

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND LANTHAN-139-NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON TRIS(CYCLOPENTADIENYL)BIS(CYCLOHEXYLISONITRIL)LANTHAN(III)

STEFAN H. EGGERS und R. DIETER FISCHER*

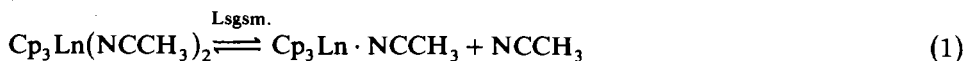
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. August 1986)

Summary

^{139}La NMR spectroscopy turns out to be a useful technique for distinguishing complexes of the type $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La} \cdot \text{L}_n$ ($\text{L} = \text{nitrile}$; $n = 1$ or 2) in solution. Guided by this finding, the first bis-isocyanide adduct ($n = 2$) of a $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ complex could be prepared ($\text{Ln} = \text{La}$).

Nach unseren bisherigen Beobachtungen entziehen sich die elementar- und röntgenstrukturanalytisch eindeutig belegten, doch koordinativ bereits leicht "überfrachteten" Komplexe des Typs $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ mit $\text{Ln} = \text{La-Pr}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) [1] auf Grund des Dissoziationsgleichgewichts (1) allgemein der Untersuchung in Lösung. Auch unter Ausnutzung des unterschiedlich starken Paramagnetismus des Komplexpaares mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ und Anwendung von Nitril im Überschuss gelang es uns bislang nicht, das Vorliegen beider Gleichgewichtskomponenten nebeneinander $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch schlüssig nachzuweisen [1].



Der Einsatz der von uns erstmals 1984 auf La-Organyle angewandten [1,2] ^{139}La -NMR-Spektroskopie [3] macht nunmehr im Fall der Systeme $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{L}_n$ die Unterscheidung reiner 1:1-Addukte ($n = 1$) von 1:1/1:2-Adduktgemischen auch in Lösung möglich: Während die chemischen Verschiebungen δ und die Halbwertsbreiten $W_{1/2}$ der eindeutig charakterisierten 1:1-Addukte z. B. mit Tetrahydrofuran, Pyridin und Diethylamin [3] in Ab- und Anwesenheit beträchtlicher Überschüsse an freier Lewis-Base praktisch unverändert bleiben, erweisen sich δ und $W_{1/2}$ des Systems $\text{Cp}_3\text{La}/\text{NCCH}_3$ als signifikant abhängig vom relativen Mengenverhältnis der zwei Komponenten (Tab. 1).

TABELLE 1

LANTHAN-139-NMR PARAMETER VERSCHIEDENER $Cp_3Ln \cdot L_n$ -SYSTEME

Probe	δ (ppm) ^a	$W_{1/2}$ (Hz)
$Cp_3La \cdot NCCH_3$ ^b	-578	1200
$Cp_3La(NCCH_3)_2$ ^b	-577	900
$Cp_3La(NCCH_3)_2/NCCH_3$ ^{b,c}	-596	500
$Cp_3La(NCCH_3)_2/NCCH_3$ ^d	-606	600
$Cp_3LaNCC(CH_3)_3$ ^b	-575	1000
$Cp_3La(CN-c-C_6H_{11})_2$ ^b	-581	900
$Cp_3La(CN-c-C_6H_{11})_2/CN-c-C_6H_{11}$ ^{b,c}	-614	550

^a (Externer) Standard jeweils $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.0025 M) gelöst in H_2O/D_2O (1:1). ^b Lösungsmittel CH_2Cl_2/CD_2Cl_2 (ca. 2:1). ^c Molarer Überschuss der freien Base ca. 10^3 . ^d Lösungsmittel CH_3CN/CD_3CN (2:1).

Während das Ausmass der Hochfeldverschiebung offenbar mit der Koordinationszahl des zentralen La^{III} -Ions anwächst [3,4], spiegelt die Abnahme der Linienbreite zugleich den Übergang vom stark tetraedrisch-deformierten (C_{3v}) zum symmetrischeren trigonal bipyramidalen ($\psi-D_{3h}$) 1:1-Addukt wider. Noch negativere $\delta(^{139}La)$ -Werte als -578 ppm ($L = NCC_2H_5$) sind bislang für kein 1:1-Addukt gefunden worden [3].

In Übereinstimmung mit dem Ausbleiben einer entsprechenden, weiteren $\delta(^{139}La)$ -Hochfeldverschiebung im Fall des gegenüber $NCCH_3$ sterisch erheblich anspruchsvolleren Nitrils $NCC(CH_3)_3$ (auch im Überschuss, vgl. Tab. 1) gelang uns hier bislang nur die Darstellung des 1:1-Addukts. Überraschend angesichts der ebenfalls relativ hohen Raumbeanspruchung des Cyclohexylrestes [5a] ist andererseits der ^{139}La -NMR-spektroskopische Befund, dem zufolge das bereits beschriebene 1:1-Addukt $Cp_3LaCN-c-C_6H_{11}$ (**1** [5a]) mit überschüssigem $CN-c-C_6H_{11}$ auch das entsprechende 1:2-Addukt (**2**) bildet [5b]. Tatsächlich gelang uns (trotz z. B. der Unzugänglichkeit von reinem $Cp_3La(NCCH(CH_3)_2)_2$ [1]) leicht die Darstellung von analysenreinem **2** aus Cp_3La und $CN-c-C_6H_{11}$ im Überschuss in Toluol (modifizierter Weg 4 von Ref. 1). Der $\delta(^{139}La)$ -Wert von -614 ppm des hier vermutlich an **2** besonders reichen 1/2-Gemisches (Tab. 1) markiert unseres Wissens die grösste bislang beobachtete ^{139}La -Hochfeldverschiebung.

