

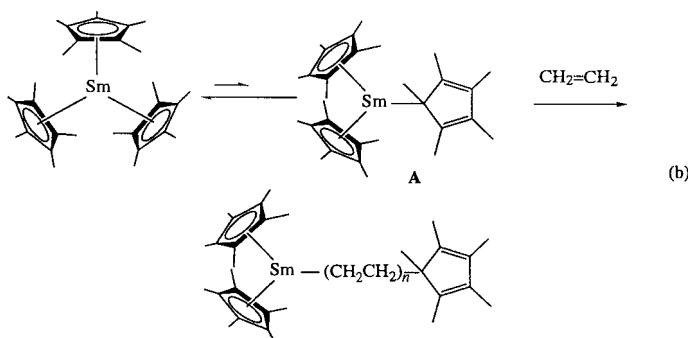
**Aktivität von  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$  bei der Ethylenpolymerisation und Synthese von  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ , dem ersten Tris(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplex eines 5f-Elements\*\***

William J. Evans,\* Kevin J. Forrestal und Joseph W. Ziller

Jahrzehntelang glaubte man, Moleküle der Formel  $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  wären sterisch zu anspruchsvoll, um zu existieren. Das war verständlich, da trotz intensiver Forschung mit einer Vielfalt an  $\text{C}_5\text{Me}_5/\text{M}$ -Kombinationen keine Beispiele gefunden wurden. 1991 konnte dann doch der erste Tris(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplex dargestellt werden, und zwar einfach durch Reaktion von  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  mit Cyclooctatetraen [Gl. (a)].<sup>[11]</sup> Später wurde eine verbesserte Synthese für  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  aus der  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -Vorstufe  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{Et}_2\text{O})]$  und  $[\text{Pb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ <sup>[12]</sup> entwickelt.

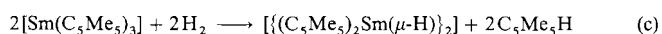


Die Isolierung von  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  sprach dafür, daß sich auch andere  $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ -Komplexe herstellen lassen sollten, falls  $\text{M}$  ähnlich groß oder größer als  $\text{Sm}$  ist und Reaktionswege verfügbar sind. Alle bis heute erfolgreichen Wege zu  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  gehen von  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -Vorstufen aus.<sup>[2, 3]</sup> Da  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -Komplexe eine ziemlich einmalige Reaktivität aufweisen,<sup>[4]</sup> sind diese Synthesewege für andere Metalle nicht möglich. Das ist bedauerlich, weil auch andere  $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ -Komplexe wegen der von  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  gezeigten Chemie, z.B. bei der Synthese von Komplexen thermisch stabiler nichtklassischer Carbokationen, von Interesse sind.<sup>[5]</sup> Wir beschreiben hier, daß  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  die Ethylenpolymerisation initiiert und daß diese Beobachtung einen neuen Weg zu  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  andeutet, auf dem die Darstellung von  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  möglich ist.

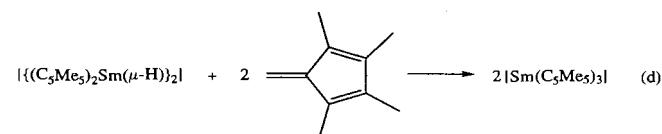


$[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  polymerisiert Ethylen innerhalb von 1 h bei 344 kPa in Toluol zu Polyethylen, das eine zu hohe Molekülmasse hat, um mit NMR-Spektroskopie oder Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) untersucht werden zu können.<sup>[6]</sup> Die Aktivität des sterisch anspruchsvollen  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  als Polymerisationskatalysator war unerwartet, weil es über keine der üblichen Hydrid-, Alkyl- oder  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -Stellen zur Initiierung

verfügt.<sup>[6]</sup> Wahrscheinlich verläuft die Katalyse der Ethylenpolymerisation durch  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  über das  $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Zwischenprodukt A [Gl. (b)]. Ein Beweis für die  $\eta^1$ -Struktur A durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie ( $-80^{\circ}\text{C}$  in Toluol) konnte allerdings nicht erbracht werden. Die Reaktion von  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  mit  $\text{H}_2$  ergab jedoch  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$  [Gl. (c)] und ähnelt damit Reaktionen von  $\sigma$ -gebundenen Alkylkomplexen wie  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmR}]$  mit  $\text{H}_2$ .<sup>[7]</sup> Reaktion (c) ist ein seltenes Beispiel für eine Hydrogenolyse eines Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden.



