

Journal of Organometallic Chemistry, 428 (1992) C27–C32
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22535PC

Preliminary communication

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LXXI *. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $\text{CpLa}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{THF})$, einem zweizähligen Liganden zur Herstellung heterobimetallischer Lanthanoidkomplexe **

Herbert Schumann, Juliane A. Meese-Marktscheffel, Boris Gorella
 und Frank H. Görlitz

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. November 1991)

Abstract

LaCl_3 reacts with $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ and NaCp in the molar ratio 1:2:1 to form the bidentate, monomeric tris(cyclopentadienyl) lanthanum derivative $\text{CpLa}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2(\text{THF})$ (**1**). Crystals of **1** belong to the monoclinic space group $P2_1/m$ with $a = 870(1)$, $b = 2000.9(5)$, $c = 1016(1)$ pm, $\beta = 93.03(5)^\circ$, $V = 1772.4 \cdot 10^{-30}$ m³ and $Z = 2$. Least-squares refinement on the basis of 1142 observed reflections ($F_0 > 3\sigma(F_0)$) led to a final R value of 0.047.

Tris(cyclopentadienyl)lanthan gehört mit zu denjenigen Tris(cyclopentadienyl)-seltenerd-komplexen, die als erste metallorganische Verbindungen der Seltenen Erden überhaupt im Jahre 1954 von Wilkinson und Birmingham [2,3] entdeckt wurden. In den sich anschließenden Jahren, vor allem in den letzten beiden Jahrzehnten, ist über eine Vielzahl weiterer Tris(cyclopentadienyl)derivate der verschiedensten Seltenen Erden berichtet worden [z.B. 4]. Von dem leichten, aber auch größten Seltenerdmetall, dem Lanthan, sind jedoch vergleichsweise wenig Tris(cyclopentadienyl)verbindungen bekannt; dies verwundert umso mehr, als gerade derartige Lanthanorganyle aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften [5–8] zunehmend an Interesse gewinnen.

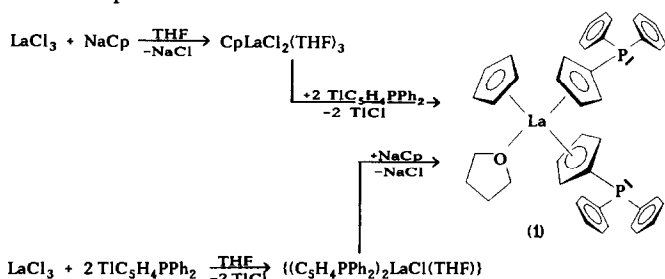
Correspondence to: Professor H. Schumann, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12, Deutschland.

* LXX. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Professor W. Beck zum 60. Geburtstag am 5.5.1992 gewidmet.

Neben dem solvensfreien, polymeren Cp_3La [9] und der ionischen Spezies $[\text{Cp}_3\text{La}(\mu\text{-}\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Na}(\text{THF})]$ [10] existieren einige Basen-Addukte (THF [11,12], Nitrile [13,14], Isonitrile [13]), in denen sich der stark Lewis-azide Charakter der monomeren Cp_3La -Einheit widerspiegelt. Lanthanderivate mit substituierten Cyclopentadienylingen sind bisher in der Literatur nur vereinzelt erwähnt: Es sind die beiden monoalkylierten lösungsmittelfreien Cyclopentadienylspezies $(^i\text{PrC}_5\text{H}_4)_3\text{La}$ [15,16] bzw. $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{La}$ [17], dem eine tetramere Struktur [18] nachgewiesen werden konnte, sowie das THF-Addukt $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_3\text{La}(\text{THF})$ [19] zu nennen.

Wir berichten hier über die Synthese eines neuartigen seltenerdorganischen Komplextypus, der neben einem unsubstituierten Cyclopentadienylsystem auch über zwei der sterisch anspruchsvollen (Diphenylphosphano)cyclopentadienylliganden verfügt; die beiden Phosphangruppierungen verleihen dem Lanthanorganyl **1** seinen potentiell chelatisierenden Charakter.



