150.1 (phen), 144.1 (phen), 138.9 (phen), 129.7 (phen), 127.1 (phen), 124.5 (phen), 12.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1517 w, 1146 w, 1098 w, 980 m, 944 m, 841 m, 766 w, 649 m. Elemental analysis: calculated C (52.57), H (7.56), N (4.38); found C (53.17), H (7.52), N (4.45).

Crystallographic data for **4a** and **4b**: C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sm, *M* = 581.00, monoclinic, space group *C2/c* (no. 15), *a* = 15.139(1) Å, *b* = 14.626 (1) Å, *c* = 14.325(1) Å, β = 99.302(1) °, *V* = 3130.2(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>calc</sub> = 1.233 gcm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1216, μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 1.947 mm<sup>-1</sup>, λ = 0.71073 Å, *T* = 153 K. The 25778 reflections measured on a Bruker SMART 2K CCD area detector yielded 4600 unique data (θ<sub>max</sub> = 30.0°, *R*<sub>int</sub> = 0.054) [4309 observed reflections (*I* > 2σ(*I*)]. *R*1 = 0.0300, *wR*2 = 0.0775. C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Yb, *M* = 603.69, monoclinic, space group *C2/c* (no. 15), *a* = 14.8252(5) Å, *b* = 14.5838(5) Å, *c* = 14.3734(5) Å, β = 98.311(1)°, *V* = 3075.0(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>calc</sub> = 1.304 gcm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1248, μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 3.113 mm<sup>-1</sup>, λ =

0.71073 Å,  $T = 153$  K. The 24331 reflections measured on a Bruker SMART 2K CCD area detector yielded 4695 unique data ( $\theta_{\max} = 30.5^\circ$ ,  $R_{\text{int}} = 0.020$ ) [4502 observed reflections ( $I > 2\sigma(I)$ )].  $R1 = 0.0169$ ,  $wR2 = 0.0444$ . See <http://www.rsc.org/suppdata> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

## References

- [1] For recent examples of lanthanidocene aluminate complexes, see: (a) S. Kaita, Z. Hou, M. Nishiura, Y. Doi, J. Kurazumi, A. C. Horiuchi and Y. Wakatsuki, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 179; (b) C. Boisson, V. Monteil, D. Ribour, R. Spitz and F. Barbotin, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 1747; (c) F. Bonnet, M. Visseaux and D. Barbier-Baudry, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 264.
- [2] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, and R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234.
- [3] (a) D. G. H. Ballard and R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 621. (b) P. L. Watson and T. Herskovitz, *ACS Symp. Series* 1983, **212**, 459. (c) P. L. Watson and G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51. (d) M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer and R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021.
- [4] H. D. Kaesz, R. S. Williams, R. F. Hicks, J. I. Zink, Y.-J. Chen, H.-J. Müller, Z. Xue, D. Xu, D. K. Shuh and Y. K. Kim, *New. J. Chem.* **1990**, *14*, 527.
- [5] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood and W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [6] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.
- [7] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber and R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303.

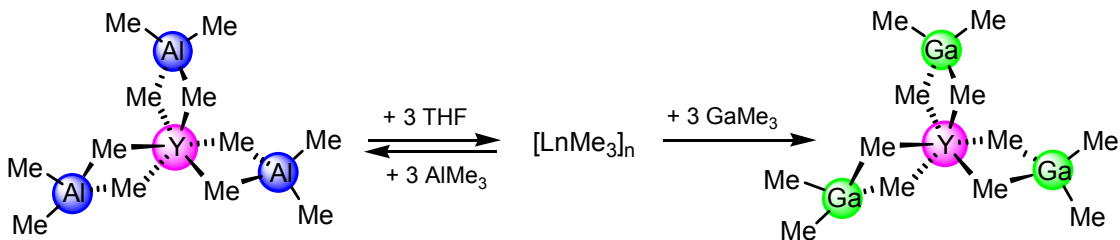
- [8] M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky and W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983.
- [9] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang and J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575.
- [10] R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokhov and W. Scherer, *Chem. Commun.* **2003**, 1008.
- [11] (a) T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer and A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2647. (b) M. Schultz, J. M. Boncella, D. J. Berg, T. D. Tilley and R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 460.
- [12] W. Clegg, C. Eaborn, K. Izod, P. O'Shaughnessy and J. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2815.
- [13] H. Nakamura, Y. Nakayama, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa and Y. Kai, *Organometallics* **2000**, *19*, 5392.
- [14] G. B. Deacon and C. M. Forsyth, *Organometallics* **2003**, *22*, 1349.
- [15] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod and J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12071.
- [16] G. Heckmann and M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4227.
- [17] M. Niemeyer, *Acta. Cryst.* **2001**, *E57*, m578.
- [18] R. L. Gerteis, R. E. Dickerson and T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 872.
- [19] J. L. Atwood and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2538.
- [20] H. Schumann, J. Pickardt and N. Bruncks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 120.
- [21] (a) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Ed., Ithaca, **1960**. (b) A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215.





V

**Trimethylttrium and  
Trimethyllutetium**

**Abstract**

Homoleptic  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Lu}$ ) display masked  $[\text{LnMe}_3]_n$  reversibly producing the donor-free variant by equimolar Lewis base addition.  $[\text{LnMe}_3]_n$  are highly condensed thermally stable compounds which are insoluble in aliphatic and aromatic solvents and which readily form peralkylated heterobimetallic complexes with aluminum, gallium, and magnesium alkyls.

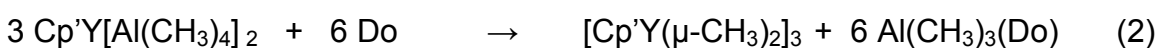
## Trimethylttrium and Trimethyllutetium

### Introduction

Permethylated transition metal complexes as represented by neutral  $M(\text{CH}_3)_x$  and anionic  $M(\text{CH}_3)_y^{n-}$  have attracted considerable interest not only for displaying the simplest truly organometallic derivatives but also for their intrinsic bonding phenomena [1,2]. While structural and theoretical investigations have made enormous progress for thermally labile homoleptic group 4, 5, 6, and 7 derivatives, monometallic group 3 and lanthanide congeners remained elusive [2,3]. For example, the synthesis of rare-earth alkyls such as  $\text{LnEt}_3$  has been claimed as early as 1935, however, striking evidence of their existence, be it spectroscopic details or clarifying follow-up chemistry, has never been provided [4]. Also, ease of  $\beta$ -H-elimination in such early transition metal alkyl complexes led to controversial discussions [5,6]. However, a considerable number of silylalkyl complexes including homoleptic, donor-coordinated, donor-functionalized, and ate-type derivatives have been unambiguously identified [7-119]. In the early 1980s, Schumann et al. reported the synthesis of thermally stable ate complexes of type  $[\text{Li}_3(\text{donor})_3][\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$  (donor = TMEDA, DME) for the entire rare-earth metal series featuring an octahedral coordination geometry.<sup>[12]</sup> Approximately ten years later, Evans et al. described permethylated derivatives  $\text{Nd}(\text{GaMe}_4)_3$  and  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) which can be seen as trimethylgallium and trimethylaluminum adduct complexes, respectively, of elusive  $[\text{LnMe}_3]$  [13,14]. Meanwhile heterobimetallic derivatives  $\text{Ln}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_3$  are available for the entire group 3 and 4f element series except the scandium and promethium derivatives [15,16]. Herein and another ten years later we wish to describe the synthesis and derivatization of trimethylttrium and trimethyllutetium.

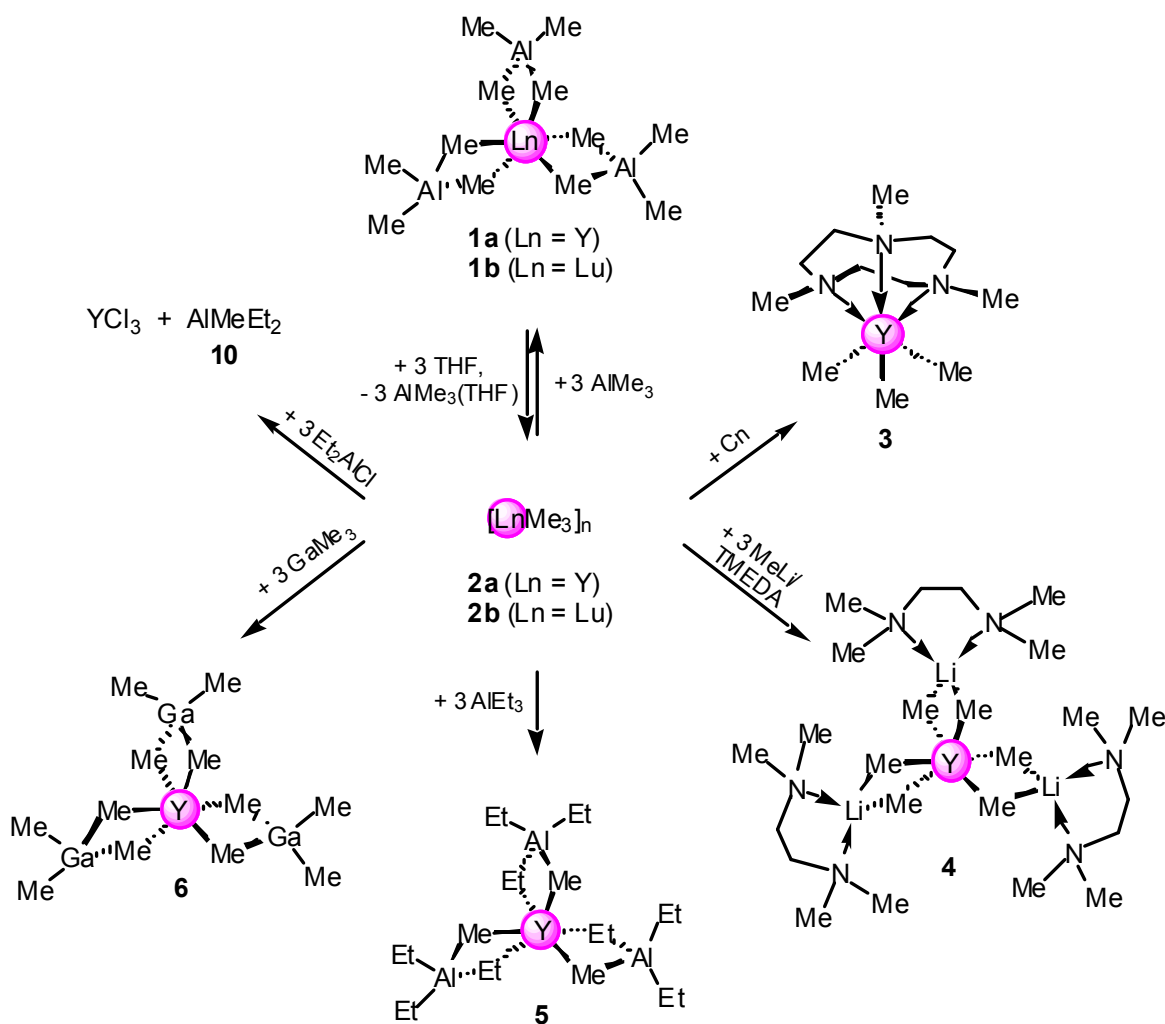
## Results and Discussion

**Synthesis of Trimethylttrium and Trimethyltutetium.** Donor(Do)-induced tetraalkylaluminate cleavage (Do = THF, diethylether, pyridine) has been previously applied to convert heteroleptic lanthanidocene and half-lanthanidocene complexes,  $\text{Cp}'_2\text{Ln}(\text{AlR}_4)$  and  $\text{Cp}'\text{Ln}(\text{AlR}_4)_2$ , into the corresponding  $\sigma$ -bonded alkyl derivatives (eqs 1 and 2,  $\text{Cp}'$  = substituted cyclopentadienyl) [17-20].



We found that homoleptic  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  (**1a**) and  $\text{Lu}(\text{AlMe}_4)_3$  (**1b**) are also amenable to this donor-induced tetraalkylaluminate cleavage. Accordingly, addition of a stoichiometric amount of THF (3 equivalents) to a hexane solution of **1a** at ambient temperature produced a white precipitate being completely insoluble in aliphatic and aromatic solvents (Scheme 1). After several hexane washings and “drying” under high vacuum, the white powder was identified as polymeric  $[\text{YMe}_3]_n$  (**2a**). Optimized conditions for this cleavage reaction comprise the use of freshly sublimed **1a** as well as less Lewis-basic donor diethyl ether as a cleavage reagent, and a lower reaction temperature ( $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ) [21]. An  $^1\text{H}$  NMR experiment in  $\text{C}_6\text{D}_6$  confirmed  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3(\text{OEt}_2)$  as the only soluble byproduct of the cleavage reaction [ $\sigma = -0.42$  (s, 9H,  $\text{AlCH}_3$ ), 0.73 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.25 (q, 4H,  $\text{OCH}_2$ ) ppm]. Note that due to its relatively low sublimation point ( $80\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar: >90% yield) compound **1a** belongs to the most volatile rare-earth metal compounds [22]. Such optimized reaction conditions are crucial for the synthesis of pure  $[\text{LuMe}_3]_n$  (**2b**). The new precursor  $\text{Lu}(\text{AlMe}_4)_3$  (**1b**) is best separated from the synthesis co-product  $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-NMe}_2)]$  via fractionate sublimation (ca.  $90\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar: >20% yield) [23]. **Caution!** Compound **2b** which is also obtained quantitatively as a white powder like the yttrium derivative **2a** detonates spontaneously when exposed to air and also decomposes spontaneously at elevated temperature

under high vacuum (ca. 80 °C/10<sup>-4</sup> mbar) to yield a black powder. Except the CH microanalytical data, the first unambiguous evidence for the formation of compounds **2** stemmed from the complete reversibility of this donor-induced cleavage reaction (Scheme 1) [18]. That is, treatment of both precipitated **2** (same reaction mixture) and isolated/hexane re-suspended **2** with 3 equiv of AlMe<sub>3</sub> re-formed homoleptic complexes **1** quantitatively, visually indicated by a clear solution.



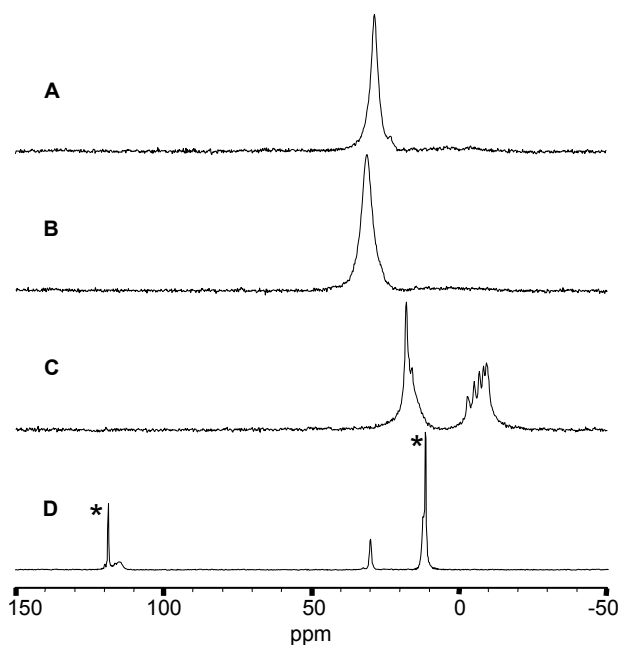
**Scheme 1.** Synthesis and derivatization of [LnMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (**2**). Detailed reaction conditions are given in the supporting information (Cn = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane).

A uniform coordination environment at the rare-earth metal center in compounds **2** was evidenced by solid state FTIR and MAS NMR spectroscopy. Nujol mulls of  $[\text{LnMe}_3]_n$  gave spectra with a characteristic vibration at 1190 and 1999  $\text{cm}^{-1}$  for the yttrium and lutetium derivative, respectively, and a broad intense low-energy band featuring three maxima at 522, 431, and 361  $\text{cm}^{-1}$  (**2a**). The  $^1\text{H}$  MAS NMR spectrum of **2a** shows a broad resonance centered at -0.3 ppm exhibiting two well resolved shoulders at ca. 0.1 and 1.0 ppm (**2b**: 0.1, 1.0 ppm). The  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR spectra of compounds **2** are shown in Figure 1 (A and B). Each one signal at 28.3 (**2a**) and 31.4 ppm (**2b**) was detected for the methyl carbon atoms. For comparison, the yttrium precursor complex **1a** revealed two signals at ca. -10 and 18.0 ppm assignable to Y- $\text{CH}_3$ -Al bridging and Al- $\text{CH}_3$  terminal methyl ligands (Figure 1/C). Half-yttrocene  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Me})_2]_3$  (**9**) exhibits  $^{13}\text{C}$  resonances at 11.9, 30.3 and 118.7 ppm attributable to  $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$  substituents, Y- $\text{CH}_3$ -Y bridging methyl ligands, and  $\text{Cp}^*$  ring carbon atoms, respectively (Figure 1/D) [19]. Similar solid-state NMR chemical shifts have been reported previously for complex  $\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{Cp}^*$ : 123.1, 12.0 ppm; Th- $\text{CH}_3$ (terminal): 68.4) [24]. These findings clearly hint to the formation of homoleptic complexes **2** (etheral donor ligands can be ruled out by the  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR spectra) and to the absence any methyl groups bonded to aluminum centers [25, 26]. Carbon resonances of "Al- $\text{CH}_3$ " moieties were previously shown to appear way upfield [27]; this is also corroborated by the spectrum of precursor compound **1a** (Figure 1/C).

Preliminary investigations toward the reaction behavior of  $[\text{LnMe}_3]_n$  were performed on the yttrium derivative (**2a**) and are briefly described in the following (Scheme 1).

*Addition Reactions.* Although the isolation of simple ether donor adduct complexes such as  $\text{YMe}_3(\text{THF})_x$  was not successful, addition of a stoichiometric amount of 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Cn) to a suspension of  $[\text{YMe}_3]_n$  in hexane gave  $[\text{CnYMe}_3]$  (**3**) in almost quantitative yield [28]. The solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of complex **3** (not shown) is similar to its solution spectrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) and shows signals at 55.2 ( $\text{NCH}_2$ ), 48.7 ( $\text{NCH}_3$ ), and 20.9 ppm

( $\text{YCH}_3$ ). In the presence of TMEDA as a *N*-donor solvent treatment of  $[\text{YMe}_3]_n$  with 3 equivalents of MeLi gave Schumann's ate complex  $[\text{Li}_3(\text{TMEDA})][\text{Y}(\text{CH}_3)_6]$  (**4**) in moderate yields [12]. Given the "reversibility" of the  $[\text{LnMe}_3]_n$  formation, we anticipated that other strong Lewis acids might redissolve  $[\text{LnMe}_3]_n$  as well. Accordingly,  $\text{AlEt}_3$  and  $\text{GaMe}_3$  form heterobimetallic/heteroleptic  $\text{YAl}_3\text{Me}_3\text{Et}_9$  (**5**) and heterobimetallic/homoleptic  $\text{YGa}_3\text{Me}_{12}$  (**6**) in almost quantitative yields (Scheme 1) [29]. While compound **5** was obtained as an oily residue, tetramethylgallate complex **6** gave colorless crystals from hexane solutions. Complex **6** shows a very broad  $^1\text{H}$  NMR signal in  $\text{C}_6\text{D}_6$  solution being indicative of a decreased fluxional behavior of the bridging and terminal methyl ligands compared to tetramethylaluminate **2a**.



**Figure 1.**  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR spectra of (A) neat  $[\text{YMe}_3]_n$  (**2a**), (B) neat  $[\text{LuMe}_3]_n$  (**2b**), (C) neat  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  (**1a**), and (D) neat  $[\text{Cp}^*\text{YMe}_2]_m$  (**9**). Resonances due to  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$  ( $\text{Cp}^*$ ) are indicated by asterisks.

**Ligand exchange reactions.** Instantaneous methane evolution was observed when compound  $[\text{YMe}_3]_n$  was treated with Brønsted acidic substrates such as  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{HOCHtBu}_2$ , and  $\text{HC}_5\text{Me}_5$  ( $\text{HCp}^*$ ) in hexane. The three-equivalent

reactions of each silylamine and alcohol gave the homoleptic complexes  $Y[N(SiMe_3)_2]_3$  (**7**) and  $[Y(OCHtBu)_2]_3$  (**8**) in high yields (not shown in Scheme 1).<sup>[30,31]</sup> Due to ligand scrambling half-yttrocene complex  $[Cp^*YMe_2]_m$  (**9**) did not form selectively upon addition of one equivalent  $Cp^*H$  to compound **2a**, however, could be identified via  $^1H$  NMR spectroscopy [19]. A  $[Me] \rightarrow [Cl]$  transformation with formation of  $YCl_3$  occurred by treatment of compound **2** with  $AlMe_2Cl$  documenting the comparatively increased halophilie of the rare-earth elements. Use of  $AlEt_2Cl$  as a halogenating reagent afforded mixed aluminum alkyl "AlMeEt<sub>2</sub>" (**10**) as a co-product.

## Conclusion

In conclusion, we have shown that homoleptic rare-earth metal methyl complexes can be obtained via donor-induced tetraalkylaluminate cleavage of  $Ln[(\square-Me)_2AlMe_2]_3$  ( $Ln = Y, Lu$ ). Compounds  $[LnMe_3]_n$  display highly condensed materials featuring one type of bridging methyl ligands. At least compounds  $[LnMe_3]_n$  derived from the smaller rare-earth metal cations are stable at ambient temperature and are accessible to a variety of ligand exchange and addition reactions. Current investigations of compounds  $[LnMe_3]_n$  focus on (a) the accessibility of derivatives of the large rare-earth metal cations, (b) the feasibility of controlled alkyl elimination reactions, and (c) the catalytic potential.

## Experimental Details

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glovebox techniques (MBraun MB150B-G-II;  $<1$  ppm  $O_2$ ,  $<1$  ppm  $H_2O$ ). Hexane, THF, and diethylether were purified by using Grubbs columns (MBraun SPS, solvent purification system).  $C_6D_6$  was obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na/K alloy for 24 h, and filtered. Hexamethyldisilazane, TMEDA, and 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Cn) were purchased from Aldrich.



Pentamethylcyclopentadiene (HCp\*) and Di-*tert*butylmethanol were synthesized according to the literature (ref. A, 28). Trimethylaluminum (Strem), AlMe<sub>2</sub>Cl (Aldrich), AlEt<sub>3</sub> (Aldrich), AlEt<sub>2</sub>Cl (Aldrich), and AlMe<sub>3</sub> (Strem), were used as received. MeLi (Acros) was received as 1.6 M solution in diethylether, dried *in vacuo*, and stored in a glovebox. Homoleptic Ln(AlMe<sub>4</sub>) (Ln = Lu, Y) were synthesized according to the literature (ref. 14). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data were obtained in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> solution at 25 °C from a FT-JEOL-JNM-GX-400 (<sup>1</sup>H: 399.80 MHz; <sup>13</sup>C: 100.51 MHz) and a FT-JEOL-JNM-GX-270 (<sup>1</sup>H: 270 MHz; <sup>13</sup>C: 67.5 MHz) spectrometer. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C shifts are referenced to internal solvent resonances and reported relative to TMS. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C MAS NMR spectra were obtained at ambient temperature on a Bruker AV300 instrument in a magnetic field of 7.04 T (the resonance frequencies were 300.13 and 75.46 MHz), using 4 mm standard MAS probes. <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded using cross polarization and proton decoupling. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were referenced to adamantane (<sup>1</sup>H: 2.00 ppm; <sup>13</sup>C: 29.46 ppm to adamantane). The following conditions were used in the measurements: <sup>1</sup>H, pulse repetition 2.0 s, spinning speed 8 kHz; <sup>13</sup>C, pulse repetition 5.0 s, spinning speed 8 kHz. IR spectra were recorded on a Perkin Elmer FTIR spectrometer 1760X or a Jasco FT/IR – 460 Plus spectrometer using Nujol mulls sandwiched between Csl plates. Elemental analyses were performed in the microanalytical laboratory of the institute.

**Tris(tetramethylaluminate)lutetium (1b).** In a glovebox, Lu(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(LiCl)<sub>3</sub> (3.21 g, 9.21 mmol) was suspended in hexane. 6 Eq of AlMe<sub>3</sub> (3.98 g, 55.25 mmol) were dissolved in hexane and added under vigorous stirring. After stirring the reaction mixture for 24 h, LiCl was separated by centrifugation and the solvent removed *in vacuo*. Further purification was achieved by crystallization from hexane at -35 °C and subsequent sublimation at 90 °C and 3.5·10<sup>-3</sup> mbar, yielding 602 mg (15%) of the white crystalline product. IR (Nujol):  $\nu = 1304$  w, 1222 vs, 1200 vs, 1103 w, 1034 m, 890 m, 696 vs, 572 vs, 549 vs, 453 s cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta = -0.08$  ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,

25 °C):  $\delta = 3.72$  (vbr) ppm. Elemental analysis calcd. for  $C_{12}H_{36}Al_3Lu$  (436.333 g/mol): C 33.03, H 8.32; found: C 32.85, H 8.11, N < 0.1.

**Trimethylyttrium(III) (2a).** In a glovebox, 3eq of cold diethylether (222 mg, 3.00 mmol) were diluted with 5 ml of cold hexane (-35 °C) and added under vigorous stirring to  $Y(AlMe_4)_3$  (**1**) (350 mg, 1.00 mmol) dissolved in 10 ml of cold hexane. Instant formation of a white precipitate was observed. After stirring the reaction mixture for 10 min, the product was separated by centrifugation and washed three times with hexane for complete removal of any soluble by-products. After drying for 6 h in high vacuum, the  $[YMe_3]_n$  (**2a**) was obtained as a white powder in quantitative yield (133 mg) which is also insoluble in benzene and toluene. IR (Nujol):  $\nu = 1191$  vs, 522 s, 431 s, 361 s, 320 w  $cm^{-1}$ . Far IR (polyethylene): 186 w  $cm^{-1}$ .  $^1H$  MAS NMR (300.13 MHz, 25 °C):  $\delta = 1.0, 0.1, -0.3$  ppm.  $^{13}C$  MAS NMR (75.46 MHz, 25 °C):  $\delta = 28.3$  ppm. Elemental analysis calcd. for  $C_3H_9Y$  (134.010 g/mol): C 26.89, H 6.77; found: C 26.88, H 6.51. Following the procedure described above, a sample of  $Y(AlMe_4)_3$  (350 mg, 1.00 mmol), which was not recrystallized twice and not put under high vacuum for several hours, and THF (216 mg, 3.00 mmol) also quantitatively yielded **2a** (133 mg, 99 %) as a white powder. Elemental analysis calcd.  $C_3H_9Y$  (134.010 g/mol): C 26.89, H 6.77; found: C 28.37, H 7.30, N 0.1.

**Trimethyltutetium(III) (2b).** In a glovebox,  $Lu(AlMe_4)_3$  (300 mg, 0.69 mmol) was dissolved in 10 mL of cold hexane (-35 °C). Diethylether (153 mg, 2.07 mmol) was dissolved in 5 mL of cold hexane (-35 °C) and added to the aluminate solution under vigorous stirring. The mixture immediately formed a white precipitate. Centrifugation and several washings of the precipitate with hexane yielded 150 mg (99%) of  $[LuMe_3]_n$  (**2b**) as a white powder. IR (Nujol): 1304 w, 1202 vs, 1103 w, 1035 m, 889 m, 693 vs, 541 s, 440 s, 425 s  $cm^{-1}$ .  $^1H$  MAS NMR (300.13 MHz, 25 °C):  $\delta = 1.0, 0.2$  ppm.  $^{13}C$  MAS NMR (75.46 MHz,

25 °C):  $\delta = 31.4$  ppm. Elemental analysis calcd. for  $C_3H_9Lu$  (220.071 g/mol): C 16.37, H 4.12; found: C 16.19, H 3.94.

