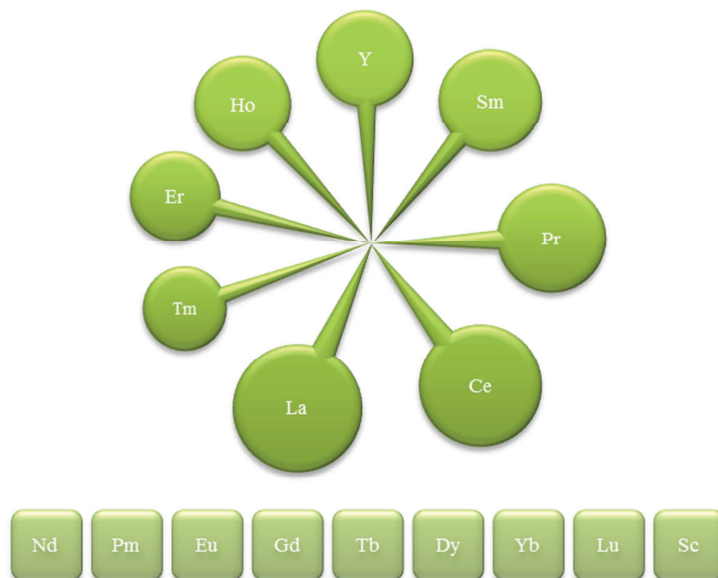


# Tris(tetramethylaluminate) als Präkursoren für neue Organometallverbindungen der Seltenen Erden



Anja Nieland

---

**Tris(tetramethylaluminate)  
als Präkursoren für neue  
Organometallverbindungen  
der Seltenen Erden**

---

**Kumulative Dissertation**

zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von  
**Anja Nieland**

2013



Dekan

Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Erster Gutachter

Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Zweiter Gutachter

Prof. Dr. Berthold Hoge

Tag der Disputation

Bielefeld, den 13.12.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2009 bis Dezember 2013 unter Anleitung von PROF. DR. NORBERT W. MITZEL am Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Bielefeld. Bei der vorliegenden kumulativen Dissertation handelt es sich um eine verkürzte Darstellung der Forschungsergebnisse. Die ausführlichen Ergebnisse wurden bereits in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

1. A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, **Cationic rare-earth-metal methyl complexes: a new preparative access exemplified for Y and Pr**, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6753–6760.
2. A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, **Rare-Earth-Metal Dialkynyl Dimethyl Aluminates**, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8268–8275.
3. A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, **Lanthanoide tetramethylaluminates and their paramagnetic NMR parameters**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, akzeptiert.
4. A. Nieland, J.-H. Lamm, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, **Alkynyl compounds of the rare-earth metals**, *Dalton Trans.* **2013**, zur Begutachtung abgeschickt.
5. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, **Dicationic methyl complexes of the rare-earth elements**, *Z. Naturforsch.* **2013**, zur Begutachtung abgeschickt.

Meinem Doktorvater,

PROF. DR. NORBERT W. MITZEL,

danke ich besonders für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für ein immer offenes Ohr, die Möglichkeit der eigenen wissenschaftlichen Entfaltung und die anregenden Diskussionen in wissenschaftlichen Fragestellungen.

Vielen Dank für die Unterstützung und Betreuung!



*Tanz der Atome*

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Organometallchemie der Seltenen Erden	3
2.2	Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden	7
2.3	Chemie der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden	10
2.4	NMR-Spektroskopische Untersuchungen paramagnetischer Verbindungen der Seltenen Erden	14
3	Motivation	17
4	Synthesen und strukturelle Eigenschaften	18
4.1	Synthetische Methodik	19
4.2	Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$	19
4.3	Kationische Methylkomplexe der Seltenen Erden	21
4.3.1	Reaktivität von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ gegenüber THF	21
4.3.2	Festkörperstruktur von $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$	22
4.3.3	Reaktivität von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ gegenüber Kronenethern	24
4.3.3.1	Reaktion von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ mit 12-Krone-4	25
4.3.3.2	Reaktion von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ mit 15-Krone-5	25
4.3.3.3	Reaktion von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ mit 18-Krone-6	26
4.4	Reaktivität von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ gegenüber Phenylacetylen	27
4.4.1	Festkörperstrukturen von $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$	28
4.4.2	Festkörperstruktur von $[\text{Y}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{AlMe}_3\}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_2]$	30
4.5	Reaktivität von $[(\text{TMTAC})_2\text{LnMe}_2][\text{AlMe}_4]$ gegenüber Alkinen	30
4.5.1	Ionische Alkynylkomplexe der Seltenen Erden	30
4.5.2	Neutrale Alkynylkomplexe der Seltenen Erden	32
5	NMR-Spektroskopische Untersuchungen paramagnetischer Verbindungen	35
5.1	Paramagnetischer Effekt	35

5.1.1 Paramagnetischer Effekt von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$	36
5.1.2 Paramagnetischer Effekt von $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$	37
5.2 <i>Paramagnetische Shifts</i>	39
5.2.1 Paramagnetische Shifts von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$	39
5.2.2 Paramagnetische Shifts von $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$	41
5.2.3 Paramagnetische Shifts kationischer Methylkomplexe der Seltenen Erden	43
6 Zusammenfassung	46
7 Summary	50
8 Danksagung	53
9 Literaturverzeichnis	55







## 1 Einleitung

Die Seltenen Erden umfassen eine Gruppe von Elementen, die sich chemisch ähnlich verhalten. Diese Gruppe setzt sich aus Scandium, Yttrium, Lanthan und den Lanthanoiden von Cer bis Lutetium zusammen. Die Lanthanoide sind dem Lanthan ähnlich und gehören den f-Block-Elementen an. Obwohl sie in Periodensystemen als „Fußnoten“ geführt werden oder ganz fehlen und auch in vielen Lehrbüchern oft vernachlässigt werden, haben die Seltenen Erden gerade in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Im Jahr 2012 wurden sie des Öfteren sogar als das „Öl der Zukunft“ bezeichnet,<sup>1-3</sup> weil sie für die heutige Industrie, Wirtschaft und Gesellschaft unverzichtbar sind. Die vielfältige Einsatzbarkeit der Seltenen Erden äußert sich in einer großen Zahl an Produkten, die unerlässlich für die Produktion von beispielsweise Handys, PCs, Windkraftanlagen, Radargeräten und Autos sind.

Als zusammenfassendes chemisches Symbol für die Seltenen Erden dient *Ln*. Die Bezeichnung „Seltenen Erden“ bezieht sich nicht, wie zunächst vermutet werden kann, auf die natürliche Häufigkeit der Elemente, sondern hat vielmehr einen geschichtlichen Hintergrund. Früher ging man tatsächlich davon aus, dass diese Metalle sehr selten seien, da sie aus „seltenen“ Mineralien in Form von Oxiden, damals Erden genannt, gewonnen wurden. Dabei kommt beispielsweise Thulium, ein selteneres Metall der Seltenen Erden, häufiger vor als Gold oder Platin.<sup>4</sup> Cer dagegen übertrifft in der Häufigkeit sogar Nickel und Kobalt.<sup>5</sup> Das gemeinsame Vorkommen der Seltenen Erden (in der Natur sind die Metalle vergesellschaftet) hängt mit dem recht kleinen Ionenradien-Intervall der dreiwertigen Ionen der f-Block-Elemente von nur 0.15 Å zusammen (Koordinationszahl (KZ) = 6). Der Ionenradius von Yttrium ist gleich dem des Holmiums, weswegen beide Metalle schwer voneinander zu trennen sind. Scandium ist mit Abstand das kleinste Seltenerdmetall und nimmt somit eine Sonderstellung ein. Allerdings sind die Ionenradien dennoch so groß, dass diese Metalle nicht in den üblichen gesteinsbildenden Mineralien vorkommen, sondern als Oxide auftreten. Die ausgeprägte Oxophilie hängt auch mit dem stark elektropositiven Charakter der Seltenen Erden zusammen, der vergleichbar mit dem der Alkali- und Erdalkalimetalle ist. Die Seltenerdmetalle fungieren somit als gute Reduktionsmittel und liegen meist in der Oxidationsstufe +3 vor.

Die Gruppe der Lanthanoide weisen von Cer bis Lutetium eine Zunahme an f-Elektronen auf. Die f-Orbitale liegen jedoch energetisch sehr niedrig, sodass die f-Elektronen kaum in das chemische Geschehen eingreifen. Allerdings weisen diese Metalle durch die verschiedene Anzahl



von f-Elektronen magnetische Eigenschaften auf. Neben den Verbindungen der dreiwertigen Seltenerdmetalle von Yttrium, Scandium und Lanthan sind von den f-Block-Elementen nur die Verbindungen von Lutetium diamagnetisch; die restlichen sind paramagnetischer Natur.

Neben der breiten Anwendung in Poliermitteln, Metalllegierungen und Leuchtmitteln, werden Verbindungen der Seltenen Erden auch als Katalysatoren verwendet. In diesem Bereich existieren ebenfalls verschiedene Einsatzgebiete. Unter anderem werden die Organometallverbindungen der Seltenen Erden in Polymerisationen<sup>6-8</sup> oder Hydrosilylierung,<sup>9-11</sup> Hydroaminierung<sup>12-14</sup> und sogar Hydrophosphonierung<sup>15,16</sup> als Katalysatoren eingesetzt. Dafür ist es unabdingbar, die Eigenschaften und Reaktivitäten dieser Katalysatoren oder „artverwandter“ Verbindungen zu erforschen.



## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Organometallchemie der Seltenen Erden

Die Komplexe der Seltenen Erden, insbesondere die der f-Block-Elemente, sind nicht mit den Komplexen der Übergangsmetalle zu vergleichen. Aufgrund der abgeschirmten f-Orbitale liegt bei den Lanthanoiden keine, bzw. eine nur sehr geringe Wechselwirkung mit den jeweiligen Liganden vor. Die Bindungen sind, verglichen mit den 3d-Übergangsmetallkomplexen, kaum gerichtet. Die Bindungsstärke richtet sich nicht nach den Orbitalwechselwirkungen, sondern nach der Elektronegativität.<sup>17</sup> Daher verhalten sich die Kationen der Seltenen Erden wie typische harte Säuren und bevorzugen harte Basen, wie  $F^-$  oder  $O^{2-}$  als Liganden (vgl. HSAB-Konzept nach PEARSON).<sup>18</sup> Wegen der ausgeprägten Oxophilie ist es unerlässlich, die Synthese von Organometallverbindungen der Seltenen Erden unter strikten Inertbedingungen durchzuführen; einige der Organyl- sind gar pyrophor.<sup>19</sup> Neben der extremen Luft- und Wasserempfindlichkeit erschwert auch die Unlöslichkeit in vielen organischen Medien, sowie die Neigung Addukte auszubilden, die Handhabung solcher Substanzen.

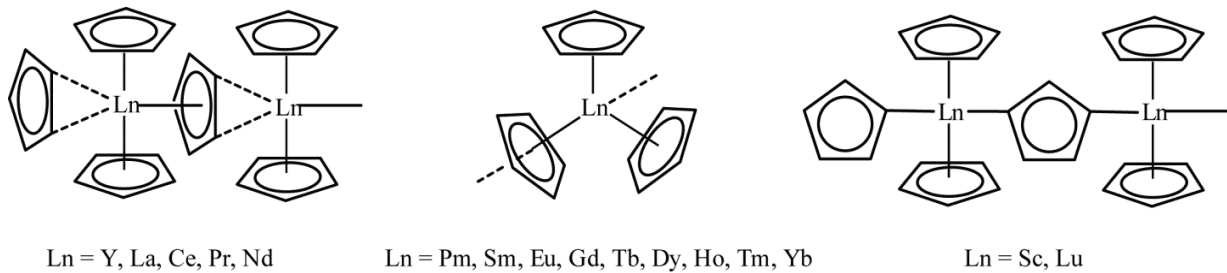
Es ist daher sehr gut nachzuvollziehen, dass die Synthese von Organometallverbindungen der Seltenen Erden die Forscher Anfang des letzten Jahrhunderts vor Problemen stellte. Gleichwohl wurde auf verschiedenen Wegen versucht, derartige Verbindungen darzustellen, wobei die Produkte, bzw. Rückstände der Reaktion nicht analysiert oder isoliert werden konnten.<sup>20,21</sup> Noch bis Mitte des 20. Jahrhunderts wurde vermutet, dass Alkyl- und Arylverbindungen der Seltenen Erden nicht existieren würden oder so kurzlebig seien, dass eine Isolation unmöglich wäre.<sup>22</sup>

WILKINSON eröffnete 1954 eine neue Verbindungsklasse der Seltenen Erden, indem er zeigte, dass unter entsprechenden Bedingungen (Luft- und Wasserausschluss) Cyclopentadienylkomplexe des Typs  $LnCp_3$  durchaus zugänglich sind.<sup>23,24</sup> Nach den ersten Erfolgen ließ das Interesse für die Organometallchemie der Seltenen Erden jedoch nach. Erst als die Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen für die organische Synthese und der Katalyse erkannt wurden, erwachte erneut das Interesse; zudem wurde die Forschung in diesem Bereich durch Nutzung der Schlenk- und Gloveboxtechniken erheblich erleichtert.

Ein großer Teil der Organometallchemie wurde den Cyclopentadienylkomplexen gewidmet.<sup>25</sup> Die  $LnCp_3$ -Komplexe sind mittlerweile von allen Seltenen Erden bekannt.<sup>24,26,27</sup> Ihre

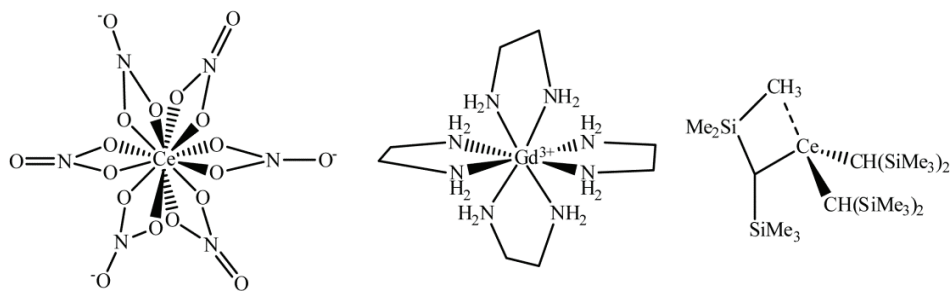


polymeren Strukturen im Festkörper eignen sich gut als Beispiel für den Einfluss des ionischen Radius. Mit abnehmenden Radius nehmen ebenfalls die Koordinationszahlen ab, wobei verschiedene Koordinationsmodi der Cyclopentadienylliganden,  $\kappa^2$ -,  $\eta^2$ -, als auch  $\eta^5$ -koordiniert, genutzt werden (Schema 1).



**Schema 1** Einfluss des ionischen Radius am Beispiel der Tris(cyclopentadienyl)komplexe  $\text{LnCp}_3$  im Festkörper.<sup>4</sup>

Erst drei Jahrzehnte später gelang EVANS *et al.* die Darstellung der zweiwertigen Cyclopentadienylkomplexe von Samarium, Europium und Ytterbium  $\text{LnCp}^*_2$ , die durch den großen Raumanpruch der permethylierten Cyclopentadienylliganden ( $\text{Cp}^*$ ) stabilisiert werden konnten und monomer vorliegen. Die Sandwichkomplexe  $\text{LnCp}^*_2$  weisen hohe LEWIS-Acidität auf.<sup>28</sup> Durch Umsetzung der Metalle mit 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol können niedervalente Organyl der Seltenen Erden erhalten werden ( $[\text{Ln}(\eta^6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ , Ln = Sc, Y, La, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb).<sup>29-31</sup>



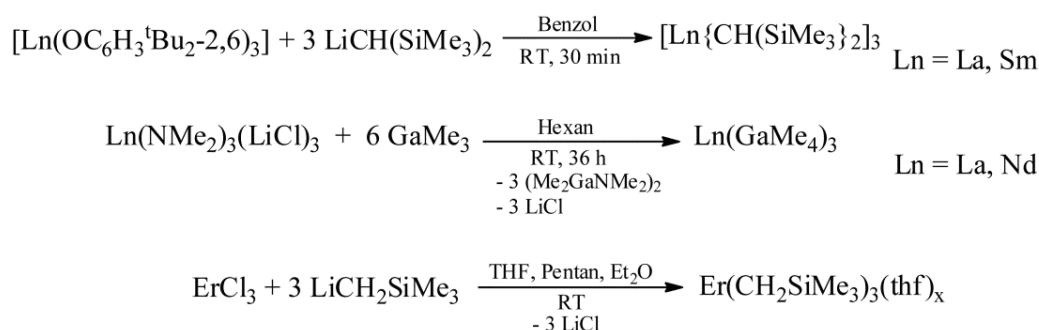
**Schema 2** Beispiele von Verbindungen der Seltenen Erden mit verschiedenen Koordinationszahlen.<sup>32-34</sup>

Da bei Änderung des Ligandenfeldes kein Verlust an Stabilisierungsenergie eintritt, ergeben sich mehr Möglichkeiten zur Ligandenanordnung. Seltenerdmetallkomplexe zeigen eine relativ geringe Stabilität, die aber mit Hilfe des Chelat-Effekts erhöht werden kann. Die Koordinationszahlen von Seltenerdmetallionen liegen zwischen 6 und 12 (Schema 2).<sup>32,33</sup> Bei



noch kleinerer Koordinationszahl wird das Seltenerdmetallion durch solvatisierendes Lösungsmittel oder auch durch agostische Wechselwirkungen über den Liganden abgesättigt.<sup>34</sup>

Die Bedeutung von  $\sigma$ -Organyle für die Organometallchemie wird anhand der Verbindung  $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, Y}$ ) ersichtlich, die abhängig vom Zentralatom als Katalysator sowohl bei der Hydrogenierung, Hydrosilylierung, als auch Hydroaminierung einsetzbar ist.<sup>35-38</sup> Aufgrund der Anwendungsmöglichkeiten wurde die Erforschung von Synthese und Reaktivität der Alkylverbindungen der Seltenen Erden während der letzten Jahre intensiv betrieben. Es sind verschiedene Routen bekannt, derartige Verbindungen zu synthetisieren, so können neben den Halogeniden beispielsweise Aryloxide oder Amide als Edukte fungieren.<sup>39-43</sup>



**Schema 3** Ausgesuchte Darstellungsmöglichkeiten von Alkylverbindungen der Seltenen Erden.<sup>39,42-44</sup>

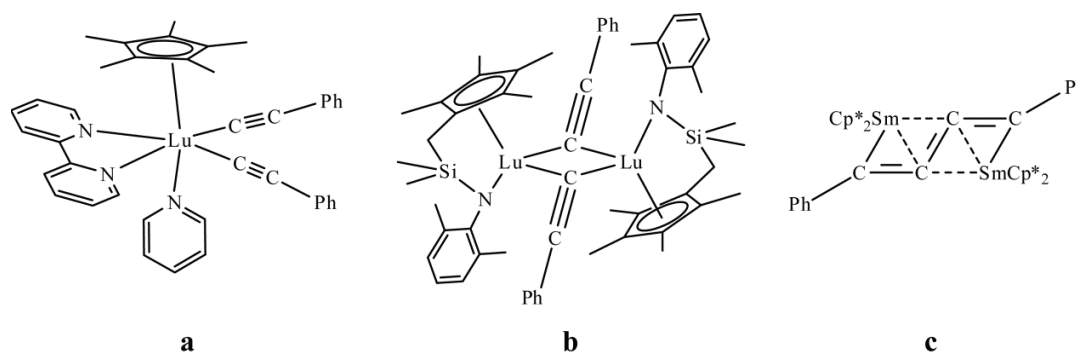
Obwohl methylierte Komplexe der Seltenen Erden als äußerst reaktiv und schwer zugänglich gelten,<sup>45-47</sup> gelang SCHUMANN *et al.* durch Zugabe des Chelatliganden TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) schon 1978 die Darstellung der permethylierten Anionen  $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]_3[\text{LnMe}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Lu}$ ).<sup>48,49</sup> Im festen Zustand zeigen deren Molekülstrukturen ein sechsfach koordiniertes Seltenerdmetallion, wobei jeweils zwei Methylgruppen  $\kappa^2$ -gebunden zum Zentralatom und zum Lithiumatom vorliegen; letzteres wird durch TMEDA stabilisiert. Ein ähnliches Strukturmotiv findet sich in Neodymtris(tetramethylgallat)  $\text{Nd}(\text{GaMe}_4)_3$  (Schema 3) sowie in den Tris(tetramethylaluminaten) der Seltenen Erden  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ .<sup>19,42</sup> Die letztgenannte Verbindungsklasse ist Teil dieser Arbeit und wird im nächsten Unterkapitel eingehender betrachtet.

Neben Methyl-, Benzyl- und Phenylkomplexen der Seltenen Erden sind Komplexe mit Trimethylsilylmethylgruppen weit verbreitet. Vor allem der Präkursor  $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_x]$ , der auf die stabilisierenden THF-Moleküle angewiesen ist, wird vielfach verwendet.<sup>50</sup>



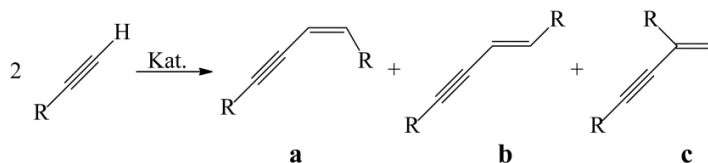
Ein weiterer Bereich der Organometallchemie umfasst die Alkynylverbindungen der Seltenen Erden. Seit 1974 bekannt, existiert mittlerweile eine Vielzahl derartiger Verbindungen. Die Darstellung der Alkynylkomplexe kann durch Salzmetathese oder Metall/Metall-Austausch erfolgen.<sup>51-54</sup> Die bewährteste Methode aber stellt die Amin- oder Alkaneliminierung dar,<sup>55-68</sup> so können beispielsweise Alkynylkomplexe, wie  $\text{Ln}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) und  $[(12\text{-Krone-4})_2\text{Li}][\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  synthetisiert werden.<sup>69-71</sup>

Ähnlich, wie bei den Alkylgruppen, können die Alkynylgruppen sowohl endständig (Schema 4, **a**), als auch verbrückend (**b**) vorliegen, sodass homonukleare Biskomplexe in Form von  $[(\text{L})\text{Ln}(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})]_2$  entstehen.<sup>53,54,58-61,65,71-78</sup> Eine Kupplungsreaktion von zwei Alkynylgruppen zeigt noch einen weiteren Koordinationsmodus auf (**c**): In  $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-PhC}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CPh})$  ist eine Triendiyleinheit zu beiden Samariumatomen über je drei Kohlenstoffatome koordiniert.<sup>64,79</sup>



**Schema 4** Verschiedene Koordinationsmodi der Alkynylgruppen in Komplexen der Seltenen Erden: a) endständig, b) verbrückend, c) Triendiyl-verbrückt.<sup>61,64,65</sup>

Ein Anwendungsbereich der Alkynylkomplexe der Seltenen Erden liegt in der katalytischen „Dimerisierung“ terminaler Alkine, wobei meist Alkylkomplexe als Präkursoren dienen (Schema 5).<sup>55,58,60,66,75,80,81</sup> Im Fall des Lutetiumkomplexes mit verbrückenden Alkynylgruppen (Schema 4, **b**) fungiert die Verbindung selbst als Katalysator in einer selektiven Reaktion (99 % *Z*-Isomer) und kann zudem aus der Reaktion wiedergewonnen werden.<sup>65</sup>



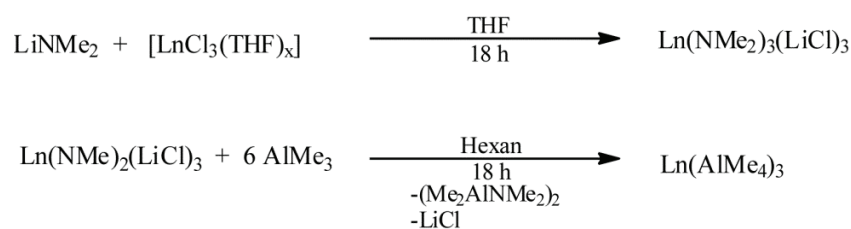
**Schema 5** Dimerisierung terminaler Alkine: a) *Head-to-head Z*-Isomer, b) *head-to-head E*-Isomer, c) *head-to-tail* Isomer.



## 2.2 Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden

Methylkomplexe ohne koordinierende, donierende und stabilisierende Lösungsmittelmoleküle, sind als die reaktivsten Seltenerdmetall-Organyl- klassifiziert worden. Die Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden gehören dieser Verbindungsklasse an, sind daher äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff sowie Wasser und zeigen eine ausgeprägte Reaktivität. Die Chemie der Tris(tetramethylaluminate) wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet. Zunächst wird auf die Synthese und Struktur dieser Verbindung eingegangen.

Die ersten Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Y}$ ) wurden von EVANS *et al.* 1995 vorgestellt.<sup>41</sup> Bei verschiedenen Syntheserouten zur Darstellung der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden hat sich Folgende etabliert:<sup>50</sup> Zunächst wird das Amid  $[\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$  durch Umsetzung von Lithiumdimethylamid und wasserfreiem Seltenerdmetallchlorid gebildet (Schema 6). Mit einem Überschuss an Trimethylaluminium ( $\text{AlMe}_3$ ) erfolgt ein Amid-Alkyl-Austausch zum Tris(tetramethylaluminat). Das bei der Reaktion entstehende flüchtige Nebenprodukt  $[\text{Me}_2\text{AlNMe}_2]_2$  ist der entscheidende Vorteil dieser Syntheseroute, da es mühelos aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann. Bei der Aufarbeitung der Reaktion ist allerdings größte Vorsicht und Sorgfalt geboten, da sowohl überschüssiges  $\text{AlMe}_3$ , das Nebenprodukt sowie das Tris(tetramethylaluminat) selbst heftig mit Wasser und Sauerstoff reagieren.



Schema 6 Darstellung der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden.<sup>41,82</sup>

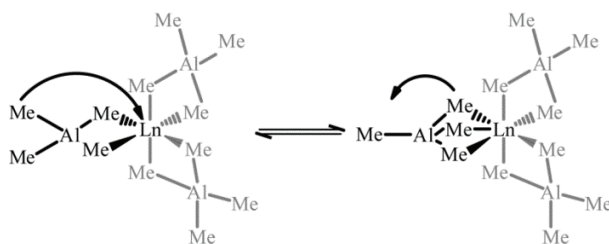
Mit der Neodymverbindung  $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3$  wurde erstmals die Struktur im Festkörper mit isotrop verfeinerten Wasserstoffatomen bestimmt.<sup>83,84</sup> Jeweils zwei Methylgruppen einer  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Einheit koordinieren an das Seltenerdmetallion sodass es eine Koordinationszahl von sechs aufweist. Zusätzlich sind zwei Wasserstoffatome von jeder verbrückenden Methylgruppe zum Neodymatom hin orientiert. Es sind von der Hälfte der Seltenen Erden die Festkörperstrukturen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) bekannt. Mit





Ausnahme der Lanthanverbindung  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  liegen die Strukturen alle in der beschriebenen Art und Weise vor. Das größte Seltenerdmetallion verursacht jedoch eine andere Koordination der  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Einheiten: Zwei Einheiten koordinieren wie oben erwähnt über zwei Methylgruppen, wobei die zweite Einheit noch einen zusätzlichen  $\mu\text{-Me}$ -Kontakt der dritten Methylgruppe aufweist, während die dritte Einheit über drei Methylgruppen  $\kappa^3$ -koordiniert.<sup>19</sup>

Durch dynamische NMR-Spektroskopie konnte ein Methylgruppenaustausch in einem assoziativen Mechanismus zwischen verbrückenden und endständigen Methylgruppen gezeigt werden (Schema 7).<sup>19</sup> Der ionische Radius der Seltenen Erden ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Je größer und daher auch koordinativ ungesättigter das Ion, desto schneller findet der Austausch statt.  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ist thermisch relativ stabil, was beispielsweise eine Aufreinigung von  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  durch Sublimation ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3}\text{ mbar}$ ) zulässt.



**Schema 7** Assoziativer Methylgruppenaustausch in  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ .

Das Tris(tetramethylaluminat) des kleinsten Seltenerdmetalls Scandium konnte trotz diverser Versuche mit unterschiedlichen Synthesemethoden nicht dargestellt werden, was auf die Ionengröße, sowie die Elektronegativität von Scandium zurückzuführen ist. Allerdings konnte bei der sonst erfolgreichen Umsetzung von  $[\text{Ln}(\text{OCH}_2^t\text{Bu})_3]_4$  mit  $\text{AlMe}_3$  zu  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}$ ) der Scandiumkomplex  $[\text{Sc}(\text{OCH}_2^t\text{Bu})_3(\text{AlMe}_3)_3]$  isoliert werden, der ebenfalls eine sechsfache Koordination mit verbrückenden Methyl- und Alkoxygruppen zeigt.<sup>82</sup> Auch in diesem Komplex findet ein Methylgruppenaustausch statt.

Von den Seltenen Erden weisen Europium und Ytterbium die stärksten Standard-Reduktionspotentiale auf:  $E^0(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}) = -0.35\text{ V}$ ,  $E^0(\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}) = -1.05\text{ V}$ . Im Falle des Europiums konnte daher nur der divalente Komplex  $[\text{Eu}(\text{AlMe}_4)_2]_n$  erhalten werden. Die Umsetzung von  $\text{Yb}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{THF})_2$  mit acht Äquivalenten an  $\text{AlMe}_3$  führt zur Bildung des tri-, als auch des divalenten Produkts.



Die Bindungssituation in  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ist nach DFT-Rechnungen von ANWANDER *et al.* ionischer Natur. Demnach wird das Seltenerdmetallion  $\text{Ln}^{3+}$  von drei  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Anionen koordiniert. Die Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden können gut in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel gehandhabt werden, wobei die Löslichkeit mit kleinerem Ionenradius abnimmt. Aufgrund der koordinativ relativ ungesättigten Seltenerdmetallionen zeigt diese Verbindungsklasse eine ausgesprochene Reaktivität gegenüber sämtlichen Liganden und donierenden Lösungsmitteln. Um einen Einblick in die Chemie der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden zu bekommen, wird nun anhand einiger Beispiele die Reaktivität dieser Verbindungsklasse vorgestellt.



### 2.3 Chemie der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden

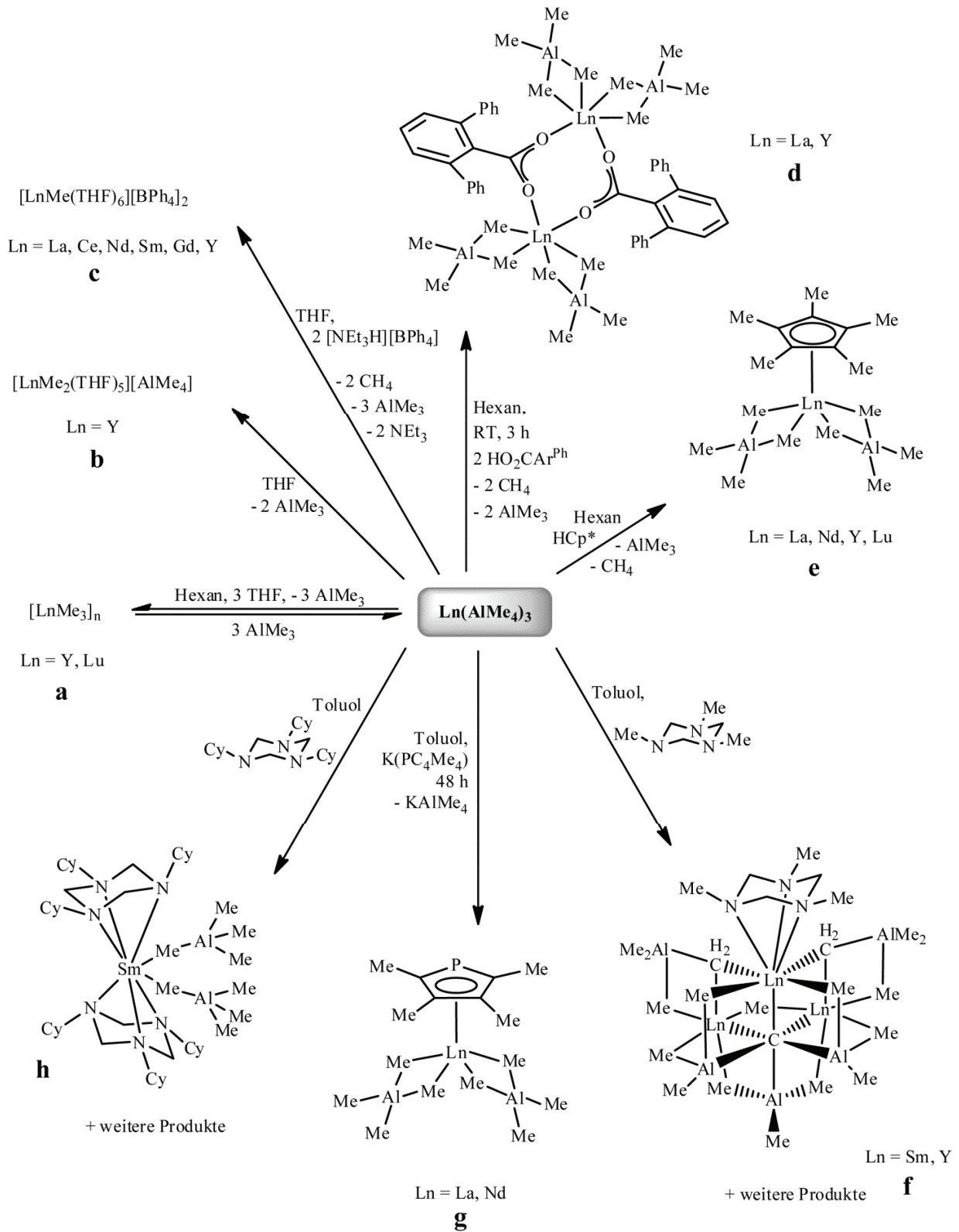
Die vielfältige Chemie der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden wird hauptsächlich von zwei Vorgängen dominiert. Zum einen findet eine Abspaltung von  $\text{AlMe}_3$ -Gruppen statt, zum anderen wird C–H-Aktivierung beobachtet, wobei auch eine Kombination beider Reaktionstypen häufig auftritt. Einige Beispiele der Reaktivität von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  sind in Schema 8 dargestellt.

Das erste Beispiel veranschaulicht die Donor-induzierte Spaltung der  $\text{AlMe}_3$ -Gruppen. Bei einer stöchiometrischen Zugabe von kleinen LEWIS-Basen wie THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{PMe}_3$  zu einer Hexan-Lösung von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) werden drei  $\text{AlMe}_3$ -Gruppen abgespalten, sodass die polymere Trimethylverbindung  $[\text{LnMe}_3]_n$  entsteht (**a**), die wiederum als Präkursor für eine reiche Folgechemie dient.<sup>45,85,86</sup> Hinsichtlich dieser Reaktion werden die Tris(tetramethylaluminate) auch als „verkappte Trisalkyle“ der Seltenen Erden  $[\text{Ln}(\text{Me}_3)(\text{AlMe}_3)_3]$  bezeichnet.<sup>50</sup>

Wird  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  direkt in THF gelöst, findet zwar ebenfalls eine  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung statt, allerdings zeigt sich eine andere Reaktivität in Ausbildung einer ionischen Verbindung. Der monokationische, solvatisierte Methylkomplex  $[\text{Y}(\text{Me}_2)(\text{THF})_5][\text{AlMe}_4]$  kann in guten Ausbeuten erhalten werden (**b**).<sup>87</sup> Durch die Zugabe von  $[\text{NH}_4][\text{BPh}_4]$  zu einer THF-Lösung von  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  resultiert der dikationische Methylkomplex  $[\text{Y}(\text{Me})(\text{THF})_6][\text{BPh}_4]_2$  (**c**).<sup>88,89</sup> Diese Reaktion zeigt eine weitere Reaktivität in Form von Methanbildung auf.

Bei Reaktivitätsuntersuchungen zu Carboxylat-basierten ZIEGLER-verwandter Katalysator-Systemen  $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CAr}^{\text{R}})_3]_n/\text{AlMe}_3$  wurde ein Carboxylat-Alkyl-Austausch beobachtet.<sup>90</sup> Unter anderem wurden die Komplexe  $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_2^{\text{tBu}}\text{-2,4,6})(\text{AlMe}_4)_2]_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$ ) isoliert, welche durch geringe Variation am Liganden auch gezielt durch Reaktionen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$ ) mit 2,6-Diphenylbenzoesäure dargestellt werden konnten (**d**).<sup>90</sup> Die Seltenerdmetallionen in diesem Komplex sind durch verbrückende Carboxylat-Liganden und zwei Tetramethylaluminat-Einheiten sechsfach koordiniert.

Zu derartigen Bis(tetramethylaluminaten) gelangt man auch durch Reaktionen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  mit verschiedenen substituierten Cyclopentadienyl-Liganden (**e**).<sup>91-94</sup> Diese Systeme wurden, wie viele Organyle der Seltenen Erden, hinsichtlich der Katalysator-Fähigkeiten untersucht. Dabei ist der Lanthan-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$  besonders hervorzuheben. Mit einer Aktivierung durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zeigt diese Verbindung eine ausgesprochen hohe *trans*-1,4-Stereoselektivität bei der Polymerisation von Isopren.<sup>95</sup>

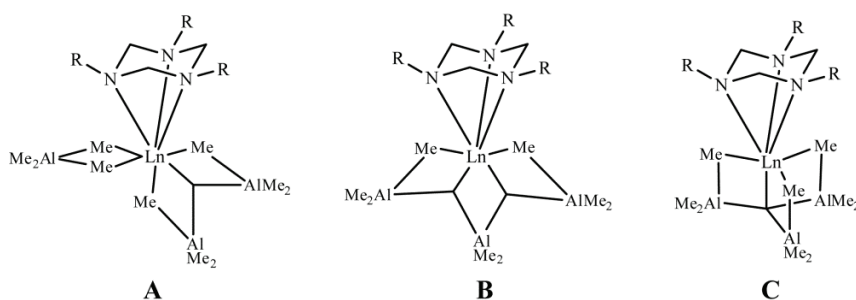
Schema 8 Reaktivität und Derivatisierung von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ .



Mehrfache C–H-Aktivierung und Methylgruppendegradation wird durch den Einsatz von Triaminen induziert.<sup>87,96-99</sup> Einen sehr ungewöhnlichen Komplex dieser Art konnte A. VENUGOPAL isolieren. In dieser Verbindung ist ein Kohlenstoffatom sechsfach von drei Seltenerdmetallatomen und drei Aluminiumatomen koordiniert (**f**).

Die Reaktivität der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden erstreckt sich auch auf Salzmetathese-Reaktionen. So führt die Umsetzung von  $K(PC_4Me_4)$  zur Ausbildung eines Bis(tetramethylaluminats), wobei hier kein Methan und  $AlMe_3$ , sondern Kaliumaluminat entsteht (**g**).<sup>100,101</sup> Der Komplex  $[(\eta^5-PC_4Me_4)Ln(AlMe_4)_2]$  ( $Ln = La, Nd$ ) ist ebenfalls im Bereich der Isoprenpolymerisation katalytisch aktiv.

D. BOJER hat in seiner Arbeit die Reaktivität der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden hinsichtlich des Triamins 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexan (TRTAC,  $R = Me, ^iPr, Cy$ ) untersucht. Durch Modifizierung des Liganden, sowie den Einsatz verschiedener Seltener Erden konnte er unterschiedliche Reaktionstypen beobachten. Neben der erwähnten Methylgruppendegradation ist durch den Einsatz von  $Sm(AlMe_4)_3$  und TCyTAC die Reaktivität von  $Ln(AlMe_4)_3$  durch einen neuen Reaktionstyp erweitert worden. Die Umsetzung zeigte unter anderem eine baseninduzierte Reaktion zum Sm(II)-Komplex  $[(TCyTAC)_2Sm(\kappa^1-AlMe_4)_2]$  (**h**).<sup>97,98</sup>



**Schema 9** C–H-Aktivierungsprodukte der Reaktion von TRTAC mit  $Ln(AlMe_4)_3$ . **A**:  $Ln = La$ ;  $R = Me$ , **B**:  $Ln = Pr$ ;  $R = Me/ Ln = La, Pr, Sm$ ;  $R = ^iPr, ^tBu$ ; **C**:  $Ln = Pr$ ;  $R = Me/ Ln = Sm$ ;  $R = Cy$ .

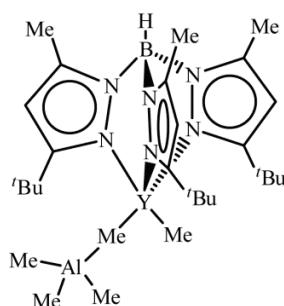
Bei der Reaktion von TRTAC mit  $Ln(AlMe_4)_3$  findet hauptsächlich C–H-Aktivierung statt. Ist der sterische Anspruch des Liganden genügend groß, werden die  $[AlMe_4]^-$ -Liganden zusammengedrängt, sodass es zu Kondensationsreaktionen zweier formaler Methylanionen zu Methan und einer dianionischen Methylidengruppe ( $CH_2^{2-}$ ) kommt (Schema 9, **A**, **B**), die



wiederum eine Kondensationsreaktion unter Ausbildung einer Methingruppe ( $\text{CH}^3$ ) eingehen kann (C).<sup>102</sup>

Der sterischen Überfrachtung können die Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden nicht nur durch C–H-Aktivierung, sondern auch durch Koordinationsänderung des  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Liganden über nur eine Methylgruppe entgegenzutreten. Dieses Verhalten wurde sowohl bei den Reaktivitätsstudien mit TRTAC, als auch bei Salzmetathese eines sterisch sehr anspruchsvollen Tris(pyrazolid)-Liganden mit  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  beobachtet ( $[\text{Y}(\text{Tp}^{\text{iBu,Me}})(\text{Me})(\kappa^1\text{-AlMe}_4)]$ ) (Abbildung 1).<sup>87,103,104</sup> Einige  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ -Derivate, den letztgenannten Komplex einbezogen, zeigen Ähnlichkeiten mit dem TEBBE-Reagenz auf, welches zum einen als Alternative zum WITTIG-Reagenz eingesetzt werden kann und zum anderen katalytische Aktivität in Olefinmetathese Reaktionen zeigt.<sup>96,105-107</sup>

Diese Beispiele weisen eine Reaktionsfreudigkeit der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden auf, die zu vielen  $\sigma$ -Organylen führt, welche entweder interessante sowie ungewöhnliche Struktur- und Koordinationsmotive zeigen oder als Katalysatoren und Präkursoren für verschiedene Synthesen und Polymerisationen dienen können.



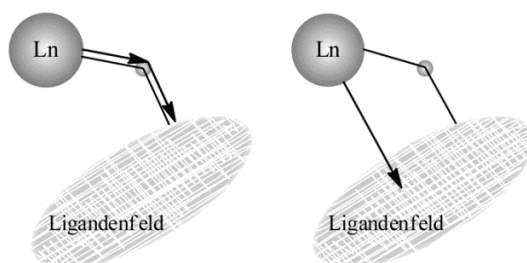
**Abbildung 1** Beispiel eines  $\kappa^1$ -gebundenen  $\text{AlMe}_4$ -Liganden in  $[\text{Y}(\text{Tp}^{\text{iBu,Me}})(\text{Me})(\kappa^1\text{-AlMe}_4)]$ .<sup>103</sup>



## 2.4 NMR-Spektroskopische Untersuchungen paramagnetischer Verbindungen der Seltenen Erden

Neben der Röntgenstrukturanalyse ist die Kernspinresonanzspektroskopie, auch NMR-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) genannt, die wichtigste Analysemethode zur Strukturaufklärung. Die meisten Moleküle, welche vermessen werden, sind diamagnetischer Natur. Die Signale in den erhaltenen NMR-Spektren dieser Moleküle können in der Regel, falls erforderlich auch unter Zuhilfenahme von 2D-NMR-Spektroskopie, gut zugeordnet werden. Die Auswertungen NMR-spektroskopischer Studien paramagnetischer Moleküle hingegen ist häufig kompliziert, weswegen diese Methode bei paramagnetischen Verbindungen selten angewandt wird. Im Folgenden werden die Auswirkungen der Vermessung paramagnetischer Verbindungen bei der NMR-Spektroskopie erklärt.

Von den 17 Elementen der Seltenen Erden sind die Verbindungen von 13 dieser Elemente, in der Oxidationsstufe +3, paramagnetischer Natur. Ausschließlich die Lanthanoide von Cer bis Ytterbium weisen ungepaarte Elektronen auf, weswegen der Begriff „Lanthanoide“ anstelle von „Seltene Erden“ für paramagnetische Verbindungen hier bevorzugt Verwendung findet.



**Abbildung 2** Schematische Darstellung der Beiträge (Pfeile) des Hyperfein-Shifts; *links*: Kontakt-Shift, *rechts*: Pseudokontakt-Shift.

Die Anwesenheit ungepaarter Elektronen erzeugt in der NMR-Spektroskopie einen zusätzlichen Shift-Beitrag, den Hyperfein-Shift, resultierend aus der Wechselwirkung zwischen Kernspin und Elektronenspin des ungepaarten Elektrons.<sup>108</sup> Der Hyperfein-Shift wiederum setzt sich aus dem Kontakt-Shift und dem Pseudokontakt-Shift zusammen, wobei Ersterer über die Bindungen und Letzterer durch den Raum wirkt (Abbildung 2). Da die f-Orbitale jedoch nah am Kern lokalisiert sind und keine Überlappungen mit den Liganden stattfinden, ist der Kontakt-Shift in der Regel vernachlässigbar. Der „Paramagnetische“-Shift wird daher in der Literatur



oftmals auch Pseudokontakt-Shift genannt, welcher aus einer dipolaren Kopplung zwischen dem magnetischen Dipol des ungepaarten Elektronenspins und dem magnetischen Dipol des Kerns resultiert.<sup>109</sup>

Abhängig vom Lanthanoidion resultieren aus der räumlichen Nähe von  $\text{Ln}^{3+}$  zu den im NMR-Experiment beobachteten Kernen sowohl Hochfeld-, als auch Tieffeldshifts.<sup>108</sup> Verglichen mit den späteren Lanthanoiden (Tb – Yb), verursachen die früheren (Ce – Eu) sowohl geringere Shifts als auch geringere Halbwertsbreiten. Bei  $\text{Pr}^{3+}$  sind kaum Linienverbreiterungen zu beobachten und  $\text{Sm}^{3+}$  zeigt von allen Lanthanoiden die geringsten Shifts.<sup>110-112</sup>

In der Organometallchemie der Seltenen Erden wird die NMR-Spektroskopie zur Strukturklärung der paramagnetischen Verbindungen allerdings eher selten angewandt, vor allem, da meist diamagnetische strukturelle Analoga von Yttrium, Lanthan, oder Lutetium zur Verfügung stehen.

**Tabelle 1**  $^1\text{H}$ -NMR-Chemische Verschiebungen in Cyclopentadienylkomplexen der Lanthanoide;  $\delta = \delta(\text{Ln-Komplex}) - \delta(\text{YCP}_3)$ .

a)  $\delta(\text{Cp})$  von  $\text{Cp}_2\text{LnCNC}_6\text{H}_{11}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz, b)  $\text{LnCp}_3$  in  $\text{THF-d}_8$ , 90 MHz, c) von R. D. FISCHER.<sup>111</sup>

Ln	$\text{Cp}_2\text{LnCNC}_6\text{H}_{11}$ <sup>a)</sup>		$\text{LnCp}_3$ <sup>b)</sup>	
	$\delta$ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
Ce	-2.07 <sup>c)</sup>			20 <sup>c)</sup>
Pr	-9.13		-7.73	4.3
Nd	3.32	27	3.22	27
Sm	-6.69 <sup>c)</sup>			22 <sup>c)</sup>
Eu	-10.46 <sup>c)</sup>			30 <sup>c)</sup>
Tb	-159 <sup>c)</sup>			770 <sup>c)</sup>
Dy	-215 <sup>c)</sup>			480
Ho	-137	145	-134	130
Tm	55.1	65	69	160
Yb	51.1	290	54	300

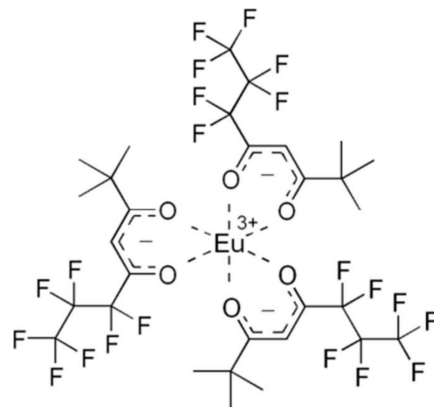
Es sind daher nur wenige Organometallverbindungen bekannt, von denen NMR-spektroskopische Daten von strukturell analogen Verbindungen sämtlicher Lanthanoide vermessen wurden. In Tabelle 1 sind zwei Beispiele der Cyclopentadienylverbindungen  $\text{Cp}_2\text{LnCNC}_6\text{H}_{11}$  und  $\text{LnCp}_3$  aufgeführt. Die angegebenen Werte beschreiben den paramagnetischen Shift des Cyclopentadienyl-Liganden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, der von AMMON und FISCHER definiert ist, als  $\delta = \delta(\text{Ln-Komplex}) - \delta(\text{YCP}_3)$ .<sup>110,111</sup> Es ist deutlich zu erkennen, dass der paramagnetische Shift der Substanzen mit Lanthanoiden, die mehr als sieben f-





Elektronen aufweisen, wesentlich ausgeprägter ist; ebenso verhält es sich mit den Halbwertsbreiten.

In der Strukturaufklärung wird dieses Phänomen vor allem in der Biochemie und Organischen Chemie genutzt: Nähert sich ein Molekül, beispielsweise ein Protein, einer paramagnetischen Substanz, erfahren die Signale der angeregten Kerne (des Proteins) einen Pseudokontakt-Shift. Der Shift des jeweiligen Signals ist dabei abhängig von der Entfernung und Orientierung des Kerns zum Lanthanoidion, sodass die vom Molekül verursachten Signale separiert vorliegen und besser zugeordnet werden können. Komplexe, die für derartige Strukturaufklärung eingesetzt werden, werden als NMR-Shift-Reagenzien bezeichnet und wurden von HINCKLEY schon 1969 eingeführt;<sup>113</sup> der Europiumkomplex  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  ist ein klassischer Vertreter dieser Reagenzien (Schema 10).



