

Journal of Organometallic Chemistry, 161 (1978) 335–346
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ZUR KENNTNIS METALLORGANISCHER YTTERBIUM-KOMPLEXE MIT DIREKTER YTTERBIUM–PHOSPHOR-BINDUNG: EINFLÜSSE DER LIGANDENVARIATION AUF DIE OPTISCHEN SPEKTREN

GUDRUN BIELANG 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 22. Mai 1978)

Summary

Extensive studies of the system $\text{Cp}_3\text{Yb}^{\text{III}}/\text{PR}_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; R = alkyl, aryl and/or H) indicate that 1/1 adducts of the type Cp_3YbPR_3 are readily formed in solution; most attempts of their isolation are, however, hampered by decomposition reactions. In the course of the NIR/VIS spectroscopic characterisation of the adducts in solution we found that variations of the ligand field experienced by the central ion appear to a lesser degree governed by the actual basicity of the PR_3 -ligand than by essentially steric influences. Complimentary studies of the system $\text{Cp}_2\text{Yb}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{LiPR}_2$ suggest that the main decomposition products of the adducts Cp_3YbPR_3 are oligomeric rather than mono- or binuclear species of the type $[\text{Cp}_2\text{YbPR}_2]_n$.

Zusammenfassung

Systematische Untersuchungen am System $\text{Cp}_3\text{Yb}^{\text{III}}/\text{PR}_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; R = Alkyl, Aryl und/oder H) ergaben, dass sich 1/1 Addukte des Typs Cp_3YbPR_3 in Lösung zwar sehr leicht bilden, doch dass bei fast allen Versuchen ihrer Isolierung Zerfallsreaktionen einsetzen. Im Zuge der NIR/VIS-spektroskopischen Charakterisierung der Addukte in Lösung fanden wir, dass das vom Zentralion jeweils wahrgenommene Ligandenfeld weniger durch die Basizität des jeweiligen Phosphins als vielmehr durch sterische Einflüsse variiert wird. Ergänzende Untersuchungen am System $\text{Cp}_2\text{YbCl}/\text{LiPR}_2$ deuten an, dass die Hauptzerfallsprodukte der Addukte Cp_3YbPR_3 oligomer und keine ein- oder zweikernigen Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{YbPR}_2]_n$ sind.

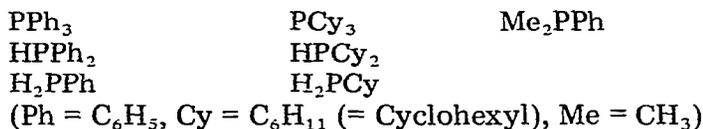
Einleitung

Molekülverbindungen der Lanthanoid-Elemente Ln mit mindestens einer Ln-E Bindung zu einem Element E der Elektronegativität $\text{EN}_E \leq 2.5$ sind heute noch

vergleichsweise selten. Während in letzter Zeit verschiedene Ln—E-Bindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe vor allem in Metallorganylanen des Typs Cp_2LnR (z.B. $\text{R} = \text{CH}_3$ [1], C_6H_5 [2], $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ [3] und $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [4] stabilisiert werden konnten, sind diskrete Ln—P-Bindungen bislang nur in den zwei Ln-Organylanen $\text{Cp}_3\text{LnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [5,6] (Typ I) und $\text{Cp}_2\text{LnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ [7] (Typ II) verwirklicht worden.

Mit elektronegativeren Elementen ($\text{EN}_E \geq 2.5$) sind zahlreiche, thermisch oft recht stabile Komplexe des Typs II schon länger bekannt [8,9]. Verschiedene Vertreter des Typs II sind interessanterweise über Zwischenstufen vom Typ I zugänglich. So führt die Pyrolyse des auch rein fassbaren Addukts Cp_3YbNH_3 ab ca. 200°C zu dem bei 345°C unzersetzt schmelzenden Zweikernsystem $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbNH}_2]_2$ [10]. Die Umsetzung von Cp_3Ln mit Lewis-Basen, die noch acidere Protonen enthalten als NH_3 , führt meist sogar unmittelbar zum Type I Komplex [11].

Ein Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sollte daher sein, die relative Stabilität der Ln—P-Bindung sowie auch ihren möglichen Einfluss auf die übrigen, in Komplexen vom Typ I bzw. II vorliegenden Metall—Ligand-Bindungen näher zu erfassen. Angesichts der bekannten, im Fall $\text{Ln} = \text{Yb}^{\text{III}}$ jeweils besonders charakteristischen Farbabstufungen (Typ I: tiefgrün; Typ II: rot bis gelb) und der guten Löslichkeit von Cp_3Yb auch in wenig polaren organischen Medien wurden alle Untersuchungen allein an den entsprechenden Yb-Verbindungen durchgeführt. Die insgesamt eingesetzten Lewis-Basen PR_3 sollten eine möglichst repräsentative Auswahl aus primären, sekundären und tertiären Phosphinen* mit Alkyl- bzw. Arylresten von annähernd vergleichbarer Raumbanspruchung bilden:



Darstellung und allgemeine Eigenschaften der Komplexe

1. Addukte vom Typ I

Die Umsetzung des Cp_3Yb mit dem jeweiligen Phosphin geschah unterhalb Raumtemperatur ($298 \geq T \geq 273$) in N_2 -gesättigtem Toluol oder Pentan unter strenger Einhaltung des Molverhältnisses 1/1.

