

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDEN

XIV *. LUTETIUMKOMPLEXE VON DI-t-BUTYLPHOSPHONIUM-BIS-(METHYLID)

HERBERT SCHUMANN* und FRIEDRICH WILHELM REIER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. März 1982)

Summary

Lutetium trichloride reacts with lithium di-t-butylphosphonio-dimethylide yielding an 1/3 complex which shows dynamic behaviour in solution. The addition of di- η^5 -cyclopentadienylchlorolutetium to lithium di-t-butylphosphonio-dimethylide yields an 1/1 chelate complex with stable configuration.

Zusammenfassung

Lutetiumtrichlorid reagiert mit Lithium-di-t-butylphosphonium-bis(methylid) unter Bildung eines 1/3 Komplexes, der in Lösung ein dynamisches Verhalten zeigt. Ein konfigurationsstabiler 1/1 Komplex lässt sich durch Reaktion zwischen Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumchlorid und Lithium-di-t-butylphosphonium-bis(methylid) erhalten.

Ihr hervorstechender Carbanionencharakter sowie ihre Fähigkeit zur Bildung von Chelatkomplexen machen Phosphor-Ylide zur Synthese metallorganischer Verbindungen besonders geeignet. In den letzten Jahren wurden diese Reagenzien zur Ausbildung von Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen an Metallen der Hauptgruppenelemente, vor allem aber an den Übergangsmetallen des *d*-Blocks in grossem Umfange herangezogen. In jüngster Zeit trifft dies auch für die inneren Übergangsmetalle, die Lanthanoiden und Aktinoiden zu. Nach der ersten Erwähnung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)scandium-diphenylphosphonium-bis(methylid) [2], von Dimethylphosphonium-bis(methylid)-Derivaten der Lanthanoidenreihe [3] sowie einem recht kompliziert gebauten Reaktions-

* XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

produkt aus Tris(η^5 -cyclopentadienyl)uranchlorid und Lithium-diphenylphosphonium-bis(methylid) [4], konnten wir kürzlich über die Isolierung eines zwitterionischen Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chlorolutetenyl-methylen-triphenylphosphorans berichten [5].

Das in drei von diesen Arbeiten festgestellte Auftreten von Dialkyl- bzw. Diaryl-phosphonium-bis(methylid) als zweizähligem Liganden eröffnet eine sehr grosse Strukturvielfalt, die auch schon bei anderen Übergangsmetallen, wie beispielsweise beim Nickel, beobachtet wurde [6]. Diese Strukturvielfalt lässt sich jedoch mit dem Ersatz von zwei Methyl- oder Phenylgruppen am Phosphor durch die sterisch sehr anspruchsvollen t-Butylgruppen stark einschränken [7]. Dies ist ein sehr erwünschter Effekt, da damit Schwierigkeiten der Art, wie sie beim Versuch der Isolierung eines strukturell einheitlichen Produktes aus dem System $\text{LnCl}_3/(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^-$ entstanden, auszuschalten sein sollten [8]. Unter diesen Gesichtspunkten untersuchten wir deshalb die Reaktionen des anionischen Liganden $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^-$ mit Lutetiumtrichlorid und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chlorolutetium.

Reaktion von LuCl_3 mit $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$

In Tetrahydrofuran gelöstes Lithium-di-t-butylphosphonium-bis(methylid) reagiert bei Raumtemperatur mit in THF suspendiertem Lutetiumtrichlorid unter Bildung einer farblosen Lösung, die sich durch Abscheidung von Lithiumchlorid leicht trübt. Aus der Lösung lässt sich Lutetium-tris[di-t-butylphosphonium-bis(methylid)] (I) in Form eines farblosen Pulvers isolieren, das aus Ether oder Toluol frei von koordiniertem Lösungsmittel kristallisiert werden kann:



Das in Toluol, Ether oder THF leicht lösliche Produkt ist extrem luft- und feuchtigkeits-empfindlich. Oberhalb 136°C zerfällt die Verbindung ohne vorher zu schmelzen.