Schema 10 NMR-Shift-Reagenz  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .



### 3 Motivation

Verbindungen der Seltenen Erden sind gegenwärtig unverzichtbar für die Herstellung von Produkten für den alltäglichen Gebrauch. Es ist daher unerlässlich, die Chemie der Seltenen Erden zu erforschen. Das betrifft ebenso den Bereich der Organometallchemie, insbesondere der  $\sigma$ -Organyle, die in vielen katalytischen Reaktionen Anwendung finden.

Die Tris(tetramethylaluminate)  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  eignen sich gut als Präkursoren für die Synthese neuartiger Organometallverbindungen der Seltenen Erden. Einige dieser Verbindungen wurden bereits vorgestellt. Es steht jedoch noch eine große Vielfalt an verschiedenen Liganden zur Verfügung, um neuartige Verbindungen darzustellen, die wiederum auf neue oder optimierte Eigenschaften zur Anwendung (z. B. Katalyse) untersucht werden können. Infolgedessen findet also eine Erweiterung der Reaktivitätsstudien an  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ , unter anderem durch den Einsatz von Sauerstoff-basierten Liganden, statt. Die Verbindungsklasse der Kronenether verspricht einerseits eine Stabilisation durch den Chelat-Effekt, andererseits sollen durch Variation des Seltenerdmetalls sowie des Liganden die Ergebnisse der vorangegangenen Diplomarbeit erweitert und vertieft werden. Zusätzlich soll die Reaktivität von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  gegenüber Alkinen, untersucht werden.

Ein weiterer Teil der Arbeit bezieht sich auf NMR-spektroskopische Untersuchungen paramagnetischer Verbindungen. Da die Seltenen Erden untereinander sehr ähnlich reagieren, werden zur Analyse in der Literatur meist ausschließlich die strukturellen diamagnetischen Analoga von Lanthan, Yttrium oder Lutetium NMR-spektroskopisch untersucht. Bei den übrigen Verbindungen wird auf ihre paramagnetische Natur verwiesen, was die Messungen zum Teil zwar erschwert, jedoch nicht zwingend unmöglich macht.

Wenn es gelingt, ein Molekül, welches sich strukturell nicht verändert, mit verschiedenen Seltenerdmetallionen zu synthetisieren und zu isolieren, können vergleichende NMR-spektroskopische Untersuchungen der paramagnetischen Verbindungen mit diamagnetischen Referenzmolekülen unternommen werden. Motivation dieser Arbeit ist daher die Synthese ebensolcher Moleküle, sowie die NMR-spektroskopische Analyse dieser sowohl diamagnetischen, als auch schwach und stark paramagnetischen Verbindungen. Damit soll ein Beitrag zur Strukturaufklärung paramagnetischer Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie geleistet werden.



## 4 Synthesen und strukturelle Eigenschaften

Dieses Kapitel befasst sich mit den Synthesen und Reaktivitäten der erhaltenen Verbindungen, sowie deren strukturelle Eigenschaften im Festkörper. Das Verhalten in Lösung wird hier ausschließlich von diamagnetischen Verbindungen, bei denen keine NMR-spektroskopischen Vergleichsdaten paramagnetischer Verbindungen vorliegen, diskutiert. NMR-spektroskopische Untersuchungen paramagnetischer Verbindungen und strukturell analoger diamagnetischer Verbindungen werden in Kapitel 5 vorgestellt. Alle Ergebnisse sind bereits publiziert, sodass auf detaillierte Betrachtungen von Bindungslängen und -winkeln der Verbindungen verzichtet wird. Die Publikationen (Nr. 1 – 5) befinden sich am Ende der Arbeit.

Der Ionenradius der Seltenen Erden nimmt einen großen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Moleküle, weswegen in Tabelle 2 alle Seltenen Erden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, mit ihrem Ionenradius bei einer Koordinationszahl (KZ) von 6 aufgelistet sind.

**Tabelle 2** Liste der verwendeten Seltenen Erden mit chemischen Symbol und ionischem Radius.<sup>4</sup>

Symbol (Ln)	Elementname	ionischer Radius von Ln <sup>3+</sup> in Å (KZ = 6)
La	Lanthan	1.17
Ce	Cer	1.15
Pr	Praseodym	1.13
Y	Yttrium	1.04
Sm	Samarium	1.10
Ho	Holmium	1.04
Er	Erbium	1.03
Tm	Thulium	1.02



## 4.1 Synthetische Methodik

Aufgrund der ausgeprägten Oxophilie der Organometallverbindungen der Seltenen Erden, müssen Arbeiten in diesem Bereich unter stringentem Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt werden. Verschiedene Arbeitsmethoden, wie SCHLENK- und Gloveboxtechniken, sowie Arbeiten mithilfe einer modifizierten Hochvakuumanlage STOCK'scher Art, ermöglichen die Handhabung solcher Substanzen unter Inertgas. Dabei ist es zwingend erforderlich, dass sämtliche Glasgeräte und anderweitige Hilfsmittel vor Gebrauch getrocknet werden. Eingesetzte Substanzen und Lösungsmittel müssen ebenfalls getrocknet, destilliert, mehrfach entgast und unter Schutzgas gelagert werden.

## 4.2 Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$

*Publikation Nr. 3*

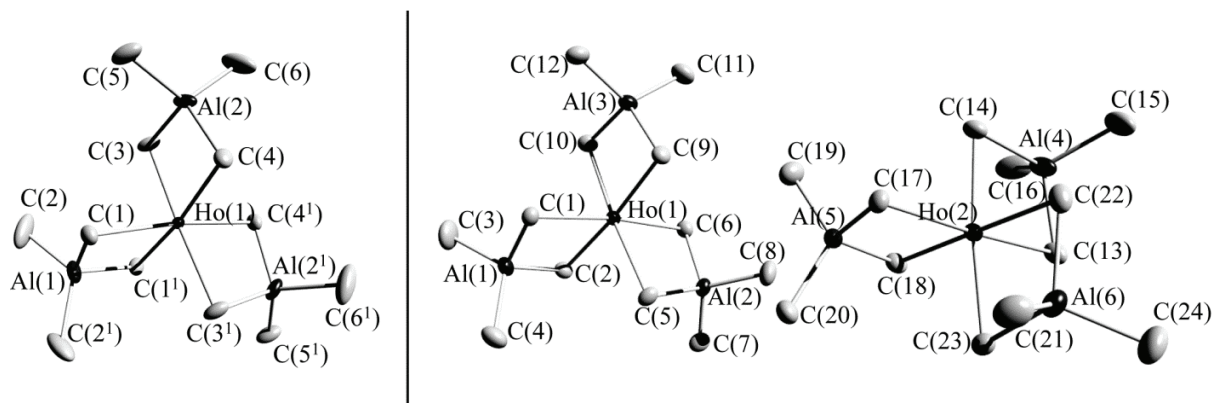
Bislang sind Tris(tetramethylaluminate)  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  von mehr als der Hälfte der Seltenen Erden bekannt ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),<sup>19,41,82</sup> wobei bisherige Versuche zur Darstellung des Tris(tetramethylaluminats) mit dem kleinsten Seltenerdmetall Scandium nicht zum Erfolg führten und Syntheseveruche mit Europium divalentes Tetramethylaluminat  $[\text{Eu}(\text{AlMe}_4)_2]_n$  hervorbrachten (s. Abschnitt 2.2). Durch diese Arbeit konnte eine weitere Verbindung dieser Substanzklasse, die des Erbiums,  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$ , dargestellt werden.

Die Darstellung von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  (**1**),  $\text{Er}$  (**2**),  $\text{Ho}$  (**3**)) erfolgte in der bereits in Kapitel 2.2 beschriebenen, geringfügig modifizierten Art; statt Hexan wurde hier *n*-Pentan als Lösungsmittel verwendet. Aus dem Lösungsmittelwechsel resultiert eine, im Vergleich zu der bereits bekannten Struktur der Cerverbindung  $\text{Ce}(\text{AlMe}_4)_3$  (**1**), nur leicht verschiedene Struktur im Festkörper. Die Verbindungen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  mit den größeren Seltenerdmetallionen ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) kristallisieren mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, während die Verbindungen mit kleineren Seltenerdmetallionen ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) nur ein Molekül in der Elementarzelle aufweisen.<sup>19,41,82-84</sup> Erbium zählt zu den kleineren Seltenen Erden, weswegen  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$  (**2**) mit einem Molekül in der Elementarzelle kristallisiert. Isostrukturell zu  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) liegt auch in **2** ein  $C_2$ -symmetrisches Molekül vor.

Holmium, als Nachbarelement zu Erbium, ist zwar unwesentlich größer, zeigt in  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  (**3**) allerdings beide Kristallstrukturen auf: Durch Kristallisation aus *n*-Pentan wurde



die Struktur ermittelt, welche bei den Tris(tetramethylaluminaten) mit den größeren Elementen beobachtet wird (Abbildung 3, *rechts*), während Sublimation von  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  ein zu **2** isostrukturelles Molekül bildet (Abbildung 3, *links*).<sup>82</sup>



**Abbildung 3** Strukturen von  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  (**3**) im Festkörper. Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit angezeigt. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

**Tabelle 3** *Links*: Durchschnittswerte der Ln–C-Bindungslängen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  in Å; *Rechts*: Schmelzpunkte von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ . a) Publikation Nr. 3.

Ln	Ln–C	Lit.	Ln	Smp. [°C]
La	2.78	19	La	52
Ce	2.63	a), 82	Ce	78 <sup>a)</sup>
Pr	2.61	19	Sm	105
Nd	2.59	19,41	Y	109
Sm	2.56	19	Ho	113 <sup>a)</sup>
Y	2.51	41	Er	104 <sup>a)</sup>
Ho	2.50	a)	Tm	90
Er	2.49	a)		
Tm	2.48	82		
Yb	2.47	82		
Lu	2.46	19		

Während die Ln–C-Bindungslängen (Tabelle 3, *links*) und C–Ln–C-Winkel in  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  stark vom Ionenradius beeinflusst werden, verändern sich die Al–C-Bindungslängen und C–Al–C-Winkel nur wenig. Neben den Strukturparametern ist die thermische Stabilität der Verbindungen ebenfalls vom Ionenradius abhängig: Kleinere Ionen sind bei gleicher Struktur stärker abgesättigt und stabiler, weisen also einen höheren Schmelzpunkt auf. Mehrfache



Messungen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  zeigen ansteigende Schmelzpunkte von Lanthan bis Holmium (Tabelle 3, *rechts*). Entgegen der Erwartung sinkt der Wert bei der Erbium- und Thuliumverbindung wieder. Die Lutetiumverbindung  $\text{Lu}(\text{AlMe}_4)_3$  ist thermodynamisch allerdings noch stabiler als das Yttriumanalogon  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$ .<sup>50</sup>

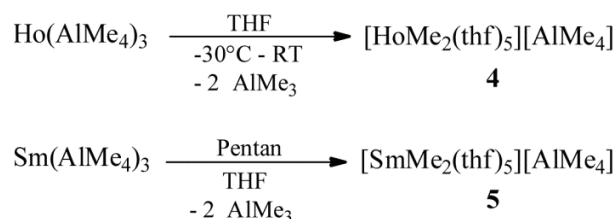
### 4.3 Kationische Methylkomplexe der Seltenen Erden

In diesem Abschnitt werden die Synthesen und Ergebnisse vorgestellt, die aus der Reaktion von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  mit Sauerstoff- oder Stickstoff-basierten Ligandensystemen resultieren. Bei den Umsetzungen haben sich durch Abspaltung von ein oder mehreren  $\text{AlMe}_3$ -Gruppen bevorzugt kationische Methylkomplexe der Seltenen Erden gebildet, wobei  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Einheiten jeweils als Gegenionen fungieren.

#### 4.3.1 Reaktivität von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ gegenüber THF

*Publikation Nr. 3*

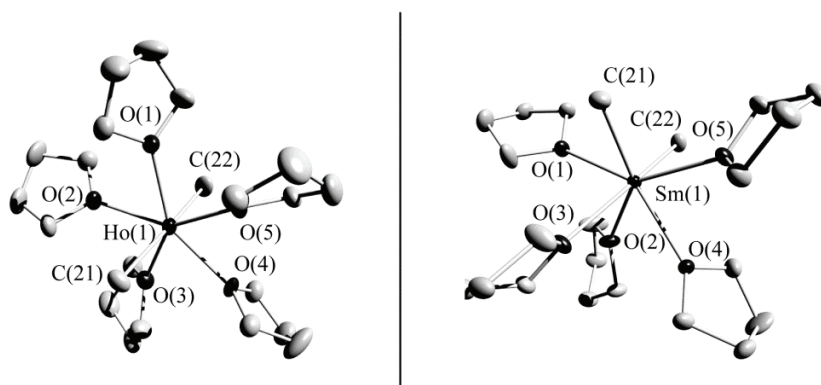
Es ist bekannt, dass die Umsetzung von  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  mit einem Überschuss an THF, oder auch die direkte Lösung von  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  in THF,  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung verursacht und zum monokationischen Dimethylkomplex  $[\text{YMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  führt (s. Abschnitt 2.3, Schema 8, **b**).<sup>87</sup> Aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen paramagnetischer Moleküle wurden Bemühungen unternommen, paramagnetische Analoga dieser strukturell eher einfachen Komplexe zu synthetisieren. Es ist gelungen, die Holmiumverbindung  $[\text{HoMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  (**4**) mit ausgeprägter sowie die Samariumverbindung  $[\text{SmMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  (**5**) mit geringerer paramagnetischer Natur darzustellen (Schema 11).



**Schema 11** Darstellung von Verbindung **4** und **5**.



Abbildung 4 zeigt die Strukturen der Kationen im Festkörper von **4** und **5**. Isostrukturell zur analogen Yttriumverbindung kristallisiert die Holmiumverbindung **4**. Bei Betrachtung der Ligandenanordnung befindet sich das Holmiumion von **4** im Zentrum einer leicht verzerrten pentagonalen Bipyramide, wobei die axialen Positionen Methylgruppen besetzen (C(21)–Ho(1)–C(22): 171.9(2)°). Die Ho–C-Bindungslängen weisen typische Werte von 2.464(6) Å (Ho(1)–C(21)) und 2.449(6) Å (Ho(1)–C(22)) auf. Aufgrund der ähnlichen Ionengröße von Y<sup>3+</sup> und Ho<sup>3+</sup> unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel nur geringfügig voneinander.



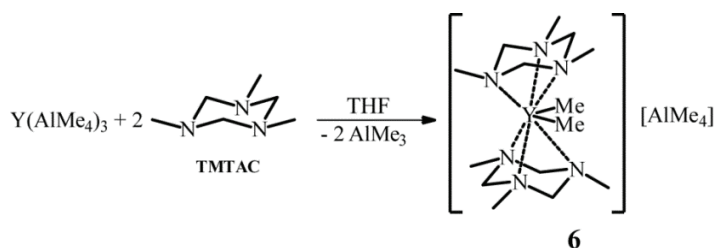
**Abbildung 4** Strukturen der Kationen von [HoMe<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>][AlMe<sub>4</sub>] (**4**) (*links*) und [SmMe<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>][AlMe<sub>4</sub>] (**5**) (*rechts*) im Festkörper. Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Die Kationenstruktur der Samariumverbindung **5** hingegen weist eine veränderte Struktur auf: Die pentagonale Bipyramide ist stark verzerrt und zeigt Methylgruppen sowohl in axialer, als auch in äquatorialer Position [C(21)–Ho(1)–C(22): 105.8(1)°]. Die zweite axiale Position ist von einem THF-Molekül besetzt [C(22)–Ho(1)–O(3): 162.6(1)°]. Erwartungsgemäß sind die Sm–C-Bindungen ob des größeren Ionenradius von Sm<sup>3+</sup> entsprechend länger [Sm(1)–C(21): 2.475(2) Å; Sm(1)–C(22): 2.470(2) Å].

### 4.3.2 Festkörperstruktur von [(TMTAC)<sub>2</sub>YMe<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]

#### *Publikation Nr. 4*

Bei Reaktivitätsuntersuchungen von Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gegenüber Triaminalen, wie 1,3,5-Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexan TRTAC (Alkyl (R) = Methyl (M), Isopropyl (*i*Pr), Cyclohexyl (Cy)) wurden verschiedene Reaktionstypen beobachtet: Methylgruppengradation, baseninduzierte Reduktion und die Ausbildung ionischer Komplexe.<sup>87,96-99</sup>



Schema 12 Reaktion von  $Y(AlMe_4)_3$  und TMTAC in THF.

Wird  $Y(AlMe_4)_3$  im unpolaren Lösungsmittel Toluol mit TMTAC umgesetzt, so entsteht durch C–H-Aktivierung ein strukturell höchst interessanter Komplex, welcher eine Kohlenstoffeinheit birgt, die sowohl von drei Yttrium-, als auch von drei Aluminiumatomen umgeben ist (s. Abschnitt 2.3, Schema 8, f).<sup>96</sup> Bei dem sterisch anspruchsvolleren Liganden TCyTAC hingegen, bildet sich ein monokationischer Dimethylkomplex  $[(TCyTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$ . Durch Umsetzung der Komponenten in THF kann dieselbe Verbindung, sowie die TiPTAC- und TMTAC-Analoga  $[(TRTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  ( $R = Cy, iP, Me$  (**6**)) dargestellt werden (Schema 12).<sup>87</sup> Zum Zwecke weiterer Studien (s. Abschnitt 4.5) wurde Verbindung **6** synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert. Der Sandwichkomplex  $[(TMTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  (**6**) zeigt in der Festkörperstruktur zwei zueinander geneigte TMTAC-Liganden sowie zwei zum Yttriumatom koordinierte Methylgruppen (Abbildung 5). Der C–Y–C-Winkel von Verbindung **6** liegt bei  $103.5(2)^\circ$  und die Y–C-Bindungen betragen  $2.428(4) \text{ \AA}$  und  $2.432(4) \text{ \AA}$ . Die sehr ähnliche Festkörperstruktur von  $[(TCyTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  weist aufgrund seiner sterisch anspruchsvolleren Liganden längere N–Y-Bindungen, sowie einen engeren C–Y–C-Winkel ( $96.7(1)^\circ$ ) und wenig kürzere Y–C-Bindungen ( $2.421(2) \text{ \AA}$ ,  $2.415(2) \text{ \AA}$ ) auf.<sup>87</sup>

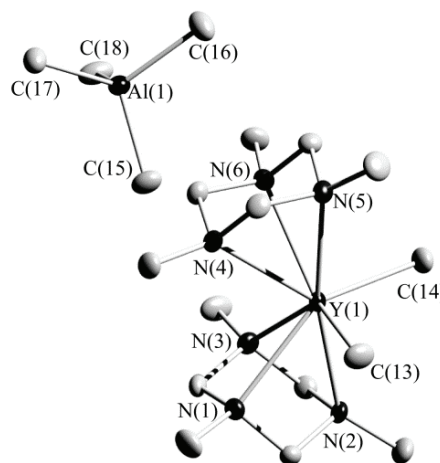


Abbildung 5 Molekülstruktur von  $[(TMTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  (**6**) im Festkörper. Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

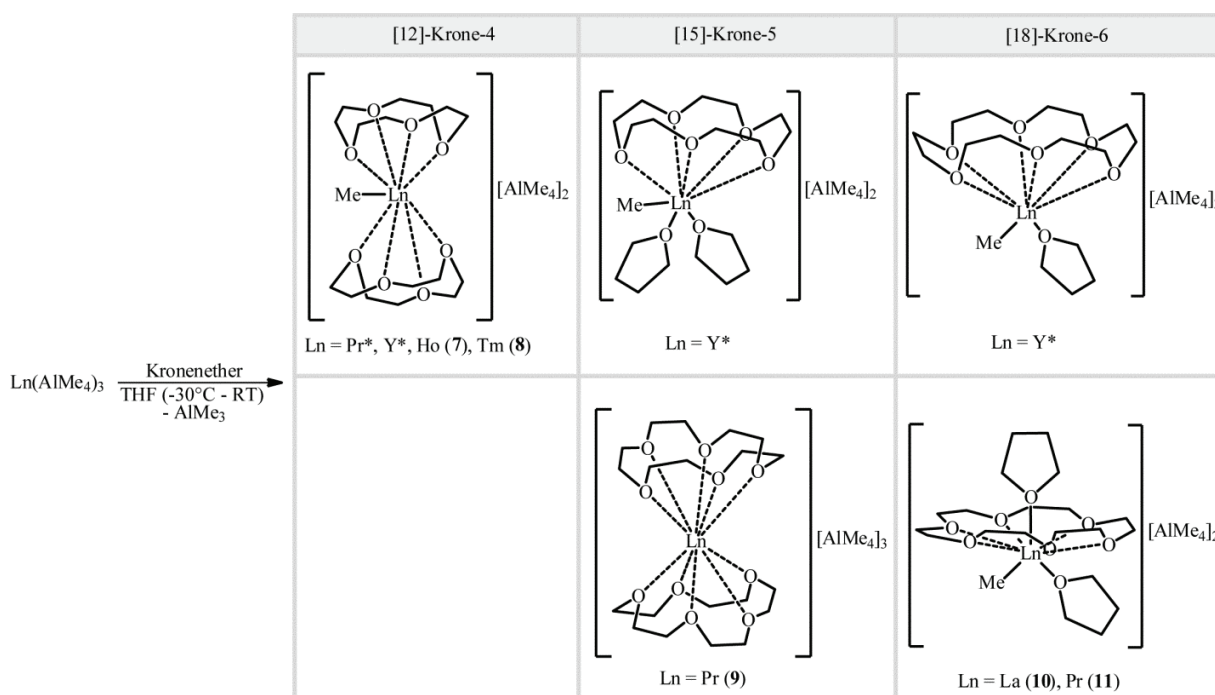




### 4.3.3 Reaktivität von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ gegenüber Kronenethern

*Publikation Nr. 1 und Nr. 5*

Entgegen der Beobachtung der Reaktivität von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  gegenüber dem Triaminal TRTAC, zeigt sich bei den Reaktionen mit verschiedenen großen Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 interessanterweise nur ein Reaktionstyp. Mit einer Ausnahme (s. Abschnitt 4.3.2.2) bildet sich stets ein dikationischer Methylkomplex, wobei der Ligand ein- oder zweifach an das Seltenerdmetallatom koordiniert. Falls erforderlich, wird die Ligandensphäre durch donierende THF-Moleküle abgesättigt. Die in diesem Abschnitt vorzustellenden Ergebnisse ergänzen und bestätigen die Resultate der vorangegangenen Diplomarbeit, die sich hauptsächlich mit Reaktivitätsuntersuchungen von  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  gegenüber Kronenethern beschäftigte.



**Schema 13** Reaktionen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  (Ln = La, Pr, Y, Ho, Tm) mit den Kronenethern 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6. \*Ergebnisse aus der vorangegangenen Diplomarbeit.<sup>114</sup>

Die Synthesen aus vorangegangenen Arbeiten wurden optimiert, indem  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  direkt in kaltem THF gelöst und der Ligand anschließend zugegeben wurde. Zur besseren Übersicht sind die Reaktionen mit sämtliche Ergebnissen in Schema 13 dargestellt. Alle dort abgebildeten

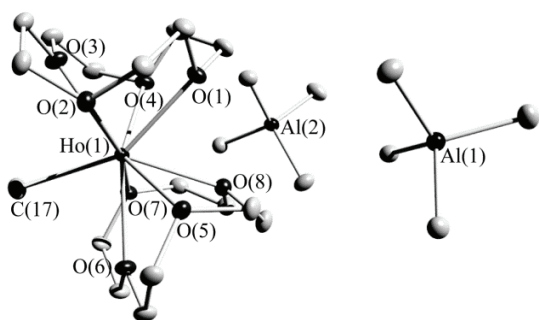


Verbindungen **7** – **11** konnten röntgenkristallstrukturanalytisch untersucht werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden nach der Größe der eingesetzten Kronenether diskutiert.

#### 4.3.3.1 Reaktion von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ mit 12-Krone-4

Bei der Umsetzung von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) mit 12-Krone-4 wird die Bildung eines nicht-solvatisierten Sandwichkomplexes  $[(12\text{-Krone-4})_2\text{LnMe}][\text{AlMe}_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Ho}$  (**7**),  $\text{Tm}$  (**8**)) beobachtet.<sup>114</sup> Obwohl sich die Ionenradien von  $\text{Pr}^{3+}$  zu  $\text{Tm}^{3+}$  stark unterscheiden, ergaben röntgenkristallographische Messungen der erhaltenen Kristalle isostrukturelle Verbindungen. In Abbildung 6 ist der Holmiumkomplex stellvertretend dargestellt.

In  $[(12\text{-Krone-4})_2\text{LnMe}][\text{AlMe}_4]_2$  ist das Zentralatom von zwei bootförmigen 12-Krone-4-Liganden und einer Methylgruppe koordiniert, sodass sich eine Koordinationszahl von neun ergibt.



**Abbildung 6** Molekülstruktur von  $[(12\text{-Krone-4})\text{HoMe}][\text{AlMe}_4]_2$  (**7**) im Festkörper. Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Aufgrund der hohen Koordinationszahl in ist kein THF-Molekül involviert, obwohl Praseodym auch höhere Koordinationszahlen ausbilden kann (s. Abschnitt 4.3.3.2). Dem vorliegenden Seltenerdmetallion entsprechend verkürzen sich die Bindungslängen mit kleinerem Ionenradius, was an der  $\text{Ln}-\text{C}$ -Bindung gut zu erkennen ist;  $\text{Pr}-\text{C}$ :  $2.484(3) \text{ \AA}$ ,<sup>114</sup>  $\text{Y}-\text{C}$ :  $2.410(2) \text{ \AA}$ ,<sup>114</sup>  $\text{Ho}-\text{C}$ :  $2.401(2) \text{ \AA}$  (**7**),  $\text{Tm}-\text{C}$ :  $2.388(2) \text{ \AA}$  (**8**).

#### 4.3.3.2 Reaktion von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ mit 15-Krone-5

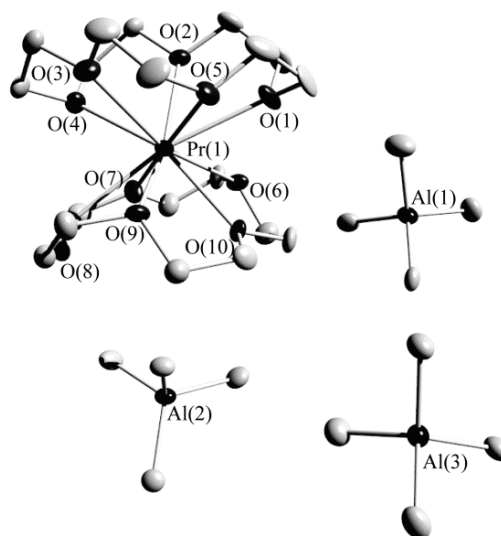
15-Krone-5 verfügt über ein weiteres Sauerstoffatom zur Koordination, sodass sich bei Ausbildung eines Sandwichkomplexes am Seltenerdmetallion eine Koordinationszahl von mindestens zehn ergeben würde. Tatsächlich ist Praseodym in der Lage, zehn Sauerstoffatome zu koordinieren, was jedoch zu einem dreifach geladen Kation und nicht zum Methylkomplex führt. Bei dieser Reaktion findet daher keine  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung statt. Aus der Reaktion von  $\text{Pr}(\text{AlMe}_4)_3$  mit 15-Krone-5 bildet sich folglich der Komplex  $[(15\text{-Krone-5})_2\text{Pr}][\text{AlMe}_4]_3$  (**9**) (Abbildung 7). Bei einem Blickwinkel entlang der Achse durch einen Kronenether auf das Praseodymion zeigt



sich eine annähernd ekliptische Koordination der Liganden. Die Liganden selbst sind wie bei den zuvor erwähnten Verbindungen bootsähnlich geformt und zeigen einen recht großen Pr–O-Bindungslängenbereich zwischen 2.496(4) Å und 2.699(6) Å.

Bei der Reaktion von  $Y(\text{AlMe}_4)_3$  mit 15-Krone-5 verursacht der kleinere Ionenradius von  $Y^{3+}$  einen Halbsandwichkomplex  $[(15\text{-Krone-5})\text{-YMe}(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$ , in dem erneut eine Methylgruppe an das Seltenerdmetallatom koordiniert.<sup>114</sup>

Anders als in den zuvor beschriebenen Komplexen, liegt hier ein solvatisierter Komplex vor, da die Koordinationssphäre durch THF-Moleküle abgesättigt worden ist.

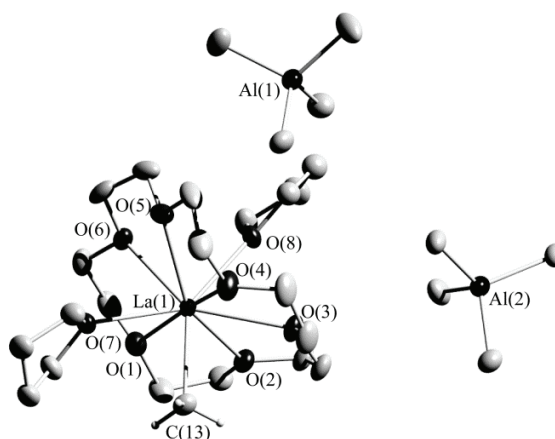


**Abbildung 7** Molekülstruktur im Festkörper von  $[(15\text{-Krone-5})_2\text{Ho}][\text{AlMe}_4]_3$  (**9**). Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

#### 4.3.3.3 Reaktion von $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ mit 18-Krone-6

Mit noch einem weiteren zur Verfügung stehenden Sauerstoffatom stellt 18-Krone-6 den größten hier verwendeten Vertreter seiner Art dar. Selbst Lanthan, das größte Element der Seltenen Erden, sowie Praseodym, gehen bei der Umsetzung von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) mit 18-Krone-6 nicht mehr die Bildung zum Sandwichkomplex ein, sondern bilden einen dikationischen Methylkomplex  $[(18\text{-Krone-6})\text{-LnMe}(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**10**),  $\text{Pr}$  (**11**)) mit nur einem Liganden sowie zwei koordinierenden THF-Molekülen.

Die im Festkörper isostrukturellen Moleküle **10** und **11** zeigen einen schmetterlingsartig



**Abbildung 8** Molekülstruktur im Festkörper von  $[(18\text{-Krone-6})_2\text{LaMe}(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$  (**10**). Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.



geformten Kronenether-Liganden, der das Zentralatom umschließt (Abbildung 8). Zwei THF-Moleküle, die sich zu entgegengesetzten Seiten des Kronenethers orientieren sowie eine Methylgruppe, ergeben eine Koordinationszahl von neun am Zentralatom. Die Ln–C-Bindung ist in **10** mit 2.540(2) Å (La(1)–C(13)) entsprechend länger, als in **11** (Pr(1)–C(13): 2.487(2) Å).

Der aus einer analogen Reaktion isolierte Yttriumkomplex [(18-Krone-6)YMe(thf)][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> zeigt eine verminderte Koordinationszahl am Yttriumion und ist strukturell mit dem Komplex [(15-Krone-5)YMe(thf<sub>2</sub>)][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> verwandt. Bei beiden Komplexen orientiert sich der Kronenether-Ligand zur einen Seite des Yttriumions, während die Methylgruppen und THF-Moleküle zur entgegengesetzten Seite gerichtet sind (Schema 13).

Bei NMR-spektroskopischen Studien der diamagnetischen Yttriumverbindungen [(12-Krone-4)<sub>2</sub>YMe][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, [(15-Krone-5)YMe(thf)][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und [(18-Krone-6)YMe(thf)][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, bei verschiedenen Temperaturen, sind hochdynamische Systeme festgestellt worden, wobei deren Dynamik in der aufgeführten Reihenfolge der Verbindungen abnimmt.<sup>114</sup> Die Dynamik in Lösung nimmt bei der Lanthanverbindung [(18-Krone-6)LaMe(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**10**) noch weiter ab. So zeigen Tieftemperaturmessungen von **10** nur wenig Veränderungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Bei 25 °C weisen beide Verbindungen [(18-Krone-6)YMe(thf)][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und [(18-Krone-6)LaMe(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**10**), trotz der unterschiedlichen Festkörperstrukturen, sehr ähnliche <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- sowie <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren auf.

#### 4.4 Reaktivität von Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gegenüber Phenylacetylen

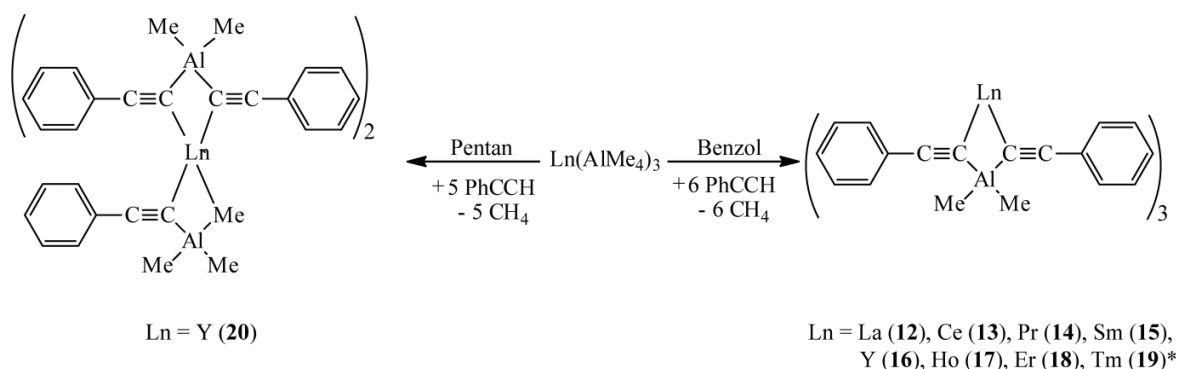
*Publikation Nr. 2 und Nr. 4*

Weiterhin wurde die Reaktivität der Tris(tetramethylaluminate) der Seltenen Erden gegenüber Phenylacetylen untersucht. Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Reaktionen haben stets eine Abspaltung von AlMe<sub>3</sub>-Gruppen gezeigt und unterscheiden sich daher von den im Folgenden präsentierten Ergebnissen.

Die Umsetzungen von Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit Phenylacetylen finden in Benzol oder *n*-Pentan statt und bewirken ausnahmslos Methaneliminierungen, wobei verbrückende Methylgruppen in Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> durch Phenylacetylenidgruppen substituiert werden. Abhängig von der Stöchiometrie bilden sich sechs-, bzw. fünffach alkylierte Seltenerdmetallkomplexe [Ln{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}}<sub>3</sub>] (Ln = La (**12**), Ce (**13**), Pr (**14**), Sm (**15**), Y (**16**), Ho (**17**), Er (**18**),



Tm (**19**) und  $[Y\{(\mu-C\equiv CPh)AlMe_3\}\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_2]$  (**20**) (Schema 14). Die Molekülstrukturen im Festkörper konnten von allen Verbindungen **12** – **20** durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

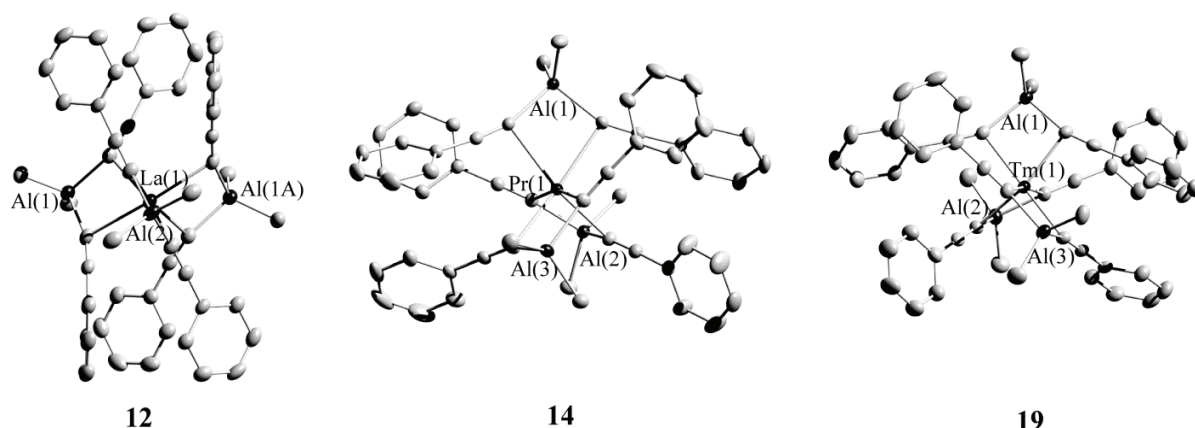


**Schema 14** Reaktionen von  $Ln(AlMe_4)_3$  mit Phenylacetylen (PhCCH). \*Statt Benzol wurde *n*-Pentan verwendet.

#### 4.4.1 Festkörperstrukturen von $[Ln\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_3]$

Mit Erfolg wurden acht Komplexe dieser neuartigen Verbindungsklasse  $[Ln\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_3]$ , welche nahezu den gesamten Bereich der Seltenen Erden umfassen, dargestellt. Abhängig von den Ionenradien der Seltenen Erden wurden drei verschiedene Festkörperstrukturen beobachtet. Zunächst sollen aber ihre Gemeinsamkeiten vorgestellt werden.

In diesen Verbindungen wird das Seltenerdmetallion von drei  $[Me_2Al(C\equiv CPh)_2]^-$ -Liganden über jeweils zwei verbrückende Alkynylgruppen koordiniert, sodass die Koordinationszahl des Seltenerdmetallions sechs beträgt. Bisher waren drei Bindungsmodi, nämlich endständig, verbrückend und Triendiyl-verbrückt, für Alkynylgruppen in Komplexen der Seltenen Erden bekannt (Abschnitt 2.1, Schema 4). Die verbrückenden Alkynylgruppen treten meist in homonuklearen Komplexen auf, wobei jeweils eine Alkynyleinheit zu einem Seltenerdmetallatom hin orientiert ist. Dieser Komplex  $[Ln\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_3]$  beschreibt ein neues Motiv für den verbrückenden Modus, da *beide* Alkynylgruppen einer  $[Me_2Al(C\equiv CPh)_2]^-$ -Einheit sich zum Seltenerdmetallatom orientieren. Dieses Motiv unterstützt die Betrachtung eines  $Ln^{3+}$ -Ions, welches von drei  $[Me_2Al(C\equiv CPh)_2]^-$ -Einheiten umgeben ist, im Gegensatz zu der Betrachtung eines  $[Ln(C\equiv CPh)_3]$ -Fragments, an welches drei  $[Me_2Al(C\equiv CPh)]_3$  koordinieren (vgl.  $Ln(AlMe_4)_3$ , Abschnitt 2.2).



**Abbildung 9** Festkörperstrukturen von  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (Ln = La (**12**), Pr (**14**), Tm (**19**)). Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Die Lanthanverbindung **12** kristallisiert in einer  $C_2$ -symmetrischen Struktur, wobei die  $C_2$ -Achse durch die Atome La(1) und Al(2) verläuft (Abbildung 9, *links*). Der Großteil der Verbindungen vom Cer (**13**) bis Erbium (**18**) zeigen isostrukturelle Festkörperstrukturen und kristallisieren mit 2.5 Benzolmolekülen in der Elementarzelle. Stellvertretend ist in Abbildung 9 (*Mitte*) die Praseodymverbindung **14** dargestellt. Aufgrund des Ionenradius des kleinsten verwendeten Seltenerdmetalls Thulium, wirkt die Molekülstruktur von Verbindung **19** etwas gestauchter; zudem befinden sich keine Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle (Abbildung 9, *rechts*).

**Tabelle 4** Durchschnittswerte ausgesuchter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] der Verbindungen  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (Ln = La (**12**), Ce (**13**), Pr (**14**), Sm (**15**), Y (**16**), Ho (**17**), Er (**18**), Tm (**19**)).

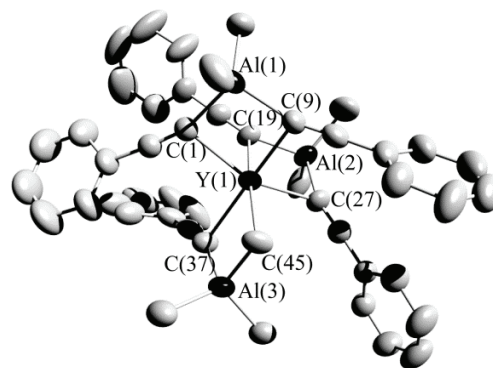
Ln	<b>12</b> La	<b>13</b> Ce	<b>14</b> Pr	<b>15</b> Sm	<b>16</b> Y	<b>17</b> Ho	<b>18</b> Er	<b>19</b> Tm
Ln–C( $\equiv$ CPh)	2.68	2.64	2.63	2.58	2.52	2.51	2.50	2.48
Al–C( $\equiv$ CPh)	2.03	2.02	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03
Ln $\cdots$ Al	3.50	3.44	3.42	3.37	3.31	3.30	3.29	3.28
C–Ln–C	70	71	71	73	75	75	76	76
Ln–C–C	105	107	109	110	113	113	114	112

Die Ln–C-Bindungslängen und C–Ln–C-Winkel sind hier ebenfalls stark vom Seltenerdmetallion abhängig, wobei die Al–C-Bindungen und  $\text{H}_3\text{C–Al–CH}_3$ -Winkel sich wenig verändern. Je kleiner das Ion, desto stärker nähern sich die Liganden (kürzere Ln $\cdots$ Al Abstände), was in kürzeren Ln–C-Bindungen und weiteren C–Ln–C-Winkeln resultiert (Tabelle 4). Die Annäherung der Liganden bei kleineren Ionenradien bewirkt zudem ein „Abknicken“ der Phenylacetylenideinheiten in Richtung der Aluminiumatome, wodurch größere Ln–C–C-Winkel zu beobachten sind.



#### 4.4.2 Festkörperstruktur von $[Y\{(\mu-C\equiv CPh)AlMe_3\}\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_2]$

Bei der stöchiometrischen Umsetzung von  $Y(AlMe_4)_3$  mit der fünffachen Menge an  $PhCCH$  werden entsprechend nur fünf Methylgruppen substituiert. Demnach ist das Yttriumion in  $[Y\{(\mu-C\equiv CPh)AlMe_3\}\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_2]$  (20) von zwei  $[Me_2Al(C\equiv CPh)]^-$ -Einheiten und einer  $[Me_3Al(C\equiv CPh)]^-$ -Einheit koordiniert. Die Bindungslängen und Winkel sind vergleichbar mit dem Yttriumkomplex  $[Y\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_3]$  (16). Die Werte in Verbindung 20 sind jedoch etwas geringer, da die Methylgruppe (C(45)) weniger Platz, als eine Phenylacetylenidgruppe einfordert. Allerdings ist die Y(1)–C(45)-Bindung mit 2.550(2) Å wesentlich länger als die Y–C-Bindungen in  $Y(AlMe_4)_3$  (2.505(6) – 2.514(8) Å).<sup>41</sup>



**Abbildung 10** Festkörperstruktur von  $[Y[(\mu-C\equiv CPh)AlMe_3][(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2]_2]$  (20). Schwingungsellipsoide sind mit 50%iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

NMR-Spektroskopische Studien dieser Verbindung zeigen ein dynamisches System, welches auf den Methylgruppenaustausch innerhalb der  $[Me_3Al(C\equiv CPh)]^-$ -Einheit hinweist.

### 4.5 Reaktivität von $[(TMTAC)_2LnMe_2][AlMe_4]$ gegenüber Alkinen

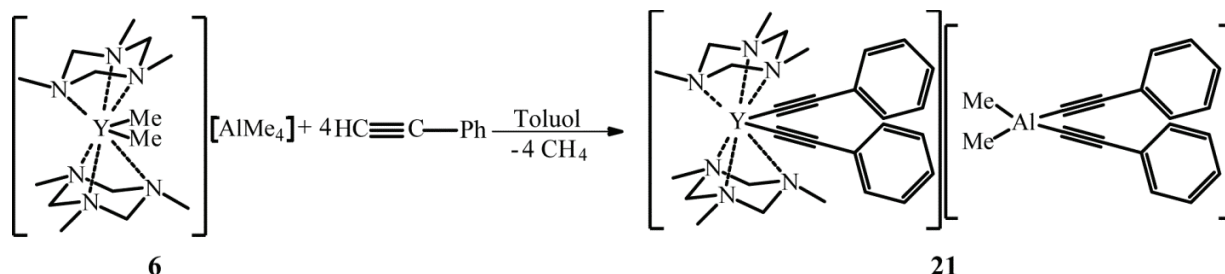
In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der Umsetzung des monokationischen Dimethylkomplexes  $[(TMTAC)_2LnMe_2][AlMe_4]$  mit verschiedenen Alkinen vorgestellt. Neben Methaneliminierung, welche bei allen Reaktionen stattfindet, kann zudem auch die gleichzeitige Abspaltung von  $AlMe_3$  beobachtet werden, sodass sowohl ionische als auch neutrale Alkynylkomplexe der Seltenen Erden entstehen.

#### 4.5.1 Ionische Alkynylkomplexe der Seltenen Erden

Die Reaktion von  $[(TMTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  (6) mit Phenylacetylen führt trotz der Unlöslichkeit des Edukts sowie des Produkts in Toluol zum ionischen Komplex  $[(TMTAC)_2Y(C\equiv CPh)_2][Me_2Al(C\equiv CPh)_2]$  (21) (Schema 15). Interessanterweise wird die Substitution von Methylgruppen durch Phenylacetylenidgruppen sowohl beim Kation, als auch



beim Anion beobachtet; wobei sich der Komplex **21** auch bei substöchiometrischer Zugabe von Phenylacetylen bildet.



Schema 15 Reaktion von  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$  (**6**) mit Phenylacetylen in Toluol.

Die Festkörperstruktur des Kations  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^+$  ist der des Dimethylkomplexes **6** sehr ähnlich (Abbildung 11). Aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Alkynylgruppen nähern sich die TMTAC-Liganden dem Yttriumion, was sich in kleineren N–C-Bindungslängen äußert. Zudem weitet sich der C–Y–C-Winkel von  $103.5(2)^\circ$  (**6**) auf  $108.8^\circ$  (**21**). Die Y–C-Bindungen weisen Längen von  $2.405(3) \text{ \AA}$  (Y(1)–C(13)) und  $2.398(3) \text{ \AA}$  (Y(1)–C(21)) auf und sind kürzer als in den vorgestellten Komplexen  $[\text{Y}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (**16**) und  $[\text{Y}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{AlMe}_3\}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_2]$  (**20**) mit verbrückenden Alkynyleinheiten, sowie in neutralen Komplexen der Form  $[\text{LY}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{thf})_2]$  (L:  $\text{Cp}^*_2$ , Y–C:  $2.407(2) \text{ \AA}$ ; <sup>79</sup> L:  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)(\text{OCMe}_3)]_2$ , Y–C:  $2.448(4) \text{ \AA}$ ; <sup>115</sup> L: Cp,  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , Y–C:  $2.419(4) \text{ \AA}$  <sup>116</sup>) mit terminalen Alkynyleinheiten. Obwohl es sich um terminale Alkynylgruppen handelt, weichen die M–C–C-Winkel in **21** sowie in den literaturbekannten Verbindungen (s. o.) von den idealen  $180^\circ$  um  $5^\circ$  bis  $10^\circ$  ab. <sup>79,115,116</sup> Das Anion weist mit C–Al–C-Winkeln von  $106.6(2)^\circ$  (C(31)–Al(1)–C(39)) bis  $112.2(2)^\circ$  (C(29)–Al(1)–C(30)) eine verzerrt tetraedrische Struktur auf.

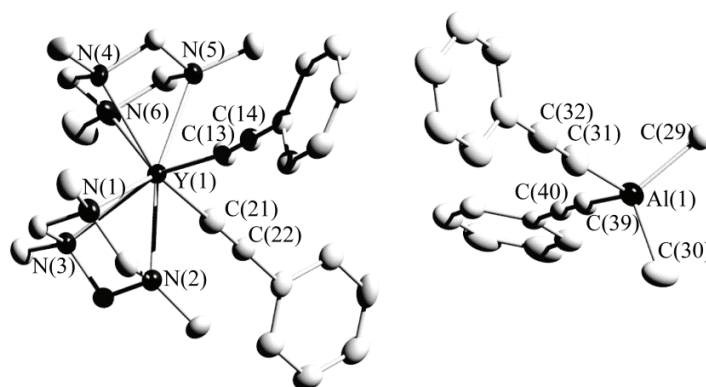
Von Verbindung **21** liegen keine NMR-spektroskopischen Vergleichsdaten von paramagnetischen Verbindungen vor, weswegen an dieser Stelle das Verhalten in Lösung diskutiert wird.

$[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**21**) zersetzt sich direkt in THF, daher wurde die Substanz in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen. In diesem Lösungsmittel findet die Zersetzung wesentlich langsamer statt. Trotzdem wurden die Messungen innerhalb von vier Stunden durchgeführt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind im aromatischen Bereich Multipletts der phenylischen Protonen zu sehen. Die Signale der koordinierten TMTAC-Liganden, liegen





ebenfalls im erwarteten Bereich, wobei die Signale der Methylenprotonen durch die axialen, bzw. equatorialen Positionen zum Yttriumion als Dubletts zu beobachten sind. Die Methylgruppen des Anions zeigen, trotz des in direkter Nachbarschaft befindlichen Aluminiumatoms, im Hochfeld ein ungewöhnlich scharfes Signal bei  $-0.94$  ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Signal dieser Methylgruppen dagegen sehr breit ( $-6.7$  ppm). Die Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{Y-C}} = 10.4$  Hz der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome des Kations ist der der Yttriumverbindung  $[\text{Y}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{AlMe}_3\}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_2]$  (**20**) ( $^1J_{\text{Y-C}} = 11.7$  Hz) sehr ähnlich. Die NMR-Spektren von Verbindung **21** gaben keinen Hinweis auf dynamische Prozesse in Lösung.



