

Methylenkomplexe der Seltenerdmetalle

Jochen Kratsch und Peter W. Roesky*

Carbene · Lanthanoide · Methylen · Seltenerdmetalle

Übergangsmetallcarbene sind bereits seit 50 Jahren bekannt und haben eine breite Anwendung als Reagentien und Katalysatoren in der organischen Synthese gefunden. Die Carbenchemie der Seltenerdmetalle ist dagegen noch recht wenig untersucht und erst in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Vor allem Seltenerdmetallalkylidenverbindungen, insbesondere Methylenkomplexe, sind eine aufstrebende Verbindungsklasse mit einem hohen Potential für die Organometallchemie und möglicherweise künftig für die organische Synthese.

1. Einleitung

Die fünfzehn Lanthanoide, Lanthan ($Z=57$) bis Lutetium ($Z=71$), bilden gemeinsam mit den Elementen der Gruppe 3, Scandium ($Z=21$) und Yttrium ($Z=39$), die Gruppe der Seltenerdmetalle. Aufgrund der Exportpolitik der chinesischen Regierung rückten diese Elemente in den letzten Jahren immer wieder in den Fokus der Öffentlichkeit. Anorganische und die Organometallverbindungen der Seltenerdmetalle werden für magnetische^[1] und lumineszierende^[2] Materialien verwendet sowie als Katalysatoren eingesetzt. Die Verbindungen der Seltenerdmetalle werden dabei sowohl in der heterogenen, z.B. CeO_2 im Autoabgaskatalysator,^[3] als auch in der homogenen Katalyse, z.B. in Polymerisationsreaktionen^[4] und σ -Bindungsmetathesen,^[5] eingesetzt. Zudem sind sie sehr gute Lewis-Säure-Katalysatoren, z.B. für Aldolreaktionen, Allylierungen, Diels-Alder-Reaktionen und Friedels-Crafts-Acylierungen.^[6]

Im Gegensatz zu den sehr gut untersuchten Übergangsmetallcarbenkomplexen^[7] ist die Carbenchemie der Seltenerdmetalle weniger gut erforscht. N-Heterocyclische Carbenliganden (NHCs) sind in der Seltenerdchemie weit verbreitet, und ihre Komplexe wurden bereits in der Aktivierung kleiner, inerte Moleküle und als homogene Katalysatoren eingesetzt.^[8] Dagegen sind Seltenerdmetallalkylidenverbindungen selten. Sie wurden erstmals 1979 von Schumann und Müller hergestellt, die die Bildung eines anionischen Lutetiumkomplexes, $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+ [\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CHSiMe}_3)]^-$ (tmeda = Tetramethylethyldiamin), sowie eines neutralen Erbiumkomplexes, $[\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CHSiMe}_3)]_n$, beschrieben. Die

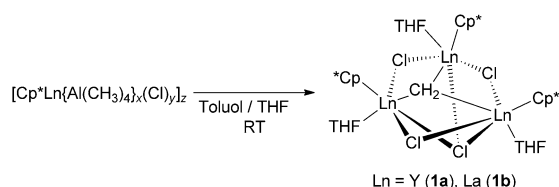
beiden Alkylidenverbindungen wurden durch langsame Zersetzung der homoleptischen Alkylkomplexe $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ und $[\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ in Diethylether erhalten.^[9] Die ersten strukturell charakterisierten carbenartigen Seltenerdmetallkomplexe mit einem pincerartigen Bis(iminophosphorano)methandiid-Liganden, $[\text{Sm}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\}(\text{NCy}_2)(\text{thf})]$, wurden im Jahr 2000 publiziert.^[10] Die Koordinationschemie des Bis(iminophosphorano)methandiid-Liganden und ähnlicher Verbindungen wurde kürzlich von Liddle et al. zusammengefasst und wird hier nicht behandelt.^[11]

Methylenkomplexe (CH_2^{2-}) der Seltenerdmetalle sind eine aufstrebende Verbindungsklasse, die bisher noch nicht in einem Übersichtsartikel zusammengefasst wurden. Für eine weiterführende Übersicht über Komplexe mit Mehrfachbindungen zwischen Lanthanoiden und Hauptgruppenfragmenten sei auf Lit. [12] verwiesen.

2. Synthese und Strukturen von Seltenerdmetall-methylenkomplexen

2006 postulierten Anwender et al. die Bildung eines „Y-Methylen-Y“-Fragments als Intermediat bei der Herstellung eines heterooctametallischen Y-Al-Methylenkomplexes.^[13] Im gleichen Jahr veröffentlichte diese Arbeitsgruppe die ersten strukturell charakterisierten Seltenerdmetallmethylenkomplexe, $[\text{Cp}^*\text{Ln}_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{thf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1a**), La (**1b**), Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl).^[14] Diese wurden durch langsame Zersetzung von $[\text{Cp}^*\text{Ln}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_x(\text{Cl})_y]_z$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ ($z=2$, $y=x$), La ($z=6$, $y=2x$)) in einem Toluol-THF-Gemisch bei Raumtemperatur erhalten. **1a** und **1b** sind isostrukturell im Festkörper. Die Lanthanoidkationen besitzen eine pseudo-oktaedrische Koordinationsgeometrie, welche von einem Cp^* -Liganden, drei verbrückenden Chloridatomen, einem Molekül THF und ei-

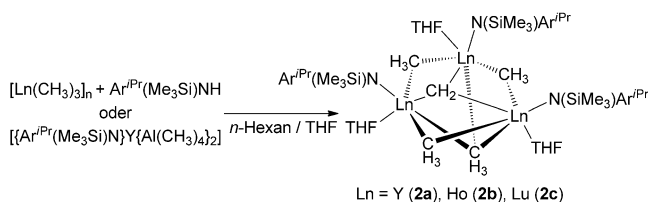
[*] Dr. J. Kratsch, Prof. Dr. P. W. Roesky
Institut für Anorganische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: roesky@kit.edu



Schema 1.

ner μ_3 -CH₂-Gruppe gebildet wird. Der hexagonal-bipyramidale Clusterkern wird in der äquatorialen Ebene abwechselnd aus Ln-Ionen und μ_2 -Cl-Ionen sowie in den apikalen Positionen von einem μ_3 -Cl-Ion und einer μ_3 -CH₂-Gruppe aufgebaut (Schema 1). Während die Y-CH₂-Abstände in **1a** nahezu identisch sind (2.424(2) Å–2.450(2) Å), liegen die La-CH₂-Abstände in **1b** zwischen 2.537(3) Å und 2.635(3) Å.^[14]