Ohne jegliche Folgereaktionen liess sich allerdings nur das bereits früher beschriebene PPh₃-Addukt [5,6] auch lösungsmittelfrei erhalten. In allen anderen Fällen traten, falls nicht schon in Lösung, spätestens beim Entfernen der letzten Lösungsmittelreste deutliche Veränderungen ein. Während z.B. das Addukt mit H₂PCy bei 0°C aus Pentan als homogenes grünes Pulver zugänglich war, liess sich das Addukt mit HPCy₂ nur aus Toluol als ein viskoses, dunkelgrünes Öl erhalten, das beim längeren Trocknen am Hochvakuum allmählich die grüne Farbe verlor. Das in verdünnter Lösung stabile PCy₃-Addukt ging bei sämtlichen Isolierungsversuchen bereits in Lösung in ein gelbes, flockiges Zersetzungsprodukt über.

* Ein sehr labiles Addukt mit PH_3 wurde bereits früher erhalten [12].

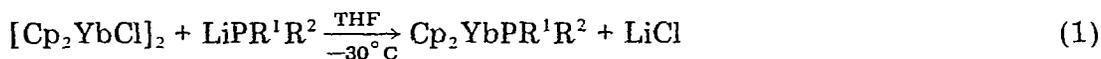
Die gleichfalls äusserst labilen Addukte mit H_2PPh und Me_2PPh wurden daher lediglich für die spektroskopische Untersuchung in Lösung dargestellt.

Obwohl für keines der lösungsmittelfrei isolierten Addukte voll zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten werden konnten, zeigt z.B. die Gegenüberstellung der äusserst ähnlichen NIR/VIS-Absorptionsspektren von gelöstem und polykristallinem Cp_3YbPH_2Cy (Fig. 1, 2), dass mit dem Entfernen des Lösungsmittels nicht notwendigerweise in jedem Fall auch weitergehende chemische Veränderungen verbunden sind.

In den IR-Spektren der Addukte mit primären und sekundären Phosphinen waren ausser den für η^5 -koordinierte Cp-Liganden charakteristischen Absorptionen auch Banden im Bereich der P—H-Valenzschwingungen erkennbar. Z.B. zeigte im Fall des $HPCy_2$ -Addukts die $\nu(PH)$ -Frequenz eine Zunahme von 2253 cm^{-1} (freies Phosphin) auf 2305 cm^{-1} . Die IR-Spektren der durchweg gelben Zersetzungsprodukte wiesen demgegenüber keine $\nu(PH)$ -Schwingungsbanden mehr auf; gleichwohl enthalten diese selbst in THF kaum mehr löslichen, doch weiterhin luftempfindlichen Produkte ausser Yb, C und H auch P. Weder unter den Bedingungen der präparativen Thermolyse am HV, noch der Massenspektrometrie gelang es, das Material in möglicherweise kleinere, flüchtige Komponenten zu zerlegen.

2. Komplexe des Typs II bzw. III

Die Darstellung von Verbindungen des Typs II wurde jeweils gemäss Gl. 1 ver-



sucht. Während im Fall $R^1 = R^2 = Cy$ letztlich ein orangefarbenes Pulver der erwarteten Zusammensetzung isoliert werden konnte, ergaben sich für $R^1 = H \neq R^2$ ($R^2 = Cy, Ph$) jeweils ähnlich gefärbte Produkte der formalen Zusammensetzung "CpYbPR" (Typ III). In allen drei Fällen erhielten wir aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen für Yb^{III} -Verbindungen charakteristische, effektive magnetische Momente (μ_{eff} 3.6—4.6 BM). In den IR-Spektren der zwei Systeme vom Typ III fehlen erwartungsgemäss die für P—H-Bindungen typischen

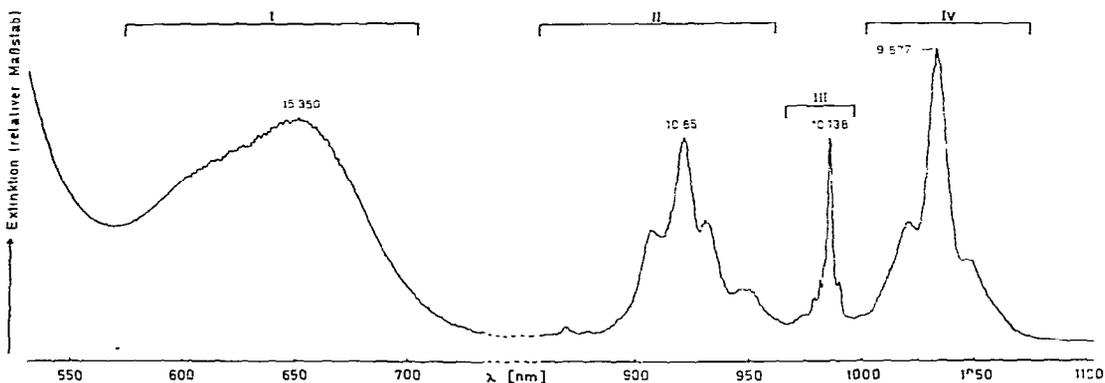


Fig. 1. Absorptionsspektrum einer $(C_5H_5)_3Yb$ -Lösung in Benzol (Bereich der $f-f$ - und langwelligsten CT-Übergänge; Lagen der Absorptionsmaxima in cm^{-1}).