**Reaction of 2a with trimethylaluminum: formation of  $Y(AlMe_4)_3$  (1a).** In a glovebox, to a suspension of  $[YMe_3]_n$  (50 mg, 0.37 mmol) in 5 mL of cold (-35 °C) hexane were added under vigorous stirring 3 eq of trimethylaluminum (81 mg, 1.12 mmol) dissolved in 5 mL of cold (-35 °C) hexane. After less than 1 min the reaction mixture cleared up and after 10 min stirring at ambient temperature a clear solution was obtained. Evaporation of the solvent in *vacuo* yielded  $Y(AlMe_4)_3$  (**1a**, 131 mg) as colorless crystals in quantitative yield. Compound **1a** was identified by  $^1H$  and  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spectroscopy.

**Reaction of 2 with Cn: formation of  $CnYMe_3$  (3).** In a glovebox, to a suspension of  $[YMe_3]_n$  (50 mg, 0.37 mmol) in 5 mL of cold (-35 °C) hexane was added under vigorous stirring 1 eq of Cn (63 mg, 0.37 mmol) dissolved in 5 mL of cold (-35 °C) hexane. After warming up to ambient temperature and stirring for 30 min the reaction mixture did not clear up, however, the suspension became cloudier. The solvent was removed in *vacuo* which quantitatively gave  $CnYMe_3$  (113 mg) as a white solid. IR (Nujol): 1300 s, 1209 w, 1153 m, 1080 s, 1066 s, 1009 vs, 985 m, 890 w, 771 m, 742 m  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 2.38$  (s, 9H,  $NCH_3$ ), 2.26 (m, 6H,  $NCH_2$ ), 1.72 (m, 6H,  $NCH_2$ ), -0.22 (d, 9H,  $YCH_3$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 54.2$  ( $NCH_2$ ), 46.9 ( $NCH_3$ ), 21.2 ( $YCH_3$ ) ppm.  $^{13}C$  MAS NMR (75.46 MHz, 25 °C):  $\delta = 55.2$  ( $NCH_2$ ), 48.7 ( $NCH_3$ ), 20.9 ppm ( $YCH_3$ ). Elemental analysis calcd. for  $C_{12}H_{30}N_3Y$  (305.295 g/mol): C 47.21, H 9.90, N 13.76; found: C 48.59, H 9.87, N 13.34.

**Reaction of 2a with MeLi: formation of tris[*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine]lithium]-hexamethylttrate**

**$[Li(TMEDA)_2]_3[YMe_6]$  (4).** In a glovebox,  $[YMe_3]_n$  (50 mg, 0.37 mmol) and 3 eq

MeLi (24.4 mg, 1.11 mmol) were cooled to  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  and suspended in cold ( $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) TMEDA (4 mL). After stirring for 2 h, the reaction mixture cleared up. After stirring for additional 2 h, the reaction mixture was filtered. Evaporation of the solvent *in vacuo* yielded 133 mg of **4** (0.24 mmol, 66 %) as a white crystalline product. IR (Nujol): 1292 s, 1254 w, 1179 w, 1158 m, 1129 m, 1118 m, 1065 m, 1038 m, 1020 m, 948 s, 790 m, 771 w, 585 s, 550-380 br,s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 2.16 (s, 36H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.99 (m, 12H,  $\text{NCH}_2$ ), -0.56 (d, 18H,  $\text{YCH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 57.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 46.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 6.5 br ( $\text{YCH}_3$ ) ppm. Elemental analysis calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{Li}_3\text{N}_6\text{Y}$  (548.556 g/mol): C 52.55, H 12.03, N 15.32; found: C 52.13, H 12.28, N 15.07.

**Reaction of 2 with triethylaluminum:  $\text{Y}(\text{AlMeEt}_3)_3$  (**5**).** In a glovebox,  $[\text{YMe}_3]_n$  (50 mg, 0.37 mmol) was suspended in 5 mL of hexane. 3 Eq of triethylaluminum (128 mg, 1.12 mmol) were dissolved in 5 mL of hexane. After cooling both educts to  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the triethylaluminum solution was added under vigorous stirring to the  $[\text{YMe}_3]_n$  suspension. After several min the reaction mixture cleared up and after 30 min stirring at ambient temperature, a clear solution formed. Evaporation of the solvent *in vacuo* yielded  $\text{Y}(\text{AlMeEt}_3)_3$  (**5**, 172 mg, 97 %) as a light yellow oil. Note that the triethylaluminum employed has a purity of ca. 93% only. IR (Nujol): 1408 vs, 1303 w, 1220 vs, 1194 s, 1067 w, 985 vs, 955 vs, 918 m, 870 w, 686 vs (br), 548 vs, 468  $\text{cm}^{-1}$  vs.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 1.26 (t, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.13 (m br, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0.02 (d br, 3H,  $\text{YCH}_3$ ,  $\text{AlCH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 11.8, 11.2, 10.3, 10.0, 8.9 ppm.

**Tris(tetramethylgallate)yttrium(III) (**6**).** In a glovebox,  $[\text{YMe}_3]_n$  (50 mg, 0.37 mmol) was suspended in 5 mL of hexane and cooled to  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 3 Eq of  $\text{GaMe}_3$  (128 mg, 1.12 mmol) were dissolved in 5 mL of hexane, cooled to  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and added under rigorous stirring. After stirring for 15 min, the reaction mixture cleared up. After stirring for another 15 min, the mixture was filtered. Evaporation of the solvent *in vacuo* yielded 169 mg of compound **6** (0.37 mmol,

95%) as a white crystalline product. IR (Nujol): 1302 w, 1202 s, 967 w, 571 s, 530 s, 416  $\text{cm}^{-1}$  m.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = -0.10 ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 4.0 (vbr) ppm. Elemental analysis calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ga}_3\text{Y}$  (478.492 g/mol): C 30.12, H 7.58; found: C 31.30, H 7.34, N < 0.2.

**Reaction of 2 with hexamethyldisilazane: formation of  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (7).**

In a glovebox, to a suspension of  $[\text{YMe}_3]_n$  (50 mg, 0.37 mmol) in cold (-35  $^\circ\text{C}$ ) hexane were added 3 eq of hexamethyldisilazane (181 mg, 1.12 mmol) dissolved in cold (-35  $^\circ\text{C}$ ) hexane. Instant gas formation occurred. After stirring for 15 min at ambient temperature the solvent was removed in *vacuo* which gave  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (211 mg, >99%) as a white solid. The product and its purity were identified by NMR spectroscopy.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 0.29 (s) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 4.3 ppm.

**Reaction of 2 with di(*tert*-butyl)methanol: formation of  $[\text{Y}(\text{OCH}t\text{Bu}_2)_3]_2$  (8).**

In a glovebox, to a suspension of  $[\text{YMe}_3]_n$  (50 mg, 0.37 mmol) was suspended in cold (-35  $^\circ\text{C}$ ) hexane were added 3 eq of bis(*tert*-butyl)methanol (161 mg, 1.12 mmol) dissolved in cold (-35  $^\circ\text{C}$ ) hexane. Instant gas formation was observed and the reaction mixture cleared up within less than 5 min. The solvent was removed in *vacuo* yielded  $[\text{Y}(\text{OC}_9\text{H}_{19})_3]_2$  (**8**, 190 mg, >99%) as a white crystalline solid. Upon crystallization from hexane colorless crystals were obtained.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 3.40 (s, 3H, OCH), 1.21 (s, 54H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25  $^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 91.6 (OC), 38.1 ( $\text{CC}_4$ ), 30.2 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (Nujol): 1101 s, 1080 s, 1046 w, 1015 w, 982 w, 953 w, 766 w, 659 vs, 612 w, 555 w, 519 w  $\text{cm}^{-1}$ . Elemental analysis calcd.  $\text{C}_{27}\text{H}_{57}\text{O}_3\text{Y}$  (518.653 g/mol): C 62.53, H 11.08; found: C 61.78, H 11.47.

**Mono(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)bis(methyl)yttrium(III) (9).**

In a glovebox,  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  (199 mg, 0.50 mmol) was dissolved in hexane. Tetrahydrofuran (72 mg, 1.00 mmol) was dissolved in hexane and added under rigorous stirring to the aluminate solution. Instantly, the formation of a

white precipitate was observed. After stirring the reaction mixture for 5 min, the product had completely precipitated and was separated by centrifugation and washed 3 times with hexane. Drying *in vacuo* produced analytically pure complexes **9** as white powder in almost quantitative yield.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 2.00$  (s, 15H, Cp-Me);  $-0.41$  (q, 6H, YMe) ppm. Elemental Analysis: cal.  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Y}$  (484.440 g/mol): C 56.70, H 8.33; found: C 57.03, H 8.45.

**Reaction of 2 with dimethylaluminumchloride: formation of  $\text{AlMe}_3$ .** In a glovebox, to a suspension of  $[\text{YMe}_3]_n$  (25 mg, 0.19 mmol) in cold (-35 °C)  $\text{C}_6\text{D}_6$  were added under vigorous stirring 3 eq of dimethylaluminumchloride (52 mg, 0.56 mmol) dissolved in cold (-35 °C)  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Instant color change of the insoluble parts from light yellow to white was observed.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were measured without further purification and showed  $\text{AlMe}_3$  as the only product. Attention:  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  contained small amounts of hexane.  $\text{YCl}_3$  was not investigated by elemental analysis.

**Reaction of 2 with diethylaluminumchloride: formation of  $\text{AlEt}_2\text{Me}$  (**10**).** In a glovebox, to a suspension of  $[\text{YMe}_3]_n$  (25 mg, 0.19 mmol) in 5 mL of cold (-35 °C) hexane were added under vigorous stirring 3 eq of diethylaluminumchloride (67 mg, 0.56 mmol) dissolved in 5 mL of cold (-35 °C) hexane. Instant color change of the insoluble parts from light yellow to white was observed. After 5 min  $\text{YCl}_3$  (attention: not investigated by elemental analysis) was separated by filtration. The filtrate was evaporated *in vacuo* which gave  $\text{AlMeEt}_2$  (**10**) as a light yellow oil (54 mg, 96%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 1.09$  (t, 6H,  $\text{CCH}_3$ ),  $0.16$  (q, 4H,  $\text{AlCH}_2$ ),  $-0.11$  (s, 3H,  $\text{AlCH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 8.5$  ( $\text{CCH}_3$ ),  $0.9$  ( $\text{AlCH}_2$ ),  $-9.5$  ( $\text{AlCH}_3$ ) ppm.

## References

- [1] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 219.

- [2] K. Seppelt, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 147 and references cited therein.
- [3] For a recent review on non-cyclopentadienyl organolanthanide complexes, see: F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851.
- [4] For a survey of the historical development of homoleptic  $\sigma$ -bonded organolanthanide compounds, see: H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 95; b) H. Schumann, *J. Less-Common Met.* **1985**, *112*, 327.
- [5] For donor-solvated neopentyl complexes, see: a) M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Commun.* **1973**, 126; b) M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1027.
- [6] For homoleptic anionic tert-butyl ate complexes, see: a) A. L. Wayda, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7119; b) H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 215.
- [7] For a homoleptic donor-functionalized dimethylaminopropyl ate complex, see: T. Herbrich, K.-H. Thiele, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1609.
- [8] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1988**, 126; b) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12071; c) J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3933; d) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 4783; e) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwartz, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 91;
- [9] a) J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1978**, 140; b) Schumann, H.; Müller, J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C5-C7; c) W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7711; d) H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2422.
- [10] W. Clegg, C. Eaborn, K. Izod, P. O'Shaughnessy, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2925; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2815.

- [11] W. J. Evans, J. L. Shreeve, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 7.
- [12] a) H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 276; b) H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 120; c) H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69; d) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 29.
- [13] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1641.
- [14] a) W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107; b) W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1268.
- [15] a) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, M. Spiegler, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847; b) A. Fischbach, PhD Thesis, Technische Universität München, **2003**; c) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234; d) H. M. Dietrich, E. Herdtweck, R. Anwander, unpublished results.
- [16] For the synthesis and structural characterization of tetraalkylaluminate complexes of the divalent rare-earth metal centers,  $\{\text{Ln}[\text{AlR}_4]_2\}$  (R = Me, Et, *i*Bu), see: M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983.
- [17] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [18] M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021.
- [19]  $[\text{Cp}^*\text{YMe}_2]_3$  (**9**) can be obtained in high yield via donor-induced cleavage of  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$ : H. M. Dietrich, E. Herdtweck, R. Anwander, unpublished results.



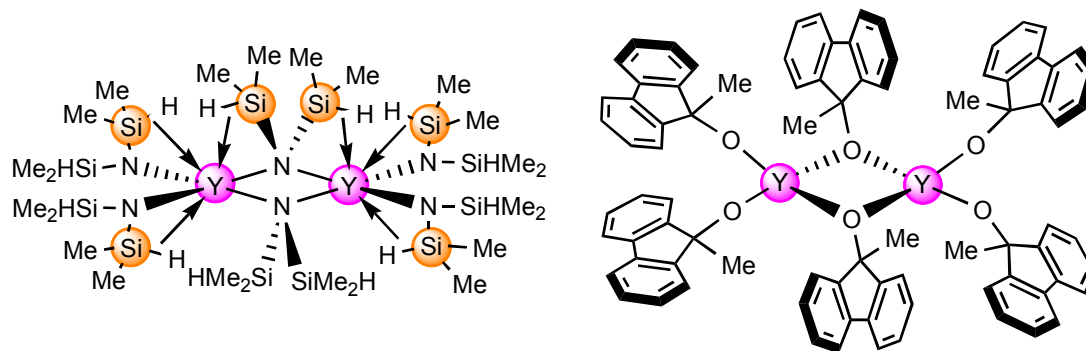
- [20] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, *13*, 69.
- [21] Non-stoichiometric reactions inevitably give Al-contaminated products as evidenced by atom absorption spectroscopy.
- [22] R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, T. Priermeier, O. Runte, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3545.
- [23] Lu(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (**1b**) is isostructural to Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [14a]: H. M. Dietrich, E. Herdtweck, R. Anwander, unpublished results.
- [24] P. J. Toscano, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 653.
- [25] Preliminary X-ray diffraction studies revealed [LnMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> to be amorphous powders.
- [26] I. Nagl, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 311.
- [27] R. Anwander, C. Palm, O. Groeger, G. Engelhardt, *Organometallics* **1998**, *17*, 2027.
- [28] S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45.
- [29] Mg(*n*Bu)<sub>2</sub> also redissolves [YMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> to form a heterobimetallic/heteroleptic YMg complex which was obtained as a colorless oil. For comparison, ZnEt<sub>2</sub> afforded no addition product.
- [30] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021.
- [31] W. A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1533.
- [32] HCp\*: Fendrick, Carol M.; Schertz, Larry D.; Mintz, Eric A.; Marks, Tobin J.; Bitterwolf, T. E.; Horine, P. A.; Hubler, T. L.; Sheldon, J. A.; Belin, D. D., *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 193.



**VI**

**Sounding out the Reactivity of  
Trimethylttrium**

## Abstract



Permethylated, oligomeric  $[YMe_3]_x$  reveals versatility and efficiency in ligand exchange reactions: a truly multi- $\beta$ -SiH-agostic complex  $[Y(N(SiHMe_2)_2)_3]_2$  and a new alkoxide complex  $[Y(9\text{-Me-fluoroxy})_2(\mu\text{-}9\text{-fluoroxy})_2]_2$  emerge from the protonolysis with  $HN(SiHMe_2)_2$  and alkylation of fluorenone, respectively.

## Sounding out the Reactivity of Trimethylttrium

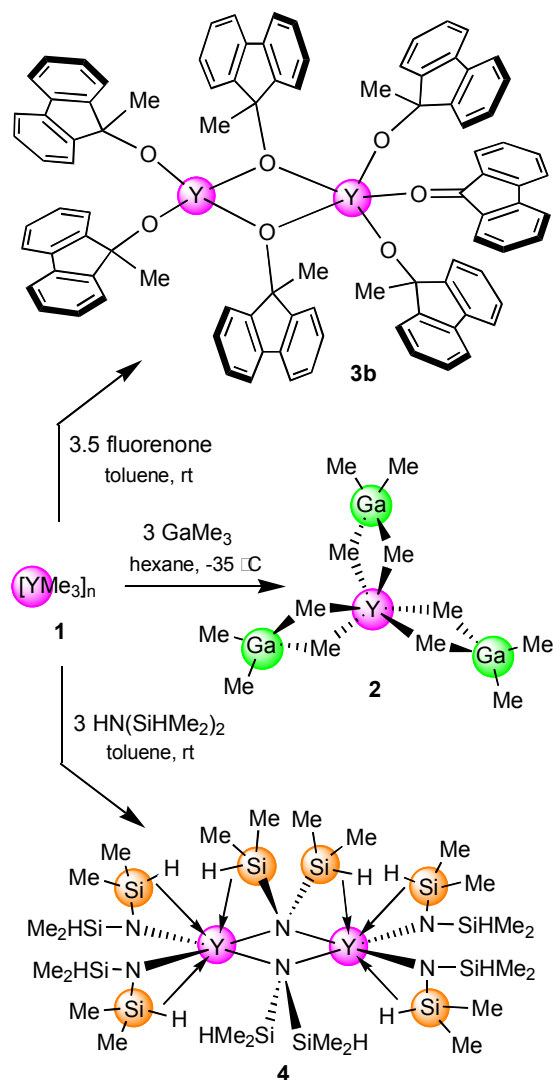
### Introduction

The reactivity and structural chemistry of organolanthanide complexes are intrinsically controlled by the steric features of spectator and actor ligands as well as by the presence of any coordinating donor molecules [1]. Unsolvated methyl complexes are classified as the most reactive organolanthanide complexes due to (a) the enhanced basicity, (b) small size, and (c) thermodynamic lability of the methyl actor ligand [2]. Methane activation [3] and multiple hydrogen abstraction [4] promoted by  $\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\text{CH}_3)$  and  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-CH}_3)_2]_3$ , respectively, witness this extraordinary reactivity. Crucially, the synthetic accessibility of unsolvated discrete methyl complexes depends on the availability of suitable precursors and/or efficient multi-step reaction sequences [5]. The formation of highly reactive and sterically unsaturated rare-earth metal centers is often indicated by solvent degradation,<sup>[6]</sup> self-degradation,<sup>[7]</sup> and/or occurrence of secondary “agostic” interactions [8]. Structurally characterized ate-free higher alkyl and aryl compounds comprise  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  [9,10],  $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  [11],  $\text{Yb}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3(\text{THF})_2$  [12],  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_3$  [13], and  $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{THF})_3$  [14], however, until now only the silylalkyl derivatives found wide-spread use in alkane elimination reactions [15]. Moreover, methyl derivatives are available in form of *ate* complexes  $[\text{Li}_3(\text{donor})_3][\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$  (donor = TMEDA (N, N, N', N'- tetramethylethylenediamine), DME (1,2-dimethoxyethane)) [16] and adduct complexes  $\text{Ln}(\text{MMe}_4)_3 = \text{LnMe}_3(\text{MMe}_3)_3 = (\text{M} = \text{Al}, \text{Ga})$  [17] as well as their solvated cationic variants  $[\text{YMe}_2(\text{THF})_5]^+[\text{BPh}_4]^-$  and  $[\text{YMe}(\text{THF})_6]^{2+}[\text{BPh}_4]^{2-}$  [18]. Recently, we described the synthesis of elusive trimethylttrium,  $[\text{YMe}_3]_n$  (**1**) from homoleptic tetramethylaluminate  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  [19] utilizing Lappert's donor(ether)-induced aluminate cleavage reaction [20]. Herein, we would like to give a preliminary reactivity protocol on  $[\text{YMe}_3]_n$  which suggests a multifaceted applicability in organometallic synthesis.

### Results and Discussion

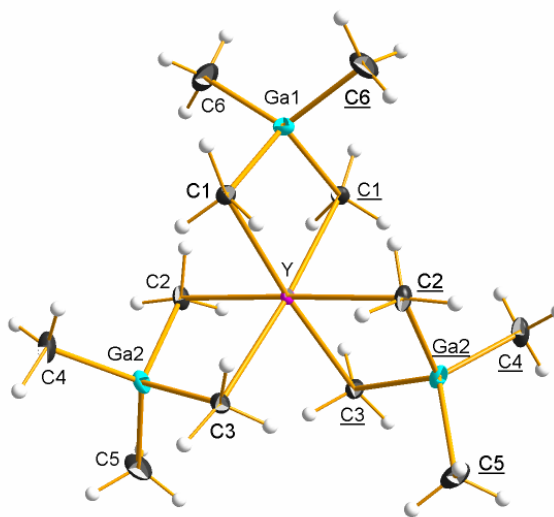
The feasibility of *Lewis acid base addition reactions* of  $[\text{YMe}_3]_n$  with other main group metal alkyls has been already pointed out previously [19]. Accordingly, homoleptic

gallate  $\text{Y}(\text{GaMe}_4)_3$  (**2**) was obtained from the reaction of **1** with  $\text{GaMe}_3$  in quantitative yield (Scheme 1). So far, only two investigations of molecular rare-earth metal gallates exist [17a,21]. Note that the Ln-Ga-heterobimetallic interplay is of relevance for advanced materials such as Y-Ga-garnets employed in laser, microwave, and acoustic device technology [22]. Our synthesis route using the detour via aluminate formation  $\rightarrow$  donor-induced cleavage  $\rightarrow$   $\text{GaMe}_3$  addition avoids excessive use of expensive  $\text{GaMe}_3$  and undesired gallium-containing byproducts inherent to the originally applied amide elimination reaction [17a].



**Scheme 1.** Three different reaction pathways of  $[\text{YMe}_3]_n$ .

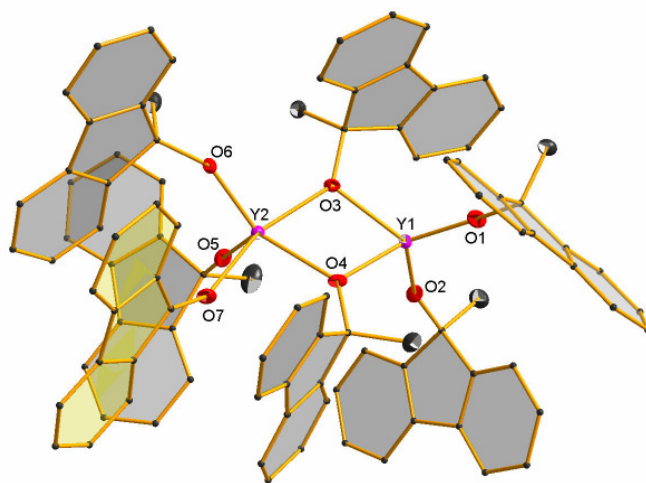
Unlike the neodymium congener (tetragonal space group  $I4_1/a$ ),  $Y(\text{GaMe}_4)_3$  (**2**) crystallized in the monoclinic space group  $C2/c$  with two crystallographically equivalent tetramethylgallate ligands (Figure 1) [23]. The Y–C distances of 2.505(2) – 2.521(2) Å lie in the same range as in  $Y[\text{AlMe}_4]_3[\text{Al}_2\text{Me}_6]_{0.5}$  (2.505(6) – 2.514(8) Å) [17b]. Surprisingly, the Y---Ga distances ranging from 3.0393(4) – 3.0502(3) Å are significantly shorter than the Y---Al distances in  $Y[\text{AlMe}_4]_3[\text{Al}_2\text{Me}_6]_{0.5}$  (av. 3.068 Å), which is also reflected in less acute C–Y–C angles (86.40(7)–87.16(10) *versus* 84.33 – 84.81°). As unambiguously evidenced by the neutron diffraction study of  $\text{Nd}[\text{AlMe}_4]_3[\text{Al}_2\text{Me}_6]_{0.5}$  [17c], also complex **2** shows five-coordinate bridging carbon atoms with each two of the hydrogen atoms tilted toward the larger Lewis-acidic metal center.



**Figure 1.** Molecular structure of  $[\text{Y}(\text{GaMe}_4)_3]$  (**2**) shown with atomic displacement parameters at the 50% level and refined H atoms. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Y–Ga1 3.0393(4), Y–Ga2 3.050(3), Y–Ga3 3.050(3), Y–C1 2.505(2), C1–Ga1 2.117(2), Ga1–C6 1.971(3), Y–H1B 2.48(2), Y–C1–Ga1 81.76(7), C1–Y–C1 87.16(10), C1–Ga1–C1 109.32(11), C1–Ga1–C6 105.07(11), C1–Y–C2 91.64(8).

Nucleophilicity-driven addition of  $\text{M}-\text{CH}_3$  moieties to carbonylic functionalities are routine reactions in organic synthesis, utilizing organometallics such as  $\text{MeLi}$ ,  $\text{MeMgX}$  (*Grignard* reagent), and  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  [25]. There is a dearth of data on rare-earth metal alkyl-promoted alkylation reactions of  $\text{C}=\text{O}$  moieties [26]. For example, by targeting selective ketone functionalization rare-earth metal alkoxide derivatives of tertiary alcohols would be accessible [27]. The resulting soluble/volatile alkoxide

complexes would complement the library of important precursor compounds for advanced ceramics via MOCVD and sol gel processes [28]. In order to test the methylating capability of **1**, we examined its reaction with 3 eq of 9-fluorenone in toluene (Scheme 1) [29]. This transformation proceeded selectively (>95%) affording the envisaged methylation product with sterically demanding 9-Me-fluoroxy ligands [30]. The new homoleptic alkoxide  $[Y(OC_{14}H_{11})]_2$  (**3**) was identified by NMR ( $CH_3$ , s, 1.53 ppm) and IR spectroscopy as well as elemental analysis. The  $^1H$  NMR spectrum also indicated the presence of non-methylated fluorenone as a minor byproduct, however, with signals considerably shifted to higher field. This is in accordance with the orange color of the reaction product (mixture). The byproduct could be separated by fractionate crystallization and was X-ray crystallographically characterized as  $[Y(OC_{14}H_{11})_2(\mu-OC_{14}H_{11})]_2(\text{fluorenone})$  (**3b**) (Figure 2) [23]. The preferred crystallization of dinuclear rare-earth metal alkoxide complexes in the presence of an additional donor molecule has been reported previously [31].



**Figure 2.** Molecular structures of  $[Y(OC_{14}H_{11})_2(\mu-OC_{14}H_{11})]_2(\text{fluorenone})$  (**3b**) with atomic displacement parameters at the 50% level. The hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Y2-O4 2.301(4), Y2-O5 2.028(4), Y2-O7 2.319(4), Y1-O4-Y2 105.18(15), O3-Y2-O4 71.37(13), O4-C43-C56 110.0(5), Y2-O4-C43 133.7(3), Y2-O5-C57 175.6(4), Y2-O7-C85 152.7(4).