**Abbildung 11** Festkörperstruktur von  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**21**). Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

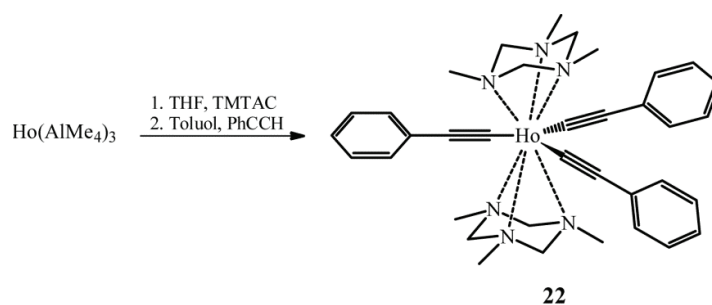
#### 4.5.2 Neutrale Alkinylkomplexe der Seltenen Erden

Aus den folgenden Reaktionen konnten Verbindungen isoliert werden, die sich von der zuletzt vorgestellten Verbindung **21** stark unterscheiden, obwohl die grundsätzlichen Reaktionsbedingungen gleich gewählt worden sind. Hier wird ein weiterer Reaktionstyp beobachtet, da sowohl  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung, als auch Methaneliminierung stattfindet.

Aufgrund NMR-spektroskopischer Studien zu paramagnetischen Verbindungen sollte der Holmiumkomplex  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  analog zur diamagnetischen Verbindung **21** dargestellt werden. Dazu wurde  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$ , unter Bildung des monokationischen Dimethylkomplexes  $[\text{HoMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  (**4**), in THF gelöst (s. Abschnitt 4.3.1), um anschließend mit TMTAC versetzt zu werden. Farbänderungen und Beschaffenheit der

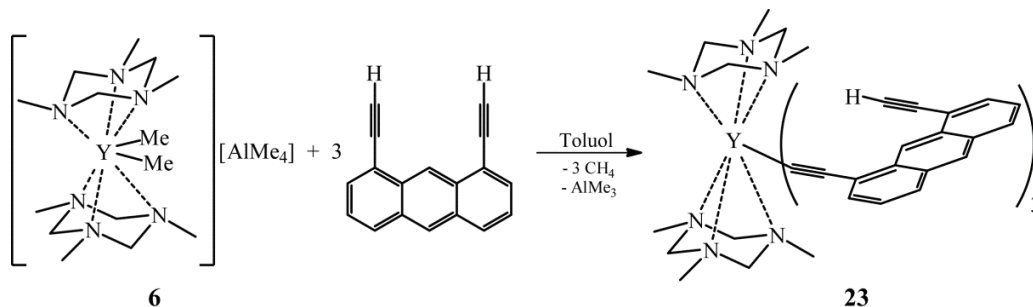


entstehenden Substanz (pinker Niederschlag), lassen die Bildung des ionischen Komplexes  $[(\text{TMTAC})_2\text{HoMe}_2][\text{AlMe}_4]$  vermuten, welcher jedoch nicht charakterisiert werden konnte. Aus der Reaktion wurden einige Kristalle erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse als die neutrale Holmiumverbindung  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  (**22**) identifiziert wurde (Schema 16).



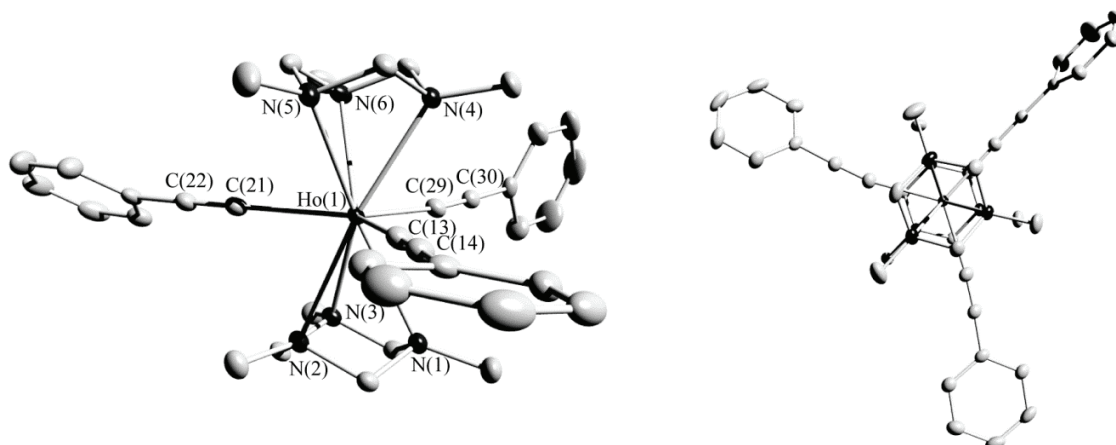
**Schema 16** Synthese des neutralen Holmiumkomplexes  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  (**22**).

Die gleiche Reaktivität wurde bei der Umsetzung der Yttriumverbindung  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$  (**6**) mit 1,8-Diethynylantracen beobachtet, welche zur neutralen Verbindung  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-dialkynylantracen})_3]$  (**23**) führt (Schema 17).



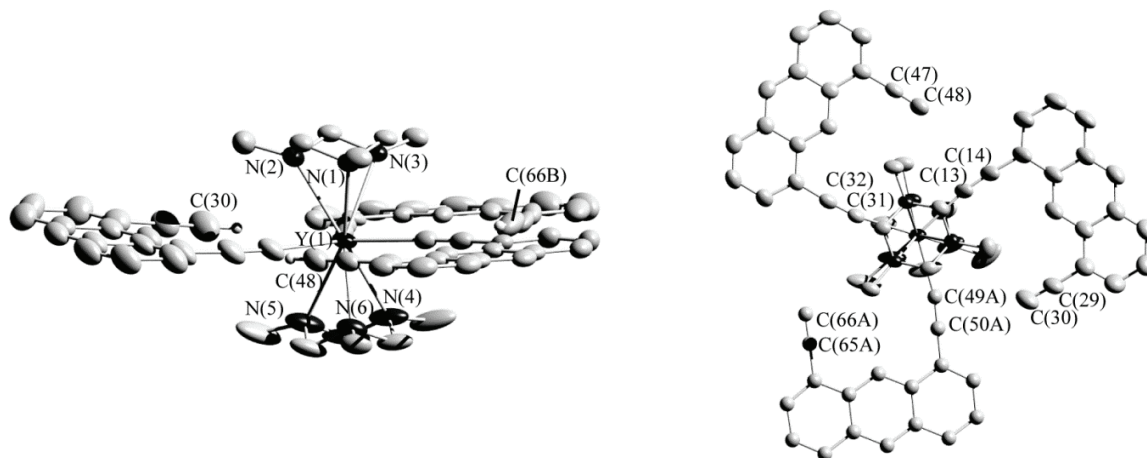
**Schema 17** Synthese zum neutralen Yttriumkomplex  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-dialkynylantracen})_3]$  (**23**).

Die Holmium- **22** (Abbildung 12) und Yttriumverbindung **23** (Abbildung 13) zeigen strukturelle Gemeinsamkeiten. Das Zentralatom ist sandwichartig von zwei TMTAC-Liganden mit beinahe ekliptischer Anordnung koordiniert. Zusätzlich binden drei terminale Alkynylgruppen in einer Ebene an das Seltenerdmetallatom, sodass das Molekül von oben betrachtet an ein Schaufelrad erinnert. Die Bindungslängen und -winkel der beiden Komplexe **22** und **23** unterscheiden sich ob der ähnlichen Ionenradien von  $\text{Y}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$  kaum voneinander. Die Werte der C–Ln–C-Winkel betragen zwischen  $117^\circ$  und  $123^\circ$ . Die Ln–C–C-Winkel der terminalen Alkynyleinheiten liegen auch hier zwischen  $170^\circ$  und  $175^\circ$ .



**Abbildung 12** Festkörperstruktur von  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  (**22**); *links*: seitliche Ansicht, *rechts*: Ansicht von oben. Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

Interessanterweise reagiert bei der Umsetzung von **6** mit 1,8-Diethinylantracen jeweils nur eine Ethinylgruppe des 1,8-Diethinylantracen, während das Wasserstoffatom der verbleibenden Ethinyleinheit keinerlei Wechselwirkung eingeht.



**Abbildung 13** Festkörperstruktur von  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-dialkynylantracen})_3]$  (**23**); *links*: seitliche Ansicht, *rechts*: Ansicht von oben. Schwingungsellipsoide sind mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.



## 5 NMR-Spektroskopische Untersuchungen paramagnetischer Verbindungen

*Publikation Nr. 2 bis Nr. 5*

In diesem Kapitel werden die paramagnetischen Eigenschaften der Verbindungen dieser Arbeit unter NMR-spektroskopischen Aspekten näher betrachtet. Zunächst wird die Wirkung der Verbindungen beschrieben, die diese auf andere Substanzen bei NMR-spektroskopischen Messungen ausüben. Dazu werden die paramagnetischen Effekte von den Verbindungsklassen  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  und  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  auf deuteriertes Benzol untersucht. Anschließend werden die Signalverschiebungen diskutiert, welche den paramagnetischen Verbindungen selbst zuzuordnen sind.

Wie bereits erwähnt, sind nur die Verbindungen der dreiwertigen Seltenerdmetalle von vier der 17 Elemente diamagnetisch und zwar die des Scandiums, Yttriums, Lanthans und Lutetiums. Die verbleibenden Seltenerdmetalle gehören der Gruppe der Lanthanoide an, weswegen diese Bezeichnung in diesem Kapitel bevorzugt verwendet wird.

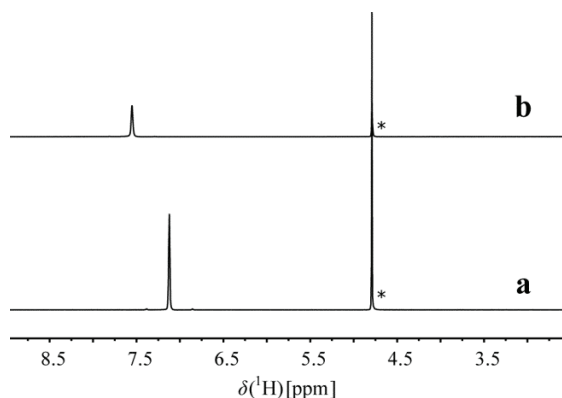
### 5.1 Paramagnetischer Effekt

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, bewirken paramagnetische Verbindungen einen paramagnetischen Shift. Dieses Phänomen betrifft nicht nur Atomkerne, die über einen Liganden direkt am Lanthanoid gebunden sind, sondern auch die in Molekülen, welche sich in räumlicher Nähe des Lanthanoidions befinden. Dieser Abschnitt befasst sich mit Letzterem. Es wird der Effekt beobachtet, den eine paramagnetische Substanz auf ein diamagnetisches Molekül ausübt. Dazu wird die Verschiebung eines Molekülsignals und zwar des Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{D}_6$ , also des  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Signals, bei verschiedenen Konzentrationen an paramagnetischer Substanz betrachtet. Um die Messungen miteinander vergleichen zu können, muss eine diamagnetische Referenz vorliegen. In den hier vorgestellten Messungen wurden  $\text{D}_2\text{O}$ -gefüllte Kapillaren, bzw. deren HDO-Signal verwendet.

Wird nur sehr wenig Substanz in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, so befinden sich relativ wenige  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Moleküle in räumlicher Nähe der paramagnetischen Substanz. Da bei NMR-spektroskopischen Experimenten über alle Moleküle gemittelt wird, verschiebt sich das  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Signal nur wenig (Abbildung 14, a). Bei höherer Konzentration hingegen, befinden sich mehr Moleküle in Nähe



der paramagnetischen Substanz und das  $C_6D_5H$ -Signal erfährt eine stärkere Verschiebung (Abbildung 14, **b**).

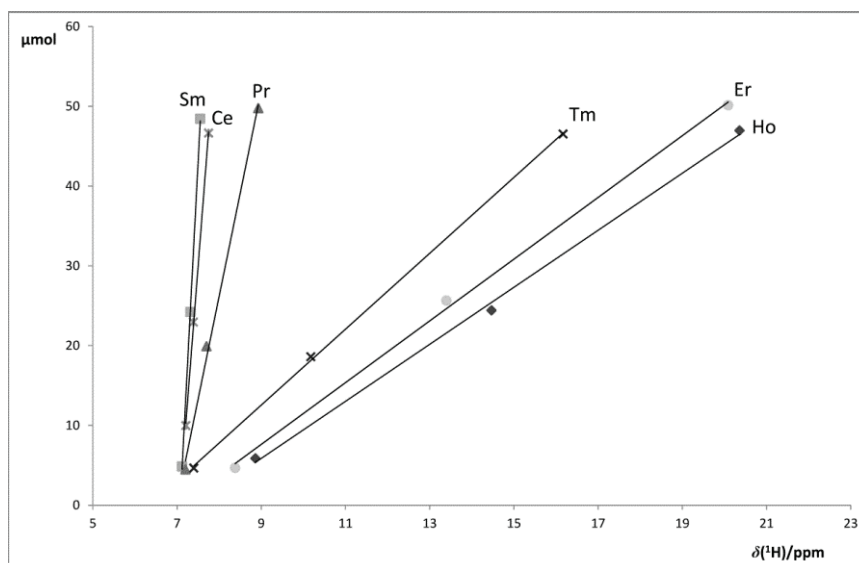


**Abbildung 14** Anschauung des paramagnetischen Effekts am Beispiel der Verschiebung des  $C_6D_5H$ -Signals bei unterschiedlichen Konzentrationen an  $Sm(AlMe_4)_3$ . a) 2 mg  $Sm(AlMe_4)_3$  in 0.5 mL  $C_6D_6$ , b) 20 mg  $Sm(AlMe_4)_3$  in 0.5 mL  $C_6D_6$ . Das HDO-Signal (\*) dient als Referenz.

### 5.1.1 Paramagnetischer Effekt von $Ln(AlMe_4)_3$

Wie zuvor beschrieben, wurden von den sechs Verbindungen  $Ln(AlMe_4)_3$  ( $Ln = Ce$  (**1**), Pr, Sm, Ho (**3**), Er (**2**), Tm) jeweils drei Spektren mit verschiedenen Konzentrationen an Substanz in 0.5 mL deuteriertem Benzol aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen des  $C_6D_5H$ -Signals  $\delta(^1H)$  wurden bestimmt und gegen die Stoffmenge  $n(Ln(AlMe_4)_3)$  aufgetragen. Ohne Einfluss einer paramagnetischen Substanz zeigt  $C_6D_5H$  eine Verschiebung von 7.10 ppm ( $\delta(^1H)_{HDO} = 4.79$  ppm).

Abbildung 15 zeigt eine lineare Abhängigkeit des paramagnetischen  $C_6D_5H$ -Shifts und der Konzentration an  $Ln(AlMe_4)_3$ . Zudem ist der paramagnetische Effekt, den die Lanthanoide auf das Lösungsmittel ausüben, unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei den Tris(tetramethylaluminaten) der frühen Lanthanoide ist dieser Effekt geringerer einzustufen, als bei den späteren Lanthanoiden. Während die Samariumverbindung  $Sm(AlMe_4)_3$  einen nur schwachen Effekt ausübt (48.4  $\mu$ mol  $Sm(AlMe_4)_3$ ;  $\delta(^1H)_{C_6D_5H} = 7.55$  ppm), verursacht die Holmiumverbindung  $Ho(AlMe_4)_3$  sehr starke Shifts. So verschiebt sich das  $C_6D_5H$ -Signal bei einer Zugabe von nur 5.9  $\mu$ mol  $Ho(AlMe_4)_3$  schon zu 8.86 ppm. Die achtfache Menge an Substrat (46.9  $\mu$ mol) bewirkt sogar einen paramagnetischen  $C_6D_5H$ -Shift von 20.36 ppm.



**Abbildung 15** Paramagnetischer Shift des  $C_6D_5H$ -Signals bei verschiedenen Konzentrationen an  $Ln(AlMe_4)_3$  ( $Ln = Ce$  (1), Pr, Sm, Ho (3), Er (2), Tm). Die Substanzen wurden in 0.5 mL  $C_6D_6$  aufgenommen. Das HDO-Signal in einer  $D_2O$ -Kapillare dient als Referenz.

### 5.1.2 Paramagnetischer Effekt von $[Ln\{\mu-C\equiv CPh\}_2AlMe_2\}_3]$

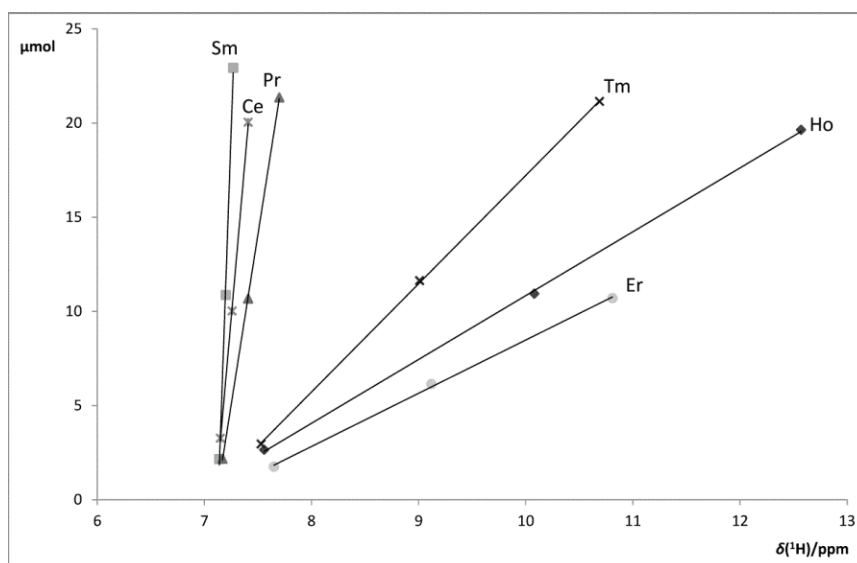
Dasselbe Verfahren wurde bei den Alkinyllkomplexen  $[Ln\{\mu-C\equiv CPh\}_2AlMe_2\}_3]$  ( $Ln = Ce$  (13), Pr (14), Sm (15), Ho (16), Er (17), Tm (18)) angewandt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt und zeigen erwartungsgemäß ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration der paramagnetischen Substanz. Die gezeigten Diagramme der Verbindungsklassen  $Ln(AlMe_4)_3$  und  $[Ln\{\mu-C\equiv CPh\}_2AlMe_2\}_3]$  sind sich sehr ähnlich. Bei beiden weisen die Komplexe der späten Lanthanoide einen ausgeprägten paramagnetischen Effekt auf, wobei der Holmiumkomplex  $Ho(AlMe_4)_3$  (3) und der Erbiumkomplex  $[Er\{\mu-C\equiv CPh\}_2AlMe_2\}_3]$  (18) extreme Shifts erzeugen.

Generell ist der paramagnetische Effekt der Tris(tetramethylaluminate) größer, als der Effekt der Tris(diphenylacetylenyldimethylaluminate), was auf die dynamischen Eigenschaften in Lösung zurückzuführen ist. Für erstere Verbindungsklasse  $Ln(AlMe_4)_3$  wurde durch Tieftemperaturmessungen ein schneller Methylgruppenaustausch nachgewiesen, während derartige Dynamik für die Verbindungen  $[Ln\{\mu-C\equiv CPh\}_2AlMe_2\}_3]$  nicht zu beobachten ist.

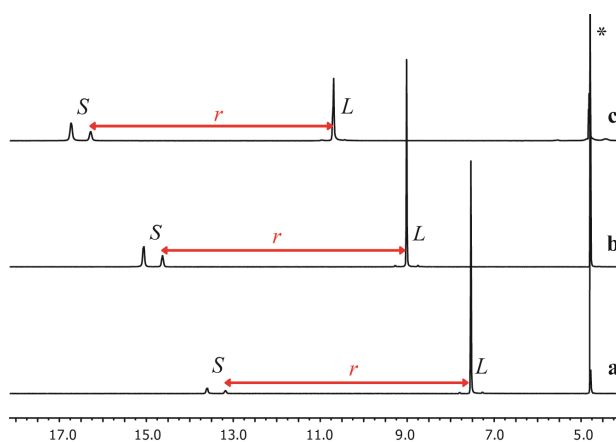
Trotz des mitunter sehr starken Einflusses der paramagnetischen Substanzen auf das Lösungsmittel, werden bei NMR-spektroskopischen Daten in der Literatur weder Konzentrationen der paramagnetischen Substanz angegeben, noch wird eine diamagnetische Referenz (z. B.  $D_2O$ -Kapillare) verwendet. Dennoch können diese Daten untereinander



verglichen werden, da sich die paramagnetischen Substanzen auch gegenseitig beeinflussen und die Signale des Lösungsmittels sowie die Signale der Substanzen bei ansteigender Substanzkonzentration in gleichem Maße eine Verschiebung erfahren (Abbildung 17). Der Abstand  $r$  zwischen dem Lösungsmittelsignal  $L$ , welches der paramagnetischen Substanz ausgesetzt ist und den Substanzsignalen  $S$  unterliegt bei Konzentrationserhöhungen einer nur minimalen Veränderung. Dieser Umstand ermöglicht den Vergleich paramagnetischer Substanzen ohne von diamagnetischen Referenzen oder der Substanzkonzentration abhängig zu sein.



**Abbildung 16** Paramagnetischer Shift des  $C_6D_5H$ -Signals bei verschiedenen Konzentrationen an  $[Ln\{\mu-C\equiv CPh\}_2AlMe_2\}_3]$  ( $Ln = Ce$  (13),  $Pr$  (14),  $Sm$  (15),  $Ho$  (16),  $Er$  (17),  $Tm$  (18)). Die Substanzen wurden in 0.5 mL  $C_6D_6$  aufgenommen. Das HDO-Signal in einer  $D_2O$ -Kapillare dient als Referenz.



**Abbildung 17** Paramagnetischer Effekt von  $[Tm\{\mu-C\equiv CPh\}_2AlMe_2\}_3]$  (19) auf das Lösungsmittel  $C_6D_6$ .  $L$  zeigt das  $C_6D_5H$ -Signal,  $S$  die Signale der Phenylprotonen in *ortho*- und *para*-Position von Verbindung 19. a) 3.0  $\mu mol$  in 0.5 mL  $C_6D_6$ , b) 11.6  $\mu mol$  in 0.5 mL  $C_6D_6$ , c) 21.1  $\mu mol$  in 0.5 mL  $C_6D_6$ . Das HDO-Signal (\*) in einer  $D_2O$ -Kapillare dient als Referenz.



## 5.2 Paramagnetische Shifts

Obwohl einige Komplexe der Lanthanoide eine sehr ausgeprägte paramagnetische Natur zeigen, konnten fast alle Verbindungen der Seltenen Erden dieser Arbeit mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Zur Beobachtung der paramagnetischen Shifts, welche die Lanthanoidionen bei ihren Liganden verursachen, wird keine externe diamagnetische Referenz genutzt. Stattdessen werden die Lösungsmittelsignale von  $C_6D_6$  sowie THF- $d_8$  als Referenz verwendet. Die Diskussion der erhaltenen spektroskopischen Daten paramagnetischer Verbindungen richtet sich nach den Vergleichsdaten der diamagnetischen, strukturell analogen Verbindungen.

### 5.2.1 Paramagnetische Shifts von $Ln(AlMe_4)_3$

Multinukleare NMR-spektroskopische Studien wurden von dia-, als auch von paramagnetischen Tris(tetramethylaluminaten) der Seltenen Erden von ANWANDER *et al.* unternommen.<sup>19,82</sup> Diese Daten wurden durch eigene Messungen bereits bekannter Verbindungen, sowie der neu synthetisierten Erbiumverbindung **2** ergänzt und sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Aufgrund des schnellen Methylgruppenaustauschs zwischen den verbrückenden und terminalen Methylgruppen in Lösung, zeigen die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur jeweils nur ein Signal.

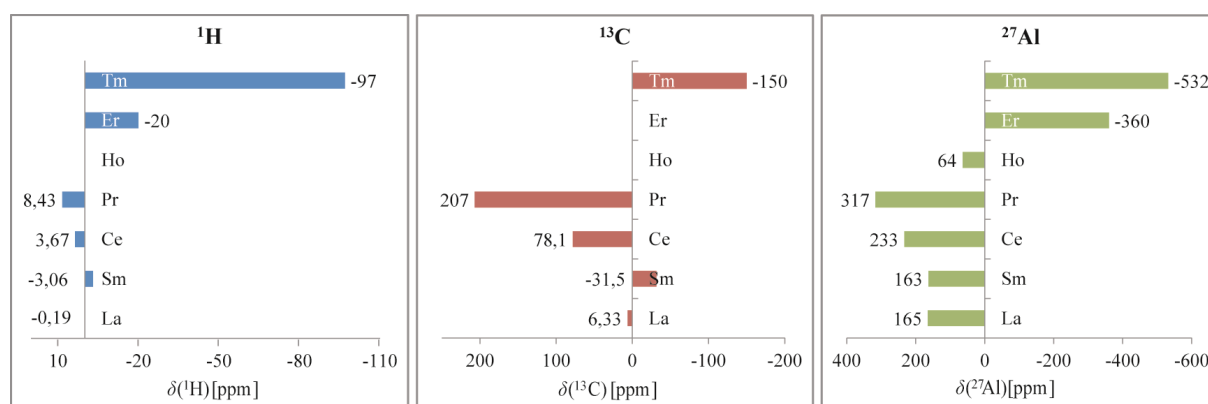
**Tabelle 5** Multinukleare NMR-Verschiebungen von  $Ln(AlMe_4)_3$  in  $C_6D_6$  in ppm. <sup>a)</sup> In  $C_7D_8$  vermessen. <sup>b)</sup> Eigene Ergebnisse.

Ln	$^1H$	$^{13}C$	$^{27}Al$
La <sup>19</sup>	-0.19 <sup>b)</sup>	6.33 <sup>b)</sup>	165
Ce ( <b>1</b> )	3.67 <sup>b)</sup>	78.1 <sup>b)</sup>	233 <sup>b)</sup>
Pr <sup>19</sup>	8.43	207.0	317
Nd <sup>19</sup>	10.53	281.5	346
Sm <sup>19</sup>	-3.06	-31.5	163
Y <sup>19</sup>	-0.25	2.8	167
Ho ( <b>2</b> )	-	-	64 <sup>b)</sup>
Er ( <b>3</b> )	-20 <sup>b)</sup>	-	-360 <sup>b)</sup>
Tm <sup>82</sup>	-97	-150	-532 <sup>b)</sup>
Yb <sup>82</sup>	-24 <sup>a)</sup>	-	-
Lu <sup>19</sup>	0.16 <sup>a)</sup>	-	163





Für eine bessere Übersicht sind die Verschiebungen der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{27}\text{Al}$  in einzelnen Diagrammen visuell dargestellt (Abbildung 18). Darin aufgeführt sind die Verbindungen der Lanthanoide ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ), von denen im vorherigen Abschnitt die paramagnetischen Effekte auf das Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  vorgestellt wurden. Bei Betrachtung der Diagramme ist eine Kontinuität der Verschiebungen bezüglich der Lanthanoide zu verzeichnen. So zeigt bei allen Kernen die Praseodymverbindung  $\text{Pr}(\text{AlMe}_4)_3$ , verglichen mit den diamagnetischen Resonanzen der Lanthanverbindung  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$ , einen ausgeprägten Tieffeld-Shift, während  $\text{Tm}(\text{AlMe}_4)_3$  extreme Hochfeld-Shifts aufweist.



**Abbildung 18** Darstellung der paramagnetischen Shifts von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) von denen der paramagnetische Effekt auf das Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  untersucht wurde. Die diamagnetische Verbindung  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  dient als Vergleich. Die Proben wurden bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$  vermessen und auf das  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Signal referenziert.

Bei den Lanthanoiden, die weniger als sieben f-Elektronen aufweisen, entsprechen die paramagnetischen Shifts der Verbindungen  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  den Erwartungen, die aus den paramagnetischen Effekten (s. o.) resultieren: Je ausgeprägter der paramagnetische Effekt, desto stärker wird das Signal verschoben.  $\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3$  zeigt somit die geringsten Shifts; die Resonanz im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum stimmt sogar mit der diamagnetischen von  $\text{Lu}(\text{AlMe}_4)_3$  überein.

Anders verhält es sich bei den Verbindungen der Lanthanoide, welche mehr als sieben f-Elektronen aufweisen. Obwohl die Thuliumverbindung  $\text{Tm}(\text{AlMe}_4)_3$  den geringsten paramagnetischen Effekt dieser Gruppe zeigt, sind die Signale der Kerne sehr stark verschoben. Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum ist selbst die Resonanz der Erbiumverbindung **2** stärker verschoben, als die Resonanz der Holmiumverbindung **3**, bei welcher der stärkste paramagnetische Effekt zu verzeichnen war. Neben der paramagnetischen Natur von  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$ , weisen beide Elemente zusätzlich ein großes Quadrupolmoment auf, weswegen die Signale der Verbindungen meist sehr



verbreitert sind und hohe Halbwertsbreiten zeigen.<sup>117</sup> So konnten trotz Messungen im Bereich von  $\pm 1000$  ppm und Konzentrationsänderung der Substanzen weder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von Verbindung **2** und **3**, noch das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von Letzterer beobachtet werden. Die paramagnetischen Shifts im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**3**),  $\text{Er}$  (**2**),  $\text{Tm}$ ) legen also ein inverses Verhalten gegenüber den Verbindungen, dessen Lanthanoide weniger als sieben f-Elektronen aufweisen, dar: Je geringer der paramagnetische Effekt, desto stärker wird das Signal verschoben. Diese These wird durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der Erbium- und Thuliumverbindungen sowie durch die Beobachtungen in den NMR-spektroskopischen Studien der Verbindungsklasse  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  unterstützt, welche im Anschluss vorgestellt werden.

Die Experimente zur Bestimmung der paramagnetischen Verschiebungen der Cyclopentadienylkomplexe  $\text{Cp}_2\text{LnCNC}_6\text{H}_{11}$  und  $\text{LnCp}_3$  (s. Abschnitt 2.4) wurden unter verschiedenen Bedingungen bestimmt, weswegen ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Allerdings weisen bei beiden Verbindungsklassen die Holmiumverbindungen die stärksten Verschiebungen auf.<sup>104,105</sup>

### 5.2.2 Paramagnetische Shifts von $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$

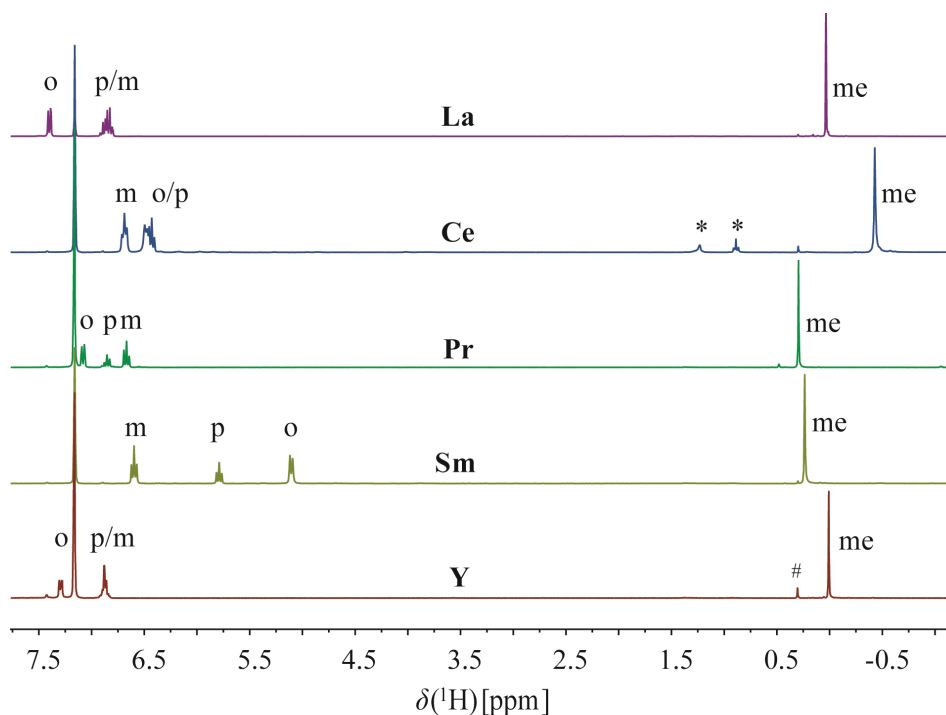
In der homoleptischen Verbindungsklasse  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  sind die verbrückenden Methylgruppen in  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  durch Alkynylgruppen substituiert, wodurch die Protonen der Phenyl- und Methylgruppen nicht mehr in direkter Nachbarschaft zum Zentralatom stehen. Der größere Abstand bewirkt geringere paramagnetische Shifts (Tabelle 6). In Abbildung 19 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der diamagnetischen und paramagnetischen Verbindungen der frühen Lanthanoide **12** (La) – **16** (Y) und in Abbildung 20 die Verbindungen der späten Lanthanoide **17** (Ho) – **19** (Tm) abgebildet.

**Tabelle 6**  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen von  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , in ppm. \* Die Signale bei 16.06 und  $-5.65$  ppm können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

	<b>12</b> <b>La</b>	<b>13</b> <b>Ce</b>	<b>14</b> <b>Pr</b>	<b>15</b> <b>Sm</b>	<b>16</b> <b>Y</b>	<b>17</b> <b>Ho</b>	<b>18</b> <b>Er</b>	<b>19</b> <b>Tm</b>
$\text{Al-CH}_3$	0.01	-0.43	0.29	0.24	0.03	*	2.02	-16.12
$\text{Ph}^{\text{ortho}}$	7.29	6.49	7.08	5.11	7.40	*	6.17	13.30
$\text{Ph}^{\text{meta}}$	} 6.87	6.69	6.67	6.60	} 6.86	-0.10	10.78	27.32
$\text{Ph}^{\text{para}}$		6.43	6.85	5.79		5.37	8.85	12.83



Während die Phenylprotonensignale in *meta*- und *para*-Position der diamagnetischen Verbindungen **12** und **16** überlappen, bewirkt der paramagnetische Charakter von Verbindung **13** – **15** eine Signaltrennung der phenylischen Protonen, wobei die Samariumverbindung  $[\text{Sm}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (**15**) eine sehr deutliche Separation zeigt. Insgesamt erfahren die Signale der paramagnetischen Verbindungen **13** – **15**, welche einen schwachen paramagnetischen Effekt zeigen (s. Abschnitt 5.1.2), nur geringe paramagnetische Shifts, bzw. weisen die Spektren kleine Frequenzbereiche auf, in denen die Signale auftreten.

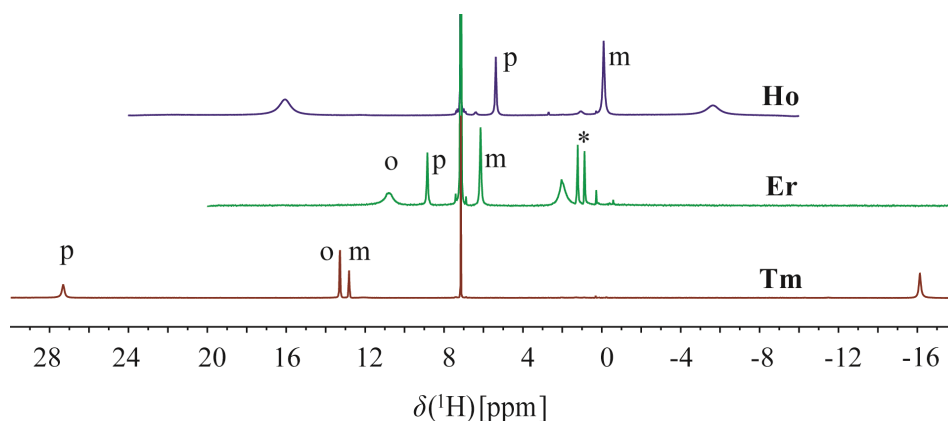


**Abbildung 19**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**12**),  $\text{Ce}$  (**13**),  $\text{Pr}$  (**14**),  $\text{Sm}$  (**15**),  $\text{Y}$  (**16**)) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . \*Restsignale von *n*-Pentan. #Restsignale von Schliff fett.

Die bezeichnende paramagnetische Natur der Lanthanoide mit mehr als sieben f-Elektronen äußert sich in Verbindung **17** (Ho) – **19** (Tm) durch Signalverbreiterungen sowie große Frequenzbereiche. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen jeweils zwei schmale und zwei breite Signale. Während die schmalen Signale über  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Experimente den phenylischen Protonen zugeordnet werden, sind die verbleibenden Signale zu breit, als dass sie mittels 2D-NMR-Experimenten beobachtet werden können. Daher wird die Zuordnung der Signale über das Integralverhältnis bestimmt. Folglich sollte bei der Holmiumverbindung **17** das Signal im Tieffeld bei 16.06 ppm den Methylgruppen und das breite Signal im Hochfeld bei 42



–5.65 ppm den phenylischen Protonen in *ortho*-Position zugeordnet werden (Publikation Nr. 2). Neuste Ergebnisse zeigen zum einen jedoch auffallend ähnliche „Signalmuster“ der Verbindungen **17** – **19** (trotz des unterschiedlichen Frequenzbereichs) und zum anderen werden bei  $^1\text{H}$ -NMR-Studien an Holmiumverbindungen extreme Linienverbreiterungen (s. Abschnitt 5.2.3) beobachtet,<sup>118-120</sup> sodass die Signale dieser Holmiumverbindung **17** über das Integralverhältnis nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können.



**Abbildung 20**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**17**),  $\text{Er}$  (**18**),  $\text{Tm}$  (**19**)) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . \*Restsignale von *n*-Pentan.

In Anbetracht des paramagnetischen Effekts, welcher in der Reihenfolge **19** (Tm) < **17** (Ho) < **18** (Er) zunimmt, wird aufgrund des inversen Verhaltens bezüglich der Signalverschiebungen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**3**),  $\text{Er}$  (**2**),  $\text{Tm}$ ), ein ebensolches von  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**17**),  $\text{Er}$  (**18**),  $\text{Tm}$  (**19**)) erwartet. Tatsächlich zeigt die Thuliumverbindung **19** den größten Frequenzbereich von –16.12 ppm bis 27.32 ppm, während bei der Erbiumverbindung **18** geringere paramagnetische Shifts zu beobachten sind.

Die abwechselnde Signalfolge der phenylischen Protonen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position deutet den Einfluss der räumlichen Orientierung der Kerne zu dem Zentralatom an.<sup>109,111,121</sup>

### 5.2.3 Paramagnetische Shifts kationischer Methylkomplexe der Seltenen Erden

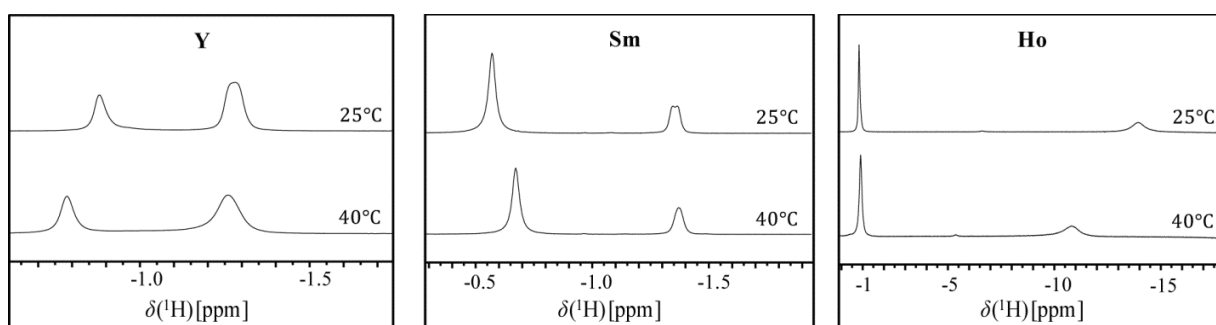
Zur Diskussion der monokationischen Dimethylkomplexe  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  (**4**),  $\text{Ho}$  (**5**)) werden nur die interessanten Spektrenbereiche der metallgebundenen Methylgruppen diskutiert. Der diamagnetische Komplex  $[\text{YMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$ , für den ein Methylgruppenaustausch vermutet wurde,<sup>87</sup> welcher für die Tris(tetramethylaluminate) der



Seltenen Erden bekannt ist, wurde auf sein dynamisches Verhalten hin untersucht und zur Unterstützung der Signalzuordnung von **4** und **5** hinzugezogen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser drei Verbindungen sind im Hochfeld jeweils zwei Signale zu beobachten. Messungen bei Temperaturen von  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (in Abbildung 21 sind jeweils nur zwei Spektren gezeigt), weisen ein ähnliches Verhalten auf: Während sich die Position des einen Signals kaum verändert, erfährt das zweite Signal bei ansteigender Temperatur einen Hochfeldshift (Ln = Sm (**4**)), bzw. einen Tieffeldshift (Ln = Y, Ho (**5**)). Die starken Verschiebungen sowie die Signalbreiten, die von Verbindung **5** erzeugt werden, sind auf die ausgeprägte paramagnetische Natur des Seltenerdmetallions zurückzuführen. Verschiedene 2D-NMR-Experimente ( $^1\text{H}, ^{89}\text{Y}$ -HMBC,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}, ^{27}\text{Al}$ -HMBC) der diamagnetischen Verbindung belegen die Zuordnung der Signale, welche sich auf die paramagnetischen Verbindungen übertragen lassen. So sind die sich nicht verschiebenden Signale den aluminiumgebundenen Methylgruppen zuzuordnen, während die breiteren, sich teils stark verschiebenden Signale von den seltenerdmetallgebundenen Methylgruppen verursacht werden. Zusätzlich konnte die Dynamik des Methylgruppeneustauschs durch ein  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Experiment von  $[\text{YMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  nachgewiesen werden.

Von beiden Verbindungen **4** und **5** konnten zudem  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Samariumverbindung **4** zeigt eine Resonanz bei 154 ppm, welche sich nicht von der Resonanz des diamagnetischen Analogons unterscheidet. Die Resonanz der Holmiumverbindung **5** hingegen, ist erwartungsgemäß deutlicher verschoben (140 ppm).



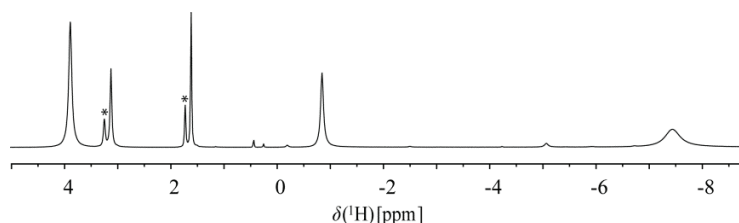
**Abbildung 21**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  (Ln = Y, Sm (**4**), Ho (**5**)) in  $\text{THF-d}_8$ . Lediglich die Bereiche der metallgebundenen Methylgruppen sind dargestellt.

Während der vorrausgegangenen Diplomarbeit wurde der diamagnetische dikationische Methylkomplex  $[(12\text{-Krone-4})_2\text{YMe}][\text{AlMe}_4]_2$  synthetisiert, charakterisiert und NMR-spektros-



kopisch untersucht.<sup>114</sup> Es wurde ein hochdynamisches System festgestellt, in dem ebenfalls ein Methylgruppenaustausch prognostiziert wurde. Für die isostrukturellen paramagnetischen Verbindungen  $[(12\text{-Krone-4})_2\text{LnMe}][\text{AlMe}_4]_2$  (Ln = Pr, Ho (**7**), Tm (**8**)) wird ebenso ein dynamisches Verhalten vermutet.

Die Holmiumverbindung **7** wurde mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 22 dargestellt. Während das von den Kronenether-Liganden erzeugte Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kaum eine Verschiebung erfährt, weisen die metallgebundenen Methylgruppensignale große Ähnlichkeit zum Holmiumkomplex  $[\text{HoMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  (**5**) auf (Abbildung 21).<sup>13</sup> Daher besteht die Vermutung, dass das Signal bei  $-0.92$  ppm aluminiumgebundenen Methylgruppen zugeordnet werden kann, obwohl die Signale bei einem  $^1\text{H},^{27}\text{Al}$ -HMBC-Experiment aufgrund der beschriebenen Ursachen nicht beobachtet werden können. Die holmiumgebundenen Methylgruppen in Komplex **5** verursachen ein sehr breites, stark hochfeldverschobenes Signal, weswegen das Signal bei  $-6.26$  ppm (**7**) ebendiesen Methylgruppen zugeordnet wird. Ebenso wie bei Verbindung **5**, ist die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Resonanz von **7** (170 ppm,  $-70$  °C) relativ zur Resonanz der diamagnetischen Verbindung (149 ppm,  $-70$  °C) verschoben.



**Abbildung 22**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(12\text{-Krone-4})_2\text{HoMe}][\text{AlMe}_4]_2$  (**7**) in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25$  °C. \* Restsignale des nicht deuterierten Lösungsmittels THF.

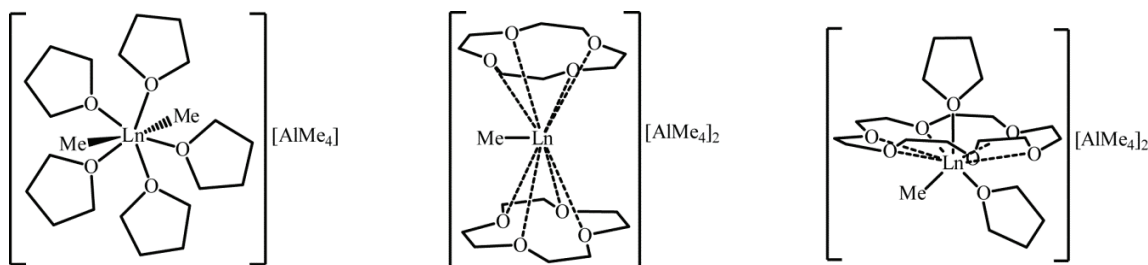


## 6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Dissertation erweitert die Organometallchemie der Seltenen Erden um neue Verbindungen, wie  $\sigma$ -Organyle und Alkynylkomplexe. Zudem wurden NMR-spektroskopische Studien der paramagnetischen Verbindungen dieser Arbeit durchgeführt, die sehr anschaulich die Auswirkungen der paramagnetischen Natur bei NMR-spektroskopischen Messungen zeigen.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Reaktivität der Tris(tetramethylaluminat) der Seltenen Erden gegenüber verschiedener Ligandensysteme. Neben den Liganden, wurden auch die Seltenerdmetallionen variiert, sodass nahezu der gesamte Bereich der Seltenerdmetall-Ionenradien abgedeckt wurde. Die in der Arbeit präsentierten Umsetzungen zeigten  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung, Methanbildung sowie eine Kombination dieser beiden Reaktionstypen.

Die Verbindungsklasse  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  wurde durch die Darstellung der Erbiumverbindung  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$  (**2**) sowie die Bestimmung der Festkörperstrukturen von  $\text{Ce}(\text{AlMe}_4)_3$  (**1**) und  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  (**3**) ergänzt.



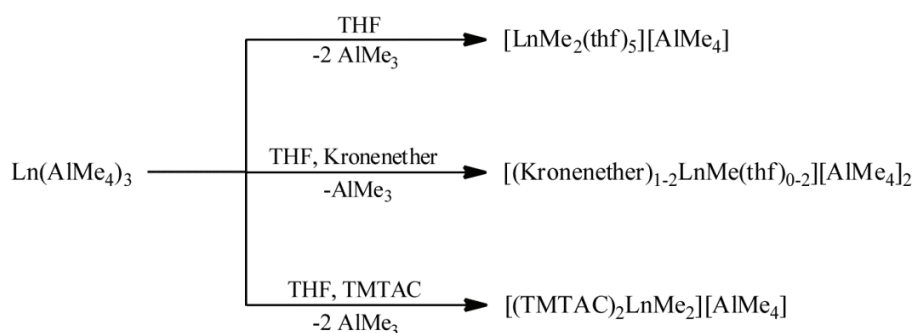
**Schema 18** Schematische Darstellung von dikationischen Methylkomplexen der Seltenen Erden dieser Arbeit.

Reaktionen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  mit Sauerstoff- und Stickstoff-basierten Ligandensystemen, wie THF, Kronenether und TMTAC, zeigten die bevorzugte Bildung kationischer Methylkomplexe der Seltenen Erden unter Abspaltung von  $\text{AlMe}_3$ -Gruppen (Schema 18, Schema 19). Diese Reaktionen wurden in THF durchgeführt; folglich entsteht zunächst der kationische Dimethylkomplex  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**4**),  $\text{Sm}$  (**5**)). Die anschließende Zugabe von Chelatliganden bewirkte, unter Substitution von THF-Liganden, die Bildung der beobachteten Sandwichkomplexe  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]_2$  (**6**),  $[(12\text{-Krone-4})_2\text{LnMe}][\text{AlMe}_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**7**),  $\text{Tm}$  (**8**)) sowie Halbsandwichkomplexe  $[(18\text{-Krone-6})\text{LnMe}(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$



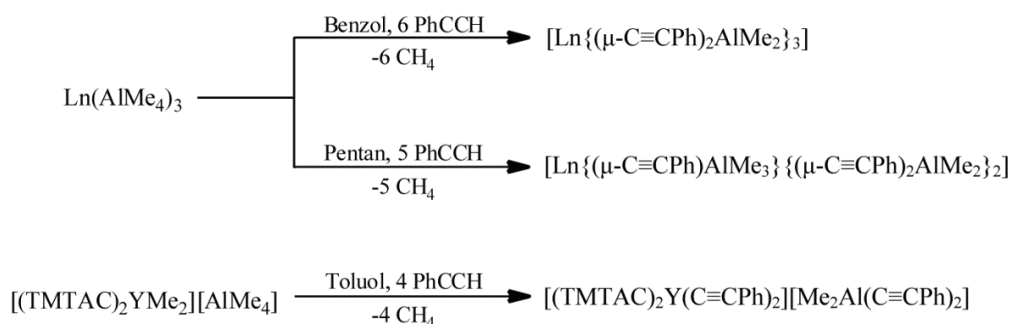
(Ln = La (**10**), Pr (**11**)). Während die Sandwichkomplexe nicht-solvatisiert vorliegen, wird die Ligandensphäre der übrigen Verbindungen durch donierende THF-Moleküle gesättigt.

