

University of Groningen

Synthesis and characterization of bis(eta(5)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)(eta(3)-1-phenylallyl)lanthanum center dot tetrahydrofuran

Kretschmer, Winfried P.; ten Brummelhuis, Bas; Meetsma, Auke; Teuben, Jan H.

Published in:
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie

DOI:
[10.1002/zaac.200600141](https://doi.org/10.1002/zaac.200600141)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2006

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kretschmer, W. P., ten Brummelhuis, B., Meetsma, A., & Teuben, J. H. (2006). Synthesis and characterization of bis(eta(5)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)(eta(3)-1-phenylallyl)lanthanum center dot tetrahydrofuran. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632(12-13), 1933-1935. DOI: 10.1002/zaac.200600141

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Darstellung und Charakterisierung von Bis(η^5 -1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -1-phenylallyl)lanthanum • Tetrahydrofuran¹⁾

Synthesis and Characterization of Bis(η^5 -1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -1-phenylallyl)lanthanum • Tetrahydrofuran

Winfried P. Kretschmer*, Bas ten Brummelhuis, Auke Meetsma und Jan H. Teuben

Groningen/The Netherlands, Center for Catalytic Olefin Polymerization, University of Groningen

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 2006.

Professor Glen Deacon zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract. The title compound has been prepared from $\text{Cp}^*\text{LaCl}_2\text{K}(\text{THF})_2$ and $1\text{-PhC}_3\text{H}_4\text{K}\cdot(\text{THF})_{0.5}$ in THF suspension, forming yellow single crystals from hexane solution which were characterized in solid state and in solution by elementary analysis, IR, ^{13}C - and variable temperature ^1H -NMR spectroscopy and a crystal structure determination. Space group $P1$, $Z = 2$, $T =$

130 K , $a = 8.595(1)$, $b = 10.770(1)$, $c = 17.903(5)\text{ \AA}$, $\alpha = 93.54(1)^\circ$, $\beta = 98.30(1)^\circ$, $\gamma = 112.42(1)^\circ$, $R = 0.0249$.

Keywords: Lanthanum; Lanthanides; Allyl complexes; NMR spectroscopy

Lanthanoidallyle haben in den letzten Jahren ein beträchtliches Interesse als Homogenkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation und in der organischen Synthese erlangt [1–3]. Auch als Zwischen- und Endprodukte in zahlreichen katalytischen Olefintransformationen werden sie immer wieder diskutiert [4]. Um eine bessere Einsicht in die Mechanismen derartiger Prozesse zu erhalten, ist eine Erforschung der Konstitution und Reaktivität von Lanthanoidallylkomplexen von großer Bedeutung.

Bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{LaCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$ mit äquimolaren Mengen 1-Phenylallylkalium in Tetrahydrofuran wurde in guten Ausbeuten das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -1-Phenylallyl)lanthanumtetrahydrofuran erhalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Rekristallisation aus Hexan fällt die Verbindung in Form leuchtend gelber Kristalle an. $\text{Cp}^*\text{La}(1\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4)(\text{THF})$ weist die in Abbildung 1 wiedergegebene Molekülstruktur auf [5]. Das Grundgerüst besteht aus einer pseudo-tetraedrischen Umgebung des Lanthanatoms geformt aus den zwei Zentroiden der η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden, dem Sauerstoffatom des Tetrahydrofurans und dem Zentroid des in η^3 -Fashion gebundenem Allylsubstituenten. Letzterer weist die mit 1.370 und 1.380 Å für π -Allyle erwarteten, praktisch gleichen Bindungslängen zwischen C21–C22 und C22–C23 auf und zeigt lediglich in der Reihenfolge C21–La, C22–La und C23–La mit 2.710, 2.821 und 2.942 Å eine leichte Längenzunahme, die vermut-

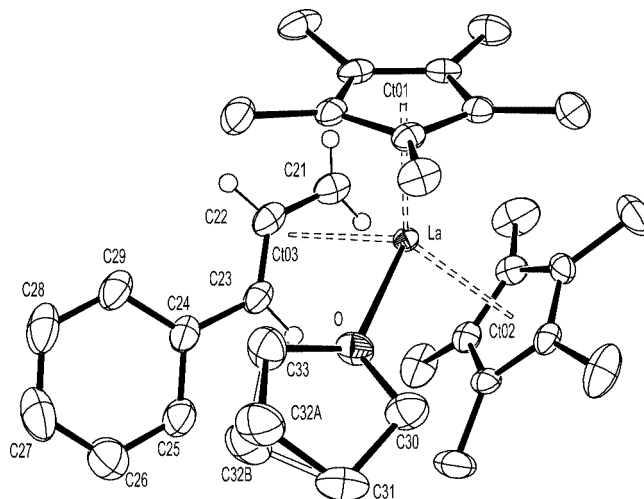


Abb. 1 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Cp}^*\text{La}(1\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4)(\text{THF})$ (ohne H-Atome, mit Ausnahme der an C21, C22 und C23) mit einer 50 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 130 K. C32 ist in zwei Positionen mit einer Besetzung von 1:1 fehlgeordnet.

Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°:

La–O 2.634(2), La–Ct1 2.567(3), La–Ct2 2.611(3), La–Ct3 2.626(3), La–C21 2.710(4), La–C22 2.821(3), La–C23 2.942(3), C21–C22 1.370(4), C22–C23 1.380(4), C23–C24 1.463(4), Ct1–La–Ct2 134.83(9), Ct1–La–Ct3 106.61(9), Ct2–La–Ct3 105.33(9), Ct1–La–O 99.59(9), Ct2–La–O 103.20(9), Ct3–La–O 103.31(9), C21–C22–C23 126.6(3), C22–C23–C24 126.3(3).

* Dr. Winfried Kretschmer
Stratingh Institut for Chemistry and Chemical Engineering
University of Groningen
Nijenborgh 4
NL-9747 AG Groningen (The Netherlands)
Fax: +31 50 3634315
e-mail: W.P.Kretschmer@rug.nl

¹⁾ Paper presented at the XVIIIth Tage der Seltenen Erden (Terrae Rarae 2005) at Bonn-Röttgen/Germany, November 30th – December 2nd, 2005 (www.Terrae-rarae.de).

lich auf einer sterischen Abstoßung zwischen dem in *syn*-Konformation angeordnetem Phenylrest und dem THF-Ligand beruht. Der Winkel Ct1-La-Ct2 von 135.33° und die Abstände Ct1-La sowie Ct2-La mit 2.567 und 2.611 Å sind in Übereinstimmung mit denen anderer Cp^{*}La(allyl)-Komplexe [6].

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt ein Signal für die Wasserstoffatome der zwei Cp^{*}-Ringe bei 1.91 ppm, zwei Multipletts für die CH₂-Gruppen des Tetrahydrofurans, ein Dublett für das *anti*-Proton an C23 bei 4.53 ppm ($J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz), einem doppelten Triplet des Methin-Protons bei 6.82 ppm sowie zusätzliche Signale für die Phenylprotonen. Das sehr breite Signale bei 2.9 ppm für die *syn*- und *anti*-Protonen der terminalen CH₂-Gruppe und die chemische Äquivalenz der Cyclopentadienylringe lassen auf ein dynamisches Verhalten des Allylliganden mit sehr raschem *syn-anti*-Austausch wie in Abbildung 3 dargestellt schließen. Während man bereits unterhalb -15°C eine deutliche Signalaufspaltung für die terminale CH₂-Gruppe mit je einem Dublett bei 2.85 ppm für die *syn*- und 3.18 ppm für die *anti*-Protonen erkennt, lässt sich eine Nichtäquivalenz der Cp^{*}-Ringe erst ab -45°C beobachten. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Aufspaltung und der Kopplungskonstanten, die mit 9.1 Hz für das *syn*- und mit 14.3 und 15.0 Hz für die *anti*-Protonen im erwarteten Bereich liegen [7].

Das im Bereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ aufgenommene IR-Spektrum zeigt bei 1551 (m) und 1644 (vw) cm⁻¹ sowohl die charakteristische Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung einer η³-gebundenen als auch die einer η¹-gebundenen Allylgruppe [8].

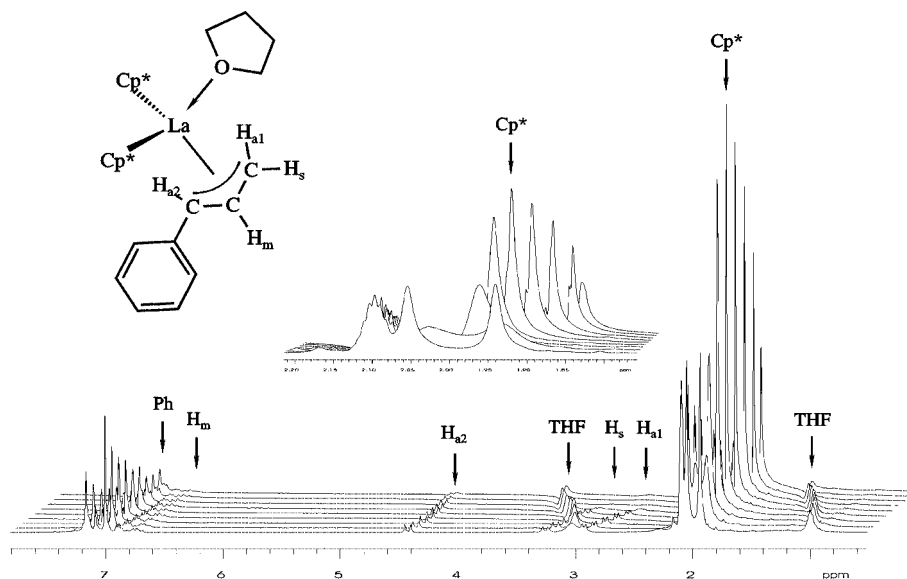


Abb. 2 Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von Cp^{*}La(1-C₆H₅C₃H₄)(THF) in Toluol-*d*₈, im Bereich von -75 bis 45°C in 15° Intervallen.

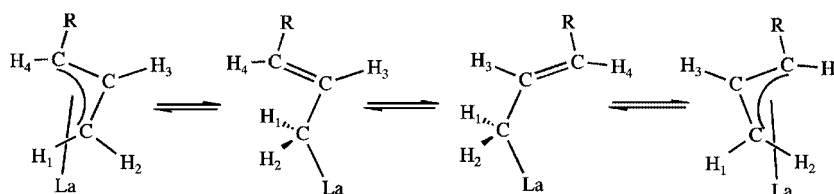


Abb. 3 Reaktionsmechanismus der *anti-syn*-Isomerisierung π-gebundener Allylgruppen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Verwendung der Schlenk-Technik in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über einer Na/K-Legierung getrocknet und unter N₂ abdestilliert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Mattson Galaxy 4020, die der NMR-Spektren mit einem Varian VXR-300 (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75.4 MHz). Als interner Standard wurde das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels verwendet. Cp^{*}LaCl₂Li(THF)₂ wurde nach Angaben in der Literatur synthetisiert [4a].

Darstellung von 1-C₆H₅C₃H₄K(THF)_{0.5}: 2.2 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butoxid werden in 25 mL Hexan suspendiert und mit 2.8 mL (21 mmol) Allylbenzol versetzt. Unter Eiskühlung werden 10 mL (25 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugegeben. Danach wird die Suspension 2 h zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand mehrmals mit wenig Hexan gewaschen. Man trocknet am Vakuum, löst in 15 mL Tetrahydrofuran auf und versetzt mit der zweifachen Menge an Ether, wobei das Kaliumallyl in Form dunkelroter Kristalle anfällt. Ausbeute: 3.3 g (84 %). Analyse: C₁₁H₁₃KO_{0.5} (192.32 g/mol): C 68.30 (ber. 68.70), H 6.90 (6.81) %.

IR (Nujol, cm⁻¹) 3070 (w), 3051 (w), 3031 (w), 1660 (w), 1620 (w), 1592 (m), 1548 (vs), 1336 (m), 1322 (w), 1293 (vs), 1263 (s), 1226 (vs), 1217 (vs), 1174 (s), 1169 (s), 1040 (m), 999 (m), 985 (s), 953 (m), 842 (m), 740 (vs), 691 (s), 634 (w), 603 (w), 511 (m). **¹H-NMR** (25 °C, C₆D₆, ppm) δ = 1.73 (m, 2H, THF), 2.97 (dd, 1H, CHCHCH₂, ²J_{HH} = 8 Hz, ¹J_{HH} = 3 Hz), 3.27 (dd, 1H, CHCHCH₂, ²J_{HH} = 16 Hz, ¹J_{HH} = 3 Hz), 3.57 (m, 2H, THF), 4.05 (d, 1H, CHCHCH₂, ²J_{HH} = 11 Hz), 5.54 (br, 1H, *p*-C₆H₅), 6.21 (m, 2H, *o*-C₆H₅).

6.44 (m, 3H, *m*-C₆H₅) 6.50 (m, 1H, CHCHCH₂). ¹³C-NMR (25 °C, C₆D₆, ppm) δ = 26.1 (THF), 68.1 (THF), 73.0 (CH₂), 80.4 (CHCHCH₂), 107.9 (*p*-C₆H₅), 129.6 (*o*-C₆H₅), 129.7 (*m*-C₆H₅), 137.1 (CHCHCH₂), 148.8 (*i*-C₆H₅).

*Darstellung von Cp*₂La(1-C₆H₅C₃H₄)(THF):* 3.0 g (4.5 mmol) Cp*₂LaCl₂Li(THF)₂ werden bei -50 °C in 50 mL THF suspendiert und langsam mit 0.87 g (4.5 mmol) 1-PhC₃H₄K(THF)_{0.5} versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, und rührt solange nach, bis die dunkelrote Lösung nach Orange umgeschlagen ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum extrahiert man den Rückstand mit 20 mL Toluol, engt die Lösung bis zur Trockene ein und kristallisiert aus 30 mL Hexan um, wobei das Allyl in Form gelber Nadeln anfällt. Ausbeute: 1.8 g (67 %). Analyse: C₃₃H₄₇LaO (598.64 g/mol): C 66.30 (ber. 66.21), H 8.01 (7.91) %.

IR (Nujol, cm⁻¹) 3050 (sh), 1657 (vw), 1644 (vw), 1551 (m), 1317 (w), 1290 (w), 1250 (w), 1232 (w), 1174 (w), 1149 (w), 1083 (m), 1021 (m), 986 (m), 964 (w), 945 (w), 915 (w), 881 (w), 777 (w), 745 (w), 693 (m), 60 (w), 513 (w). **¹H-NMR** (25 °C, C₆D₆, ppm) δ = 1.30 (m, 4H, THF), 1.91 (s, 30H, Cp*), 2.90 (br, 2H, CHCHCH₂), 3.44 (m, 4H, THF), 4.53 (d, 1H, CHCHCH₂, *J*_{HH} = 14.6 Hz), 6.82 (dt, 1H, CHCHCH₂, *J*_{HH} = 14.6 Hz, *J*_{HH} = 12.1 Hz), 6.88 – 7.18 (m, 5H, C₆H₅). **¹H-NMR** (-75 °C, Toluol-*d*₈, ppm) δ = 0.99 (m, 4H, THF), 1.93 (s, 15H, Cp*), 2.05 (s, 15H, Cp*), 2.92 (d, 1H, CHCHCH₂, *J*_{HH} = 9.1 Hz), 3.02 (m, 4H, THF), 3.25 (d, 1H, CHCHCH₂, *J*_{HH} = 14.3 Hz), 4.43 (d, 1H, CHCHCH₂, *J*_{HH} = 15.0 Hz), 6.82 (ddd, 1H, CHCHCH₂), 6.88 – 7.18 (m, 5H, C₆H₅). **¹³C-NMR** (25 °C, C₆D₆, ppm) δ = 11.1 (C₅(CH₃)₅), 25.4 (THF), 69.1 (THF), 72.3 (CHCHCH₂), 94.0 (CHCHCH₂), 118.9 (C₅(CH₃)₅), 121.9 (*p*-C₆H₅), 122.2 (*m*-C₆H₅), 129.0 (*o*-C₆H₅), 141.9 (CHCHCH₂), 142.4 (*i*-C₆H₅).

- [1] a) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1. b) J. Gromada, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397.
 [2] a) S. Maiwald, R. Taube, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 191. b) W. J. Evans, D. G. Giarikos, C. B. Robledo, V. S. Leong, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5648. c) J. Gromada, A. Mortreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising, J. F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3773 d) A. Fischbach, F. Perdih, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4569. e) Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4489. f) J. Gromada, A. Mortreux, G. Nowogrocki, F. Leising, T. Mathivet, J. F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3247. g) W. J. Evans, T. M. Champagne,

- D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 570. g) S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 339.
 [3] a) A. Porri, A. Giarusso in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II (Eds.: G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, B. Sigwalt), Pergamon, Oxford, **1989**, pp. 53–108; b) R. Taube, G. Sylvester in *Applied Homogeneous Catalysis*, Vol. 1 (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, pp. 280–318.
 [4] a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091. b) W. J. Evans, D. M. DeCoster, J. Greaves, *Organometallics* **1996**, *15*, 3210. c) S. Hong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7886. d) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234. e) St. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, Th. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2005**, *115*, 5229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473. f) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894.
 [5] Kristallographische Daten: C₃₃H₄₇LaO, M = 598.64, triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 8.595(1), *b* = 10.770(1), *c* = 17.903(5) Å, α = 93.54(1)°, β = 98.30(1)°, γ = 112.42(1)°, *V* = 1503.5(5) Å³, *Z* = 2, *D*_x = 1.322 g cm⁻³, λ (MoK α) = 0.71073 Å, μ = 14.4 cm⁻¹, Graphitmonochromator, θ = 1.16–27.0, *F*(000) = 620, *T* = 130 K, 6734 gemessene Reflexe, davon 6521 mit *F*_o² ≥ 0, 5769 mit *F*_o ≥ 4.0 σ (*F*_o), 505 Parameter, *R*(*F*) = 0.0249 für die symmetrieunabhängigen Reflexe, *wR*(*F*²) = 0.0552 für alle Daten, Patterson-Methode, Differenzfourier-Synthese, Vollmatrix-Verfeinerung an *F*², H-Atomlagen am fehlgeordneten C32-Atom wurden berechnet, alle anderen gefunden, Rechenprogramme SHELXL, PLATON, PLUTO, DIRDIF. Weitere Einzelheiten können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-114668, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314. b) A. Scholz, A. Smola, J. Scholz, J. Loebel, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 435. c) T. J. Woodman, M. Schorrmann, M. Bochmann, *Isr. J. Chem.* **2002**, *42*, 283.
 [7] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim 1988, S. 78ff.
 [8] M. Tsutsui, N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3551.