The asymmetric coordination environment of the dimeric complex is tentatively reflected in the Y–O bond lengths. The four-coordinate yttrium centers show average terminal and bridging Y–O bond distances of 2.038 and 2.240 Å, respectively, while

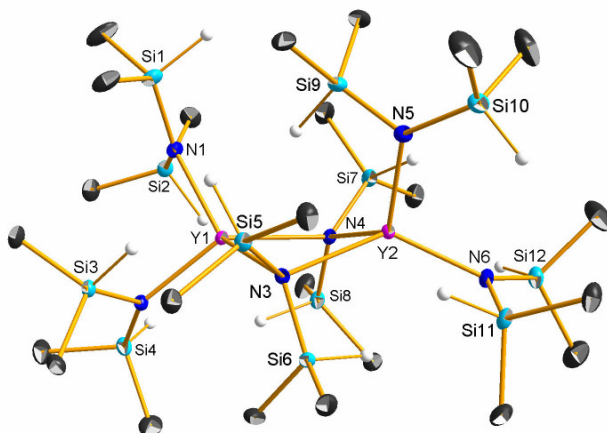


those of the five-coordinate yttrium center average 2.060 and 2.275 Å [31]. The overall steric bulk of the 9-Me-fluoroxy ligand can be compared with that of  $\text{OCHtBu}_2$ ,  $\text{OCPh}_3$ , and  $\text{OSiMe}_2\text{tBu}$  giving likewise dimeric complexes of the smaller-sized rare-earth metal cations [28]. For comparison, the “smaller”  $\text{OtBu}$  ligand accomplishes trinuclear complexes [28]. The Y-O-C bond angles indicate enhanced conformational flexibility ranging from 145.40(4) to 168.8(4)°. The Y–O(fluorenone) donor bond of 2.319(4) Å is considerably elongated compared to the Y–O(phosphinoyl) distance of 2.263(3) Å in  $\text{Y}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{OP}^n\text{Bu}_3)_2$  [31a].

Methane elimination reactions with **1** readily proceed as initially found for the formation of  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  [19]. Rare-earth metal bis(trimethylsilyl)amide complexes are known as routine synthesis precursors in organolanthanide chemistry [32]. Since our group introduced the “extended silylamide route” based on the sterically more flexible  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_x$  ( $x = 1, 2$ ) we have been intrigued by its solvent-free variant [32b, 33]. In our hands, various attempts to isolate “ $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3$ ” failed, including (a) a silylamine elimination with  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , (b) an alkane elimination with  $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , and (c) complete THF donor displacement either by the toluene reflux method or  $\text{AlMe}_3$ -mediated Lewis-acid competition [34]. For heteroleptic complexes, the  $[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$  ligand was found to be prone to extensive  $\beta$ -SiH---Ln agostic interactions [35]. Surprisingly, treatment of  $[\text{YMe}_3]_n$  (**1**) with  $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$  even at ambient temperature led to the isolation of “ $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3$ ” (**4**) (Scheme 1). The reaction mixture in toluene cleared up after 2 h, accompanied by slow gas formation. Although the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the oily product indicated different silylamide ligand environments, the homoleptic bis(dimethylsilyl)amide complex **4** could be crystallized as the main product from hexane (41% yield). An X-ray structure analysis revealed the dimeric homoleptic rare-earth metal amide complex,  $\{\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2[\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2]\}_2$  [23,24].

The asymmetrically bridged molecule exhibits Y–N bond distances of average 2.241 (terminal) and 2.479 Å (terminal) which lie in the expected range. For comparison, the Y–N bond lengths in  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  range from 2.229(4) to 2.276(4) Å [36]. The most striking structural feature is the appearance of Y---SiH multi- $\beta$ -agostic interactions. Each of the terminal silylamide ligands shows one close Y---SiH contact with minimum Y---Si and Y---H distances of 3.0521(7) Å and 2.41(3) Å, respectively. One of the bridging ligands features a  $\beta$ -diagostic interaction with both metal centers (SiH-Y1---Si8, 3.1375(7), Y2---Si7 3.1012(7) Å), while the other bridging ligands

shows Y---Si6 distances  $> 3.1620 \text{ \AA}$ . As a result, the Y centers and bridging N atoms are not coplanar ( $\angle_{\text{distortion}} = 27.24^\circ$ ). Similar bonding phenomena were previously reported for the trinuclear partially solvated Sm(II) derivative  $\text{Sm}\{[(\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2)_2\text{Sm}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})_2]\}_2$  [37]. The IR spectrum of complex **4** (Nujol mull) clearly supports the appearance of agostic interactions in solid state, as indicated by two separate SiH stretching frequencies at 2095 (non-agostic) and 1931  $\text{cm}^{-1}$  (agostic), respectively (see supplementary information). In contrast, the ambient temperature solution  $^1\text{H}$  NMR spectrum displays only one signal set for the silylamide ligands ( $\delta_{\text{SiH}}$  4.89 ppm) in accordance with their high mobility and the occurrence of weak agostic interactions.



**Figure 3.** Molecular structures of  $\{\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2[\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2\}_2$  (**4**) shown with atomic displacement parameters at the 50% level. Selected bond distances ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg): Y1-N4 2.5036(18), Y1-N1 2.2535(18), Y2-H8 2.41(3), Y1-Si2 3.0521(7), Y1-Si3 3.0569(7), Y1-Si8 3.1375(7), Y2-Si11 3.0929(7), Y2-Si7 3.1012(7), Y2-Si6 3.1620(7), Y2-Si9 3.1990(7), Si8-N4-Si7 118.96(11), Si5-N3-Si6 117.34(10), Y1-N4-Si8 93.79(8), Y1-N3-Si5 108.40(9), Si3-N2-Si4 124.02(11), Y1-N2-Si3 99.98(9), Y1-N2-Si4 135.65(11).

## Conclusion

In conclusion, this preliminary reactivity study on  $[\text{YMe}_3]_n$  reveals a high potential in alkylation studies of carbonylic functionalities and, hence for the synthesis of new sterically crowded rare-earth metal alkoxide complexes. Moreover, the easy formation of unsolvated homoleptic complexes  $\text{YL}_3$  via alkane elimination reactions, as shown for  $\{\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2[\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2\}_2$ , suggests the feasibility of unsolvated

heteroleptic organolanthanide compounds of type “YL<sub>2</sub>Me” and “YLMe<sub>2</sub>”. The latter are prioritized target molecules in organolanthanide catalysis and might give access to unprecedented strong secondary metal---ligand interactions.

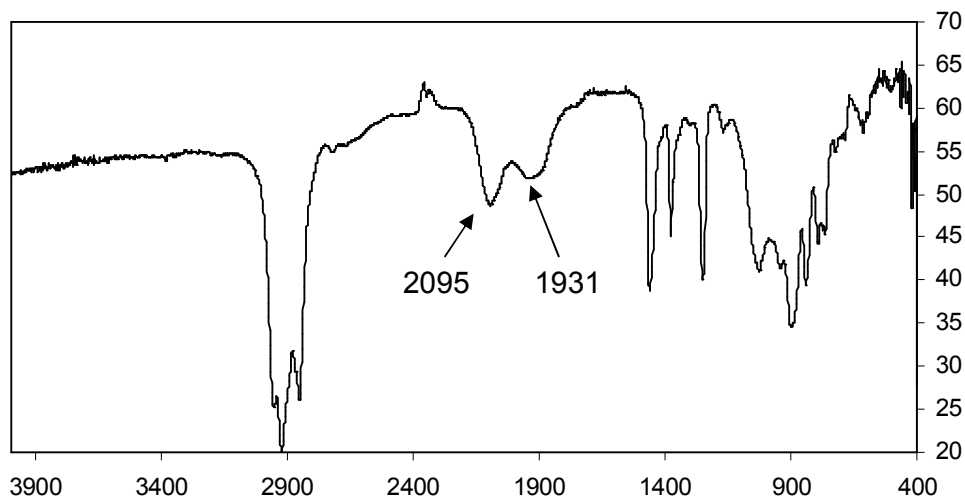
### Experimental Details

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glovebox techniques (MBraun MB150B-G-II; <1 ppm O<sub>2</sub>, <1 ppm H<sub>2</sub>O). Hexane and toluene were purified by using Grubbs columns (MBraun SPS, solvent purification system). C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> was obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na/K alloy for 24 h, filtered, and stored in a glovebox. Tetramethyldisilazane, HN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, was purchased from Aldrich and degassed (freeze-pump-thaw) before use. Fluorenone was received from Aldrich and outgassed under high vacuum overnight before use. Complexes [YMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> and Y(GaMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were synthesized according to the literature (ref. 19). NMR spectra were recorded at 25 °C on a *BRUKER-AVANCE-DMX400* (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz; <sup>13</sup>C: 100.62 MHz). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C shifts are referenced to internal solvent resonances and reported in *parts per million* relative to TMS. IR spectra were recorded on a *NICOLET-Impact 410 FTIR* spectrometer as Nujol mulls sandwiched between CsI plates. Elemental analyses were performed on an *Elementar Vario EL III*.

**Y(OC<sub>14</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub> (3):** 30 mg (0.22 mmol) of freshly prepared [YMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> were suspended in 5 ml hexane. 121 mg (0.67 mmol) of fluorenone in 5 ml hexane was added under vigorous stirring at ambient temperature. After stirring this mixture for 12 h, the solvent was removed in vacuum to yield 149 mg (98%) of a yellowish powder. The product (mixture) is almost insoluble in hexane and dissolves in toluene and benzene to give a orange solution. The byproduct [Y(OC<sub>14</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·(fluorenone) crystallized from a toluene/hexane (5/1) mixture in form of yellow plates. IR (Nujol):  $\nu = 1675$  w, 1585 w, 1295 m, 1238 s, 1211 s, 1124 m, 1093 vs, 974 m, 936 m, 763 vs, 733 vs, 630 w, 590 m cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 7.41 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.08 (t, 4H), 1.53 (s, 3H) ppm. <sup>13</sup>C (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): 152.9, 138.3, 128.7, 127.9, 125.1, 122.3, 119.7, 82.7 ppm. Elemental analysis (%): calcd for C<sub>42</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>Y (674.627 g mol<sup>-1</sup>): C 74.78, H 4.93; found: C 75.03, H 5.25.

**[Y(N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (4)**: 40 mg (0.23 mmol) of freshly prepared [YMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (**1**) were suspended in 3 ml toluene. 119 mg (0.90 mmol) of HN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 3 ml toluene were added under vigorous stirring at ambient temperature, while instant gas formation was observed. After 20 min the reaction mixture cleared up indicating that **1** has been consumed. The solution was filtered and the solvent removed under vacuum to give 143 mg (98%) of the product as a colorless oil. Complex **4** could be crystallized from hexane as large colorless plates at -35 °C. IR (Nujol):  $\nu$  = 2095 br s, 1931 br s, 1250 vs, 1028 vs, 943 vs, 896 vs, 840 vs, 791 s, 775 s, 765 s, 419 m, 409 m cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H (400 MHz, toluene-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): 4.89 (m, 1H), 0.41 (d, 6H) ppm. <sup>13</sup>C(100 MHz, toluene-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): 2.9 ppm; elemental analysis (%): calcd for C<sub>12</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>Y (485.904 g mol<sup>-1</sup>): C 29.66, H 8.71, N 8.65; found: C 30.13, H 8.61, N 8.24.

### IR spectra



**Figure S1.** IR spectrum of [Y(N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**4**) indicating very strong  $\beta$ -SiH---Y agostic interactions.

### References

- [1] R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 2, 1.
- [2] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 219; b) T. Ziegler, E. Folga, A. J. Berces, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 636; c) F. T. Edlmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1851.
- [3] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6491.
- [4] H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1458.

- [5] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894.
- [6] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6423.
- [7] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.
- [8] For examples, see: a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203; b) W. T. Klooster, V. Brammer, C. J. Schaverien, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381.
- [9] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [10] D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, *21*, 4226.
- [11] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007.
- [12] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1027.
- [13] S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 373.
- [14] M. A. Putzer, J. S. Rogers, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8112.
- [15] For examples, see: a) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 227; b) S. Bambirra, M. W. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9182; X. Li, J. Baldamus, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 962.
- [16] a) H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 276; b) H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 120.
- [17] a) W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1641; b) W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107; c) W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1268.
- [18] a) S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075; b) S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473.

- [19] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303.
- [20] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [21] M. A. Busch, R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 15.
- [22] H. D. Kaesz, R. S. Williams, R. F. Hicks, J. I. Zink, Y.-J. Chen, H.-J. Müller, Z. Xue, D. Xu, D. K. Shuh, Y. K. Kim, *New. J. Chem.* **1990**, *14*, 527.
- [23] Compound **2** (C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Ga<sub>3</sub>Y, M<sub>r</sub> = 478.48) crystallizes from hexane in the monoclinic space group C2/c with  $a = 10.8817(6)$ ,  $b = 15.7284(8)$ ,  $c = 12.5031(7)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 101.8500(10)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2094.3(2)$  Å<sup>3</sup>, and  $d_{\text{calcd}} = 1.517$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 4$ . Data were collected at 123 K on a Nonius DIP 2020 system. The structure was solved by Patterson methods, and least-square refinement of the model based on 3080 (all data) and 2854 reflections ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) converged to a final  $wR2 = 0.0661$  and  $R1 = 0.0227$ , respectively. All hydrogen atoms of the methyl groups bonded to aluminum were found in the difference Fourier maps and allowed to refine freely. All of the other hydrogen atoms were placed in calculated positions (riding model). Compound **3b** (C<sub>104</sub>H<sub>82</sub>O<sub>7</sub>Y<sub>2</sub>), M<sub>r</sub> = 1621.52) crystallizes from hexane in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/c with  $a = 26.5475(11)$ ,  $b = 13.4330(5)$ ,  $c = 25.2838(10)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 116.1200(10)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8095.7(6)$  Å<sup>3</sup>, and  $d_{\text{calcd}} = 1.330$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 4$ . Data were collected at 123 K on a Nonius DIP 2020 system. The structure was solved by Patterson methods, and least-square refinement of the model based on 14653 (all data) and 9220 reflections ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) converged to a final  $wR2 = 0.1506$  and  $R1 = 0.0773$ , respectively. Compound **4** (C<sub>24</sub>H<sub>84</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>12</sub>Y<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 971.87) crystallizes from hexane in the triclinic space group P-1 with  $a = 11.0213(4)$ ,  $b = 11.1534(4)$ ,  $c = 25.1661(10)$  Å,  $\alpha = 79.4700(10)$ ,  $\beta = 80.3590(10)$ ,  $\gamma = 60.8120(10)^\circ$ ,  $V = 2644.17(16)$  Å<sup>3</sup>, and  $d_{\text{calcd}} = 1.221$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 2$ . Data were collected at 123 K on a Nonius DIP 2020 system. The structure was solved by Patterson methods, and least-square refinement of the model based on 10831 (all data) and 8892 reflections ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) converged to a final  $wR2 = 0.0647$  and  $R1 = 0.0286$ , respectively. CCDC-226742 (x) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or from Cambridge

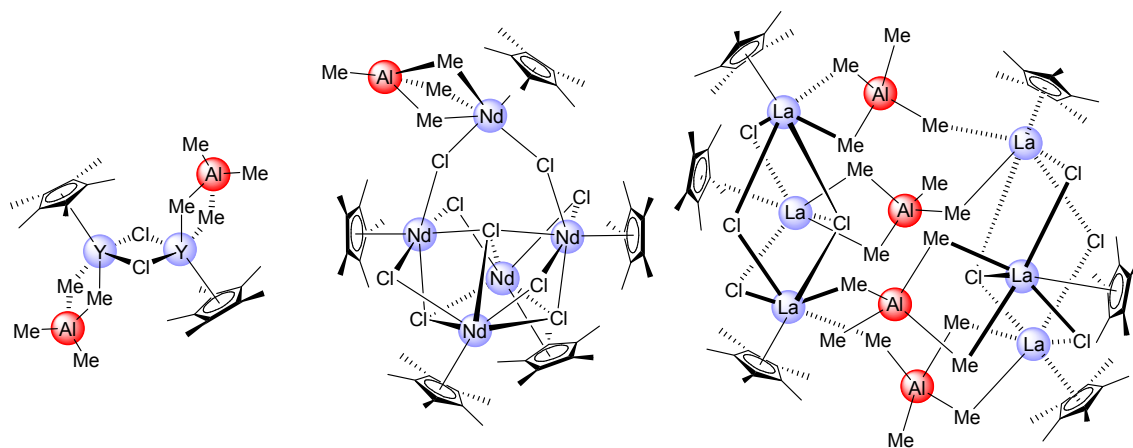
- Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax (+44)1223-336-033; or [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [24] For related donor functionalized complexes see: a)  $[\text{Ln}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$  (Ln = La, Gd, Yb) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2127. b)  $[\text{Ln}_2(\text{tBu}_2\text{pz})_6]$  (Ln = La, Nd, Yb, Lu) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, A. Gitlits, R. Harika, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3383; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3249. c) G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Burgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127.
- [25] J. J. Eisch in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, (Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, UK **1995**, volume 11, chapter 6.
- [26] a) *Ate* complexes  $[\text{Li}_3(\text{TMEDA})_3][\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$  (Ln = Pr, Sm) were reacted with  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones and found to favor 1,2-methylation (80-95%) over 1,4-methylation, metalated products were not isolated: H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69; b)  $\text{YbPh}_2$  was reacted with 9-fluorenone to yield  $\text{YbPh}(\text{9-Me-fluoroxy})$ : T. A. Starostina, R. R. Shifrina, L. F. Rybakova, E. S. Petrov, *Zh. Obs. Khim.* **1987**, *57*, 2402.
- [27] For an example, see: L. M. Engelhardt, J. Mac, B. Harrowfield, M. F. Lappert, I. A. MacKimmon, B. H. Newton, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.* **1986**, 846.
- [28] a) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, 2001; R. Anwender, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *1996*, 179, 149.
- [29] A 9-fluorenone/fluorenyl radical/9-H-fluoroxy-based coordination chemistry has been comprehensively studied in  $\text{Ln}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$  redox systems; for example, see: Z. Hou, A. Fujita, Y. Zhang, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 754.
- [30] S. J. Obrey, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **2001**, *20*, 5162.
- [31] For examples, see: a) M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1723:  $\text{Y}_2(\text{OSiMe}_2\text{tBu})_6(\text{HOSiMe}_2\text{tBu})$  [Y–O(terminal) 2.05(2)-2.10(2), Y–O(bridging) 2.24(2)-2.28(2); b) W. A.

- Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1533:  $\text{Nd}_2(\text{OCHtBu}_2)_6(\text{NCCH}_3)$ .
- [32] a) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021; b) R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 33.
- [33] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49B, 1789.
- [34] a) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 5, 847; b) J. Eppinger, PhD thesis, Technische Universität München, 1999.
- [35] For an example, see: J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3080.
- [36] I. Nagl, W. Scherer, M. Tafipolsky, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 9, 1405.



# VII

**Heterobimetallic  
Halfanthanidocene Clusters:  
Novel Mixed  
Tetramethylaluminato Chloro  
Coordination**

**Abstract**

Metal ion size makes the difference: when treated with Me<sub>2</sub>AlCl highly soluble bis(aluminate) complexes Cp\*Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> undergo intrinsic alkyl/chloride ligand exchange reactions. Y<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, La<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>, and Nd<sub>5</sub>Al heterobimetallic alkyl clusters formed reproducibly revealing novel AlMe<sub>4</sub> coordination modes.

**Heterobimetallic Halflanthanidocene Clusters: Novel Mixed Tetramethylaluminato Chloro Coordination****Introduction**

The beauty of symmetry has been a non-negligible stimulus and driving-force for ligand-based cluster research [1]. By touching the borderline between molecular and solid state chemistry, large “nano-sized” inorganic clusters not only emulate intermediates of sol-gel chemistry [2] but also contribute to a better understanding of the intriguing quantum confinement phenomenon of semiconductors [3-5]. Moreover, cluster molecules can act as model systems for addressing delicate questions in catalysis science by giving insight into unique coordination modes and reactivities [6,7]. In organometallic cluster chemistry, trailblazing structural reports as revealed by those of organic fullerene-like molecule  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$  [8] and low-valent aluminum complexes  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$  [9a] or  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  [9b] witness the uniqueness of the ubiquitous cyclopentadienyl ancillary ligand environment in *d*-transition and main group metal chemistry ( $\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -pentamethylcyclopentadienyl) [10]. Due to its steric bulk, rigidity, and thermal and chemical stability the Cp-ligand and its substituted variants are also predestined for cluster design/stabilization involving the large oxophilic rare-earth metal ions, and hence predominantly ionic bonding [11]. While hydrolysis/oxophilicity-driven cluster formation can meanwhile refer to numerous structurally characterized examples –  $\text{Ln}_n$  nuclearities as high as 15 in  $[\text{Eu}_{15}(\text{Cl})(\mu_3\text{-Tyr})_{10}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_5(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{ClO}_4]_2 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$  were identified [12,13] – the feasibility of Cp-derived organolanthanide clusters is directed by a ratio of  $\text{Cp}/\text{Ln} < 2$  [11]. Accordingly, halflanthanidocene complexes should imply prolific cluster chemistry [14]. Table 1 summarizes such halfsandwich clusters being highlighted by  $(\text{Cp})_{12}\text{Sm}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_{24}$  and  $[(\text{Me}_4\text{CpSiMe}_3)\text{Ln}(\mu\text{-H}_2)]_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) [15-33]. The latter hydrido clusters are rare examples of organolanthanide clusters featuring highly reactive actor ligands [32].

**Results and Discussion**

Recently we described a convenient method for the synthesis of half-sandwich complexes  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  **1** comprising small and large rare-earth metal centers [34].

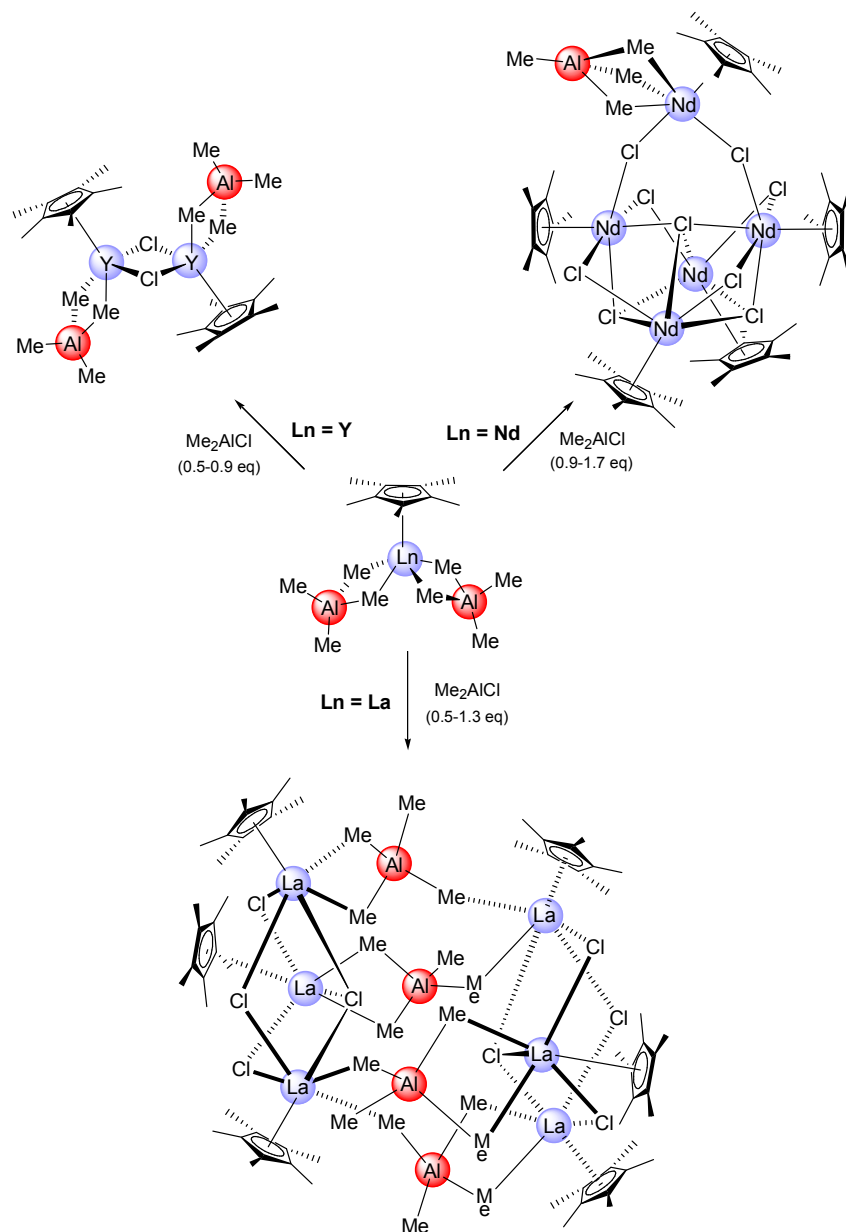
The present study shows that such well-defined, thermally stable, and highly soluble bisaluminato complexes access unprecedented heteroleptic organolanthanide cluster chemistry. Compared to lanthanidocene-based  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_x/\text{R}_2\text{AlCl}$  and  $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}/\text{R}_2\text{Al}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Bu}$ ) reaction mixtures producing “ $\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{AlR}_2$ ”- and “ $\text{Ln}(\mu\text{-R})(\mu\text{-Cl})\text{AlR}_2$ ”-homo- and hetero-bridged moieties [35], the halflanthanidocene system **1**/ $\text{Me}_2\text{AlCl}$  leads to intrinsic  $\text{AlMe}_4/\text{Cl}$  ligand exchange and different  $\text{Ln}_n$  nuclearity depending on the  $\text{Ln}^{\text{III}}$  metal size. In addition, the “open” coordination sphere of monocyclopentadienyl complexes facilitates novel coordination modes of the  $\text{AlMe}_4$  ligand.