Anhand NMR-spektroskopischer Studien der Dimethylkomplexe  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  (Ln = Y, Ho (**4**), Sm (**5**)) konnten sowohl die chemischen Verschiebungen einer diamagnetischen, als auch einer schwach sowie ausgeprägten paramagnetischen Verbindung beobachtet und verglichen werden. Zudem wurde ein Methylgruppenaustausch zwischen den metallgebundenen Methylgruppen bestätigt.



**Schema 19** Zusammenfassende Darstellung der Reaktionen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ , bei denen  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung beobachtet wurde.

Neben der Synthese der kationischen Methylkomplexe der Seltenen Erden konnte durch den Einsatz von Phenylacetylen die Darstellung einer neuen Verbindungsklasse  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  erreicht werden. Diese Verbindung wurde mit acht verschiedenen Elementen **12** (La) – **19** (Tm) synthetisiert und charakterisiert. Die Reaktivität der  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ -Verbindungen gegenüber Phenylacetylen äußert sich dabei in der Bildung von Methan.



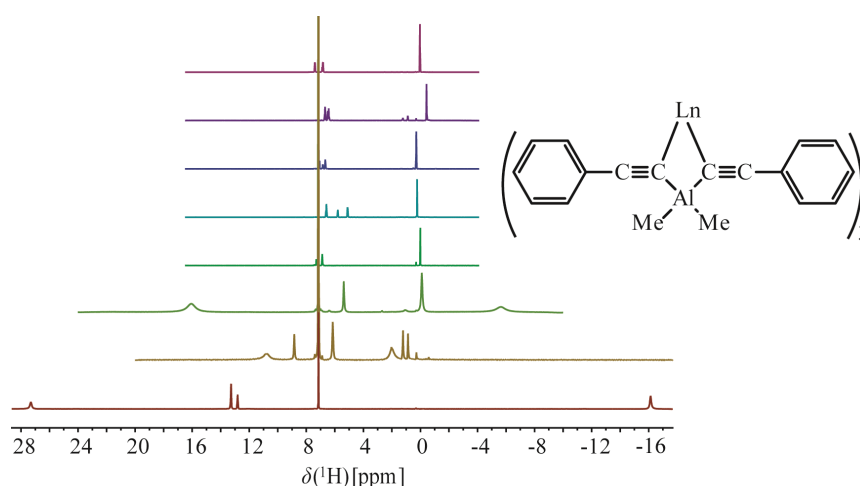
**Schema 20** Zusammenfassende Darstellung der Reaktionen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  und  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]_2$  (**6**), bei denen Methanbildung beobachtet wurde.





Kristallstrukturen sämtlicher Verbindungen dieser Art wurden röntgenkristallstruktur-analytisch untersucht. So wurden drei verschiedene Festkörperstrukturen beobachtet, wobei nur die Verbindungen des größten und kleinsten Seltenerdmetalls sich von den übrigen isostrukturellen Verbindungen unterscheiden. Die Komplexe **12** (La) – **19** (Tm) sind zudem ein gutes Beispiel für den Einfluss des Ionenradius auf die Bindungslängen und -winkel der Atome, welche direkt mit dem Seltenerdmetallion interagieren. Mit kleinerem Ionenradius nähern sich die Liganden dem Seltenerdmetallion, was sich in einer Verkürzung der Ln–C-Bindungen sowie der Weitung der C–Ln–C-Winkel äußert.

Anhand dieser Verbindungen konnte eindrucksvoll die Auswirkung deren paramagnetischer Natur demonstriert werden (Abbildung 23). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der paramagnetischen Verbindungen wurden mit denen der diamagnetischen Verbindungen von Yttrium **16** und Lanthan **12** verglichen und zeigten eine Separation der Signale, sowie mitunter starke Verschiebungen und Linienverbreiterungen.

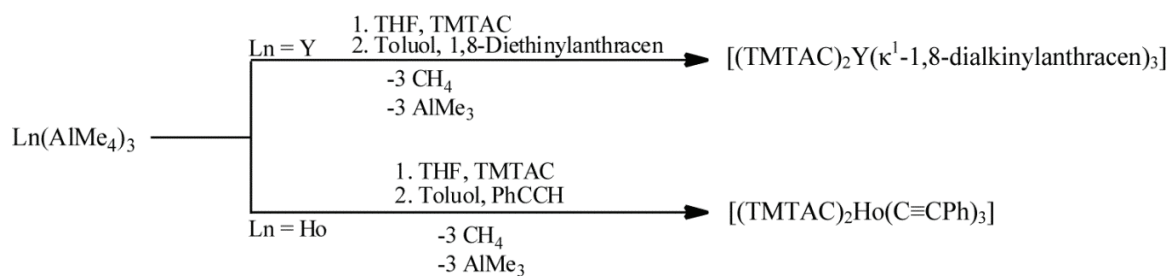


**Abbildung 23**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (von oben nach unten: Ln = La (**12**), Ce (**13**), Pr (**14**), Sm (**15**), Y (**16**), Ho (**17**), Er (**18**), Tm (**19**)) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Weiterhin wurden die paramagnetischen Effekte der beiden Verbindungsklassen  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  und  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  gegenüber dem Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  untersucht. Dabei sind die paramagnetischen Effekte der Lanthanoidverbindungen mit weniger als sieben f-Elektronen als gering einzuordnen, wobei die Verbindungen  $\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3$  und  $[\text{Sm}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (**15**) nicht nur den schwächsten Effekt, sondern auch die geringsten Shifts, bzw. den kleinsten Frequenzbereich zeigt. Die paramagnetischen Effekte der Verbindungen der späten Lanthanoide hingegen sind sehr ausgeprägt. Bei Betrachtung der Shifts, bzw. der Frequenzbereiche, die von

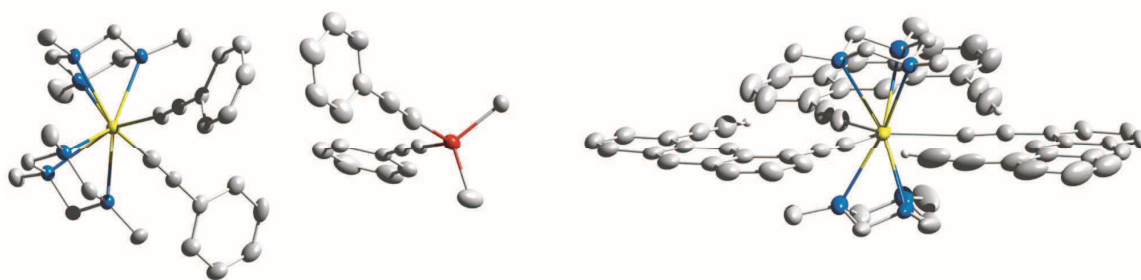


den Substanzen selbst erzeugt werden, verhalten sich diese Verbindungen jedoch nicht gemäß den Erwartungen (bezüglich der paramagnetischen Effekte). Obwohl die Thuliumverbindungen  $\text{Tm}(\text{AlMe}_4)_3$  und  $[\text{Tm}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (**19**) die geringsten Effekte dieser Gruppe zeigen, sind die Signale der Substanzen extrem verschoben; zudem ist der Frequenzbereich, indem die Signale auftreten, weit größer, als bei allen anderen Verbindungen.



**Schema 21** Zusammenfassende Darstellung der Reaktionen von  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ , bei denen  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung sowie Methanbildung beobachtet wurde.

Eine Kombination der beobachteten Reaktivitäten von  $\text{AlMe}_3$ -Abspaltung und Methanbildung wurde bei der Reaktion des Dimethylkomplexes  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$  (**6**) mit 1,8-Diethynylantracen beobachtet, während eine Reaktion mit Phenylacetylen ausschließlich Methanbildung zeigte (Abbildung 24). Bei letzterer Reaktionen entsteht ein ionischer Komplex  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**21**), während Erstere zur neutralen Verbindung  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-dialkynylantracen})_3]$  (**23**) führte. Eine strukturelle Verwandtschaft zu Verbindung **23**, zeigt der Holmiumkomplex  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  (**22**) (Schema 21).



**Abbildung 24** Festkörperstrukturen von  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**21**) (links) und  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-Dialkynylantracen})_3]$  (rechts) (Kohlenstoffatome: grau, Stickstoffatome: blau, Yttriumatome: gelb, Aluminiumatom: rot).

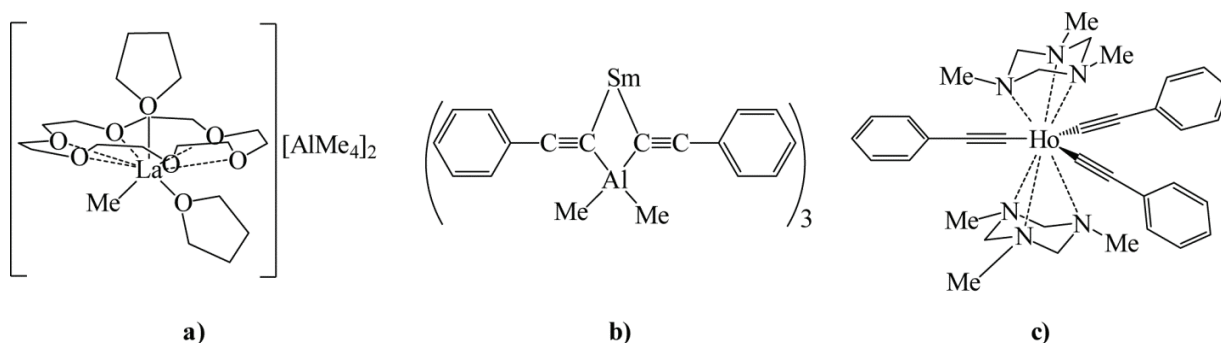


## 7 Summary

In this work new organometallic compounds such as  $\sigma$ -organyls as well as alkynyl complexes of the rare-earth metals are presented. Furthermore, this work provides insights into NMR spectroscopic studies of paramagnetic compounds.

The selection of the eight rare-earth elements lanthanum, cerium, praseodymium, samarium, yttrium, holmium, erbium and thulium comprise nearly the entire range of the ionic radii and include compounds with diamagnetic, as well as less and pronounced paramagnetic nature. One part of the present work concerns the reactivity of the tris(tetramethylaluminates) of the rare-earth metals towards different ligand systems. This class of compound was supplemented by the synthesis of the erbium compound  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$  (**2**) and addition to that by the determination of the structures in the crystalline state of  $\text{Ce}(\text{AlMe}_4)_3$  (**1**) and  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  (**3**).

However, there are three different reaction paths, which were observed for the reactions presented in this work. These can be classified as a) cleavage of  $\text{AlMe}_3$ , b) methane elimination and c) cleavage of  $\text{AlMe}_3$  as well as methane elimination (Scheme 1).



**Scheme 1** Organometallic compounds of the rare-earth metals of this work obtained by three reaction paths: a) cleavage of  $\text{AlMe}_3$ , b) methane elimination, c) cleavage of  $\text{AlMe}_3$  as well as methane elimination.

Thus, the reactions of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  with oxygen- and nitrogen-based ligand systems like THF, crown ethers and TMTAC, yield cationic methyl-complexes by cleavage of  $\text{AlMe}_3$ . By the use of THF as solvent in these kind of reactions, dissolution of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  forms the cationic dimethyl-complex  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**4**),  $\text{Sm}$  (**5**)). The addition of the ligands yield sandwich complexes such as  $[(12\text{-Krone-}4)_2\text{LnMe}][\text{AlMe}_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**7**),  $\text{Tm}$  (**8**)) as well as half sandwich complexes  $[(18\text{-Krone-}6)\text{LnMe}(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**10**),  $\text{Pr}$  (**11**)). The sandwich complexes were witnessed to be non-solvated, whereas the remaining compounds are stabilised by donating THF molecules.



Within NMR spectroscopic investigations of the compounds  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Ho}$  (**4**),  $\text{Sm}$  (**5**)) the diamagnetic shift as well as the paramagnetic shifts of compounds with low and pronounced paramagnetic nature could be studied and discussed. Moreover, the methyl group exchange process of the rare-earth metal bound and the aluminium bound methyl groups has been proven by an  $^1\text{H}/^1\text{H}$  EXSY measurement.

Beside these results, a new class of alkynyl compound  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  could be prepared by the reaction of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  with phenylacetylene. The reactivity of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  towards phenylacetylene result in the formation of methane. For these compounds **12** (La) – **19** (Tm) three different crystal structures were observed. The majority of these compounds **13** (Ce) – **18** (Er) crystallise isostructural, whereas the compounds of the biggest and smallest rare-earth element show different crystal structures. Furthermore this series is a good example for the influence of the ionic radius with respect to the bond lengths and angles of the atoms, which interact directly with the rare-earth metal. Therefore, the smaller the ionic radius the closer the ligands approach to the rare-earth metal ion, which cause shorter Ln–C bond lengths as well as wider C–Ln–C angles.

NMR spectroscopic studies of these compounds impressively exhibit the consequences of their paramagnetic nature.  $^1\text{H}$  NMR spectra of the dia- and paramagnetic compounds were recorded and discussed revealing separation of the signals as well as pronounced shifts and line broadening for the compounds of the late lanthanoids.

The paramagnetic nature was also characterised by the paramagnetic effect of the class  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  and  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  towards the solvent  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Small effects were observed for the compounds of the lanthanoids with less than seven f-electrons, whereas the compounds of the lanthanoids with more than seven f-electrons possess more pronounced effects. The slightest effect was determined in case of the samarium compounds, which disclose also the slightest shifts and small frequency ranges of the compounds itself. In contrast, extreme shifts and large frequency ranges were observed for the thulium compounds; also they did not exhibit the largest paramagnetic effects.

A combination of the reaction types presented above, was noticed within the conversion of the dimethylcomplex  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$  (**6**) with 1,8-diethynylanthracene, whereas the



reaction of **6** with phenylacetylene lead to methane-formation. The third reaction type yield neutral complexes  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-dialkynylantracene})_3]$  (**23**) and  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  (**22**). The sandwich complexes show related structures with ecliptic TMTAC ligands.

With three reaction types yielding eight cationic methyl complexes and eleven alkynyl complexes, this work confirms the tris(tetramethylaluminates) to be an eminently suitable precursor for generating new organometallic compounds of the rare-earth metals. The NMR spectroscopic studies, especially of the paramagnetic compounds, demonstrate not only the consequences of the paramagnetic nature, but also the feasibility of such investigations for future researches.



## 8 Danksagung

Mein erster Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert W. Mitzel, sowohl für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, als auch für das Thema zu dem ich forschen durfte. Du hast mich meine wissenschaftliche Neugier austoben lassen und standst mir mit Rat und Tat zu Seite. Danke!

Bei Herrn Prof. Dr. Berthold Hoge bedanke ich mich herzlich für die Begutachtung meiner Arbeit als Zweitprüfer.

Ein besonderer Dank geht an die analytischen Abteilungen, ohne die diese Arbeit nicht hätte entstehen können:

- Dr. Andreas Mix, für die vielen Messstunden, auch wenn das Wort „Holmium“ ab jetzt besser nicht mehr erwähnt werden sollte...
- K.-P. Mester und G. Lipinski, dass sie trotz des Wortes „Paramagnetismus“ auf den Anträgen meine Proben vermessen haben.
- Dr. Hans-Georg Stammler und Beate Neumann für die vielen Röntgenstrukturanalysen und für alles was dazugehört.
- Brigitte Michel für die Elementar- und Lebensanalysen.

An die Labor-Mannschaft – und den Hilbert-Raum: „Wir haben zusammen viel gelacht, geredet, gegessen, getrunken, gefeiert, diskutiert und natürlich – gearbeitet. Es war mir eine Freude mit Euch diese Zeit zu verbringen!“

Dr. Daniel Bojer, Dr. Benjamin Hellmann, Dr. Ina Kamps, Anne Malewski, Eugen Weisheim, Patrick Schnelle, Janek Tomaschautzky, Johanna Glatthor, Matthias Hülsmann, Dr. Jasmin Chmiel, Jan Horstmann, Jan-Hendrik Lamm, Verena Orth, Britta Rummel, Adam Sobaczynski, Alexander Widner, Dr. Constantin Sicking, Dr. Matthias Ullrich, Dr. Daniel Winkelhaus, Benedikt Waerder, Leif Arne Körte, Dr. Ulf Strasser, Dr. André Kleinheider, Muhammad Imran, Lisa Kuhlmann und Martin Pieper – Dr. Raphael Berger, Dr. Stuart Hayes, Dr. Yuri Vishnevskiy, Christian Reuter, Sebastian Blomeyer Jan Schwabedissen und Dr. Stefan Hopp.



Danke, Roswitha Becker für deine Freundlichkeit, organisatorische Hilfe und die Schokoriegel.

Meinem Forschungspraktikanten Thomas Kuhlmann, sowie den Bachelorinnen Selina Schierl und Johanna Glatthor danke ich für die gute Mitarbeit im Labor. Ich habe gerne mit Euch gearbeitet und gelacht!

Für das Lesen und korrigieren dieser Arbeit bin ich euch dreien, Jan-Hendrik Lamm, Janek Tomaschautzky und Martin Pieper sehr verbunden.

Meinem Laborpartner, Korrekturleser, Liebsten und Geliebten: Danke.

Die Familie – ja, was wäre ich ohne Euch? Der Dank den ich gegenüber Euch empfinde, lässt sich mit vielen Worten ausdrücken: Unterstützung, Mahnung, Anerkennung, Verständnis, Freude, Interesse, Beistand, ... das kleine Wort des Dankes beinhaltet alles auf einmal.

„Habt Dank!“



## 9 Literaturverzeichnis

- [1] S. C. Berberich, *Deutschland geht auf Rohstoffjagd*. In *FOCUS-online*, 29. Juli, 2012.
- [2] *Zukunftsrohstoff seltene Erden*. In *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, 21. April, 2012.
- [3] *Deutsche Wirtschaft jagt das "Öl der Zukunft"*. In *Wirtschaftsforum*, 5. Oktober, 2012.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [5] W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435-3449.
- [6] D. M. Roitershtein, A. A. Vinogradov, A. A. Vinogradov, K. A. Lyssenko, Y. V. Nelyubina, I. V. Anan'ev, I. E. Nifant'ev, V. A. Yakovlev, N. N. Kostitsyna, *Organometallics*, **2013**, *32*, 1272-1286.
- [7] J. Kratsch, M. Kuzdrowska, M. Schmid, N. Kazeminejad, C. Kaub, P. Oña-Burgos, S. M. Guillaume, P. W. Roesky, *Organometallics*, **2013**, *32*, 1230-1238.
- [8] W. Rong, D. Liu, H. Zuo, Y. Pan, Z. Jian, S. Li, D. Cui, *Organometallics*, **2013**, *32*, 1166-1175.
- [9] K. Koo, P.-F. Fu, T. J. Marks, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 981-988.
- [10] G. A. Molander, M. Julius, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6347-6351.
- [11] G. A. Molander, P. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4415-4416.
- [12] S. Hong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7886-7887.
- [13] E. L. Roux, Y. Liang, M. P. Storz, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16368-16371.
- [14] D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759.
- [15] M. R. Douglass, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221-10238.
- [16] A. M. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6311-6324.
- [17] E. K. J. Huheey, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [18] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [19] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784-8800.
- [20] H. Gilman, R. G. Jones, *J. Org. Chem.* **1945**, *10*, 505.
- [21] W. Muthmann, K. Kraft, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, *325*, 261-278.
- [22] F. A. Cotton, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 551-594.
- [23] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210-6210.
- [24] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42-44.
- [25] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-986.
- [26] M. Adam, U. Behrens, R. D. Fischer, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1991**, *47*, 968-971.
- [27] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 181-187.
- [28] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, D. J. Schwartz, C. J. Burns, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5447-5453.
- [29] F. G. N. Cloke, K. Khan, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1372-1373.
- [30] F. G. N. Cloke, M. F. Lappert, G. A. Lawless, A. C. Swain, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *0*, 1667-1668.
- [31] P. L. Arnold, M. A. Petrukhina, V. E. Bochenkov, T. I. Shabatina, V. V. Zagorskii, G. B. Sergeev, F. G. N. Cloke, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 49-55.
- [32] T. M.-Y. Liu Wei-Sheng, Yu Kai-Bei, Tan Gan-Zu, *Sci. Chi., Ser. B: Chem.* **1994**, *37*, 1032.
- [33] J. H. Forsberg, T. Moeller, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 883-888.





- [34] A. G. Avent, C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Li, X. H. Wei, *Dalton Trans.* **2004**, 1567-1577.
- [35] G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2186.
- [36] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22.
- [37] K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3554-3572.
- [38] K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3704-3722.
- [39] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, *0*, 1007-1009.
- [40] R. Anwander, *Principles in Organolanthanide Chemistry*. In *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Ed. Shū Kobayashi, Springer Berlin Heidelberg, **1999**.
- [41] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1107-1109.
- [42] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1641-1644.
- [43] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725-1728.
- [44] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C5-C7.
- [45] H. M. Dietrich, C. Meermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4316-4321.
- [46] T. Ziegler, E. Folga, A. J. Berces, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636.
- [47] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 219.
- [48] H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 276.
- [49] H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 307-308.
- [50] M. Zimmermann, R. Anwander, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194-6259.
- [51] M. Tsutsui, N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4042-4043.
- [52] G. B. Deacon, A. J. Koplick, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C43-C45.
- [53] C. M. Forsyth, G. B. Deacon, L. D. Field, C. Jones, P. C. Junk, D. L. Kay, A. F. Masters, A. F. Richards, *Chem. Comm.* **2006**, 1003-1005.
- [54] M. L. Cole, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, K. Konstas, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8092-8110.
- [55] H. J. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1980-1986.
- [56] K. O. Saliu, J. Cheng, R. McDonald, M. J. Ferguson, J. Takats, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4950-4965.
- [57] K. H. Den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2053-2060.
- [58] S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics*, **2009**, *28*, 719-726.
- [59] B. Liu, X. Liu, D. Cui, L. Liu, *Organometallics*, **2009**, *28*, 1453-1460.
- [60] C. G. J. Tazelaar, S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics*, **2004**, *23*, 936-939.
- [61] T. M. Cameron, J. C. Gordon, B. L. Scott, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2995-3002.
- [62] S. Ge, V. F. Quiroga Norambuena, B. Hessen, *Organometallics*, **2007**, *26*, 6508-6510.
- [63] V. F. Quiroga Norambuena, A. Heeres, H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, B. Hessen, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5672-5683.
- [64] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2618-2633.
- [65] M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184-1185.
- [66] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931-4932.
- [67] S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7844-7853.



- [68] Y. Liu, M. Nishuira, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592-5593.
- [69] S. B. Shustov, L. N. Bochkarev, S. F. Zhiltsov, *Metalloorgan. Khim.* **1990**, *3*, 624.
- [70] L. N. Bochkarev, S. B. Shustov, T. V. Guseva, S. F. Zhiltsov, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 923.
- [71] R. K. Thomson, M. J. Monreal, J. D. Masuda, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3966-3973.
- [72] G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, S. C. Harris, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2006**, 802-812.
- [73] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2124-2130.
- [74] G. Lin, R. McDonald, J. Takats, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1814-1816.
- [75] Q. Shen, D. Zheng, L. Lin, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 307-312.
- [76] J. M. Boncella, T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 710-712.
- [77] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3082-3092.
- [78] J. Ren, J. Hu, Y. Lin, Y. Xing, Q. Shen, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 2165-2167.
- [79] I. J. Casely, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics*, **2011**, *30*, 4873-4881.
- [80] T. Straub, A. Haskel, M. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6364-6365.
- [81] K. Komeyama, T. Kawabata, K. Takehira, K. Takaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7260-7266.
- [82] G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlabø, F. Auras, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, V. R. Jensen, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323-6337.
- [83] W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1268-1270.
- [84] W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1326-1329.
- [85] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303-5306.
- [86] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437-5440.
- [87] D. Bojer, A. Venugopal, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6248-6255.
- [88] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075-5079.
- [89] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5229-5233.
- [90] A. Fischbach, F. Perdih, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics*, **2006**, *25*, 1626-1642.
- [91] R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokhov, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2003**, 1008-1009.
- [92] H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5767-5771.
- [93] M. Zimmermann, J. Volbeda, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Comp. Rend. Chim.* **2010**, *13*, 651-660.
- [94] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, H. Sitzmann, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7266-7277.
- [95] H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5767-5771.
- [96] A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 5755-5765.



- [97] D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2665-2669.
- [98] D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2611-2614.
- [99] D. Bojer, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6239-6247.
- [100] E. Le Roux, F. Nief, F. Jaroschik, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 4866-4870.
- [101] E. L. Roux, Y. Liang, K. W. Törnroos, F. Nief, R. Anwander, *Organometallics*, **2012**, *31*, 6526-6537.
- [102] D. Bojer, *Dissertation, Reaktivitäten der Tris(tetramethylaluminat der Seltenen Erden mit cyclischen Polyamiden*, Universität Bielefeld, **2011**.
- [103] R. Litlabø, M. Zimmermann, K. Saliu, J. Takats, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9560-9564.
- [104] R. Litlabø, M. Zimmermann, K. Saliu, J. Takats, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9702-9706.
- [105] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [106] N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 433-442.
- [107] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
- [108] M. Enders, *Assigning and Understanding NMR Shifts of Paramagnetic Metal Complexes*. In *Modeling of Molecular Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [109] G. Pintacuda, M. John, X.-C. Su, G. Otting, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 206-212.
- [110] R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R. D. Fischer, P. Laubereau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 315-319.
- [111] G. N. La Mar, W. D. Horrocks, R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York and London, **1973**.
- [112] W. D. Horrocks, J. P. Sipe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6800-6804.
- [113] C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5160-5162.
- [114] A. Nieland, *Diplomarbeit, Darstellung und Charakterisierung dikationischer Methyl-Seltenerdmetall-Komplexe induziert durch Kronenether*, Universität Bielefeld, **2009**.
- [115] R. Duchateau, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5506-5516.
- [116] W. Yi, J. Zhang, M. Li, Z. Chen, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11813-11824.
- [117] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1617-1629.
- [118] L. Lukešová, B. D. Ward, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4652-4657.
- [119] H. Schumann, L. Esser, J. Loebel, A. Dietrich, D. Van der Helm, X. Ji, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2585-2592.
- [120] W. Huang, B. M. Upton, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, *Organometallics*, **2013**, *32*, 1379-1386.
- [121] I. Bertini, M. B. L. Janik, Y.-M. Lee, C. Luchinat, A. Rosato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4181-4188.

## **Publikation Nr. 1**

Cationic rare-earth-metal methyl complexes:  
a new preparative access exemplified for Y and Pr

Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel

*Dalton Trans.* **2010**, 39, 6753–6760.

This article is published as part of the *Dalton Transactions* themed issue entitled:

## New Horizons in Organo-f-element Chemistry

Guest Editor: Geoff Cloke  
University of Sussex, UK

Published in [issue 29, 2010](#) of *Dalton Transactions*

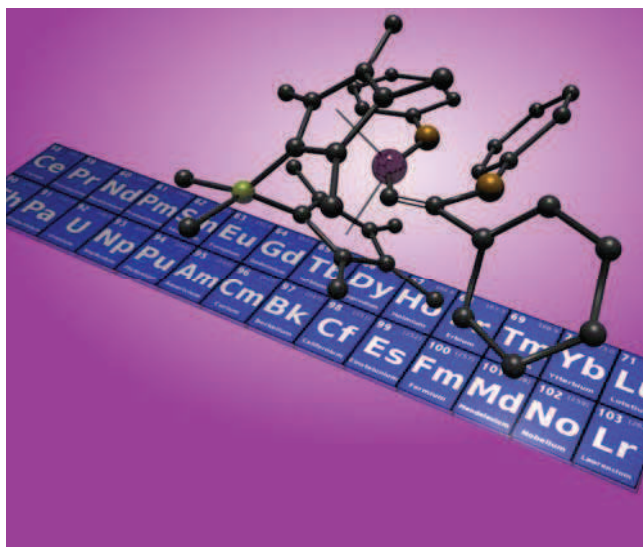


Image reproduced with the permission of Tobin Marks

Articles in the issue include:

### PERSPECTIVES:

[Organo-f-element catalysts for efficient and highly selective hydroalkoxylation and hydrothiolation](#)

Charles J. Weiss and Tobin J. Marks, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/c003089a

[Non-classical divalent lanthanide complexes](#)

François Nief, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/c001280g

### COMMUNICATIONS:

[A bimetallic uranium  \$\mu\$ -dicarbide complex: synthesis, X-ray crystal structure, and bonding](#)

Alexander R. Fox, Sidney E. Creutz and Christopher C. Cummins  
*Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/c0dt00419g

### PAPERS:

[Coordination polymerization of renewable butyrolactone-based vinyl monomers by lanthanide and early metal catalysts](#)

Garret M. Miyake, Stacie E. Newton, Wesley R. Mariott and Eugene Y.-X. Chen,  
*Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/c001909g

Visit the *Dalton Transactions* website for more cutting-edge inorganic and organometallic chemistry research

[www.rsc.org/dalton](http://www.rsc.org/dalton)

# Cationic rare-earth-metal methyl complexes: a new preparative access exemplified for Y and Pr<sup>†</sup>

Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler and Norbert W. Mitzel\*

Received 2nd February 2010, Accepted 1st April 2010

First published as an Advance Article on the web 4th May 2010

DOI: 10.1039/c002252g

A new procedure for the generation of cationic methyl complexes of rare-earth metals has been developed for yttrium and praseodymium as two examples from the rare-earth series. The reactions of the rare-earth-metal tetramethylaluminates [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] of yttrium and praseodymium with three differently sized crown ethers in thf, namely [12]crown-4, [15]crown-5 and [18]crown-6, respectively, led to the compounds [YMe([12]crown-4)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[AlMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub> (**1**), [PrMe([12]crown-4)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[AlMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub> (**2**), [YMe([15]crown-5)(thf)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[AlMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub> (**3**), [Pr([15]crown-5)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>[AlMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>3</sub> (**4**), [YMe([18]crown-6)(thf)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[AlMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub> (**5**) and [PrMe([18]crown-6)(thf)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[AlMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub> (**6**). With the exception of **4**, all compounds contain molecular di-cations with a Ln-CH<sub>3</sub> unit bonded to one (**3**, **4**, **6**) or two (**1**, **2**) crown-ether molecules. The compounds were characterised by determination of their crystal structures, by elemental analyses and in the case of the yttrium compounds by variable temperature NMR spectroscopy. The latter gives insights into molecular dynamic processes and methyl group exchange between cations and anions in solution.

## Introduction

Cationic complexes of the rare-earth metals have become important organometallic species.<sup>1,2</sup> Apart from the fundamental interest in such species, they have been demonstrated to act as key intermediates in homogeneous  $\alpha$ -olefin polymerization and related catalytic processes. In this respect there are some noteworthy parallels to the cationic organometallic chemistry of the group 4 elements.<sup>3</sup> However, compared to this rich and intensely pursued group 4 chemistry, the corresponding rare-earth metal chemistry can be seen still in its infancy. In a still almost up-to-date review from 2006, Okuda *et al.* list a number of rare-earth metal alkyl complexes<sup>4</sup> and discuss their applications in olefin polymerization catalysis (ethylene,  $\alpha$ -olefins, styrene, 1,3-dienes, isobutene), as catalysts for hydroamination, alkyne dimerisation and hetero-Diels–Alder reactions as well as for the reduction of N<sub>2</sub>.

Mono-cationic alkyl rare-earth-metal complexes include crown-ether-type ligand containing species, mostly of the type [Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(crown)(thf)<sub>x</sub>]<sup>5–7</sup> and the methyl species [YMe<sub>2</sub>(12-crown-4)(thf)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,<sup>8</sup> but also complexes with other stabilising neutral L<sub>n</sub>-ligands like *N,N,N*-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane<sup>9</sup> and 1,4,7-trithiacyclononane,<sup>10</sup> tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methane<sup>11</sup> and 1,1,1-tri{2-[4-(*S*)-isopropylloxazolyl]}-ethane.<sup>12</sup> Commonly the preparative access is through the abstraction of an alkyl-anion by a strong Lewis acid (mostly BPh<sub>3</sub> or B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) starting from neutral metal alkyl complexes stabilised by thf or the above mentioned multi-dentate ligands.

Examples for di-cationic alkyl rare-earth-metal complexes contain in almost all cases CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> groups and also include species with polydentate ligands of the crown-ether type, *e.g.* [Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)([12]crown-4)(thf)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub>,<sup>6</sup> 1,4,7-trithiacyclononane,<sup>10</sup> and 1,1,1-tri{2-[4-(*S*)-isopropylloxazolyl]}-ethane.<sup>12</sup> Structurally characterised representatives of this type are still scarce, but more such information is available on alkyl complexes with tetrahydrofuran<sup>6,8,13</sup> or pyridine<sup>14</sup> as stabilising ligands. Note that most of the latter contain metal-bound methyl groups.

Another source for cationic methyl complexes has been found in the rare-earth-metal tetramethylaluminates [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]. The reaction of [Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] with the Brønsted acid [NEt<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> afforded the dimethyl derivative [YMe<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.<sup>8</sup> The versatility of such [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] reagents<sup>15</sup> is remarkable. We discovered that reactions of [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] with the neutral cyclic triaminal 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane (TMTAC) initiates multiple C-H activation reactions (M = La, Sm, Y), whereby methylenediid (carbene complexes) and carbide species, with unusual coordination of the CH<sub>2</sub><sup>2-</sup> and C<sup>4-</sup> units in a surrounding of electropositive metal atoms and coordination numbers up to six for the carbide ions are formed.<sup>16</sup> This reactivity resembles the earlier reports of Anwender *et al.*, who found simple mono-dentate bases as trimethylphosphine to induce multiple C-H activation of [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] resulting in the formation of methylene, methine and carbide units in larger aggregates,<sup>17</sup> but also some trinuclear ionic  $\mu_3$ -methylidene complexes of yttrium and lutetium.<sup>18</sup> Even the formation of elusive trimethylanthanide species with simple bases such as diethyl ether was observed.<sup>18</sup> Only recently we discovered a further type of reactions of [Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] with the more bulky 1,3,5-tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexane (TCyTAC), which does not only lead to the carbyne complex [(TCyTAC)SmCH(AlMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] with five-coordinate carbon atom, but as the major reaction pathway to a base-induced reduction of Sm<sup>III</sup> to Sm<sup>II</sup> to give [(TCyTAC)<sub>2</sub>Sm<sup>II</sup>(AlMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] with loosely

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, 33615, Bielefeld, Germany. E-mail: mitzel@uni-bielefeld.de; Fax: +49(0)521 106 6026

<sup>†</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: Variable temperature spectra for **1**, **3** and **5** and <sup>27</sup>Al NMR spectra for **1** and **3**. CCDC reference numbers 764350, 764351, 764352, 764353, 764354 and 764355. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c002252g

$\eta^1$ -bound  $(\text{AlMe}_4)^-$  ligands or  $[(\text{TCyTAC})\text{Sm}^{\text{II}}\mu\text{-}(\eta^1\text{Me-AlMe}_2\text{-}\eta^1\text{Me})_2\text{Sm}^{\text{II}}(\text{TCyTAC})]$ , depending on the solvent employed in the reaction.<sup>19</sup>

In addition to CH-activation and base-induced reduction, here we report a third type of poly-base induced reactivity for  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ : the formation of di-cationic methyl complexes upon employing crown ethers of different size and number of donor functions.

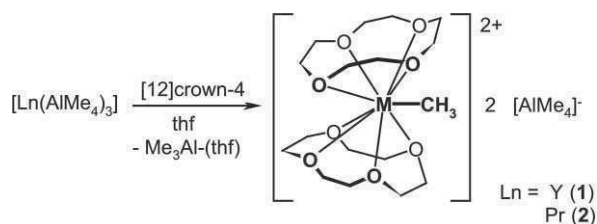
## Results and discussion

### Reactions of $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ with crown ethers

As precursors for the present studies, the tristetramethylaluminates  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  of the rare-earth-metals yttrium (smaller ionic radius:  $\text{Y}^{3+}$  1.01 Å for CN 8)<sup>20</sup> and praseodymium (larger ionic radius:  $\text{Pr}^{3+}$  1.12 Å for CN 8) were used as two examples from the series of rare-earth metals. They were reacted with the common crown ethers [12]crown-4, [15]crown-5 and [18]crown-6.

For the two reactions involving the smallest of the three crown-ethers, [12]crown-4, we found two products of the same type, **1** and **2**, di-cations with two crown-ether ligands and one metal-bound methyl unit (Scheme 1).

The abstracted unit of  $\text{AlMe}_3$  is likely to be coordinated to thf or the crown ether and was usually not isolated during crystallisation of the products.

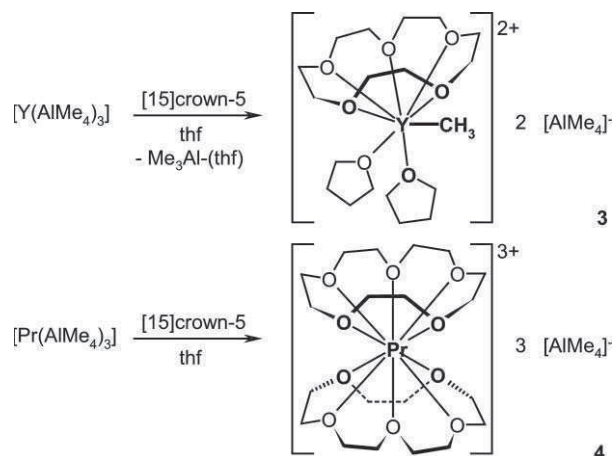


**Scheme 1** Reactions of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  with [12]crown-4.

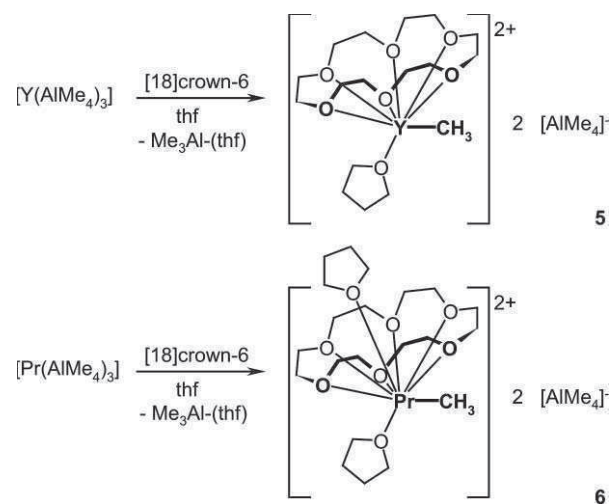
For the two reactions involving the medium size crown-ether, [15]crown-5, we found two very different products, **3** and **4** (Scheme 2). In the case of yttrium, an Y-Me di-cation was formed, with the Y atom bonded to only one crown-ether ligand, but the coordination sphere completed by two thf molecules. In the case of praseodymium we observed the formation of **4** with a tri-cation without metal-carbon bond, *i.e.* the complete abstraction of all three  $(\text{AlMe}_4)^-$  ligands. The  $\text{Pr}^{3+}$  ion is coordinated only by two crown-ether ligands.

For the two reactions involving the largest crown-ether, [18]crown-6, we found two related products, **5** and **6** (Scheme 3). Both compounds contain Ln-Me di-cations bound to one crown-ether molecule. In both cases an Ln-Me di-cation is formed, with the metal atom bonded to one crown-ether ligand only. The coordination sphere of the Y compound **5** is completed by one thf molecule, but in the case of larger  $\text{Pr}^{3+}$  **6** its coordination sphere contains two thf molecules.

All compounds, **1-6**, were characterised by single crystal X-ray diffraction, in part by elemental analyses and for the yttrium compounds by NMR spectroscopy. In the following paragraphs we describe the molecular structures of the cations in more detail.



**Scheme 2** Reactions of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  with [15]crown-5.



**Scheme 3** Reactions of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  with [18]crown-6.

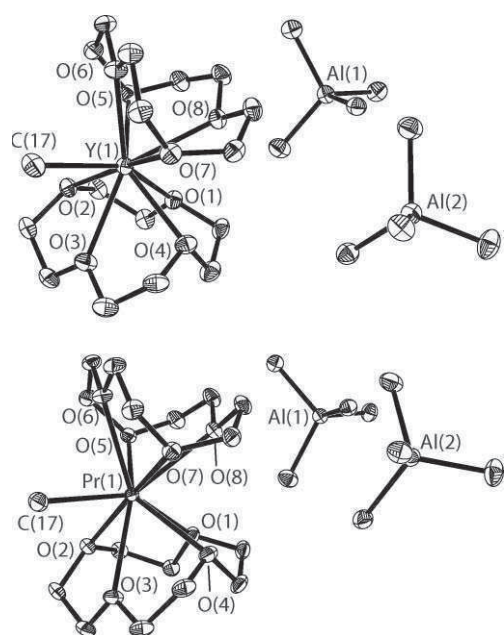
### $[\text{YMe}(\text{[12]crown-4})_2][\text{AlMe}_4]_2$ (**1**)

The structure of compound **1** in the solid state was determined by X-ray diffraction and is shown in Fig. 1. Selected structural parameter values are listed in Table 1. Although **1** was crystallised from thf, the complex is non-solvated. Two [12]crown-4 ligands coordinate both with their four oxygen atoms to the di-cationic  $[\text{YMe}]^{2+}$ -fragment resulting in a coordination number of nine. The distance C(17)-Y(1) at 2.410(2) Å compares well to literature values like that of  $[\text{YMe}(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]$  (2.418(3) Å),<sup>21</sup> whereas methyl-yttrium bonds of mono-cationic dimethyl complexes like  $[\text{YMe}_2(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]$  (2.526(2), 2.508(2) Å) are somewhat longer.<sup>8</sup> One of the crown-ether entities resides in a boat-conformation, with the bond lengths of O(5) and O(7) to Y(1) being slightly smaller than those of O(3) and O(8), whereas the second crown-ether molecule shows a conformation more difficult to assign.

The distances of the oxygen atoms to yttrium cover a range from 2.401(2) to 2.536(2) Å, which is in agreement with literature values in  $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{[12]crown-4}](\text{thf})_3[\text{BPh}_3]$  (2.526(2), 2.508(2) Å)<sup>6</sup> and slightly shorter than in  $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3][\text{[12]crown-4}]$  (2.571(7)–2.627(6) Å).<sup>5</sup> The mean Al–C distance of the  $[\text{AlMe}_4]^-$

**Table 1** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for the molecular structure of **1** (M = Y) and the isostructural **2** (M = Pr)

distances			angles		
	<b>1</b> (M = Y)	<b>2</b> (M = Pr)		<b>1</b> (M = Y)	<b>2</b> (M = Pr)
M(1)–C(17)	2.410(2)	2.484(3)	C(17)–M(1)–O(1)	145.8(1)	145.1(1)
M(1)–O(1)	2.465(2)	2.576(2)	C(17)–M(1)–O(2)	82.7(1)	83.6(1)
M(1)–O(2)	2.483(1)	2.570(2)	C(17)–M(1)–O(3)	72.8(1)	73.0(1)
M(1)–O(3)	2.534(2)	2.610(2)	C(17)–M(1)–O(4)	114.6(1)	115.9(1)
M(1)–O(4)	2.452(2)	2.550(2)	C(17)–M(1)–O(5)	110.1(1)	111.1(1)
M(1)–O(5)	2.401(2)	2.507(2)	C(17)–M(1)–O(6)	74.0(2)	74.4(1)
M(1)–O(6)	2.499(2)	2.590(2)	C(17)–M(1)–O(7)	86.4(2)	89.1(1)
M(1)–O(7)	2.429(1)	2.520(1)	C(17)–M(1)–O(8)	141.4(1)	141.6(1)
M(1)–O(8)	2.536(2)	2.653(2)	O(2)–M(1)–O(3)	62.6(1)	61.5(1)
			O(5)–M(1)–O(6)	64.2(1)	63.5(1)
			O(6)–M(1)–O(7)	64.4(1)	63.5(1)

**Fig. 1** Molecular structure of **1** (above) and **2** (below) in the crystalline state including the  $[\text{AlMe}_4]$  anions to show their clear separation from the cations. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level.

anion averages to 2.017 Å, which also agrees well with the literature.<sup>22</sup>

#### $[\text{PrMe}(\text{[12]crown-4})_2][\text{AlMe}_4]_2$ (**2**)

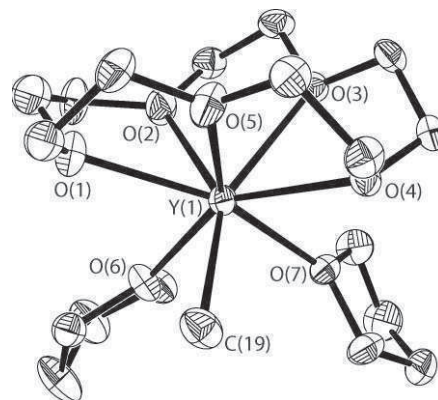
The di-cationic methyl sandwich complex **2** (Fig. 1) was crystallized from thf solution. Both complexes, **1** and **2**, crystallise in the same monoclinic space group  $P2_1/c$  and have similar cell constants. In fact, **2** is isostructural to **1**. However, due to the larger ionic radius for  $\text{Pr}^{3+}$  (1.12 Å for CN 8)<sup>20</sup> compared to that of  $\text{Y}^{3+}$  (1.01 Å), all bonds of **2** involving the metal atom are *ca.* 0.1 Å longer than the corresponding ones in **1**. A set of selected structural parameters is listed in Table 1 and together with the values of **1** for comparison. Due to the fact that both compounds do not contain coordinated thf molecules despite they were crystallised from thf solution, one may conclude that the metal atoms have reached a certain degree of coordinative saturation.

**Table 2** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for the molecular structure of **3**

distances		angles	
Y(1)–C(13)	2.405(3)	C(19)–Y(1)–O(1)	88.6(2)
Y(1)–O(1)	2.446(1)	C(19)–Y(1)–O(2)	147.4(1)
Y(1)–O(2)	2.434(2)	C(19)–Y(1)–O(3)	149.8(1)
Y(1)–O(3)	2.504(2)	C(19)–Y(1)–O(4)	84.3(1)
Y(1)–O(4)	2.435(2)	C(19)–Y(1)–O(5)	85.0(1)
Y(1)–O(5)	2.404(2)	C(19)–Y(1)–O(6)	82.9(1)
Y(1)–O(6)	2.370(2)	C(19)–Y(1)–O(7)	92.8(1)
Y(1)–O(7)	2.364(2)	O(6)–Y(1)–O(7)	77.2(1)
		O(6)–Y(1)–O(1)	77.6(1)
		O(7)–Y(1)–O(4)	73.7(1)
		O(1)–Y(1)–O(5)	66.1(1)
		O(5)–Y(1)–O(4)	65.9(1)

#### $[\text{YMe}(\text{[15]crown-5})(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$ (**3**)

Compound **3** was also crystallized from thf. Its structure is shown in Fig. 2, selected structure parameters are listed in Table 2. In contrast to **1** and **2**, compound **3** is a solvated di-cationic monomethyl complex. In compound **3** a methyl group and just one crown ether ligand coordinate to the rare earth metal ion. Binding two [15]crown-5 molecules with all their five oxygen donor-sites to an  $[\text{YMe}]^{2+}$  cation would lead to a coordination number of 11, which obviously exceeds the acceptor capacity of  $\text{Y}^{3+}$ . It is therefore more favourable for the system to bind only one crown

**Fig. 2** Molecular structure of the cation of **3** in the crystalline state. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. Non-bonded solvate molecules (thf) in the crystal were omitted for clarity.



**Table 3** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for the molecular structure of **4**

distances		angles	
Pr(1)–O(1)	2.604(2)	O(1)–Pr(1)–O(2)	62.3(1)
Pr(1)–O(2)	2.573(2)	O(2)–Pr(1)–O(3)	62.4(1)
Pr(1)–O(3)	2.578(2)	O(3)–Pr(1)–O(4)	60.5(1)
Pr(1)–O(4)	2.661(2)	O(4)–Pr(1)–O(5)	60.0(1)
Pr(1)–O(5)	2.686(3)	O(5)–Pr(1)–O(1)	59.9(1)
Pr(1)–O(6)	2.610(3)	O(1)–Pr(1)–O(6)	63.8(1)
Pr(1)–O(7)	2.632(2)	O(1)–Pr(1)–O(10)	73.9(1)
Pr(1)–O(8)	2.614(2)		
Pr(1)–O(9)	2.536(2)		
Pr(1)–O(10)	2.510(2)		

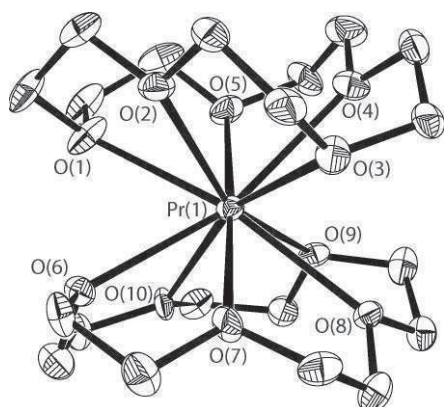
ether molecule and further saturate the coordination sphere by two thf donors. This leads to a coordination number of eight and avoids the necessity of accepting two crown ether molecules with a reduced hapticity.

The C(19)–Y(1) distance at 2.405(3) Å is nearly equidistant to the corresponding one in **1** at 2.410(2) Å. [15]Crown-5 coordinates more “crown-like” (unfolded) than [12]crown-4 in **1**. The Y–O(thf) bond lengths are 2.363(2) and 2.370(2) Å and thus significant shorter than the Y–O distances to the crown-ether donor sites. These two values agree well with the Y–O(thf) values of di-cationic complexes, which Okuda *et al.* have reported for [YMe(thf)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (2.352(3)–2.427(3) Å).<sup>21</sup>

Due to the ionic radius of Y<sup>3+</sup> (1.01 Å with CN = 8<sup>20</sup> and the diameter of [15]crown-5 (1.70–2.20 Å) we expected a more planar structure of the crown ether ligand in the coordination sphere of to the metal atom. In fact, there is an almost planar arrangement of five oxygen atoms with a maximum deviation of 0.19 Å, but this pentagon O(1)–O(5)–O(4)–O(7)–O(6) is composed of three crown-ether and two thf oxygen atoms. The Y(1)–C(19) bond is approximately vertically oriented to this O<sub>5</sub>-plane and forms angles to the remaining oxygen atoms of 147.4(2)° (C(19)–Y(1)–O(2)) and 149.8(1)° (C(19)–Y(1)–O(3)).