Das 1H -NMR-Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 ist angesichts des auf der NMR-Zeitskala raschen Ligandenaustausches gemäss (1) unverändert gegenüber dem von **1**; lediglich das Integralverhältnis: Cp-Protonensingulett/Summe aller C_6H_{11} -Protonensignale zeigt den hier zu erwartenden Wert von 15:22. Die $\nu(CN)$ -Frequenz von **2** liegt mit 2170 (KBr) bzw. 2172 cm^{-1} (Nujol) noch unter dem für **1** berichteten Wert (2179.5 cm^{-1} [5a]). Demgegenüber weisen sämtliche Homologen von **1** mit $Ln = Ce-Lu$ sowie Y merklich höhere $\nu(CN)$ -Frequenzen auf (2203 ± 7 cm^{-1} [5-7]). Angesichts des strikten d^0 - und f^0 -Charakters des La^{III} -Ions muss die Frequenzerniedrigung beim Übergang von $Cp_3LnCN-c-C_6H_{11}$ ($Ln \neq La$) nach **1** und **2** andere Gründe als die Ausbildung von $Ln \rightarrow C$ π -Rückbindungsanteilen haben. Unsere Ergebnisse schliessen nicht aus, dass mit koordinativ weniger anspruchsvollen Isonitrilen als $CN-c-C_6H_{11}$ auch zu **2** homologe 1:2-Addukte mit $Ln = Ce$ und Pr erhältlich sind. Über die ersten zu **2** homologen, kationischen Uran(IV)-Komplexe wird in der nachfolgenden Arbeit [8] berichtet.

Experimentelles

$Cp_3La(CN-c-C_6H_{11})_2$. Eine Suspension von 267.2 mg (0.799 mMol) Cp_3La in 20 ml Toluol wurde unter N_2 -Atmosphäre mit 0.5 ml (461 mg $\hat{=}$ 4.22 mMol) $CN-c-C_6H_{11}$ (N_2 -konditioniert, über Molekularsieb aufbewahrt) versetzt. Nach 3 h Stehen bei Raumtemperatur wurde am Hochvakuum zur Trockene eingengt, und das Rohprodukt nach zweimaligen Waschen mit n-Hexan 4 h bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 340.0 mg (0.767 mMol) = 95.9% d. Theorie an blassgelbem, teilweise kristallinem Produkt (Zers. ab 114°C unter Braunfärbung). Analyse [9]: gef.: C, 62.79; H, 6.61; N, 5.15; La, 26.58. $C_{29}H_{37}N_2La$; $M = 334.2$; ber.: C, 63.04; H, 6.75; N, 5.07; La, 25.14%. $Cp_3LaNCC(CH_3)_3$: 205.0 mg (0.613 mMol) Cp_3La werden in einem Gemisch aus 10 ml Toluol und 1 ml Pivalonitril suspendiert. Nach 2 h Rühren, Einengen am Ölpumpenvakuum und zweimaligem Waschen des farblosen Rückstands mit wenig n-Pentan wird dieser 4 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. IR (KBr), $\nu(CN)$: 2260 cm^{-1} ; freies $(CH_3)_3CCN$: 2240 cm^{-1} . Analysen [9]: gef.: C, 57.30; H, 5.71; N, 3.40. $C_{20}H_{24}NLa$ ($M = 417.33$); ber.: 57.56; H, 5.80; N, 3.36%.

Spektroskopie. IR: Perkin-Elmer Modell 577; 1H -NMR: Bruker WP 80; ^{139}La -NMR: Bruker AM 360, 50.871 MHz, Verwendung von Koaxial-Doppelraumprobenröhrchen von 10 mm Aussen- und 4 mm Innendurchmesser (innen: Standardlösung).

Dank. Diese Arbeit wurde durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft nachhaltig unterstützt. Frau D. Bolze-Kuhrt und Herrn Dr. E. Haupt danken wir für die Ausführung von NMR-Messungen und wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 183.
- 2 R.D. Fischer, in T.J. Marks und I.L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1985, S. 277.
- 3 $\delta(^{139}La - 558, -540 \text{ und } -525 \text{ ppm})$. Eine systematische Übersicht über die ^{139}La -NMR-Spektroskopie zahlreicher $(C_5H_5)_3La$ -Derivate erscheint an anderer Stelle: S.H. Eggers und R.D. Fischer, in Vorbereitung.
- 4 D.F. Evans und P.H. Missen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 1929.
- 5 (a) R. v. Ammon und B. Kanellakopulos, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76 (1972) 995; (b) Auf die Existenz dieses Produkts wurde bereits aus NMR-spektroskopischen Befunden geschlossen: B. Kanellakopulos, Sektionsvortrag, IREC 85, Zürich (Schweiz), 4–8. März 1985.
- 6 E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 141.
- 7 R. v. Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1072.
- 8 H. Aslan und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C64.
- 9 C, H, N: Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr.