

## 6 Zusammenfassung / Summary

### 6.1 Zusammenfassung

Der aktuelle Trend im Bereich der Komplexchemie der *d*- und *f*-Übergangsmetalle geht in Richtung der *formalen* Substitution von Cp durch alternative Liganden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein solcher Ansatz anhand der P-N-Ligandensysteme Bis(phosphanimino)methanid  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$  und Bis(diphenylphosphan)amid  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  realisiert. Mit den synthetisierten Seltenerdmetallkomplexen werden erste Anwendungen als Polymerisationskatalysatoren gezeigt.

Als Standardvorgehensweise zur Synthese von Seltenerdmetallkomplexen kam die Metathesereaktion von wasserfreiem Seltenerdmetalltrihalogenid mit den jeweiligen Alkalimetallsalzen der entsprechenden Liganden zur Anwendung. Die Alkalimetallverbindungen sind dabei durch Deprotonierung der Neutralliganden dargestellt worden, was im Falle des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden zu  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Li}(\text{THF})]$  (**1**),  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{K}]$  (**2**) und  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{K}(\text{Diglyme})]$  (**3**) als Transferreagenzien führte. Beim  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden wurden die Transferreagenzien  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{K}(\text{THF})_2\text{K}]$  (**12a**) und  $[\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}\text{K}(\text{THF})]$  (**12b**) dargestellt, die sich allerdings nur in der Molekülstruktur unterscheiden und in Lösung äquivalent als **12** vorliegen. Aufgrund bestehender Erfahrungen mit unerwünschten Nebenprodukten bei der Verwendung von Transferreagenzien auf Lithiumbasis wurden für Folgereaktionen die Kaliumsalze bevorzugt.

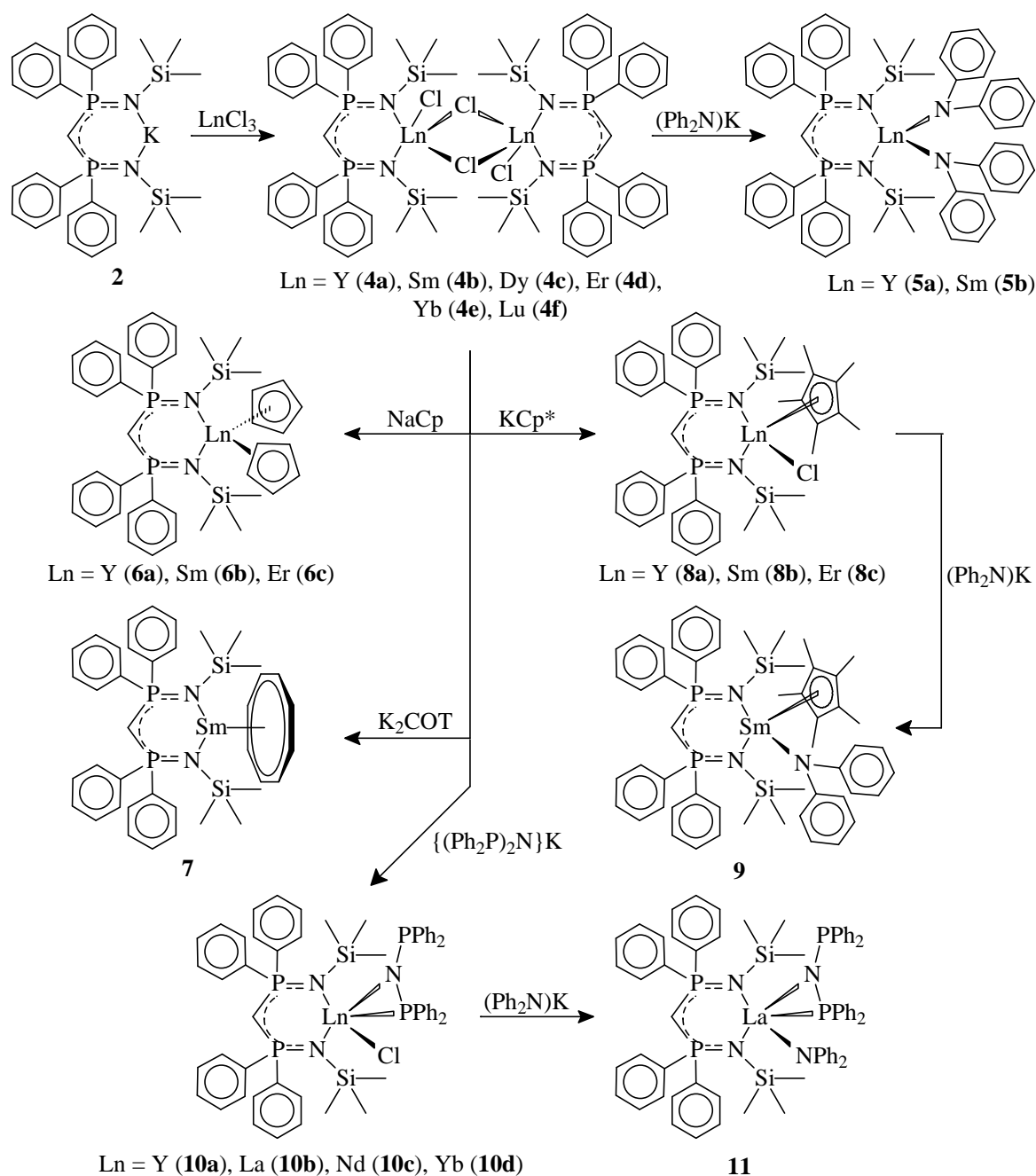
Die eigentlichen Syntheseeziele unterschieden sich bei beiden P-N-Ligandensystemen. Mit dem sterisch anspruchsvollen  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden sollte ein schrittweise aus Steuerligand, Hilfsligand und Abgangsligand aufgebauter, heteroleptischer Komplex realisiert werden. Die Metathese von **2** mit den entsprechenden Seltenerdmetalltrichloriden führte zu der gewünschten Substitution eines einzelnen Chloratoms, wodurch die Darstellung der dimeren Ausgangsverbindungen  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{LnCl}_2]_2$  (Ln = Y (**4a**), Sm (**4b**), Dy (**4c**), Er (**4d**), Yb (**4e**), Lu (**4f**)) gelang. Damit konnten im ersten Syntheseabschnitt mehrere Komplexe mit  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$  als Steuerligand realisiert