Die eine Route zur Darstellung von **1** führt über das bei -30°C aus Lanthantrichlorid und Natriumcyclopentadienyl in THF präparierbare reaktive Dichloromono(cyclopentadienyl)tris(tetrahydrofuran)lanthan(III) als Zwischenprodukt, das, ohne isoliert zu werden, direkt mit zwei Äquivalenten (Diphenylphosphano)cyclopentadienylthallium in THF weiter umgesetzt wird. Sehr viel bessere Ausbeuten werden jedoch auf anderem, umgekehrtem Wege erhalten: Die Umsetzung von Lanthantrichlorid mit der doppelten molaren Menge (Diphenylphosphano)cyclopentadienylthalliums in THF bei Raumtemperatur ergibt als Intermediat die THF-haltige Chlorobis [(diphenylphosphano)cyclopentadienyl]lanthan(III)spezies, welche im äquimolaren Ansatz mit Natriumcyclopentadienyl zu **1** reagiert.

Elementaranalysen, NMR-Untersuchungen sowie auch das Massenspektrum zeugen von dem in der Reaktionsgleichung formulierten Komplex, lediglich die Anzahl der gebundenen THF-Moleküle ist aus diesen Daten nicht sicher abzulesen. Erst eine Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt, daß das große La^{3+} -Ion zusätzlich zu dem einen "nackten" und den beiden substituierten Cyclopentadienylsystemen ein THF-Molekül zur sterischen Absättigung benötigt (siehe Fig. 1). Der massenhöchste Peak im Elektronenstoß-Massenspektrum bei 200°C korrespondiert – bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis von 702 – mit dem THF-freien Lanthanorganyl. Der weitere Fragmentierungsprozeß entspricht der erwarteten sukzessiven Abspaltung der verschiedenen Cyclopentadienylderivate bzw. der Diphenylphosphaneinheiten.

Die aus blaßroten THF-Lösungen durch langsames Abkühlen auf tiefe Temperaturen züchtbaren farblosen Einkristalle von **1** zersetzen sich bei Kontakt mit Luft bzw. Feuchtigkeit spontan unter Eintrübung und Braunfärbung.

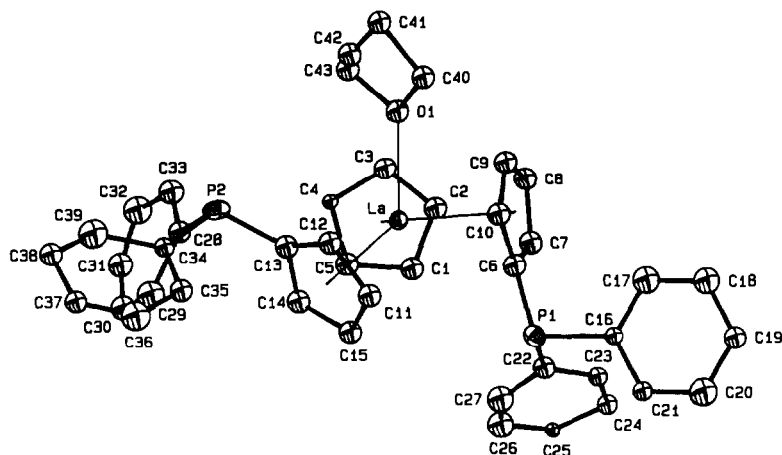


Fig. 1. ORTEP [31], Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen in Klammern; Cp beschreibt das Centroid eines Cyclopentadienylringes, wobei Cp¹: C1–C5, Cp²: C6–C10, Cp³: C11–C15): La–Cp¹ 256(1), La–Cp² 259(1), La–Cp³ 265(1), La–O 256(1), P1–C6 179(1), P1–C16 182(2), P1–C22 182(2), P2–C13 179(1), P2–C28 180(1), P2–C34 182(2); Cp¹–La–Cp² 115, Cp²–La–Cp³ 118, Cp¹–La–Cp³ 119, C16–P1–C6 102.4(9), C22–P1–C6 102.0(8), C22–P1–C16 100(1), C28–P2–C13 104.9(8), C34–P2–C13 103.5(9), C34–P2–C28 98(1).

1 kristallisiert als Monomeres in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen pro Einheitszelle [20 *], dabei ist das Lanthan leicht tetraedrisch verzerrt von den drei pentahapto-gebundenen Cyclopentadienylcentroiden und einem THF-Molekül umgeben. In der geometrischen Gesamtheit ähnelt der Komplex stark der eng verwandten Tris(cyclopentadienyl)lanthanverbindung $Cp_3La(THF)$ [11], obwohl selbige in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle kristallisiert. So gut wie keine geometrischen Gemeinsamkeiten bestehen dagegen mit dem basenfreien Komplex Cp_3La [9], der polymere Zick-Zack-Ketten aus aneinandergereihten $(\eta^5-C_5H_5)_2La(\mu-\eta^5:\eta^2-C_5H_5)$ -Segmenten formt. Die Bindung des THF-Sauerstoffes zum La^{3+} weist mit einer Länge von 256(1) pm keine Auffälligkeiten auf (257(1) pm [11]). Auch der Abstand des Zentrums des unsubstituierten Cp-Liganden zum Seltenerdmetall fällt mit 256 pm in den erwarteten Bereich (Mittelwerte: 257.5 pm [11], 263 pm [14]). Die entsprechenden Bindungslängen der beiden phosphansubstituierten – elektronenreicheren – Cyclopentadienylgruppen sind mit 259 und 265 pm geringfügig länger. Bei einem Vergleich aller im Molekül möglichen Winkelkombinationen, die aus den Mittelpunkten jeweils zwei der drei Cyclopentadienyl-derivate und dem Seltenerdmetall gebildet werden, Cp–La–Cp (115, 118 und 119 $^{\circ}$) mit den analogen Winkeln im Komplex $Cp_3La(THF)$ (116, 117, 120 $^{\circ}$) [11] ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung.

Vor allem bimetallichen Komplexen werden außergewöhnliche katalytische Eigenschaften nachgesagt. Der zweizählige (Diphenylphosphano)cyclopentadienylligand steht schon seit langem zur Konstruktion sowohl homonuklearer [z.B. 21–23] als auch heteronuklearer [z.B. 23–26] Übergangsmetallkomplexe hoch

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

im Kurs. Während der Diphenylphosphanpart hervorragend zur Koordination mittlerer und später Übergangsmetalle geeignet ist, ist das Cyclopentadienylanion insbesondere zur Komplexierung früher Übergangsmetalle prädestiniert. Aufgrund der Verknüpfung dieser beiden Ligandvarianten in einem Molekül ist **1** für die Synthese heterobimetallischer Lanthan-Übergangsmetall-Komplexe von Interesse.

Während die beiden Phosphoratome von **1** im Kristall bezüglich einer imaginären " $(C_5H_4PPh_2)-La(C_5H_4PPh_2)$ -Linie" eine *trans*-Position zueinander einnehmen, sollte in Lösung auch die energetisch etwas ungünstigere *cis*-Konformation vorliegen können. Der unter Anwendung der kristallographischen Spiegelebene für die *cis*-Variante zu berechnende theoretische P-P-Abstand von 392 pm müßte immer noch groß genug sein, um ein geeignetes Übergangsmetall chelatisierend zu binden, was erste Umsetzungen von **1** mit ausgewählten Rhodium(I)-organen auch bestätigen [27].

Arbeitsvorschrift

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der gehandhabten metallorganischen Verbindungen wurden alle Arbeiten unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Es wurden ausschließlich Lösungsmittel eingesetzt, die zuvor unter Argon nach gängigen Verfahren absolutiert worden waren.

Mono(cyclopentadienyl)bis[(diphenylphosphano)cyclopentadienyl](tetrahydrofuran)-lanthan(III) (1)

(a) über Dichloromono(cyclopentadienyl)tris(tetrahydrofuran)lanthan(III).