Wenn ein  $\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Zwischenprodukt wie A aus  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  zugänglich ist, könnte es ein  $\beta$ -Wasserstoffatom eliminieren, um  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$  und Tetramethylfulvalen zu bilden. Da diese Beobachtung nicht gemacht wurde, untersuchten wir die umgekehrte Reaktion und fanden, daß  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  in  $> 90\%$  Ausbeute aus Tetramethylfulvalen und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$  erhalten werden konnte [Gl. (d)].



Die Anwendung dieser Synthesemethode auf Uran ergab den ersten Tris(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplex eines 5f-Elements:  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UH}(\text{dmpe})]$ <sup>[8]</sup> [dmpe = Ethan-1,2-diylibis(dimethylphosphan)] reagiert mit Tetramethylfulvalen zu  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  in 50 % Ausbeute.  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  wurde durch Elementar- und chemische Analyse, durch NMR- und IR-Spektroskopie, durch Messung der magnetischen Suszeptibilität und durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) charakterisiert.<sup>[9]</sup> Die 36 Hz-Linienbreite des  $^1\text{H}$ -NMR- $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Signals befindet sich in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten für andere  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{\text{III}}$ -Komplexe,<sup>[8, 10, 11]</sup> und die Reaktion mit  $\text{D}_2\text{O}$  ergibt ausschließlich  $\text{D}_2$ , wie für einen  $\text{U}^{\text{III}}$ -Komplex erwartet wird.

$[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  ist isostrukturrell mit  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ <sup>[11]</sup> und hat die gleiche kristallographische  $\bar{6}$ -Symmetrie am Uran, die zu nur

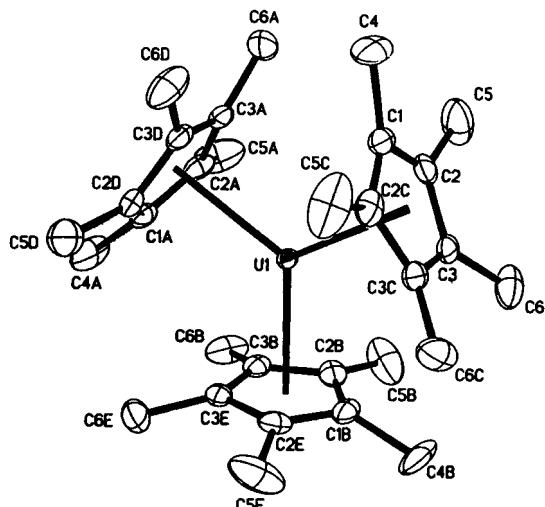


Abb. 1. Struktur von  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: U-C1 2.920(4), U-C2 2.840(3), U-C3 2.813(3), U-Ringmittelpunkt 2.581.

[\*] Prof. W. J. Evans, K. J. Forrestal, Dr. J. W. Ziller  
Department of Chemistry, University of California  
Irvine, CA 92697 (USA)  
Telefax: Int. +714/824-2210  
E-mail: wevans@uci.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem US Department of Education (GAANN program, Stipendium für K. J. F.) gefördert.