**Table 1:** Structurally characterized halfsandwich-organolanthanide clusters

Formula	Ref.
<i>oxo/chalkogenido/hydroxo</i>	
$[\text{Yb}_4\text{Cp}^*_5(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Et}_2\text{O})_2]$	[15]
$[\text{Yb}_5\text{Cp}^*_5(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_7]$	[16]
$[(\text{Yb}_5\text{Cp}^*_5(\mu_5\text{-O})(\mu_3\text{-OCH}_3)_4(\mu\text{-OCH}_3)_4]$ ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Gd}$ )	[17]
$[\text{Sm}_6\text{Cp}^*_6\text{O}_3(\text{OH})_6]$	[18]
$[\text{Sm}_6\text{Cp}^*_6\text{Se}_{11}]$	[19]
<i>halide</i>	
$[\text{K}\{(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Yb})_3\text{Cl}_8\text{K}(\text{DME})_2\}_2][\text{K}(\text{DME})_3]$	[20]
$[\text{Yb}_5\text{Cp}^*_6(\mu_4\text{-F})(\mu_3\text{-F})_2(\mu\text{-F})_6]$	[21]
$[\text{Nd}_6(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_6\text{Cl}_{12}(\text{THF})_2]^{[\text{a}]}$	[22]
$[\text{Yb}_6(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2t\text{Bu})_6(\mu_3\text{-I})_8][\text{Li}(\text{THF})_4]_2^{[\text{b}]}$	[23]
$[\text{Yb}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_3][\text{Yb}_6\text{Cp}_6(\mu_6\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_{12}]$	[24]
$[\text{Sm}_{12}\text{Cp}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_{24}]$	[24]
<i>(boro)hydride</i>	
$[\text{Lu}_4(\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu-1,3})_4\text{H}_4][\text{AlH}_4(\text{OEt})_2][\text{AlH}_4]_2$	[25]
$[\text{Ln}_6(\text{C}_5\text{Me}_4n\text{Pr})_6(\text{BH}_4)_{(12-x)}\text{Cl}_x(\text{THF})_n]$ ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$ ; $x = 0, 5, 10$ )	[26]
$[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{PC}_6\text{H}_{11})_4(\mu\text{-H})_4]$	[27]
$[\text{Ln}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-H})_8](\text{THF})_n$ ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}$ ) <sup>[c]</sup>	[28]
$[\text{Sm}_6\text{Cp}^*_5(\mu\text{-H})_{12}][(\mu\text{-H})\text{K}(\text{THF})_2]_3$	[29]
<i>alkyl(aluminate)</i>	
$[\text{La}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{10})_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})]^{[\text{d},\text{e}]}$	[30]
$[\text{Y}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-Me})_6]^{[\text{e}]}$	[31]
$[\text{Cp}^*_4\text{Y}_4(\mu_2\text{-CH}_3)_2\{(\text{CH}_3\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2)_4(\mu_3\text{-CH})_2\}]^{[\text{e}]}$	[31]
$[\text{Nd}_5\text{Cp}^*_5(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_4]$ <b>4</b>	[f]
$[\text{La}_6\text{Cp}^*_6(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$ <b>3</b>	[f]

[a]  $(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11}) = 2,4\text{-dimethylpentadienyl}$ . [b]  $\text{Yb}^{\text{II}}$  center. [c] follow reactions gave imido clusters  $\text{Lu}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$  and  $\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-NCH}_3)_4(\mu\text{-NCC}_6\text{H}_5)_4$  as well as partially exchanged hydrido clusters  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-H})_7(\text{C}_7\text{H}_7)]$ ,  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-H})_4(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$ ,  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$ ,  $[\text{Lu}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-H})_2(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O})]$  and completely exchanged  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$ ,  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-CH}_2\text{O}_2)_2(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$ ,  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-CH}_2\text{O}_2)(\mu\text{-CO}_3)(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$ , and  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-CO}_3)_2(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$ .<sup>[32]</sup> [d] deprotonated pyrene. [e] metal ring arrangement. [f] this work.

Treatment of  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  ( $\text{Y}$ , **1a**;  $\text{La}$ , **1b**;  $\text{Nd}$ , **1c**;) with varying amounts of  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  in hexane led to crystalline materials of net composition  $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_x(\text{Cl})_y]$  (**2**,  $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $x = y$ ; **3**,  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $y = 2x$ ; **4**,  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $y = 9x$ ) as proposed by elemental analysis (Scheme 1).

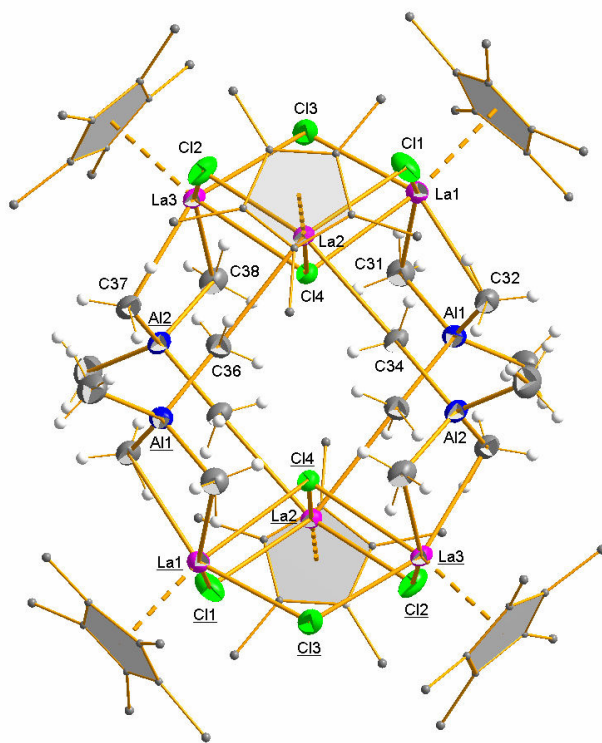


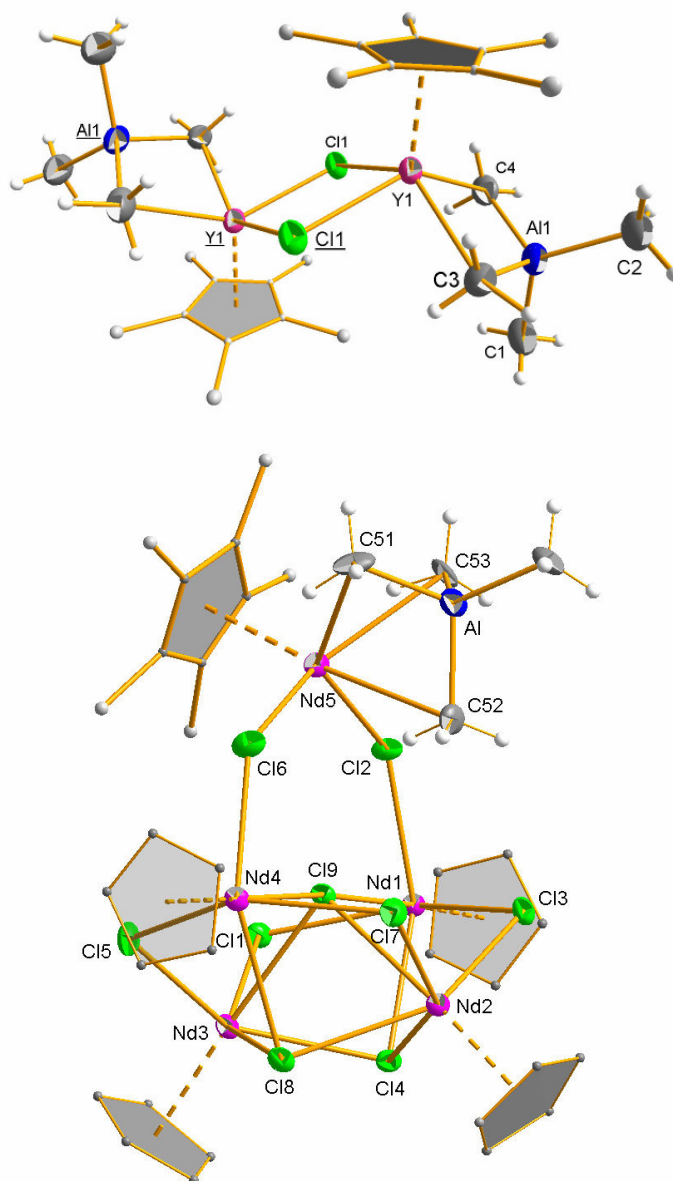
**Scheme 1.** Reaction pathways of  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  ( $\text{Y}$ , **1a**;  $\text{La}$ , **1b**;  $\text{Nd}$ , **1c**;) with  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ .

While the white and bluish materials obtained for the larger rare-earth metal centers were completely insoluble in benzene and toluene, the colorless yttrium derivative **2** slightly dissolved in such aromatic solvents. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **2** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

revealed Cp\* (1.91 ppm) and AlMe<sub>4</sub> signals (-0.15 ppm) slightly shifted to higher field compared to the precursor compound **1a** (1.76 and -0.34 ppm), albeit featuring the same  $^2J_{Y,H}$  coupling of 2.4 Hz. A sharp duplet of the aluminate group is indicative of a highly fluxional behavior with a fast exchange of bridging and terminal methyl groups. Molar ratios of **1a**/Me<sub>2</sub>AlCl < 0.9 gave increasing amounts of amorphous white solids, which were not further characterized. Examination of the hexane-soluble fractions by NMR spectroscopy only revealed AlMe<sub>3</sub> as a co-product and non-reacted **1** and Me<sub>2</sub>AlCl. Complexes **2-4** were further characterized by their poor/weak-signal IR spectra and solid state structures.

X-ray structure analysis of complex **2** revealed a dimeric complex [Cp\*Y( $\mu$ -Me<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (Figure 1a) with formally 7-coordinated yttrium centers and a rare combination of homometal-bridging chloride ligands and  $\eta^2$ -coordinated aluminate ligands (LnMe<sub>2</sub>Al torsion angle: 7.57°) [36]. The Y–C( $\mu$ -Me) average distance of 2.530 Å is slightly elongated compared to the 2.508 Å in 6-coordinate Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [37]. The Y–Cl bonds average 2.691 Å lying between the 2.640(5) and 2.776(6) bridging ones in 7/8-coordinated Cp\*<sub>2</sub>Y( $\mu$ -Cl)YCp\*<sub>2</sub>Cl [38].





**Figure 1.** Molecular structures of (a)  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Me}_2\text{AlMe}_2)(\mu\text{-Cl})_2]_2$  (**2**);  $[\text{Cp}^*_6\text{La}_6(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$  (**3**), and  $[\text{Cp}^*_5\text{Nd}_5(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_4]$  (**4**); for **3** and **4** only the central part is shown with atomic displacement parameters at the 50% level and refined H atoms (terminal  $\text{AlMe}_3$  are without H atoms). Atoms in the  $\text{Cp}^*$  groups are shown isotropically with an arbitrary radius and without H atoms. Selected bond distances ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg): (**2**)  $\text{Y1-Cl1}$  2.6829(10),  $\text{Y1-Cl1'}$  2.7004(9),  $\text{Y1-C3}$  2.529(4),  $\text{Al1-C3}$  2.077(5),  $\text{Al1-C1}$  1.972(5),  $\text{Cl1-Y1-Cl1'}$  77.94(3),  $\text{Y1-Cl1-Y1'}$  102.06(3),  $\text{C3-Y1-C4}$  83.59(14),  $\text{Y1-C3-Al1}$  83.54(14),  $\text{C3-Al1-C4}$  108.56(17). (**3**)  $\text{La2-C211}$  2.949(3),  $\text{C211-Al2}$  2.017(4),  $\text{Al2-C311}$  2.044(4),  $\text{Al2-C213}$  1.963(4),  $\text{C311-La3}$  2.793(4),  $\text{La3-Cl2}$  2.8437(9),  $\text{La3-Cl4}$  3.0705,  $\text{La2-C211-Al2}$  170.80(18),  $\text{C211-La2-C212}$  78.93(11),  $\text{C211-Al2-C311}$  106.32(15),  $\text{Al2-C311-La3}$  85.12(13),  $\text{C311-La3-C312}$  75.75(11),  $\text{C311-La3-Cl2}$  86.54,  $\text{C211-Al2-C311}$  106.32(15),  $\text{Al2-C311-La3}$  85.12(13),  $\text{C311-La3-C312}$  75.75(11),  $\text{C311-La3-Cl2}$  86.54(8),  $\text{Cl2-La3-Cl3}$  96.29(3),  $\text{La1-Cl3-La3}$  113.18(3),  $\text{La1-Cl4-La3}$  100.57(2),  $\text{Cl4-La3-Cl2}$  72.90(2). (**4**)  $\text{Nd5-C35}$  2.779(16),  $\text{Nd5-C51}$

2.879(18), Nd5-Cl2 2.806(4), Nd1-Cl1 2.786(4), Nd1-Cl4 2.950(4), Nd1-Cl9 3.005(4), C51-Nd5-C53 69.2(6), Nd5-C53-Al 72.9(5), C51-Al-C53 104.9(8), Nd5-Cl6-Nd4 131.71(16), Cl2-Nd5-Cl6 4.5(3), Nd4-Cl9-Nd1 175.19(14), Cl1-Nd1-Cl3 143.54(12).

Lanthanum complex **3** was reproducibly obtained as colorless crystals for a relatively wide La/Al ratio, the 0.9-equivalent reaction giving almost quantitative yield (Scheme 1). Three independent X-ray crystallographic studies [36] proved the formation of a hexanuclear cluster  $[\text{Cp}^*_6\text{La}_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-Me}_3\text{AlMe})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$  (Figure 1b) and, hence, an “over-exchange” of aluminate ligands. The  $\text{La}_6\text{Al}_4$  heterometal cluster is composed of two  $\text{Cp}^*_3\text{La}_3\text{Cl}_4$  subunits which are connected via a strand of four  $\text{AlMe}_4^-$  moieties, i.e.,  $[\text{Cp}^*_3\text{La}_3\text{Cl}_4]_2(\mu\text{-AlMe}_4)_4$ . Each lanthanum center is 8-coordinated by one  $\text{Cp}^*$ , three chloro, and two methyl groups of the aluminate strand. The bridging chloro ligands are arranged in form of a distorted tetrahedron. The average La–Cl bond distances of 2.822 Å ( $\mu_2\text{-Cl}$ ) and 3.040 Å ( $\mu_3\text{-Cl}$ ) lie in the range of  $[\text{La}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{10})_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})]$  (2.810(3)–2.894(2) Å) [30]. Two lanthanum centers of each equilateral  $\text{La}_3$  triangle are coordinated by each one  $\text{AlMe}_4$  group in the  $\eta^2$ -mode. The same two aluminate groups interact with the third lanthanum center of the other  $\text{La}_3$  subunit in a  $\eta^1$ -fashion. The planar  $\text{LaMe}_2\text{Al}$  (torsion angle, 0.08°) and almost flat  $\text{LaMeAl}$  (168.79°) heterobimetallic moieties combine to an unprecedented  $\text{Ln}(\mu\text{-}\eta^2\text{-Me})_2\text{Al}(\text{Me})(\mu\text{-}\eta^1\text{-Me})\text{Ln}$  heterotrimetallic arrangement. A significant elongation of the La–C( $\mu\text{-}\eta^1\text{-Me}$ ) bond lengths (av. 2.950 Å) compared to those of La–C( $\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}$ ) (av 2.779 Å) is observed. For comparison, the La–C( $\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}$ ) bond distances in  $\text{Cp}^*\text{La}((\eta^2\text{-}\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2)_2$  range from 2.694(3)–2.802(4) Å [34b]. The Al–C bond lengths decrease gradually in the order  $\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}$  (2.044 Å) >  $\mu\text{-}\eta^1\text{-Me}$  (2.016 Å) > terminal (1.963 Å). Similar hexalanthanide  $(\text{CpLn})_6$  cluster arrangements have been isolated in the presence of borohydrido co-ligands (Table 1) [26].

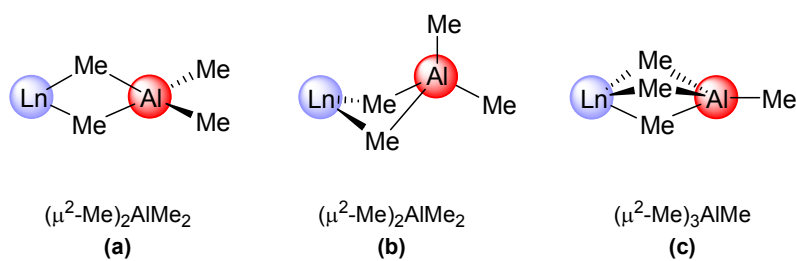
Bluish green single crystals of neodymium complex **4** were obtained from non-stirred reaction mixtures within one day. Two independent X-ray crystallographic studies revealed that the pentaneodymium cluster  $[\text{Cp}^*_5\text{Nd}_5(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_4]$  formed with Nd/Cl-ratios as low as 1/1.7. Each neodymium center is 8-coordinated, however, unlike as in the lanthanum cluster **3** three different rare-earth metal environments are observed. Four of the Nd atoms adopt a butterfly arrangement featuring two different “ $\text{Cp}^*\text{NdCl}_5$ ” coordination polyhedra. The  $\text{Nd}_4$  unit is connected to the fifth Nd atom via two  $\mu_2$ -bridging chloro ligands, the



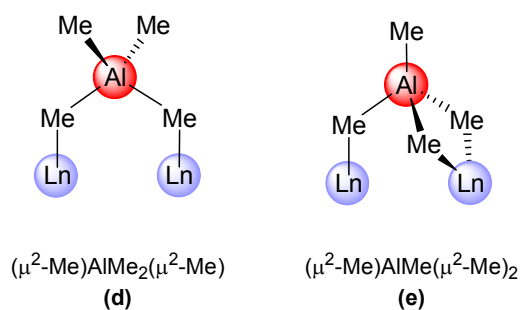
pseudotetrahedral coordination geometry of which being completed by a Cp\* and an AlMe<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand. A similar cluster geometry was previously found in complex [Yb<sub>5</sub>Cp\*<sub>6</sub>(μ<sub>4</sub>-F)(μ<sub>3</sub>-F)<sub>2</sub>(μ-F)<sub>6</sub>], with fluoro instead of chloro ligands and the tetramethylaluminato replaced by a second Cp\* ligand [21]. The most striking feature of the present Nd<sub>5</sub>Al cluster is the η<sup>3</sup>-coordinated aluminato group, involving three similar Nd–C(μ-η<sup>3</sup>-Me) bond distances (2.879, 2.873, 2.780 Å). These Nd–C distances appear markedly elongated compared to the Nd–C(μ-η<sup>2</sup>-Me) bond lengths in 6-coordinated Nd(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (av. 2.592 Å) [37]. To our knowledge, no structural evidence of a true η<sup>3</sup>-coordination of an AlMe<sub>4</sub> group to a lanthanide metal center has been reported so far [40]. The average Nd–Cl bond distances increase with the degree of metal bridging in the order 2.792 (μ<sub>2</sub>-Cl), 2.921 (μ<sub>3</sub>-Cl), and 2.980 Å (μ<sub>4</sub>-Cl) and are comparable to the [(μ<sub>2</sub>-Cl);(μ<sub>3</sub>-Cl)] range in [Nd<sub>6</sub>(2,4-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(THF)<sub>2</sub>] (2.759(2)-2.934(1)Å) [22].

In conclusion, complexes **2-4** feature rare examples of organolanthanide complexes with both alkyl and chloride ligands [24]. The wide open halflanthanidocene coordination sphere facilitates new coordination modes **C** and **E** of the tetramethylaluminato ligand (Figure 2) involving extremely long Ln–C bond distances.

**[Ln<sub>1</sub>Al<sub>1</sub>]:**



**[Ln<sub>2</sub>Al<sub>1</sub>]:**



**Figure 2.** Structurally characterized Ln–AlMe<sub>4</sub> coordination modes.

## Conclusion

We recently reported that the binary system  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3/\text{Me}_2\text{AlCl}$  acts as a highly efficient initiator for isoprene polymerization [42]. Those findings were in accordance with (a) chloride transfer to an alkylated rare-earth metal center being the crucial activation step and (b) neodymium being the most active rare-earth metal center (“neodymium effect”) [43]. Given our present findings that subtle changes in rare-earth metal size considerably affect the  $\text{AlMe}_4/\text{Cl}$  exchange reaction and coordination behavior of the  $\text{AlMe}_4$  moiety, this might add more evidence to the obscure neodymium effect. Note that both binary  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3/\text{Me}_2\text{AlCl}$  and commercially employed ternary  $\text{Ln}(\text{carboxylate})_3/\text{HAl}i\text{Bu}_2/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  “Ziegler Mischkatalysatoren” initially produce a fine precipitate which re-dissolves upon addition of monomer [42,44]. Clearly, such an activation scenario suggests cluster formation being part of the initiating steps.

## Experimental Details

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glovebox techniques (MBraun MB150B-G-II; <1 ppm  $\text{O}_2$ , <1 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ). Hexane and toluene were purified by using Grubbs columns (MBraun SPS, solvent purification system).  $\text{C}_6\text{D}_6$  was obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na/K alloy for 24 h, and filtered.  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  (1M in hexane, Aldrich) was used as received. Complexes  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)$  **1** ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{La}$ ) were synthesized via protonolysis from  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  and  $\text{Cp}^*\text{H}$  according to the literature (ref. xx). NMR spectra were recorded at 25 °C on a *BRUKER-AVANCE-DMX400* ( $^1\text{H}$ : 400.13 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100.62 MHz).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  shifts are referenced to internal solvent resonances and reported in *parts per million* relative to TMS. IR spectra were recorded on a *NICOLET-Impact 410 FTIR* spectrometer as Nujol mulls sandwiched between CsI plates. Elemental analyses were performed on an *Elementar Vario EL III*.

**[Cp\*Y( $\mu$ -Me) $_2$ AlMe $_2$  ( $\mu_2$ -Cl)] $_2$  (2a).** In a glovebox, 200 mg (0.50 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  **1a** were dissolved in 5 ml hexane. Without stirring 452  $\mu\text{l}$  1M  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$ -hexane solution (0.9 eq) was added at -35 °C. Within 5 h at ambient temperature 77 mg

(49% referring to  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) of the product were obtained as colorless crystals. After 7 d additional 45 mg were harvested from the solution, resulting in an overall yield of 78%. The product was slightly soluble in toluene and benzene. Impurities of  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  were best separated from the product by washing it with small amounts of toluene. According to  $^1\text{H-NMR}$ , this transformation gave pure products for 0.5 to 0.95 eq of  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$ . The product is as well obtained from a stirred mixture as a white solid in good yields. IR (Nujol):  $\nu = 1211 \text{ m}, 1189 \text{ m}, 1169 \text{ m}, 1021 \text{ w}, 965 \text{ w}, 769 \text{ w}, 578 \text{ w}, 477 \text{ w cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, toluene- $d_8$ , 25 °C):  $\delta = 1.91$  (s, Cp\*),  $-0.16$  (d,  $\text{AlMe}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, toluene- $d_8$ , 25 °C):  $\delta = 122.2$  (Cp),  $11.3$  (Cp-Me) ppm. Elemental analysis calcd. for  $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{Y}_2$  (693.416 g/mol): C 48.50 H 7.85; found: C 47.79 H 7.60.

**[Cp\*<sub>6</sub>La<sub>6</sub>((μ-Me)<sub>3</sub>AlMe)<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>] (3).** In a glovebox, 200 mg (0.446 mmol)  $\text{Cp}^*\text{La}(\text{AlMe}_4)_2$  **1b** were dissolved in 5 ml hexane. Without stirring 446 μl 1M  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$ -hexane solution (1 eq) were added at -35 °C. The formation of single crystals is observed within 30 min at ambient temperature. Within 2 d 130 mg (99 % referring to  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ) of the product were obtained as colorless crystals. According to EA and x-ray analysis, the reaction resulted in the pure product for 0.5 to 1.3 eq of  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$ . The product is as well obtained from a stirred mixture as a white solid in quantitative yields. IR (Nujol):  $\nu = 1305 \text{ m}, 1190 \text{ m}, 1042 \text{ m}, 1027 \text{ m}, 967 \text{ w}, 769 \text{ w}, 722 \text{ m}, 702 \text{ m}, 623 \text{ m}, 585 \text{ w}, 532 \text{ w cm}^{-1}$ . Elemental analysis calcd. for  $\text{C}_{76}\text{H}_{138}\text{Al}_4\text{Cl}_8\text{La}_6\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  (2363.119 g/mol): C 41.68 H 6.48; found: C 42.11 H 6.64.

**[Cp\*<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub>(μ-Me)<sub>3</sub>AlMe(μ-Cl)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-Cl)] (4).** Following above procedure, 36 mg (21 % referring to **1c**) were obtained as bluish green crystals within 24 h from 200 mg (0.460 mmol) **1c** and 528 μl 1M  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$ -hexane solution (1.2 eq). According to the microanalysis data the product formed also via addition of 1.2 to 1.7 eq of  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$ . IR (Nujol):  $\nu = 1305 \text{ m}, 1190 \text{ m}, 1042 \text{ m}, 1027 \text{ m}, 967 \text{ w}, 769 \text{ w}, 722 \text{ m}, 702 \text{ m}, 623 \text{ m}, 585 \text{ w}, 532 \text{ w cm}^{-1}$ . Elemental analysis calcd. for  $\text{C}_{54}\text{H}_{87}\text{AlCl}_9\text{Nd}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  (1889.721 g/mol): C 38.14 H 5.39; found: C 37.61 H 5.21.

## References

- [1] A. Müller, *Science* **2003**, *300*, 749; b) A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162: Na<sub>48</sub>[H<sub>x</sub>Mo<sub>368</sub>O<sub>1032</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>240</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>48</sub>.] ca. 1000 H<sub>2</sub>O.
- [2] For review articles, see: a) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1205; b) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, London, 2001; C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061; c) H. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701.
- [3] D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5242: [Ag<sub>344</sub>S<sub>124</sub>(StBu)<sub>96</sub>], and references therein.
- [4] A. Kornienko, T. J. Emge, G. A. Kumar, R. E. Riman, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3501: (THF)<sub>14</sub>Er<sub>10</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>2</sub>)<sub>6</sub>l<sub>6</sub>.
- [5] a) Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711; b) J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, J. M. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6550.
- [6] For reviews, see: a) F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339; b) C. Limberg *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 524.
- [7] C. Shan, Y. Lin, J. Quyang, Y. Fan, G. Yang, *Macromol. Chem.* **1987**, *188*, 629-635.
- [8] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781.
- [9] a) J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3087; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186; b) A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6955.
- [10] For [Ru<sub>3</sub>Cp\*(□<sub>3</sub>-AlEt)(□-H)<sub>3</sub>] as an example from late transition metal chemistry, see: M. Ohashi, K. Matsubara, T. Iizuka, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 937.
- [11] R. Anwander, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 599.