Die Kernresonanzspektren von I weisen auf ein dynamisches Verhalten der Verbindung in Lösung hin. Das bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommene Protonenspektrum (Fig. 1) vereinfacht sich bei -26°C zu zwei im Intensitätsverhältnis 9/2 stehenden Dublettsignalen, die sich einer symmetrischen oktaedrisch koordinierten Verbindung mit sechs Lu—C- η^1 -Bindungen zuordnen lassen. Für diesen Fall sollte das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signalgruppen, nämlich ein Singulett für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen, sowie jeweils ein Dublett für die tertiären- und die Methylid-Kohlenstoffe zeigen und das ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal aufweisen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) entspricht weitgehend den Erwartungen, nur sind die bei Raumtemperatur auftretenden Signale ausnahmslos verbreitert. Die Methyl-Kohlenstoffatome liefern das erwartete Singulett. Für die tertiären C-Atome werden jedoch zwei Dublett-Signale im Flächenverhältnis 2/1 beobachtet und darüberhinaus tieffeldverschoben noch einige weitere, allerdings sehr

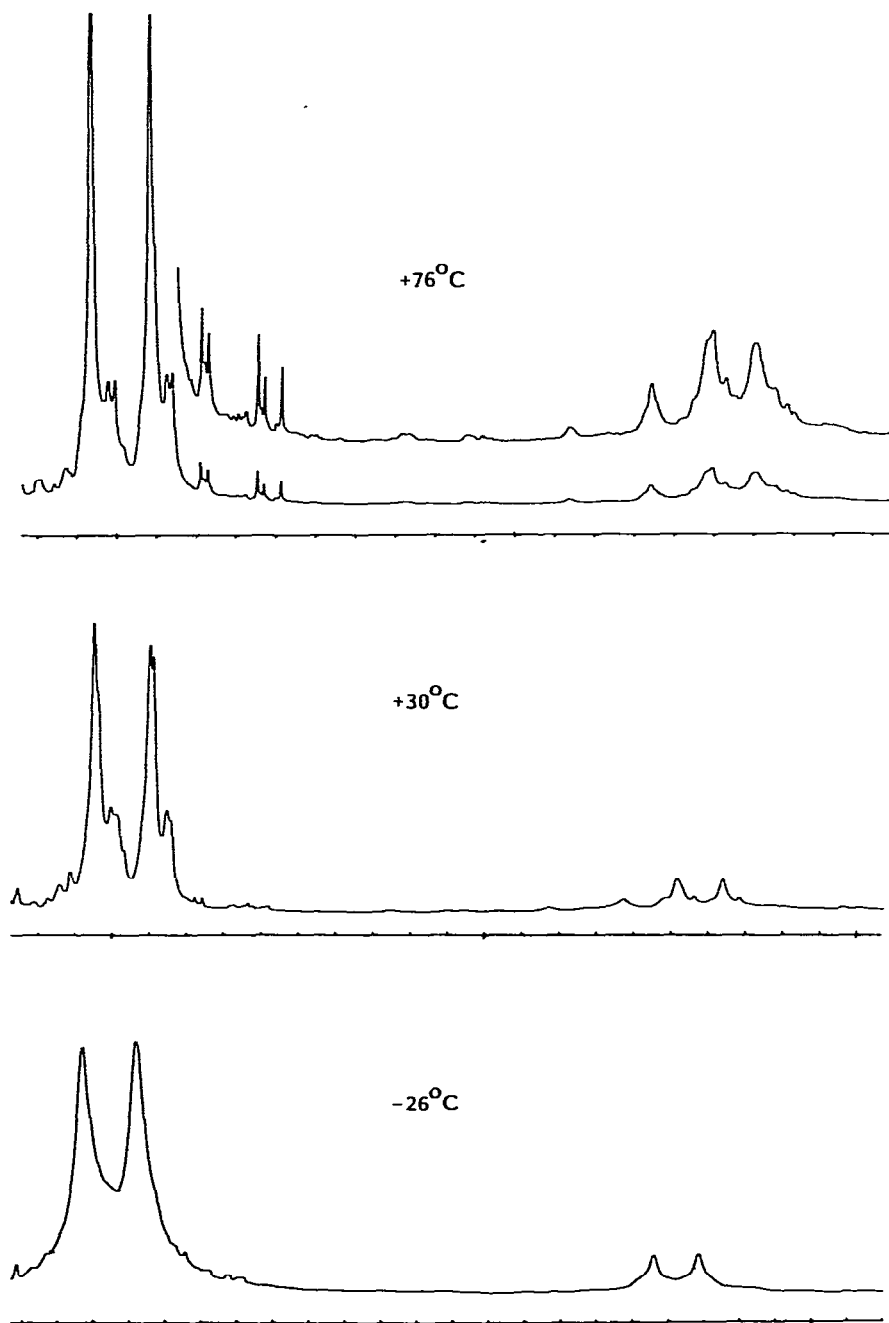


Fig. 1. Temperaturvariierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ in THF-d_8 (80 MHz).