#### [Pr([15]crown-5)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (**4**)

Compound **4** was also crystallized from thf. Its structure is shown in Fig. 3, selected structure parameters are listed in Table 3. In contrast to **3**, and also the other compounds in this contribution, **4** does not contain an organometallic cation, *i.e.* there is no Ln–C

**Fig. 3** Molecular structure of **4** in the crystalline state. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level.**Table 4** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for the molecular structure of **5**

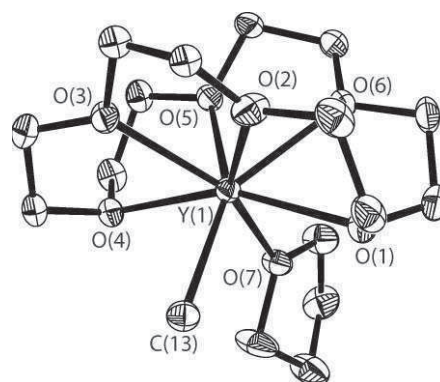
distances		angles	
Y(1)–C(19)	2.407(2)	C(13)–Y(1)–O(1)	80.2(1)
Y(1)–O(1)	2.413(1)	C(13)–Y(1)–O(2)	90.8(1)
Y(1)–O(2)	2.375(1)	C(13)–Y(1)–O(3)	89.0(1)
Y(1)–O(3)	2.383(1)	C(13)–Y(1)–O(4)	84.9(1)
Y(1)–O(4)	2.431(1)	C(13)–Y(1)–O(5)	150.6(1)
Y(1)–O(5)	2.463(1)	C(13)–Y(1)–O(6)	144.8(1)
Y(1)–O(6)	2.449(1)	C(13)–Y(1)–O(7)	92.9(1)
Y(1)–O(7)	2.327(1)	O(7)–Y(1)–O(1)	83.8(1)
		O(7)–Y(1)–O(4)	78.7(1)
		O(4)–Y(1)–O(1)	156.4(1)
		O(5)–Y(1)–O(3)	80.6(1)
		O(6)–Y(1)–O(2)	78.6(1)

bond. **4** contains a tri-cation, comprising a Pr<sup>3+</sup> ion in a sandwich-like surrounding of two [15]crown-5 ligands, with a coordination number of ten. Only two other double-decker [15]crown-5 rare-earth metal complexes have been reported so far, but in contrast to **4** those are two-valent metal species of Sm and Eu;<sup>23</sup> a Pr complex of this type is so far unprecedented. The (AlMe<sub>4</sub>)<sup>−</sup> anions are well separated from the tri-cation. The experimentally proven preference for this situation over a mixed coordination by crown-ether molecules, methyl groups and thf donors observed for the slightly smaller Y<sup>3+</sup>, suggests that the larger ionic radius of Pr<sup>3+</sup> is the reason for this observation.

The two crown-ether ligands are oriented in a way that they try to avoid mutual contacts, *i.e.* they adopt a staggered conformation, whereas the mean planes defined by the oxygen atoms of each ligand are nearly parallel (2.6°). The Pr–O bond lengths vary over the range 2.496(4) to 2.699(6) Å.

#### [YMe([18]crown-6)(thf)][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**5**)

Compound **5** is a further salt comprising a methyl-yttrium dication and two [AlMe<sub>4</sub>]<sup>−</sup> anions. The metal atom in the anion bears one [18]crown-6 ligand, one methyl group and one thf molecule, hence the formal coordination number is eight. The structure of **5** is depicted in Fig. 4, a list of structural parameters is given in Table 4.

**Fig. 4** Molecular structure of **5** in the crystalline state. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level.

The C(13)–Y(1) distance (2.407(1) Å) is similar to the corresponding values discussed for **1** and **3**. The crown ether coordinates with all six oxygen atoms in a “butterfly-like” manner to the metal

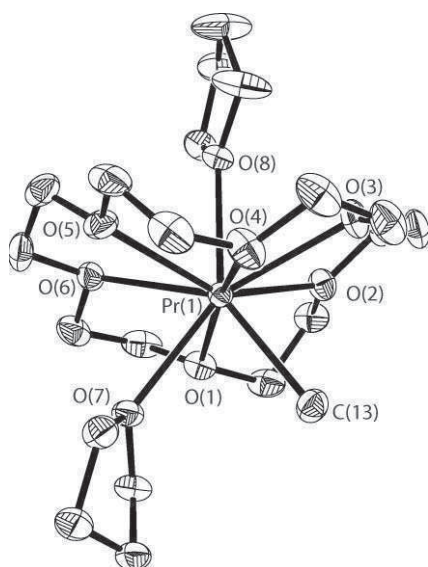
atom. C(13), Y(1) and O(7) define an approximate mirror plane. This is also reflected by the similar structural parameters related by this pseudo-symmetry. Because of the large diameter of [18]crown-6, the ligand encloses the yttrium atom in a way occupying most of its coordination sphere. For this reason just one solvent molecule is allowed to bind to the yttrium atom.

The Y(1)–O(7)(thf) bond (2.327(2) Å) is a bit shorter than in **3** or the O(thf)–Y distances listed in literature.<sup>6</sup> There is a larger distribution of Y–O bond lengths to the crown ether in **5** than in the previously discussed cases **1** and **3**. The two oxygen atoms O(2) and O(3), which are closest to the CH<sub>2</sub> ligand, show shorter bonds to yttrium, than the others (Y(1)–O(2) 2.374(2) and Y(1)–O(3) 2.375(1) Å).

In complex **5** the yttrium atom is surrounded by two nearly near-orthogonal pentagons O<sub>5</sub> and O<sub>4</sub>C, which both include O(1) and O(4). The mean planes [O(1)–O(2)–O(3)–O(4)–O(7)] and [C(13)–O(4)–O(5)–O(6)–O(1)] enclose an angle of 88°.

#### [PrMe([18]crown-6)(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**6**)

The reaction of [Pr(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] with [18]crown-6 gave compound **6**, which crystallised from thf solution. The structure obtained by X-ray crystallography is depicted in Fig. 5, structural parameters are listed in Table 5. The constitution of the cation is not closely related to that of compound **5**. The larger Pr<sup>3+</sup> ion in **6** causes some notable differences. In comparison with **5**, the crown-ether molecule adopts a completely different conformation in the coordination sphere of the Pr<sup>3+</sup> ion in **6**, which is more open, but again as in **5** one can locate an approximate plane of symmetry passing through C(13), Y(1), O(7) and O(8). Compared with **5** this conformation in **6** is also more relaxed concerning the intra-crown conformation; the torsional angles O–C–C–O in **6** have all absolute values larger than 50° (52.2, –54.2, 54.9, 52.3 and 54.7°) *i.e.* closer to the ideal 60°, whereas those in **5** are all below 50° (48.4, 38.6, –43.0, –48.8, –45.6 and –38.2°). These differences in the conformations reflect the smaller ionic radius of Y<sup>3+</sup> on one side, on the other it gives space in **6** for the coordination of an additional thf molecule to coordinate to the praseodymium ion—unusually through the middle of the



**Fig. 5** Molecular structure of **6** in the crystalline state. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level.

**Table 5** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for the molecular structure of **6**

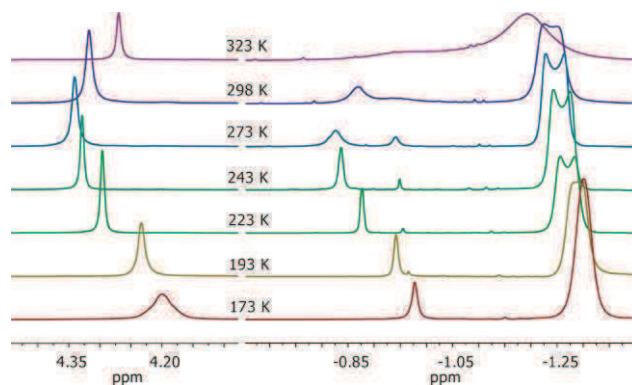
distances		angles	
Pr(1)–C(13)	2.487(2)	C(13)–Pr(1)–O(1)	87.1(1)
Pr(1)–O(1)	2.576(2)	C(13)–Pr(1)–O(2)	79.1(1)
Pr(1)–O(2)	2.567(2)	C(13)–Pr(1)–O(3)	77.2(1)
Pr(1)–O(3)	2.638(2)	C(13)–Pr(1)–O(4)	81.7(1)
Pr(1)–O(4)	2.607(2)	C(13)–Pr(1)–O(5)	130.5(1)
Pr(1)–O(5)	2.605(2)	C(13)–Pr(1)–O(6)	138.9(1)
Pr(1)–O(6)	2.634(2)	C(13)–Pr(1)–O(7)	74.3(1)
Pr(1)–O(7)	2.581(1)	C(13)–Pr(1)–O(8)	143.3(1)
Pr(1)–O(8)	2.592(2)	O(7)–Pr(1)–O(1)	74.1(1)
		O(7)–Pr(1)–O(4)	95.0(1)
		O(7)–Pr(1)–O(5)	77.4(1)
		O(7)–Pr(1)–O(6)	71.9(1)
		O(8)–Pr(1)–O(1)	98.2(1)
		O(8)–Pr(1)–O(2)	71.8(1)
		O(8)–Pr(1)–O(3)	69.7(1)
		O(8)–Pr(1)–O(4)	95.5(1)
		O(8)–Pr(1)–O(5)	76.2(1)
		O(8)–Pr(1)–O(6)	72.0(1)

crown-ether ring. At praseodymium, this leads to a coordination number of nine.

In accordance with the larger ionic radius but also the increased coordination number due to the additional thf ligand, the C(13)–Pr(1) bond at 2.487(2) Å is longer than the corresponding Y–C bond in **5** (2.407(2) Å). This applies in general to all corresponding bonds.

#### NMR spectroscopy and molecular dynamics

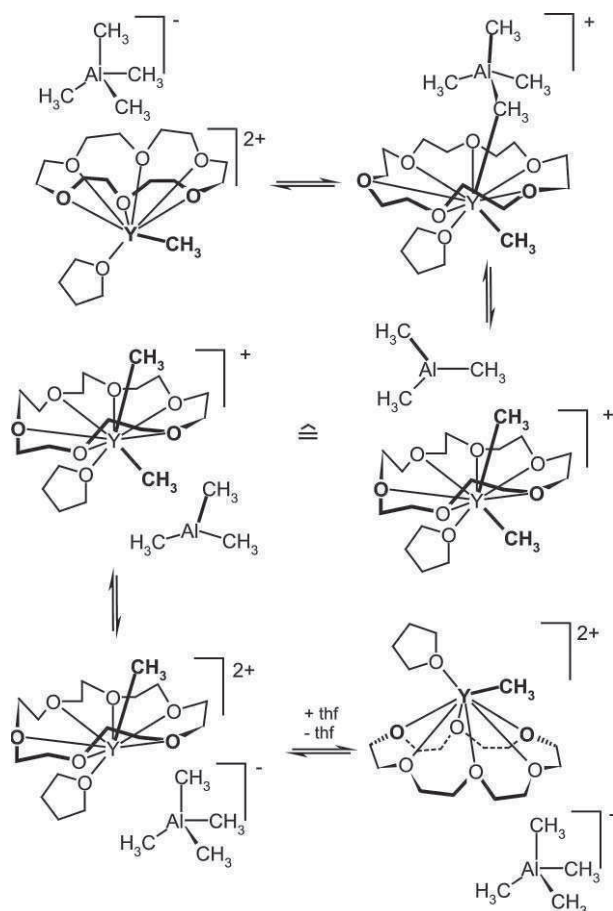
As the paramagnetism of Pr<sup>3+</sup> prohibits recording well-resolved NMR spectra of praseodymium compounds, variable-temperature NMR studies were carried out for all yttrium complexes. <sup>1</sup>H NMR spectra of **5** in [D<sub>8</sub>]-thf are depicted in Fig. 6. In contrast to the spectra of **1** and **3**, which are provided in the Supplementary Information,<sup>†</sup> the VT-NMR spectra of **5** show only one resonance for the methylene groups of the crown ether. In earlier contributions, crown ether adducts of organoyttrium compounds like [Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][12]crown-4] were discussed, postulating a complete dissociation of the crown ether in thf solution.<sup>5</sup> We exclude such a possibility for **5** a) due to the high chelate effect of a crown ether with six donor atoms and b) due to



**Fig. 6** Variable-temperature <sup>1</sup>H NMR spectra (600.13 MHz) of **5** in [D<sub>8</sub>]-thf. The thf region is not shown; it contains two sets of signals for thf, [D<sub>8</sub>]-thf stemming from the solvent and normal thf introduced with the sample of **5**.

the fact that the observed signal varies in shift with temperature, more than expected for a free molecule and c) because the spectra of **1** and **3** suggest that the crown ether remains bonded to the metal atom. The fact that the diastereotopic methylene protons of the coordinated crown ether are generally broad, and turn into an even broader signal at 173 K indicate an exchange between the diastereotopic hydrogen atoms. A mechanism that allows for that without dissociation of the crown ether from the metal atom is suggested by the structure of **6**, *i.e.* a slippage of the metal atom through the crown-ether molecule. This can explain why the large crown ether [18]crown-6 is able to show such dynamics, whereas the smaller rings [15]crown-5 and [12]crown-4 cannot.

Scheme 4 shows equilibria between possible intermediate species for such a combined dynamic process of thf-donor and methyl group exchange accompanied by slippage of the yttrium atom through the ring. In a first step an  $(\text{AlMe}_4)^-$  anion may coordinate to the yttrium atom in **5** (referring to the structure found in the crystal). The next step for exchange could be a dissociation into an  $[\text{YMe}_2]^+$  mono-cationic complex and  $\text{AlMe}_3$  followed by an attack of  $\text{AlMe}_3$  to the other methyl group and removing it as  $(\text{AlMe}_4)^-$  anion (note that the postulated  $\text{AlMe}_3$  intermediate is of course thf-complexed in thf solution). An exchange of thf molecules with the solvent removes the original thf donor and replaces it by one coordinating from the other side (this exchange could also occur at a different step of this process). At this stage, the crown-ether



**Scheme 4** Postulated intermediate for the methyl group exchange process in solution. The thf exchange depicted in the last step could also occur at a different step of the shown sequence.

ligand can flip to the other side recovering the same structure as in the beginning, but with inversed diastereotopic methylene groups in the crown ether.

The crown-ether signals change their shift between 4.2 and 4.35 ppm, whereby the largest low-field shift is accompanied with an occurrence of a second signal for a yttrium-bound methyl group at about  $-0.94$  ppm (beneath on at  $-0.82$  ppm), which could be assigned a  $[\text{YMe}_2]^+$  mono-cationic complex. At higher temperature the Y-Me signals coalesce into one broad signal, which is finally merging up with the methyl groups bound to aluminium, *i.e.* indicating a rapid exchange of all metal bound methyl groups.

Although with a different dynamics for the crown ether units, such similar observations of a rapid exchange process of the methyl groups were also made for **1** and **3** (spectra of these compounds are provided in the Supplementary Information†). Note also that a rapid methyl group exchange between the  $[\text{YMe}_2]^+$  and  $[\text{AlMe}_4]^-$  entities is frequently observed, for instance in the precursor compound  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$ .<sup>15</sup>

At lower temperature the spectra in Fig. 6 show the singlet  $-0.94$  ppm at 273 K to decrease in intensity, while the one at  $-0.82$  ppm (273 K) is shifted to  $-0.96$  ppm at 173 K and is the only signal remaining in this region at that temperature. This spectrum at 173 K is consistent with the structure of **5** observed in the crystal structure including the relative signal intensities.

The exchange process is also evident from the splitting of the  $[\text{AlMe}_4]^-$  signal into two peaks, best visible at 273 K, which merge into one single feature at 173 K.

In summary, the observed signals of **5** at 173 K are consistent with the structure determined in the solid state, whereas at higher temperatures, further species come into play. This is expected, as quite often the crystal structure represents the low-energy form of a dynamic system.

In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **5** one observes a single resonance for the crown-ether, the thf (exchanging with the solvent) and a resonance at  $-6.2$  ppm split into six peaks of same intensity, due to the coupling with the  $^{27}\text{Al}$  nucleus of spin  $I = 5/2$ . In the  $^{27}\text{Al}$  NMR spectrum of **5** one observes just one very sharp signal at 153 ppm. In contrast, a second very broad signal of lower intensity at *ca.* 181 ppm is observed in the spectra of **1** and **3**.

Based on the NMR spectra of **1** and **3** we suppose that there are different species in solution undergoing complicated equilibria. The situation seems less complicated in the case of **5**. This is probably due to the enclosing conformation of the crown-ether ligand in the molecular cation of **5**, and the larger number of donor sites of the crown ether, which reduces the number of possible combinations for the binding of  $\text{Me}^-$ ,  $(\text{AlMe}_4)^-$  and thf ligands.

## Conclusion

In this contribution we have demonstrated that the action of poly-bases of the crown-ether type onto  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  reagents show a quite different reactivity as compared to the cyclic poly-N-bases, like the tri-aminals  $(\text{RNCH}_2)_3$ . Whereas the latter cause CH-activation<sup>16</sup> with smaller R and even base-induced reductions<sup>19</sup> in the case of  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  and with larger R, the crown ethers lead to abstraction of  $(\text{AlMe}_4)^-$  anions and  $\text{AlMe}_3$  units affording molecular methyl cations of the rare earth metals. This poly-base induced generation of cationic methyl complexes complements

**Table 6** Comparison of structural parameters of compounds 1-6

Compound	Ln	Ln-CH <sub>3</sub>	Ln-O(crown)	Ln-O(thf)
1	Y	2.410(2)	2.401(1)–2.536(2)	—
2	Pr	2.484(2)	2.507(1)–2.653(1)	—
3	Y	2.405(3)	2.404(2)–2.504(2)	2.364(2) 2.370(2)
4	Pr	—	2.496(4)–2.699(6)	—
5	Y	2.407(2)	2.375(2)–2.463(2)	2.327(1)
6	Pr	2.487(2)	2.576(2)–2.638(2)	2.581(1); 2.592(2)

the earlier findings of cation generation from [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] using Brønsted acids like [NEt<sub>3</sub>H][BPh<sub>4</sub>].<sup>8</sup>

The type of products of the reactions of crown ethers with [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] depend on the size of the crown-ether and the size of the metal atom. Whereas two units of the relatively small tetradentate [12]crown-4 can coordinate to the metal atoms, still bearing a single methyl group, the larger [15]crown-5 binds only once to yttrium, leaving an Y-CH<sub>3</sub> unit, but twice to praseodymium with removal of all organic groups from [Pr(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] leading to a deca-coordinate trication. For both elements, Y and Pr, only one unit of the largest crown ether we used, [18]crown-6, finds space in the metal atom's coordination sphere, which leads also to di-cations with Ln-CH<sub>3</sub> units; the Y and Pr complexes bind one and two thf molecules, respectively, to saturate their differently sized coordination sphere.

Table 6 lists a series of structural parameters of compounds 1-6 for comparison. For the same metal the bond lengths Ln-C and Ln-O are in a very similar range, showing that the otherwise different bonding situations do not change these structural units very much.

It has to be noted that the solid state structures represent molecular cations which are probably very different from the species in solution. Variable temperature NMR spectra give strong evidence of complicated dynamic processes, not only regarding the binding of the crown-ether ligands to the metals atoms, but also regarding methyl-group exchange-processes between Ln-based cations and Al-based anions.

The variety of reaction types observed for poly-base to [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], CH-activation, base induced reduction and methyl cation complex formation, incites us to try other ring sizes and donor-elements. Such investigations are now in progress.

## Experimental

All operations were performed under an inert atmosphere of argon using modified Schlenk-line or glove box techniques. Thf, toluene and pentane were distilled from Na/benzophenone. They were degassed and freshly condensed from LiAlH<sub>4</sub> or stored in a glove box. [D<sub>8</sub>]thf was dried over Na/K alloy. [Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] and [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] were prepared according to the literature.<sup>15</sup> [15]Crown-5 and [12]crown-4 were dried over molecular sieves (3 Å), distilled and stored in a glove box before use; [18]crown-6 was employed as received. NMR spectra were recorded using Bruker DRX 500 and Bruker Avance 600 spectrometers (references: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C: TMS, <sup>27</sup>Al: 0.1 m Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in D<sub>2</sub>O). Melting points were measured with a Büchi B-545 apparatus. Elemental analyses were carried out using a Leco CHN 932 instrument (the carbon values were generally found to be too low for the Pr compounds, and consequently we abstain from reporting the values for 4 and 6).

## General procedure for the synthesis of compounds 1–6

All compounds were prepared according to following procedure. The tris(tetramethylaluminate) [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (0.5 mmol) was dissolved in toluene (10–15 mL). The crown ether (0.5 mmol) was either added dropwise as neat substance or in the case of [18]crown-6 added dropwise as a solution in toluene (3 mL) leading to immediate precipitation. The mixture was stirred over night and filtered. The solid residue was dried *in vacuo*, dissolved in thf (10 mL) and stirred over night. It was again filtered and the clear filtrate layered with pentane to initiate crystallisation. Crystals were obtained after 1–3 d and identified by single crystal X-ray diffraction experiments and elemental analyses.

### [YMe([12]crown-4)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (1)

Yield 75 mg (25%). M.p. 177 °C with slow decomposition. *M<sub>r</sub>* = 630, found C 47.06, H 9.33%, Al<sub>2</sub>C<sub>25</sub>H<sub>59</sub>O<sub>8</sub>Y requires C 47.62, H 9.43%. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 173 K) δ = -1.01 (m, Y-CH<sub>3</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 4.30 (m, 24 H, [12]crown-4). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 298 K) δ = -5.2 (Y-CH<sub>3</sub> and Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 70.1 ([12]crown-4). <sup>27</sup>Al NMR (130 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 298 K) δ = 153 (s, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>).

### [PrMe([12]crown-4)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (2)

Yield 52 mg (15%). M.p. 165 °C with slow decomposition. *M<sub>r</sub>* = 682, found C 41.89 H 9.51%, Al<sub>2</sub>C<sub>25</sub>H<sub>59</sub>O<sub>8</sub>Pr requires C 43.99, H 8.71%.

### [YMe([15]crown-5)(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (3)

Yield 106 mg (33%). M.p. 176 °C with slow decomposition. *M<sub>r</sub>* = 643, found C 50.34, H 9.66%, Al<sub>2</sub>C<sub>27</sub>H<sub>63</sub>O<sub>7</sub>Y requires C 50.46, H 9.88%. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 173 K) δ = -1.29 (s, 24 H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), -0.86 (s, 3 H, Y-CH<sub>3</sub>), 4.30 (m, 24 H, [15]crown-5). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 298 K) δ = -5.4 (Y-CH<sub>3</sub> and Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 70.0 ([15]crown-5). <sup>27</sup>Al NMR (130 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 298 K) δ = 153 (s, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>).

### [Pr([15]crown-5)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (4)

Yield 216 mg (51%). *M<sub>r</sub>* = 843. M.p. 157 °C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 298 K) δ = -1.49 (br s, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 6.59 (br s, [15]crown-5), 4.93 (br s, [15]crown-5).

### [YMe([18]crown-6)(thf)][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (5)

Yield 94 mg (63%). M.p. 151 °C. *M<sub>r</sub>* = 615, found C 48.37, H 9.43%, Al<sub>2</sub>C<sub>27</sub>H<sub>63</sub>O<sub>7</sub>Y requires C 48.08, H 9.41%. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 173 K) δ = -1.30 (s, 24 H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), -0.98 (s, 3 H, Y-CH<sub>3</sub>), 4.20 (s, 24 H, [18]crown-6). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 298 K) δ = -6.2 (Y-CH<sub>3</sub> and Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 71.4 ([18]crown-6). <sup>27</sup>Al NMR (130 MHz, [D<sub>8</sub>]-thf, 298 K) δ = 153 (s, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>).

### [PrMe([18]crown-6)(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (6)

Yield 227 mg (62%). M.p. 130 °C with slow decomposition. *M<sub>r</sub>* = 739.

**Table 7** Crystal and refinement data for the structure determinations of compounds 1-6

Compound	1	2	3	4	5	6
formula	Al <sub>3</sub> C <sub>25</sub> H <sub>59</sub> O <sub>8</sub> Y	Al <sub>3</sub> C <sub>25</sub> H <sub>59</sub> O <sub>8</sub> Pr	Al <sub>3</sub> C <sub>31</sub> H <sub>71</sub> O <sub>8</sub> Y	Al <sub>3</sub> C <sub>33</sub> H <sub>76</sub> O <sub>10</sub> Pr	Al <sub>3</sub> C <sub>25</sub> H <sub>59</sub> O <sub>7</sub> Y	Al <sub>3</sub> C <sub>29</sub> H <sub>67</sub> O <sub>8</sub> Pr
<i>M<sub>r</sub></i>	630.59	682.59	714.75	842.78	686.70	738.70
cryst size [mm]	0.30 × 0.24 × 0.02	0.30 × 0.26 × 0.12	0.16 × 0.11 × 0.06	0.23 × 0.21 × 0.16	0.30 × 0.30 × 0.21	0.30 × 0.27 × 0.08
cryst. syst.	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (No. 4)	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> (No. 33)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No. 14)
<i>a</i> [Å]	10.9894(3)	11.031(2)	11.6170(3)	22.697(4)	11.3273(1)	11.8610(1)
<i>b</i> [Å]	20.8592(7)	20.9866(15)	11.1132(2)	11.4073(7)	30.0819(3)	14.7330(2)
<i>c</i> [Å]	14.4231(4)	14.514(3)	15.3071(4)	16.757(3)	11.6511(1)	21.8646(2)
$\beta$ [deg]	95.4476(17)	95.581(15)	94.9190(14)	90	109.4467(6)	92.5470(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3291.28(17)	3344.1(10)	1968.90(8)	4338(11)	3743.59(6)	3817.02(7)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.273	1.356	1.206	1.290	1.218	1.285
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.865	1.548	1.566	1.229	1.645	1.362
$\theta$ -range [°]	3 to 27.5	3 to 30.0	3 to 27.5	3 to 30.0	3 to 27.50	3 to 27.5
reflins collected	44359	87757	40037	93846	71869	80699
unique reflins	7526	9735	8804	12629	8569	8736
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.067	0.0502	0.069	0.055	0.056	0.043
reflections <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	5759	8163	8109	9884	7219	7629
completeness [%]	99.6	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
refined param.	334	334	387	428	369	370
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0375/0.0700	0.0234/0.0453	0.0331/0.0731	0.0342/0.0679	0.0300/0.0688	0.0255/0.0606
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0608/0.0770	0.0353/0.0494	0.0393/0.0760	0.0582/0.0767	0.0410/0.0732	0.0321/0.0635
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	0.415/-0.413	0.655/-0.744	0.416/-0.398	2.358/-1.158	0.473/0.401	0.882/-0.818
CCDC no.	764350	764351	764352	764353	764354	764355

### Crystal structure determination†

Suitable crystals were selected and mounted under inter paratone oil. Data collection was undertaken at 100(2) K on a Nonius Kappa CCD diffractometer, with monochromated Mo<sub>K $\alpha$</sub>  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å. For structure solution and refinements the programs Shelxs-97 and Shelxtl-97<sup>24,25</sup> were used. Crystal and refinement details as well as CCDC reference numbers are provided in Table 7.

### Acknowledgements

This work was supported by Fonds der Chemischen Industrie. We are grateful to Brigitte Michel for elemental analysis measurements and Peter Mester for NMR experiments.

### Notes and references

- 1 S. Arndt and J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 339.
- 2 M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **500**, 127.
- 3 R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, 1991, **32**, 325.
- 4 P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge and J. Okuda, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 2404.
- 5 S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, M. Honda and K. Tatsumi, *Dalton Trans.*, 2003, 3622.
- 6 B. R. Elvidge, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6777.
- 7 S. Arndt, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Chem. Commun.*, 2002, 896.
- 8 S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 7640; S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7473.
- 9 S. Hajela, W. P. Schaefer and J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **532**, 45.

- 10 C. S. Tredget, F. Bonnet, A. R. Cowley and P. Mountford, *Chem. Commun.*, 2005, 3301.
- 11 S. C. Lawrence, B. D. Ward, S. R. Dubberley, C. M. Kozak and P. Mountford, *Chem. Commun.*, 2003, 2880.
- 12 B. D. Ward, S. Bellemin-Lapponnaz and L. H. Gade, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 1696; B. D. Ward, S. Bellemin-Lapponnaz and L. H. Gade, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 1668.
- 13 S. Arndt, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 229; S. Arndt, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5075.
- 14 S. Arndt, B. R. Elvidge, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Organometallics*, 2006, **25**, 793.
- 15 (a) W. J. Evans, R. Anwender and J. W. Ziller, *Organometallics*, 1995, **14**, 1107; (b) M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck and R. Anwender, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**, 8784.
- 16 A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammer and N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 2009, 5755.
- 17 L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos and R. Anwender, *Chem.–Eur. J.*, 2008, **14**, 9555.
- 18 H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber and R. Anwender, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5303.
- 19 D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stammer and N. W. Mitzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2611.
- 20 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Cryst.*, 1976, **32**, 751.
- 21 X.-M. Gan, R. T. Pain, E. N. Duesler and H. Nöth, *Dalton Trans.*, 2003, 153.
- 22 (a) M. C. Day, R. D. Rogers, C. R. Kerr and J. L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 1985, **14**, 99; (b) F. J. Craig, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey and M. D. Spicer, *Chem. Commun.*, 1996, 1951; (c) A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov and R. Duchateau, *Organometallics*, 2006, **25**, 715.
- 23 (a) P. Starynowicz, *Polyhedron*, 2003, **22**, 337; (b) P. Starynowicz, *Dalton Trans.*, 2004, 825.
- 24 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1990, **46**, 467.
- 25 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, 1997.

## **Publikation Nr. 2**

### Rare-Earth-Metal Dialkynyl Dimethyl Aluminates

Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel

*Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8268 – 8275.

## Rare-Earth-Metal Dialkynyl Dimethyl Aluminates

Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, and Norbert W. Mitzel\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** A new class of rare-earth-metal alkynyl complexes has been prepared. The reactions of the tris(tetramethylaluminate)s of lanthanum, praseodymium, samarium, yttrium, holmium, and thulium,  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ , with phenylacetylene afforded compounds  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**1**),

Pr (**2**), Sm (**3**), Y (**4**), Ho (**5**), Tm (**6**)). All of these compounds have been characterized by NMR spectroscopy,

**Keywords:** alkynes • aluminum • binding modes • lanthanides • NMR spectroscopy

X-ray crystallography, and by elemental analysis. NMR spectroscopic studies of the series of paramagnetic compounds  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  and  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  have also been performed.

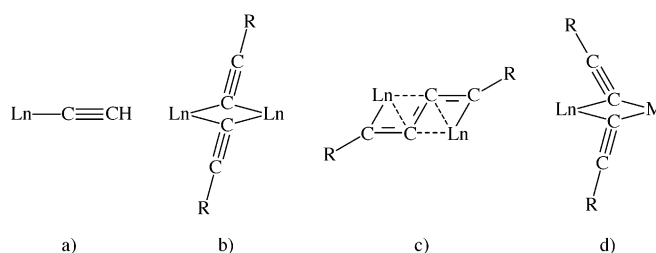
### Introduction

Lanthanide alkynyl complexes have a long history. Their first isolation dates back to the early 1970s.<sup>[1]</sup> In particular, cerium acetylides are often used in organic chemistry and they have attracted interest for the treatment of HIV or breast cancer.<sup>[2]</sup> Since 1987, a lot of rare-earth-metal compounds have been found to catalyze the dimerization of terminal alkynes,  $\text{RC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{C}\equiv\text{CR}$ ,<sup>[3]</sup> these compounds, or their corresponding active species, contain acetylide units that are bonded to the metal atoms.

Different methods for the preparation of rare-earth-metal alkynyl complexes have been reported. Primarily, these methods have included the elimination of salts<sup>[1]</sup> and metal/metal exchange reactions.<sup>[4]</sup> Depending on the redox potential of the rare-earth metal, it is also possible to use divalent complexes, such as  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{dme})]$  ( $\text{dme} = 1,2\text{-dimethoxyethane}$ )<sup>[3a]</sup> and  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{OEt}_2)]$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Eu}$ ),<sup>[5]</sup> to form di-, tri-, or mixed-valence compounds, such as  $[\{(\text{thf})_2\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Eu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\}]$ ,  $[\{(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\}]$ , and  $[\text{Yb}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_4]$ . More-specialized methods for their preparation have included the laser ablation of yttrium and scandium and the co-deposition of these metal atoms with acetylene in matrix-isolation experiments, thereby affording  $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_2)$  and  $\text{HYCCH}$ , among other products.<sup>[6]</sup> However, the most frequently applied method for the gener-

ation of rare-earth-metal alkynyl complexes is the reaction of rare-earth-metal alkyl compounds, such as  $[\text{Cp}^*_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ ,<sup>[7]</sup> with CH-acidic acetylenes,  $\text{HC}\equiv\text{CR}$ .<sup>[3b, d, e, g, h, 7–8]</sup>

There are some examples of rare-earth complexes with end-on bonded phenylacetylene units (Scheme 1 a),<sup>[3c, g, 4c, 8b, c, 9]</sup>



Scheme 1. Bonding modes of the alkynyl ligands in rare-earth-metal complexes: a) end-on, b) asymmetric bridging, c) butatrienediyl bridging, and d) a new bonding motif of asymmetric bridging.

as well as homonuclear complexes that contain asymmetrically bridging phenylacetylene units (Scheme 1 b).<sup>[3a, d, e, g, 4b, 5, 10]</sup> Surprisingly, in thermodynamic studies of  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ , Evans et al. performed a C–C coupling reaction with the conversion of phenylacetylene into the triendiyl complex  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CPh})]$  (Scheme 1 c).<sup>[8c, f]</sup>

Herein, we report a new class of rare-earth-metal alkynyl complexes. On the one hand, they are homoleptic, heterobimetallic Ln/Al complexes, whereas, on the other hand, they show a new bonding motif that is unlike the commonly observed above-described bonding modes of alkynyl ligands in rare-earth-metal complexes, as reviewed by Takats and co-workers.<sup>[8a]</sup> In this new motif, both of the bridging phenylacetylene units are oriented towards the rare-earth metal; thus, it is a variation mode for bridging phenylacetylene units (Scheme 1 d). The new rare-earth-metal alkynyl complexes were obtained by reacting the corresponding rare-

[a] A. Nieland, Dr. A. Mix, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammler, Prof. Dr. N. W. Mitzel  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie  
Universität Bielefeld, Universitätsstrasse 25  
33615 Bielefeld (Germany)  
Fax: (+49) 521-106-6182  
E-mail: mitzel@uni-bielefeld.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201300465>.

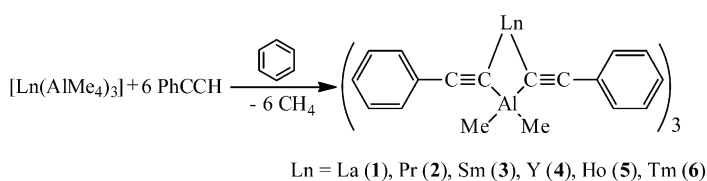
earth-metal alkyl complexes  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  with phenylacetylene. Unlike the previously reported cases, in which only one or two alkyl groups were substituted by acetylide units, these tris(tetramethylaluminate)s,  $[\text{Ln}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2]_3$ , contained six metal-bound methyl groups that were replaced.

Recently, we investigated the reactivity of rare-earth-metal tris(tetramethylaluminate)s,  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ , towards poly-Lewis bases, such as crown ethers and cyclic triaminals (1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes, TRTAC, R = alkyl), and we observed different reactivity patterns, such as CH activation and reduction. In these studies, we observed the formation of complexes that contained carbene, carbyne, and highly coordinated carbide groups, cationic methyl complexes, and divalent samarium complexes.<sup>[11]</sup> Methane extrusion was observed in all but the latter case, as well as in protonolysis reactions of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  with Brønsted acids.<sup>[12]</sup> For instance, the reaction between  $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$  and  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$  in THF led to the cationic methyl complex  $[\text{YMe}(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]_2$ .<sup>[13]</sup> Herein, we report the reactions of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  with the Brønsted acidic phenylacetylene.

## Results and Discussion

### Synthesis and characterization of $[\text{Ln}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2]_3$ :

The reactions of the tris(tetramethylaluminate)s of rare-earth elements lanthanum, praseodymium, samarium, yttrium, holmium, and thulium (listed in descending order of ionic radius),  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ , with phenylacetylene afforded the complexes  $[\text{Ln}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2]_3$  with methane formation in a clean and elegant manner. These products all had the same stoichiometry and composition,  $[\text{Ln}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2]_3$  (**1–6**, Scheme 2), from the large lanthanum atom (ionic radius:  $\text{La}^{3+}$  1.17 Å for CN=6, CN = coordination number)<sup>[14]</sup> to the small thulium atom (ionic radius:  $\text{Tm}^{3+}$  1.02 Å for CN=6).



Scheme 2. Syntheses of  $[\text{Ln}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2]_3$ .

The composition of compounds **1–6** was characterized by NMR spectroscopy and elemental analysis and their solid-state structures were determined by X-ray diffraction (Figure 1, Figure 2, Figure 3, Figure 4, and Figure 5). Selected structural parameters are listed in Table 1. Because compounds **1–6** have very similar structures, only selected views of the structures are presented, that is, the complete structures of compounds **1**, **2**, and **6** (Figure 1, Figure 2, and Figure 3) and simplified views of compounds **1** and **2** (Figure 4 and Figure 5), in which just one formally anionic

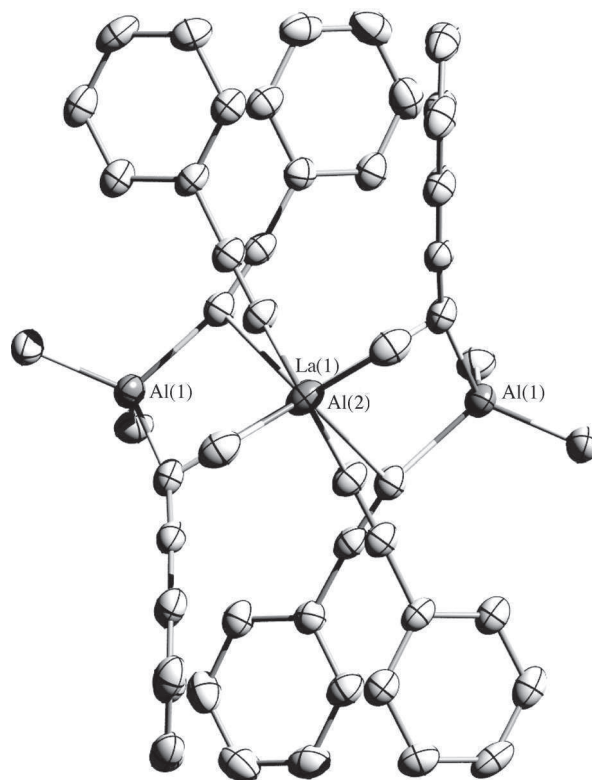


Figure 1. Molecular structure of compound **1** in the crystalline state. The structure is drawn so that the Al(2) is located exactly in front of the La(1) atom to facilitate symmetry recognition. Displacement ellipsoids are set at 50% probability.

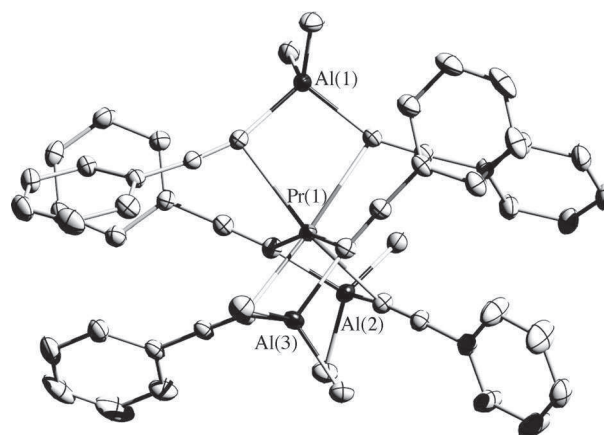


Figure 2. Molecular structure in the crystalline state of compound **2**, which is isostructural to compounds **3**, **4**, and **5**. Displacement ellipsoids are set at 50% probability.

unit of  $[\text{AlMe}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$  is shown in full, whilst the other phenylacetylene groups are omitted.

The two compounds with the most-extreme ionic radii of these rare-earth elements, compounds **1** and **6**, crystallize in different crystal systems to the other compounds. Compounds **1** and **6** do not contain solvent molecules in their crystals, whereas the crystals of compounds **2–5** are isostructural and do contain solvent molecules. Furthermore, beside



Table 1. Selected bond lengths [Å] and angles [°] in the molecular structures of compounds 1–6.

		1	2	3	4	5	6 <sup>[a]</sup>	
Ln		La	Pr	Sm	Y	Ho	Tm(1)	Tm(2)
Ln–C(≡CPh)	Ln(1)–C(1)	2.708(3)	2.632(2)	2.558(2)	2.527(2)	2.518(2)	2.486(3)	2.488(3)
	Ln(1)–C(9)	2.662(3)	2.626(2)	2.579(2)	2.519(2)	2.511(2)	2.490(3)	2.453(8)
	Ln(1)–C(19)	2.673(3)	2.645(2)	2.594(2)	2.536(2)	2.529(2)	2.496(3)	2.464(4)
	Ln(1)–C(27)	–	2.606(2)	2.555(2)	2.495(2)	2.485(2)	2.476(3)	2.510(3)
	Ln(1)–C(37)	–	2.601(2)	2.552(2)	2.492(2)	2.483(2)	2.491(3)	2.467(3)
Al–C(≡CPh)	Al(1)–C(1)	2.030(4)	2.030(2)	2.033(2)	2.031(2)	2.032(2)	2.036(3)	2.025(3)
	Al(1)–C(9)	2.029(4)	2.017(2)	2.017(2)	2.016(2)	2.020(2)	2.028(3)	2.056(9)
	Al(2)–C(19)	2.037(4)	2.025(2)	2.027(2)	2.026(2)	2.027(2)	2.033(3)	2.017(4)
	Al(2)–C(27)	–	2.038(2)	2.039(3)	2.042(2)	2.038(2)	2.028(4)	2.028(4)
	Al(3)–C(37)	–	2.021(2)	2.027(3)	2.024(2)	2.031(2)	2.032(3)	2.030(4)
Al–CH <sub>3</sub>	Al(3)–C(45)	–	2.030(2)	2.031(2)	2.031(2)	2.032(2)	2.020(3)	2.028(3)
	Al(1)–C(17)	1.974(4)	1.971(2)	1.966(3)	1.969(2)	1.968(2)	1.944(4)	1.956(4)
	Al(1)–C(18)	1.967(4)	1.964(2)	1.967(3)	1.966(2)	1.961(2)	1.960(4)	1.978(4)
	Al(2)–C(35) <sup>[b]</sup>	1.977(4)	1.966(2)	1.965(3)	1.962(2)	1.962(2)	1.962(4)	1.947(5)
	Al(2)–C(36)	–	1.967(2)	1.966(3)	1.964(2)	1.961(2)	1.949(4)	2.107(9)
Ln...Al	Al(3)–C(53)	–	1.974(2)	1.970(3)	1.972(2)	1.971(2)	1.952(4)	1.952(4)
	Al(3)–C(54)	–	1.963(2)	1.963(3)	1.965(2)	1.958(2)	1.960(4)	1.956(4)
	Ln(1)...Al(1)	3.487(1)	3.428(1)	3.382(1)	3.318(1)	3.313(1)	3.270(1)	3.313(1)
	Ln(1)...Al(2)	3.513(2)	3.414(1)	3.365(1)	3.301(1)	3.294(1)	3.272(1)	3.288(1)
C–Ln–C	Ln(1)...Al(3)	–	3.420(1)	3.375(1)	3.312(1)	3.305(1)	3.297(1)	3.254(1)
	C(1)–Ln(1)–C(9)	70.9(1)	71.7(1)	72.9(1)	74.6(1)	74.8(1)	75.8(1)	75.5(2)
	C(19)–Ln(1)–C(27) <sup>[c]</sup>	70.5(2)	72.5(1)	73.8(1)	75.6(1)	75.7(1)	75.5(1)	75.3(1)
Ln–C–C	C(37)–Ln(1)–C(45)	–	71.9(1)	73.3(1)	75.0(1)	75.3(1)	75.6(1)	76.8(1)
	Ln(1)–C(1)–C(2)	103.6(2)	103.3(1)	104.2(2)	106.1(1)	106.5(2)	102.9(2)	109.6(2)
	Ln(1)–C(9)–C(10)	106.7(2)	106.7(1)	108.0(2)	110.2(2)	110.7(2)	114.0(2)	111.8(6)
	Ln(1)–C(19)–C(20)	104.7(2)	109.1(1)	111.3(2)	113.8(1)	114.2(2)	114.6(2)	112.6(3)
	Ln(1)–C(27)–C(28)	–	111.7(2)	113.5(2)	116.2(2)	116.5(2)	106.7(2)	105.3(3)
Al–C–C	Ln(1)–C(37)–C(38)	–	111.6(1)	114.2(2)	117.6(1)	118.5(2)	108.6(2)	112.2(3)
	Ln(1)–C(45)–C(46)	–	110.1(1)	111.5(2)	112.9(1)	113.2(2)	114.3(2)	116.4(3)
	Al(1)–C(1)–C(2)	162.5(3)	162.5(1)	162.2(2)	162.0(1)	160.6(2)	165.0(3)	155.8(3)
	Al(1)–C(9)–C(10)	157.9(3)	158.9(1)	157.8(2)	156.1(2)	155.6(2)	153.8(3)	157.3(7)
	Al(2)–C(19)–C(20)	159.7(3)	157.9(1)	156.0(2)	153.9(1)	153.6(2)	153.2(3)	153.5(3)
Ln–C–Al	Al(2)–C(27)–C(28)	–	154.3(1)	152.6(2)	150.7(2)	150.2(2)	160.6(3)	160.0(3)
	Al(3)–C(37)–C(38)	–	153.7(1)	151.5(2)	148.6(1)	147.9(2)	158.3(3)	155.6(3)
	Al(3)–C(45)–C(46)	–	157.3(2)	156.0(2)	155.2(1)	155.0(2)	151.4(3)	150.5(3)
	Al(2)–C(19)–C(20)	159.7(3)	157.9(1)	156.0(2)	153.9(1)	153.6(2)	153.2(3)	153.5(3)
Ln–C–Al		93–96	92–95	92–95	91–94	91–94	91–94	91–95

[a] Structural parameters of two independent molecules of compound 6. The second molecule, Tm(2), contained a disordered Ph–C≡C group (C63(A) and C63(B)) and, hence, two M–C distances and two C–Ln–C and M–C–C angles. Labeling: Ln(1)=Tm(2), Al(*n*)=Al(*n*+3), C(*n*)=C(*n*+54). [b] With Ln=La, Al(2)–C(27). [c] C(19)–La(1)–C(19A).

the molecule of compound 6 that is shown in Figure 3, there is a second crystallographically independent molecule, which contains slightly different bond lengths and angles and a disordered phenyl group, in the unit cell. Two of these crystal structures (for compounds 1 and 2–5) show one π–π interaction between the phenyl groups of adjacent molecules (for details, see the Supporting Information). The third crystal structure (for compound 6) shows five such π–π interactions.

Due to the size of the lanthanum ion in compound 1, the three anionic units of [AlMe<sub>2</sub>(C≡CPh)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> can arrange in a sterically more-relaxed manner than in compounds 2–6. In compound 1, there is a C<sub>2</sub> symmetry axis that passes through

atoms La(1) and Al(2), orthogonal to the plane of the paper (Figure 1). As expected, the compound of the small-sized thulium ion (6) has shorter Ln–C bond lengths (Figure 3). The resulting compactness of this complex increases the steric repulsion between the ligands and leads to a wider spread in the Ln–C≡C and Al–C≡C angles in this case. In the series of compounds 1–6, all of the bond lengths that involve the metal atoms decrease from lanthanum to thulium. The effect of the ionic radius of the Ln<sup>3+</sup> ion is clearly reflected by the Ln–C(≡CPh) and Ln...Al distances. By contrast, the Al–C(≡CPh) and Al–Me distances are all very similar. This result confirms the view that compounds 1–6 are comprised of Ln<sup>3+</sup> ions that are coordinated by three [AlMe<sub>2</sub>(C≡CPh)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> ligands. The aluminum atoms adopt distorted tetrahedral coordination geometries because of the bridging C≡CPh groups. The (PhC≡)C–Al–C(≡CPh) angles are substantially smaller (<99°) than the Me–Al–Me angles (>115°).

We will discuss the bonding situation of the bridging acetylene unit from two points of view: Firstly, from the viewpoint of an [AlMe<sub>2</sub>(C≡CPh)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> ligand. For a free ligand, we would expect the Al–C≡C angle to be close to 180°. By coordinating it to the rare-earth-metal ion, the acetylene units

become distorted in the direction away from the rare-earth-metal atom. The second viewpoint refers only to the acetylene units that bridge the aluminum and rare-earth-metal atoms. Usually, one would expect the C≡C triple bond to be oriented more towards the rare-earth-metal ion. Most of the reported homobimetallic compounds that contain two rare-earth-metal atoms that are bridged by two acetylide units, for example in [(*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SmC≡CPh]<sub>2</sub><sup>[3a]</sup> and [(Me<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)(NC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6)Lu(C≡CPh))<sub>2</sub>]<sup>[3d]</sup> have asymmetrically bound acetylide units between the two metal atoms. The bonding motif in [Me<sub>2</sub>Al(μ-C≡CMe)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>] is extremely asymmetric, as indicated by the angles Al(1)–C(3)≡C(4) (158.3(2)°) and Al(2)–C(3)≡C(4) (109.7(2)°).<sup>[15]</sup> Haaland and

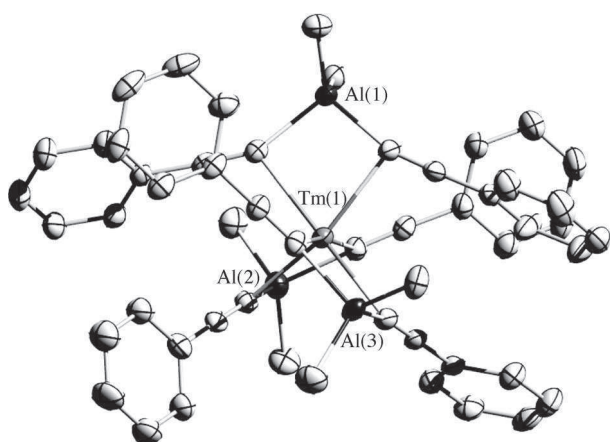


Figure 3. Molecular structure in the crystalline state of compound **6**. Displacement ellipsoids are set at 50% probability.