- [12] a) R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. Staples, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1813.
- [13] For further examples, see: a) M. R. Bürgstein, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 549:  $[\text{Ln}_{14}(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})_{24}(\text{O}_4\text{-OH})_2(\text{O}_3\text{-OH})_{16}]$  (Ln = Er, Yb); b) W. J. Evans, M. S. Sollberger, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4417:  $[\text{Y}_{14}(\text{O})_2(\text{Cl})_2(\text{OtBu})_4(\text{OtBu})_{14}(\text{Cl})_8(\text{OtBu})_{10}(\text{THF})_4]$ .
- [14] For reviews, see: a) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953; b) Z. Hou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2253.
- [15] A. Zalkin, D. J. Berg, *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1630-1631.
- [16] X. Zhou, H. Ma, Z. Wu, X. You, Z. Xu, X. Huang, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 11-13.
- [17] a) W. J. Evans, M. S. Sollberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6095; b) H. Schumann, G. Kociok-Köhn, J. Loebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 69-81.
- [18] W. J. Evans, N. T. Allen, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 2936.
- [19] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2200-2201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2110-2111.
- [20] H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallagher, E. Hahn, C. Janiak, C. Kolax, J. Loebel, S. Nickel, E. Palamidis, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2307.
- [21] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999-2009.
- [22] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube, M. Geitner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 297-303.
- [23] S. P. Constantine, G. M. De Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, *Chem. Commun.* **1996**, 2421-2422.
- [24] W. P. Kretschmer, J. H. Teuben, S. I. Troyanov, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 88.
- [25] S. Ya. Knjazhanskij, E. B. Lobkovsky, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 311-324.
- [26] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, A. Hafid, E. Vigier, M. Kubicki, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3682.
- [27] constrained

- [28] a) O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2003**, *22*, 1171; b) K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1272.
- [29] Z. Hou, Y. Zhang, O. Tardif, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9216.
- [30] K.-H. Thiele, S. Bampirra, J. Sieler, S. Yelonek, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2886.
- [31] H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, advance article.
- [32] a) D. Cui, O. Tardif, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1312; b) O. Tardif, D. Hashizume, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8080; c) D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 959; e) Y. Luo, J. Baldamus, O. Tardif, Z. Hou, *Organometallics* **2005**, *24*, 4362.
- [33] For examples of halfneodymocene extended network structures, see: W. J. Evans, D. G. Giarikos, P. S. Workman, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5754.
- [34] a) R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokhov, W. Scherer, *Chem. Comm.* **2003**, *8*, 1008; b) R. Anwander, C. Zapolko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2005**, *24*, .
- [35] W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 570.
- [36] Compound **2** ( $C_{28}H_{50}Al_2Cl_2Y$ ,  $M_r = 689.36$ ) crystallizes from hexane in the triclinic space group  $P-1$  with  $a = 8.6804(6)$ ,  $b = 10.2662(8)$ ,  $c = 10.3573(6)$  Å,  $\alpha = 69.501(3)$ ,  $\beta = 86.674(7)$ ,  $\gamma = 84.192(3)^\circ$ ,  $V = 859.85(10)$  Å<sup>3</sup>, and  $d_{\text{calcd}} = 1.331$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 1$ . Data were collected at 143 K on a Nonius DIP 2020 system. The structure was solved by Patterson methods, and least-square refinement of the model based on 2961 (all data) and 2648 reflections ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) converged to a final  $wR2 = 0.1132$  and  $R1 = 0.0439$ , respectively. Compound **3** ( $C_{82}H_{152}Al_4Cl_8La_6La_6$ ,  $M_r = 2363.02$ ) crystallizes from hexane in the triclinic space group  $P-1$  with  $a = 14.5806(6)$ ,  $b = 15.8050(6)$ ,  $c = 24.8329(10)$  Å,  $\alpha = 80.0840(10)$ ,  $\beta = 85.6080(10)$ ,  $\gamma = 65.9290(10)^\circ$ ,  $V = 5146.8(4)$  Å<sup>3</sup>, and  $d_{\text{calcd}} = 1.525$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 2$ . Data were collected at 153 K on a Nonius DIP 2020 system. The structure was solved by Patterson methods, and least-square

refinement of the model based on 24481 (all data) and 20823 reflections ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) converged to a final  $wR2 = 0.0874$  and  $R1 = 0.0329$ , respectively. Compound **4** ( $C_{60}H_{101}AlCl_9Nd_5$ ,  $M_r = 1889.64$ ) crystallizes from hexane in the triclinic space group  $P-1$  with  $a = 12.3712(15)$ ,  $b = 13.7414(17)$ ,  $c = 24.038(3)$  Å,  $\alpha = 75.839(2)$ ,  $\beta = 84.498(2)$ ,  $\gamma = 66.827(2)^\circ$ ,  $V = 3642.8(8)$  Å<sup>3</sup>, and  $d_{\text{calcd}} = 1.723$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 2$ . Data were collected at 123 K on a Nonius DIP 2020 system. The structure was solved by Patterson methods, and least-square refinement of the model based on 14871 (all data) and 11427 reflections ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) converged to a final  $wR2 = 0.2101$  and  $R1 = 0.0902$ , respectively. Compounds **3** and **4**, cocrystallize with molecule of hexane which cannot be removed under high vacuum. All hydrogen atoms of the methyl groups bonded to aluminum were found in the difference Fourier maps and allowed to refine freely. All of the other hydrogen atoms were placed in calculated positions (riding model). CCDC-226742 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or from Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax (+44)1223-336-033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [37] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.
- [38] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *3*, 554.
- [39] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *3*, 554.
- [40]  $\eta^3$ -Coordinated  $AlEt_4$  group were found in  $[Al_3Nd_6(\mu-Cl)_6(\mu_3-Cl)_6(\mu-C_2H_5)_9(C_2H_5)_5(OiPr)]_2$  [7] and  $[Yb(AlEt_4)_2]_n$ : M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983
- [41] a) For halflutetocene complex with mixed chloride/donorfunctionalized alkyl actor ligands, see: H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 241; b) for a b-diketiminato samarium complex with mixed chloride/tetramethylaluminate ligands, see: C. Cui, A. Shafir, J. A. R. Schmidt, A. G. Oliver, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2005**, 1387.

- [42] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2234; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234.
- [43] R. Taube, G. Sylvester in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Comprehensive Book, Wiley-VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, **2000**.
- [44] W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5751.

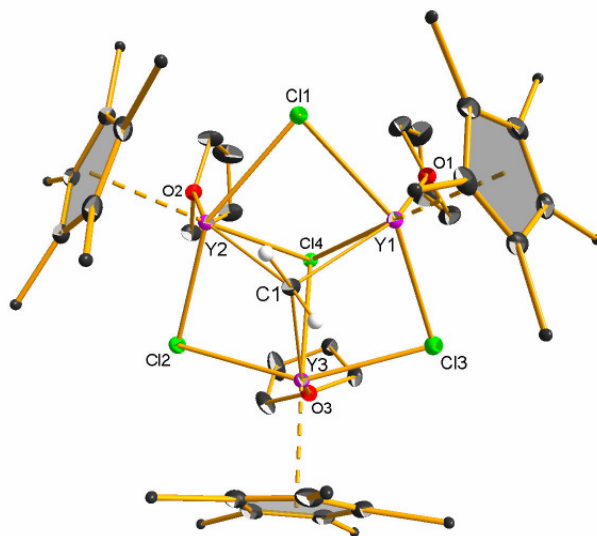
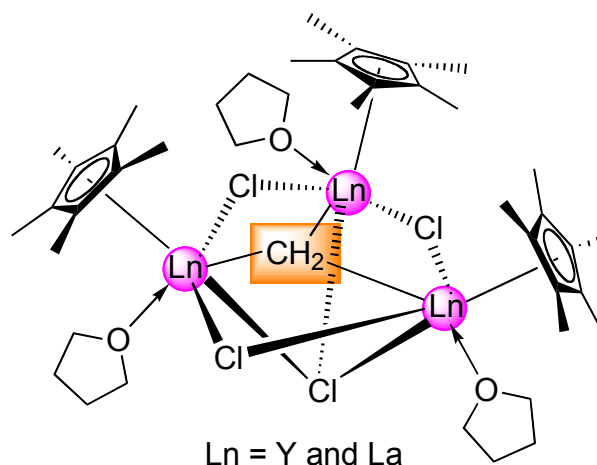


VIII

**“Ionic Carbenes”:  
Synthesis, Structural Analysis  
and Reactivity of  
Rare-Earth Metal Methylidene  
Complexes**

**Abstract**

Treatment of mixed chloride tetramethylaluminate polynuclear clusters  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Me}_2\text{AlMe}_2)(\mu\text{-Cl})_2]$  and  $[\text{Cp}^*\text{La}_6(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$  with toluene/THF solutions produces "aluminum-free" methylidene complexes  $[\text{Cp}^*\text{Ln}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{THF})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ ). The trinuclear methylidene complexes are isostructural in the solid state and feature a sterically well-shielded "Schrock-type" nucleophilic  $\text{CH}_2^{2-}$  unit, which is prone to "Tebbe-like" methylenation reactions with ketones and aldehydes. The rapid polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone reveals intrinsic rare-earth metal reactivity.



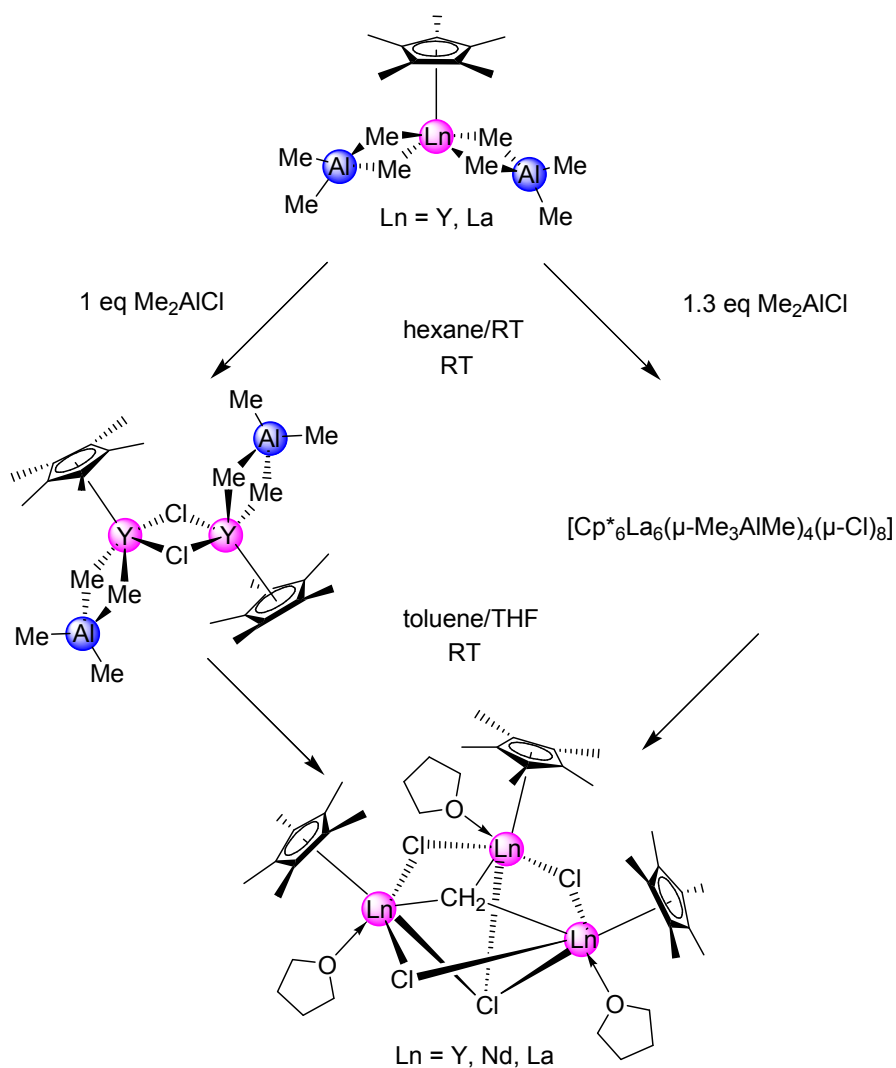
## “Ionic Carbenes”: Synthesis, Structural Analysis and Reactivity of Rare-Earth Metal Methylidene Complexes

### Introduction

Transition metal carbene/alkylidene complexes are prominent reagents in organometallic chemistry not only due to their bonding features (*Fischer* versus *Schrock*-type) but also due to their importance in organic synthesis and as catalytic intermediates. [1] Particularly, the “Tebbe reagent”  $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{AlClMe}_2$  and its variants developed by Grubbs became standard reagents in organic chemistry [2-9]. Such Schrock-type alkylidene complexes utilize the nucleophilic character of the methylidene carbon atom in “Wittig”-type reactions by converting (functionalized) aldehydes and ketones into terminal alkenes [8]. Furthermore, olefin metathesis reactions have been proved by labeling studies [4]. For group 4 complexes, deprotonation of  $\text{AlMe}_3$  and thermally-induced methyl ligand degradation seem to be exclusive reaction pathways for the generation of methylidene ligands. Notwithstanding a variety of titanium “alkylidene” complexes with different assets have been synthesized, characterization via X-ray analysis often revealed the stabilizing role of aluminum [2], late transition metal centers, e.g., Rh [6], titanacyclobutane ring formation [5], and cluster embedding [10]. For the larger metals Zr and Hf, several complexes containing “M–CH<sub>2</sub>–Al” and “M–CRH–Al” linkages including  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{AlCl}(^t\text{Bu})_2]$  were structurally characterized [9,10]. In addition, “M–CH<sub>2</sub>–M” moieties have been structurally evidenced for  $[\{(\text{Cp}^*)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Zr}\}_2(\mu\text{-CH}_2)]$  [11a],  $[(\text{Ph}_2\text{N})_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)]_2$  [11b], and  $[(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-CH}_2)]$  [11c]. To the best of our knowledge the structural identification of discrete “M=CH<sub>2</sub>” with M = Ti, Zr, and Hf has not yet been reported so far, although such moieties have been identified by NMR spectroscopy at low temperature [11d].

### Results and Discussion

In rare-earth metal chemistry, alkylidene complexes have been elusive [12]. Several N-heterocyclic carbenes have been used as strong donor ligands in di- and trivalent complexes such as  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{carbene})_2$  [13,14],  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{carbene})_2$  [15] or  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{carbene}]$  [16]. Covalently bonded "carbenes" were postulated by Schumann (" $[\text{Er}(\text{CHSiMe}_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_n$ " moieties [17]) and by Cavell for the only structurally characterized complex  $[\text{Sm}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\text{-K}^3\text{C,N,N'}\}(\text{NCy}_2)(\text{THF})]$  [18]. Herein, we would like to present the first rare-earth metal methylidene complexes with highly nucleophilic  $\text{CH}_2^{2-}$  moieties stabilized by ionic interactions with three adjacent Ln metal centers.



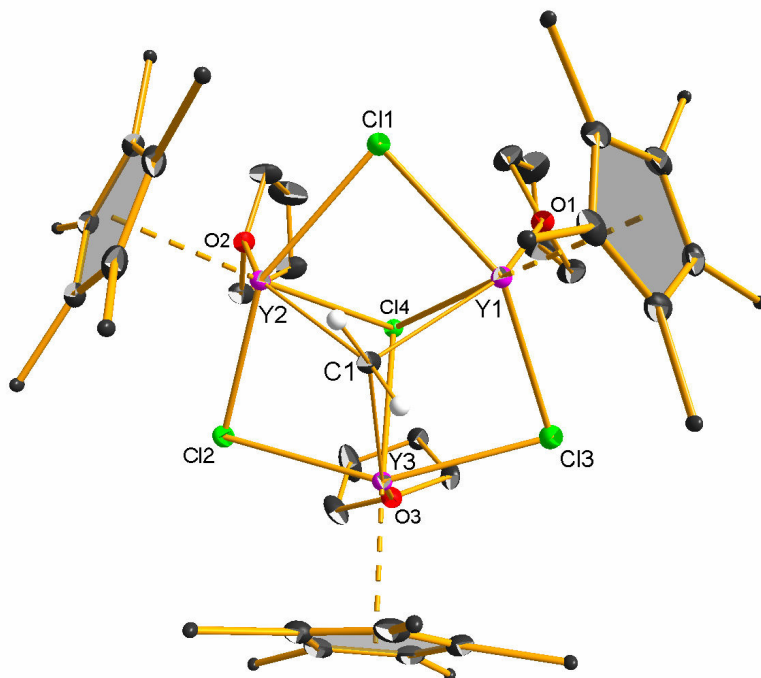
**Scheme 1.** Cluster generation via chloride transfer and subsequent methylidene formation by donor(THF)-induced tetraalkylamine cleavage.

Reaction of  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  (**1**) [19] with  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  was previously shown to yield mixed  $\text{AlMe}_4$ -/chloride cluster species, the nuclearity of which depending on the metal size (Scheme 1) [20]. Treatment of the in toluene sparingly soluble dimeric complex  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Me}_2\text{AlMe}_2)(\mu\text{-Cl})_2]$  (**2**) with THF in toluene led to a clear solution from which clear crystals were obtained after 3 d at ambient temperature (Scheme 1). X-ray structure analysis revealed the formation of a trinuclear cluster  $[\text{Cp}^*_3\text{Y}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{THF})_3]$  (**4a**) with all the aluminum metal centers being displaced. The toluene insoluble cluster  $[\text{Cp}^*_6\text{La}_6(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$  (**3**) dissolved slowly in a toluene/THF (1/1.5) to form a clear colorless solution (Scheme 1). Surprisingly, an X-ray crystallographic study of the crystals, which were harvested after 2 d at ambient temperature, showed  $[\text{Cp}^*_3\text{La}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{THF})_3]$  (**4b**) as an isostructural pendant of **4a**.

The formation of the same product via crystallization from two quite different educt complexes suggests that complexes **4** are kinetically favored reaction products. Both complexes are sparingly soluble in THF- $d_8$ . The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of yttrium complex **4a** shows three  $\text{Cp}^*$ -signals at 1.97, 1.96, 1.95 ppm compared to one at 2.05 ppm for **4b**. This signal splitting is also visible in the  $^{13}\text{C}$  spectrum and suggests sterically highly congested smaller yttrium metal centers, which results in a hindered rotation of the  $\text{Cp}^*$  ligands. The two methyldene protons in **4a** are also magnetically inequivalent, appearing as two multiplets at -0.39 and -0.85 ppm ( $^2J_{\text{YH}} = 2.4$  Hz). No such signals were observed for **4b**, probably due to the quadrupol environment of three lanthanum atoms. Due to the decreased solubility,  $^{13}\text{C}$  NMR signals of the methyldene ligands could not be detected even after 36 h measuring time.

Complexes **4a** and **4b** are isostructural and crystallize in the monoclinic space group  $\text{P}2_1/n$  [21]. Each Ln atom is surrounded by one  $\text{Cp}^*$ , three bridging chlorides, one THF, and an  $\mu_3$ -bridging methyldene group, resulting in a distorted pseudo-octahedral geometry. The core of the cluster adopts a jolted hexagonal bipyramid, with alternating Ln and  $\mu_2$ -bridging chloride ions in the equatorial and a  $\mu_3$ -chloride and the methyldene groups in the apical positions, giving a pseudo

threefold rotation axes with crystallographically non-equivalent THF molecules. The most striking structural feature of complexes **4** is the presence of an unprecedented unique methyldiene ligand. All three Y–CH<sub>2</sub>



**Figure 1.** Molecular structure of [Cp\*<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)(μ<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)(THF)<sub>3</sub>] (**4a**) shown with atomic displacement parameters at the 30% level. Hydrogen atoms on methyl groups on the Cp\* groups (given with an arbitrary radius) and hydrogens on the THF rings have been omitted for clarity. The molecular structure of [Cp\*<sub>3</sub>La<sub>3</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)(μ<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)(THF)<sub>3</sub>] (**4b**) is found to be isostructural. Selected bond distances (Å) and angles (deg): **4a**: Y1-C1 2.450(2), Y2-C1 2.424(2), Y1-Cl1 2.7169(6), Y1-Cl4 2.8522(5), Y1-O1 2.4771(16), Y1-C1-Y2 96.63(7), C1-Y1-Cl1 82.72(5), Y1-Cl1-Y2 84.071(16), Y1-Cl4-Y2 79.221(13), O1-Y1-Cl1 82.43(4); **4b**: La1-C1 2.635(3), La2-C1 2.537(3), La1-Cl1 2.8761(7), La1-Cl4 3.0014(7), La1-O1 2.619(2), La1-C1-La2 97.08(9), C1-La1-Cl1 82.02(6), La1-Cl1-La2 84.44(2), La1-Cl4-La2 80.423(17), O1-La1-Cl1 83.43(6).

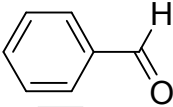
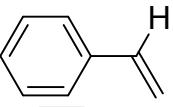
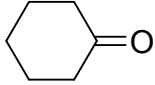
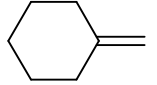
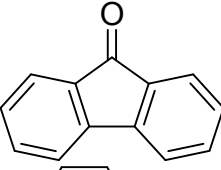
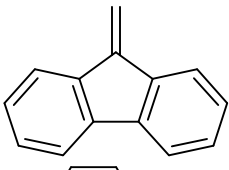
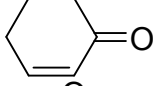
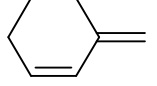
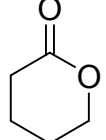
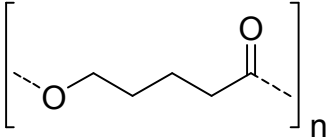
bonds are almost equidistant with 2.424(2) – 2.450(2) Å, while the La–CH<sub>2</sub> distances range from 2.537(3) to 2.635(3) Å. The Ln–CH<sub>2</sub>–Ln angles average vary from 96.63(7) – 96.67(7)° (**4a**) and 96.91(9) – 97.81 ° (**4b**) and the Cp\*–Ln–CH<sub>2</sub> angles from 113.34° (**4a**) to 112.43° (**4b**). Despite the eight-coordinate metal centers and an μ<sub>3</sub>-bridging methyldiene carbon atom, the Ln–CH<sub>2</sub> distances are comparatively short. The bridging methyls ligands in eight-coordinate [(1,3-

$\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})_2$  [22] show Y–C distances of av. 2.61 Å, while the terminal Y–C bond length in seven-coordinate  $[\text{Y}(\text{CH}_3)(\text{THF})_6]^{2+}[\text{BPh}_4]^-_2$  is 2.418(3) Å [23]. The Sm–C distance in  $[\text{Sm}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\text{-}\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\}(\text{NCy}_2)(\text{THF})]$  was measured with 2.467 (4) Å [18]. The discussion of  $\text{CH}_2^{2-}$  units irrevocably directs the attention to other double negatively charged small ligands such as  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{NH}^{2-}$ . For example, the recently reported six-coordinate halfytrocene clusters  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$  and  $[\text{Y}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\text{Me}_3\text{SiCCHCHCSiMe}_3)]$  feature Y–O( $\text{O}^{2-}$ ) distances of 2.176(2)-2.187(2) Å and 2.142(3)-2.229(3) Å, respectively [24], while the tetranuclear constrained geometry complex  $\{[\eta^5\text{-}\mu_2\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{NH}]\text{Er}\}_2(\mu_3\text{-Cl})(\text{THF})_2(\mu_4\text{-NH})\times\text{THF}$  with eight-coordinate erbium centers exhibits Er–N( $\text{NH}^{2-}$ ) distances of 2.386(4) and 2.425(1) Å [25]. The Y–Cl distances in **4a** vary from 2.7028(6) to 2.7287(6) Å ( $\mu_2\text{-Cl}$ ) and 2.8522(5) to 2.8897(5) Å ( $\mu_3\text{-Cl}$ ), which is consistent with literature data, e.g., 2.776(6) Å in eight-coordinate  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{YClCp}^*_2]$  [26] and av. 2.820(5)-2.897(6) Å in six-coordinate  $[\text{Y}_3(\mu_3\text{-OCMe}_3)(\mu_3\text{-Cl})(\mu_2\text{-OCMe}_3)_2(\mu_3\text{-OCMe}_3)_3(\text{OCMe}_3)_4(\text{THF})_2]$  [27]. The La–Cl bond distances vary from 2.8614(8) to 2.8929(8) Å ( $\mu_2\text{-Cl}$ ) and 3.0014(7) to 3.0334(7) Å ( $\mu_3\text{-Cl}$ ) appear slightly elongated compared to those of eight-coordinate hexanuclear precursor  $[\text{Cp}^*_6\text{La}_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-Me}_3\text{AlMe})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$  (av. 2.822 Å ( $\mu_2\text{-Cl}$ ), av. 3.040 Å ( $\mu_3\text{-Cl}$ )) [20].

A preliminary reactivity protocol showed that methyldiene compounds **4** are capable to act as Schrock-type nucleophilic carbenes. Aiming at a "Tebbe reagent"-analogous methyldiene transfer, we carried out reactions with various carbonylic substrates (Table 1). Due to the characteristic  $^1\text{H}$  NMR signals of the products, all reactions were performed on a microscale (5 mg **4a** or **4b** in 0.4 mL  $\text{THF-}d_8$ ) with an excess of the carbonyl compound. Accordingly, the reaction mixture turned to slight yellow (benzaldehyde, cyclohexanone, cyclohexenone) or bright orange (fluorenone). Cyclohexanone and fluorenone were converted in good yields. The resulting Ln oxo complexes could not be crystallized and unambiguously identified by NMR spectroscopy and therefore shall not be discussed here. However, the replacement of the  $\text{CH}_2^{2-}$  by an  $\text{O}^{2-}$  group under

perpetuation of the cluster entity can be rationalized on the basis of known oxo clusters [24]. Cyclohexenone is converted into the diene in much lower yields, probably due to the formation of an enolate species. The reaction of **4** with  $\epsilon$ -caprolactone occurred via exchange of THF by  $\epsilon$ -caprolactone at the metal center, as evidenced by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Such ligand exchange was previously shown for  $\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{OMe})(\text{THF})$  [28] and verified by X-ray analysis for  $\text{YCl}_3(\text{O}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_3$  [29]. Addition of more than 3 eq of  $\epsilon$ -caprolactone per trinuclear cluster resulted in instantaneous ring-opening polymerization. Although polymer properties are not subject to this publication, a living polymerization is proposed (additional caprolactone was polymerized even after 3 d). Moreover, one is tempted to speculate about the dianionic methyldiene moiety to act as a novel bisinitiator.

**Table 1.** Rare-earth metal-promoted methyldiene transfer onto carbonylic substrates.<sup>a</sup>

educt	product	yield (%) / reagent
		36 / <b>4b</b>
		85 <sup>a</sup> / <b>4b</b>
		61 / <b>4a</b> 89 / <b>4b</b>
		22 / <b>4b</b>
		quantitative / <b>4</b>

<sup>a</sup> Reactions were performed in  $\text{THF-}d_8$  at ambient temperature for 15 min. Yields were calculated from the integral ratio olefinic functionality/ $\text{Cp}^*$ . <sup>b</sup> Yield calculated from integral ratio olefinic functionality / THF.



## Conclusion

In conclusion, lanthanide methylidene complexes were found as kinetically favored products in proton abstraction reactions involving heterobimetallic  $\text{Ln}(\mu\text{-Me})_x\text{AlMe}_y$  moieties ( $x+y = 4$ ). The  $\text{CH}_2^{2-}$  dianionic carbene moiety seems to be preferentially stabilized by  $\text{Ln}_3$  cluster entities of both large (La) and smaller (Y) rare-earth metal cations. The reactivity of the novel methylidene derivatives is hallmarked by the nucleophilic character of such “ionic carbenes” as evidenced by the “Tebbe reagent”-analogous transfer of the methylidene group to carbonyl functionalities and the polymerization of caprolactone.

## Experimental Details

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glove box techniques (MBraun MB150B-G-II;  $<1$  ppm  $\text{O}_2$ ,  $<1$  ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ). Hexane, toluene, and THF were purified by using Grubbs columns (MBraun SPS, solvent purification system).  $\text{C}_6\text{D}_6$  and  $\text{THF-}d_8$  were obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na/K alloy for 24 h, filtered, and stored in a glove box. Complexes  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Me}_2\text{AlMe}_2)(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1**) and  $[\text{Cp}^*_6\text{La}_6(\mu\text{-Me}_3\text{AlMe})_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_6]$  (**2**) were synthesized according to the literature [20]. **1**) The cluster precursor complexes  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  were exclusively synthesized from  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  and  $\text{HCp}^*$  in hexane according to our previously published protonolysis route [19]. NMR spectra were recorded at 25 °C on a *BRUKER-AVANCE-DMX400* ( $^1\text{H}$ : 400.13 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100.62 MHz).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  shifts are referenced to internal solvent resonances and reported in *parts per million* relative to TMS. IR spectra were recorded on a *NICOLET-Impact 410 FTIR* spectrometer as Nujol mulls sandwiched between CsI plates. Elemental analyses were performed on an *Elementar Vario EL III*.