Anwender et al. konnten eine ähnliche Verbindung durch Reaktion von [Y{Al(CH₃)₄}₃] mit KNSiMe₃Ar^{iPr} in *n*-Hexan herstellen.^[15] Sie erhielten [Y{Al(CH₃)₄}₂(NSiMe₃Ar^{iPr})], welches sich nach der Addition von THF zu [(Ar^{iPr}(Me₃Si)N)₃Y₃(μ_2 -CH₃)₃(μ_3 -CH₃)(μ_3 -CH₂)(thf)₃] (**2a**) zersetzt. Eine weitere Syntheseroute stellt die Umsetzung von (LnMe₃)_n mit Ar^{iPr}(Me₃Si)NH in einem *n*-Hexan-THF-Gemisch dar, welche zur Bildung von [(Ar^{iPr}(Me₃Si)N)₃Ln₃(μ_2 -CH₃)₃(μ_3 -CH₃)(μ_3 -CH₂)(thf)₃] (Ln = Y (**2a**), Ho (**2b**), Lu (**2c**)) führt (Schema 2).^[15] Die Verbindungen **2a–2c** sind im

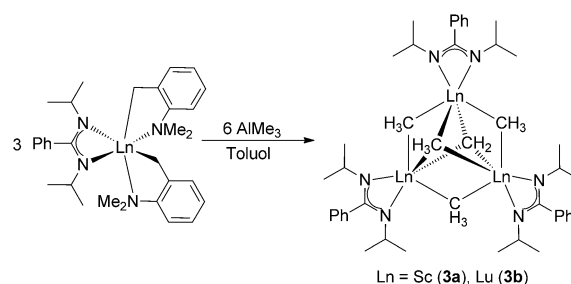


Schema 2.

Festkörper isostrukturell. Die Komplexe **2** besitzen im Festkörper eine ähnliche Struktur wie **1**, allerdings sind die Chloridionen durch Methylgruppen ersetzt. Die Lanthanoidatome in **2** werden von einem Amidoliganden, einem Molekül THF, drei verbrückenden Methylgruppen und einer

verbrückenden Methylidengruppe verzerrt pseudooktaedrisch koordiniert. Der Clusterkern der dreikernigen Verbindung bildet eine hexagonale Bipyramide mit abwechselnd Ln-Ionen und μ_2 -CH₃-Gruppen in der äquatorialen Ebene sowie einer μ_3 -CH₃-Gruppe und einer μ_3 -CH₂-Gruppe in den apikalen Positionen. Die Ln-CH₂-Abstände liegen zwischen 2.345(5) Å und 2.424(4) Å (Y-CH₂), bzw. 2.310(5) Å und 2.385(5) Å (Lu-CH₂).^[15]

Über eine andere Synthesestrategie gelang Zhou et al. die Synthese dreikerniger Methylidenkomplexe, [(LLn(μ_2 -CH₃))₃(μ_3 -CH₃)(μ_3 -CH₂)] (L = *N,N'*-Diisopropylbenzamidat, Ln = Sc (**3a**), Lu (**3b**)). **3a,b** wurden durch die Zugabe von zwei Äquivalenten AlMe₃ zu den Seltenerdmetallalkylkomplexen [LLn{CH₂C₆H₄N(CH₃)₂O}] erhalten (Schema 3).^[16] Die isolierten dreikernigen Komplexe sind bis



Schema 3.

210°C (**3a**) und 180°C (**3b**) thermisch stabil. Sie bilden ebenfalls eine hexagonale Bipyramide mit alternierenden Ln-Atomen und μ_2 -CH₃-Gruppen in der äquatorialen Ebenen sowie einer μ_3 -CH₃- und einer μ_3 -CH₂-Gruppe in den apikalen Positionen. Die Metallionen sind oktaedrisch koordiniert, und die Ln-CH₂-Abstände betragen 2.367 Å (**3a**) bzw. 2.376 Å (**3b**).^[16]

Ein entsprechender Thuliumkomplex, [(Cp⁺Tm(μ_2 -CH₃))₃(μ_3 -CH₃)(μ_3 -CH₂)], (Cp⁺ = Trimethylsilylcyclopentadienyl, **4**) wurde aus der Reaktion von [(Cp⁺Tm(CH₃)₂)₃] mit einem Äquivalent AlMe₃ bei Raumtemperatur erhalten (Schema 4).^[17] Verbindung **4** besitzt wie die Verbindungen **3a** und **3b** einen hexagonal-bipyramidalen Clusterkern. Die mittleren Tm-CH₂-Abstände betragen 2.35(2) Å. Erhitzt man **4** in Benzol auf 90°C, so wird der vierkernige Komplex

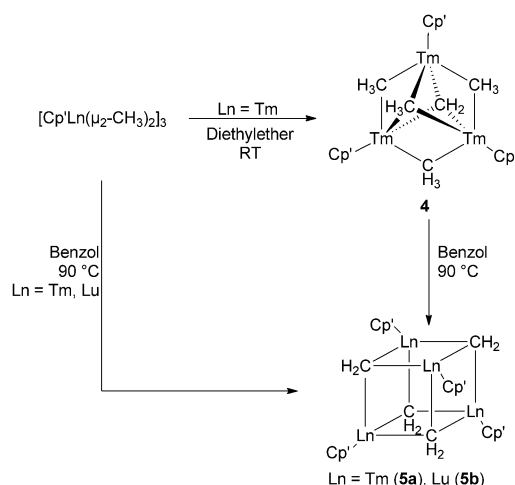


Jochen Kratsch studierte Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern, wo er 2009 sein Diplom erhielt. In seiner Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Thiel beschäftigte er sich mit der Immobilisierung kationischer Katalysatoren. 2012 beendete er seine Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. P. W. Roesky am Karlsruher Institut für Technologie, in der er sich mit der Synthese chiraler Amidine für die Koordinationschemie der Lanthanoide sowie der Herstellung von N-Donorliganden für die selektive Extraktion von Actinoiden beschäftigte.



Stipendium, 1999 ein Heisenberg-Stipendium sowie 2000 ein Karl-Winnacker-Stipendium.

Peter W. Roesky studierte Chemie an der Universität Würzburg und promovierte 1994 an der Technischen Universität München (bei Prof. W. A. Herrmann). Anschließend war er als Postdoktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. T. J. Marks an der Northwestern University tätig (1995–1996). 1999 erfolgte die Habilitation an der Universität Karlsruhe. Im Jahr 2001 folgte er einem Ruf an die Freie Universität Berlin. Seit 2008 hat er den Lehrstuhl für Anorganische Funktionsmaterialien am Karlsruher Institut für Technologie inne. Er erhielt 1996 ein Liebig-Stipendium, 1999 ein Heisenberg-Stipendium sowie 2000 ein Karl-Winnacker-Stipendium.