drei unterschiedlichen U-C-Bindungslängen und einem exakten 120°-Winkel (Ringmittelpunkt)-U-(Ringmittelpunkt) führt. Die mittlere U-C-Bindungslänge gleicht mit 2.84(4) Å innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen der mittleren Bindungslänge von 2.82(5) Å in  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ . Der Shannon-Radius für U<sup>III</sup> ist 0.067 Å größer als der von Sm<sup>III</sup>.<sup>[12]</sup> Wie bei  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  sind die Ringe in  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  so orientiert, daß sterische Wechselwirkungen so gering wie möglich sind. Die Reihe U-C1 > U-C2 > U-C3 zeigt, daß jeder Ring vom Uranatomb in der Weise weggekippt ist, daß der U-(Ringmittelpunkt)-C1-Winkel mit 94.1° größer als der ideale 90°-Winkel und auch größer als die Winkel U-(Ringmittelpunkt)-C2 (89.8°) und U-(Ringmittelpunkt)-C3 (88.2°) ist. Die Methylgruppen sind vom Zentrum des Moleküls in der Weise weggebogen, daß das Methyl-C-Atom um 0.18 (C5) bis 0.51 Å (C4) außerhalb der Ebene der Ring-C-Atome liegt. Diese Verschiebung der Methylgruppe führt dazu, daß die (Ringmittelpunkt)-C(Ring)-C(Methyl)-Winkel von 180° abweichen. Der das C1-Atom enthaltene Winkel ist am meisten verzerrt: Cn-C1-C4, 162.5°; Cn-C2-C5, 170.9°; Cn-C3-C6, 167.3° (Cn = Ringmittelpunkt).

Obwohl Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe von 5f-Elementen schon lange bekannt sind,<sup>[13]</sup> wurden nur wenige, sterisch anspruchsvolle  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden enthaltende röntgenographisch charakterisiert:  $[\text{Th}\{1,3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\}_3]$ ,<sup>[14]</sup>  $[\text{U}(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3]$ ,<sup>[15]</sup> und  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ .<sup>[16]</sup>  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  ist der erste permethylierte Komplex. Für einen Vergleich dieser Struktur mit anderen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden enthaltenden U<sup>III</sup>-Komplexen gibt es nur drei röntgenographisch charakterisierte Beispiele  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\mu\text{-Cl})_3]$ ,<sup>[10]</sup>  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UH}(\text{dmpe})]$ ,<sup>[18]</sup> und  $[(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{U}(4,4'\text{-Me}_2\text{-bpy})]$ .<sup>[11]</sup> Der durchschnittliche U-C-Abstand ist bei  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  viel größer als die entsprechenden Abstände von 2.77(1) Å, 2.79(3) Å bzw. 2.752 Å in diesen Verbindungen. Interessanterweise ist der U-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ringmittelpunkt-Abstand mit 2.58 Å nur wenig länger als der U-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H-Ringmittelpunkt-Abstand in  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CO})]$  mit 2.53 Å.<sup>[16]</sup>

Die Synthese von  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  wird einen Vergleich der Reaktivität der Komplexe  $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  der 5f-Elemente mit denen der 4f-Elemente ermöglichen. Erste Studien haben gezeigt, daß auch  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  die Polymerisation von Ethylen zu Polymeren hoher Molekülmasse initiiert, aber mit CO nicht zum analogen Reaktionsprodukt führt. Diese Syntheseroute sollte mit anderen Metallen analoge Komplexe liefern.

#### Experimentelles

$[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ : Die Zugabe von Tetramethylfulvalen [17] (3 mg, 0.024 mmol) zu  $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})\}_2$  [18] (10 mg, 0.012 mmol) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (1 mL) unter Argon in einer Glovebox führte zu einem sofortigen Farbwechsel der Lösung von orange nach dunkelbraun. Das Produkt wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  identifiziert und durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert (13 mg, 95%).

$[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$ : Die Zugabe von Tetramethylfulvalen [17] (74.0 mg, 0.55 mmol) zu  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UH}(\text{dmpe})]$  [8] (240 mg, 0.37 mmol) in Toluol (5 mL) unter Argon in einer Glovebox führte zu einem sofortigen Farbwechsel der Lösung von schwarz nach braun. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und ein braunes Pulver erhalten. Tiefdunkelbraune Kristalle konnten bei der Kristallisation aus heißem Toluol erhalten werden (118 mg, 50%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 25°C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.93$ . Ein Nebenprodukt dieser Reaktion hat ein <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei  $\delta = 7.89$ , konnte bisher aber noch nicht identifiziert werden. <sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, 25°C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 324.8, -86.7$ . Magnetische Suszeptibilität:  $\chi_m = 4.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 3.1 \text{ B.M.}$  IR (KBR):  $\bar{\nu} = 2967$  (s), 2894 (s), 2869 (s), 1437 (m), 1370 (m), 1012 (w), 800 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{U}$ : C 56.00, H 7.00, U 37.00; gefunden: C 55.53, H 7.21, U 37.40. Bei der Zersetzung von  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3]$  (330 mg, 0.513 mmol) mit  $\text{D}_2\text{O}$  in einem mit einer Toepler-Pumpe verbundenen Gefäß entsteht  $\text{D}_2$  (0.219 mmol, 86%).