**[Cp\*<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)(THF)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)] (4a).** 200 mg (0.29 mmol) Cp\*Y(AIme<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were dissolved in 10 ml hexane. Then 904 μl 1M AIme<sub>2</sub>Cl/hexane (0.9 eq) solution was added at -35° C without stirring. IR (Nujol): 1307 m, 1170 m, 1022 vs, 919 m, 875 br vs, 723 s, 669 s, 651 s, 434 m cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): 3.61 (m, THF), 1.97 (s, 15 H, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 1.96 (s, 15 H, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 1.95 (s, 15 H, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 1.76 (m, THF), -0.39 (m, H, YCH<sub>2</sub>), -0.85 (m, H, YCH<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): 114.9 (d, Cp\*), 114.6 (d, Cp\*), 113.9 (s, Cp\*), 65.0 (THF); 23.2 (THF) 9.14 (t, CH<sub>3</sub>(Cp\*)). Elemental analysis: cal. C<sub>43</sub>H<sub>71</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Y<sub>3</sub> (1044.562 g/mol): C 49.44, H 6.85; found: C 48.59, H 7.17.

**[Cp\*<sub>3</sub>La<sub>3</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)(THF)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)] (4b).** 200 mg (0.45 mmol) Cp\*La(AIme<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were dissolved in 5 ml hexane. 580 μl 1M AIme<sub>2</sub>Cl/hexane (1.3 eq) solution were added at -35° C without stirring. Crystallization of [Cp\*<sub>6</sub>La<sub>6</sub>((μ-Me)<sub>3</sub>AIme)<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>] (**2**) was observed within 10 min at ambient temperature. After 3 d the crystals were separated from the solution and dried in vacuum. The crystals were layered with 0.8 ml of toluene and 1.2 ml THF were added. The reaction mixture turns into a clear solution within 20 min. The solution was filtered and kept at ambient temperature for 3 d, while it became yellow within 1d. Cooling the mixture to -35 °C resulted in the formation of the product in form of transparent crystals (37 mg, 21% overall yield). Complex **4b** is insoluble in toluene, benzene and hexane, but slightly soluble in THF. IR (Nujol): 1305 m, 1169 m, 1063 w, 1026 s, 967 w, 917 w, 877 br s, 723 w cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): δ 3.61 (m, 12H, THF), 2.04 (s, 45 H, CH<sub>3</sub>(Cp\*)), 1.76 (m, 12H, THF) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): δ 120.8 (Cp\*), 12.2 (CH<sub>3</sub>(Cp\*)) ppm. Elemental analysis: cal. C<sub>43</sub>H<sub>71</sub>Cl<sub>4</sub>La<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (1194.577 g/mol): C 43.23, H 5.99; found: C 43.71, H 5.97.

**Reactivity tests.** 5 mg of complex **4** were weighted into an NMR tube and layered with 4 ml of THF-*d*<sub>8</sub>. Two equivalents of the carbonylic reagent were added (liquids as a standard solution in THF-*d*<sub>8</sub> with an Eppendorf pipette). The

NMR tube was shaken several times within 5 min.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded after 15 min.

## References

- [1] J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 135.
- [2] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 611.
- [3] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. F. Cannizzo, L. E. Clawson, S. Ho, J. D. Meinhart, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733.
- [4] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6878.
- [5] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2316.
- [6] P. B. Mackenzie, R. J. Coats, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 8.
- [7] M. M. Franci, W. J. Hehre, *Organometallics* **1983**, *2*, 457.
- [8] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392.
- [9] F. M. Hartner Jr., S. M. Clift, J. Schwartz, *Organometallics* **1987**, *6*, 1346.
- [10] a) A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 967. b) A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 909.
- [11] a) D. J. Crowther, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1455; b) L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubbe, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 4978; c) M. Hogenbirk, G. Schat, F. J. J. de Kanter, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1175; d) J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, *8*, 583.
- [12] a) G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387; b) D. L. Clark, J.C. Gordon, P. J. Hay, R. Poli, *Organometallics* **2005**, *24*, 5747.

- [13] A. J. Arduengo, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7927.
- [14] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 7927.
- [15] W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 682.
- [16] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5981.
- [17] H. Schumann, J. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C1.
- [18] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726.
- [19] a) R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokhov, W. Scherer, *Chem. Comm.* **2003**, *8*, 1008; b) H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767.
- [20] H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwander, submitted.
- [21] Compound **4a** (C<sub>43</sub>H<sub>71</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>, M<sub>r</sub> = 1044.53) crystallizes from hexane in the monoclinic space group *P2*<sub>1</sub>/*n* with *a* = 12.5935(6), *b* = 19.8342(9), *c* = 18.6469(9) Å,  $\alpha$  = 91.107(1)°, *V* = 4656.8(4) Å<sup>3</sup>, and *d*<sub>calc</sub> = 1.490 g cm<sup>-3</sup> for *Z* = 4. Data were collected at 153 K on a BRUKER-AXS 2K CCD system. The structure was solved by direct methods, and least-square refinement of the model based on 13582 (all data) converged to a final *R*1 = 0.0307 and *wR*2 = 0.0798, respectively.
- Compound **4b** (C<sub>43</sub>H<sub>71</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>La<sub>3</sub>, M<sub>r</sub> = 1194.53) crystallizes from hexane in the monoclinic space group *P2*<sub>1</sub>/*n* with *a* = 12.7632(3), *b* = 20.3687(5), *c* = 18.7430(5) Å,  $\alpha$  = 90.324(1)°, *V* = 4872.5(2) Å<sup>3</sup>, and *d*<sub>calc</sub> = 1.628 g cm<sup>-3</sup> for *Z* = 4. Data were collected at 153 K on a BRUKER-AXS 2K CCD system. The structure was solved by direct methods, and least-square refinement of the model based on 14230 (all data) converged to a final *R*1 = 0.0278 and *wR*2 = 0.0742, respectively. CCDC-226742 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) (or

- from Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax (+44)1223-336-033; or [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [22] W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1987**, *6*, 2279.
- [23] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075.
- [24] O. Tardif, D. Hashizume, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8080.
- [25] Z. Xie, S. Wang, Q. Yang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1999**, *18*, 1578.
- [26] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *3*, 554.
- [27] W. J. Evans, M. S. Sollberger, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1841.
- [28] M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1798.
- [29] W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576.

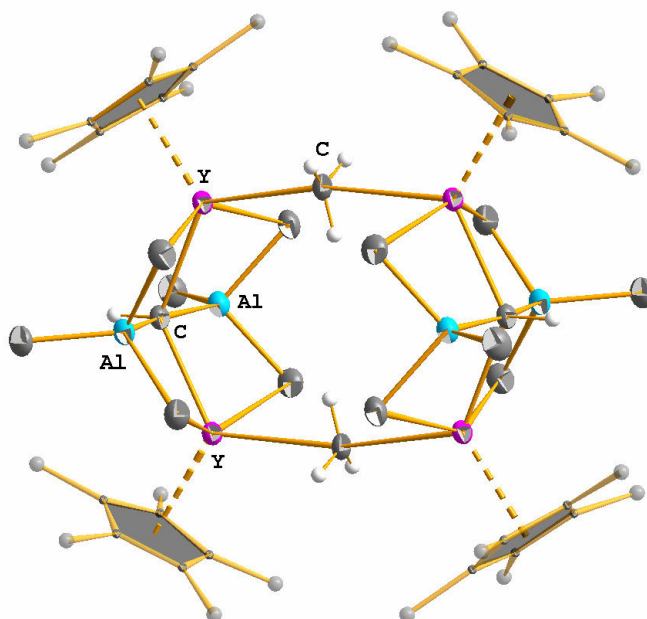


**IX**

**Multiple C-H Bond Activation in  
Group 3 Chemistry: Synthesis  
and Structural Characterization  
of an Yttrium-Aluminum-  
Methine Cluster**

**Abstract**

Complete donor-induced alkylaluminate cleavage of halfmetallocene complex  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$ , that is, treatment of  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  with 2 equiv of diethyl ether, produces  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu_2\text{-Me})_2]_3$  in high yield (95%). In contrast, the equimolar reaction of  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  with diethyl ether reproducibly formed complex  $[\text{Cp}^*_4\text{Y}_4(\mu_2\text{-CH}_3)_2\{(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2\}_4(\mu_4\text{-CH})_2]$  in low yield (10-30%) via a multiple C-H bond activation. The synthesis of the heterooctametallc yttrium-aluminum-methine cluster was also accomplished in moderate yield (47%) by the equimolar reaction of discrete  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  and  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu_2\text{-Me})_2]_3$  in the absence of any donor solvent and "free"  $\text{AlMe}_3$ . This gives strong evidence that preformed heterometal-bridged Y-CH<sub>3</sub>-Al moieties are prone to multiple hydrogen abstraction in the presence of a highly basic reagent such as  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu_2\text{-Me})_2]_3$ . The monocyclopentadienyl complexes  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu_2\text{-Me})_2]_3$  and  $[\text{Cp}^*_4\text{Y}_4(\mu_2\text{-CH}_3)_2\{(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2\}_4(\mu_4\text{-CH})_2]$  were structurally characterized.





## Multiple C-H Bond Activation in Group 3 Chemistry: Synthesis and Structural Characterization of an Yttrium-Aluminum-Methine Cluster

### Introduction

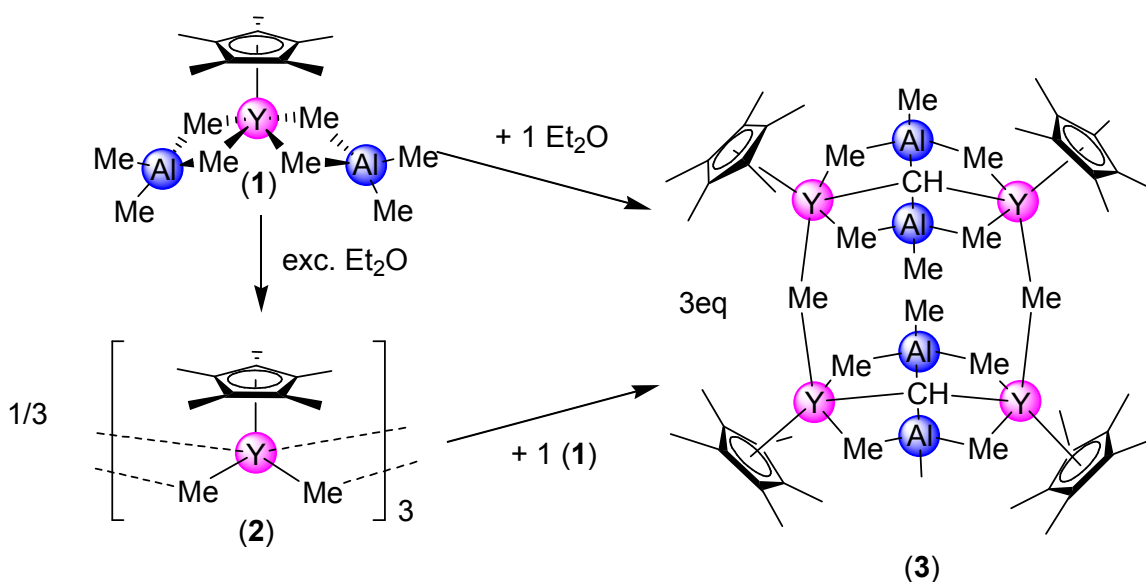
Metal-assisted C–H bond activation displays a crucial reaction pathway in many catalytic reactions, be it in the field of homogeneous, heterogeneous or enzyme catalysis [1-4]. Depending on the nature of the metal center, the key mechanistic steps involve oxidative addition of alkanes (late transition metals) or  $\sigma$ -bond metathesis (early transition and main group metals), with alkane addition across M=N bonds featuring a peculiar variant of the latter [5]. Multiple hydrogen abstraction from metal-bonded alkyl ligands has been discussed as a delicate case of C–H bond activation in organogroup 4–Al heterobimetallic chemistry [6-10]. "AlMe<sub>3</sub> inhibits the catastrophic decomposition of Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>, and dictates the abstraction of hydrogen from methyl rather than Cp groups". This was one of the authors concluding sentences when the *Tebbe reagent* [Cp<sub>2</sub>Ti( $\mu$ -CH<sub>2</sub>)( $\mu$ -Cl)Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] was reported for the first time in 1978 [6]. Later, multiple hydrogen abstraction was structurally evidenced by cluster compounds such as [(Cp\**M*)<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Me<sub>8</sub>(CH)<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (M = Zr, Hf) [7] and [(*t*Bu<sub>3</sub>PN)Ti( $\mu$ -Me)( $\mu$ -C)(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [8] featuring cyclopentadienyl and phosphinimide ancillary ligands. Particularly, the kinetic studies performed by Stephan et al on the reactivity of (*t*Bu<sub>3</sub>PN)<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub> with AlMe<sub>3</sub> proved divergent reaction pathways and its relevance to define deactivation in polymerization catalysis [8]. However, such organoaluminum-assisted multiple C–H bond activation reactions affording methylene, methine, and carbide species are rare and have been observed only at Ti, Zr, Hf, and Cr metal centers [6-10].

### Results and Discussion

In this paper, we demonstrate the feasibility of such a multiple hydrogen abstraction in organogroup 3–Al heterobimetallic complexes by exploiting the

intrinsic stability of rare-earth metal tetramethylaluminate moieties. The interactivity of well-defined  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu_2\text{-Me})_2]_3$  and  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  in the absence of any “free”  $\text{AlMe}_3$  suggests that pre-coordination of  $\text{AlMe}_3$  via tetraalkyl-aluminate formation is also a key step in group 4/6-promoted multiple C–H bond activation. Once more, the “lanthanide model” [11] seems to be applicable for studying reaction pathways involving highly reactive, intrinsically labile and benign group 4 metal–ligand bonding.

**Scheme 1.** Competing donor-induced tetraalkylaluminate cleavage and multiple C–H activation in half-lanthanidocene complexes.

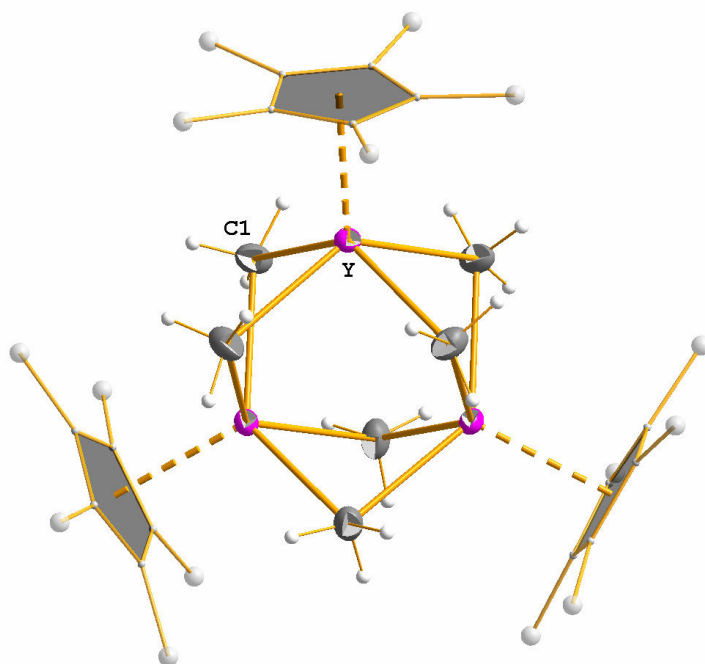


Recently, we have described a convenient high-yield synthesis of  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu_2\text{-Me})_2]_3$  (**2**) via donor-induced alkylaluminate cleavage of  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  (**1**) (2-eqs reaction, Scheme 1) [12]. We have now succeeded in obtaining single crystals of this simplest half-lanthanidocene bis(hydrocarbyl) complex (Figure 1), the trimetallic composition of which has been correctly postulated on the basis of its distinct  $J_{\text{YH}}$  coupling [12,13]. The X-ray structure analysis of **2** revealed a high molecular symmetry featuring a 3-fold rotation axis and a mirror plane. The yttrium atoms are coordinated by four  $\mu_2$ -bridging methyl groups ( $\text{Y}-\text{C} = 2.539\text{--}2.550 \text{ \AA}$ ) and one  $\text{Cp}^*$  ligand adopting a tetragonal pyramidal geometry. Structurally evidenced bridging  $\text{Y}-\text{Me}-\text{Y}$  motifs are limited to a few metallocene

complexes including  $[(1,3\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})]_2$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})]_2$  and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiEt}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})]_2$  with Y–C bond distances ranging from 2.522 to 2.61 Å [14,15].

Surprisingly, treatment of  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  (**1**) with 1 eq of diethylether in hexane, toluene or mixtures herefrom at  $-35^\circ\text{C}$  did not to lead to instant precipitation of complex **2**. Instead, the yellowish solutions reproducibly gave slightly yellow rhombs of a new compound **3** (10-30% yields) after 3 d at ambient temperature. In aromatic solvents, metalation of pentamethyl-cyclopentadienide in **2** is a competitive reaction pathway as indicated by transient black-colored solutions [16]. Unfortunately, **3** is insoluble in benzene- $d_6$  and toluene- $d_8$  and dissolved only slowly in refluxing THF- $d_8$  under decomposition which impeded its NMR-spectroscopic characterization. The kinetically induced formation of compound **3** was corroborated by an NMR-scale reaction in toluene- $d_8$  revealing the formation of a white precipitate and complexes **1**, **2**, and  $\text{AlMe}_3\cdot\text{OEt}_2$  as the only trackable soluble components. The molecular composition of **3** was unequivocally proven by three independent X-ray crystallographic studies to be  $[\text{Cp}^*_4\text{Y}_4(\mu_2\text{-CH}_3)_2\{(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2\}_4(\mu_3\text{-CH})_2]$ , a octametalllic Y-Al-methylidene cluster. Formally, four yttrium atoms build a rectangular ( $90.19, 89.81^\circ$ ) with 4.458 and 5.234 Å side lengths. Each yttrium center is surrounded by a  $\text{Cp}^*$ , three methyl ligands and a methylidene group, adopting a distorted tetragonal pyramid. The four carbon atoms of the methylidene and yttrium-bridging methyl groups together with the four yttrium atoms form a planar 8-membered ring. The overall cage-like structure can be also described by two butterfly arrangements, each composed of two  $\text{Cp}^*\text{Y}$  groups linked via  $[(\text{AlMe}_3)_2(\mu_4\text{-CH})]$  moieties, being connected by the two bridging methyl groups. In contrast to halfytrocene complex **2** and doubly methyl-bridged metallocenes, the  $\text{Y}_4$  cage shows large Y- $\text{CH}_3$ -Y angles ( $167.84(1)^\circ$ ) and significantly different Y–C( $\text{CH}_3$ ) bond lengths (2.577(3) and 2.702(3) Å) comparable to the unsolvated asymmetric lanthanidocene methyl complexes  $(\text{Cp}^*_2\text{SmCH}_3)_3$  (Sm-C-Sm,  $176.2(3)$  and  $162.2(2)^\circ$ ) and  $(\text{Cp}^*_2\text{LuCH}_3)_2$  ( $169.5(2)^\circ$ ) [16,17].

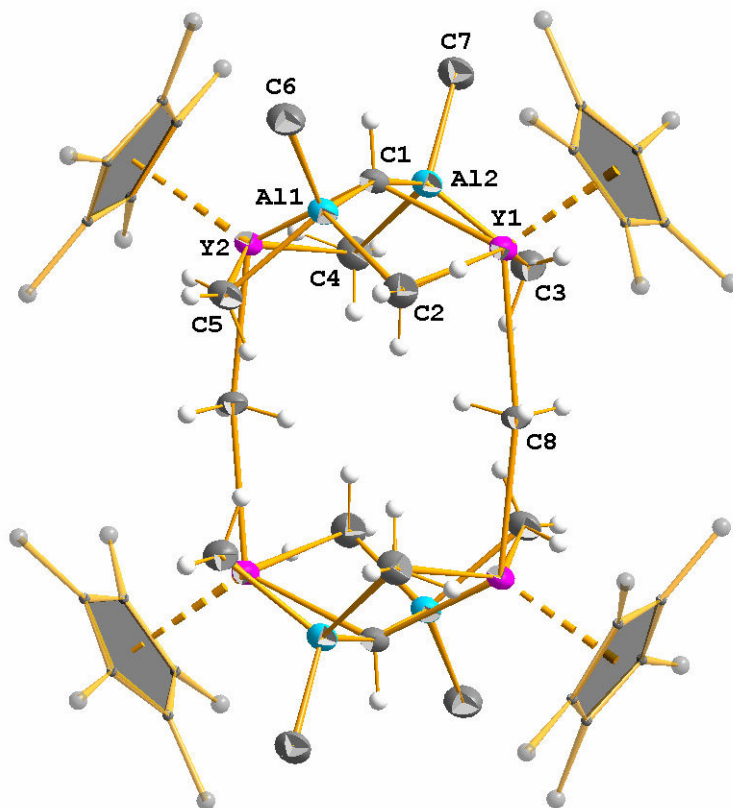
The Y-CH<sub>3</sub>-Y homometal-bridged arrangement in **3** features a typical “linear symmetry” being characterized by a flattened CH<sub>3</sub> group [18]. The carbon atom of the bridging methyl group is displaced by 0.15(2) Å from the hydrogen atom plane (cf., 0.3 Å for a sp<sup>3</sup>-hybridized CH<sub>3</sub> group). This displacement from total “symmetrical linearity” explains the different Y–C bond lengths. A linear Y-CH<sub>3</sub>-Al linkage was also found in the heterobimetallic complex [Cp\*<sub>2</sub>Y(μ-AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (176(1)°) [17] while the Zr-CH<sub>3</sub>-Zr in complex [Cp<sub>2</sub>Zr(C,O-η<sup>2</sup>-OCCHCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-AlMe<sub>2</sub>)(μ-Me)] [18] reveals a more acute angle of 147.8(3)° and Zr–C(CH<sub>3</sub>) bond distances of 2.456(7) and 2.559(7) Å, however, the bridging carbon atom is displaced only 0.08 Å from the hydrogen atom plane.



**Figure 1.** Molecular structure of [Cp\*Y(μ<sub>2</sub>-Me)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, **2**; the central part is shown with atomic displacement parameters at the 50% level and refined H atoms. Atoms in the Cp\* groups are shown isotropically with an arbitrary radius and without H atoms.

The Y–[(AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-CH)]–Y moiety is certainly the most striking structural feature of **3** representing the first rare-earth metal-bonded methylidene group. The Y–C bond distances of the 4-coordinate methylidene carbon atoms are rather short

(2.451(3) and 2.458(3) Å). For comparison, the bridging and terminal Y–C bond distances in  $[(1,3\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})_2]$  [14] and  $[\text{Y}(\text{CH}_3)(\text{THF})_6]^{2+}\text{-}[\text{BPh}_4]_2$  [19] are 2.62(2) Å and 2.418(3) Å, respectively. The only structurally characterized “Ln=C” complex  $[\text{Sm}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{N-SiMe}_3)_2\text{-}\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\}(\text{NCy}_2)(\text{THF})]$  shows a Sm–C distance of 2.467(4) Å [20]. The Y–Me(AlMe<sub>3</sub>) bond distances in **3** are (2.640(3)–2.700(3) Å) similar to those of the heterometal-bridged metallocene  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu\text{-AlMe}_4)_2]$  (2.65(2)–2.67(2) Å) [17], albeit slightly longer than in  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  (2.505(7)–2.514(8) Å) [21]. The Al–C(methylidene) bond lengths range within 1.984(3) and 1.993(3) Å and are shorter than those found in  $[(\text{Cp}^*\text{M})_3\text{Al}_6\text{Me}_8(\text{CH})_5(\text{CH}_2)_2]$  (M = Zr: 2.096(7) – 2.168(7) Å, M = Hf: 2.126(7) – 2.160(7) Å) [7a] and  $[(\text{Me}_2\text{Al})_2(\mu\text{-CH})(\text{AlCl}_2\text{Me})_2]$  (2.020(8) – 2.028(5)) [9c].



**Figure 2.** Molecular structure of  $[\text{Cp}^*_4\text{Y}_4(\mu_2\text{-CH}_3)_2\{(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2\}_4(\mu_3\text{-CH})_2]$ , **3** (first molecule of two); the central part is shown with atomic displacement parameters at the 50% level and refined H atoms (terminal AlMe<sub>3</sub> are without H atoms). Atoms in the Cp\* groups are shown isotropically with an arbitrary radius and without H atoms.

Given the pronounced stability of each complex  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  (**1**) and  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\text{m}_2\text{-Me})_2]_3$  (**2**) in hexane solutions, we have been intrigued by the interaction of these discrete halfytrocene complexes. Indeed, an equimolar reaction of **1** with **2** in toluene yielded moderate yields (47%) of **3** within 5d (Scheme 1). Although **1** exhibits a highly fluxional  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3$  tetramethyl-aluminate coordination, dissociation of  $\text{AlMe}_3$  in solution is not observed; **1** is even sublimable at  $<100^\circ\text{C}/10^{-3}$  torr without decomposition [12]. These findings corroborate speculations about intrinsically labile  $\text{Ti}-\text{CH}_3-\text{Al}$  moieties, formed via  $[\text{TiCH}_3]\cdot\text{AlMe}_3$  complexation, to behave as benign species favoring hydrogen abstraction from the bridging methyl groups [8].

## Conclusion

Conclusively, a plausible reaction pathway for the formation of **3** might include intermolecular deprotonation of the bridging 5-coordinate aluminate methyl ligand in **1** by **2** and formation of a “Y-methylene-Y” fragment (1) followed by a second intramolecular deprotonation and tetramerization (2), as well as evolution of a total of four methane molecules.

## Experimental Details

**General Procedures.** All operations were performed with rigorous exclusion of air and water, using standard Schlenk, high-vacuum, and glovebox techniques (MB Braun MB150B-G-II;  $<1$  ppm  $\text{O}_2$ ,  $<1$  ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ). Standard solvents were purified by using Grubbs columns.  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{toluene}_{d8}$  and  $\text{THF}_{d8}$  were obtained from Deutero GmbH, degassed, dried over Na for one week, and filtered.  $\text{THF}_{d8}$  was subsequently vacuum-transferred. Trimethylaluminum and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene were purchased from Aldrich and used as received. Lithiumdimethylamide was synthesized via deprotonation of dimethylamine with  $n\text{BuLi}$ . Homoleptic  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  and  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  were synthesized according to the literature.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data were obtained from a Bruker AVANCE DMX-

400 ( $^1\text{H}$ : 399.80 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100.51 MHz).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  shifts are referenced to internal solvent resonances and reported relative to TMS. IR spectra were recorded on a Nicolet *Impact 410* FTIR-spectrometer as Nujol mulls. Elemental analyses were performed with a *vario EL III CHNS* at Bergen university.

**(2) Improved procedure for  $[\text{Cp}^*\text{YMe}_2]_3$ :** In a glovebox, 200 mg (0.502 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  was dissolved in 5 mL hexane. Diethylether can be added in excess ( $> 2$  eq) under rigorous stirring to the aluminate solution without decomposition of the resulting product. Instantly, the formation of a white precipitate was observed. After stirring the reaction mixture for 5 min, the product had completely precipitated and was separated by centrifugation and washed 3 times with hexane. Drying *in vacuo* produced analytically pure complex **2** as a white microcrystalline powder in almost quantitative yields.