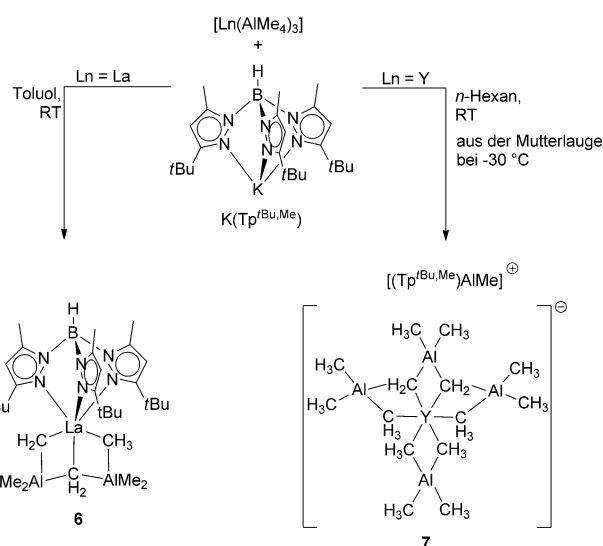
Schema 4.

$[\{\text{Cp}'\text{Tm}(\mu_3\text{-CH}_2)\}_4]$ (**5a**) gebildet. Komplex **5a** und sein isomorpher Lutetiumkomplex **5b** können auch durch Methaneliminierung aus $[\{\text{Cp}'\text{Ln}(\mu_2\text{-CH}_3)_2\}_3]$ in Benzol bei 90°C erhalten werden. **5** besteht aus vier $\text{Cp}'\text{LnCH}_2$ -Einheiten, welche einen heterocubanartigen Kern $[\text{Ln}_4(\text{CH}_2)_4]$ mit mittleren Ln-CH_2 -Abständen von $2.38(4) \text{ \AA}$ (**5a**) und $2.37(4) \text{ \AA}$ (**5b**) bilden. Diese Verbindungen sind die einzigen bekannten Methylidenkomplexe, die nur aus „ LLnCH_2 “-Einheiten bestehen.^[17]

Da bei den Synthesen der Methylidenkomplexe meist Methylaluminiumverbindungen eingesetzt werden, ist es nicht überraschend, dass eine Reihe gemischter Seltenerdmetall-Aluminium-Methylidenkomplexe bekannt sind. Das gemeinsame Strukturmotiv dieser Komplexe ist eine Methylideneinheit, die verbrückend zwischen einem Aluminium- und einem Seltenerdmetallatom eingebaut ist.

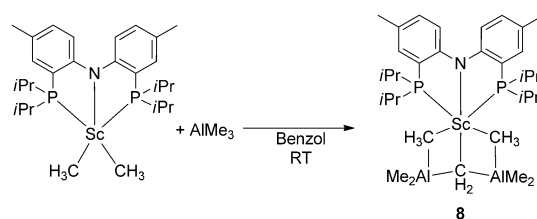
So konnten Anwender et al. zeigen, dass die Reaktion von $[\text{La}(\text{AlMe}_4)_3]$ mit $\text{K}(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})$ ($\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$ = Tris(3-*tert*-butyl-5-methylpyrazolyl)borat) in Toluol zur Bildung der trimetallischen LnAl_2 -Spezies $[(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})\text{La}((\mu_3\text{-CH}_2)\{(\mu_2\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2)]$ (**6**, Schema 5) führt.^[18] In Verbindung **6** ist das Lanthanatom verzerrt oktaedrisch von einem κ^3 -koordinierenden $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$ -Liganden, zwei μ_2 -verbrückenden Methyl- und einer μ_3 -verbrückenden Methylidengruppe umgeben. Die Tebbe-ähnliche Einheit, $[(\mu_3\text{-CH}_2)\{(\mu_2\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2]^{2-}$, besitzt eine Butterfly-Struktur und bildet eine kurze La-CH_2 -Bindung aus ($2.519(2) \text{ \AA}$). Darüber hinaus wird eine α -agostische Wechselwirkung zwischen dem Lanthanatom und einem der Methylidenprotonen beobachtet ($\text{La-H } 2.60(3) \text{ \AA}$). Demgegenüber fällt bei der Reaktion von $[\text{Ln}(\text{Al}(\text{CH}_3)_4)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$) und $\text{K}(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})$ in *n*-Hexan der Komplex $[(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})\text{Ln}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}(\text{CH}_3)]$ aus.^[19] Abkühlen der Mutterlauge auf -30°C führt zur Kristallisation des Nebenprodukts $[(\text{Tp}^{\text{tBu,Me}})\text{Al}(\text{CH}_3)]^+$ $[\text{Y}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}\{(\mu_3\text{-CH}_2)(\mu_2\text{-CH}_3)\text{AlMe}_2\}_2(\text{AlMe}_2)]^-$ (**7**, Schema 5). Das Yttriumatom ist oktaedrisch koordiniert, und die Y-CH_2 -Bindungen sind wiederum relativ kurz ($2.378(9) \text{ \AA}$).^[19]

Bei den gemischten Seltenerdmetall-Aluminium-Methylidenkomplexen scheint die Tebbe-ähnliche Einheit, $[(\mu_3\text{-CH}_2)\{(\mu_2\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2]^{2-}$, eines der bevorzugten Struk-



Schema 5.

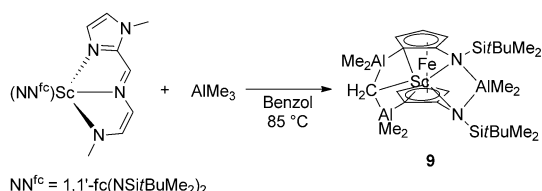
turmotive zu sein. Eine zu **6** isomorphe Verbindung mit der $[(\mu_3\text{-CH}_2)\{(\mu_2\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2]^{2-}$ -Einheit wurde von Mindiola et al. 2008 publiziert.^[20] Sie setzten $[(\text{PNP})\text{Sc}(\text{CH}_3)_2]$ ($\text{PNP} = \text{N}[2\text{-P}(\text{iPr})_2\text{-4-Methylphenyl}]_2$) mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium um und erhielten $[(\text{PNP})\text{Sc}\{(\mu_3\text{-CH}_2)(\mu_2\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (**8**, Schema 6) als Produkt.^[20] Das



Schema 6.