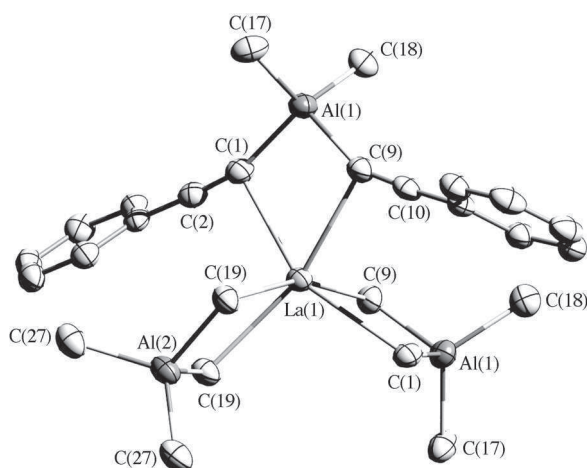


Figure 4. Simplified molecular structure of compound **1** in the crystalline state. Four of the Ph–C≡C units on the bridging atoms and all of the hydrogen atoms are omitted for clarity. Displacement ellipsoids are set at 50% probability.

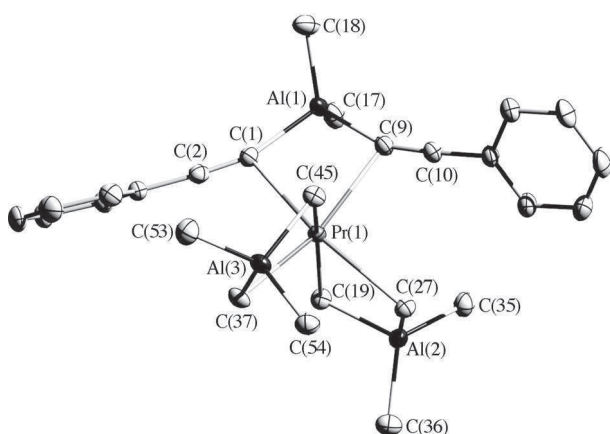


Figure 5. Simplified molecular structure of compound **2** in the crystalline state. Four of the Ph–C≡C units on the bridging atoms and all of the hydrogen atoms are omitted for clarity. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

co-workers described this bonding situation as a covalent M–C≡C bond, with the  $\pi$  electrons of the alkynyl unit interacting with the empty p orbital of the other aluminum atom.<sup>[15]</sup> In  $[\{\text{Cp}^*_2\text{Yb}^{\text{III}}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\}_2\text{Yb}^{\text{II}}]$ ,<sup>[5]</sup> a mixed-valence complex, the divalent ytterbium atom is coordinated by four acetylide units, which are oriented towards the ytterbium(II) ion and show average angles for  $\text{Yb}^{\text{III}}\text{--C}\equiv\text{C}$  of  $156(3)^\circ$  and for  $\text{Yb}^{\text{II}}\text{--C}\equiv\text{C}$  of  $107(4)^\circ$ .

Due to the decreasing ionic radius of the  $\text{Ln}^{3+}$  ion in compounds **1–5**, the  $[\text{AlMe}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$  unit approaches the rare-earth-metal atom more closely for smaller  $\text{Ln}^{3+}$  ions. So, while the average angle of Al–C≡C decreases from compound **1** ( $160.0(3)^\circ$ ) to compound **5** ( $153.8(2)^\circ$ ), the corresponding Ln–C≡C angle increases from compound **1** ( $105.0(2)^\circ$ ) to compound **5** ( $113.3(2)^\circ$ ). Although the Ln–Al bond lengths in compound **6** are even shorter, the mean Al–C≡C angle has a larger value of  $157.1(3)^\circ$ , thus leading to a narrower Ln–C≡C angle of  $110.2(2)^\circ$ .

The bonding situation in these compounds seems to be similar to that in  $[\{\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2\}_2]$ , as described above. A  $\pi$ -electron interaction between the triple bond and the atomic orbitals of the rare-earth-metal atom should also be observable by a lengthening of the triple bond. In terminally bonded phenylacetylides, the C≡C bond is about 1.2 Å (e.g., 1.19(1) and 1.21(1) Å in  $[\text{Cp}^*\text{Lu}(\text{CCPh})_2(\text{bipy})(\text{py})]^{[\text{sc}]}$  and 1.204(12) Å for both triple bonds in the ate-complex of lutetium,  $[\text{Li}(12\text{-crown-4})][(\text{Cp}^*)_2\text{Lu}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ ).<sup>[9c]</sup> As a non-coordinated anion, the  $[\text{AlMe}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$  ligand shows C≡C bond lengths of 1.204(4) and 1.233(5) Å.<sup>[16]</sup>

Compounds **1–6** show triple-bond lengths in a range 1.221(5) (**1**) to 1.215(5) Å (**6**), which is a bit longer than in terminal phenylacetylide groups, but in between the values of the non-coordinated anion  $[\text{AlMe}_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$ . This slight elongation results from the interaction of the rare-earth atom and the aluminum atom with the  $\alpha$ -carbon atom. The distances from the  $\beta$ -carbon atom to the rare-earth atom vary from 3.22 (**1**) to 3.12 Å (**6**). This result is comparable to  $[\{\text{Cp}^*_2\text{Yb}^{\text{III}}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\}_2\text{Yb}^{\text{II}}]$ ,<sup>[5]</sup> which shows distances from 3.01 to 3.26 Å, for which Andersen and co-workers postulated bonding interactions between the  $\text{Yb}^{\text{II}}$  and  $\beta$ -carbon atoms.

**NMR spectroscopy:** Owing to the paramagnetic nature of most lanthanide ions, some of their complexes are used for the structure determination of organic compounds, in particular as NMR-shift reagents for, for example, proteins.<sup>[17]</sup> Two of the compounds discussed herein, that is, compounds **1** and **4**, are diamagnetic, whereas compounds **2**, **3**, **5**, and **6** are paramagnetic. For these compounds, paramagnetic shifts can be observed.

A paramagnetic shift can be described as being composed of a contact shift (through-bond interaction) and a pseudo-contact shift (PCS, through-space interaction). The unpaired electrons in rare-earth-metal compounds reside in inner (core) orbitals and have almost-vanishing overlap with the ligand orbitals, which makes the contact shifts negligible.<sup>[17c,18]</sup> Thus, in most situations, paramagnetic shifts can be

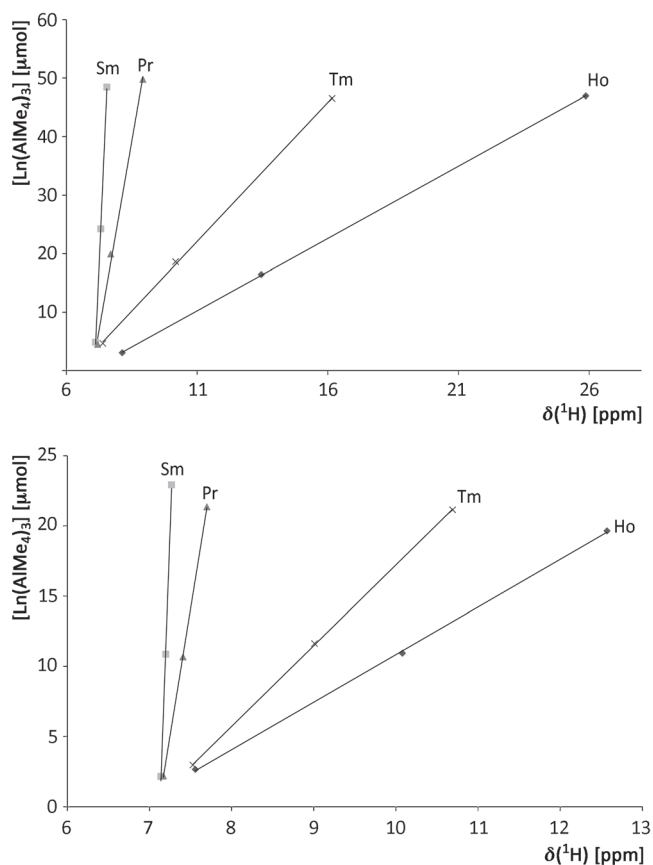


Figure 6. Paramagnetic shifts in the  $^1\text{H}$  NMR signal of  $\text{C}_6\text{HD}_5$ , depending on the concentration of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  (top) or  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (bottom). The spectra were recorded in  $\text{C}_6\text{D}_6$  with HDO in a  $\text{D}_2\text{O}$  capillary as a reference.

interpreted as pseudo-contact shifts.  $^1\text{H}$  NMR spectra with increasing concentrations of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  and  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  were recorded in  $\text{C}_6\text{D}_6$  with a  $\text{D}_2\text{O}$ -filled capillary tube as a reference sample. Figure 6 shows the dependence of the  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of  $\text{C}_6\text{HD}_5$  on the concentration of the reagent: The higher the concentration of the paramagnetic substance, the larger the observed shift in the  $\text{C}_6\text{HD}_5$  signal. The PCS of  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  is a bit stronger than that of  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$ , as shown by the gradients of the trend lines in Figure 6. This result can be rationalized by the dynamic behavior of the compound in solution. Contrary to  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ , for which methyl-group exchange is well-documented,<sup>[12a]</sup> we could not observe such dynamic behavior for compounds of the type  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (at 193 K). The order of the strengths of the PCSs of  $\text{Ln}^{3+}$  ions in both compounds remained the same. The paramagnetic effect was very pronounced for thulium, but it was most extreme for the holmium compounds. This behavior of the four lanthanides ions is consistent with the calculated and reported PCSs of  $\text{Ln}^{3+}$  ions by Pintacuda et al.<sup>[17c,19]</sup> This result could explain why the  $^1\text{H}$  NMR chemical shift of  $[\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3]$  has not yet been determined. This compound has been known since 2007<sup>[12a]</sup> and, recently, we

determined its structure in the crystalline state.<sup>[16]</sup> The pronounced paramagnetic nature and also the large quadrupole moment<sup>[20]</sup> of the  $\text{Ho}^{3+}$  ion broaden its signal, which can be expected to be shifted even further than that of  $[\text{Tm}(\text{AlMe}_4)_3]$ , and it has been observed at not less than  $\delta = -97$  ppm.<sup>[21]</sup>

Figure 6 shows the pronounced dependence of the  $^1\text{H}$  NMR chemical shift of the solvent signal on the concentration of the paramagnetic compounds. The  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  are concentration dependent in almost exactly the same way. However, this result means that the differences between the shifts of the solvent and the compound remain virtually unaffected by the concentration of the paramagnetic substance. The NMR chemical shifts of rare-earth-metal compounds are typically reported relative to an internal reference (residual solvent signals) and not to an external reference (such as  $\text{D}_2\text{O}$  capillary) and also without quotation of the concentration. In this way, the results can be interpreted by an extrapolation of the chemical shift to infinite dilution.

The following discussion of the  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of compounds **1–6** refers to this situation, that is, the chemical shift relative to internal  $\text{C}_6\text{HD}_5$  (Figure 7). Despite the

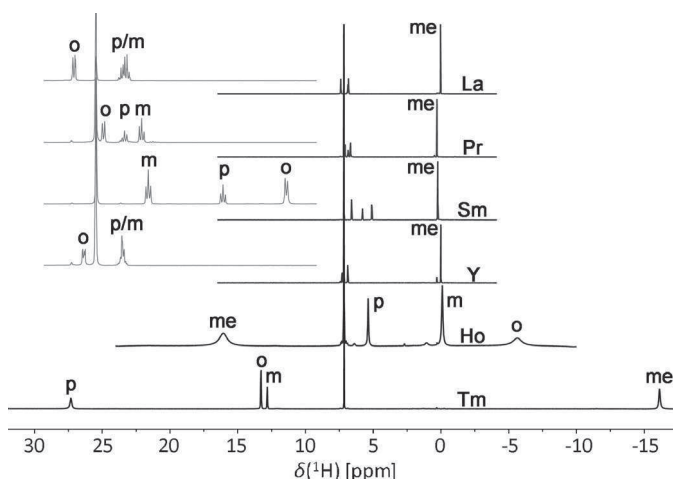


Figure 7.  $^1\text{H}$  NMR spectra (300.13 MHz) of solutions of the compounds  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**1**),  $\text{Sm}$  (**2**),  $\text{Pr}$  (**3**),  $\text{Y}$  (**4**),  $\text{Ho}$  (**5**),  $\text{Tm}$  (**6**)) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . The labels o, m, p, and me refer to the *ortho*, *meta*, and *para* phenyl protons and the methyl groups, respectively.

fact that only  $[\text{La}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (**1**) and  $[\text{Y}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (**4**) are diamagnetic, with the others being paramagnetic, it was possible to obtain well-resolved spectra for all of these compounds; the  $^1\text{H}$  NMR shifts are listed in Table 2.

For diamagnetic compounds **1** and **4**, the methyl-group resonances are found at about  $\delta = 0$  ppm. In the inset in Figure 7, the signals for the phenyl protons of compounds **1–4** are drawn to show more detail (light gray). The protons at the *ortho* position show separate signals at  $\delta = 7.29$  (**1**) and 7.40 ppm (**4**), whereas the corresponding protons at the *meta* and *para* positions are overlapped. At lower tempera-

Table 2.  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts [ppm] for solutions of compounds 1–6 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

	1	2	3	4	5	6
Al-CH <sub>3</sub>	0.01	0.29	0.24	0.03	16.06	-16.12
Ph <sup>ortho</sup>	7.29	7.08	5.11	7.40	-5.65	13.30
Ph <sup>meta</sup>	}6.87	6.67	6.60	}6.86	-0.10	27.32
Ph <sup>para</sup>		6.85	5.79		5.37	12.83

tures (193 K) in deuterated toluene, the spectrum of compound 1 shows three signals for the phenyl group at  $\delta=7.14$  (*ortho*), 6.75 (*para*), and 6.66 ppm (*meta*), with coupling constants of  $^3J(\text{H,H})=7.4$  Hz.

The paramagnetic effect of the samarium and praseodymium ions is less-pronounced. Consequently, their spectra are relatively similar to the spectra of diamagnetic compounds 1 and 4, but the signals of the phenyl protons in compounds 2 and 3 are well-separated. Whereas the order of the signals for the phenyl protons in compound 2 is the same as that in compound 4 (*ortho*, *para*, *meta*), the order changes in compound 3 to *meta*, *para*, *ortho* and the signals show a larger high-field shift. On the contrary, the methyl protons are observed with a slight low-field shift at  $\delta=0.29$  ppm for compound 2 and at  $\delta=0.24$  ppm for compound 3.

As expected, the holmium (5) and thulium compounds (6) show broad, poorly resolved signals. The narrower  $^1\text{H}$  NMR resonances of the holmium complex (5) correspond to two phenyl protons. Surprisingly, the order of the signals for the methyl and phenyl protons for this holmium compound is reversed with respect to that in compounds 1–4, as discussed above. However, these signals could still be unambiguously assigned based on their integrals and their H-H COSY NMR spectra. The phenyl protons at the *para* positions show a shift to  $\delta=5.37$  ppm and those at the *meta* positions show a shift to  $\delta=-0.10$  ppm. Owing to the fast relaxation, we could not observe a correlation between the two above-mentioned phenyl protons and one of the broad signals ( $\delta=16.06$  and  $-5.65$  ppm) in the H-H COSY NMR spectrum. According to their relative integrals, the resonance at  $\delta=-5.65$  ppm can be assigned to the *ortho*-phenyl protons. The resonance of the methyl group is shifted to low field at  $\delta=16.06$  ppm. The different ordering of the recorded signals can be rationalized by the geometric orientation of the PCS tensors of the lanthanide ions, as reported by Bertini et al., relative to the positions of the phenyl and methyl groups.<sup>[17c,19]</sup>

Thulium compound 6 shows a spectrum with an extreme frequency range, much wider than for the holmium compound (5). However, the order of the signals for compound 6 is about the same as that for compounds 1–4. The signals for the phenyl group fall within the range of  $\delta=12.83$  (*para*) to 27.32 ppm (*meta*), with that of the *ortho* protons at  $\delta=13.30$  ppm. The resonance of the methyl groups is observed at  $\delta=-16.12$  ppm.

As expected, the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of diamagnetic yttrium compound 4 is well-resolved. The formally anionic acetylide carbon atom causes a resonance at  $\delta=116.2$  ppm that

is split into a doublet by a  $^1J(\text{Y,C})$  coupling of 11.7 Hz; this value is very similar to that in  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$  ( $^1J(\text{Y,C})=12.8$  Hz).<sup>[12a]</sup> Saliu et al. has previously reported the  $^{89}\text{Y},^{13}\text{C}$  coupling constants in acetylide compounds.<sup>[18a]</sup> In compounds with terminally bonded alkynyl groups, the coupling constants range from 50 to 70 Hz, whilst compounds that contain bridging alkynyl groups show coupling constants above 20 Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR spectra were also recorded for the other compounds. None of these spectra showed a signal for the  $\alpha$ -carbon atoms of the acetylide groups. As expected, the spectra of compounds 2, 3, 5, and 6 showed paramagnetic shifts. However, the ordering of the other signals could not be unambiguously assigned, because recording of the corresponding 2D spectra failed. The spectra are provided in the Supporting Information.

## Conclusion

Mixed acetylide/alkyl aluminates  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  are an accessible class of compounds for a whole range of rare-earth-metal elements (La, Sm, Pr, Y, Ho, Tm) and are available from the reaction of the corresponding series of tetramethylaluminates,  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ , with phenylacetylene. In addition to the known bonding modes of alkynyl ligands in rare-earth-metal complexes, these compounds show a new bonding motif. Their solid-state structures show gradual variation in the Ln-C-C angles, depending on the ionic radius of the rare-earth-metal atom.

Paramagnetic complexes of the series  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  and  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  have the properties of NMR-shift reagents. The solvent signals are shifted in a characteristic way, depending on the nature and concentration of the metal atom. In this context, holmium compounds  $[\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3]$  and  $[\text{Ho}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  lead to the most-pronounced shifts. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of the paramagnetic  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  complexes also show pronounced shifts relative to the diamagnetic yttrium and lanthanum compounds. Smaller shifts are observed for the praseodymium and samarium compounds, large shifts are observed for the holmium compounds, and very large shifts are observed for the thulium compounds. In the case of the holmium complex, the order of the resonances in the  $^1\text{H}$  NMR spectra was reversed.

## Experimental Section

All operations were performed under an inert argon atmosphere by using modified Schlenk-line or glovebox techniques. Benzene was distilled from sodium; pentane was distilled from  $\text{LiAlH}_4$ . The solvents were degassed three times and stored in a glovebox. The tetramethylaluminates,  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ , were prepared according to literature procedures.<sup>[12a]</sup> Phenylacetylene was distilled and stored in a glovebox before use. NMR spectra were recorded on Bruker AV 300, Bruker DRX 500, and Bruker Avance III 500 spectrometers. Elemental analysis was performed on a Leco CHN 932 instrument.

Table 3. Structure and refinement data for compounds 1–6.

Compound	1	2	3	4	5	6
formula	C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> Al <sub>3</sub> La	C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> Al <sub>3</sub> Pr·2.5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> Al <sub>3</sub> Sm·2.5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> Al <sub>3</sub> Y·2.5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> Al <sub>3</sub> Ho·2.5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> Al <sub>3</sub> Tm
M <sub>w</sub>	916.77	1114.04	1123.48	1062.04	1138.06	946.79
crystal size [mm]	0.18 × 0.10 × 0.08	0.30 × 0.28 × 0.26	0.26 × 0.12 × 0.05	0.30 × 0.30 × 0.28	0.28 × 0.27 × 0.16	0.28 × 0.05 × 0.04
crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
space group	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n
a [Å]	18.259(2)	11.706(1)	11.725(1)	11.744(1)	11.753(1)	11.537(1)
b [Å]	14.264(2)	14.146(1)	14.117(1)	14.081(1)	14.083(1)	20.321(1)
c [Å]	19.275(2)	19.232(1)	19.183(1)	19.124(1)	19.112(1)	40.339(2)
α [°]	90	109.82(1)	109.81(1)	109.96(1)	109.95(1)	90
β [°]	107.44(1)	91.62(1)	91.77(1)	91.81(1)	91.88(1)	90.48(1)
γ [°]	90	91.04(1)	91.20(1)	91.36(1)	91.37(1)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	4789.3(6)	2993.7(1)	2984.1(1)	2968.9(1)	2969.8(1)	9456.6(5)
Z	4	2	2	2	2	8
ρ <sub>calcd</sub> [mg m <sup>-3</sup> ]	1.271	1.236	1.250	1.188	1.273	1.330
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.980	0.897	1.067	1.066	1.416	4.301
θ range [°]	3.0–25.0	3.0–30.0	3.0–27.5	2.9–30.0	2.9–27.5	3.0–67.1
total reflns	20311	166637	65723	93382	70423	92379
unique reflns	4172	17424	13574	17268	13592	16301
R <sub>int</sub>	0.081	0.054	0.056	0.055	0.054	0.060
reflns [I > 2σ(I)]	3595	15807	12029	14908	12094	13902
completeness [%]	99.0	99.7	99.3	99.7	99.6	96.5
refined parameters	266	664	651	701	701	1025
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0359/0.0804	0.0251/0.0606	0.0317/0.0649	0.0326/0.0775	0.0252/0.0529	0.0343/0.0787
R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> (all data)	0.0472/0.0860	0.0295/0.0621	0.0391/0.0675	0.0428/0.0827	0.0319/0.0552	0.0430/0.0821
Δρ <sub>max/min</sub> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.65/−0.84	0.74/−0.71	0.82/−0.71	0.39/−0.40	0.89/−0.68	1.15/−0.57
CCDC no.	919621	919622	919623	919624	919625	919626

**General procedure for the synthesis of compounds 1–5:** The tris(tetra-methylaluminate) [Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (0.1 mmol) was dissolved in benzene (10–15 mL) and neat phenylacetylene was added dropwise. The mixture was stirred overnight and then filtered. The filtrate was evaporated very slowly inside a glovebox to obtain crystals of compounds 1–5 after 1–5 days. The compounds were characterized by NMR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction, and elemental analysis.

**[La{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (1):** Yield 52 mg (57%); M<sub>w</sub> = 916.77; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27°C, TMS): δ = 0.01 (s, 18H; Al-CH<sub>3</sub>), 6.87 (m, 18H; Ph<sup>meta/para</sup>), 7.29 ppm (m, 12H; Ph<sup>ortho</sup>); elemental analysis calcd (%) for C<sub>54</sub>H<sub>48</sub>Al<sub>3</sub>La: C 71.21, H 4.65; found: C 70.75, H 5.28.

**[Pr{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (2):** Yield 56 mg (50%); M<sub>w</sub> = 918.81; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27°C, TMS): δ = 0.29 (s, 18H; Al-CH<sub>3</sub>), 6.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7 Hz, 12H; Ph<sup>meta</sup>), 6.85 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5 Hz, 6H; Ph<sup>para</sup>), 7.08 ppm (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 12H; Ph<sup>ortho</sup>); elemental analysis calcd (%) for C<sub>54</sub>H<sub>48</sub>Al<sub>3</sub>Pr: C 70.59, H 5.27; found: C 70.49, H 5.49.

**[Sm{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (3):** Yield 60 mg (53%); for 3·2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, M<sub>w</sub> = 1123.48; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27°C, TMS): δ = 0.24 (s, 18H; Al-CH<sub>3</sub>), 5.11 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 12H; Ph<sup>ortho</sup>), 5.79 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.5 Hz, 6H; Ph<sup>para</sup>), 6.60 ppm (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 12H; Ph<sup>meta</sup>); elemental analysis calcd (%) for C<sub>69</sub>H<sub>63</sub>Al<sub>3</sub>Sm: C 70.33, H 4.59; found: C 70.44, H 5.21.

**[Y{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (4):** Yield 71 mg (67%); for 4·2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, M<sub>w</sub> = 1062.04; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]toluene, −80°C): δ = 0.13 (s, 18H; Al-CH<sub>3</sub>), 6.66 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 12H; Ph<sup>meta</sup>), 6.75 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 6H; Ph<sup>para</sup>), 7.14 ppm (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 12H; Ph<sup>ortho</sup>); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27°C, TMS) δ = 0.03 (s, 18H; Al-CH<sub>3</sub>), 6.86 (m, 18H; Ph<sup>meta/para</sup>), 7.40 ppm (m, 12H; Ph<sup>ortho</sup>); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27°C, TMS): δ = −6.0 (s; Al-CH<sub>3</sub>), 116.2 (d, <sup>1</sup>J(C,Y) = 11.7 Hz; YC≡CC), 121.7 (s; YC≡CC), 128.3 (s; Ph<sup>meta</sup>), 130.6 (s; Ph<sup>para</sup>), 133.8 (s; Ph<sup>ortho</sup>), 137.7 ppm (s; YC≡CC); elemental analysis calcd (%) for C<sub>69</sub>H<sub>63</sub>Al<sub>3</sub>Y: C 78.03, H 5.98; found: C 76.81, H 5.78.

**[Ho{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (5):** Yield 15 mg (17%); for 5·2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, M<sub>w</sub> = 1138.06; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27°C, TMS): δ = −5.65 (br s, Δν<sub>1/2</sub> ≈ 365 Hz, 2H; Ph<sup>ortho</sup>), −0.10 (s, 12H; Ph<sup>meta</sup>), 5.37 (6H; Ph<sup>para</sup>), 16.06 ppm (br s, Δν<sub>1/2</sub> ≈ 375 Hz, 3H; Al-CH<sub>3</sub>); elemental analysis calcd (%) for C<sub>69</sub>H<sub>63</sub>Al<sub>3</sub>Ho: C 68.79, H 5.13; found: C 68.77, H 5.22.

**[Tm{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> (6):** [Tm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (43 mg, 0.1 mmol) was dissolved in pentane (1 mL) and neat phenylacetylene (0.07 mL, 0.64 mmol) was added dropwise. Overnight the mixture turned a dark-brown color. The reaction tube was cooled to −30°C and, after leaving to stand for two weeks, long colorless crystals were obtained that were characterized by NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. Yield 51 mg (54%); M<sub>w</sub> = 946.84; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27°C, TMS): δ = −16.12 (s, 18H; Al-CH<sub>3</sub>), 12.83 (m, 6H; Ph<sup>para</sup>), 13.30 (m, 12H; Ph<sup>ortho</sup>), 27.32 ppm (m, 12H; Ph<sup>meta</sup>); elemental analysis calcd (%) for C<sub>54</sub>H<sub>48</sub>Al<sub>3</sub>Tm: C 68.50, H 5.11; found: C 68.96, H 5.47.

**Crystal-structure determination:** Suitable crystals were selected, coated with paratone oil, and mounted onto the diffractometer. For compounds 1–5, data collection was performed at 100(2) K on a Nonius Kappa CCD diffractometer by using monochromated MoK<sub>α</sub> radiation (λ = 0.71073 Å). For compound 6, the data were collected on a Bruker AXS S8 Prospector Ultra with ApexII by using monochromated CuK<sub>α</sub> radiation (λ = 1.54178 Å). For the structure solution and refinement, SHELX-97 was used.<sup>[22]</sup> Crystal and refinement details, as well as CCDC numbers, are provided in Table 3. CCDC-919621 (1), CCDC-919622 (2), CCDC-919623 (3), CCDC-919624 (4), CCDC-919625 (5) and CCDC-919626 (6) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif.

- [1] M. Tsutsui, N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4042–4043.  
 [2] a) P. M. J. Jung, A. Burger, J.-F. Biellmann, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1031–1034; b) E. Lindbäck, Y. Zhou, L. Marinescu, C. M. Pedersen, M. Bols, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3883–3896; c) C. G. Boojamra, J. P. Parrish, D. Sperandio, Y. Gao, O. V. Petrakovsky, S. K. Lee, D. Y. Markevitch, J. E. Vela, G. Laflamme, J. M. Chen, A. S. Ray, A. C. Barron, M. L. Sparacino, M. C. Desai, C. U. Kim, T. Cihlar, R. L. Mackman, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 1739–1746; d) S. Sadler, K. S. Persons, G. B. Jones, R. Ray, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 4638–4641.  
 [3] a) Q. Shen, D. Zheng, L. Lin, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 307–312; b) R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931–4932; c) T. Straub, A.

- Haskel, M. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6364–6365; d) M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184–1185; e) C. G. J. Tazelaar, S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2004**, *23*, 936–939; f) K. Komeyama, T. Kawabata, K. Takehira, K. Takaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7260–7266; g) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2009**, *28*, 719–726; h) H. J. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 1980–1986.
- [4] a) G. B. Deacon, A. J. Koplick, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C43–C45; b) C. M. Forsyth, G. B. Deacon, L. D. Field, C. Jones, P. C. Junk, D. L. Kay, A. F. Masters, A. F. Richards, *Chem. Commun.* **2006**, 1003–1005; c) M. L. Cole, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, K. Konstas, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8092–8110.
- [5] J. M. Boncella, T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 710–712.
- [6] a) Y.-L. Teng, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9069–9073; b) L. Andrews, G. P. Kushto, C. J. Marsden, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8324–8335.
- [7] K. H. Den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 2053–2060.
- [8] a) K. O. Saliu, J. Cheng, R. McDonald, M. J. Ferguson, J. Takats, *Organometallics* **2010**, *29*, 4950–4965; b) B. Liu, X. Liu, D. Cui, L. Liu, *Organometallics* **2009**, *28*, 1453–1460; c) T. M. Cameron, J. C. Gordon, B. L. Scott, *Organometallics* **2004**, *23*, 2995–3002; d) S. Ge, V. F. Quiroga Norambuena, B. Hessen, *Organometallics* **2007**, *26*, 6508–6510; e) V. F. Quiroga Norambuena, A. Heeres, H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5672–5683; f) W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 2618–2633; g) S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7844–7853; h) Y. Liu, M. Nishuira, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592–5593.
- [9] a) G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, S. C. Harris, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2006**, 802–812; b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, *Organometallics* **1990**, *9*, 2124–2130; c) R. K. Thomson, M. J. Monreal, J. D. Masuda, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3966–3973; d) G. Lin, R. McDonald, J. Takats, *Organometallics* **2000**, *19*, 1814–1816.
- [10] a) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3082–3092; b) J. Ren, J. Hu, Y. Lin, Y. Xing, Q. Shen, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2165–2167.
- [11] a) A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 5755–5765; b) D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2665–2669; c) A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6753–6760; d) D. Bojer, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6239–6247.
- [12] a) M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwänder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784–8800; b) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwänder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284–2289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234–2239; c) M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwänder, *Organometallics* **2006**, *25*, 3593–3598; d) M. Zimmermann, R. Anwänder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194–6259; e) M. U. Kramer, D. Robert, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9265–9278.
- [13] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5229–5233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079.
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [15] A. Almenningen, L. Fernholt, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 245–257.
- [16] A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, unpublished results **2012**.
- [17] a) D. F. Evans, J. N. Tucker, G. C. de Villardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 205–206; b) G. Otting, *Ann. Rev. Biophysics* **2010**, *39*, 387–405; c) G. Pintacuda, M. John, X.-C. Su, G. Otting, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 206–212; d) *Lanthanide Shift Reagents in Stereochemical Analysis* (Ed.: T. C. Morrill), VCH, Weinheim, **1986**.
- [18] C. D. Barry, A. C. T. North, J. A. Glasel, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, *Nature* **1971**, *232*, 236–245.
- [19] I. Bertini, M. B. L. Janik, Y.-M. Lee, C. Luchinat, A. Rosato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4181–4188.
- [20] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999–2000 A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, Vol. 79* (Ed.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, **1998**.
- [21] G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlabø, F. Auras, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, V. R. Jensen, R. Anwänder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323–6337.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.

Received: February 5, 2013  
Published online: April 24, 2013

## **Publikation Nr. 3**

Lanthanoide tetramethylaluminates and their paramagnetic NMR  
parameters

Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, akzeptiert.

DOI: 10.1002/ejic.201((will be filled in by the editorial staff))

# Lanthanoide tetramethylaluminates and their paramagnetic NMR parameters

 Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler and Norbert W. Mitzel\*<sup>[a]</sup>
*Dedicated to Professor Dr. Werner Uhl on the occasion of his 60<sup>th</sup> birthday*
**Keywords:** lanthanoids / aluminate / holmium / paramagnetic / NMR spectroscopy

Tris(tetramethylaluminates) of the lanthanoids cerium (**1**), holmium (**2**) and erbium (**3**) have been synthesized by treating the lanthanoide amide complexes  $[\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$  with an excess of  $\text{AlMe}_3$ . These compounds were characterised by single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis and NMR spectroscopy. Paramagnetic NMR studies were undertaken to investigate the influence of the compounds on the solvent chemical shifts. NMR parameters for the nuclei  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR of all reported lanthanoide

tris(tetramethylaluminates) were measured. The reactions of tris(tetramethylaluminates) of samarium and holmium with an excess of tetrahydrofuran led to the compound  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**4**),  $\text{Sm}$  (**5**)). NMR spectroscopic investigations of the paramagnetic holmium and samarium methyl compounds (**4**, **5**), as well as of the known diamagnetic analogue  $[\text{YMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  reveal methyl group exchange processes in solution.

## Introduction

Organo-lanthanoide compounds are highly reactive and therefore often show catalytic potential, e.g. in Ziegler/Natta catalysis<sup>1</sup> as well as dimerization of terminal alkynes.<sup>2</sup> Tris(tetramethylaluminates) of the lanthanoids,  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  are applicable in catalytic diene polymerization.<sup>3</sup> They also represent good starting compounds for the synthesis of further alkyl-lanthanoide derivatives. However, to make full use of this versatile class of compounds it is essential to understand the intrinsic properties as full as possible. According to DFT calculations the  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  are best described as lanthanoide ion  $\text{Ln}^{3+}$  coordinated by three  $[\text{AlMe}_4]^-$  ligands.<sup>4</sup> X-ray diffraction experiments have shown a dependence of the coordination modes of these ligands on the radii of the metal ions.  $\text{Ln}^{3+}$  ions usually adopt high coordination numbers. In all known compounds of the  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  series (Table 1), except  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$ , the three  $[\text{AlMe}_4]^-$  ligands are  $\kappa^2$ -coordinated via two methyl groups of each  $[\text{AlMe}_4]^-$  unit leading to a coordination number of six at  $\text{Ln}^{3+}$ .  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  with the biggest lanthanoide ion features one  $\kappa^3$ - and two  $\kappa^2$ -coordinated  $[\text{AlMe}_4]^-$  units, while  $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$  comprises three  $\kappa^2$ -coordinate  $[\text{AlEt}_4]^-$  ligands.<sup>3,5</sup>

While  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  is thermally stable, for at least at 75 °C in

vacuo, the recently published  $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$  decomposes already at ambient temperature by  $\beta$ -CH-abstraction to give ethane and degradation products like  $[(\kappa^2\text{C}_\alpha\text{C}_\alpha' - \text{AlEt}_4)\text{La}\{\mu\text{-Et}(\text{AlEt}_2)\}_2(\mu\text{Al}^i\text{Al}^m - \text{CH}_2\text{CH}_2)]$ .<sup>5</sup>

Variable temperature (VT) NMR experiments of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  reveal dynamic behaviour of methyl group exchange.  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  is highly reactive towards donor molecules and extremely sensitive to moisture and air. Methyl group degradation of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  takes place upon reaction with donor molecules like TRTAC (trialkyl-triazacyclohexanes) or smaller ones like  $\text{PMe}_3$  or  $\text{Et}_2\text{O}$ , to give neutral complexes bearing methylene ( $\text{CH}_2^{2-}$ ), methine ( $\text{CH}^{3-}$ ) and even carbide ( $\text{C}^{4-}$ ) units.<sup>6</sup> In contrast treatment with crown ethers, THF and TCyTAC has afforded cationic complexes.<sup>7</sup>

So far just half of the possible tris(tetramethylaluminates) of the lanthanoids are known, although the entire range of ionic radii from big lanthanum to small lutetium is available (Table 1).<sup>3-4,8</sup> Despite various attempts using different synthesis strategies the preparation and characterization of the derivative with the smallest and most Lewis acidic ion, scandium, has been described to fail.<sup>4</sup>

Investigations on the stability of tetramethylaluminates predict a higher stability, if the central atom is sufficiently large and less electronegative. Instead of  $\text{Sc}(\text{AlMe}_4)_3$  the related complex  $\text{Sc}(\text{OCH}_2\text{tBu})_3(\text{AlMe}_3)_3$  has been obtained by conversion of  $[\text{Sc}(\text{OCH}_2\text{tBu})_3]_4$  with an excess of  $\text{AlMe}_3$ . Due to its redox-activity  $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.36\text{ V}$  it is not possible to prepare the europium derivative  $\text{Eu}(\text{AlMe}_4)_3$ , but rather the divalent compound  $[\text{Eu}(\text{AlMe}_4)_2]_n$  has been isolated and characterized.<sup>4</sup>

Herein we report a new tris(tetramethylaluminate) of erbium and additional structures of the cerium and holmium analogues in the crystalline state as well as NMR spectroscopic data. Furthermore we present cationic dimethyl complexes of holmium and samarium, which show also methyl group exchange processes like tris(tetramethylaluminates) in solution.

[a] Prof. Dr. N. W. Mitzel, A. Nieland, Dr. A. Mix, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammler  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie  
Universität Bielefeld  
Universitätsstrasse 25, 33615 Bielefeld (Germany)  
Fax: (+49) (0)521-106-6182  
E-mail: mitzel@uni-bielefeld.de  
Homepage: <http://www.uni-bielefeld.de/chemie/ac3/ak-mitzel/start.html>

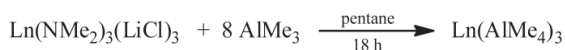
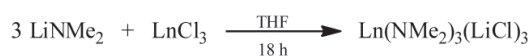


Table 1. Known tris(tetramethylaluminates) of the lanthanoids, Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and methods for their characterization. ● = literature work, ◆ = this work.

Ln	Sc	Y <sup>3,8a</sup>	La <sup>3</sup>	Ce <sup>3</sup>	Pr <sup>3</sup>	Nd <sup>3,8b</sup>	Pm	Sm <sup>3</sup>	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho <sup>3</sup>	Er	Tm <sup>4</sup>	Yb <sup>4</sup>	Lu <sup>3</sup>
Synthesis		●	●	◆	●	●		●					◆	◆	●	●	●
IR		●	●	●	●	●		●					●			●	●
NMR		●	●	◆	●	●		●					◆	◆	●	●	●
XRD / CSD		●	●	◆	●	●		●					◆	◆	●	●	●

## Results and Discussion

All known tris(tetramethylaluminates) of the lanthanoids Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> have been obtained by treating the lanthanoid amide complex [Ln(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(LiCl)<sub>3</sub>] with an excess of AlMe<sub>3</sub>.<sup>[7,8]</sup> The syntheses of the erbium, cerium and holmium compounds Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Ce (**1**), Ho (**2**), Er (**3**)) were carried out analogously (Scheme 1). Compounds **1** and **2** are known since almost six years, but due to their pronounced paramagnetic behaviour the determination of NMR data has not been reported so far. For Ho(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> no structure determination in the crystalline state has been published so far. Thus, in addition to the published data we could obtain solution NMR data of **1** – **3** despite their pronounced paramagnetic nature of the central ion. Furthermore structures in the crystalline state could be determined (Figure 1–3). Selected structural parameters are listed in Tables 2 – 4.



Scheme 1. Synthesis of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Ce (**1**), Ho (**2**), Er (**3**)).

Expectedly, in compounds **1** – **3** the lanthanoid atoms are κ<sup>2</sup>-coordinated by two methyl groups of three [AlMe<sub>4</sub>]<sup>−</sup> units. However, when we modified the synthetic protocol for Ce(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> earlier established by Anwander *et al.*<sup>4</sup> and used pentane instead of hexane as solvent, we observed crystallization to afford a different crystalline modification with a monoclinic unit cell, space group *P2<sub>1</sub>/c*, containing two independent molecules. Bond lengths and angles in **1** differ only marginally from the ones earlier reported for the other *P2<sub>1</sub>/c* modification with different cell metrics (Table 2).

Anwander *et al.* have predicted that the homoleptic aluminates of the middle-sized and smaller lanthanoids Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (*r*(Sm<sup>3+</sup>) = 1.098 Å, KZ 6) to Lu(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> will crystallize isostructural with just one molecule in the unit cell.<sup>4</sup> However, in an analogous behaviour, holmium compound **2** (*r*(Ho<sup>3+</sup>) = 1.041 Å, KZ 6) is also found in two modifications: in pentane at −30 °C **2a** crystallizes in the same space group as **1** (*P2<sub>1</sub>/c*), also with two independent molecules (Figure 2), whereas sublimation of **2** reveals crystals belonging to the space group *C2/c* (denoted **2b**, Figure 3), isostructural to the reported structure of Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.<sup>3</sup> Compound **3** of the next smaller ionic radius, erbium (*r*(Er<sup>3+</sup>) = 1.030 Å, KZ 6), meets the expectations delivering one molecule in the unit cell of crystals belonging to the space group *C2/c* with a *C*<sub>2</sub> axis of symmetry passing through the atoms Al(1) and Er(1) (Figure 3). As

anticipated Ln–C bonds and Ln–Al distances decrease along the series of decreasing ionic radii, e.g. the average Ln–μ-C bond lengths are 2.630 Å (**1**), 2.509 Å (**2a**), 2.504 Å (**2b**) and 2.492 Å (**3**).

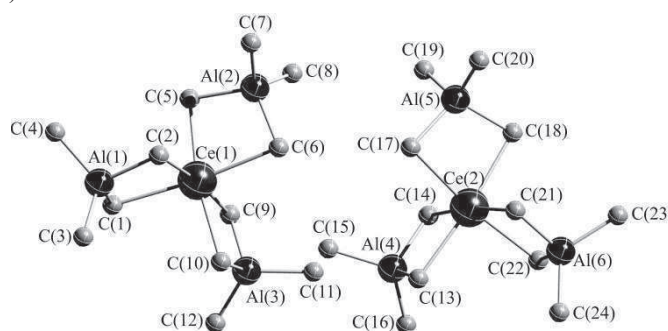


Figure 1. Molecular structure of **1** in the crystalline state. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table 2. Selected structural parameters for **1** (bond length [Å]) in both molecules of the new modification (b) and literature modification (a).

modification b			
molecule a		molecule b	
Ce(1)–C(1)	2.639(3)	Ce(2)–C(13)	2.616(3)
Ce(1)–C(2)	2.624(3)	Ce(2)–C(14)	2.629(3)
Al(1)–C(1)	2.093(3)	Al(4)–C(13)	2.097(3)
Al(1)–C(2)	2.092(3)	Al(4)–C(14)	2.091(3)
Al(1)–C(3)	1.971(3)	Al(4)–C(15)	1.967(3)
Al(1)–C(4)	1.970(3)	Al(4)–C(16)	1.971(3)
Ce(1)···Al(1)	3.213(1)	Ce(2)···Al(4)	3.200(1)
modification a			
molecule a		molecule b	
Ce(1)–C(1)	2.623(7)	Ce(2)–C(13)	2.635(7)
Ce(1)–C(2)	2.620(7)	Ce(2)–C(14)	2.626(8)
Al(1)–C(1)	2.080(7)	Al(4)–C(13)	2.071(8)
Al(1)–C(2)	2.083(7)	Al(4)–C(14)	2.082(8)
Al(1)–C(3)	1.959(9)	Al(4)–C(15)	1.958(8)
Al(1)–C(4)	1.970(11)	Al(4)–C(16)	1.952(12)
Ce(1)···Al(1)	3.196(2)	Ce(2)···Al(4)	3.194(2)

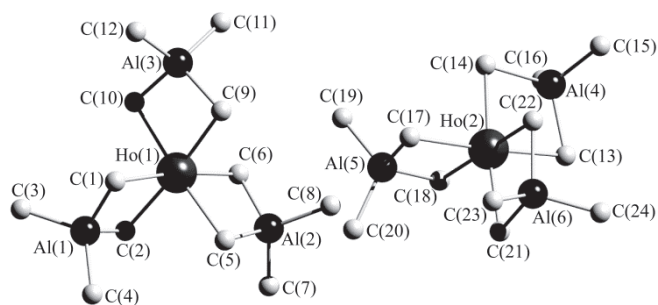


Figure 2. Molecular structure of **2a** ( $P2_1/c$  modification) in the crystalline state. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table 3. Selected structural parameters for **2a** (bond length [Å]) in both independent molecules

molecule a		molecule b	
Ho(1)–C(1)	2.508(3)	Ho(2)–C(13)	2.517(3)
Ho(1)–C(2)	2.511(3)	Ho(2)–C(14)	2.517(3)
Al(1)–C(1)	2.089(3)	Al(4)–C(13)	2.082(3)
Al(1)–C(2)	2.085(3)	Al(4)–C(14)	2.085(3)
Al(1)–C(3)	1.957(3)	Al(4)–C(15)	1.967(3)
Al(1)–C(4)	1.963(3)	Al(4)–C(16)	1.972(3)
Ho(1)···Al(1)	3.061(1)	Ho(2)···Al(4)	3.065(1)

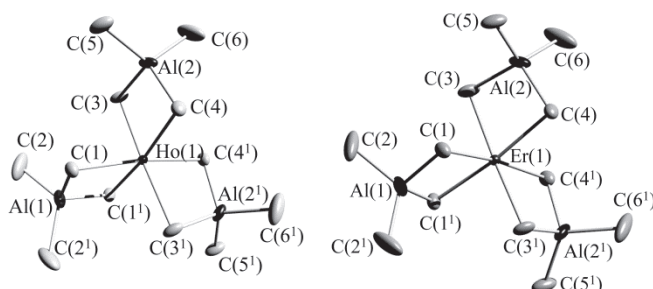


Figure 3. Molecular structure of **2b** and **3** in the crystalline state (both space group  $C2/c$ ). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table 4. Selected structural parameters for **2b** and **3** (bond length [Å])

2b		3	
Ho(1)–C(1)	2.494(2)	Er(1)–C(1)	2.484(1)
Ho(1)–C(3)	2.507(2)	Er(1)–C(3)	2.493(1)
Ho(1)–C(4)	2.511(2)	Er(1)–C(4)	2.500(1)
Al(1)–C(1)	2.090(2)	Al(1)–C(1)	2.090(1)
Al(2)–C(3)	2.084(2)	Al(2)–C(3)	2.082(2)
Al(2)–C(4)	2.079(2)	Al(2)–C(4)	2.080(1)
Al(1)–C(2)	1.957(2)	Al(1)–C(2)	1.958(2)
Al(2)–C(5)	1.963(2)	Al(2)–C(5)	1.964(2)
Al(2)–C(6)	1.961(2)	Al(2)–C(6)	1.960(2)
Ho(1)–Al(1)	3.054(1)	Er(1)–Al(1)	3.038(1)
Ho(1)–Al(2)	3.065(1)	Er(1)–Al(2)	3.049(1)

In analogy to an earlier reported conversion of  $Y(AlMe_4)_3$  with THF to  $[YMe_2(thf)_5][AlMe_4]$ ,<sup>7c</sup> we applied the analogous protocol to  $Ln(AlMe_4)_3$  ( $Ln = Ho, Sm$ ) to afford  $[LnMe_2(thf)_5][AlMe_4]$  ( $Ln = Ho$  (**4**),  $Sm$  (**5**)). The compounds serve here as a model for NMR spectroscopic investigation of lanthanoid alkyl compounds (see below).  $[HoMe_2(thf)_5][AlMe_4]$  (**4**) can be compared with the dicationic methyl compound  $[HoMe(thf)_6][BPh_4]_2$ .<sup>7e</sup> The structure of **4** in the crystalline state (Figure 4) is isostructural to the analogous yttrium complex. The holmium atom is coordinated by five THF molecules and two methyl groups. The holmium atom in **4** is located in the mean plane of the five THF-oxygen atoms and to both sides of this  $O_5$ -plane a methyl group is orientated in close to orthogonal fashion. On average the Ho–O bond lengths (2.413 Å), as well as the Ho–C bond lengths in **4** (Ho(1)–C(21): 2.464(6) Å, Ho(1)–C(22): 2.449(6) Å) are slightly longer than in the dicationic methyl compound  $[HoMe(thf)_6][BPh_4]_2$  (Ho–O: 2.408 Å, Ho–C: 2.378(4) Å).

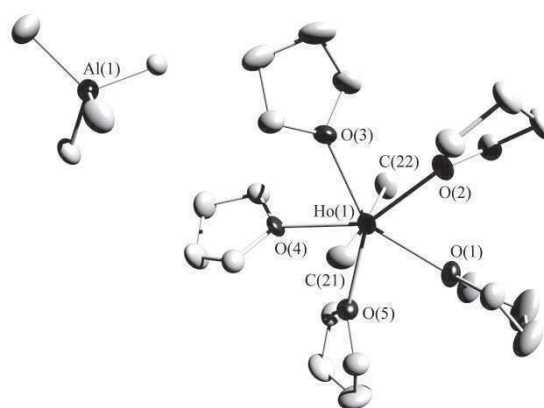


Figure 4. Molecular structure of **4** in the crystalline state. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

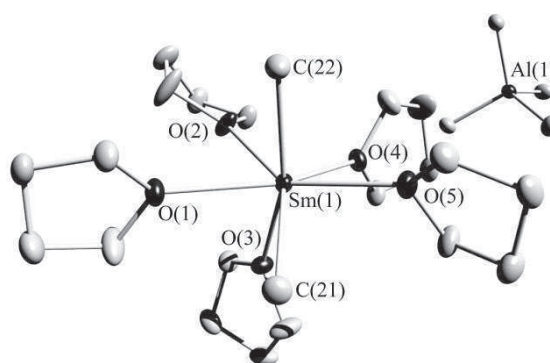


Figure 5. Molecular structure of **5** in the crystalline state. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The carbon atoms of one THF molecule of the samarium compound  $[SmMe_2(thf)_5][AlMe_4]$  (**5** (C(13)–C(16))) are distorted over two positions; in Figure 5 just one position is shown. In **5** the THF molecules and methyl groups coordinate in a slightly different manner to the central metal than in **4**. Like in **4** the ligands form a pentagonal bipyramidal structure, but **5** is

heavily distorted by a methyl group (C(21)) changing place with a THF molecule (O(3)). The samarium atom is still located in the mean plane defined by four THF-oxygen atoms (O(1), O(2), O(4), O(5)) and the carbon atom (C(21)), but while in **4** the angles between the C–Ho bond and the mean plane atoms are between  $96.2(2)^\circ$  (C(22)–Ho(1)–O(1)) and  $86.2(2)^\circ$  (C(22)–Ho(1)–O(2)), the range of the values in **5** is much larger:  $81.1(1)^\circ$  (C(22)–Sm(1)–O(5)) –  $105.8(1)^\circ$  (C(22)–Sm(1)–C(21)).