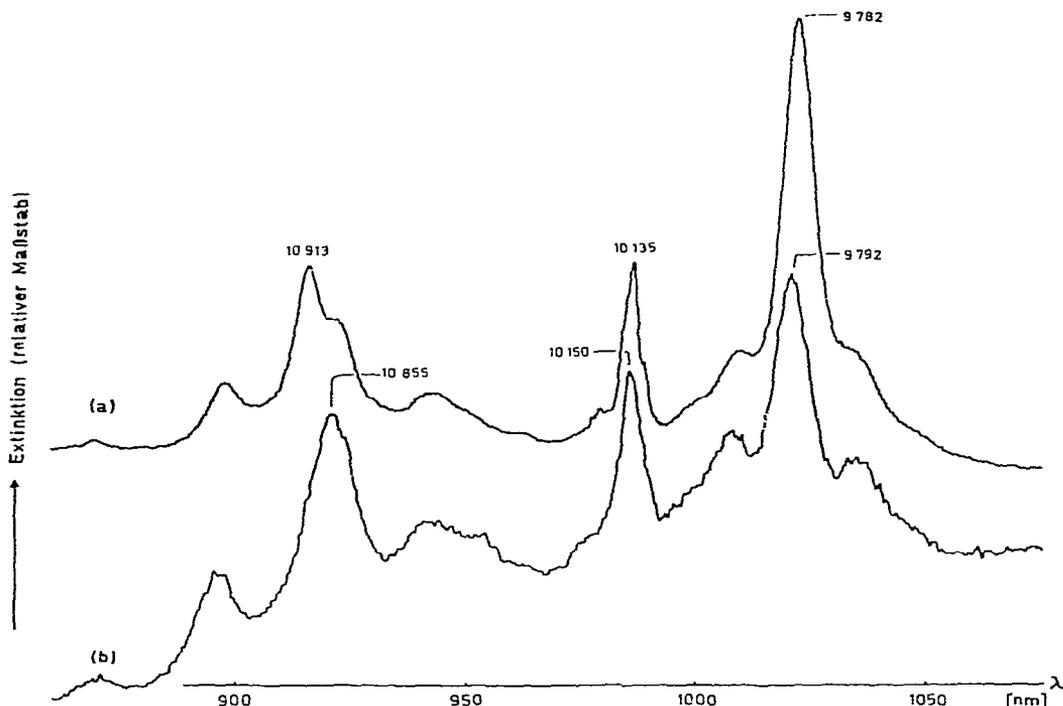


Fig. 2. Transmissionsspektren des Addukts $(C_5H_5)_3YbH_2PCy$ im Bereich der $f-f$ -Übergänge; (a) gelöst in Toluol; (b) eingebettet in einen Teflon-Pressling [18] (mit einem Teflon/ Al_2O_3 -Pressling im Vergleichsstrahlengang).

Valenzschwingungsbanden. Die Verbindung " Cp_2YbPCy_2 " dürfte analog der kür von Schumann et al. beschriebenen Verbindung $Cp_2YbP(t-C_4H_9)_2$ [7] gebaut se

Alle drei Produkte wurden aus anfangs tiefroten Lösungen isoliert. Bei sämtlichen Versuchen, die Festsubstanzen erneut in Lösung (z.B. THF, Toluol) zu bringen, kamen lediglich gelbe Lösungen zustande, deren NIR/VIS-Spektren mit den Spektren der roten Lösungen nicht mehr identisch waren.

Die Thermolyse am Hochvakuum ($180-200^\circ C$) führte stets zur Entstehung farbloser, leicht sublimierender Kristalle. Die Massenspektren dieser flüchtigen Produkte deuten jeweils auf eine Zusammensetzung allein aus den drei Elementen C, H und P hin. Im Fall von Cp_2YbPCy_2 wird mit hoher Wahrscheinlichkeit Tetracyclohexyldiphosphin eliminiert (Molekülpeak bei m/e 394; weitere Fragmente z.B. bei m/e 312 für $P_2Cy_3H^+$, 230 für $P_2Cy_2H_2^+$, 148 für $P_2CyH_3^+$ und 115 für $PCyH^+$). Das System " $CpYbPCy$ " gibt offensichtlich Tetracyclohexyltetracyclophosphin ab (Molekülpeak bei m/e 456; weitere Fragmente z.B. bei m/e 374 für $P_4Cy_3H^+$, 291 für $P_4Cy_2H^+$, 209 für $P_4CyH_2^+$ und 127 für $P_4H_3^+$). In Fall des " $CpYbPPh$ " enthält das Massenspektrum Fragmente mit mehr als einer P-Atom lediglich bei m/e 324 ($P_3Ph_3^+$) und 139 (P_2Ph^+).

Die Befunde deuten an, dass im Fall der hier untersuchten Typ II- und Typ III-Komplexe Yb-P-Bindungen leichter wieder aufgebrochen werden können als im Fall der Addukte vom Typ I und deren Folgeprodukten.