Scandiumatom in **8** ist vom dreizähligen PNP-Liganden, einer $\mu_2\text{-CH}_3$ - und einer $\mu_3\text{-CH}_2$ -Gruppe koordiniert. Um das Metallatom sind die sechs Liganden verzerrt oktaedrisch angeordnet. Wie bereits in **6** beobachtet wurde, besitzt auch **8** eine α -agostische Wechselwirkung zwischen dem Scandiumatom und einem Methylidenproton ($\text{Sc-H } 2.33(2) \text{ \AA}$). Die Sc-CH_2 -Bindung ist signifikant kürzer ($2.317(2) \text{ \AA}$) als die La-CH_2 -Bindung in **3**, was auf den kleineren Ionenradius von Sc zurückzuführen ist.^[20]

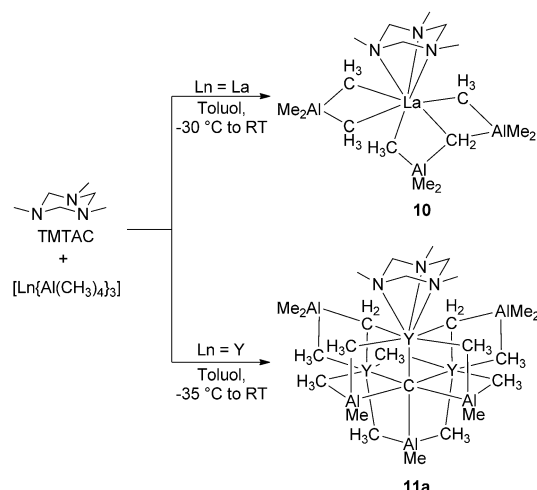
Eine ähnliche Einheit wurde auch im Sc-Komplex **9** beobachtet, welcher durch einen Ferrocendiamidliganden stabilisiert wird. Komplex **9** wurde durch Reaktion von $[(\text{NN}^{\text{Fc}})\text{Sc}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{N-Methyl(1-methylimidazol-2-yl)methylenamino}(\text{vinyl})\text{amid}$) mit einem Überschuss AlMe_3 in Benzol hergestellt (Schema 7). Die Koordinationsumgebung am Scandiumatom wird durch zwei Amidogruppen des Ferrocenliganden, zwei deprotonierte Cyclopentadienylkohlenstoffatome und die Methylidengruppe aufgebaut. Im Ver-



Schema 7.

gleich zu **8** ist die Sc-CH₂-Bindung in **9** deutlich länger (Sc-CH₂ 2.692(2) Å).^[21]

Ein weiterer Lanthanokomplex mit dem Tebbe-ähnlichen Bisaluminat [(μ₃-CH₂){(μ₂-CH₃)Al(CH₃)₂}]²⁻ erhielten Mitzel et al. 2009. Die Verbindung **10**, [(TMTAC)Ln-[(μ₂-CH₃)₂Al(CH₃)₂][(μ₃-CH₂){(μ₂-CH₃)Al(CH₃)₂}]₂] (TMTAC = 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan), wurde durch die Reaktion von TMTAC mit [Ln{Al(CH₃)₄}]₃ erhalten (Schema 8). Das Lanthanatom ist pseudooktaedrisch

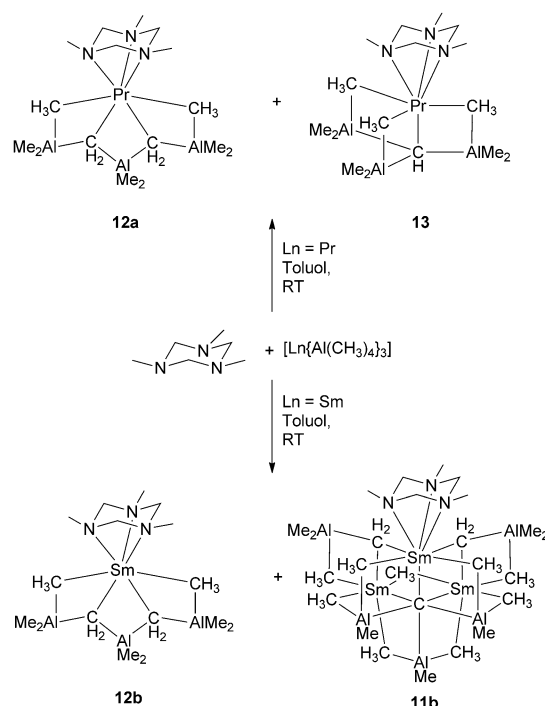


Schema 8.

koordiniert, und der La-CH₂-Abstand beträgt 2.549(2) Å. Eines der Methylidenprotonen zeigt in die Richtung des La-Atoms, was auf eine α-agostische Wechselwirkung hindeutet (La-H 2.55(2) Å).^[22]

Im Gegensatz dazu reagieren [Y{Al(CH₃)₄}]₃ und [Sm{Al(CH₃)₄}]₃ mit TMTAC unter der Bildung von [(TMTAC)Ln]{Ln₂(μ₂-CH₃)}[(μ₆-C){Al(μ₂-CH₃)₂(CH₃)₃}]₃[(μ₃-CH₂)(μ₂-CH₃)Al(CH₃)₂]₂] (Ln = Y (**11a**, Schema 8), Sm (**11b**, Schema 9)) sowie zwei Äquivalenten von [(TMTAC){Al(CH₃)₃}]₂. Das Zentrum der Verbindungen **11** ist ein Carbidion, welches von drei Lanthanoid- und drei Aluminiumionen fac-oktaedrisch koordiniert ist. Zwei Methylidengruppen verbrücken ein Aluminium- und zwei Lanthanoidatome. Die Y-CH₂-Abstände betragen 2.452(5) Å und 2.367(5) Å, die Sm-CH₂-Abstände 2.515(4) Å und 2.408(4) Å. Die Struktur der Verbindung **11a** wurde zudem über DFT-Rechnungen belegt.^[22]

Bei der Reaktion zwischen [Ln{Al(CH₃)₄}]₃ und TMTAC konnte ein drittes Produkt, [(TMTAC)Ln]{[(CH₃)₂Al(μ₂-CH₃)(μ₃-CH₂)₂Al(CH₃)₂]} (Ln = Pr (**12a**), Sm (**12b**)),

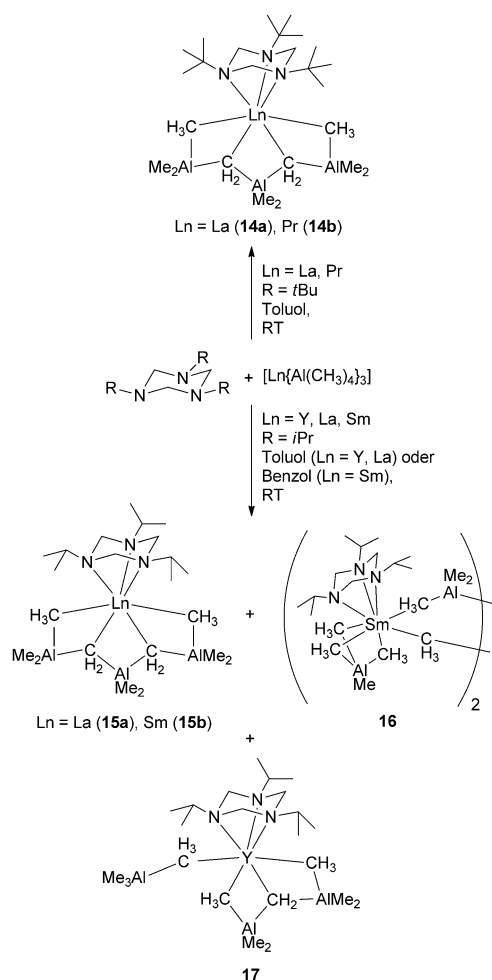


Schema 9.

