

JOM 23277PC

## Preliminary Communication

### Neue Cyclooctatetraenyl-lanthanid(III)-Komplexe

Ulrike Kilimann und Frank T. Edelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstr. 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Oktober 1992)

#### Abstract

Five series of novel mono(cyclooctatetraenyl) lanthanide(III) complexes have been synthesized and characterized. The organolanthanides (COT)Ln(HBpz<sub>3</sub>) (1), (COT)Ln[HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>] (2), (COT)Ln[CpCo{P(O)(OEt)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] (3), (COT)Ln[Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](THF) (4) and (COT)Ln[MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](THF) (5) (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm) are readily accessible through metathetical reactions of [(COT)Ln(μ-Cl)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> with the appropriate anionic ligands (COT = η<sup>8</sup>-cyclooctatetraenyl, Cp = η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl, pz = pyrazol-1-yl).

#### 1. Einleitung und Ergebnisse

In krassem Gegensatz zur umfangreichen Chemie der Cyclopentadienyl-derivate der Seltenen Erden sind Organolanthanid-Komplexe mit η<sup>8</sup>-Cyclooctatetraenyl-Liganden noch relativ wenig untersucht [1]. Die ältesten Verbindungen dieser Art sind die Komplexe Ln(COT) (Ln = Eu, Yb), die durch Einwirkung von Cyclooctatetraen auf Lösungen von Europium oder Ytterbium in flüssigem Ammoniak erhältlich sind [2,3]. Kurz nach der Entdeckung des Uranocens [4] wurden auch vergleichbare Sandwich-Komplexe der Lanthanide synthetisiert. Wasserfreie Lanthanid-trichloride reagieren mit K<sub>2</sub>COT im Molverhältnis 1:2 zu den anionischen Verbindungen K[Ln(COT)<sub>2</sub>] (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) [5–8]. Wird die gleiche Reaktion mit äquimolaren Mengen der Reaktanden durchgeführt, gelangt man zu Zweikernkomplexen der Zusammensetzung [(COT)Ln(μ-Cl)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm) [5–7,9]. Einkernige Mono(cyclooctatetraenyl)-Komplexe der Lanthanide sind recht selten. Zu den wenigen Beispielen gehören die Sandwich-Komplexe CpLn(COT) [10] und Cp\*Ln(COT) [11,12] sowie die Lutetiumverbindungen (COT)LuCl(THF)

und (COT)Lu[*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>](THF) [13]. Schumann *et al.* konnten kürzlich zeigen, daß sich Verbindungen des Typs Cp\*Ln(COT) aufgrund ihrer Flüchtigkeit zur Gewinnung von Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten nach dem MOCVD-Verfahren eignen [14]. Wir berichten hier über verschiedene Reihen neuer (COT)Ln-Halbsandwich-Komplexe, die aus Vorstufen des Typs [(COT)Ln(μ-Cl)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> durch Substitutionsreaktionen leicht zugänglich sind.

Die als Ausgangsstoffe benötigten Zweikernkomplexe [(COT)Ln(μ-Cl)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurden nach Literaturangaben aus wasserfreiem LnCl<sub>3</sub> (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm) und K<sub>2</sub>COT erhalten [6]. Mitentstandenes K[Ln(COT)<sub>2</sub>] läßt sich durch Soxhlet-Extraktion mit THF vollständig entfernen. Auf diese Weise sind reine COT-Lanthanidchloride leicht im 30 g-Maßstab zugänglich.

Durch Umsetzungen von [(COT)Ln(μ-Cl)(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit Kalium-hydrotris(pyrazolyl)borat gelangt man in mäßiger Ausbeute zu neuen Halbsandwich-Komplexen des Typs (COT)Ln(HBpz<sub>3</sub>) (1):

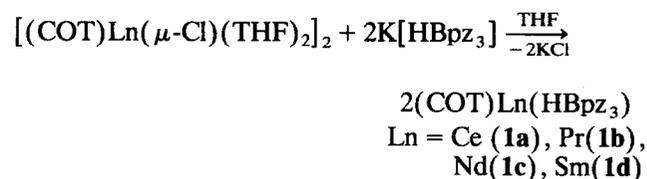
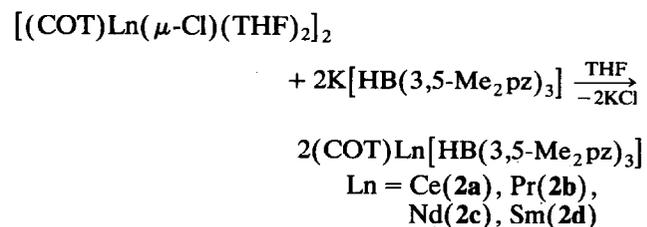
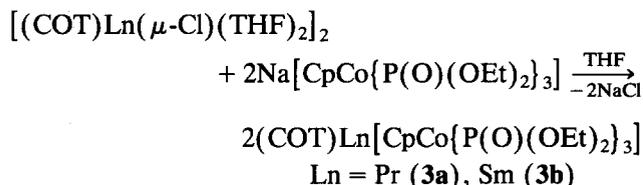


Tabelle 1 enthält Angaben zu Ausbeuten, Kristallfarben, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten sowie ausgewählten spektroskopischen Daten aller hier beschriebenen neuen Verbindungen. Die Komplexe **1a–d** sind intensiv gefärbt und im Gegensatz zu den Ausgangssubstanzen gut löslich in Toluol. Sie sind monomer verdampfbar und liefern im EI-Massenspektrum den Molekülpeak mit hoher relativer Intensität (**1a–c**: 100%). Eine noch bessere Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen wird durch Verwendung des sperrigen Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat-Liganden erreicht:

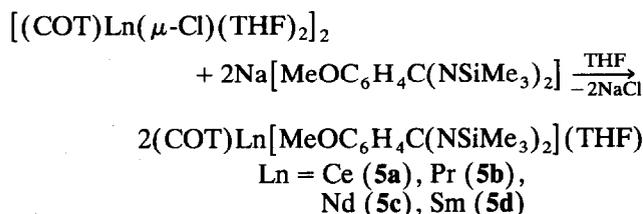
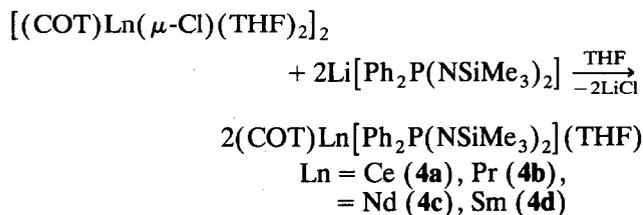


Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann.

Auch bei **2a–d** handelt es sich um gut kristallisierende Substanzen, die sich durch eine intensive, charakteristische Farbigkeit auszeichnen. In den EI-Massenspektren von **2a–c** wird der Molekülpeak mit 100% relativer Intensität beobachtet. Auch mit dem Kläui'schen tripod-Liganden  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]^-$  [15] lassen sich Mono(cyclooctatetraenyl)-Komplexe der Lanthanide erhalten. Hier liegen jedoch die Ausbeuten beträchtlich niedriger als bei den entsprechenden Pyrazolboraten:



In vorangegangenen Arbeiten zur Organolanthanid-chemie hatten wir zeigen können, daß sich verschiedene raumerfüllende Chelatliganden wie "sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente" verhalten [16,17]. Dazu gehören insbesondere *N*-silylierte Anionen wie  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{CF}_3, \text{Ph}$ ),  $[\text{PhS}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$  und  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ . Mono(cyclooctatetraenyl)lanthanid-Komplexe mit diesen Liganden sollten daher den bekannten Cyclopentadienyl-Derivaten  $\text{CpLn}(\text{COT})$  [10] und  $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{COT})$  [11,12] vergleichbar sein. Tatsächlich gelingt auch mit den raumerfüllenden Chelatliganden die Synthese stabiler, einkerniger (COT)Ln-Komplexe. Dies konnte am Beispiel der Verbindungen **4** und **5** gezeigt werden:



Auch die Komplexe **4** und **5** lösen sich in Toluol und lassen sich hervorragend aus diesem Lösungsmittel umkristallisieren. Bemerkenswert sind die hohen Ausbeuten bei Verwendung des phosphorhaltigen Chelatliganden  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ .

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß verschiedene Reihen von Mono(cyclooctatetraenyl)lanthanid(III)-Komplexen durch Derivatisierung von  $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )

leicht zugänglich sind. Sowohl mit dreizähligen Liganden als auch mit voluminösen Chelatliganden lassen sich einkernige (COT)Ln-Komplexe erstmals auch von den "frühen" Lanthanidelementen Cer, Praseodym und Neodym synthetisieren. Die neuen Halbsandwich-Komplexe **1–5** verhalten sich wie typische Lanthanidorganyle, d.h. sie sind sehr oxidationsempfindlich, aber thermisch außerordentlich stabil (vgl. Schmelz- und Zersetzungspunkte in Tabelle 1). Alle hier beschriebenen Verbindungen zeichnen sich durch intensive Farbigkeit und gute Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen aus. Ob die Flüchtigkeit dieser Materialien ausreicht, um sie für eine Verwendung in MOCVD-Prozessen interessant zu machen, soll in einer zukünftigen Untersuchung geklärt werden.