Absorptionsspektren im NIR/VIS-Bereich

Angesichts der hohen chemischen Labilität nahezu aller bislang untersuchten Yb-Organyle mit Yb–P-Bindungen kommt ihrer Charakterisierung mit Hilfe der NIR/VIS-Spektroskopie im Bereich der Elektronenüberführungs-Banden (UV/VIS) sowie der f – f -Ligandenfeld-Übergänge (NIR) besondere Bedeutung zu. Fig. 1 bietet ein Übersicht über das Absorptionsspektrum des basenfreien $\text{Cp}_3\text{Yb}^{\text{III}}$ in Benzol bei Raumtemperatur. Verschiedene Autoren haben bereits früher vermerkt, dass dieses Spektrum bei der Anlagerung von Lewis-Basen an Cp_3Yb jeweils nur leichte, wenngleich signifikante Veränderungen erfährt [6,13,14] und somit als sehr spezifisch für alle Yb-Verbindungen vom Typ I anzusehen ist.

Von den vier Eandengruppen I–IV (vergl. Fig. 1), deren jeweils intensivste Absorptionen von vergleichbarer Intensität sind (ϵ_{max} 30–90 l mol⁻¹ cm⁻¹), ist die bei Raumtemperatur aus mindestens zwei sehr breiten Banden bestehende Gruppe I auf den leichten Transfer eines Elektrons aus dem Ligandenkollektiv $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_3\}$ bzw. $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ Lewis-Base $\}$ in ein $4f$ -Metallorbital zurückzuführen ($4f^{13} \rightarrow 4f^{14}$) [14] und für die tiefgrüne Farbe aller $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}^{\text{III}}$ -Komplexe mit verantwortlich.

Aus Tab. 1 geht hervor, dass das Absorptionsmaximum der jeweils kurzwelligsten Absorption der Gruppe I seine Lage zwar deutlich in Abhängigkeit von der Natur der angelagerten Phosphin-Base nach höheren Frequenzen verschiebt. Überraschenderweise verläuft die beobachtete Frequenzzunahme $\Delta\nu$ jedoch nicht parallel mit der Basizität des Phosphins, sondern deutet eher einen gewissen Zusammenhang mit rein sterischen Gegebenheiten innerhalb des Phosphins an. So variiert $\Delta\nu$ in auffälliger Weise mit dem jeweiligen Verhältnis H/R, wobei relativ unerheblich erscheint, ob R = Cy oder Ph ist. Wenngleich der Einfluss der Gruppen Cy und Ph auf die Basizität des Phosphins durchaus verschieden ist, sollten ihre rein sterischen Auswirkungen auf die nähere Umgebung eher vergleichbar sein. Somit liegt die Annahme nahe, dass hier eine überwiegend "sterische Steuerung" der Energie des Elektronentransfers erfolgt.

Alle Banden der Gruppen II–IV sind ihrer Natur nach $4f$ – $4f$ -Ligandenfeld-Übergänge [6]. Während die Hauptbande der Gruppe III bei Raumtemperatur eine Halbwertsbreite von nur ca. 30 cm⁻¹ aufweist, liegen die Halbwertsbreiten der Hauptbanden der Gruppen II und IV zwischen 90 und 160 cm⁻¹. Im Gegensatz zu den meisten der von Pappalardo et al. [14] beobachteten Festkörper- und Lösungsspektren (THF bzw. 2-MeTHF) ist die Hauptbande III in den von uns erhaltenen Spektren meist vergleichbar intensiv wie die Hauptbande II. Das Erscheinungsbild der Hauptbande von III zeigt im übrigen als einzige Absorption im f – f -Spektrum auch eine gewisse Variation beim Übergang von Toluol zu Benzol als Lösungsmittel*.

Da der bei ca. 10 000 cm⁻¹ gelegene $^2F_{5/2}$ -Term des freien Yb^{III} -Ions in allen nichtkubischen Ligandenfeldern in drei Kramers-Dubletts von unterschiedlicher Energie aufgespalten wird (vergl. Fig. 3), sollten zwischen ca. 9000 und 11 000 cm⁻¹ vor allem drei Kategorien von f – f -Ligandenfeld-Übergängen auftreten:

* Während in Benzol eine scharfe Hauptbande (III, 2) auftritt, wird in Toluol eine Aufspaltung in zwei etwa gleich intensive Signale beobachtet (10 144 und 10 108 cm⁻¹).

TABELLE 1

GEGENÜBERSTELLUNG BEOBACHTETER ABSORPTIONSFREQUENZEN DER BANDENGRUPPE I MIT BEKANNTEN pK_a -WERTEN ($\Delta\nu$ BEDEUTET FREQUENZVERÄNDERUNG DURCH ADDUKT-BILDUNG)

| Addukt | $\nu(I)$ | $\Delta\nu$ | pK_a -Werte der Phosphine bez. auf | |
|---|----------|-------------|--------------------------------------|-------------------------|
| | | | H ₂ O [15–17] | CH ₃ OH [17] |
| YbCp ₃ | 15 350 | | | |
| Cp ₃ Yb · HPPPh ₂ | 15 663 | 313 | 0.03 | 21.7 |
| Cp ₃ Yb · HPCy ₂ | 15 677 | 327 | 4.55 | 35.7 |
| Cp ₃ Yb · H ₂ PPh | 15 824 | 474 | | 24.5 |
| Cp ₃ Yb · H ₂ PCy | 15 876 | 526 | | 32.3 |
| Cp ₃ Yb · MePPh | 15 958 | 608 | 6.50 | |
| Cp ₃ Yb · PPh ₃ | 16 065 | 715 | 2.73 | |
| Cp ₃ Yb · PCy ₃ | 16 061 | 711 | 9.70 | |

(a) (drei) rein elektronische, sog. O—O-Übergänge vom Grundzustand des Komplexes aus nach den drei angeregten Kramers-Dubletts, (b) vibronische Übergänge, (c) ggf. sog. "heisse" (vibronische bzw. O—O-) Übergänge.