Table 5. Selected structural parameters for **4** and **5** (bond length [Å], angles [°]).

<b>4</b>		<b>5</b>	
Ho(1)–C(21)	2.464(6)	Sm(1)–C(21)	2.475(2)
Ho(1)–C(22)	2.449(6)	Sm(1)–C(22)	2.470(2)
Ho(1)–O(1)	2.406(5)	Sm(1)–O(1)	2.478(1)
Ho(1)–O(2)	2.410(4)	Sm(1)–O(2)	2.573(1)
Ho(1)–O(5)	2.422(5)	Sm(1)–O(5)	2.468(1)
Al(1)–C(24)	2.015(7)	Al(1)–C(24)	2.011(2)
Al(1)–C(26)	2.011(8)	Al(1)–C(26)	2.013(2)
C(21)–Ho(1)–C(22)	171.9(2)	C(21)–Sm(1)–C(22)	105.8(1)
C(22)–Ho(1)–O(1)	88.3(2)	C(22)–Sm(1)–O(1)	84.47(5)
C(22)–Ho(1)–O(2)	89.6(2)	C(22)–Sm(1)–O(2)	86.29(5)
C(22)–Ho(1)–O(3)	86.2(2)	C(22)–Sm(1)–O(3)	162.60(5)
C(22)–Ho(1)–O(4)	89.0(2)	C(22)–Sm(1)–O(4)	104.56(5)
C(22)–Ho(1)–O(5)	96.2(2)	C(22)–Sm(1)–O(5)	81.14(5)

**NMR spectroscopy of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:** Due to the paramagnetic nature of the lanthanoid compounds, commonly NMR spectroscopy of the diamagnetic analogous compounds is performed. Therefore we consider the NMR data of the paramagnetic compounds and describe the paramagnetic effect of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> on the solvent and the paramagnetic shifts of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> itself. NMR spectroscopic investigations of the diamagnetic compounds Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>) and the paramagnetic compounds (Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) were performed for the nuclei <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>27</sup>Al. Recently, we reported the paramagnetic effects of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ln[(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Sm, Y, Ho, Tm) towards the solvent C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> and found the paramagnetic effect for praseodymium and samarium compounds to be less pronounced than for holmium and thulium compounds.<sup>9</sup> Hence, <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded for three samples with rising concentrations of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Ce (**1**), Er (**3**)) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> by using the residual signal of HDO in a D<sub>2</sub>O capillary as reference, respectively.

Table 6. Paramagnetic effect of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H NMR C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H shifts [ppm] determined at a concentration of c(Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) = 0.02 mol/L in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> by extrapolation from a series of measurements at various concentrations. D<sub>2</sub>O capillaries serve as reference.

Ln	Sm	Ce ( <b>1</b> )	Pr	Tm	Er ( <b>3</b> )	Ho ( <b>2</b> )
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> H [ppm]	7.17	7.21	7.37	8.46	9.61	10.16
$\chi/10^{-32}\text{m}^3$	~0.6	5.6	11.2	50.0	80.3	98.5

Thus, with rising concentration of paramagnetic substance the solvent signal receives an increased shift. In all cases a linear dependence of the C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H shift on the concentration of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

was observed. For a better comparison of the paramagnetic effect of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> we determined the C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H shift at a concentration of c(Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) = 0.02 mol/L in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> by extrapolation from a series of measurements at various concentrations (Table 6). The data show, that the paramagnetic effect of **1** is more pronounced than that of Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, but less than that of Pr(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, whereas the effect of **3** is between that of Tm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and that of **2**. This is consistent with the magnetic susceptibility tensors  $\chi$  (governs all paramagnetic effects) reported by PINTACUDA *et al.*<sup>10</sup> the bigger the magnetic susceptibility, the bigger the shift of the solvent.

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>27</sup>Al NMR shifts of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> are listed in Table 7. The diamagnetic compounds show <sup>1</sup>H NMR shifts between 0.16 and –0.25 ppm. Due to the paramagnetic effects, the Ln<sup>3+</sup> ions induce low-field shifts (8.43 ppm for Pr(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) as well as high-field shifts like in Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (–3.06 ppm). The lanthanoid elements with less than seven f electrons reveal <sup>1</sup>H NMR shifts as expected, corresponding to the paramagnetic effect as described above (for the solvent). The more pronounced the paramagnetic effect (Table 6), the larger is the observed shift of the signals in the <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>27</sup>Al NMR spectra. The lanthanoid element with the smallest paramagnetic effect is samarium. Thus, compared with the diamagnetic reference compounds, the <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>27</sup>Al NMR signals of Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> are only slightly shifted; for instance the <sup>27</sup>Al shift is the same as in the diamagnetic Lu(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Paramagnetic compounds showing positive <sup>1</sup>H NMR shifts (Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) also reveal positive <sup>13</sup>C and <sup>27</sup>Al NMR shifts. The paramagnetic effect of compound **1** is between that of Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Pr(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. As a result, the NMR shifts of all nuclei of **1** lie in the middle of those of Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Pr(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Table 7. NMR shifts of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in ppm. <sup>a</sup>) In toluene-d<sub>8</sub>. <sup>b</sup>) New results.

Ln	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>27</sup> Al
La <sup>3</sup>	–0.19 <sup>b</sup> )	6.33 <sup>b</sup> )	165
Ce ( <b>1</b> )	3.67 <sup>b</sup> )	78.1 <sup>b</sup> )	233 <sup>b</sup> )
Pr <sup>3</sup>	8.43	207.0	317
Nd <sup>3</sup>	10.53	281.5	346
Sm <sup>3</sup>	–3.06	–31.5	163
Y <sup>3</sup>	–0.25	2.8	167
Ho ( <b>2</b> )	–	–	64 <sup>b</sup> )
Er ( <b>3</b> )	–20 <sup>b</sup> )	–	–360 <sup>b</sup> )
Tm <sup>4</sup>	–97	–150	–532 <sup>b</sup> )
Yb <sup>4</sup>	–24 <sup>a</sup> )	–	–
Lu <sup>3</sup>	0.16 <sup>a</sup> )	–	163

For lanthanoid ions with more than seven f electrons, the largest solvent shifts have been observed for the holmium compound **2** (Table 6). Consequently one could expect also the most pronounced compound shifts for **2** (Table 7). However, for the series of compounds Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with Ln = Tm, Er, and Ho the largest shifts are observed for the thulium compound (Table 7), although Tm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> reveals the lowest paramagnetic effect on the solvent (Table 6). Hence, for lanthanoid ions with more than seven f- electrons the NMR shifts of Ln(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> are reverse to the observed paramagnetic effect: The lower the paramagnetic effect

on the solvent, the larger the shifts of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  with ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}$ ).

For the erbium compound **3** we found a very broad signal at  $-20$  ppm with a half width of 2944 Hz. Beside pronounced paramagnetic effects erbium as well as holmium show big quadrupole moments, which also broaden the signals.<sup>11</sup> In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **3** no signal could be observed in a range of  $\pm 1000$  ppm. However, we observed a  $^{27}\text{Al}$  NMR resonance with a shift of about  $-360$  ppm.

The holmium compound **2** shows a broad  $^{27}\text{Al}$  NMR signal at about 64 ppm, which is closer to the diamagnetic shifts ( $\text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) at about 165 ppm. Like for **3**, no  $^{13}\text{C}$  NMR signal could be observed for **2**. Measurements of  $^1\text{H}$  NMR of **2** did not lead to significant results, although **2** was freshly recrystallized or sublimed.

**NMR spectroscopy of  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$ :**  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of the paramagnetic compounds **4** and **5** reveal broad signals for the metal bound methyl groups at ambient temperature. The diamagnetic yttrium compound  $[\text{YMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  also exhibited two broad signals at  $20^\circ\text{C}$ , which led to the assumption of a dynamic behaviour in solution caused by methyl group exchange.<sup>7c</sup> For the tris(tetramethylaluminate)s  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  methyl group exchange is well-known.

VT-NMR spectroscopy of all three compounds  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \mathbf{4}, \mathbf{5}$ ) was done (Figure 6). All spectra show two signals, one signal almost holds a position at various temperatures (at  $25^\circ\text{C}$ :  $\text{Ln} = \text{Y}, -1.31$  ppm; **4**,  $-0.83$  ppm; **5**,  $-1.36$  ppm), while the other signal is shifted to lower field in the case of the yttrium and holmium compounds (**4**) or to higher field in the case of the samarium compound (**5**) with increasing the temperature.

Table 8.  $^1\text{H}$  NMR shifts of  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \mathbf{4}, \mathbf{5}$ ) at different temperatures.

$T/^\circ\text{C}$	$[\text{YMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$			<b>5</b>		
	Y–Me	Al–Me	Ho–Me	Al–Me	Sm–Me	Al–Me
40	-0.82	-1.30	-10.82	-0.90	-0.67	-1.37
25	-0.92	-1.31	-13.93	-0.83	-0.57	-1.36
-10			-25.80	-0.49		
-70	-1.39	-1.34			0.93	-1.37

Extensively NMR investigations of the diamagnetic compound give more informations. At  $-70^\circ\text{C}$  the methyl groups in  $[\text{YMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  cause two resonances; one broader signal at  $-1.34$  and a narrower one at  $-1.39$  ppm. The  $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$  HMBC spectrum at  $-80^\circ\text{C}$  reveals just one cross-peak ( $-1.39/535$  ppm), thus the narrow signal is referred to the yttrium bound methyl groups. The corresponding  $^{13}\text{C}$  NMR shifts were extracted from  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC data and reveal a shift at 18.0 ppm at  $25^\circ\text{C}$ , which is shifted to 11.2 ppm at  $-70^\circ\text{C}$ .

The assignments of all resonances was done by 2D NMR experiments. The broader signal in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum belongs to the aluminium bound methyl groups, verified by the  $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  HMBC NMR spectrum at  $25^\circ\text{C}$ , which reveals a cross-peak at  $-1.29/155$  ppm. The  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HSQC NMR spectrum shows a broad cross-peak at  $-1.31/-5.7$  ppm at  $25^\circ\text{C}$ , which is slightly shifted with cooling the probe to  $-70^\circ\text{C}$  ( $-1.37/-5.2$  ppm).

The dynamic exchange of the methyl groups between the yttrium and aluminum bounded methyl groups has been proven by

an  $^1\text{H}/^1\text{H}$  EXSY measurement. For **4** and **5** same behavior can be expected. No  $^{13}\text{C}$  NMR signals could be detected for **4** and **5**. The  $^{27}\text{Al}$  NMR signal of **4** is slightly shifted to 140 ppm relative to  $[\text{AlMe}_4]^-$  anion signals of diamagnetic compounds, which are typically observed at 153–155 ppm.<sup>7a,7c,14</sup> The  $^{27}\text{Al}$  NMR spectrum of **5** exhibits a resonance at 152 ppm.

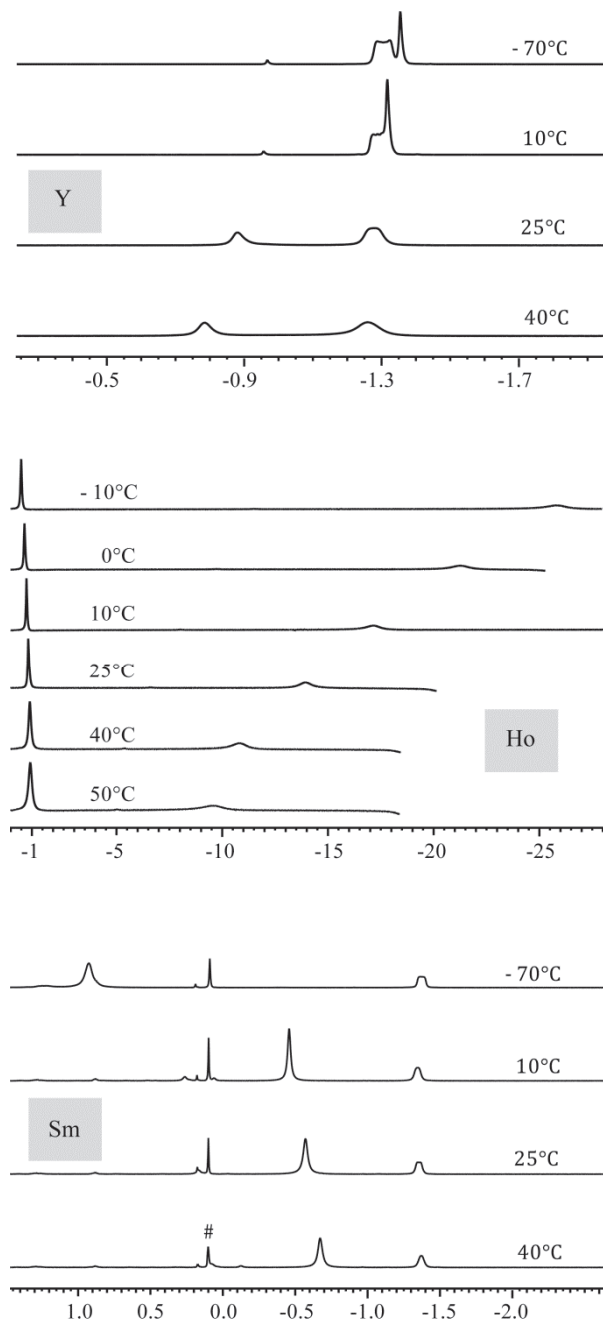


Figure 6.  $^1\text{H}$  VT-NMR spectra of  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (above), **4** (centre), **5** (below)) in  $\text{thf-d}_8$  (600 MHz). Only the regions of metal bound methyl groups are shown. # denotes traces of silicone grease.

## Conclusion

The tris(tetramethylaluminates) of the lanthanoids cerium (**1**), holmium (**2**) and erbium (**3**) have been synthesized and their structures in the crystalline state have been determined. The

structure of **1** shows two independent molecules in the elemental cell, which is known for  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  with bigger lanthanoid atoms. The smaller ones including **3** reveal crystal structures with  $C_2$  symmetry. Surprisingly for **2** we found both structure motifs, although holmium belongs to the smaller lanthanoid atoms. NMR investigations of **2** and **3** reveal very strong paramagnetic effects on the solvent. The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR signals of all known  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  were as far as possible completed and discussed, showing a correlation of the shifts and the paramagnetic effects. Due to its very strong paramagnetic nature,  $^1\text{H}$  NMR spectra of holmium alkyl compounds are very rare in the literature; even for **2** the spectrum was not significant. By treatment of **2** and  $\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3$  with THF a cationic dimethyl complex  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \mathbf{4}, \mathbf{5}$ ) is formed. VT NMR experiments of **4**, **5** and the diamagnetic yttrium analogue confirm a dynamic system in solution.

## Experimental Section

All operations were performed under an inert atmosphere of argon using modified Schlenk-line or glove box techniques. THF and toluene were distilled from Na, pentane was distilled from  $\text{LiAlH}_4$ . They were degassed and freshly condensed from  $\text{LiAlH}_4$  or stored in a glove box. NMR spectra were recorded using BRUKER AV 300, BRUKER DRX 500, BRUKER Avance III 500 and BRUKER AV 600 spectrometers. Because of mostly broad signals of paramagnetic substances in  $^1\text{H}$  NMR spectra, which getting wider and slightly shifted with rising amount of substance, amounts of **1** and **3** are mentioned here. Elemental analyses were carried out using a EuroEA Elemental Analyser. Melting points were recorded using BÜCHI B-545.

**Ce(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1)** was prepared according to the literature,<sup>3</sup> but instead of hexane, pentane was used as solvent. Following this procedure,  $\text{CeCl}_3$  (739 mg, 3 mmol),  $\text{LiNMe}_2$  (459 mg, 9 mmol) and  $\text{AlMe}_3$  (2.3 ml, 24 mmol) yielded  $\text{Ce}(\text{AlMe}_4)_3$  as light yellow green crystals (640 mg, 1.6 mmol, 53 %). M.p. 78 °C.  $M_r = 395$ , found C 35.60, H 9.37 %,  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Al}_3\text{Ce}$  requires C 35.90, H 9.04 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K, 4 mg  $\text{Ce}(\text{AlMe}_4)_3$ )  $\delta = 3.67$  (br s,  $\Delta\nu_{1/2} = 44$  Hz,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta = 78.1$  ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ).  $^{27}\text{Al}$  NMR (130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta = 233$  (s,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ).

**Ho(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2)** was prepared according to a slightly modified literature protocol.<sup>3</sup> To the solid mixture of  $\text{HoCl}_3$  (800 mg, 3 mmol) and  $\text{LiNMe}_2$  (450 mg, 9 mmol) THF (20 ml) is condensed and stirred for 20 h at ambient temperature. The solvent was removed in vacuo. The remaining solid was suspended in pentane, stirred for 5 min and the solvent was removed in vacuo. The obtained powder was suspended in hexane (10 ml) and a solution of  $\text{AlMe}_3$  (2.3 ml, 24 mmol) in hexane (10 ml) was added slowly and stirred for three days, then filtered and the solvent of the pink filtrate was removed in vacuo, first at ambient temperature and then at 70 °C until the residue solidified (Caution!  $\text{AlMe}_3$  and the byproduct react violently with air and moisture!).  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  was

crystallised from hexane at  $-30$  °C to yield pink crystals (430 mg, 1 mmol, 34 %). M.p. 113 °C.  $M_r = 426$ , found C 33.11, H 8.60 %,  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Al}_3\text{Ho}$  requires C 33.81, H 8.51 %.  $^{27}\text{Al}$  NMR (130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta = -64$  (br s).

**Er(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3)** To the solid mixture of  $\text{ErCl}_3$  (820 mg, 3 mmol) and  $\text{LiNMe}_2$  (459 mg, 9 mmol) THF (30 ml) was condensed and stirred for 17 h at ambient temperature. The solvent was removed in vacuo. The remaining solid was suspended in pentane (20 ml) and stirred for 1 h. The solvent was removed in vacuo. The obtained rosy powder was suspended in pentane (10 ml) and a solution of  $\text{AlMe}_3$  (2.3 ml, 24 mmol) in pentane (5 ml) was added slowly and stirred for 18 h. The mixture was filtrated and extracted with pentane and the solvent of the rosy filtrate was removed in vacuo, first at ambient temperature and then at 60 °C until the residue solidify (Caution!  $\text{AlMe}_3$  and the byproduct react violently with air and moisture!).  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$  was crystallised from pentane at  $-30$  °C in the form of rosy crystals (557 mg, 1.3 mmol, 43 %). M.p. 105 °C.  $M_r = 422$ , found C 33.24, H 8.67 %,  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Al}_3\text{Er}$  requires C 33.63, H 8.47 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 28 °C, 15 mg  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$ )  $\delta = -20$  (vbr s,  $\Delta\nu_{1/2} = 2944$  Hz,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ).  $^{27}\text{Al}$  NMR (130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C)  $\delta = -360$  (br s).

**[HoMe<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>][AlMe<sub>4</sub>] (4)**  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  crystals (379 mg, 0.89 mmol) were dissolved in  $-30$  °C cooled THF (10 mL). The pink solution was stirred for 1 d and allowed to reach ambient temperature until it turned light yellow.  $[\text{HoMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  was crystallised from THF at  $-30$  °C to yield light orange crystals (276 mg, 0.43 mmol, 48 %).  $M_r = 420$ , found C 47.27, H 9.28 %,  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Al}_3\text{Ho}$  requires C 48.59, H 9.10 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, thf- $d_8$ , 28 °C)  $\delta = 3.24$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.63 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $-0.83$  (s,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ),  $-13.93$  (br s,  $\Delta\nu_{1/2} = 416$  Hz,  $\text{HoCH}_3$ ).  $^{27}\text{Al}$  NMR (130 MHz, thf- $d_8$ , 25 °C)  $\delta = -140$  (br s).

**[SmMe<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>][AlMe<sub>4</sub>] (5)**  $\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3$  crystals (194 mg, 0.47 mmol) were dissolved in pentane (5 mL). To the red solution  $-30$  °C cooled THF was added, until the directly formed precipitate was dissolved again. The reaction tube was cooled to  $-30$  °C to yield red crystals (73 mg, 0.12 mmol, 26 %) after 12 days.  $M_r = 628$ .  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, thf- $d_8$ , 25 °C)  $\delta = 3.61$  (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.77 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $-0.57$  (br s,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ),  $-1.36$  (s,  $\text{SmCH}_3$ ).  $^{27}\text{Al}$  NMR (130 MHz, thf- $d_8$ , 25 °C)  $\delta = -154$  (br s). **5** is even more sensitive to moisture and air than **4**, why elemental analysis could not be used in this case.

**Crystal-structure determination:** Suitable crystals were selected, coated with paratone oil, and mounted onto the diffractometer. For compounds **1** and **2a**, data collection was performed at 100(2) K on a Nonius Kappa CCD diffractometer, for compound **3**, **4** and **5**, on a SuperNova Atlas and for **2b** on a SupaNova Eos by using monochromated Mo- $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). For the structure solution and refinement, SHELX-97 was used.<sup>12</sup> Crystal and refinement details, as well as CCDC numbers are provided in Table 9. CCDC-949429 (**1**), CCDC-949430 (**2a**), CCDC-949431 (**2b**), CCDC-949432 (**3**) and CCDC-949433 (**4**), CCDC-963255 (**5**).

**Table 9. Structure and refinement data for compounds 1-4.**

compound	<b>1</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5*</b>
formula	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Al <sub>3</sub> Ce	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Al <sub>3</sub> Ho	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Al <sub>3</sub> Ho	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Al <sub>3</sub> Er	C <sub>26</sub> H <sub>58</sub> AlHoO <sub>5</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>58</sub> AlO <sub>5</sub> Sm
<i>M<sub>r</sub></i>	401.47	426.28	426.28	428.61	642.63	628.05
cryst size [mm]	0.30 × 0.21 × 0.16	0.17 × 0.12 × 0.10	0.28 × 0.19 × 0.12	0.15 × 0.10 × 0.03	0.31 × 0.21 × 0.15	0.29 × 0.20 × 0.10
cryst. syst.	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	Orthorhombic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> bca
<i>a</i> [Å]	7.4219(6)	7.3660(18)	10.87590(12)	10.86044(11)	8.209(7)	17.0237(4)
<i>b</i> [Å]	17.936(2)	17.683(3)	15.77406(17)	15.73977(14)	17.467(5)	16.8246(3)
<i>c</i> [Å]	32.463(5)	32.173(6)	12.54020(14)	12.51689(13)	22.291(2)	22.2632(4)
<i>β</i> [deg]	92.129(8)	92.740(12)	102.4400(11)	102.2201(10)	93.14(3)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4318.3(10)	4185.8(14)	2100.85(4)	2091.17(4)	3192(3)	6376.6(2)
<i>Z</i>	8	8	4	4	4	8
<i>D</i> <sub>calc</sub> [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.235	1.353	1.348	1.361	1.336	1.308
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	2.213	3.889	3.875	4.122	2.535	1.898
<i>θ</i> -range [°]	3.00 to 30.00	3.43 to 30.00	3.07 to 32.28	3.08 to 30.00	3.00 to 30.00	3.23 to 30.00°
reflns collected	88785	104806	30599	45807	189275	68876
unique reflns	12566	12196	3065	3045	17962	9136
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.044	0.0557	0.0350	0.0287	0.047	0.036
refined param.	445	445	146	146	305	318
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0287/ 0.0596	0.0251/ 0.0380	0.0126/ 0.0283	0.0090/ 0.0220	0.0571/ 0.1338	0.0199/ 0.0425
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0424/ 0.0631	0.0397/ 0.0408	0.0133/ 0.0286	0.0095/ 0.0223	0.0709/ 0.1447	0.0287/ 0.0460
Δρ <sub>max/min</sub> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.88/ -0.76	0.56/ -0.56	0.71/ -0.42	0.31/ -0.44	4.57/ -1.85	0.91/ -0.56
CCDC no.	949429	949430	949431	949432	949433	963255

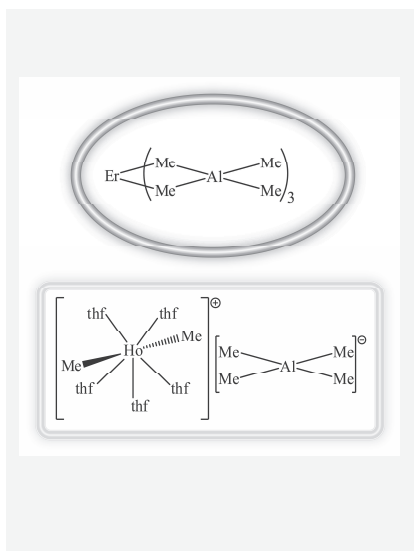
\*Disorder of the toluene molecule, C(13) to C(16) on two positions.

- [1] (a) Fischbach, A.; Anwander, R., *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *204*, 155; (b) Zeimentz, P. M.; Arndt, S.; Elvidge, B. R.; Okuda, J., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 2404-2433.
- [2] (a) Shen, Q.; Zheng, D.; Lin, L.; Lin, Y., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *391*, 307-312; (b) Straub, T.; Haskel, A.; Eisen, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6364-6365; (c) Tazelaar, C. G. J.; Bambirra, S.; van Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H., *Organometallics*, **2004**, *23*, 936-939; (d) Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B., *Organometallics*, **2009**, *28*, 719-726.
- [3] Zimmermann, M.; Frøystein, N. Å.; Fischbach, A.; Sirsch, P.; Dietrich, H. M.; Törnroos, K. W.; Herdtweck, E.; Anwander, R., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 8784-8800.
- [4] Occhipinti, G.; Meermann, C.; Dietrich, H. M.; Litlabø, R.; Auras, F.; Törnroos, K. W.; Maichle-Mössner, C.; Jensen, V. R.; Anwander, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6323-6337.
- [5] Dietrich, H. M.; Törnroos, K. W.; Anwander, R., *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 12295-12299.
- [6] (a) Gerber, L. C. H.; Le Roux, E.; Törnroos, K. W.; Anwander, R., *Chemistry – A European Journal*, **2008**, *14*, 9555-9564; (b) Bojer, D.; Neumann, B.; Stammer, H.-G.; Mitzel, N. W., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6239-6247; (c) Venugopal, A.; Kamps, I.; Bojer, D.; Berger, R. J. F.; Mix, A.; Willner, A.; Neumann, B.; Stammer, H.-G.; Mitzel, N. W., *Dalton Trans.*, **2009**, 5755-5765; (d) Dietrich, H. M.; Grove, H.; Törnroos, K. W.; Anwander, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1458-1459.
- [7] (a) Nieland, A.; Mix, A.; Neumann, B.; Stammer, H.-G.; Mitzel, N. W., *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 6753-6760; (b) Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5075-5079; (c) Bojer, D.; Venugopal, A.; Mix, A.; Neumann, B.; Stammer, H.-G.; Mitzel, N. W., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6248-6255; (d) Kramer, M. U.; Robert, D.; Arndt, S.; Zeimentz, P. M.; Spaniol, T. P.; Yahia, A.; Maron, L.; Eisenstein, O.; Okuda, J., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9265-9278; (e) Arndt, S.; Beckerle, K.; Zeimentz, P. M.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7473-7477.
- [8] (a) Evans, W. J.; Anwander, R.; Ziller, J. W., *Organometallics*, **1995**, *14*, 1107-1109; (b) Klooster, W. T.; Lu, R. S.; Anwander, R.; Evans, W. J.; Koetzle, T. F.; Bau, R., *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1326-1329.
- [9] Nieland, A.; Mix, A.; Neumann, B.; Stammer, H.-G.; Mitzel, N. W., *unpublished results.*, **2012**.
- [10] Pintacuda, G.; John, M.; Su, X.-C.; Otting, G., *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 206-212.
- [11] Pyykkö, P., *Molecular Physics*, **2001**, *99*, 1617-1629.
- [12] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, *A64*, 112-122.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))  
Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

## Entry for the Table of Contents

The series of the tris(teramethylaluminates) of the lanthanoids has been supplemented by synthesizing the erbium compound (**1**). NMR spectroscopic studies of this series, especially of the paramagnetic compounds have also been performed. Treatment of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**2**),  $\text{Sm}$ ) with THF led to a cationic dimethyl complex  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**4**),  $\text{Sm}$  (**5**)). NMR spectroscopic investigations reveal a methyl exchange process between the metal bound methyl groups.



### Lanthanoids

**A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel\***

..... Page No. – Page No.

Lanthanoid tetramethylaluminates and their paramagnetic NMR parameters

**Keywords:** lanthanoid / aluminate / holmium / paramagnetic / NMR spectroscopy

## **Publikation Nr. 4**

Alkynyl compounds of the rare-earth metals

Anja Nieland, Jan-Hendrik Lamm, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler,  
Norbert W. Mitzel

*Dalton Trans.* **2013**, abgeschickt zur Begutachtung.



## ARTICLE

## Alkynyl compounds of the rare-earth metals

this: DOI: 10.1039/x0xx00000x

Anja Nieland, Jan-Hendrik Lamm, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler and Norbert W. Mitzel<sup>a</sup>Received 00th January 2012,  
Accepted 00th January 2012

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Conversion of the rare-earth tetramethylaluminates  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  with phenylacetylene afforded the homoleptical alkynyl aluminates  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  (**1**),  $\text{Er}$  (**2**)). The reaction of five equivalents of phenylacetylene with the yttrium aluminate  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$  afforded  $[\text{Y}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{AlMe}_3\}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_2]$  (**3**). In contrast to **1** and **2**, **3** behaves dynamically in solution. The cationic yttrium complex  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$  (**4**), with TMTAC being 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane, was reacted with phenylacetylene to give the product  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5**), in which two methyl groups of each, the cation and the anion, were substituted by phenylacetylidyl groups. Under the same conditions as for the synthesis of compound **5**, the holmium analogon reveals different reactivity in forming a neutral alkynyl complex  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  (**6**). The introduction of 1,8-diethynylantracene to **4** leads to a structural very similar complex  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\mu\text{-1,8-diethynylantracene})_3]$  (**7**) and offers the same reactivity as observed for the synthesis of **6**. All compounds were characterised by X-ray diffraction experiments. Compounds **1** – **3** and **5** were also characterised by NMR and elemental analyses.

## Introduction

Since more than 40 years alkynyl complexes of the rare-earth metals are known. Within the last years, the interest in this field is growing because alkynylated rare-earth-metal complexes have shown to be the active catalyst in the dimerisation of terminal alkynes to give head-to-head ( $\text{RC}\equiv\text{C}\text{-HC}=\text{CHR}$ ) or head-to-tail ( $\text{RC}\equiv\text{C}\text{-RC}=\text{CH}_2$ ) dimers.<sup>1,2</sup> Several methods for the synthesis of alkynyl complexes of the rare-earth metals are known. One of the first reported alkynyl complexes of SARAN *et al.* in 1970 is the homoleptic scandium compound  $[\text{Sc}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$ , which was formed by salt metathesis. Amine elimination or alkane elimination are further methods to prepare alkynyl complexes like  $[\text{Ln}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) and  $[\text{LiLn}(\text{C}\equiv\text{CR})_4(\text{thf})]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Er}, \text{Sm}$ ;  $\text{R} = \text{tBu}, \text{Ph}$ ).<sup>3</sup> Recently, we reported on a new class of homoleptic rare-earth-metal aluminates  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) by using the latter mentioned method.<sup>4</sup>

Alkynyl ligands have two main coordination modes: terminal or bridging between two metals. In the latter case mostly homonuclear complexes of the type  $[(\text{L})\text{Ln}(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2]$  are known, where one alkynyl ligand is oriented to one rare-earth metal atom, for instance in  $[\text{Eu}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{dig})_2][\text{P}_2\text{C}_3\text{tBu}_3]$  ( $\text{dig} = \text{diglyme}$ ).<sup>5</sup> In  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  both alkynyl groups are oriented towards the rare-earth metal atom.<sup>4</sup>  $[\text{Me}_2\text{TACN}(\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu}]\text{La}(\text{CCPh})(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2$  ( $\text{TACN} = 1,4,7\text{-triazacyclononane}$ ) for example shows both modes, one terminal as well as a bridging alkynyl ligand.<sup>2</sup>

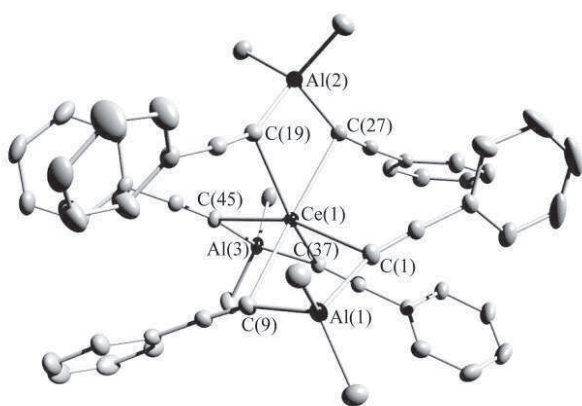
Here we present neutral as well as cationic alkynyl complexes of the rare-earth elements. Furthermore we report different reaction types for analogous compounds of different elements under otherwise same conditions.

## Results and discussion

Reactions of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  with phenylacetylene

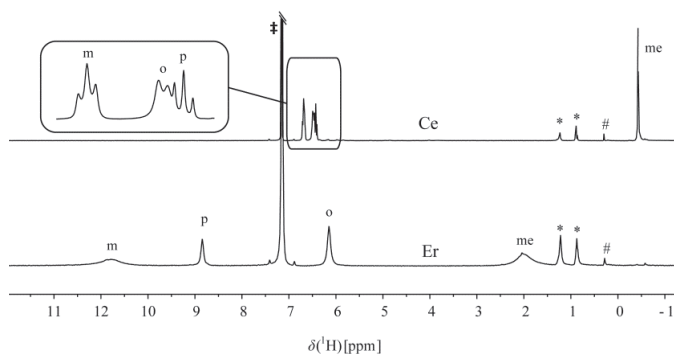
First we present two further compounds of the recently reported class  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  (**1**),  $\text{Er}$  (**2**)) namely those of cerium and erbium. Compounds **1** and **2** were prepared according to the literature with slight modifications and were characterised by NMR spectroscopy, elemental analyses and X-ray diffraction experiments.<sup>4</sup> The reported two compounds  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tm}$ ) containing lanthanum, the next bigger element to cerium, and thulium, the smaller element next to erbium, show different crystal structures; all other compounds, including **1** and **2** crystallise isostructurally with 2.5 benzene molecules in the unit cell (Figure 1).<sup>4</sup> The bond lengths and angles in **1** and **2** are in the expected range and vary slightly according to the lanthanoid ion radius. The  $\text{Ln}\text{-C}$  bonds in **1** are between 2.617(1) ( $\text{Ce}(1)\text{-C}(1)$ ) and 2.678(1) Å ( $\text{Ce}(1)\text{-C}(9)$ ) and in **2** between 2.471(2) ( $\text{Er}(1)\text{-C}(37)$ ) and 2.532(2) Å ( $\text{Er}(1)\text{-C}(45)$ ). Due to the decreasing  $\text{Ln}\text{-C}$  bond lengths with decreasing ionic radii, the  $[(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2]$  ligands approach the metal ion more closely, leading to wider  $\text{C}\text{-Ln}\text{-C}$  angles: in **1** these angles are between 71.4(1)° ( $\text{C}(1)\text{-Ce}(1)\text{-C}(9)$ ) and 72.0(1)° ( $\text{C}(19)\text{-Ce}(1)\text{-C}(27)$ ), in **2** between 75.3(1)° ( $\text{C}(1)\text{-Er}(1)\text{-C}(9)$ ) and 76.2(1)° ( $\text{C}(19)\text{-Er}(1)\text{-C}(27)$ ). Detailed structure information of **1** and **2** is given in the supplementary information.

<sup>1</sup>H NMR spectra of **1** and **2** are displayed in Figure 2. Cerium(III) is of paramagnetic nature, but shows small paramagnetic effects and therefore **1** affords a well resolved spectrum with almost no line broadening.<sup>6,7</sup> The narrow signal at -0.43 ppm refers to the methyl groups and is slightly shifted compared to the diamagnetic yttrium (0.03 ppm) and lanthanum (0.01 ppm) analogues. The protons at the



**Figure 1** Molecular structure of compound **1** in the crystalline state. Compound **2** is isostructural. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

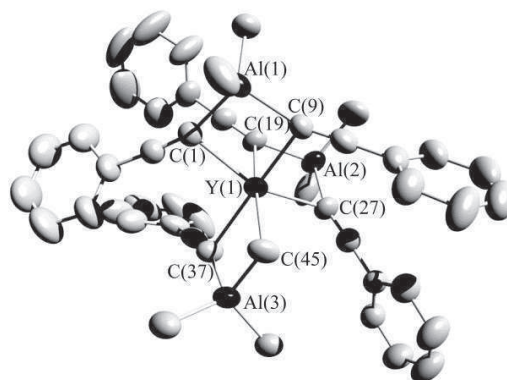
*para* position of the phenyl groups show a triplet at 6.43 ppm, which is slightly overlapping the doublet of the protons in *ortho* position at 6.49 ppm and therefore the signals are not as well-separated as in the paramagnetic analogous samarium and praseodymium compounds. The remaining phenyl-proton shows a separated triplet at 6.69 ppm. For **1** it was possible to record 2D NMR spectra, allowing the signals in  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum to be assigned unambiguously, although like for all paramagnetic compounds of the  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  series the signal for the  $\alpha$ -carbon atom of the alkynyl group could not be detected. The methyl groups show a signal at  $-6.4$  ppm. At lower field two signals at 116.4 and 126.0 ppm refer to the  $\beta$ -carbon atom of the alkynyl group and the *ipso* carbon atom of the phenyl group. The remaining phenyl group carbon atoms show signals at 126.8, 131.7 and 136.1 ppm.



**Figure 2**  $^1\text{H}$  NMR of  $[\text{Ln}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  (**1**),  $\text{Er}$  (**2**)). The labels o, m, p, and me refer to the *ortho*, *meta*, *para* phenyl protons and the methyl groups, respectively. ‡ denotes solvent signal ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), \* denotes signals of traces of pentane, # denotes signal of traces of silicon grease.

In contrast to cerium(III), erbium(III) has a pronounced paramagnetic nature, leading to a  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **2** with broader signals and a wider frequency range (Figure 2).<sup>4,7</sup> As well as for the holmium and thulium compounds with also pronounced paramagnetic nature, **2** shows a spectrum with two broader and two narrower signals. For the methyl groups, as well as for the phenylic protons in *meta* position, two broad signals at 2.02 and 10.78 ppm with a half width of 104 Hz were observed. For comparison, in  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$  the methyl groups cause a very broad signal at  $-20$  ppm with a half width of 2944 Hz. The

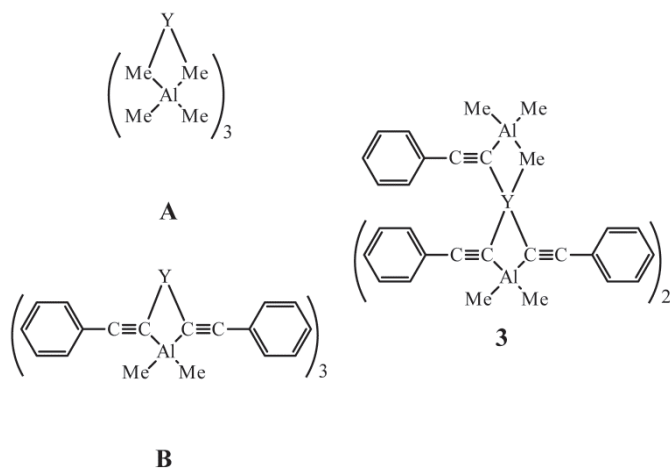
protons in *para* and *ortho* position exhibit resonances at 8.85 and 6.17 ppm. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum the methyl groups bound to the aluminium atom cause a signal at  $-16.9$  ppm. For the phenylacetylide group just two signals can be assigned by HMBC and HMQC experiments; the signal at 136.1 ppm referred to the protons in *meta* and at 119.8 ppm to the protons in *para* position. The remaining signals cannot be detected by means of 2D NMR measurements (see the spectra in the ESI).



**Figure 3** Molecular structure of compound **3** in the crystalline state. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

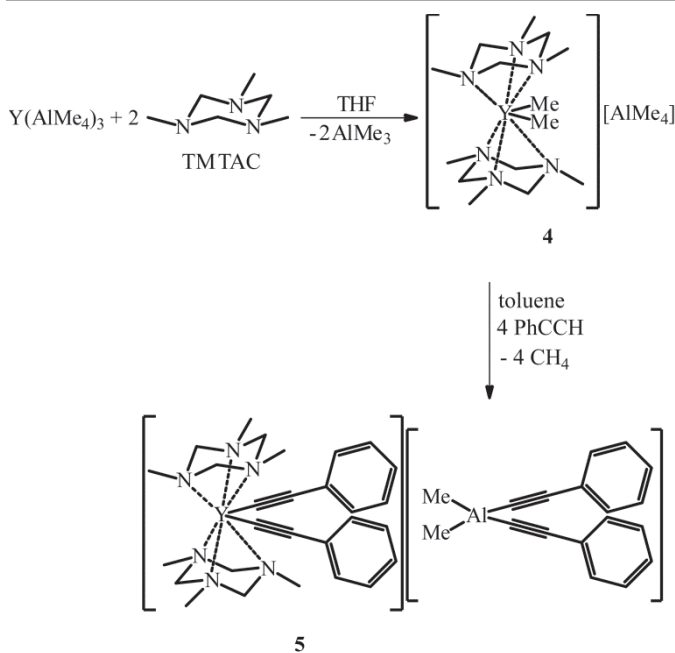
**Table 1** Selected bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] of  $\text{Y}(\text{AlMe}_2)_3$  (A)<sup>8</sup>,  $[\text{Y}\{(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2\text{AlMe}_2\}_3]$  (B)<sup>4</sup> and compound **3**.

A		
Y(1)–C(1)		2.505(7)
Y(1)–C(2)		2.514(8)
Y(1)–C(5)		2.505(7)
Y(1)–C(6)		2.505(6)
Y(1)–C(9)		2.510(6)
Y(1)–C(10)		2.507(7)
C(1)–Y(1)–C(2)		84.3(2)
C(5)–Y(1)–C(6)		84.7(2)
C(9)–Y(1)–C(10)		84.8(2)
Y(1)⋯Al(1)		3.067(3)
Y(1)⋯Al(2)		3.068(2)
Y(1)⋯Al(3)		3.068(2)
B		
3		
Y(1)–C(1)	2.527(2)	2.509(3)
Y(1)–C(9)	2.519(2)	2.521(3)
Y(1)–C(19)	2.536(2)	2.500(5)
Y(1)–C(27)	2.495(2)	2.485(4)
Y(1)–C(37)	2.492(2)	2.482(4)
Y(1)–C(45)	2.550(2)	2.542(5)
C(1)–Y(1)–C(9)	74.6(1)	75.1(2)
C(19)–Y(1)–C(27)	75.6(1)	77.1(2)
C(37)–Y(1)–C(45)	75.0(1)	78.4(2)
Y(1)⋯Al(1)	3.318(1)	3.301(1)
Y(1)⋯Al(2)	3.301(1)	3.252(2)
Y(1)⋯Al(3)	3.312(1)	3.226(1)



**Scheme 1** Schematic illustration of the yttrium compounds  $Y(AlMe_4)_3$  (**A**),  $[Y\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_3]$  (**B**) and **3**.

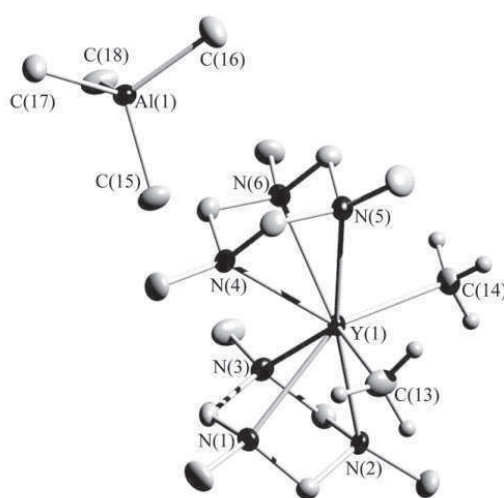
Incomplete conversion of  $Y(AlMe_4)_3$  (**A**) with five equivalents phenylacetylene instead of six as before led to a new compound  $[Y\{(\mu-C\equiv CPh)AlMe_3\}\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_2]$  (**3**). The structure in the crystalline state shows two  $[(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2]^-$  ligands coordinated in the known manner (compare **1** and **2**) and one  $[(\mu-C\equiv CPh)AlMe_3]^-$  ligand in which one methyl- (C(45)) and the alkynyl group coordinates to the yttrium ion, so the coordination number in **3** is also 6 (Figure 3). Selected bond lengths and angles of **A**,  $[Y\{(\mu-C\equiv CPh)_2AlMe_2\}_3]$  (**B**) and **3** are listed in Table 1, schematic illustrations are depicted in Scheme 1. The Y–C bonds of the alkynyl groups in **3** are slightly shorter than in **B**, whereas the Y–C bond to the methyl group is somewhat longer than those in **A**. Furthermore, considering the  $Y\cdots Al$  distances and the C–Y–C angles, the  $[AlMe_4]^-$  ligands in **A** coordinate more closely, so the  $Y\cdots Al$  distances are about 0.2 Å shorter and the C–Y–C angles are about  $10^\circ$  wider, than in **B**. Obviously, in **3** both values are better in agreement with the structure of **B**.