1.01 g (2.7 mmol) $LaCl_3 \cdot 1.81(THF)$ werden in 60 ml THF suspendiert und bei $-30^\circ C$ möglichst langsam mit 2.6 ml (2.7 mmol) einer 1.053 M NaCp-THF-Lösung versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur werden zu der milchig weißen, opalisierend schimmernden Suspension unter Lichtausschluß 2.50 g (5.5 mmol) $TiC_5H_4PPh_2$ [26] in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 2 h geschüttet, wobei schon 2 h nach beendeter Zugabe das gelbliche, kristalline Thalliumorganyl praktisch völlig verschwunden und die Suspension deutlich dicker geworden ist. Es wird über Nacht weitergerührt und die Lösung anschließend von dem in großer Menge vorhandenen weißgrauen Niederschlag abgetrennt. Die resultierende Lösung wird im Vakuum eingengt, auf $-30^\circ C$ gekühlt und von dem erneut ausgefallenen weißen Feststoff dekantiert. Aus der nun leicht orangerotstichigen, klaren Lösung bildet sich **1** bei $-30^\circ C$ in Form eines luftempfindlichen, weißkristallinen Pulvers. Ausbeute: 0.53 g (28%).

(b) über Chlorobis[(diphenylphosphano)cyclopentadienyl](tetrahydrofuran)lanthan(III). Unter Lichtausschluß werden zu einer Suspension von 1.16 g (3.1 mmol) $LaCl_3 \cdot 1.81(THF)$ in 50 ml THF über einen Zeitraum von 7 h portionsweise 2.80 g (6.2 mmol) $TiC_5H_4PPh_2$ [26] gegeben, wobei mit zunehmender Reaktionszeit das in THF nur schlecht lösliche, gelbkristalline Thalliumorganyl langsam verschwindet, während parallel dazu die weiße Suspension immer dicker wird. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur werden zu dem nun leicht altrosafarbenen Reaktionsgemisch langsam 3.5 ml (3.1 mmol) einer 0.886 M NaCp-THF-Lösung getropft. Zunächst wird weitere 3 h gerührt, dann die Lösung von dem in großer Menge vorhandenen weißen Niederschlag abgetrennt und auf 30 ml ihres

ursprünglichen Volumens eingeengt. Das restliche Lösungsmittel wird bis auf wenige Milliliter in einen aufgesetzten Schlenkkolben kondensiert, der zurückgebliebene Schleim in 10 ml des gerade überkondensierten THF's erneut aufgenommen und für einige Sekunden mittels einer Kältemischung gekühlt; anschließend wird die überstehende Lösung vom wiederum ausgefallenen weißen Feststoff dekantiert. Um das bei der Reaktion angefallene Thalliumchlorid vollständig zu separieren, wird die eben beschriebene Prozedur mehrmals wiederholt. Aus der letztendlich vollkommen klaren, leicht rötlichen Lösung kristallisiert **1** nach längerem Ruhen bei -30°C . Ausbeute: 1.37 g (63%).

Analysen von **1**: gef.: C, 64.83; H, 4.68; La, 21.04. $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{LaOP}_2$ (**1**) ber.: C, 66.67; H, 5.33; La 22.59%. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 80 MHz, 25°C): δ 7.0–7.5 (m, C_6H_5), 5.9–6.2 (m, C_5H_4), 5.84 (d, C_5H_5 , $^4J(\text{H}, \text{P}) \approx 1.0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , BB, 20.15 MHz, 25°C): δ 142.18 (d, C_6H_5 , $^1J(\text{C}, \text{P}) = 11.3$ Hz), 133.1–134.9 (m, C_6H_5), 129.25 (s_{br} , C_6H_5), 128.75 (d, C_6H_5 , $^3J(\text{C}, \text{P}) = 6.8$ Hz), 121.8 (d, C_5H_4 , $^2J(\text{C}, \text{P}) = 15.0$ Hz), 114.5–116.5 (m, C_5H_4), 113.93 (d, C_5H_5 , $^3J(\text{C}, \text{P}) = 12.7$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8 , 36.43 MHz, 25°C): δ -15.8 (s_{br} , PPh_2). MS (EI, 200°C , m/z : wichtigste Peaks in Reihenfolge abnehmender Intensitäten): 453 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{LaC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 269 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{La}]^+$, 637 $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]^+$, 309, 250 $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 183 $[\text{PPh}_2]^+$, 345 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{LaC}_5\text{H}_4\text{Ph}]^+$, 185 $[\text{H}_2\text{PPh}_2]^+$, 204 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{La}]^+$, 173, 518 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LaC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2]^+$, 376 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{LaC}_5\text{H}_4\text{PPh}]^+$, 702 $[\text{M} - \text{THF}]^+$.