Da keiner der hier betrachteten Molekülkomplexe ein Inversionszentrum als Symmetrieelement enthält, ist zu erwarten, dass die drei Grund-O—O-Übergänge mindestens vergleichbar hohe Intensitäten aufweisen wie die zugehörigen vibronischen und ggf. "heissen" Übergänge. In der Tat kehrt im Bereich der Signalgruppen II–IV aller Spektren von Verbindungen des Typs I das gleiche Spektrenmuster wieder, in dem pro Signalgruppe jeweils nur eine besonders intensive Bande beidseitig von mehreren intensitätsschwächeren Banden flankiert wird (vergl. Fig. 1 und 2). Die Vermutung liegt nahe, dass die Frequenzen der jeweils drei intensivsten Absorptionen unmittelbar das Ligandenfeld-Aufspaltungsmuster der ${}^2F_{5/2}$ -Mannigfaltigkeit widerspiegeln.

Verhalten der Signalgruppen II–IV

Wie sich bereits früher gezeigt hat [6], lassen die Spektren der Addukte Cp₃YbL im Bereich ihrer $f-f$ -Ligandenfeld-Übergänge bei Variation von L deutliche Veränderungen erkennen. Aufgrund der bislang eingesetzten, recht verschiedenen Lewis-Basen L waren allerdings — ausser der Beobachtung einer offenbar regelmässigen Verringerung der totalen Aufspaltung des ${}^2F_{5/2}$ -Terms beim Übergang zum Addukt — noch keine weiteren Regelmässigkeiten erkennbar geworden.

Im Fall der Addukte Cp₃YbPR₃ fallen angesichts der Daten von Tab. 2 zunächst ebenfalls noch keine besonderen Trends auf. Gewisse Regelmässigkeiten werden hingegen für die Variation der zwei Frequenzdifferenzen $\Delta_1 = \Delta(\text{II}, 3 - \text{III}, 2)$ und $\Delta_2 = \Delta(\text{III}, 2 - \text{IV}, 2)$ erkennbar (Tab. 3), die gerade den zwei voneinander unabhängigen Energiedifferenzen im Aufspaltungsmuster des ${}^2F_{5/2}$ -Terms entsprechen sollten.

In Tabelle 3 sind ausser den Werten von Δ_1 und Δ_2 auch deren relative Veränderungen $\Delta\Delta_1$ bzw. $\Delta\Delta_2$ mit aufgeführt, die sich als Folge der Adduktbildung formal gegenüber den entsprechenden Parametern Δ_1 und Δ_2 des basenfreien

TABELLE 2

ÜBERSICHT ÜBER SÄMTLICHE IM BEREICH DER *f-f*-LIGANDENFELDÜBERGÄNGE (SIGNALGRUPPEN II-IV) BEOBACHTBAREN ABSORPTIONEN
(in cm^{-1}) VON YbCp_3 BZW. VERSCHIEDENEN ADDUKTEN Cp_3YbPR_3 (sh = Schulter)

| Bande Nr. | HPPH ₂ | HPCy ₂ | H ₂ PPh | Me ₂ PPh | H ₂ PCy | PPH ₃ | PCy ₃ |
|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------|------------------|
| IV 1 | 9 547 | | | 9 674 | 9 660(sh) | 9 668 | 9 537(sh) |
| 2 | 9 677 | 9 755 | 9 774 | 9 797 | 9 782 | 9 797 | 9 679 |
| 3 | 9 797 | 9 871(sh) | 9 872(sh) | 9 924 | 9 906 | 9 924(sh) | 9 814 |
| III 1 | 10 099 | | | 10 132(sh) | 10 111 | | |
| 2 | 10 138 | 10 150 | 10 138 | 10 150 | 10 135 | 10 138 | 10 147 |
| 3 | 10 184 | 10 182 | | | 10 208 | 10 156 | |
| 4 | 10 212 | 10 190(sh) | | | | | |
| II 1 | 10 553 | 10 602 | 10 602 | | 10 606 | | 10 622 |
| 2 | 10 747 | 10 832(sh) | 10 854 | 10 642 | 10 846(sh) | 10 751 | 10 693 |
| 3 | 10 851 | 10 924 | 10 939 | 10 840 | 10 913 | 10 861 | 10 861 |
| 4 | 11 028 | 11 104 | 11 126 | 10 882(sh) | 11 140 | 10 946(sh) | 11 013(sh) |
| 5 | | 11 377 | | 11 155 | | 11 170 | 11 174(sh) |

TABELLE 3

VARIATION DER ENERGIEDIFFERENZEN Δ_1 UND Δ_2 (in cm^{-1}) IN ABHÄNGIGKEIT VOM KOORDINIERTEN PHOSPHIN; $\Delta\Delta_1$ UND $\Delta\Delta_2$ SIND ZU- bzw. ABNAHME VON Δ_1 UND Δ_2 GEGENÜBER DEN ENTSPRECHENDEN WERTEN DES YbCp_3

| Addukt | Δ_1 | $\Delta\Delta_1$ | Δ_2 | $\Delta\Delta_2$ |
|--|------------|------------------|------------|------------------|
| YbCp_3 | 703 | | 476 | |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{HPPPh}_2$ | 774 | +71 | 398 | -78 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{HPCy}_2$ | 777 | +74 | 350 | -126 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{H}_2\text{PPh}$ | 801 | +99 | 364 | -112 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{H}_2\text{PCy}$ | 778 | +75 | 353 | -123 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{Me}_2\text{PPh}$ | 690 | -13 | 353 | -123 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{PPh}_3$ | 723 | +20 | 341 | -135 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{PCy}_3$ | 714 | +11 | 333 | -143 |

Komplexes Cp_3Yb ergeben:

$$\Delta\Delta_i = \Delta_i(\text{Addukt}) - \Delta_i(\text{Cp}_3\text{Yb}) \quad (i = 1 \text{ bzw. } 2)$$

Während Δ_1 fast ausnahmslos anwächst, nimmt Δ_2 stets merklich ab. Durch die Adduktbildung werden somit offenbar — für die jeweils angelagerte Base — spezifische Veränderungen im Kristallfeld-Aufspaltungsmuster von ${}^2F_{5/2}$ ausgelöst; die totale Term aufspaltung $\Delta_3 = \Delta(\text{II}, 3 - \text{IV}, 2)$ täuscht demgegenüber wegen der entgegengesetzten Vorzeichen von Δ_1 und Δ_2 einen schwächeren Einfluss der Base vor. Weder Δ_1 noch Δ_2 zeigt einen Verlauf, der sich zwanglos mit der stark variierenden Basizität des jeweils eingesetzten Phosphins Korrelieren ließe. Vielmehr entspricht die in Tabelle 3 gezeigte Reihenfolge der Phosphine wieder der, die sich bereits zuvor aus der Diskussion der Variation der Frequenz von Bande I ergeben hat. Dieser Befund verstärkt den Eindruck, dass im vorliegenden Fall andere als primär "elektronische" Eigenschaften der Liganden wie z.B. deren effektive Raumerfüllung als das σ -Donorvermögen von vorrangigem Einfluss auf die Elektronenstruktur des Komplexes sind.

Vibronische Übergänge

Vor allem im Fall der Bandengruppe II fällt auf, dass die mutmassliche O—O-Bande II, 3 eine Reihe von kürzerwelligeren "vibronischen Satelliten" aufweist. Tabelle 4 bietet einen zusammenfassenden Überblick über die sich im einzelnen

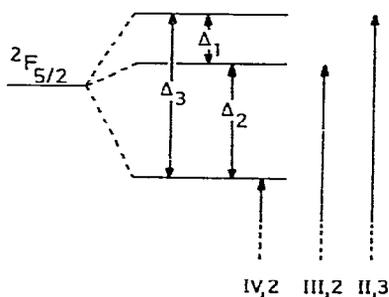


Fig. 3. Schematisches Aufspaltungsmuster des angeregten Terms ${}^2F_{5/2}$ des Yb^{3+} -Ions; die drei Pfeile entsprechen den erwarteten vom Grundzustand ausgehenden O—O-Übergängen.

TABELLE 4

ÜBERSICHT ÜBER DIE LAGE VERSCHIEDENER KURZWELLIGER SATELLITEN DER BANDE II, 3 RELATIV ZUR JEWEILIGEN POSITION VON II, 3 (in cm^{-1})

| | | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| YbCp_3 | | 177 | | 537 | | 658 | | 1381 |
| YbCp_3 (fest) [11] | 107 | | 304 | | 613 | | 1059 | 1359 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{CIP}(\text{t-Bu})_2$ | | 177 | 364 | | | 665 | | 1399 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{HPPH}_2$ | | 180 | | | | | | 1375 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{HPCy}_2$ | | 170 | | 527 | | 651 | | 1385 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{H}_2\text{PPh}$ | | 187 | | | 573 | | | 1378 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{H}_2\text{PCy}$ | | 227 | | | 584 | | | 1395 |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{Me}_2\text{PPh}$ | 42 | | 315 | | | 664 | 1095 | |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{PPh}_3$ | 85 | | 309 | 534 | | 651 | | |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{PCy}_3$ | 152 | | 313 | | | | | |
| $\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ | | 230 | | | 617 | 890 | 1074 | 1370 |

ergebenden Abstände dieser Banden von der Bande II, 3.

Besonders häufig kehren Energiedifferenzen von 170–190, 570–590, 650–670 und 1360–1380 cm^{-1} wieder. Während die Satelliten oberhalb von 1300 cm^{-1} wohl eindeutig mit einer $\nu(\text{CC})$ -Schwingung des Cyclopentadienyl-Liganden korrelierbar ist [10], fehlen vorläufig noch geeignete Vergleichsdaten aus Infrarot-Spektren über den Spektralbereich 80–700 cm^{-1} . Kürzlich erstmals erschienene Ergebnisse Raman-spektroskopischer Untersuchung an reinen $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}$ -Systemen [19] lassen gleichfalls noch keine schlüssige Korrelation mit der Mehrzahl der Daten aus Tabelle 4 zu. Gewisse Komplikationen bei der Bandenzuordnung erscheinen auf Grund des Umstandes denkbar, dass die meisten Homologen des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$ im Kristallgitterverband über C_5H_5 -Brücken assoziiert sind [20].

Schlussbemerkung

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen belegen, dass sich direkte Yb–P-Bindungen insbesondere im metallorganischen System $\text{Cp}_3\text{Yb}/\text{PR}_3$ leicht auszubilden vermögen. Weder die Bildungstendenz wohldefinierter 1/1-Addukte noch gewisse aus den f – f -Ligandenfeldspektren erkennbare Trends lassen indessen klare Korrelationen mit der Lewis-Basizität (den $\text{p}K_s$ -Werten) der Base zu. Gleiches gilt auch für die Frequenz der längstwelligen Elektronenüberführungsbande. Da sowohl die f – f - als auch die CT-Spektren deutlich mit der Raumbeanspruchung der Substituenten R am P-Atom variieren, liegt es nahe, hier an eine merkbare sterische Beeinflussung der Yb–Cp-Abstände durch das Phosphin zu denken. So ist bereits länger bekannt, dass die Elektronentransfer-Spektren komprimierter Chromophore bathochrom verschoben werden [21].

Erste Ergebnisse von Untersuchungen an Cp_3Yb -Addukten mit verschiedenen aromatischen Nitrilen $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CN}$ als Basen (vgl. Tab. 5) scheinen die Annahme vergleichsweise schwacher elektronischer Einflüsse zu bestätigen: so verändert sich z.B. die Lage der CT-Bande noch nicht beim Ersatz des p -ständigen H-Atoms durch CH_3 , wohl aber beim Übergang $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$.

Alle untersuchten Phosphin-Addukte mit Ausnahme des $\text{Cp}_3\text{YbPPh}_3$ neigen sehr ausgeprägt zu Zerfallsreaktionen, deren auslösendes Moment wohl in der Ausbildung eines wegen fehlender Metall–Ligand-Rückbindungen besonders positivierten Phosphoniumsystems (und damit auch entsprechend aktivierter

TABELLE 5

f-f- UND CT-ABSORPTIONEN MEHRERER ADDUKTE Cp_3YbL MIT VERSCHIEDENEN AROMATISCHEN NITRILEN BZW. $CIP(t-Bu)_2$ ALS BASE L.

| Bande Nr. | CIP(t-Bu) ₂ | <i>p</i> -RC ₆ H ₄ CN, R = | | |
|-----------|------------------------|--|--------|-----------------|
| | | H | Cl | CH ₃ |
| IV 1 | 9 537 | 9 646 | 9 641 | 9 646 |
| 2 | 9 663 | 9 769 | 9 752 | 9 769 |
| 3 | 9 786 | 9 895 | 9 866 | 9 900 |
| III 1 | 10 108 | | | |
| 2 | 10 132 | 10 126 | 10 132 | 10 132 |
| 3 | | 10 211 | 10 211 | 10 211 |
| II 1 | 10 530 | 10 602 | 10 596 | 10 589 |
| 2 | 10 737 | 10 833 | 10 833 | 10 833 |
| 3 | 10 847 | 10 896 | 10 930 | 10 903 |
| 4 | 11 024 | 11 133 | 11 118 | 11 148 |
| I | 15 448 | 15 854 | 15 780 | 15 854 |

P—C-Bindungen) zu sehen ist. Auch die Yb—Cp-Bindungen dürften mit zunehmendem Yb—Cp-Abstand geschwächt werden. Gezielte Versuche der direkten Darstellung von Komplexen des Typs Cp_2YbPR_2 ergaben, dass auch diese Systeme leicht zu Folgereaktionen neigen, zu denen u.a. eine thermisch induzierte Polyphosphin-Abspaltung zählt. Unsere Erfahrungen hinsichtlich der Labilität des Systems Cp_2YbPR_2 decken sich vollkommen mit denen von Schumann et al. [7]. Lösliches Cp_2YbPR_2 (bzw. das Dimere) tritt als Zerfallsprodukt der Verbindungen Cp_3YbPR_3 nicht auf; die Beobachtung stets unlöslicher, meist gelber und noch luftempfindlicher Produkte deutet vielmehr darauf hin, dass hier im Gegensatz zu einer zunächst erwarteten intramolekularen Cyclopentadien-Abspaltung eher ein entsprechender intermolekularer Prozess überwiegt.

Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgten unter N_2 -Atmosphäre. Alle verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und mit trockenem N_2 gesättigt.

Das wasserfreie Ytterbiumtrichlorid und die Phosphine wurden als kommerzielle Präparate eingesetzt: $YbCl_3$: Research Organic/Inorganic Chemical Corp., Phosphine: Ventron GmbH/Karlsruhe.

Die NIR-Spektren wurden mit dem Cary 17-Spektralphotometer von Varian aufgenommen. Die Küvettenschichtdicke betrug 1 cm, die Spaltbreite variierte zwischen 0,04 und 1 mm. Hieraus folgt eine Genauigkeit der Wellenzahl-Angabe von $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Spektralphotometer PE 577 von Perkin—Elmer, die Aufnahme der Massenspektren mit dem Modell CH 7 von Varian MAT.

Darstellung von Tricyclopentadienylytterbium. In einem 250 ml-Kolben werden 1,726 g (6,18 mmol) wasserfreies $YbCl_3$ und 2,03 g (23,01 mmol) NaC_5H_5 eingewogen. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 100 ml Toluol versetzt. Die Suspension lässt man ca. drei Stunden bei Raumtemperatur rühren. Dabei ver-

färbt sich die Suspension über gelb, orange, rot und braun nach dunkelgrün.