## 2. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Luftausschluß (Schutzgas:  $\text{N}_2$ ) in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 180 und Bio-RAD FTS-7, Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS). Massenspektren: Finnigan MA 8230. Schmelz- und Zersetzungspunkte: Büchi 510, in abgeschmolzenen Kapillaren unter  $\text{N}_2$ . Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Die Synthese von  $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) [6],  $\text{K}[\text{HBpz}_3]$  [18],  $\text{K}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$  [19],  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  [20],  $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$  [21] und  $\text{Na}[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  [16] erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften.

### 2.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 1–5

Zur Suspension von 5.0 mmol  $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$  in 50 ml THF tropft man bei  $-10^\circ\text{C}$  eine Lösung von 10.0 mmol des Liganden in 20 ml THF und läßt noch 10 min bei  $-10^\circ\text{C}$  rühren. Anschließend wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert. Nach Filtration über eine dünne Schicht Celite wird das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Ein analysenreines Produkt läßt sich durch Umkristallisieren aus Toluol oder THF/Toluol erhalten. Alle hier beschriebenen Verbindungen lieferten befriedigende C,H-Analysen. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten finden sich in Tabelle 1.

TABELLE 1. Ausbeuten, Farben, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte und ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe 1–5

Komplex (Ln)	Ausbeute (%)	Farbe	Fp. (°C)	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup> δ(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) (ppm)	MS <sup>c</sup> M <sup>+</sup> (%) <sup>d</sup>
1a (Ce)	40	rosarot	~ 244 <sup>a</sup>	1.74 (s)	457 (100)
1b (Pr)	38	gelborange	285	-8.75 (s)	458 (100)
1c (Nd)	43	grün	298 <sup>a</sup>	-12.76 (s)	459 (100)
1d (Sm)	61	dunkelrot	317	11.19 (s)	469 (18)
2a (Ce)	48	rosa	258 <sup>a</sup>	2.51 (br)	541 (100)
2b (Pr)	35	gelb	309	-9.36 (s)	542 (100)
2c (Nd)	61	grün	285	-11.62 (br)	543 (100)
2d (Sm)	49	violett	305 <sup>a</sup>	11.44 (s)	553 (6)
3a (Pr)	15	beige	~ 280 <sup>a</sup>	-8.05 (s)	780 (1)
3b (Sm)	30	orange	185	9.91 (s)	791 (2)
4a (Ce)	92	grünbraun	343 <sup>a</sup>	0.79 (br)	603 (54)
4b (Pr)	83	orange-gelb	265	-8.98 (br)	604 (10)
4c (Nd)	84	grün	255	-6.39 (br)	607 (7)
4d (Sm)	89	rot	246 <sup>a</sup>	9.92 (s)	617 (2)
5a (Ce)	70	braun	~ 300 <sup>a</sup>	1.34 (br)	429 (1)
5b (Pr)	59	gelb	~ 255 <sup>a</sup>	-8.31 (s)	430 (1)
5c (Nd)	79	grün	210 <sup>a</sup>	-11.43 (br)	431 (2)
5d (Sm)	69	orange	~ 270 <sup>a</sup>	10.15 (s)	441 (3)

<sup>a</sup> Zersetzung. <sup>b</sup> 250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (1–3) bzw. THF-*d*<sub>8</sub> (4, 5). <sup>c</sup> Elektronenstoßionisation, 70 eV. <sup>d</sup> 4: M<sup>+</sup> – THF, 5: M<sup>+</sup> – THF – MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

## Dank

Für eine großzügige Spende von Cyclooctatetraen sind wir der BASF Aktiengesellschaft zu besonderem Dank verpflichtet.

## Literatur

- H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- R. G. Hayes und J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6876.
- C. W. De Kock, S. R. Ely, T. E. Hopkins und M. A. Brault, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 625.
- A. Streitwieser, Jr. und U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7364.
- F. Mares, K. O. Hodgson und A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) C68.
- K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8650.
- A. Westerhoff und H. J. DeLiefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 319.
- K. O. Hodgson und K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 3030.
- K. O. Hodgson und K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 171.
- J. D. Jamerson, A. P. Masino und J. Takats, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C33.
- P. Bruin, M. Booij, J. H. Teuben und A. Oskam, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 17.
- H. Schumann, R. D. Köhn, F.-W. Reier, A. Dietrich und J. Pickard, *Organometallics*, 8 (1989) 1388.
- A. L. Wayda, *Organometallics*, 2 (1983) 565.
- A. Weber, H. Suhr, H. Schumann und R. D. Köhn, *Appl. Phys. A*, 451 (1990) 520.
- W. Kläui, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 627.
- M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke und F. T. Edelmann, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 894.
- S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3170.
- S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6288.
- W. Kläui, *Z. Naturforsch.*, 34B (1979) 1403.
- H. Schmidbaur, M. Schwirten und H. Pickel, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564.