isoliert werden (Schema 9). Das Ln³⁺-Ion ist vom dreizähligen TMTAC und dem [(CH₃)₂Al(μ₂-CH₃)(μ₃-CH₂)₂Al(CH₃)₂]³⁻-Trianion insgesamt siebenfach koordiniert. Das Trianion, welches zwei Methylidengruppen enthält, kann als ein größeres Analogon der Tebbe-ähnlichen Einheit [(μ₃-CH₂)(μ₂-CH₃)Al(CH₃)₂]²⁻, die bereits in den zuvor gezeigten Verbindungen beschrieben wurde, angesehen werden. Die beiden Methylidengruppen des [(CH₃)₂Al(μ₂-CH₃)(μ₃-CH₂)₂Al(CH₃)₂]³⁻-Trianions in **12a,b** verbrücken das Lanthanoid- und zwei Aluminiumatome. Die Ln-CH₂-Abstände sind 2.456(6) Å und 2.489(5) Å (Ln = Pr (**12a**)) sowie 2.426(5) Å und 2.441(5) Å (Ln = Sm (**12b**)).^[23]

Bei der Reaktion von [Pr{Al(CH₃)₄}]₃ mit TMTAC kristallisieren neben der Verbindung **12a** noch zwei Äquivalente [(TMTAC)Pr]{(μ₄-CH)((μ₂-CH₃)Al(CH₃)₂)₃} (**13**). Verbindung **13** liegt in zwei unterschiedlichen Strukturen vor, in denen das Praseodymatom jeweils durch ein Methylidinkohlenstoffatom, drei Methylgruppen und den TMTAC-Liganden pseudo-trigonal bipyramidal koordiniert ist.^[23] Analoge Verbindungen zu den Komplexen **12a** und **12b** werden auch durch Variation der Alkylsubstituenten am 1,3,5-Triazacyclohexanliganden erhalten. [Ln{Al(CH₃)₄}]₃ (Ln = La, Pr) reagiert mit 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triazacyclohexan (TtBuTAC) zu [(TtBuTAC)Ln]{[(CH₃)₂Al(μ₂-CH₃)(μ₃-CH₂)₂Al(CH₃)₂]} (Ln = La (**14a**), Pr (**14b**)). Ein weiteres Reaktionsprodukt konnte nicht beobachtet werden (Schema 10). Die Komplexe **14** enthalten ebenfalls das [(CH₃)₂Al(μ₂-CH₃)(μ₃-CH₂)₂Al(CH₃)₂]³⁻-Trianion. Die Ln-CH₂-Abstände betragen 2.491(3) Å und 2.502(3) Å (**14a**) bzw. 2.436(3) Å und 2.459(3) Å (**14b**).^[23]

Die Reaktion von [Ln{Al(CH₃)₄}]₃ (Ln = La, Sm) mit 1,3,5-Triisopropyl-1,3,5-triazacyclohexan (TiPTAC) führt zu [(TiPTAC)Ln]{[(CH₃)₂Al(μ₂-CH₃)(μ₃-CH₂)₂Al(CH₃)₂]} (Ln =

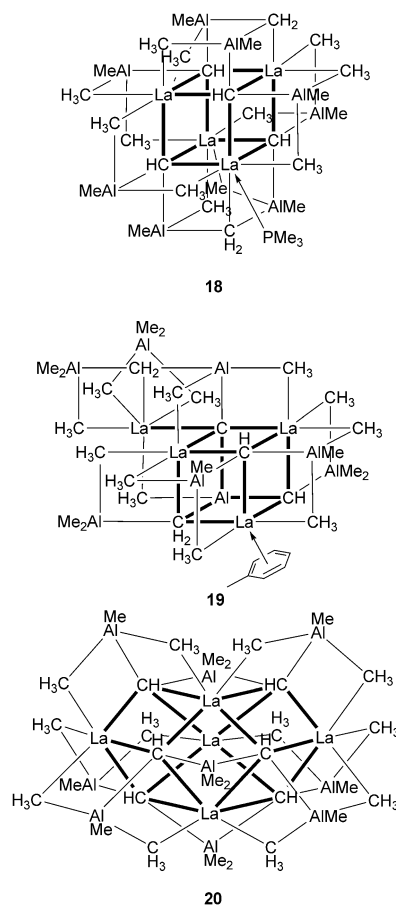


Schema 10.

La (15a), Sm (15b), Schema 10).^[23,24] Bei der Reaktion von $[\text{La}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ mit TiPTAC wurden keine weiteren Produkte erhalten,^[23] wogegen bei der Reaktion von $[\text{Sm}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ mit TiPTAC $[(\text{TiPTAC})\text{Sm}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}\{\mu_2\text{-Al}(\text{CH}_3)_4\}_2]$ (16) als weiteres Produkt gebildet wird (Schema 10).^[24] In den Verbindungen 15 betragen die Ln-CH₂-Abstände 2.542(4) Å und 2.521(4) Å (15a) sowie 2.464(8) Å und 2.455(8) Å (15b). Führt man die gleiche Reaktion statt mit der Samariumverbindung mit $[\text{Y}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ durch, erhält man $[(\text{TiPTAC})\text{Y}\{(\mu_3\text{-CH}_2)\{\mu_2\text{-CH}_3\}\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2\{(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (17). 17 enthält ebenfalls ein Tebbe-ähnliches Bis(aluminat)-Ion sowie ein η^1 -koordinierendes $[\text{AlMe}_4]^-$ -Anion. Der Wechsel in der Haptizität des koordinierenden Tetraaluminations wird in der Literatur nur selten beschrieben und steht im Gegensatz zu der η^2 -Koordination des $[\text{AlMe}_4]^-$ -Anions in der vergleichbaren Verbindung 10. Dieser Unterschied ist auf den größeren Ionenradius des Lanthanions zurückzuführen (1.040 Å (Y) vs. 1.172 Å (La)). Der Y-CH₂-Abstand beträgt 2.376(3) Å und ist somit mit dem Abstand im Yttriumkomplex 7 vergleichbar.^[25] Die Reaktionen von $[\text{Ln}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ (Ln = Y, Sm) mit anderen 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanen (Alkyl = Ethyl, *tert*-Butyl, Cyclohexyl) führten nicht zur Bildung von Methylidenkomplexen.^[24–26]

Die Bildung des $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)(\mu_3\text{-CH}_2)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^{3-}$ -Trianions, welches häufig in den 1,3,5-Triazacyclohexanverbindungen beobachtet wurde, scheint nur dann zu erfolgen, wenn keine weiteren anionischen Liganden an das Seltenerdmetall koordiniert werden. Die Bildung mehrkerniger Seltenerdmetallverbindungen, die von diesem Anion koordiniert sind, wurde noch nicht beobachtet. Folglich wird nach derzeitigem Kenntnisstand in Gegenwart eines anderen anionischen Liganden nur die dianionische Tebbe-ähnliche Einheit $[(\mu_3\text{-CH}_2)\{\mu_2\text{-CH}_3\}\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^{2-}$ gebildet.