**Scheme 2** Reaction of **4** with phenylacetylene in toluene.

### Reaction of $[(TMTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$ (**4**) with phenylacetylene

In order to compare the reactivity of different types of methyl/yttrium compounds, neutral, as well as cationic complexes towards alkynes, the cationic methyl/yttrium complex  $[(TMTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  (**4**) was reacted with phenylacetylene (Scheme 2). Showing the same reaction-type as observed for  $Ln(AlMe_4)_3$  in the syntheses of compounds **1**–**3**, **4** also reacts with formation of methane. Interestingly, not only the methyl groups of the cation, coordinating to the yttrium ion, but also two methyl groups of the  $[AlMe_4]^-$  anion were found to react with phenylacetylene leading to the compound  $[(TMTAC)_2Y(C\equiv CPh)_2][Me_2Al(C\equiv CPh)_2]$  (**5**). The formation of complex **5** was also observed, when just a substoichiometric amount (2 eq.) of  $HC\equiv CPh$  was used. We could obtain crystals suitable for X-ray diffraction experiments for both compounds **4** and **5**. The structures in the crystalline state are displayed in Figures 4 and 5, selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

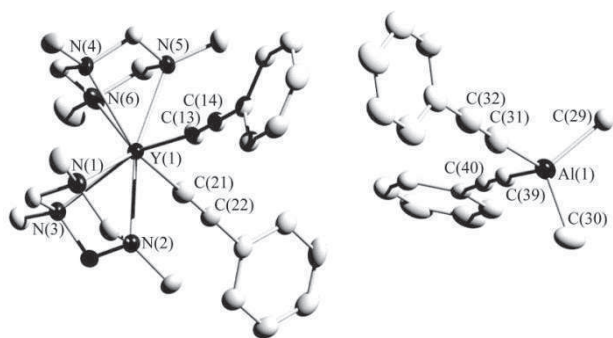


**Figure 4** Molecular structure of compound **4** in the crystalline state. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The Y–C bond lengths in **4** are 2.428(4) and 2.432(4) Å, similar to the related compound  $[(TCyTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  (Y(1)–C(1): 2.421(2) Å, Y(1)–C(2): 2.415(2) Å), but somewhat longer than in dicationic yttrium complexes  $[(crown\ ether)_{1-2}YMe(thf)_{0-2}][AlMe_4]_2$  (crown ether = [18]crown-6, [15]crown-5, [12]crown-4), where the bond lengths are in the range of 2.405(3) to 2.410(2) Å.<sup>9</sup> The C–Y–C angle in **4** is about  $6^\circ$  wider (C(13)–Y(1)–C(14):  $103.5(2)^\circ$ ) than in  $[(TCyTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$  (C(1)–Y(1)–C(2):  $96.7(1)^\circ$ ), because the methyl groups are less bulky than the cyclohexyl groups. Therefore the TMTAC ligands in **4** approach the yttrium atom, so the Y–N bond lengths are shorter than in  $[(TCyTAC)_2YMe_2][AlMe_4]$ . The Al–C bonds and C–Al–C angles of the anion in **4** agree well with those of the mentioned complexes.<sup>9–11</sup>

In **5** four methyl groups are substituted by phenylacetylide ligands. Thus, the Y–C bond lengths of 2.405(3) and 2.398(3) Å are shorter. Furthermore the C–Y–C angle is  $5^\circ$  wider, than in **4**. The methyl groups in **4** require more space than the alkynyl groups in **5**. This leads the TMTAC ligands to approach the yttrium atom even closer, resulting in shorter Y–N distances. Surprisingly the Y–C≡C angles are much less than  $180^\circ$ ; in Y(1)–C(21)–C(22) it is

172.0(3)° and even narrower in Y(1)–C(13)–C(14) (169.3(2)°). In contrast, the Al–C–C angles in the anion approximate 180°. The triple bond lengths in the cation are nearly the same (C(13)–C(14): 1.218(4) Å and C(21)–C(22): 1.219(4) Å), whereas the anion shows different values of 1.233(5) (C(31)–C(32)) and 1.204(4) Å (C(39)–C(40)). Triple bond lengths of the bridged alkynyl groups in [Y{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] are in the range between 1.216(2) and 1.223(2) Å. The triple bond lengths of terminal acetylide groups are generally shorter than of bridging acetylide groups.<sup>12</sup>



**Figure 5** Molecular structure of compound **5** in the crystalline state. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

**Table 2** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of compound **4** and **5**.

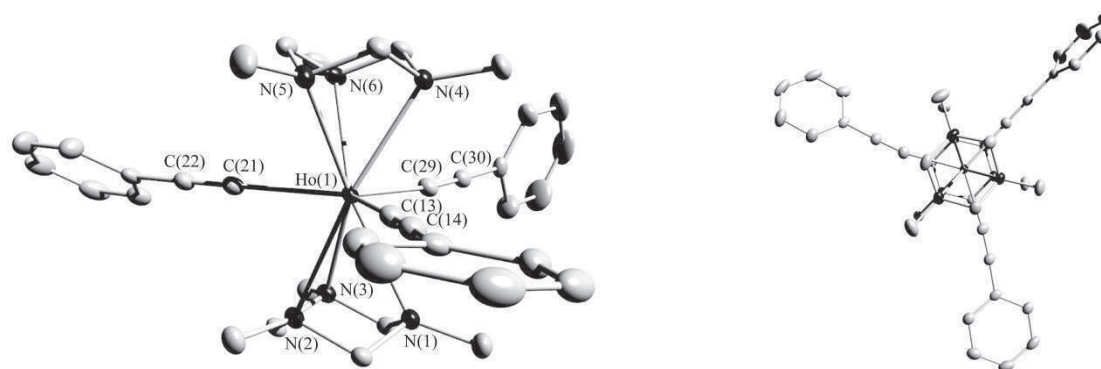
<b>4</b>		<b>5</b>	
Y(1)–C(13)	2.428(4)	Y(1)–C(13)	2.405(3)
Y(1)–C(14)	2.432(4)	Y(1)–C(21)	2.398(3)
Al(1)–C(15)	2.018(4)	Al(1)–C(29)	1.995(3)
Al(1)–C(16)	2.015(4)	Al(1)–C(30)	1.979(4)
Al(1)–C(17)	2.028(5)	Al(1)–C(31)	1.980(4)
Al(1)–C(18)	2.005(5)	Al(1)–C(39)	2.004(3)
		C(13)–C(14)	1.218(4)
		C(21)–C(22)	1.219(4)
		C(31)–C(32)	1.233(5)
		C(39)–C(40)	1.204(4)
Y(1)–N(1)	2.635(3)	Y(1)–N(1)	2.580(2)
Y(1)–N(2)	2.553(3)	Y(1)–N(2)	2.518(3)
Y(1)–N(3)	2.617(3)	Y(1)–N(3)	2.546(2)
C(13)–Y(1)–C(14)	103.5(2)	C(13)–Y(1)–C(21)	108.8(1)
		Y(1)–C(13)–C(14)	169.3(2)
		Y(1)–C(21)–C(22)	172.0(3)
		C(29)–Al(1)–C(30)	112.2(2)
		C(31)–Al(1)–C(39)	106.6(2)
C(15)–Al(1)–C(16)	105.6(2)	Al(1)–C(31)–C(32)	176.4(3)
C(15)–Al(1)–C(17)	114.6(2)	Al(1)–C(39)–C(40)	175.5(3)

Compound **5** is not soluble in non-polar solvent and reacts with thf, therefore NMR analysis of **5** was performed in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> within 4 h. The methyl groups show a narrow singlet at –0.94 ppm. Two singlets at 2.43 and 2.48 ppm in an integral ratio of 1:5 and two doublets at 3.23 and 4.43 ppm with coupling constant of 8.5 Hz stem from the coordinating TMTAC ligands. The phenyl protons show resonances in the anticipated regions. In the <sup>13</sup>C NMR spectrum the methyl groups, bonded to the aluminium atom result in a broad

signal at –6.7 ppm. Methyl and methylene groups of the TMTAC ligands reveal resonances at 40.1 and 77.8 ppm which agrees well with the literature.<sup>11,13</sup> Three signals refer to the α-carbon atoms of the alkynyl groups. The α-carbon atoms of the cation were detected as a doublet at 102.0 ppm with a coupling constant of <sup>1</sup>J<sub>Y-C</sub> = 10.4 Hz (<sup>1</sup>J<sub>Y-C</sub> coupling of [Y{(μ-C≡CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] is 11.7 Hz), whereas the anion exhibits two broader resonances at 105.9 and 105.7 ppm. For the phenyl carbon atoms three signals were detected in the anticipated regions at 127, 128, 132 and 139 ppm, respectively.

### Neutral phenylethyne complexes of holmium and yttrium

In the course of paramagnetic NMR studies we recently synthesised the methyl holmium complex [HoMe<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>][AlMe<sub>4</sub>].<sup>7</sup> For further investigations in this field, we attempted the synthesis of [(TMTAC)<sub>2</sub>Ho(C≡CPh)<sub>2</sub>][Me<sub>2</sub>Al(C≡CPh)<sub>2</sub>] in analogy to yttrium compound **5** (Scheme 2). Ho(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was dissolved in cold thf and TMTAC was added. The compound [(TMTAC)<sub>2</sub>HoMe<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>] could not be identified by crystal structure determination, but upon layering the yellow coloured thf solution with pentane a pink precipitate formed, which was insoluble in non-polar solvents. The dried precipitate was suspended in toluene and upon addition of phenylacetylene gas formation was observed. After 3 d the reaction mixture was filtered and the filtrate was cooled to –30 °C to afford a minor quantity of a few pink crystals after one week. They were suitable for X-ray diffraction experiments, but not for further characterisation, so this experiment shows a possible type of reactivity but cannot be used to produce useful quantities of the product. Surprisingly, we observed a different reactivity as expected, because a neutral holmium complex [(TMTAC)<sub>2</sub>Ho(C≡CPh)<sub>3</sub>] (**6**) with three phenylacetylide ligands was formed. Compound **6** crystallised with half a toluene molecule in the unit cell. The molecular structure of **6** in the crystalline state is displayed in Figure 6 in a side and a top view. Viewed from the top **6** reveals a wheel-like structure with eclipsed TMTAC ligands and staggered phenylacetylide groups with respect to the TMTAC ligands. The planes (N(4)–N(5)–N(6)) and (N(1)–N(2)–N(3)) are nearly parallel to one another, the dihedral angle being 2.9°. The holmium atom is located in the plane of the α-carbon atoms of the phenylacetylide ligands. The Ho–C bond lengths with 2.479(2) (Ho(1)–C(13)), 2.473(2) (Ho(1)–C(21)) and 2.464(2) Å (Ho(1)–C(29)) are much longer than the corresponding bonds in **5**. As the ionic radii of yttrium and holmium are nearly the same, the bond lengths would be expected to be also very similar. Consequently, the elongation can be attributed to the electronic situation: **5** as a cationic complex reveals shorter bonds, while **6** as a neutral complex has longer ones. The wheel-type structure made us expecting C–Ho–C angles to adopt values of about 120°. Indeed, one angle, C(29)–Ho(1)–C(13), is 120.1(1)°, but the remaining alkynyl ligand is slightly displaced so that the C(21)–Ho(1)–C(29) angle is found to be smaller (117.2(1)°), while the C(21)–Ho(1)–C(13) angle is wider (122.7(1)°). The same acetylide group also shows the largest deviation from linearity: the Ho(1)–C(21)–C(22) angle at 169.5(2)° is about 5° smaller than the other Ho–C–C angles in the molecule. Due to the pronounced paramagnetic nature of holmium, the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **6** shows very broad signals, which cannot be assigned.



**Figure 6** Two views of the molecular structure in the crystalline state of compound **6**. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms and the solvent molecule are omitted for clarity.

**Table 3** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of compound **6**.

Ho(1)–C(13)	2.479(2)	Ho(1)–C(13)–C(14)	174.9(2)
Ho(1)–C(21)	2.473(2)	Ho(1)–C(21)–C(22)	169.5(2)
Ho(1)–C(29)	2.464(2)	Ho(1)–C(29)–C(30)	174.1(2)
C(13)–C(14)	1.219(2)	C(13)–Ho(1)–C(21)	122.7(1)
C(21)–C(22)	1.219(2)	C(21)–Ho(1)–C(29)	117.2(1)
C(29)–C(30)	1.220(2)	C(29)–Ho(1)–C(13)	120.1(1)

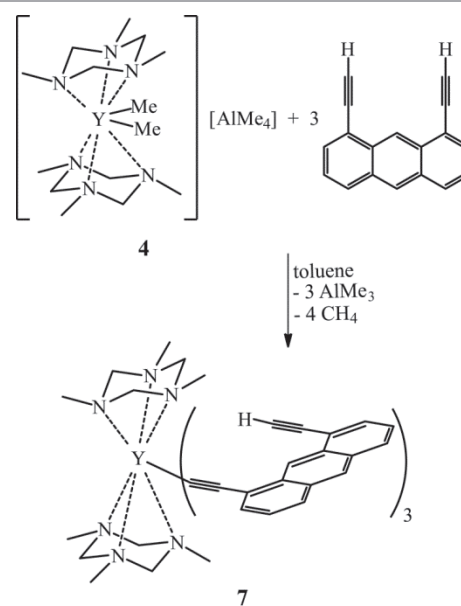
Remarkably, adding 1,8-diethynylantracene to the ionic compound **4**, we were able to observe a related reactivity as described above: the formation of a neutral complex by methane and  $\text{AlMe}_3$  elimination. However, the conversion of both components in toluene (1:1) led to only very few crystals of  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-diethynylantracene})_3]$  (**7**) (Scheme 3). Like for **6** no useful quantities of **7** could be produced.

The crystal unit cell contains three highly disordered toluene molecules. There is also disorder of one dialkynylantracene ligand (C(49) – C(66)) over two positions. In Figure 7 just one position is drawn for clarity. The structure in the crystalline state is similar to that of compound **6**: the yttrium atom is sandwich-like coordinated by two TMTAC ligands, which are nearly eclipsed, so the structure looks even more like a wheel. Interestingly, just one of the two alkyne-units of the anthracene ligand binds to the yttrium atom. The proton of the remaining alkyne unit does not interact with other atoms in its environment.

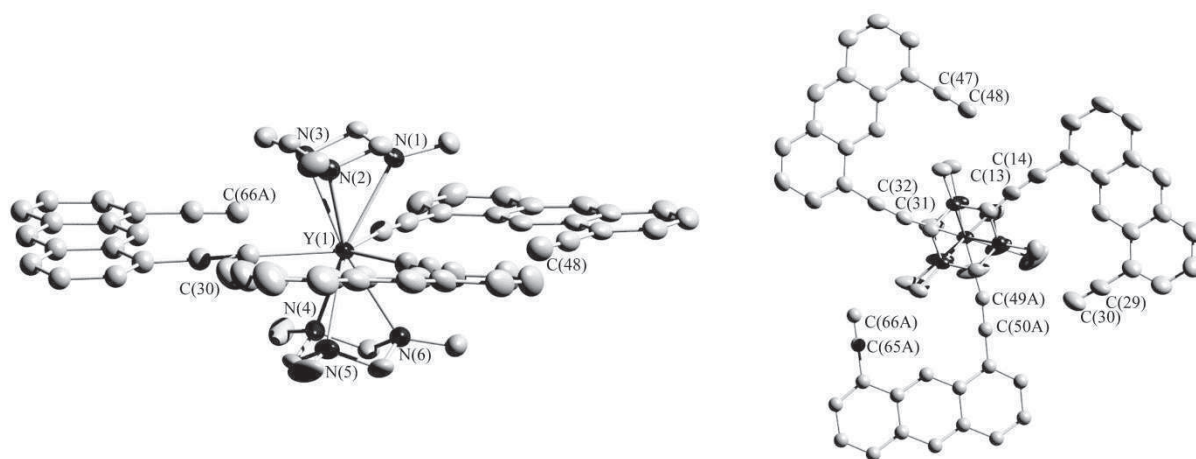
Expectedly, the Ln–C bond lengths in **7** and also the C–Ln–C angles of about 120, 123 and 117° are nearly the same as in **6**. In contrast to **6**, in **7** all three Y–C–C angles show values of about 170°. The triple bond lengths of the coordinated alkyne units are in the range between 1.215(4) (C(13)–C(14)) and 1.227(7) Å (C(49A)–C(50A)). 1,8-Dialkynylantracene itself crystallises with three molecules in the elemental cell and shows triple bond lengths in the range of 1.171(3) to 1.190(4) Å, whereas 1,8-bis(dimethylmetalalkynyl)-anthracenes, which can be synthesised by the reaction of 1,8-dialky-

nylantracene with  $\text{MMe}_3$  (M = Al, Ga, In), show triple bond lengths of 1.219(3), 1.217(3) Å (M = Al), 1.209(3) (M = Ga) and 1.219(3), 1.218(3) Å (M = In).<sup>14</sup> Although 1,8-bis(dimethylmetalalkynyl)-anthracenes have bridged alkynyl groups, the triple bond lengths of the terminal bonded alkynyl groups in **7** are slightly longer.

Despite the very low yields of the reactions yielding **6** or **7**, these structure determinations show that the observed kind of reactivity is possible, even though it may not be the main reaction, and leads to similar arrangements of the ligands at the metal atom.



**Scheme 3** Reaction of **4** with 1,8-dialkynylantracene in toluene



**Figure 7** Molecular structure in the crystalline state of compound **7**. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

**Table 4** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of **7**.

Y(1)–C(13)	2.476(3)	Y(1)–C(13)–C(14)	169.9(2)
Y(1)–C(31)	2.487(3)	Y(1)–C(31)–C(32)	169.9(2)
Y(1)–C(49A)	2.476(8)	Y(1)–C(49A)–C(50A)	169.2(10)
Y(1)–C(49B)	2.544(16)	Y(1)–C(49B)–C(50B)	175(3)
C(13)–C(14)	1.215(4)	C(13)–Y(1)–C(49A)	117.7(3)
C(31)–C(32)	1.219(4)	C(13)–Y(1)–C(49B)	125.3(6)
C(49A)–C(50A)	1.227(7)	C(31)–Y(1)–C(49A)	123.0(3)
C(49B)–C(50B)	1.225(12)	C(31)–Y(1)–C(49B)	115.4(6)
C(30)–C(29)	1.156(5)	C(13)–Y(1)–C(31)	119.4(1)
C(47)–C(48)	1.168(4)		
C(65A)–C(66A)	1.150(9)		
C(65B)–C(66B)	1.155(15)		

## Conclusions

In this contribution we could demonstrate that the preparation of alkyne complexes of the rare-earth elements can be achieved from suitable methyl precursors by methane elimination. In this way neutral complexes as well as cationic and anionic species containing alkyne groups have been synthesised. The known class of homoleptic alkyne complexes  $[\text{Ln}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2\}_3]$  were complemented by two new representatives ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  (**1**),  $\text{Er}$  (**2**)). Structures in the crystalline state show that at least three different structure types exist: one for  $[\text{La}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2\}_3]$  with the biggest rare-earth atom, one for  $[\text{Ln}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Er}$ ) representing the majority of such rare-earth element compounds and one for the smallest atoms ( $\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}$ ).

The closely related compound  $[\text{Y}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2\}_2\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2\}_2]$  (**3**) reveals one ligand with three methyl groups  $[\text{C}\equiv\text{CPh}\text{AlMe}_2\}_2]$ . In contrast to  $[\text{Y}\{\mu\text{-C}\equiv\text{CPh}\}_2\text{AlMe}_2\}_3]$  NMR spectroscopic investigations encourage the assumption of methyl group exchange in compound **3**.

Conversion of  $[(\text{TMTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$  (**4**) with phenylacetylene led to methane elimination within the cation as well as the anion to form  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**5**). The same conditions applied to obtain compound **5**, were used in an attempt to obtain the holmium analogon, but this afforded a neutral holmium alkyne complex  $[(\text{TMTAC})_2\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$  (**6**) in minor quantities. This reactivity type was also observed in a related reaction of **4** with 1,8-dialkynylanthracene to form  $[(\text{TMTAC})_2\text{Y}(\kappa^1\text{-1,8-dialkynylanthracene})_3]$  (**7**). Compounds **6** and

**7** adopt similar structures. In both compounds the metal ions are surrounded by three alkyne ligands and are sandwich-like coordinated by two TMTAC ligands. The reaction products, especially **5**, **6** and **7** raise the question for the origin of different reaction types. Due to the lack of more substance of **6** or **7**, no further investigations could be undertaken in this field, but nevertheless we again bear witness to Sir William Crookes words, when he addressed the Royal Society in 1887 with this statement on the rare-earth elements: “*These elements perplex us in our researches, baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us; mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities.*”

## Experimental

All operations were performed under an inert atmosphere of nitrogen or argon using modified Schlenk-line or glove box techniques. Benzene was distilled from Na, thf was distilled from K and pentane was distilled from  $\text{LiAlH}_4$ . The solvents were degassed three times and stored in a glove box.  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  were prepared according to the literature.<sup>7,15</sup> Phenylacetylene was distilled, degassed and stored in a glove box before use. NMR spectra were recorded using Bruker Avance III 300, Bruker DRX 500 and Bruker Avance III 500 spectrometers. Elemental analyses were carried out using a EuroEA Elemental Analyser.

**[Ce{μ-C≡CPh}₂AlMe₂]₃ (1)**.  $\text{Ce}(\text{AlMe}_4)_3$  (40 mg, 0.1 mmol) was dissolved in benzene (1 mL). Phenylacetylene (0.07 mL, 0.06 mmol) was added dropwise as neat substance to the yellow-green solution. After 1 h the mixture took on a red-orange colour. It was left overnight without stirring. In the glove box the solvent was left to evaporate very slowly. Yellow-green crystals were obtained after 1 d. Yield 82 mg (89 %),  $M_r = 918.02$ , found C 70.57, H 5.60 %,  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Al}_3\text{Ce}$  requires C 70.65, H 5.27 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C)  $\delta = -0.43$  (s, 18H, Al-CH₃), 6.43 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 6H, Ph<sup>para</sup>), 6.49 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 12H, Ph<sup>ortho</sup>), 6.69 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 12H, Ph<sup>meta</sup>).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C)  $\delta = -6.4$  (s, Al-CH₃), 116.4 (s, CeC≡CC), 126.0 (s, CeC≡CC), 126.8 (s, Ph<sup>meta</sup>), 131.7 (s, Ph<sup>para</sup>), 136.1 (s, Ph<sup>ortho</sup>). No  $^{13}\text{C}$  NMR signal for the α-carbon atom (CeC≡CC) was detected.

**[Er{μ-C≡CPh}₂AlMe₂]₃ (2)**.  $\text{Er}(\text{AlMe}_4)_3$  (40 mg, 0.09 mmol) was dissolved in benzene (1.5 mL). Phenylacetylene (0.07 mL, 0.06 mmol) was added dropwise as neat substance to the pink solution.

After 1 h the mixture turned dark brown. It was left overnight without stirring. Pentane (1 mL) was added and the reaction tube was cooled to  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The solution then was separated from the solid benzene and after 1 d pink crystals were obtained. Yield 73 mg (64%).  $M_r = 945.16$ , found C 67.36, H 5.22%,  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Al}_3\text{Er}$  requires C 68.62, H 5.12%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta = 2.02$  (br s,  $\Delta\nu_{1/2} = 104\text{ Hz}$ , 18H, Al-CH<sub>3</sub>), 6.17 (s, 12H, Ph<sup>ortho</sup>), 8.85 (s, 6H, Ph<sup>para</sup>), 10.78 (br s,  $\Delta\nu_{1/2} = 104\text{ Hz}$ , 12H, Ph<sup>meta</sup>).

**[Y{( $\mu$ -C $\equiv$ CPh)AlMe<sub>3</sub>}{( $\mu$ -C $\equiv$ CPh)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (3).** Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (69 mg, 0.2 mmol) was dissolved in pentane (0.5 mL). The phenylacetylene (101 mg, 0.1 mmol) was added dropwise as neat substance. The mixture was stirred for 18 h and cooled to  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Colourless crystals were obtained after two weeks. Yield 51 mg (32%).  $M_r = 780.69$ , found C 70.36, H 6.00%,  $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{Al}_3\text{Y}$  requires C 72.31, H 5.94%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, toluene- $d_8$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta = 0.01$ – $0.07$  (m, 21H, Al-CH<sub>3</sub>), 6.86 (m, 15H, Ph<sup>meta/para</sup>), 7.30 (m, 10H, Ph<sup>ortho</sup>).

**[(TMTAC)<sub>2</sub>YMe<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>] (4).** Yield 46%. Found C 45.88, H 10.47, N 18.20%,  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Al}_3\text{Ce}$  requires C 46.54, H 10.42, N 18.09%.

**[(TMTAC)<sub>2</sub>Y(C $\equiv$ CPh)<sub>2</sub>][Me<sub>2</sub>Al(C $\equiv$ CPh)<sub>2</sub>] (5).** Crystals of [(TMTAC)<sub>2</sub>YMe<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>] (90 mg, 0.19 mmol) were suspended in toluene (2 mL). Phenylacetylene (80 mg, 0.78 mmol) was added

dropwise as solution in toluene (0.5 mL) affording vigorous gas evolution, which ceased with time. The reaction tube was left without stirring. After 22 h the solution was removed and the precipitate was washed with toluene (2 x 2 mL) and dried *in vacuo*. Yield 72 mg (45%).  $M_r = 808.86$ , found C 67.63, H 7.10, N 10.34%,  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{Al}_3\text{Y}$  requires C 68.30, H 6.98, N 10.39%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta = -0.94$  (s, 6H, Al-CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 15H, NCH<sub>3</sub>), 3.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ , 6H, NCH<sub>2</sub>N), 4.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9\text{ Hz}$ , 2H, NCH<sub>2</sub>N), 4.43 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ , 4H, NCH<sub>2</sub>N), 7.31 (m, 20H, Ph).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta = -6.7$  (s, Al-CH<sub>3</sub>), 40.1 (s, NCH<sub>3</sub>), 77.8 (s, NCH<sub>2</sub>N), 102.0 (d,  $^3J_{\text{Y-C}} = 10.4\text{ Hz}$ , YC $\equiv$ CC), 105.9 and 105.7 (s, AlC $\equiv$ CC), 126.8 and 126.1 (s, MC $\equiv$ CC), 127.1, 127.1 and 127.2 (s, Ph<sup>para</sup>), 128.6, 128.7 and 128.8 (s, Ph<sup>meta</sup>), 132.0, 132.1 and 132.2 (s, Ph<sup>ortho</sup>), 138.5, 139.7 and 140.1 (s, MC $\equiv$ CC).

### Crystal structure determination

Suitable crystals were selected, coated with paratone oil and mounted onto the diffractometer. For structure solution and refinement, SHELX-97 was used.<sup>16</sup> Crystal and refinement details, as well as CCDC numbers are provided in Table 5.

**Table 5** Crystal and refinement data for the structure determinations of compounds 1–7.

compound	1·2.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2·2.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3	4	5	6·0.5C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> *	7·3C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> **
formula	C <sub>69</sub> H <sub>63</sub> Al <sub>3</sub> Ce	C <sub>69</sub> H <sub>63</sub> Al <sub>3</sub> Er	C <sub>47</sub> H <sub>46</sub> Al <sub>3</sub> Y	C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> AlY	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> N <sub>6</sub> AlY	C <sub>39.5</sub> H <sub>49</sub> N <sub>6</sub> Ho	C <sub>66</sub> H <sub>57</sub> N <sub>6</sub> Y
$M_r$	1113.25	1140.39	780.69	464.51	808.86	772.77	1023.09
measurement device	SupaNova Atlas	SopaNova Eos	SupaNova Atlas	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	SupaNova Atlas	Bruker AXS S8 Prospector
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	1.54178	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178
cryst size [mm]	0.36×0.26×0.21	0.35×0.24×0.18	0.32×0.10×0.04	0.30×0.28×0.23	0.20×0.10×0.10	0.24×0.11×0.03	0.24×0.08×0.03
cryst. syst.	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic	triclinic
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Cc$	$P\bar{1}$	$Pca2_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	11.68428(12)	11.75475(9)	19.9766(2)	7.741(4)	14.6500(3)	9.89324(11)	12.3323(3)
$b$ [Å]	14.15134(18)	14.07140(12)	11.34951(9)	13.525(5)	13.5330(2)	11.76405(15)	14.3021(3)
$c$ [Å]	19.2334(3)	19.09947(18)	19.0732(2)	14.081(3)	22.6490(4)	17.8474(3)	17.6750(4)
$\alpha$ [°]	109.8356(12)	110.0187(8)	90	66.084(15)	90	70.8320(12)	84.544(1)
$\beta$ [°]	91.4955(10)	91.7994(7)	91.9325(9)	89.47(3)	90	74.4641(11)	78.388(1)
$\gamma$ [°]	90.9909(9)	91.4820(6)	90	88.39(3)	90	80.0512(10)	85.051(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2989.35(6)	2964.57(4)	4321.90(7)	1347.1(8)	4490.4(2)	1882.09(4)	3032.6(1)
$Z$	2	2	4	2	4	2	2
$D_{\text{calc}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.237	1.278	1.200	1.145	1.196	1.364	1.120
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.844	1.499	2.704	2.210	1.355	2.136	1.669
$\theta$ -range [°]	3.06 to 30.00	2.74 to 30.03	4.43 to 76.81	3.02 to 30.00	2.92 to 27.46	2.88 to 27.05	2.56 to 66.91
reflins collected	96994	174048	110303	31651	44171	151040	29195
unique reflns	17411	17333	7818	12178	10185	8637	9980
$R_{\text{int}}$	0.0242	0.0619	0.0381	-	0.067	0.0362	0.0422
reflections $I > 2\sigma(I)$	16824	15863	7412	10313	8256	8263	8606
refined param.	910	677	478	248	495	458	719
$R1/wR2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0199/0.0487	0.0270/0.0563	0.0348/0.0916	0.0651/0.1594	0.0412/0.0834	0.0145/0.0358	0.0371/0.0926
$R1/wR2$ [all data]	0.0211/0.0494	0.0322/0.0579	0.0377/0.0947	0.0824/0.1678	0.0602/0.0899	0.0160/0.0365	0.0441/0.0957
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	0.66/−0.39	0.94/−0.85	0.53/−0.40	2.22/−1.34	0.54/−0.46	0.63/−0.32	0.35/−0.57
CCDC no.	965748	965749	965750	965751	965752	965753	965754

\*Disorder of the toluene molecule, C(37) to C(43) over the inversion centre.

\*\* The crystal includes three highly disordered toluene molecules. They were treated with the SQUEEZE procedure of the Olex2 program.<sup>17</sup> The sum formula and further calculations disregard this electron density. Disorder of C(49) to C(66) over two positions (65:35).

### Acknowledgements

We thank Brigitte Michel for elemental analyses.

### Notes and references

<sup>a</sup> Fakultät für Chemie. Universität Bielefeld. Universitätsstraße 25. 33615. Bielefeld. Germany. E-mail: mitzel@uni-bielefeld.de; Fax: +49 (0) 521 106 6026.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: [Selected bond length and angles of compound **1** and **2**;  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HMQC spectra of **2**]. See DOI: 10.1039/b000000x/

- 1 (a) T. Straub, A. Haskel and M. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6364–6365, (b) M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki and T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1184–1185, (c) C. G. J. Tazelaar, S. Bamber, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen and J. H. Teuben, *Organometallics*, 2004, **23**, 936–939.
- 2 (a) W. J. Evans and A. L. Wayda, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **202**, C6–C8, (b) S. B. Shustov, L. N. Bochkarev and S. F. Zhiltsov, *Metalloorgan. Khim.*, 1990, **3**, 624, (c) L. N. Bochkarev, S. B. Shustov, T. V. Guseva and S. F. Zhiltsov, *Zh. Obshch. Khim.*, 1988, **58**, 923, (d) M. Zimmermann and R. Anwender, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6194–6259, (e) O. N. Druzhkova, N. A. Pimanova and L. N. Bochkarev, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, **69**, 1724, (f) F. A. Hart, A. G. Massey and M. S. Saran, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **21**, 147.
- 3 A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 8268–8275.
- 4 (a) Q. Shen, D. Zheng, L. Lin and Y. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **391**, 307–312, (b) C. M. Forsyth, G. B. Deacon, L. D. Field, C. Jones, P. C. Junk, D. L. Kay, A. F. Master and A. F. Richards, *Chem. Comm.*, 2006, 1003–1005, (c) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk and J. Wang, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 3082–3092, (d) J. Ren, J. Hu, Y. Lin, Y. Xing and Q. Shen, *Polyhedron*, 1996, **15**, 2165–2167.
- 5 (a) G. N. La Mar and W. D. Horrocks, R. H. Holm, London, **1973**, p London, (b) A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, in press.
- 6 W. J. Evans, R. Anwender and J. W. Ziller, *Organometallics*, 1995, **14**, 1107–1109.
- 7 A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 6753–6760.
- 8 (a) F. J. Craig, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey and M. D. Spicer, *Chem. Comm.*, 1996, 1951–1952, (b) D. Bojer, A. Venugopal, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 6248–6255.
- 9 (a) S. Ge, A. Meetsma and B. Hessen, *Organometallics*, 2009, **28**, 719–726, (b) K. O. Saliu, J. Cheng, R. McDonald, M. J. Ferguson and J. Takats, *Organometallics*, 2010, **29**, 4950–4965, (c) I. J. Casely, J. W. Ziller and W. J. Evans, *Organometallics*, 2011, **30**, 4873–4881, (d) L. Lee, D. J. Berg and G. W. Bushnell, *Organometallics*, 1995, **14**, 5021.
- 10 (a) A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 2009, 5755–5765, (b) I. Kamps, I. Langlitz, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 2009, 8363–8369, (c) C. Sicking, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 104–111.
- 11 J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 11906–11914.
- 12 M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck and R. Anwender, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8784–8800.
- 13 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2008, **64**, 112–122.
- 14 O. V. Dolmanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.

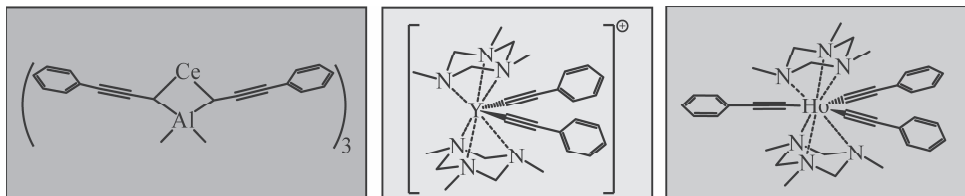


## TOC

**Alkynyl compounds of the rare-earth metals**

A. Nieland, J.-H. Lamm, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler and N. W. Mitzel\*

Different reactivities were observed and different alkynyl compounds of cerium, yttrium, holmium and erbium obtained in reactions of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Er}$ ) and  $[(\text{TMTAC})_2\text{LnMe}_2][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}$ ) with phenylacetylene.



## **Publikation Nr. 5**

### Dicationic Methyl Complexes of the Rare-Earth Elements

Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel

*Z. Naturforsch. B.* **2013**, abgeschickt zur Begutachtung.

# Dicationic Methyl Complexes of the Rare-Earth Elements

Anja Nieland, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, and Norbert W. Mitzel

Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, 33615, Bielefeld, Germany

Reprint requests to Prof. Norbert W. Mitzel, E-mail: mitzel@uni-bielefeld.de

*Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, XXX – XXX; received October XXX, 2013

The reactions of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}$ ) with the crown ether [12]crown-4, yield dicationic methyl rare-earth-metal complexes  $[\text{LnMe}(\text{[12]crown-4})_2][\text{AlMe}_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**1**),  $\text{Tm}$  (**2**)). The reaction of  $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  with [18]crown-6 in thf afforded  $[\text{LaMe}(\text{[18]crown-6})(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$  (**3**). The compounds were characterized by X-ray diffraction, **1** and **3** additionally by elemental analyses as well as by  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  and **3** also by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

*Key words:* Lanthanoides, crown ethers, alkyl complexes, structure, NMR

## Introduction

Over the last few decades investigations in alkyl compounds of the rare-earth metals gain more interest [1–5]. Their potential application as precursors in various catalytic processes has stimulated research in development of neutral as well as ionic alkyl compounds. Amongst others, isoprene polymerisation is the main reaction where rare-earth metal alkyl compounds can be employed as catalysts. For instance, neutral complexes such as  $[(L)\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_{0-1}]$  ( $L = (2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2$ , (*S,S*)-Bis(oxazolinyphenyl)amido or  $[2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}]_2$ -(*m*-phenylene)) are known to be catalytically active towards isoprene polymerisation [6–8]. Activation of neutral alkyl complexes can be initiated by addition of aluminium alkyls, mostly  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  and/or tritylium salts ( $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ), so that a cationic species is generated and acts as active catalytic species [5, 6, 8–11].

However, it has been shown that addition of three equivalents of THF to the tris(tetramethylaluminates) of the rare-earth metals,  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ , leads to cleavage of  $\text{AlMe}_3$  and formation of the trimethyl compounds  $[\text{LnMe}_3]_n$  [12, 13]. Excess of THF affords monoionic dimethyl complexes  $[\text{LnMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Sm}$ ) [14, 15]. Consequently, addition of chelate ligands like crown ethers or triaminals to THF solutions of the rare-earth metal complexes  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  leads to a replacement of THF by these ligands. The composition of the products depends on the size of the ligand and the metal ion. Smaller ligands cause non-solvated sandwich-like complexes, including  $[(\text{[12]crown-4})_2\text{LnMe}][\text{AlMe}_4]_2$  and  $[(\text{TRTAC})_2\text{YMe}_2][\text{AlMe}_4]$  ( $\text{TRTAC} = 1,3,5\text{-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexane}$ ) [14–16], whereas only one of the bigger ligands can coordinate to the

rare-earth metal ion while the ligand sphere is saturated with THF molecules as observed for  $[(\text{[15]crown-5})\text{YMe}(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$  [16].

## Results and Discussion

We have now observed that treatment of  $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}$ ) in THF with the small crown ether [12]crown-4 led to the compound  $[\text{LnMe}(\text{[12]crown-4})_2][\text{AlMe}_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}$  (**1**),  $\text{Tm}$  (**2**)). Hereby **1** was obtained in only 19 % yield and only a few pale green crystals, suitable for X-ray diffraction experiment but no further characterisation were obtained for **2**. These ionic compounds contain two  $[\text{AlMe}_4]^-$  anions and a cation with sandwich-like coordination of two crown ether ligands to the lanthanoid ion bearing a further methyl group (Fig. 1). The structures of **1** and **2** in the crystalline state are isostructural to that of the yttrium analogue  $[\text{YMe}(\text{[12]crown-4})_2][\text{AlMe}_4]_2$  [16]. Selected bond lengths and angles are listed in Table 1. The bond lengths of **1** are slightly shorter than those of the yttrium compound, but the angles show nearly the same values. Compound **1** shows a  $\text{Ho}-\text{C}$  bond of 2.401(2) Å length. For comparison: the bond length in the dicationic methyl holmium compound  $[\text{HoMe}(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]_2$  at 2.378(4) Å is somewhat shorter, whereas the related monocationic methyl holmium compound  $[\text{HoMe}_2(\text{thf})_5][\text{AlMe}_4]$  reveals longer bonds of 2.464(6) and 2.449(6) Å in length [15, 17].

Due to the smaller radius of the thulium ion, in **2** the ligands slightly approach the central atom causing decreased bond lengths and marginally wider angles.

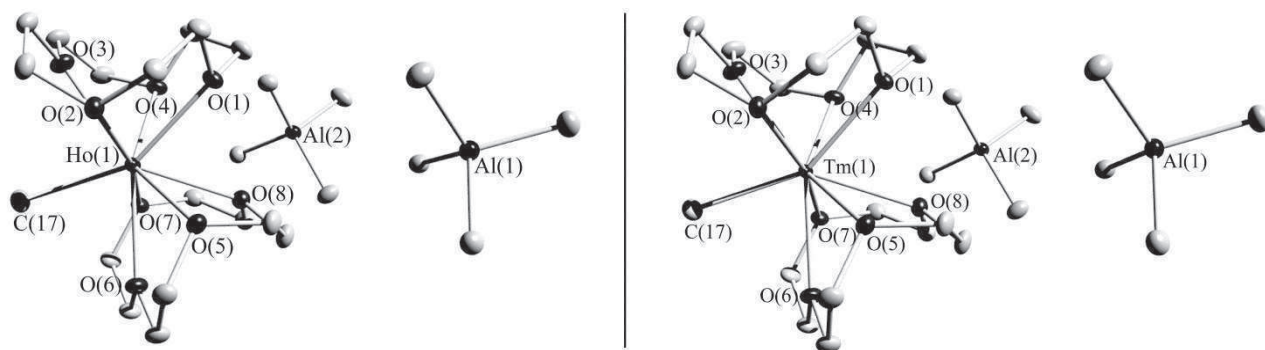


Fig. 1. Molecular structures of compound **1** (left) and **2** (right) in the crystalline state. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 1. Selected bond lengths [Å] and angles [°] of [LnMe-([12]crown-4)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (Ln = Ho (**1**), Tm (**2**)).

	Ho ( <b>1</b> )	Tm ( <b>2</b> )
distances		
Ln(1)–C(17)	2.401(2)	2.388(2)
Ln(1)–O(1)	2.468(2)	2.453(1)
Ln(1)–O(2)	2.490(2)	2.478(1)
Ln(1)–O(3)	2.537(2)	2.528(1)
Ln(1)–O(4)	2.455(1)	2.449(1)
Ln(1)–O(5)	2.404(1)	2.395(1)
Ln(1)–O(6)	2.501(1)	2.489(1)
Ln(1)–O(7)	2.434(1)	2.423(1)
Ln(1)–O(8)	2.536(2)	1.526(2)
angles		
O(1)–Ln(1)–O(3)	79.6(1)	79.5(1)
O(2)–Ln(1)–O(4)	110.4(1)	110.9(1)
O(5)–Ln(1)–O(7)	117.9(1)	118.5(1)
O(6)–Ln(1)–O(8)	70.2(1)	70.4(1)
O(3)–Ln(1)–C(17)	72.9(1)	73.2(1)
O(6)–Ln(1)–C(17)	74.0(1)	74.0(1)

The reaction of La(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with [18]crown-6 yield [LaMe([18]crown-6)(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**3**). This ligand is much bigger than [12]crown-4 and only one coordinates to the lanthanum ion. Crystals of this compound were also suitable for X-ray diffraction experiments and reveal a structure isostructural to the praseodymium analogue [PrMe([18]crown-6)(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [16]. Selected bond lengths and angles of **3** are listed in Table 2. In this compound the crown ether surrounded the central metal in a flat-boat manner. To one side of the boat one THF molecule and to the other side one THF molecule and a methyl group are orientated (Fig. 2). The La–C bond of compound **3** is 2.540(2) Å long, somewhat longer than in the dicationic methyl complex [LaMe(thf)<sub>6</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in which lanthanum adopts a coordination number of seven and reveals a La–C bond length of 2.456(6) Å [18]. The La–O bond lengths are in the range between 2.597(2) (La(1)–C(2)) and 2.668(2) Å (La(1)–C(3)), which is in good agreement with the lengths of the La–O bonds in [LaMe(thf)<sub>6</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (2.497(3) – 2.679(2) Å) [18]. Generally, the bigger lanthanum ion causes longer bonds than observed in the praseodymium compound. By contrast, the angles in **3** and [PrMe([18]crown-6)(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> are found to be very similar [16].

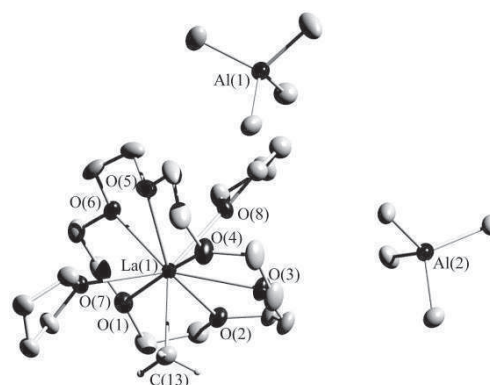


Fig 2. Molecular structure of compound **3** in the crystalline state. Displacement ellipsoids are set at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 2. Selected bond lengths [Å] and angles [°] of [LaMe-([18]crown-6)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**3**).

distances		angles	
La(1)–C(13)	2.540(2)	O(8)–La(1)–O(1)	97.3(1)
La(1)–O(1)	2.605(2)	O(8)–La(1)–O(2)	72.0(1)
La(1)–O(2)	2.597(2)	O(8)–La(1)–O(3)	69.1(1)
La(1)–O(3)	2.668(2)	O(8)–La(1)–O(4)	94.2(1)
La(1)–O(4)	2.626(2)	O(8)–La(1)–O(5)	77.0(1)
La(1)–O(5)	2.637(2)	O(8)–La(1)–O(6)	72.4(1)
La(1)–O(6)	2.666(2)	O(8)–La(1)–O(7)	142.2(1)
La(1)–O(7)	2.613(2)	O(8)–La(1)–C(13)	143.1(1)
La(1)–O(8)	2.642(2)	O(7)–La(1)–C(13)	74.4(1)

**NMR spectroscopy.** The pronounced paramagnetic nature of the holmium ion causes extreme chemical shifts and line broadening. Consequently, the <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **1** exhibits three resonances, one signal at 3.68 ppm is assigned to the crown ether, one at –0.92 and a very broad one at –6.26 ppm, the latter two being caused by the metal bound methyl groups. The assignment of the resonances of the methyl groups by an <sup>1</sup>H/<sup>27</sup>Al HMBC experiment failed, which is obviously a result of signal broadening and/or missing of the <sup>27</sup>Al–<sup>1</sup>H-coupling due to paramagnetism. Nevertheless, the holmium compound **1** can be compared to the compound [HoMe<sub>2</sub>(thf)<sub>5</sub>][AlMe<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, with also holmium and aluminium bound methyl groups [15]. Recent studies of NMR

spectroscopic investigations of this compound have shown two signals in the high-field region of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, one at  $-0.83$  ppm ( $[\text{AlMe}_4]^-$ ) and a very broad one at  $-13.93$  ppm for the holmium bound methyl groups. So the broad signal at  $-6.26$  ppm in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **1** belongs certainly to the holmium bound methyl group.

As for  $\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  and  $[\text{HoMe}(\text{thf})_6][\text{AlMe}_4]$  no  $^{13}\text{C}$  NMR signals could be observed for compound **1**. In the  $^{27}\text{Al}$  NMR spectrum of **1** one signal for the anion at  $182$  ppm can be observed at  $-80$  °C.

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **3** reveals a multiplet at  $4.12$  ppm formed by two overlapping multiplets, caused by protons of the crown ether in axial and equatorial positions. The signal of the lanthanum bound methyl group is observed at  $-0.97$  ppm, whereas the signal at  $-1.29$  ppm is assigned to the aluminium bound methyl groups. The related yttrium compound  $[\text{YMe}([\text{18}]\text{crown-6})(\text{thf})][\text{AlMe}_4]_2$  show very similar shifts:  $-0.98$  ppm for the yttrium bound and  $-1.30$  for the aluminium bound methyl groups (at  $173$  K) [16]. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum the crown ether causes a broader signal at  $70.6$  ppm. The resonances for the coordinated THF molecules are observed in the anticipated regions, whereas the aluminium bound methyl groups result in a broad signal at  $-4.20$  ppm and the lanthanum bound methyl groups at  $-9.20$  ppm. The  $^{27}\text{Al}$  NMR signal of the anion in compound **3** is observed at  $-155$  ppm, which is in good agreement with related compounds [16].

## Experimental Section

All operations were performed under an inert atmosphere of argon using modified Schlenk-line or glove box techniques. THF was distilled from potassium, pentane was distilled from  $\text{LiAlH}_4$ . The solvent were degassed three times and stored in a glove box under argon. NMR spectra were recorded using BRUKER AV 300, BRUKER DRX 500, BRUKER Avance III 500 and BRUKER Avance 600 spectrometers. Elemental analyses were carried out for compound **1** using a EuroEA elemental analyser and for compound **3** a LECO CHN 932 instrument.

### Preparation of $[\text{HoMe}([\text{12}]\text{crown-4})_2][\text{AlMe}_4]_2$ (**1**)

$\text{Ho}(\text{AlMe}_4)_3$  (190 mg, 0.45 mmol) was dissolved in  $-30$  °C cooled THF (15 mL) and stirred overnight at room temperature.  $[\text{12}]\text{Crown-4}$  (0.15 mL, 0.9 mmol) was added to the yellow solution and the mixture was again stirred overnight. The solution was concentrated in vacuum to a volume of ca. 8 mL; this was layered with pentane to initiate crystallization. Yellow crystals were obtained after one day. Yield 60 mg (19 %).  $M_r = 706.61$ , found C 41.54, H 8.15 %,  $\text{C}_{25}\text{H}_{59}\text{O}_8\text{Al}_2\text{Ho}$  requires C 42.49, H 8.42 %.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, thf- $d_8$ , 25 °C)  $\delta = 3.68$  (s,  $[\text{12}]\text{crown-4}$ ),  $-0.92$  ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ),  $-6.26$  ( $\text{HoCH}_3$ ).  $^{27}\text{Al}$  NMR (130 MHz, thf- $d_8$ ,  $-80$  °C)  $\delta = 182$  (s).

### Preparation of $[\text{LaMe}([\text{18}]\text{crown-6})(\text{thf})_2][\text{AlMe}_4]_2$ (**3**)

$\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$  (99 mg, 0.25 mmol) was dissolved in pentane (20 mL). A solution of  $[\text{18}]\text{crown-6}$  (66 mg, 0.25 mmol) in pentane (2 mL) was added leading to immediate precipitation. The reaction mixture was stirred for 15 min and filtered. The solid residue was dried *in vacuo*, dissolved in thf (10 mL) and layered with pentane to initiate crystallization. Crystals were obtained after 30 min. Yield 31 mg (17 %).  $M_r = 736.70$ , found C 47.33, H 9.08 %,  $\text{C}_{29}\text{H}_{67}\text{O}_8\text{Al}_2\text{La}$  requires C 47.28, H 9.17 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, thf- $d_8$ , 28 °C)  $\delta = 4.12$  (m, 24H,

$[\text{18}]\text{crown-6}$ ),  $3.61$  (s, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.77$  (s, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $-0.97$  (s, 3H,  $\text{LaCH}_3$ ),  $-1.29$  (br s, 12H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, thf- $d_8$ , 28 °C)  $\delta = 70.62$  ( $[\text{18}]\text{crown-6}$ ),  $68.3$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $26.4$  ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ),  $-4.20$  ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ ),  $-9.20$  ( $\text{LaCH}_3$ ).  $^{27}\text{Al}$  NMR (130 MHz, thf- $d_8$ , 25 °C)  $\delta = -155$  (s).

## Crystal Structure Determination

Suitable crystals were selected, coated with paratone oil and mounted onto the diffractometer. Data collection at  $100.0(1)$  K was performed for compound **1** on a SuperNova Atlas diffractometer and for **2** and **3** on a Nonius Kappa CCD diffractometer by using monochromated Mo- $K_\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). For structure solution and refinement, SHELX-97 was used [19]. Crystal and refinement details, as well as CCDC numbers are provided in Table 3.

Table 3. Crystal and refinement data for the structure determinations of compounds **1–3**

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{59}\text{O}_8\text{Al}_2\text{Ho}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{59}\text{O}_8\text{Al}_2\text{Tm}$	$\text{C}_{29}\text{H}_{67}\text{O}_8\text{Al}_2\text{La}$
$M_r$	706.61	710.61	736.70
Cryst size [mm]	$0.32 \times 0.25 \times 0.11$	$0.30 \times 0.28 \times 0.10$	$0.27 \times 0.14 \times 0.10$
Cryst. syst.	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	11.00149(13)	11.0130(14)	11.8798(1)
$b$ [Å]	20.8596(2)	20.898(3)	14.7828(2)
$c$ [Å]	14.40475(17)	14.4340(14)	21.9504(3)
$\beta$ [deg]	95.5118(11)	95.386(12)	92.2564(9)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3290.41(7)	3307.3(7)	3851.87(8)
$Z$	4	4	4
$D_{\text{calc}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.426	1.427	1.270
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.497	2.775	1.194
$\theta$ -Range [deg]	2.7 to 30.0	3.1 to 30.0	2.9 to 30.0
Refl. collected	69723	108097	78022
Unique refl.	9592	9647	11226
$R_{\text{int}}$	0.0410	0.0345	0.055
Refl. $I > 2\sigma(I)$	8831	8357	9255
Refined param.	334	334	369
$R_1/wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0191/ 0.0449	0.0176/ 0.0325	0.0296/ 0.0659
$R_1/wR_2$ [all data]	0.0220/ 0.0465	0.0260/ 0.0343	0.0414/ 0.0706
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	1.28/ $-0.55$	0.63/ $-0.52$	0.84/ $-0.79$
CCDC no.	966037	966038	966039

## Acknowledgement

We are grateful to Peter Mester (Bielefeld) for support with NMR measurements.

## References

- [1] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851–1896.
- [2] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 95–110.
- [3] M. Tsutsui, N. Ely, R. Dubois, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 217–222.
- [4] M. Zimmermann, R. Anwender, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194–6259.
- [5] P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433.
- [6] A. A. Kissel, D. M. Lyubov, T. V. Mahrova, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, T. A. Glukhova, D. Cui, A. A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9211–9225.
- [7] L. Li, C. Wu, D. Liu, S. Li, D. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 3203–3209.

- [8] H. Liu, J. He, Z. Liu, Z. Lin, G. Du, S. Zhang, X. Li, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3257–3265.
- [9] L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14562–14563.
- [10] M. Nishiura, Z. Hou, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 257–268.
- [11] A. Fischbach, F. Perdih, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4569–4571.
- [12] H. M. Dietrich, C. Meermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2006**, *25*, 4316–4321.
- [13] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303–5306.
- [14] D. Bojer, A. Venugopal, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6248–6255.
- [15] A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *in press*.
- [16] A. Nieland, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6753–6760.
- [17] S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473–7477.
- [18] M. U. Kramer, D. Robert, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9265–9278.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.