**(3)  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}_2(\mu\text{-Me})((\mu\text{-Me})_2\text{MeAl})(\mu_4\text{-CH})]_2$ : alternative 1:** 100 mg (0.251 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  were dissolved in 10 ml hexane/toluene (1/1) mixture. Without stirring 18 mg diethylether in 1 ml hexane (1 eq) were added at  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ . Within 30 min. at room temperature minor formation of microcrystalline  $[\text{Cp}^*\text{YMe}_2]_3$  was observed. After 2 h the color turned into a light yellow. After 4 days the micro crystals were redissolved, leaving a yellow solution. After 7 days, crystallization of the product in colorless rhombs occurred. Further Crystallization yielded 9 mg (11%) product. The product is insoluble in hexane, benzene and toluene. It dissolves in refluxing  $\text{THF}_{d8}$  slowly under decomposition. The reaction was redone in hexane, with less yield than in aromatic solvents. For both solvents an x-ray analysis unambiguously identified the product.

**Alternative 2:** In a NMR-tube 25 mg (0.063 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  and 16 mg  $[\text{Cp}^*\text{YMe}_2]_3$  (0.021 mmol) were mixed in 0.4 ml  $\text{toluene}_{d8}$ . After one day, the solution turned yellow, after 3 days, formation of the characteristic rhombic product-crystals was observed. Within one week, the amount of solid  $[\text{Cp}^*\text{YMe}_2]_3$

decreased under observable amounts (microscope 40 X magnification). After 2 weeks, the relatively big crystals were separated, washed 3 times with toluene and dried in vacuum. The yield was 18.3 mg (47 % to all Y, 94 % to  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$ ).

The product is insoluble in hexane, benzene and toluene. It dissolves in refluxing  $\text{THF}_{d8}$  slowly under decomposition. IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1215 s, 1179 vs, 1021 s, 906 vs, 896 vs, 832 s, 739 vs, 677 vs, 622 s, 566 s, 544 s, 505 w. Elemental analysis: cal.  $\text{C}_{56}\text{H}_{104}\text{Al}_4\text{Y}_4$  (1240.99 g/mol): C 54.20, H 8.45; found: C 56.33, H 8.28.

The elemental analysis was repeated several times with powder, as well as single crystals from different batches. All of the samples showed too high carbon values in the same close range. The only explanation we would find are solvent rests in the materials (which were dried for several ours in vacuum!). One toluene molecule per cluster would lead to the following calculated values for  $\text{C}_{63}\text{H}_{112}\text{Al}_4\text{Y}_4$  (1333.13 g/mol): C 56.76, H 8.47.

## References

- [1] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987.
- [2] B. A. Arndtsen, R. G. Bergmann, J. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154.
- [3] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- [4] G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698.
- [5] C. P. Schaller, C. C. Cummins, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 591.
- [6] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
- [7] (a) A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 967. (b) A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 909.



- [8] J. E. Kickham, F. Guérin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11486.
- [9] (a) F. Guérin, D.W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3698. (b) J.E. Kickham, F. Guérin, J.C. Stewart, D.W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3263. (c) P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 1992.
- [10] (a) J.E. Kickham, F. Guérin, J.C. Stewart, E. Urbanska, D.W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *20*, 1175. (b) N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4424.
- [11] (a) Watson, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337; (b) M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021 and references therein.
- [12] (a) R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokov, W. Scherer, *Chem. Comm.* **2003**, *8*, 1008. (b) H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767.
- [13] Schaverien, C. J. *Organometallics* **1994**, *13*, 69.
- [14] W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1987**, *6*, 2279.
- [15] (a) H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *582*, 70. (b) H. Schumann, M. R. Keitsch, S. H. Muhle, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2002**, *628*, 1311.
- [16] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894.
- [17] M. A. Busch, R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 15.
- [18] (a) G. D. Stucky, D. Groves, W. Rhine, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1553. (b) R. M. Waymouth, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4050.
- [19] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075.
- [20] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726.
- [21] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.



**X**

**Zusammenfassung**  
**Summary**

## Zusammenfassung

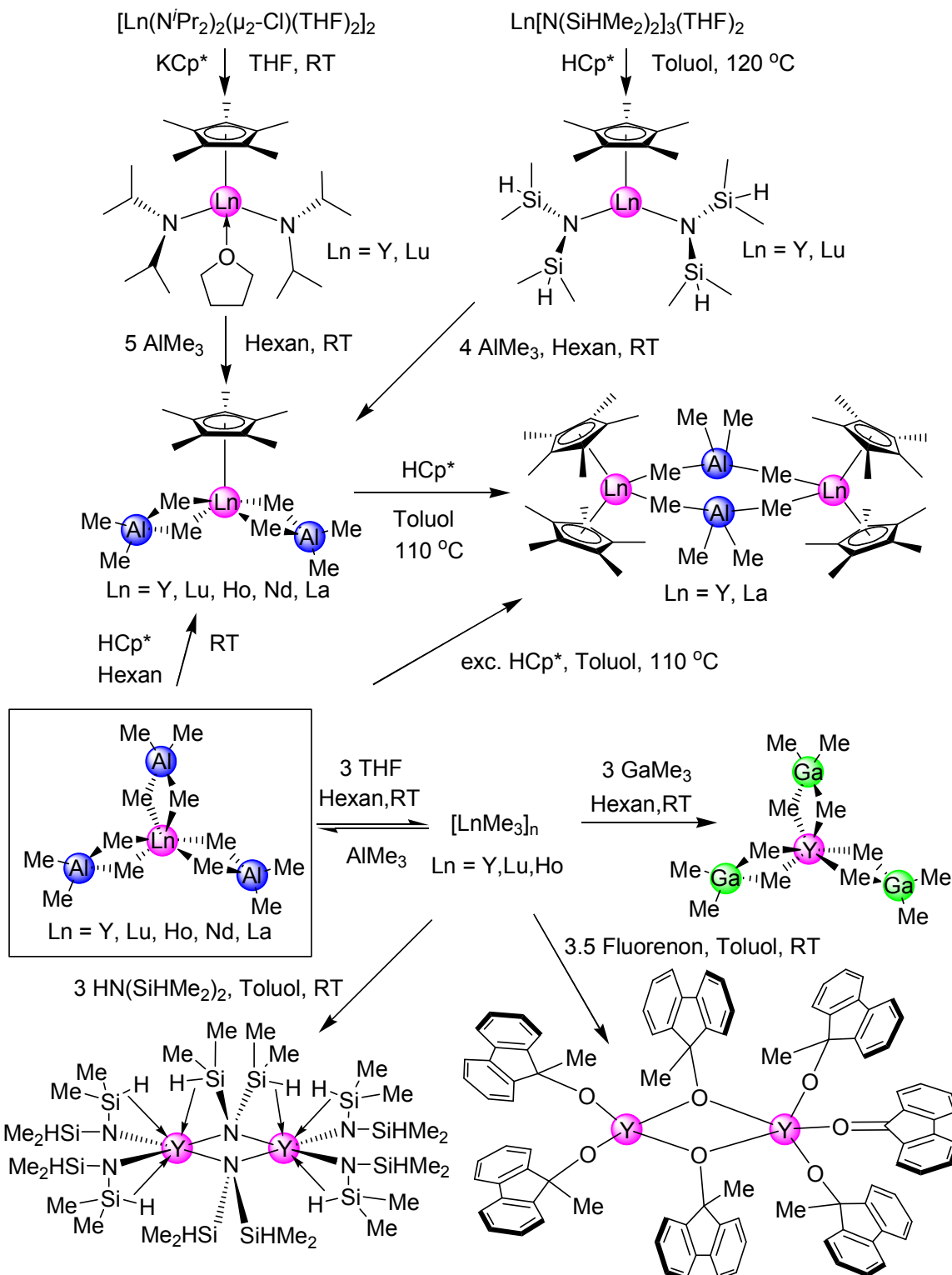
Die Organolanthanoidchemie wurde seit dem Beginn ihrer rasanten Entwicklung um 1980 maßgeblich von der Suche nach molekularen Katalysatoren und Modellsystemen für ebensolche bestimmt. Das Hauptaugenmerk liegt bis heute auf der ZIEGLER-NATTA-basierten Polymerisationskatalyse. Sowohl die industriell eingesetzten Neodym-Mischkatalysatoren (z.B.  $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CR})_3 / \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 / \text{Bu}_2\text{AlH}$ ) und ihre bedeutsameren Gruppe-4-Pendants, als auch viele aktive Lanthanoid-basierte Homogenkatalysatoren beruhen auf einem komplexen Zusammenspiel des Zentralmetalls mit niederen Alkylen, welche in bimetallicen Verbindungen mit Aluminium stabilisiert werden können. Die Identifizierung, d.h. strukturelle Charakterisierung, derartiger molekularer Komplexe steht daher im Fokus moderner Organometall-Chemie. Die Stabilisierung der hierbei involvierten äußerst reaktiven Seltenerdmetall-Alkyl(Methyl)-Bindungen gelingt in herausragender Art und Weise mit Cyclopentadienyl („Cp“)-Steuerliganden.

Die vorliegende Arbeit zielt auf die Synthese, strukturelle Charakterisierung und Reaktivität „sterisch offener“ Lanthanoid-Methylverbindungen. Eine zentrale Stellung nehmen hierbei Tetramethylaluminat („AlMe<sub>4</sub>“)-Liganden sowie Halbsandwich-Komplexe („Cp\*LnR<sub>2</sub>“) ein. In den Schemata I-III sind die wesentlichen Reaktionssequenzen zusammengefasst, die abgebildeten Metall-Komplexe wurden alle röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

### Halbsandwich-Bis(tetramethylaluminat)-Lanthanoid-Komplexe

Als bewährte Syntheseroute zur Darstellung von Tetraalkylaluminat-Komplexen wurde die Amideliminierungs-Reaktion eingesetzt. Für die Bereitstellung von bisamidischen Halbsandwich-Komplexen als Synthesestufen erwiesen sich zwei unterschiedliche Reaktionsprotokolle als erfolgreich (Schema I). Die Protonolyse der Silylamid-Komplexe  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  (Ln = Lu, Y) mit Cp-Derivaten  $\text{HCpR}_5$  führte zur Bildung der Mono-Cp-Bisamid-Komplexe

(CpR<sub>5</sub>)Ln[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Die Isolierung stabiler Zielprodukte gelang in Anwesenheit von Pentamethylcyclopentadienyl (Cp<sup>\*</sup>)-Liganden. Die Komplexe ließen sich erwartungsgemäß mit Trimethylaluminium zu den Aluminat-Komplexen Cp<sup>\*</sup>Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> umsetzen, welche allerdings unter erheblichem Aufwand durch Kristallisation vom Nebenprodukt {Me<sub>2</sub>Al[μ-N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sub>2</sub> getrennt werden mussten. Als zweite Syntheseroute eignete sich die salzmetathetische Umsetzung von [Ln(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-Cl)(THF)]<sub>2</sub> (Ln = Y, Lu) mit zwei Äquivalenten KCp<sup>\*</sup> zu [Cp<sup>\*</sup>Ln(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(THF)]. Auch diese Verbindungen ließen sich mittels Trimethylaluminium in die Aluminat-Komplexe überführen. Die Abtrennung des Nebenprodukts {Me<sub>2</sub>Al[μ-N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sub>2</sub> durch Kristallisation gestaltete sich in der Praxis wesentlich einfacher als bei der Silylamid-Variante. Leider beschränkte sich jedoch auch diese Methode auf die „kleinen“ Seltenerdmetalle. Die Isolierung der homoleptischen Tetramethylaluminat-Komplexe Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Y, Lu, Ho, Nd, La) gelang durch Optimierung der Amideliminierungs-Reaktion, d.h. Umsetzung der At-Komplexe Ln(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(LiCl)<sub>3</sub> mit Trimethylaluminium und anschließender Sublimation, in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Die protonolytische Reaktion mit einem Äquivalent HCp<sup>\*</sup> lieferte die entsprechenden Halbsandwich-Komplexe in nahezu quantitativen Ausbeuten und hervorragenden Reinheiten. Somit war es möglich diese interessante Komplexklasse für die gesamte Reihe der Seltenerdmetalle darzustellen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Bisaluminat-Komplexe Cp<sup>\*</sup>Ln[(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> lassen sich die terminalen und verbrückenden Methylgruppen nicht unterscheiden. Selbst bei -90 °C wird nur ein gemeinsames Signal beobachtet, was eine hohe Austauschrate unterstreicht. Die Festkörperstrukturen dokumentieren dagegen zwei unterschiedliche Aluminat-Koordinationen. Während ein „LnAlMe<sub>4</sub>“-Fragment ein coplanares Ln-C-Al-C-Arrangement aufweist und damit den routinemäßig beobachteten η<sup>2</sup>-gebundenen Aluminat-Liganden „Ln(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>“ entspricht, weist das zweite Fragment eine gewinkelte Struktur auf, in welcher sich eine terminale Methylgruppe dem Seltenerd-Metallzentrum annähert, in einer Art „Übergangszustand“ zur η<sup>3</sup>-



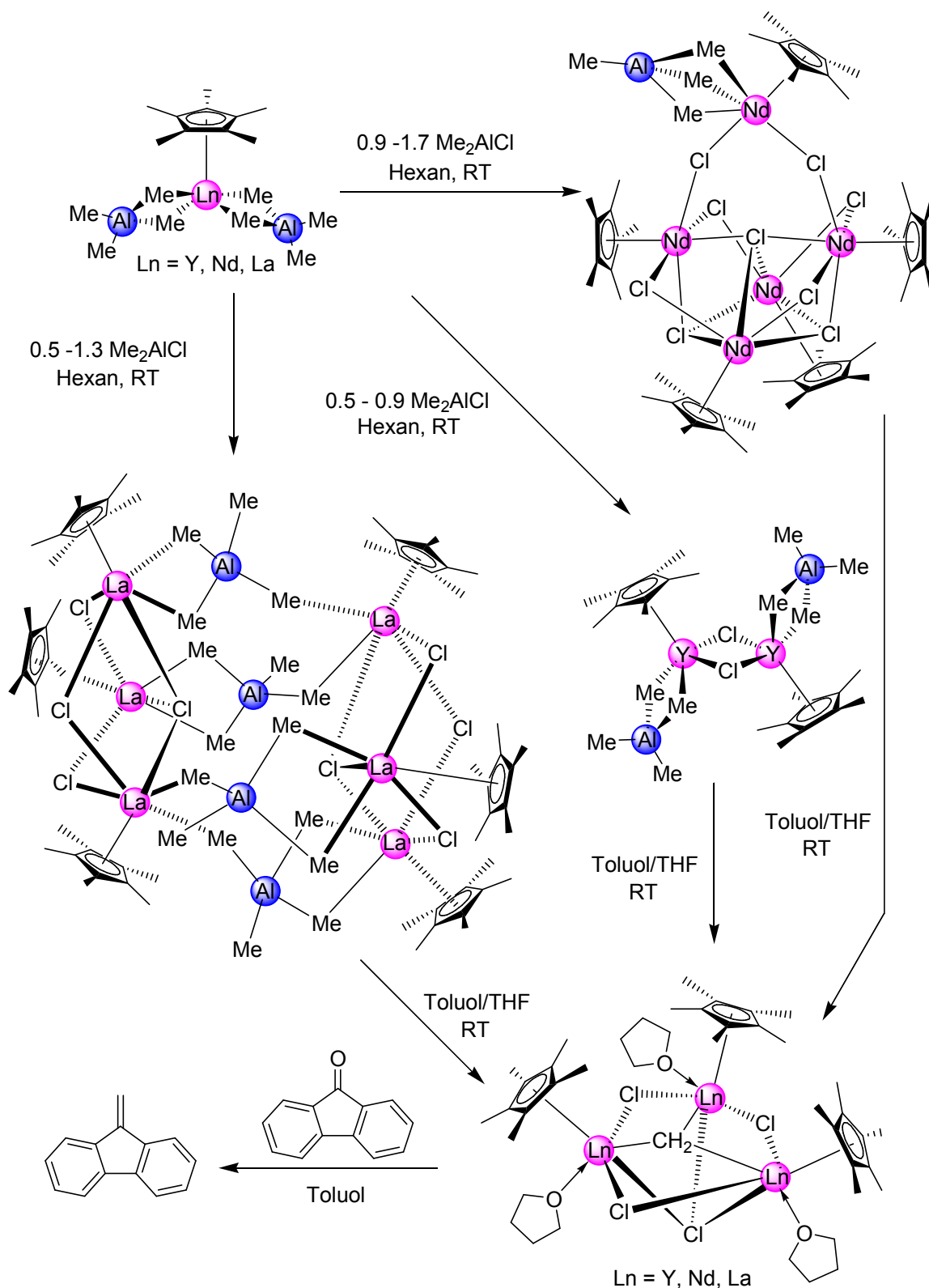
**Schema I:** Homoleptische Aluminate als zentrale Synthesebausteine in der vorliegenden Arbeit: Darstellung von Halbsandwich-Seltenerdmetall-Bisaluminat-Komplexen ausgehend von Halbsandwich-Bisamid-Komplexen und homoleptischen Aluminaten; Darstellung homoleptischer Trimethyl-Seltenerdmetall-Komplexe und ihr Nachweis über Derivatisierungs-Reaktionen.

Koordination „Ln( $\mu$ -Me)<sub>3</sub>AlMe“. Der Abstand dieser Methylgruppe vom Seltenerdmetall-Zentrum nimmt mit dessen zunehmendem Kationendurchmesser ab (Lu—C 3.447(3) Å, La—C 3.140(2) Å), ein Trend welcher als Beweis für ein Wechselwirkungsphänomen zu werten ist und Kristallpackungseffekte ausschließt.

### Chlorierungsreaktionen und Clusterbildung

Die hohe *cis*-Stereospezifität von ZIEGLER-Mischkatalysatoren mit einer Alkylaluminiumchlorid-Komponente wirft seit langem die Frage nach molekularen Koordinationsmustern auf, welche diesen „Chlorideffekt“ näher beleuchten. Die bisherigen strukturellen Untersuchungen auf dem Gebiet der Organlanthoidchemie gingen zumeist von Ln-Alkyl- bzw. Ln-Chlorid-Vorstufen aus, welche mit Alkylaluminium- bzw. Alkylaluminiumchlorid-Reagenzien umgesetzt wurden. Bei den strukturell charakterisierten Produkten handelt es sich um „gemischte“ Alkyl-Chlorid-Aluminateneinheiten vom Typ Ln( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>AlClR und Ln( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub> (R = Alkyl). Aufgrund der hohen Aktivität und *cis*-Stereospezifität der homoleptischen Aluminat-Komplexe in der Dien-Polymerisation, nach Zugabe von Alkylaluminiumchlorid-Reagenzien, sind die Produkte derartiger Reaktionen von besonderem Interesse. Die Reaktion der Komplexe Cp\*Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erbrachte überraschende Ergebnisse (Schema II). Die verwendeten Y-, Nd- und La-Derivate ergaben jeweils unterschiedliche polynukleare Cluster.

Gemeinsam ist den Reaktionen der Austausch von Aluminat- gegen Chlorid-Liganden, sodass in den entstehenden Clustern beide Ligandentypen nebeneinander vorkommen. Der Grad des Austauschs ist allerdings Zentralmetall-spezifisch. Die Ausbildung „gemischter“ Alkyl-Chlorid-Aluminat-Liganden wurde nicht beobachtet. Die Aluminat-Liganden der Nd- und La-Cluster weisen bisher nicht beobachtete Koordinationsmuster auf („Nd( $\mu$ -Me)<sub>3</sub>AlMe“ [ $\eta^3$ ] und „La( $\mu$ -Me)<sub>2</sub>AlMe( $\mu$ -Me)La“ [ $\mu, \eta^2: \eta^1$ ]).



**Schema II:** Die Chlorierung der Halbsandwich-Seltenerdmetall-Bisaluminat-Komplexe führt zu einer Zentralmetall-spezifischen Clusterbildung. Diese Cluster reagieren in einem Toluol/THF Gemisch zu einem einheitlichen Methylene-Cluster. Die Methylene-Gruppe kann „TEBBE-analog“ auf Aldehyde und Ketone übertragen werden.

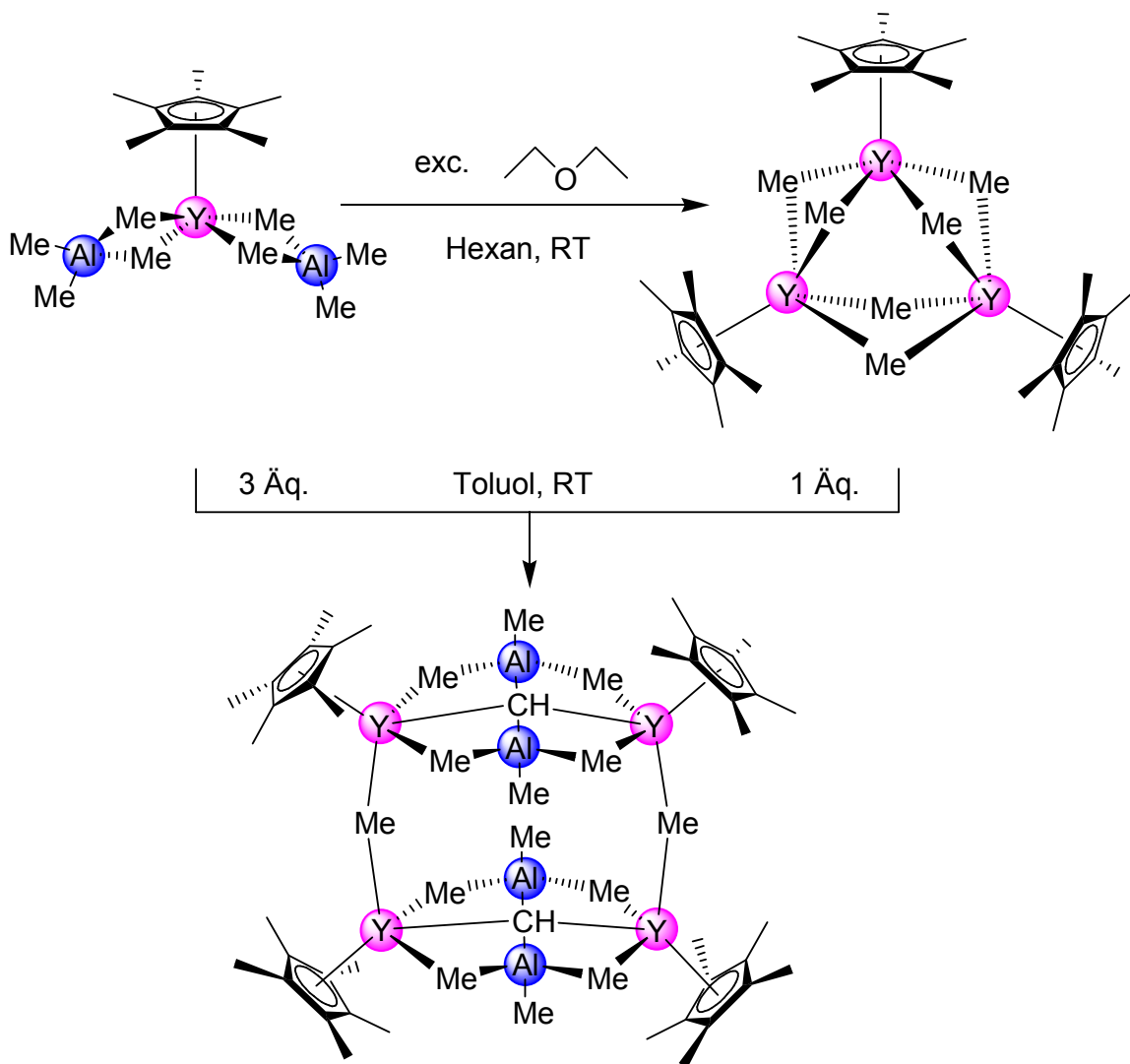


## Darstellung von Methylverbindungen

Die hohe Relevanz und Aktivität von Gruppe-4-Metallocen-Methylverbindungen in der industriellen Katalyse machen auch entsprechende Seltenerdmetall-Methylverbindungen zu einem attraktiven Forschungsfeld. Detaillierte Untersuchungen beschränken sich bislang auf verschiedene Mono-Methyl-derivate, hauptsächlich im Metallocenbereich. Die etablierte Methode der Salzmetathese ausgehend von Seltenerdmetall-Halogeniden mit MeLi führt aufgrund des geringen sterischen Anspruchs des Methyl-Liganden und dessen hoher Basizität oftmals zu At-Komplexen. So konnte SCHUMANN durch die Reaktion der Trichloride  $\text{LnCl}_3$  mit drei Äquivalenten MeLi die Trimethyl-Verbindungen als Donor-gestützte At-Komplexe  $[\text{Li}_3(\text{donor})_x][\text{LnMe}_6]$  stabilisieren. Die Synthese von „ $\text{LnMe}_3$ “ gelang auf diesem Wege nicht. Es ist seit längerem bekannt (LAPPERT), dass sich Tetramethylaluminat-Liganden in Metallocenen durch Donor-induzierte Spaltung in die entsprechenden Monomethyl-Verbindungen überführen lassen ( $\text{Cp}_2\text{LnAlMe}_4 + \text{Donor} \rightarrow \text{Cp}_2\text{LnMe} + \text{AlMe}_3 \cdot \text{Donor}$ ). In der vorliegenden Arbeit konnte die stöchiometrische Spaltungsreaktion erstmals auf die Synthese der Mono-Cp\*-Bismethyl- und der homoleptischen Trimethyl-Verbindungen von Yttrium und Lutetium ausgeweitet werden ( Schema I und III). In weiteren Untersuchungen stellte sich Diethylether als ideales Spaltungsreagenz heraus, da dieser im Gegensatz zu THF auch im Überschuss zugegeben werden kann. Die homoleptischen Trimethyl-Verbindungen  $[\text{LnMe}_3]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) sind polymere Feststoffe, welche insbesondere durch MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Die trimeren Dimethyl-Verbindungen  $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\mu\text{-Me})_2]_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) sind in Hexan und Toluol schlecht löslich, das Yttrium-Derivat konnte strukturell charakterisiert werden (Schema III). Das Potential der homoleptischen Trimethyl-Verbindungen in der Organometall-Synthese konnte mittels Protonolyse, Lewis Säure-Base-Additions-Reaktionen sowie  $\text{Ln-CH}_3$ -Addition an Carbonyl-Funktionalitäten unter Beweis gestellt werden (Schema I).

## C-H-Bindungs-Aktivierungsreaktionen

Die H-Abstraktion an Methylgruppen unter Ausbildung von Methylen- und Methylidin-Liganden ist durch einige seltene Beispiele in der Gruppe-4-Chemie belegt. Eine besondere Bedeutung spielt hierbei offenbar Trimethylaluminium. Derartige Reaktionen werden intensiv als Deaktivierungsschritte in der



**Schema III:** Die Donor-induzierte Spaltung der Halbsandwich-Seltenerdmetall-Bisaluminat-Komplexe führt im Falle von Yttrium und Lutetium zur Ausbildung der trimeren Halbsandwich-Seltenerdmetall-Bismethyl-Komplexe. Diese reagieren mit den Halbsandwich-Seltenerdmetall-Bisaluminat-Komplexen in einer multiplen C-H-Bindungs-Aktivierung zu einem vierkernigen Methin-Cluster.