Eingegangen am 14. Oktober,  
veränderte Fassung am 27. Dezember 1996 [Z 9653]

**Stichworte:** Katalyse · Polymerisation · Samarium · Tris(penta-methylcyclopentadienyl)-Komplexe · Uran

- [1] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423.
- [2] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. T. Leman, J. W. Ziller, *Organometallics* **1996**, *15*, 527.
- [3] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 155.
- [4] W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803.
- [5] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12635.
- [6] W. J. Evans, D. M. Decoster, J. Greaves, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7929.
- [7] a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314; b) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *ibid.* **1988**, *110*, 6423; c) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Slepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* **1985**, *107*, 8091.
- [8] M. R. Duttera, P. J. Fagan, T. J. Marks, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 865.
- [9] 1 kristallisiert aus heißem Toluol in der Raumgruppe  $P6_3/m$  mit  $a = 10.0147(4)$ ,  $b = 10.0147(4)$ ,  $c = 15.477(3)$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Die Verfeinerung des Strukturmodells nach dem Kleinste-Fehler-Quadrat Verfahren (über  $F^2$ ) auf der Basis aller 1067 unabhängigen Reflexe konvergierte zu einem Endwert von  $wR_2 = 0.046$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-164 beim Cambridge Crystallographic Data Centre“ hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] a) J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, S. H. Vollmer, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5075; b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, C. S. Day, S. H. Vollmer, V. W. Day, *Organometallics* **1982**, *1*, 170.
- [11] A. R. Schake, L. R. Avens, C. J. Burns, D. L. Clark, A. P. Sattelberger, W. H. Smith, *Organometallics* **1993**, *12*, 1497.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [13] B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1069.
- [14] P. C. Blake, M. F. Lappert, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1148.
- [15] A. Zalkin, J. G. Brennan, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 2104.
- [16] a) J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649; b) E. Carmona, persönliche Mitteilung.
- [17] P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stamm, *Synthesis* **1992**, 1096.
- [18] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1401.

#### Lasercodierung in der kombinatorischen Chemie\*\*

Xiao-yi Xiao,\* Chanfeng Zhao, Hanan Potash und Michael P. Nova

Bei der raschen Entwicklung kombinatorischer Synthesemethoden<sup>[1]</sup> ist die kombinatorische Festphasensynthese<sup>[2]</sup> weiterhin eine der effektivsten Techniken zum Aufbau von Verbindungsbibliotheken großer Diversität. Die Vorteile der Festphasensynthese im Vergleich zur Lösungsschemie sind einfache Isolierung der Produkte, quantitative Umsetzungen durch Einsatz von Reagentien in hohem Überschuß und die Möglichkeit zur Anwendung der effizienten „Pool-and-Split“-Methode.<sup>[3]</sup> Für einen erfolgreichen kombinatorischen Ansatz, der die Herstellung und das anschließende Screening der Verbindungsbibliothek umfaßt, ist nicht nur die Ausarbeitung optimierter Reaktionsfolgen für die Festphasensynthese ausschlaggebend, sondern vor allem auch die eindeutige Codierung einzelner Bi-

[\*] Dr. X.-Y. Xiao, Dr. C. Zhao, Dr. H. Potash, Dr. M. P. Nova  
IRORI Quantum Microchemistry  
11025 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Telefax: Int. +619/546-3083  
E-mail: xyxiao@irori.com

[\*\*] Wir danken Prof. K. C. Nicolaou für seine Beratertätigkeit bei der Firma IRORI Quantum Microchemistry, Dr. A. W. Czarnik für hilfreiche Diskussionen sowie Bill Ewing für die Entwicklung von Computerprogrammen.