Größere Seltenerdmetall-Aluminium-Methylidencluster wurden von Anwender et al. erhalten. Mit dem Ziel, $[(\text{La-Me}_3)_n]$ herzustellen, wurde $[\text{La}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ mit Trimethylphosphan umgesetzt. Die Reaktion von $[\text{La}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ mit einem Äquivalent Trimethylphosphan führte zu zwei La_4Al_8 -Clustern (18 und 19) und einem La_5Al_9 -Cluster (20) mit Methylene-, Methin- und Carbidgeuppen (Schema 11). Diese Cluster können als Momentaufnahmen des Abbaus von $[\text{La}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ zu $[\text{Ln}(\text{Me})_3]_n$ betrachtet werden.^[27] Verbindung 18 ($[\text{La}_4\text{Al}_8(\mu\text{-CH})_4(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-CH}_3)_{20}(\text{PMe}_3)]$) besitzt einen kubischen Clusterkern, welcher von vier Lanthanionen und vier Methingruppen aufgebaut wird. Der Clusterkern ist dabei durch koordinierende Methylaluminiumliganden sowie Trimethylphosphan stabilisiert. Der Cluster enthält drei unterschiedliche Lanthanzentren. Die La-CH₂-Abstände betragen 2.588(4) Å (KZ = 6) und 2.629(4) Å (KZ = 7).^[27] Verbindung 19, $[\text{La}_4\text{Al}_8(\mu\text{-C})(\mu\text{-CH})_2(\mu\text{CH}_2)_2(\mu\text{CH}_3)_{22}(\text{Toluol})]$,

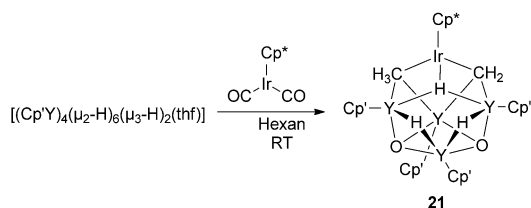


Schema 11.

hat einen verzerrt kubischen Clusterkern, der von einem Aluminium- und drei Lanthankationen, welche durch eine Carbido-, zwei Methin- und eine Methylidengruppe verbunden sind, aufgebaut ist. Die La-CH₂-Abstände betragen im Clusterkern 2.623(7) Å und 2.889(7) Å und 2.549(7) Å in der Hülle des Clusters.^[27]

Im dritten Cluster [La₅Al₉(μ-CH₆)(μ-CH₃)₃₀] (**20**) besteht der Clusterkern aus fünf Lanthanionen, welche trigonal-bipyramidal angeordnet sind, sowie sechs Methingruppen, von denen jede eine Dreiecksfläche der trigonalen Bipyramide überkappt. Methylidengruppen sind im Lanthanmethyl-Methin-Cluster **20** nicht enthalten.^[27]

Hou et al. präsentierten 2009 den bisher einzigen Methylidenkomplex, der ein Seltenerd- sowie ein Übergangsmetall enthält. Sie nutzten zur Herstellung ein Yttriumpolyhydrid, welches zur Reduktion von CO-Liganden in Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 6, 7 und 9 verwendet wurde.^[28] Die Umsetzungen führten zu verschiedenen Methyl- und Oxymethylkomplexen. Bei der Reaktion zwischen [Cp*Ir(CO)₂] mit [(Cp*Y)₄(μ₂-H)₆(μ₃-H)₂(thf)] wurde der Oxycarbenkomplex [(Cp*Y)₄(Cp*Ir)(μ₂-H)₂(μ₃-H)(μ₃-CH₃)(μ₃-CH₂)(μ₃-O)₂] (**21**) erhalten (Schema 12). Die Methylidengruppe verbrückt zwei Yttriumatome und das Iridiumatom. Die Y-CH₂-Abstände betragen 2.5206(13) Å und 2.5673(13) Å.^[28]

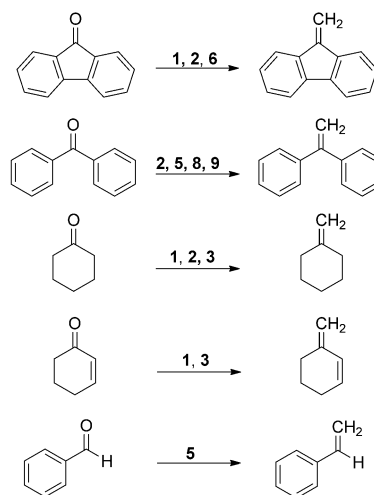


Schema 12.

3. Reaktivität der Seltenerdmetallmethylidenkomplexe

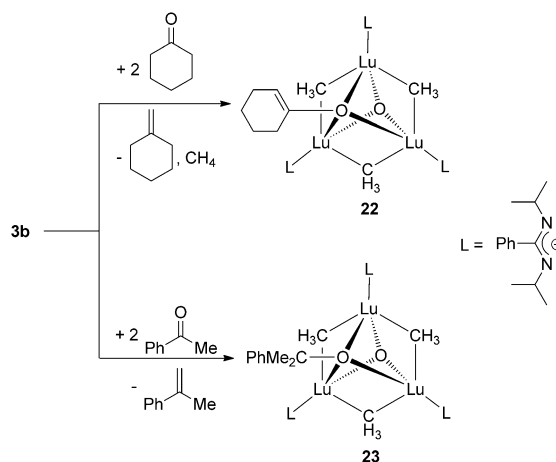
Die Reaktivität der Seltenerdmetallmethylidenkomplexe wird hauptsächlich vom nukleophilen Charakter der CH₂²⁻-Einheit beeinflusst. Die untersuchten Komplexe zeigen eine einheitliche Reaktivität gegenüber Carbonylverbindungen, die mit den Übergangsmetall-Schrock-Carbenkomplexen vergleichbar ist. So reagieren die Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5**, **6**, **8** und **9** wie das Tebbe-Reagens mit Carbonylverbindungen als Methylentransferreagentien (Schema 13), was zur Bildung von Alkenen und Seltenerdmetalloxokomplexen führt.^[14–18, 20, 21]

Mit gemischten Seltenerdmetallmethyl-Methylidenkomplexen sind sequentielle Methylierungs-Methylierungsreaktionen bzw. Methylierungs-Deprotonierungsreaktionen möglich. So reagiert Komplex **2** mit fünf Äquivalenten einer Carbonylverbindung als Methylierungs- und Methylierungsreagens, was zur Bildung einer Seltenerdmetalloxo-Methylalkoxo-Verbindung führt, welche nicht über Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.^[15] Es konnte für den Komplex **3b** gezeigt werden,



Schema 13.