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium von J.A.M.-M.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Struktur niedermolekularer Verbindungen" finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich und F.H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck (JOM 22558).
- 2 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6210.
- 3 J.M. Birmingham und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 4 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- 5 C. Qian, Y. Ge, D. Deng, Y. Gu und C. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 175.
- 6 C. Qian, D. Zhu und Y. Gu, *J. Mol. Catal.*, 63 (1990) L1.
- 7 C. Qian, D. Zhu und Y. Gu, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) 23.
- 8 C. Qian und D. Zhu, *Synlett.*, (1990) 417.
- 9 S.H. Eggers, J. Kopf und R.D. Fischer, *Organometallics*, 5 (1986) 383.
- 10 K. Jacob, M. Glanz, K. Tittes, K.-H. Thiele, I. Pavlik und A. Lycka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 145.
- 11 R.D. Rogers, J.L. Atwood, A. Emad, D.J. Sikora und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 383.
- 12 G.Z. Suleimanov, L.F. Rybakova, Ya.A. Nuriev, T.Kh. Kurbanov und I.P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) C19.
- 13 S.H. Eggers und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C61.
- 14 L. Xing-Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 183.
- 15 N.P. Chernyaev, Yu.B. Zverev, E.M. Gavrishchuk, I.V. Runovskaya, S.G. Chesnokova und V.F. Kutsepin, *Zh. Neorg. Khim.*, 27 (1982) 2231; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 27 (1982) 1259.

- 16 G.G. Devyatykh, N.P. Chernyaev, Yu.B. Zverev, E.M. Gavrishshuk, I.V. Runovskaya, E.F. Krupnova und S.G. Chesnikova, *Zh. Neorg. Khim.*, 25 (1980) 2109; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 25 (1980) 1168.
- 17 G. Paolucci, R.D. Fischer, H. Breitbach, B. Pelli und P. Traldi, *Organometallics*, 7 (1988) 1918.
- 18 Z. Xie, F.E. Hahn und C. Qian, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) C12.
- 19 A.L. Wayda, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 73.
- 20 Kristalle von 1 sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, mit $a = 870(1)$, $b = 2000.9(5)$, $c = 1016(1)$ pm, $\beta = 93.03(5)^\circ$, $V = 1772.4 \cdot 10^{-30}$ m³, $Z = 2$, $\delta_{\text{ber.}} = 1.316$ g/cm³; Meßparameter: Enraf-Nonius-CAD4, Meßtemperatur 138(5) K, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Abtastmodus $\theta-2\theta$. Korrekturen des Datensatzes: Lorentz, Polarisation, Decay; Absorptionskorrektur: empirisch (DIFABS [28], $\mu = 12.23$ cm⁻¹). Die Schwermetallpositionen wurden mit Patterson-Methoden (SHELXS-86 [29]) bestimmt, die Struktur wurde mit Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76 [30]) gelöst. 2864 gemessene, 1372 unabhängige, 1142 beobachtete Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$; $R = 0.0474$, $R_w = 0.0473$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56103, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 21 M.D. Rausch, W.C. Spink, J.L. Atwood, A.J. Baskar und S.G. Bott, *Organometallics*, 8 (1989) 2627.
- 22 G.K. Anderson, M. Lin und M.Y. Chiang, *Organometallics*, 9 (1990) 288.
- 23 X.D. He, A. Maisonnat, F. Dahan und R. Poilblanc, *Organometallics*, 8 (1989) 2618.
- 24 R.M. Bullock und C.P. Casey, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 167.
- 25 W. Tikkanen, Y. Fujita und J.L. Petersen, *Organometallics*, 5 (1986) 888.
- 26 D.L. DuBois, C.W. Eigenbrot Jr., A. Miedaner, J.C. Smart und R.C. Haltiwanger, *Organometallics*, 5 (1986) 1405.
- 27 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel und B. Gorella, unveröffentlicht.
- 28 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 29 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Deutschland (1986).
- 30 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England, 1976.
- 31 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.