Nun überführt man die Suspension in eine modifizierte Soxhlet-Extraktionsapparatur. Nach ca. 24 stündiger Extraktion mit Toluol wird die Lösung eingengt. Zurück bleibt eine dunkelgrüne Substanz. Ausbeute: 1.525 g (4.19 mmol), 67.02% der Theorie. $\text{YbC}_{15}\text{H}_{15}$, (368.33) ber.: C, 48.92; H, 4.10%. Gef.: C, 49.07; H, 5.02.

Bereitung der Lösungen für die NIR-Spektren. Eine gesättigte Stammlösung von $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ($2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$) in Toluol wurde in einem Kolben vorgelegt und im Molverhältnis 1/1 mit dem jeweiligen Phosphin versetzt. Nach frühestens 5 min. Rühren bei Raumtemperatur konnte die NIR-spektroskopische Messung vorgenommen werden (Ausbildung zeit-invarianter Spektren).

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{YbPH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$. 585.8 mg (1.59 mmol) $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ werden in 50 ml Pentan suspendiert. Dazu tropft man unter Eiskühlung 0.21 ml (183.7 mg, 1.58 mmol) Cyclohexylphosphin, gelöst in 50 ml Pentan. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschliessend wird abfiltriert und das Filtrat eingengt. Zurück bleiben feine, grüne Kristalle. Ausbeute: 97.4 mg (0.2 mmol), 12.64% der Theorie. $\text{YbC}_{21}\text{H}_{20}\text{P}$ (484.47) ber.: C, 54.33; H, 5.55%. Gef.: C, 46.87; H, 5.43.

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$. In einem 100 ml-Zweihalskolben werden 0.63 ml (588.4 mg, 2.97 mmol) Dicyclohexylphosphin, gelöst in 20 ml THF, vorgelegt. Bei -10°C tropft man 1.8 ml einer 15%igen Butyllithium-Lösung (2.95 mmol) zu. Die gelbe Lösung wird noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 10 ml Pentan versetzt. Nach Abkühlung auf -30°C gibt man 1 g (C_5H_5)₂YbCl (2.95 mmol) hinzu, worauf sofort ein Farbumschlag nach Grün eintritt. Man lässt das Reaktionsgemisch ca. 5 Std. bei -30°C rühren. Dabei verfärbt sich die Lösung allmählich nach Tiefrot. Nach weiterem zweitägigen Rühren bei Raumtemperatur pipettiert man vom entstandenen Niederschlag ab, engt die Lösung ein, wäscht sie mit Pentan und trocknet sie am Hochvakuum. Man erhält ein orange gefärbtes Produkt. Ausbeute: 843.8 mg (1.69 mmol), 57.1% der Theorie. $\text{YbC}_{22}\text{H}_{32}\text{P}$ (500.51) ber.: Yb, 34.57; C, 52.79; H, 6.44%. Gef.: Yb, 34.22; C, 40.50; H, 5.51.

In analoger Art und Weise wurden die beiden Produkte " $\text{C}_5\text{H}_5\text{YbPC}_6\text{H}_{11}$ " und " $\text{C}_5\text{H}_5\text{YbPC}_6\text{H}_5$ " erhalten.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für ihre Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- 1 J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Chem. Commun.*, (1976) 480.
- 2 N.M. Ely und M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2680.
- 3 M. Tsutsui und N.M. Ely, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4042.
- 4 H. Schumann und M. Cygon, *Int. Conf. Coord. Chem. Sao Paulo (Brasilien)*, 1977 Abstr. S. 185.
- 5 H. Fischer, Dissertation, Technische Universität München, 1965.
- 6 R.D. Fischer und H. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 412.
- 7 H. Schumann und H. Jarosch, *Z. Anorg. Allg.*, 426 (1976) 127.
- 8 R.G. Hayes und J.L. Thomas, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 7, (1971) 1.

- 9 B. Kanellakopoulos und K.W. Bagnall, Lanthanides and Actinides, MTP Int. Rev. Sci., Inorg. Chem., Ser. 1, Vol. 7, (1972) 299.
- 10 E.O. Fischer und H. Fischer, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 141.
- 11 B. Kanellakopoulos, E. Dornberger und H. Billich, J. Organometal. Chem., 76 (1974) C42.
- 12 E.O. Fischer und W.A. Herrmann, W.A. Herrmann, persönliche Mitteilung.
- 13 F. Calderazzo, R. Pappalardo und S. Losi, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 987.
- 14 R. Pappalardo und C.K. Jørgensen, J. Chem. Phys., 46 (1976) 632.
- 15 C.A. Streuli, Anal. Chem., 32 (1960) 985.
- 16 W.A. Henderson und C.A. Streuli, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5791.
- 17 G.M. Kosolapoff und L. Maier (Herausg.), Organic Phosphorous Compounds, Bd. 1, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 18 H. Schmieder, E. Dornberger und B. Kanellakopoulos, Appl. Spectroscopy, 24 (1970) 499.
- 19 V.T. Aleksanyan, G.K. Borisov, I.A. Garbuzova und G.G. Devyatykh, J. Organometal. Chem., 131, (1977) 251.
- 20 C.-H. Wong, T.-Y. Lee und Y.-T. Lee, Acta Cryst., B, 25 (1969) 2580.
- 21 A.S. Balchan und H.G. Drickamer, J. Chem. Phys., 35 (1961) 356; C.K. Jørgensen, Acta Chem. Scand., 17, (1963) 1034.