intensitätsschwache und deutlich stärker verbreiterte Signale, die aufgrund der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ ebenfalls den tertiären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden müssen. Für die Methylid-Kohlenstoffatome wird ein an der Basis stark verbreitertes Dublettsignal beobachtet. Fig. 2 zeigt den $\text{CH}_2\text{-P}$ -Teil

TABELLE 1

KERNRESONANZDATEN VON $(\text{Me}_2\text{P-t-Bu}_2)\text{Cl}$, $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P-t-Bu}_2$, $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P-t-Bu}_2]_3$ UND $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2)_2\text{P-t-Bu}_2$ (Bruker WP 80, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gegen TMS, ^{31}P -NMR-Spektren gegen 85%ige H_3PO_4 ; Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

	$(\text{Me}_2\text{P-t-Bu}_2)\text{Cl}$ in CD_2Cl_2	$\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P-t-Bu}_2$ in THF-d_8	$\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P-t-Bu}_2]_3$ in THF-d_8	$\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2)_2\text{P-t-Bu}_2$ in C_6D_6
$^1\text{H-NMR}$				
δ (CH_3CP); $^3\text{J}(\text{HP})$	1.39 d; 15	1.2 d; 11	0.95 d; 11.5 (2) 0.91 d; 11.5 (1)	1.02 d; 13.8
δ (CH_3P); $^2\text{J}(\text{HP})$	2.01 d; 12	—	—	—
δ (CH_2P); $^2\text{J}(\text{HP})$	—	-1.1 d; 10.8	-0.56 d; 9.7 (3) -0.43 d; 8.8 (2) -0.63 d; 9.7 (1)	-0.03 d; 12
δ (C_5H_5)	—	—	—	6.1 s
$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$				
δ (P)	47.1	42.3	46 (9) 49.5 (3) 52 (2) 56.5 (22) 57.8 (8.5) 67.8 (5) 70 (3) 73 (1)	57 s
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$				
δ (CH_3CP); $^2\text{J}(\text{CP})$	26.7	28.8	28.5	28.9 s
δ (CP); $^1\text{J}(\text{CP})$	32.8 d; 49.2	34.4 d; 34.2	35 d; 27.4 (2) 35.8 d; 27.4 (1)	33.8 d; 30.6
δ (CH_3P); $^1\text{J}(\text{CP})$	2.7 d; 49.1	—	—	—
δ (CH_2P); $^1\text{J}(\text{CP})$	—	-8.3 d; 35.7	7.8 d; 28.1	3.8 d; 17.6
δ (C_5H_5)	—	—	—	110.2 s
$^{13}\text{C-NMR}$				
δ (CH_2P); $^1\text{J}(\text{CH})$	2.75 qq; 128	-8.3 tt; 116.2	7.8 tt; 121.6	—

des protonenunentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums von I im Vergleich zu den entsprechenden Ausschnitten aus dem Spektrum von $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ (Fig. 3) und dem protonenentkoppelten Spektrum von I (Fig. 4). Die ersten beiden

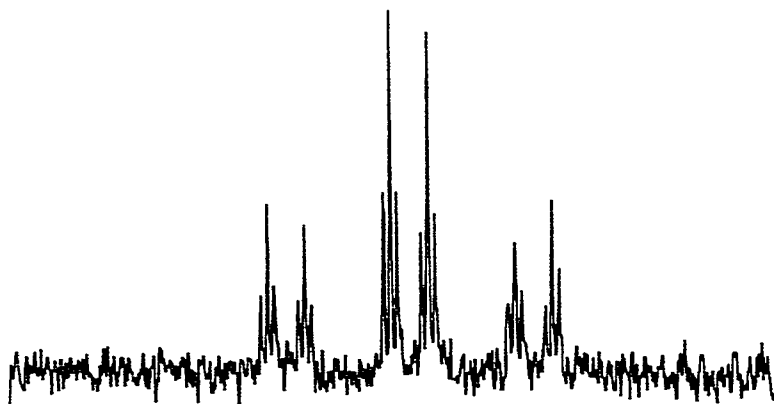


Fig. 2. $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}$ -Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ in THF-d_8 (20.115 MHz).

Fig. 3.

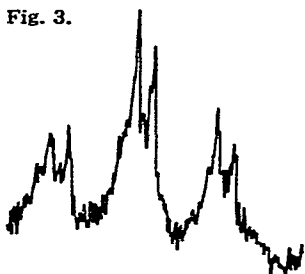


Fig. 4.

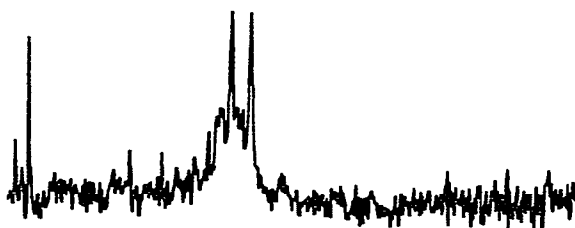


Fig. 3. $\text{Lu}(\text{CH}_2)_2\text{P}$ -Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ in THF-d_8 (20.115 MHz).

Fig. 4. $\text{Lu}(\text{CH}_2)_2\text{P}$ -Bereich des $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ in THF-d_8 (20.115 MHz).

Spektren zeigen entsprechend der Kopplung der ^{13}C -Kerne nicht nur mit dem direkt gebundenen Phosphoratomben sondern darüberhinaus mit den direkt gebundenen Protonen ein triplettisiertes Dublett, was die Existenz von zwei Protonen an jedem Ylidkohlensstoff beweist. (Im Falle der Lithiumverbindung ist jede Linie des Doppeltripletts als Folge einer Kopplung $^3J(\text{HCPC})$ 6.3 Hz zu einem weiteren Triplet aufgespalten). Beim Übergang von Lithium- zum Lutetium-Derivat tritt eine Tieffeldverschiebung des CH_2 -Signals um 16.1 ppm sowie eine Verkleinerung der Kopplungskonstanten $^1J(\text{CP})$ von 35.7 auf 28.1 Hz, bzw.

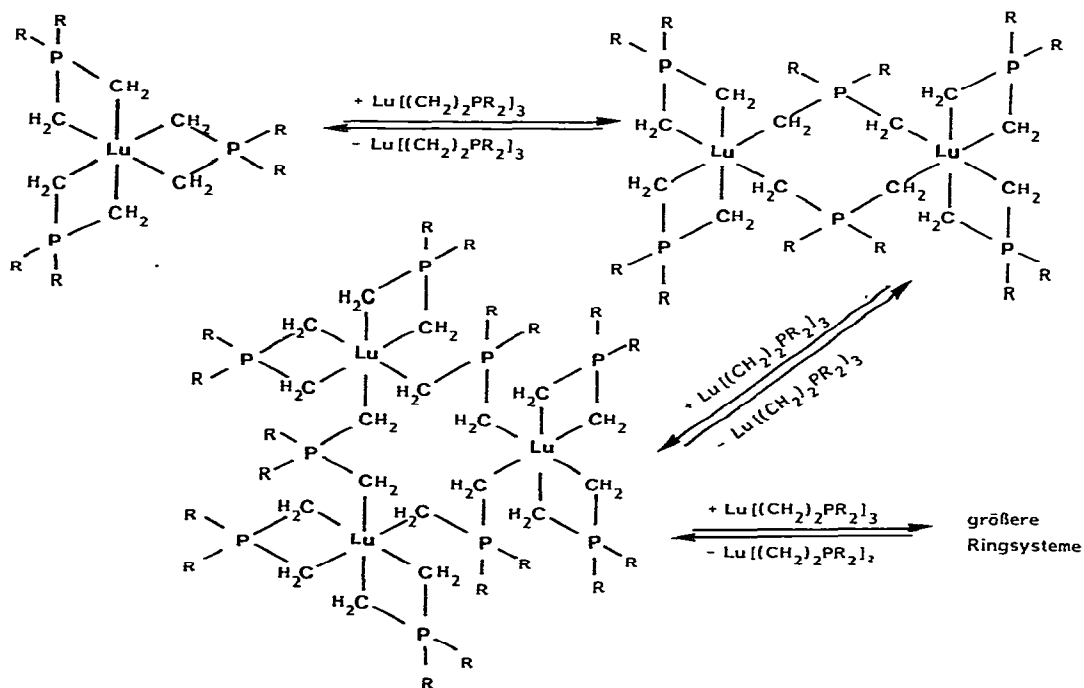


Fig. 5. Oligomerisierungsgleichgewichte im System $\{\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_3\}_n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots, n$.

eine Vergrößerung von $^1J(\text{CH})$ von 116.2 auf 121.6 Hz ein. In beiden Fällen liegen diese Werte in einem Bereich für sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff. Die Auflösung des triplettisierten Dubletts der Lutetiumverbindung ist schlechter als die des triplettisierten Dubletts der Lithiumverbindung.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von I lässt eine Signalgruppe bei 57 ppm neben zwei intensitätsschwächeren bei 46 und 68 ppm erkennen, die auch bei Temperaturvariation keine Vereinfachung ergeben.

Aus den Erscheinungsbildern der ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren schliessen wir auf einen Oligomerisierungsvorgang, wobei die monomere symmetrische Form (I) mit den über Methylidbrücken im Sinne von Fig. 5 gebildeten dimeren, trimeren und höher aggregierten Formen im temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen. Dominierend sind die monomere und dimere Form, während die Neigung zur Bildung höherer Einheiten mit zunehmender Molekülgrösse rasch abnimmt. Nahegelegt wird dies durch das ^1H -NMR-Spektrum von I, das bei Raumtemperatur für die Methylidprotonen drei Dublettsignale im Verhältnis 3/2/1 aufweist, die dem Monomeren, dem Dimeren und dem Trimeren zugeordnet werden müssen.

Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCl}$ mit $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$

Wie wir in früheren Arbeiten zeigen konnten, besetzt der pentahaptogebundene Cyclopentadienyl-Ligand in Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumalkyl-Komplexen drei Koordinationsstellen eines archimedischen Antiprismas, in dessen Zentrum sich das Lutetium befindet [9]. In Übereinstimmung mit bisher gemachten Beobachtungen sollte deshalb die Möglichkeit für Oligomerisierungsprozesse der vorstehend beschriebenen Art bei Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumylid-Komplexen durch die Blockierung von insgesamt sechs Koordinationsstellen des Lutetiums durch die beiden Cyclopentadienylreste stark eingeschränkt sein. Tatsächlich reagiert auch Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumchlorid in Tetrahydrofuran mit Lithium-di-t-butylphosphonium-bis(methylid) unter Bildung von farblosem, in benzolischer Lösung monomeren Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetium-di-t-butylphosphonium-bis(methylid) (II):



II lässt sich frei von LiCl isolieren. Die Verbindung ist extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und protonenaktiven Lösungsmitteln. Sie löst sich leicht und ohne Zersetzung in Benzol, Toluol und Ethern. II zerfällt oberhalb 156°C.

Elementaranalysen sowie die Kernresonanzdaten (Tabelle 1) beweisen die vorgeschlagene Struktur. Für eine dimere Struktur oder für das Vorliegen der isomeren Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu-CH=P}(\text{CH}_3)(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ ergeben sich keine Hinweise.

Der Austausch von Lithium durch das Lanthanoid Lutetium im Di-t-butylphosphonium-bis(methylid) bewirkt Eigenschaftsänderungen, die sich besonders gut in den Kernresonanzdaten der Ylidfunktion widerspiegeln. Charakteristisch ist die Reduzierung ihrer Elektronendichte, entsprechend einer Tieffeldverschie-

bung der CH_2 -Resonanzen. So beträgt die Entschirmung der Methylidprotonen beim Übergang von der Lithiumverbindung zu I und II 0.54 bzw. 1.07 ppm. Diese Tendenz ist noch deutlicher im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen. Hier betragen die entsprechenden Werte 16.1 ppm für I und 12.1 ppm für II.

Während die Kopplungskonstante $^2J(\text{H}_2\text{CP})$ von I bzw. II im Vergleich zum entsprechenden Wert der Lithiumverbindung nur eine Differenz von ± 1 Hz aufweist, zeigt sich bei der Kopplungskonstanten $^1J(\text{CP})$ ein Unterschied von 7.6 Hz für I bzw. 18.1 Hz für II im Vergleich zu 35.7 Hz für die Lithiumverbindung. Die Werte der C–P-Kopplung liegen in einer Größenordnung, die auch für vergleichbare Zirkon-Ylidkomplexe (31 Hz) [10] oder für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (28.8 Hz) [5] beobachtet wird, während die C–P-Kopplung für P– CH_3 in $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ Werte von 49.1 bzw. 83.7 Hz annimmt.

Die Kopplungskonstante $^1J(\text{H}_2\text{C})$ von I liegt mit 121.6 Hz in dem für sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff charakteristischen Bereich (CH_4 hat 125 Hz) und unterstreicht das Vorliegen einer Lutetium–Kohlenstoff- σ -Bindung in diesem Komplex.

Die Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale des am Bindungsgeschehen nur indirekt beteiligten Phosphoratoms ist wahrscheinlich auf den veränderten Charakter der benachbarten Ylidfunktion im Lutetiumkomplex zurückzuführen. Die verminderte Elektronendichte bewirkt offensichtlich auch eine Entschirmung des Phosphoratoms, wobei sich die Resonanz in II gegenüber der Lage des Signals des Lithiumderivates um 14.7 ppm nach tieferem Feld verschiebt. Dieser Wert wird auch bei I erreicht, wenn man das intensivitätsstärkste, dem Monomeren zugeordnete Signal betrachtet.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre aus reinem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Kalium getrocknet.

Lutetium-tris[di-t-butylphosphonium-bis(methylid)] (I)

In einem 100 ml Kolben mit Gaseinleitungshahn und Magnetrührer suspendiert man 1.2 g (4.26 mmol) LuCl_3 in 40 ml Tetrahydrofuran. Hierzu gibt man 2.3 g (12.78 mmol) $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ in 40 ml Tetrahydrofuran. Es entsteht eine farblose Lösung, die durch ausgeschiedenes LiCl leicht getrübt ist. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es entsteht ein farbloser, fester Rückstand, der mehrmals mit Toluol extrahiert wird. Durch Trockenziehen der vereinigten Extrakte und Waschen mit Pentan lässt sich I analysenrein isolieren. Die Kristallisation ist aus Toluol oder Ether möglich. Ausbeute: 2.48 g (84% d.Th.). Gef.: C, 50.65; H, 9.34; Lu, 25.64; P, 13.08. $\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{LuP}_3$ (694.77) ber.: C, 51.86; H, 9.58; Lu, 25.19; P, 13.37%. IR (in Nujol): 1190s, 1170s, 1080st, 1120m, 960st, 940Sch, 892m, 855s, 816m, 775s, 728st, 680s, 610m, 500br, 440m, 370s cm^{-1} .

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetium-di-t-butylphosphonium-bis(methylid) (II)

In einem 250 ml Einhalskolben mit Gaseinleitungshahn und Magnetrührer werden 2.33 g (6.83 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCl}$ in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst.

Unter Rühren werden hierzu 1.25 g (6.93 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran gelöstes $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ langsam zugetropft. Das farblose Reaktionsgemisch wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose feste Rückstand wird mehrmals mit Toluol extrahiert, das Toluol wird entfernt und das Produkt mit Pentan gewaschen. Ausbeute: 2.72 g (82% d.Th.). Gef.: C, 49.98; H, 6.88; Lu, 36.33; P, 6.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{LuP}$ (478.44) ber.: C, 50.21; H, 6.74; Lu, 36.58; P, 6.47%. Mol.-Masse (kryoskopisch in Benzol), 516. IR (in Nujol): 1205s, 1168m, 1150Sch, 1075s, 1010m, 975Sch, 960m, 938m, 895s, 850s, 820m, 772Sch, 725st, 610s, 510s, 458s, 438s, 365s cm^{-1} .

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Senator für Wirtschaft und Verkehr des Landes Berlin (ERP Sondervermögen, Projekt 2327) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Untersuchungen wurden ausserdem durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des Forschungsschwerpunktes "Flüssigkristalline Mesophasen und ihre elektrooptischen Anwendungen" gefördert.

Literatur

- 1 H. Schumann und G.M. Frisch, *Z. Naturforsch.*, B, 37 (1982) 168.
- 2 L.E. Manzer, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2567.
- 3 H. Schumann und S. Hohmann, *Chemiker-Z.*, 100 (1976) 336.
- 4 R.E. Cramer, R.B. Maynard und J.W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5562; *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2564.
- 5 H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C10.
- 6 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62.
- 7 H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 19.
- 8 F.W. Reier, *Dissertation*, TU Berlin 1981.
- 9 H. Schumann, W. Genthe und N. Bruncks, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 126.
- 10 J.C. Baldwin, N.L. Kedel, C.E. Strouse und W.C. Kaska, *Z. Naturforsch.*, B, 35 (1980) 1289.