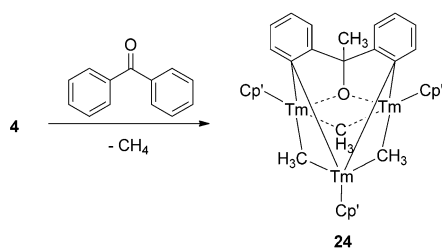
dass die Reaktivität sehr stark von der Art des Ketons abhängt. Die Reaktion von zwei Äquivalenten Cyclohexanon führte zur Deprotonierung des zweiten Äquivalents des Ketons und der Bildung des Seltenerdmetalloxo-Methylenolatclusters **22** (Schema 14). Wird **3b** mit zwei Äquivalenten Acetophenon umgesetzt, erhält man stattdessen eine Seltenerdmetalloxo-Methylalkoxo-Verbindung (**23**).^[16]



Schema 14.

Bei der Umsetzung von **4** mit einem Äquivalent Benzophenon wurde die Verbindung [Cp*₃Tm₃(μ₂-CH₃)₃-(C₆H₄)₂C(O)CH₃] (**24**) isoliert, welche ein pincerähnliches Bis(benzo-1,2-diyl)ethoxytrianion enthält (Schema 15). Es wird angenommen, dass die Reaktion über eine nukleophile Addition der Methylidengruppe an der Carbonylgruppe verläuft. Eine *ortho*-C-H-Bindung wird zunächst von der Methylidengruppe aktiviert, gefolgt von einer weiteren *ortho*-C-H-Aktivierung durch eine Methylgruppe.^[17]

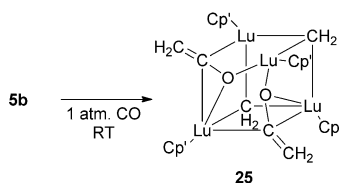
Eine detailliertere Reaktivitätsstudie wurde von Hou et al. mit Verbindung **5b** durchgeführt. Untersucht wurde die Reaktivität des Methylidenclusters gegenüber C-O-, C-N-



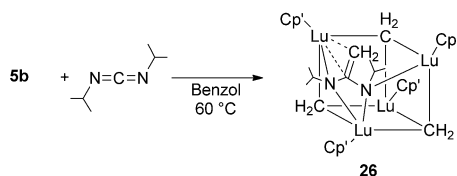
Schema 15.

und C-S-Mehrfachbindungen. Kohlenstoffmonoxid insertiert bei Raumtemperatur in zwei der vier Lu-CH₂-Bindungen von **5b**, woraus der Bis(ketendianion)dimethylenkomplex [Cp'₄Lu₄(μ₃-CH₂)₂(μ₃,η²-OC=CH₂)₂] (**25**, Schema 16) resultiert.^[29]

5b reagiert mit einem Äquivalent *N,N*-Diisopropylcarbodiimid zu einem Ethylendiamido-Dimethylenkomplex, [Cp'₄Lu₄(μ₃-CH₂)₂[(iPrN)₂C=CH₂]] (**26**, Schema 17). Mit einem weiteren Äquivalent des Carbodiimids findet vermutlich aus sterischen Gründen keine weitere Reaktion statt. Der Ethylendiamidoligand wird vermutlich durch einen nukleophilen Angriff einer Methylidengruppe von **5b** am Carbodiimid mit anschließender Isomerisierung gebildet.^[29]



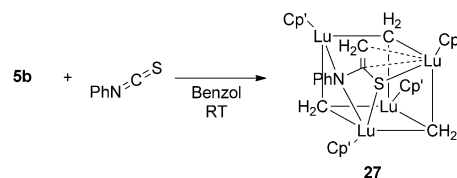
Schema 16.



Schema 17.

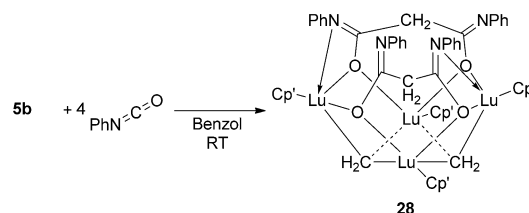
Die Reaktion von **5b** mit Phenylisothiocyanat führt zu einem Ethylenamidothiolat-Methylenkomplex ([Cp'₄Lu₄(μ₃-CH₂)₂{μ₃,η³-PhNC(S)=CH₂}] (**27**, Schema 18). Verbindung **27** zersetzt sich nach 30 min bei Raumtemperatur, ist jedoch bei niedrigeren Temperaturen stabil. Der Ethylenamidothiolatligand bindet η³-(CH₂=C-S) drei Lutetiumatome. Folgereaktionen von **27** mit PhN=C=S wurden vermutet, aber es konnten keine weiteren Produkte charakterisiert werden.^[29]

Im Vergleich zur Bildung von **26** und **27**, bei denen nur ein Äquivalent des C-N- bzw. C-S-Reagens mit dem Cluster **5b** reagiert, verläuft die Reaktion von **5b** mit Phenylisocyanat anders. Mit vier Äquivalenten Phenylisocyanat wird ein Malonodiimidat-Methylenkomplex, [Cp'₄Lu₄(μ₃-CH₂)₂[(PhN=



Schema 18.

C(O))₂CH₂)] (**28**), gebildet (Schema 19). Während der Reaktion addieren zwei der Methylidengruppen von **5b** an zwei C=O-Bindungen des Phenylisocyanats, was zur Bildung eines Malonodiimidats führt.^[29]



Schema 19.

4. DFT-Rechnungen

Zur Untersuchung der Bindungssituation in den kationischen LnCH₂⁺-Spezies (Ln = Sc, Y, La-Lu) wurden 2010 von Pyykkö et al. quasi-relativistische Douglas-Kroll-Hess-CASPT2-Rechnungen durchgeführt.^[30] Kurz darauf erweiterten Schwarz und Mitarbeiter diese Studien für die gesamte Reihe der MCH₂⁺-Kationen (M = K-La und Hf-Rn), um periodische Trends zu identifizieren.^[31] Pyykkö et al. berechneten, dass prinzipiell alle Lanthanoide Doppelbindungen zur Methylengruppe ausbilden können. Die Doppelbindung wird dabei hauptsächlich durch die 5d-Orbitale mit nur einer geringen Beteiligung der 6s-Orbitale ausgebildet. Die Bindungslängen nehmen mit dem Ionenradius von 2.11 Å (La) zu 1.96 Å (Yb) ab. Zudem wird eine signifikante Varianz in den Bindungsenergien von 4.54 eV (La) bis −1.17 eV (Yb), welche größtenteils von der Anregungsenergie des Lanthanoidkations beeinflusst wird, beobachtet.^[30] Im Vergleich dazu wird in [H₂CAnFCl] (An = Th, U) die An-C-Doppelbindung durch die 6d- und 5f-Orbitale gebildet, und die Bindungsenergien liegen bei 5.16 eV (Th) und 4.56 eV (U).^[32]