ZIEGLER-Polymerisationskatalyse diskutiert. Bisher gab es keine Hinweise auf die Bildung derartiger Verbindungen in der Seltenerdmetall-Chemie. Die Umsetzung der zuvor beschriebenen gemischten Chlorid-Aluminat-Cluster mit THF in Toluol führte erstaunlicherweise trotz der unterschiedlichen Edukte in allen Fällen zur Ausbildung von trinuklearen Chlorid-Methylen-Clustern (Schema II). Die Methylengruppe ließ sich in TEBBE-analogen Methylierungsreaktionen auf eine Reihe von Ketonen und Aldehyden übertragen. Die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Y}(\mu\text{-Me})_2]_3$  mit  $\text{Cp}^*\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2$  in Toluol resultierte gar in einer multiplen H-Abstraktion, welche in hohen Ausbeuten zum ersten Seltenerd-Methylidin-Komplex als einem vierkernigen Cluster führte (Schema III). Diese Reaktion zeigt erstmalig die hohe Aktivität von Lanthanoid-Methyl-Verbindungen gegenüber deren Aluminat-Verbindungen. Weitere systematische Reaktionen dieser Art könnten wichtige Hinweise in Bezug auf die Deaktivierung in ZIEGLER-Mischkatalysatoren geben.

Insgesamt konnte ein Einblick in die Vielfalt der Koordinationschemie des Tetraalkylaluminat-Liganden gewonnen werden. Die Reaktion von Halbsandwich-Lanthanidocen-Bis(aluminat)-Komplexen mit Chlorid-übertragenden Reagenzien führte zu neuen gemischten Aluminat-Chlorid-Lanthanoidverbindungen. Kontrollierte donorinduzierte Spaltung lieferte neue wertvolle Seltenerdmetall-Methyl-Komplexe. Diese zeigten eine hohe Fähigkeit zur C—H-Bindungs-Aktivierung, insbesondere in der Reaktion mit Alkylaluminat-Komplexen, bei welcher es zu einer multiplen H-Abstraktion und Ausbildung von Methyliden- und Methylidingruppen kommen kann.

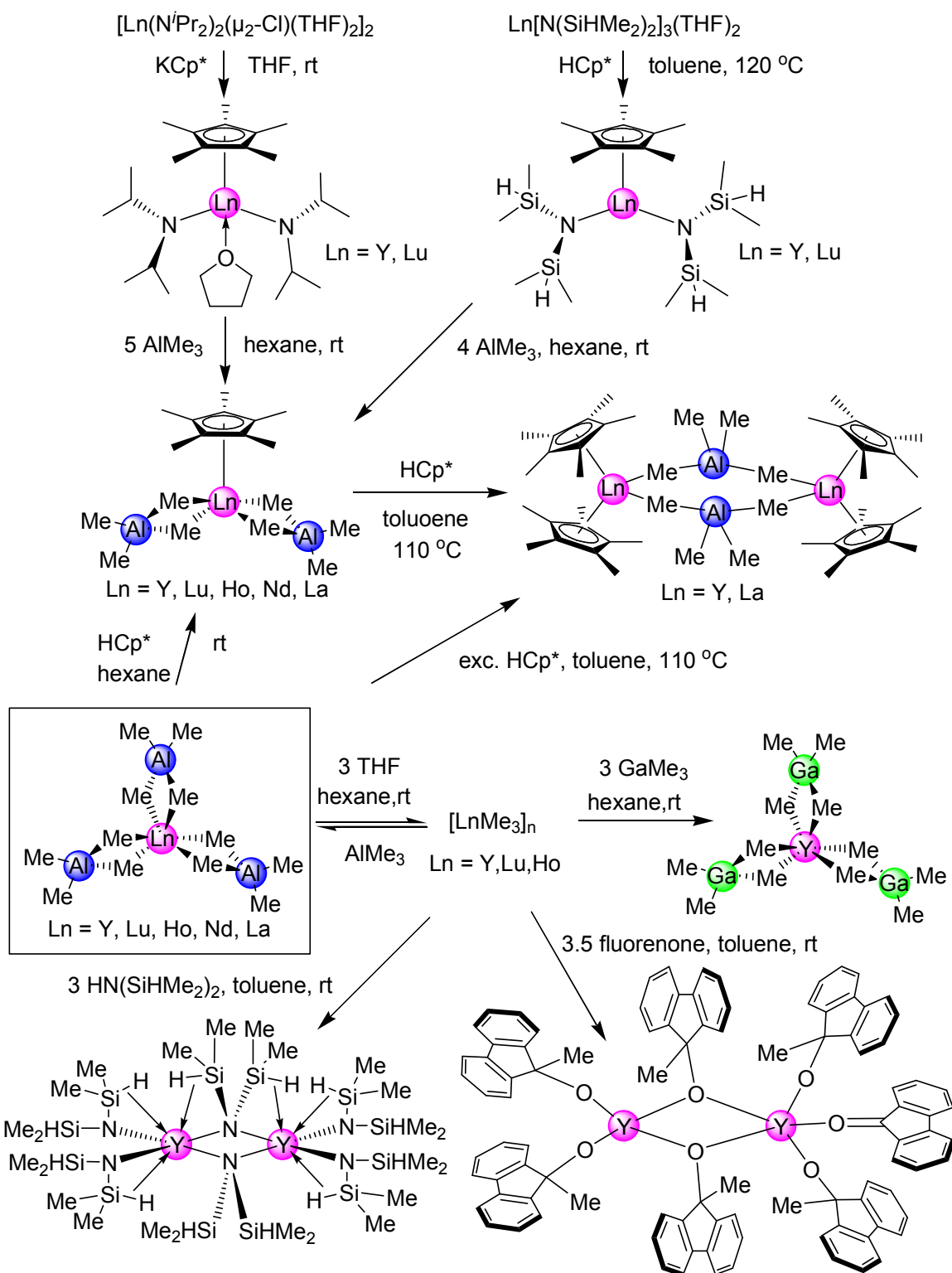
## Summary

Since its rapid development starting around 1980, organolanthanide (Ln)-chemistry was mainly driven by the quest for molecular catalysts and model systems thereof. Until now, the focus has been on polymerization catalysis based on ZIEGLER-NATTA-type initiators. Both, the industrially used Neodymium-Mischkatalysatoren (e.g.,  $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CR})_3 / \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 / \text{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ ) and their more important group 4 analogs, as well as numerous active rare-earth metal-based homogeneous catalysis an intricate interaction of the Ln metal center and small alkyl ligands. The latter Ln-alkyl moieties can be efficiently stabilized via heterobimetallic complexes with aluminum. There it is crucial to identify, ideally to structurally characterize, such molecular complexes for a pivotal wish of modern organometallic chemistry. The stabilization of the involved highly reactive rare-earth metal alkyl(methyl) bonds is perfectly accomplished by cyclopentadienyl (“Cp”) spectator ligands.

The present thesis aims at the synthesis, structural characterization, and investigation of highly reactive “sterically unsaturated” lanthanide methyl complexes. Tetramethylaluminate („AlMe<sub>4</sub>”) ligands and halfsandwich (“Cp\*LnR<sub>2</sub>”) complexes play a central role. The main reaction sequences are summarized in Scheme I-III, all of the complexes shown were structurally characterized.

### Halfsandwich Bis(tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes

For the synthesis of tetraalkylaluminate complexes, the established amide elimination route was used. Two distinct reaction protocols were applied successfully to synthesize halfsandwich bisamide complexes (Scheme I). Protonolysis of the silylamide complexes  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  (Ln = Lu, Y) with Cp-derivatives HCpR<sub>5</sub> led to the formation of mono-Cp-bisamido complexes (CpR<sub>5</sub>)Ln[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. The Isolation of stable target products succeeded particularly in presence of pentamethylcyclopentadienyl (“Cp\*”) as the ancillary

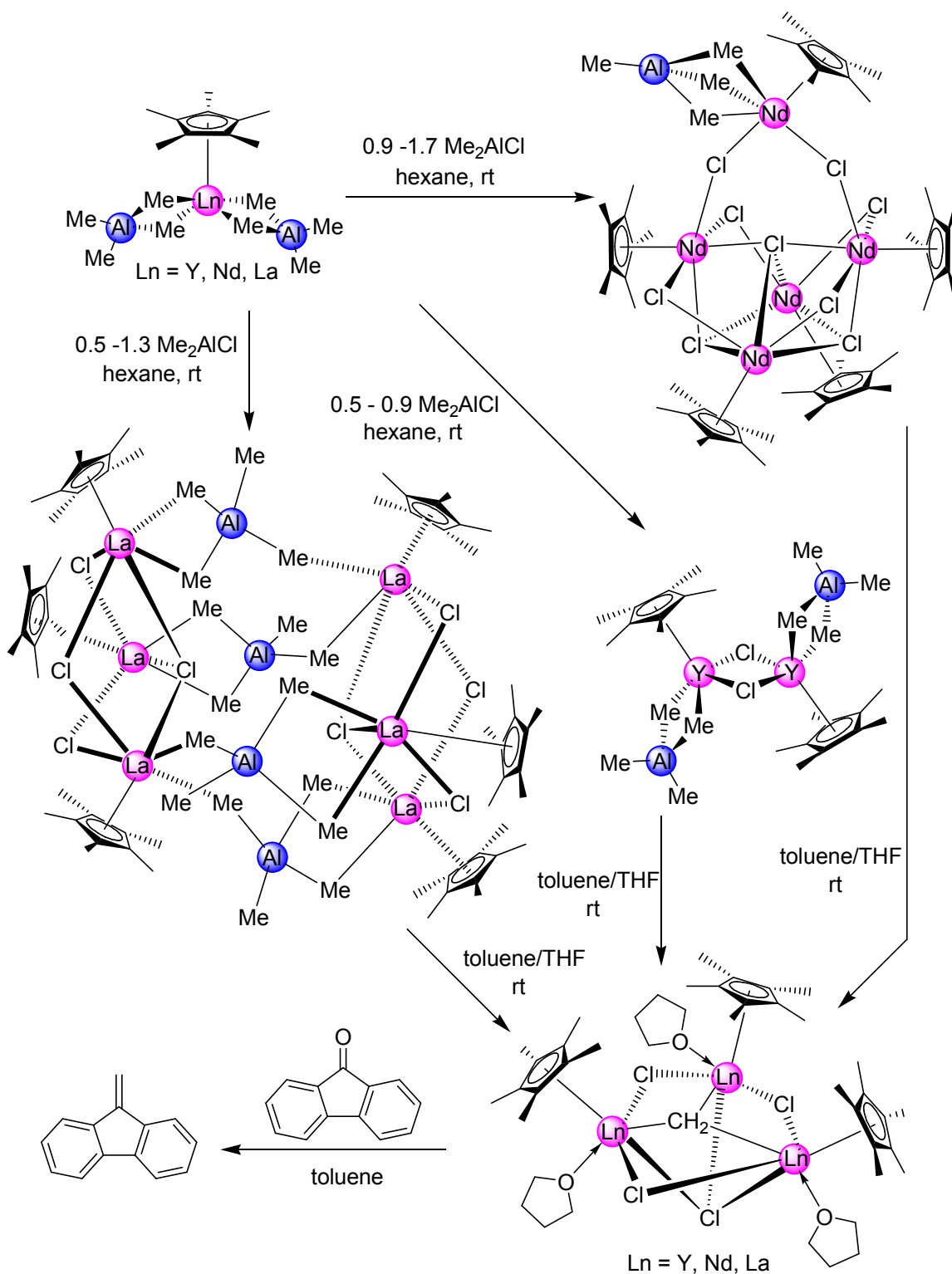


**Scheme I:** Homoleptic aluminates as key synthetic precursors: Synthesis of halfsandwich rare-earth metal bisaluminato complexes from halfsandwich bisamide complexes or homoleptic aluminates. Synthesis of homoleptic rare-earth trimethyl complexes and their verification via derivatization reactions.

ligand. The complexes reacted with trimethylaluminum to yield the aluminate complexes  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$ , the separation of which from the byproduct  $\{\text{Me}_2\text{Al}[\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2]\}_2$  was fairly elaborate. As a second successful synthesis route the salt metathesis reaction of  $[\text{Ln}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2(\mu\text{-Cl})(\text{THF})]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) with two equivalents  $\text{KCp}^*$  was applied. Thus obtained complexes  $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2(\text{THF})]$  could be readily converted into the bis(aluminate) compounds with trimethylaluminum. The separation of the by-product  $\{\text{Me}_2\text{Al}[\mu\text{-N}^i\text{Pr}_2]\}_2$  via crystallization was much easier than with the silylamide variant. Unfortunately, also this method was limited to the “smaller” rare-earth metals.

The homoleptic tetramethylaluminate complexes  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu} - \text{La}$ ) were obtained in high yields and purities via optimization of the amide elimination reaction, i. e., treatment of the ate-complexes  $\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3$  with trimethylaluminum and subsequent sublimation. The protonolytic reaction with one equivalent  $\text{HCpR}_5$  gave the halfsandwich complexes in almost quantitative yields and excellent purities. According this “tetramethylaluminate” route, it was possible to synthesize this interesting class of complexes for the entire rare-earth metal series.

The solution  $^1\text{H}$  NMR spectra of complexes  $\text{Cp}^*\text{Ln}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_2$  revealed one combined signal for the terminal and bridging methyl groups, indicating a high exchange rate even at  $-90^\circ\text{C}$ . In contrast, the solid state structures document two different aluminate ligands. While one shows a planar  $\text{Ln-C-Al-C}$  arrangement, being consistent with routinely observed  $\eta^2$ -binding mode “ $\text{Ln}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ “, the second fragment is bent with one of terminal methyl groups approaching the rare-earth metal center in a “ $\eta^3$ -coordination” “ $\text{Ln}(\mu\text{-Me})_3\text{AlMe}$ “. The distance between this methyl group and the  $\text{Ln}$  metal center decreases with increasing cation diameter ( $\text{Lu-C}$  3.447(3) Å,  $\text{La-C}$  3.140(2) Å). This can be tentatively interpreted as an interaction phenomenon while crystal packing effects can be excluded.



**Scheme II:** Chloride transfer to discrete halfsandwich rare-earth metal bisaluminato complexes leads to ion size dependent cluster formation. When treated in a toluene/THF mixture, these clusters form the same trinuclear methylidene complex. The methylidene group can be transferred in a "TEBBE analogous" reaction onto aldehydes and ketones.

### Chloride Transfer and Cluster Formation

The high *cis*-stereospecificity of ZIEGLER-Mischkatalysatoren with an alkyl-aluminum-chloride component poses the question for discrete coordination modes which might unravel this “chloride effect“. So far the structural investigations were performed on derivatives from the synthesis of alkyl or chloride complexes with alkylaluminum or alkyl-aluminum-chloride reagents. The structurally characterized products are mixed alkyl-chloride-aluminate moieties such as  $\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{AlClR}$  and  $\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{AlR}_2$ . Due to the high activity and *cis*-stereospecificity of the homoleptic aluminate complexes in diene polymerization, which is achieved by the addition of alkylaluminum-chloride reagents, products of such reactions are of special interest. The reaction of the  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$  complexes with dimethylaluminum-chloride revealed surprising results. The utilized Y, Nd and La derivatives each gave distinct polynuclear clusters.

These reactions have in common the exchange of aluminate by chloride ligands, affording clusters in which both ligand types are present next to each other. The level of exchange is depending on the Ln metal center. The formation of mixed alkyl-chloride-aluminate ligands was not observed. The aluminate groups of the large Nd and La clusters display unprecedented coordination modes „Nd( $\mu\text{-Me}$ )<sub>3</sub>AlMe“ [ $\eta^3$ ] and „La( $\mu\text{-Me}$ )<sub>2</sub>AlMe( $\mu\text{-Me}$ )La“ [ $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ ].

### Synthesis of Methyl Complexes

The high relevance and activity of group-4-metallocene methyl complexes makes the corresponding rare-earth metal methyl compounds an attractive field of research. Indeed, such investigations are limited predominantly to different metallocene derivatives so far. The “routine” salt metathesis method starting from rare-earth halides and MeLi often leads to the formation of ate-complexes due to the small and extremely basic methyl ligand. Accordingly, SCHUMANN was able to stabilize the trimethyl complexes as donor coordinated ate-complexes  $[\text{Li}_3(\text{donor})_x][\text{LnMe}_6]$ , by reacting the trichlorides with three equivalents of MeLi.

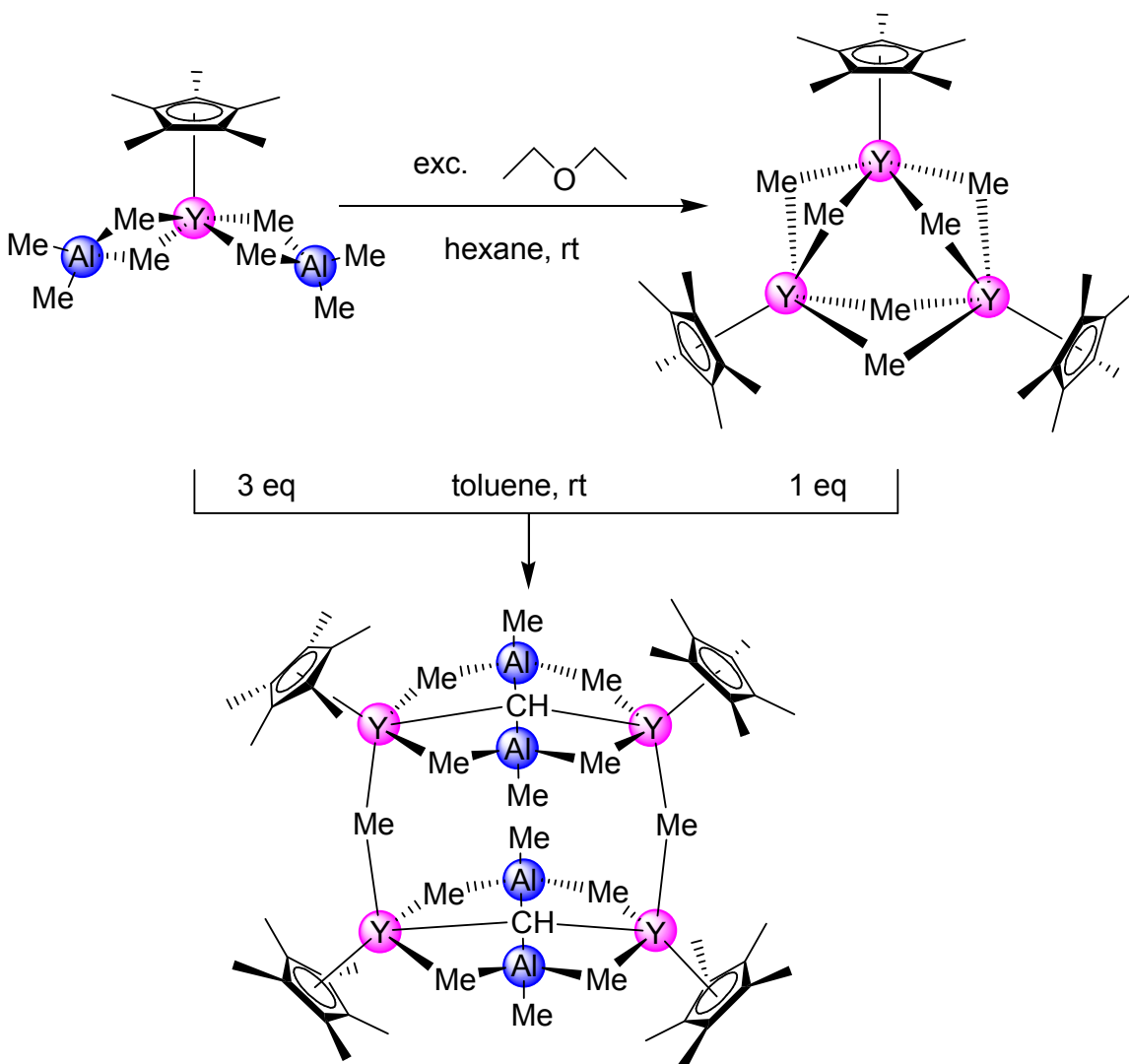


The synthesis of the homoleptic methyl complexes “LnMe<sub>3</sub>” was elusive. It is known for some time (LAPPERT) that tetramethylaluminate ligands in metallocene complexes can be transferred into methyl groups by donor-induced cleavage (Cp<sub>2</sub>LnAlMe<sub>4</sub> + donor → Cp<sub>2</sub>LnMe + AlMe<sub>3</sub>·donor). The present work exploited this stoichiometric ether cleavage reaction for the first time for the synthesis of mono-Cp\*-bismethyl and homoleptic trimethyl lanthanide complexes of yttrium and lutetium (Scheme I and III). In advanced investigations, diethyl was found as an ideal cleavage reagent, because compared to THF it did not lead to decomposition products when used in excess. The homoleptic trimethyl complexes [LnMe<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (Ln = Y, Lu) are polymeric solids which were mainly characterized by MAS NMR spectroscopy. The trimeric dimethyl compounds [Cp\*Ln(μ-Me)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Ln = Y, Lu) are hardly soluble in hexane and toluene, however the yttrium derivative could be structurally characterized by X-ray crystallography. The potential of the homoleptic trimethyl compounds for organometallic synthesis was sounded out via protonolysis, Lewis acid-base reactions as well as Ln—CH<sub>3</sub>-addition to carbonylic functionalities (Scheme I).

### C-H-Bond Activation Reactions

Hydrogen abstraction from methyl groups via formation of methylene and methine ligands is structurally evidenced by a few rare examples in group 4-chemistry. Apparently the presence of trimethylaluminum is of special importance. Such reactions are discussed intensely as deactivation pathways in ZIEGLER-type polymerisation catalysis. Until now there has been no evidence for the formation of such compounds in organolanthanide chemistry. Surprisingly chloride aluminate clusters described above reacted with THF in toluene independent in all cases to trinuclear chloride methylene clusters (Scheme II). The methylene group could be transferred onto various ketones and aldehydes in “TEBBE-analog” methylenation reactions. The reaction of [Cp\*Y(μ-Me)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> with Cp\*Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in toluene gave even a multiple H-abstraction affording the first rare-earth metal methine complex in high yields as a tetranuclear cluster (scheme

III). This reaction showed for the first time the high capacity of lanthanide methyl complexes to activate C-H-bonds in aluminate compounds. Further systematic studies of this kind might give valuable insights into deactivation processes occurring in ZIEGLER-Mischkatalysatoren.



**Scheme III:** For yttrium and lutetium the donor induced cleavage of the halfsandwich bisaluminat complexes afforded trimeric halfsandwich dimethyl complexes. These react with the halfsandwich rare earth-metal bisaluminat complexes via a multiple C-H-bond activation and formation of a tetranuclear methine cluster.

In conclusion this work provides an insight into the multifaceted coordination chemistry of tetraalkylaluminate ligands. The reaction of half-lanthanidocene bis(aluminat) complexes with chloride transferring reagents led to unprecedented mixed aluminate chloride lanthanide clusters. Controlled donor-induced cleavage

---

reactions yielded novel valuable rare-earth metal methyl complexes. These showed a high ability for C-H-bond activation, especially in reactions with tetramethylaluminate complexes. Even multiple H-abstraction via formation of methylene and methine groups could be observed and structurally evidenced.

## Publikationen

„Multiple C-H Bond Activation in Group 3 Chemistry: Synthesis and Structural Characterization of an Yttrium-Aluminum-Methine Cluster“, H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *28*, 1458.

“Ln<sup>II</sup>Al<sup>III</sup><sub>2</sub>(alkyl)<sub>8</sub>]x: donor addition instead of donor-induced cleavage“, M. G. Schrems, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Chem. Comm.* **2005**, 5922.

„Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as New Synthetic Precursors in Organolanthanide Chemistry: Efficient Access to Half-Sandwich Hydrocarbyl Complexes“, H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, and R. Anwander, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767.

„Trimethylyttrium and Trimethyllutetium“, H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, and R. Anwander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437-5440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303.

„High Tetraalkylaluminate Fluxionality in Half-Sandwich Complexes of the Trivalent Rare-Earth Metals“, R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokhov, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2003**, 1008.

““Ionic Carbenes”: Synthesis, Structural Analysis and Reactivity of Rare-Earth Metal Methyldene Complexes“, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwander, eingereicht.

“Heterobimetallic Halfanthanidocene Clusters: Novel Mixed Tetramethylaluminato Chloro Coordination“, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwander, eingereicht.

“Sounding out the Reactivity of Trimethylyttrium“, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwander, eingereicht.

## Posterpräsentationen

„[Ln<sup>II</sup>Al<sup>III</sup><sub>2</sub>(alkyl)<sub>8</sub>]<sub>x</sub>: donor addition instead of donor-induced cleavage“, M. G. Schrems, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwander, *XVIII. Tage der Seltenen Erden*, Köln, November 30-December 2, **2005**.

"New Synthetic Pathways to Half-Sandwich Complexes of the Rare Earth Metals", H. M. Dietrich, E. Herdtweck, and R. Anwander:, 227<sup>th</sup> ACS National Meeting, Anaheim, März 28 – April 1, **2004**.

"Toward Bis(tetraalkylaluminate) Complexes of the Trivalent Rare Earth Metals"; H. M. Dietrich, M. G. Klimpel, D. J. Shorokov, W. Scherer, R. M. Waymouth, R. Anwander; GDCh-Jahrestagung Chemie, München, Oktober 6-11, **2003**.

"Toward Bis(tetraalkylaluminate) Complexes of the Trivalent Rare Earth Metals"; H. M. Dietrich, M. G. Klimpel, D. J. Shorokov, W. Scherer, R. M. Waymouth, R. Anwander; *XV. Tage der Seltenen Erden*, Mainz, Oktober 10-12, **2002**.

## Vorträge

"Toward Bis(tetraalkylaluminate) Complexes of the Trivalent Rare Earth Metals" *XVI. Tage der Seltenen Erden*, Berlin, December 4-6, **2003**.

„Trimethylyttrium and Trimethyltutetium“ *XVII. Tage der Seltenen Erden*, Bayreuth, December 1-4, **2004**.

„Synthesis of Trimethylyttrium and Trimethyltutetium“ 229th ACS National Meeting, San Diego, March 13 – 17, **2005**.

“Hydrogen Abstraction promoted by Halflanthanidocene Complexes” *XVIII. Tage der Seltenen Erden*, Köln, November 30-December 2, **2005**.



# Lebenslauf

Name: Dipl.-Chem. Hans Martin Dietrich  
Geboren: 24.11.1977 in Leverkusen (Germany)  
Eltern: Dipl.-Ing. Karin Sibylle Dietrich, geborene Schulze  
Dipl.-Chem. Dr. Klaus Dietrich  
Grundschule: 1984/1985 Leverkusen  
1985-1988 Kelheim  
Gymnasium: 1988-1997 Donau-Gymnasium Kelheim  
Hochschule: 1997-2002 Technische Universität München (TUM)  
1999 Vordiplom  
Vertiefungsfach: *"Katalyse und Reaktionstechnik"*  
2001 Praktikum bei Süd-Chemie AG in Louisville (Kentucky/USA)  
2002 Hauptdiplom (Dipl.-Chem. Univ.)  
2002 Diplomarbeit: *"Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdmetalle"*  
bei Priv. Doz. Dr. Reiner Anwander in München / dreimonatiger  
Forschungsaufenthalt an der Stanford University (California/USA)  
bei Prof. Robert M. Waymouth  
2002 BAYER AG Doktoranden-Seminar  
Dr. Arbeit: „Seltenerdmetall-Methyle“  
2002-2006 bei Priv. Doz. Dr. Reiner Anwander  
2002-2004 in München (TUM)  
seit 2005 an der Universitet i Bergen (UIB) in Bergen (Norwegen)  
Sprachen: Deutsch, Englisch, Französisch, Spanisch, etwas Norwegisch  
Hobbies: Jagd, Wandern, Land- und Forstwirtschaft

H. Martin Dietrich