Manche der Lanthanoidkationen können auch Einfachbindungen ausbilden. Ho und Er besitzen ähnliche Bindungsenergien für die Einfach- (*D_e* = 2.30 eV (Ho) und 2.81 eV (Er)) und Doppelbindungen (*D_e* = 2.02 eV (Ho) und 2.15 eV (Er)), was zu einem Doppelmuldenpotential führt. Eine stabilere Einfachbindung bilden Eu (2.67 eV vs. −0.67 eV), Tm (3.19 eV vs. 0.84 eV) und Yb (3.13 eV vs. −1.17 eV) aus. Die Ln-C-Einfachbindungs-länge variiert zwischen 2.332 Å (Eu) und 2.254 Å (Yb). Die Einfachbindung wird zwischen einem 6s-5d-Hybridorbital und dem σ-Radikalorbital am Methylen ausgebildet.^[30] Für das Element Cer wurde bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen für das doppelt-gebundene CeCH₂⁺-Ion eine imaginäre Frequenz

gefunden. Diese Schwingung gehört zu einer Deformations-schwingung der CH_2 -Gruppe in der Bindungsebene. Die Geometrieoptimierung des CeCH_2^+ -Ions ohne Symmetriestriktionen zeigte eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Lanthanoidatom und einem der Wasserstoffatome,^[30] so wie es in den Verbindungen **6**, **8** und **10** beobachtet wurde.^[18,20,22] Diese Ergebnisse sind im Einklang mit früheren DFT- und Matrix-IR-Studien an Uran- und Thoriummethylidenkomplexen, bei denen ebenfalls eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und einem Wasserstoffatom der Methylidengruppe nachgewiesen werden konnte.^[32–33]

5. Zusammenfassung

Obwohl Seltenerdmetallalkylidenkomplexe bereits seit 1979 bekannt sind, werden sie erst seit einem Jahrzehnt intensiver untersucht. In Anbetracht der Tatsache, dass die Schrock-Carbene der Übergangsmetalle seit Jahrzehnten eine etablierte Verbindungsklasse sind, erfolgt die Entwicklung solcher Seltenerdmetallverbindungen relativ spät. Dennoch zeigt die Chemie der Seltenerdmetallmethylidenkomplexe, die in diesem Kurzaufsatz vorgestellt wird, dass es sich um eine aufstrebende Verbindungsklasse mit eindrucksvollen Festkörperstrukturen handelt. Die Reaktivität dieser Methylidenkomplexe ist hauptsächlich von der nukleophilen CH_2^{2-} -Einheit beeinflusst und kann mit den frühen Übergangsmetall-Schrock-Carbenkomplexen verglichen werden. Das Synthesepotential in der Organometallchemie und organischen Chemie ist jedoch noch nicht ausreichend untersucht. Während bereits gezeigt werden konnte, dass Seltenerdmetallmethylidenkomplexe in der Olefinierung von Carbonylverbindungen aktiv sind, ist die Bandbreite möglicher Substrate und tolerierter funktioneller Gruppen noch nicht im Detail bekannt. Zudem wurde die Reaktivität in Olefinreaktionen, wie Metathesereaktionen oder Cyclopropanierungen, welche bei den frühen Übergangsmetallalkylidenen bekannt sind, bisher noch nicht untersucht.

Eingegangen am 2. Mai 2013,

veränderte Fassung am 27. Juni 2013

Online veröffentlicht am 7. November 2013

- [1] a) P. C. Dent, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 07A721/721–707A721/726; b) D. Brown, B.-M. Ma, Z. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *248*, 432–440; c) K. Hanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 1283–1294.
- [2] a) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227; b) C. Yao, Y. Tong, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2012**, *39*, 60–71.
- [3] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements: Technical Data, History, Processing, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [4] a) Y. Hajime, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 128–138; b) M. Visseaux, F. Bonnet, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 374–420.
- [5] a) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686; b) T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892; c) P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157–7168; d) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydro-silylation. A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, London, **2009**; e) C. J. Weiss, T. J. Marks, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6576–6588; f) T. S. Li, J. Jenter, P. W. Roesky, *Struct. Bonding (Berlin)* **2010**, *137*, 165–228; g) A. Reznichenko, K. Hultsch in *Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements*, Vol. 137 (Hrsg.: P. W. Roesky), Springer, Berlin, **2010**, S. 1–48.
- [6] a) S. Kobayashi, *Synlett* **1994**, 689–701; b) M. Shibasaki, H. Sasaki, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290–1311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236–1256.
- [7] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599–3611.
- [9] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C1–C4.
- [10] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726–727.
- [11] S. T. Liddle, D. P. Mills, A. J. Woolees, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2164–2176.
- [12] O. T. Summerscales, J. C. Gordon, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 6682–6692.
- [13] H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1458–1459.
- [14] H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9298–9299.
- [15] M. Zimmermann, D. Rauschmaier, K. Eichele, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5346–5348.
- [16] J. Hong, L. Zhang, X. Yu, M. Li, Z. Zhang, P. Zheng, M. Nishiura, Z. Hou, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2130–2137.
- [17] W.-X. Zhang, Z. Wang, M. Nishiura, Z. Xi, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5712–5715.
- [18] R. Litlabø, M. Zimmermann, K. Saliu, J. Takats, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9702–9706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9560–9564.
- [19] M. Zimmermann, J. Takats, G. Kiel, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2008**, 612–614.
- [20] J. Scott, H. Fan, B. F. Wicker, A. R. Fout, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14438–14439.
- [21] W. Huang, C. T. Carver, P. L. Diaconescu, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 978–984.
- [22] A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 5755–5765.
- [23] D. Bojer, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3791–3796.
- [24] D. Bojer, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6239–6247.
- [25] D. Bojer, A. Venugopal, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6248–6255.
- [26] a) D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stämmler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2665–2669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2611–2614; b) G. Meyer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3182–3184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3116–3118.
- [27] L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9555–9564.
- [28] Y. Takenaka, T. Shima, J. Baldamus, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8028–8031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7888–7891.
- [29] T. Li, M. Nishiura, J. Cheng, Y. Li, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15079–15085.
- [30] B. O. Roos, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 270–275.
- [31] X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5882–5888.
- [32] J. Li, H.-S. Hu, J. T. Lyon, L. Andrews, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9203–9207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9045–9049.
- [33] J. T. Lyon, L. Andrews, H.-S. Hu, J. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1435–1442.