werden. Der zweite Abschnitt bestand in der Suche nach einem geeigneten Hilfsliganden, der wiederum über eine Metathesereaktion in die Ausgangsverbindungen eingebracht werden sollte. Hierfür wurden Derivate mit Amidliganden ( $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}(\text{NPh}_2)_2$ ) ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**5a**),  $\text{Sm}$  (**5b**)), Cp-Liganden ( $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**6a**),  $\text{Sm}$  (**6b**),  $\text{Er}$  (**6c**)) und COT-Liganden ( $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)$ ) (**7**) dargestellt. Bei weiteren Untersuchungen stellte sich  $\text{Cp}^*$  als geeigneter Hilfsligand heraus. Durch die Metathese von **4** mit  $\text{KCp}^*$  konnte die in der Aufgabenstellung geforderte, einfache Chloridsubstitution an den Ausgangsverbindungen erreicht werden, wodurch die Synthese der Komplexe  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**8a**),  $\text{Sm}$  (**8b**),  $\text{Er}$  (**8c**)) gelang. Bei der Darstellung der Verbindungen **5a** und **5b** zeigte sich der  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$ -Ligand als ein möglicherweise geeigneter Kandidat für einen Abgangsliganden. Diese Annahme wurde durch die Synthese der Zielverbindung  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NPh}_2)$  (**9**) mittels einer Metathesereaktion von  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  mit **8b** bestätigt. Bei parallel verlaufenden Untersuchungen zum zweiten P-N-Ligandensystem zeigte sich eine ähnlicher sterischer Anspruch des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  zum  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Aufgrund dieser Erkenntnisse sollte nun  $\text{Cp}^*$  in den Komplexen **8** und **9** formal durch  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  substituiert werden, was im ersten Schritt durch die Synthese von  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**10a**),  $\text{La}$  (**10b**),  $\text{Nd}$  (**10c**),  $\text{Yb}$  (**10d**)) über eine Salzmetathese von **4** mit **12** auch gelang. Die anschließende Umsetzung von **10b** mit  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  führte zu der zweiten Zielverbindung  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{La}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}(\text{NPh}_2)$  (**11**). Hier wurde nun das Synthesziel eines aus Steuer-, Hilfs- und Abgangsligand aufgebauten Zielkomplexes komplett durch P-N- bzw. Amidliganden erreicht. Die vorgestellten Reaktionen sind in Schema 39 zusammengefasst.

Innerhalb der Molekülstrukturen im Kristall bildet der  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Ligand durch die Koordination der beiden Stickstoffatome an das Seltenerdmetall stets einen sechsgliedrigen Metallazyklus aus, der analog zu entsprechenden Komplexen der III. Hauptgruppe bevorzugt in Wannenkonformation vorliegt. Zwischen dem zentralen Methinkohlenstoffatom und dem jeweiligen Seltenerdmetall kann ein relativ kurzer Abstand beobachtet werden, der auf eine attraktive Wechselwirkung schließen läßt. Diese Vermutung wird anhand von NMR-Untersuchungen (insbesondere bei den Yttriumverbindungen durch die charakteristischen Feinaufspaltungen der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale durch die entsprechenden  $^{89}\text{Y}$ -Kopplungen) und den in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von S. Dehnen durchgeführten DFT-Rechnungen unterstützt.

Seitens möglicher Anwendungen konnten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von M. Glanz erste vielversprechende Vorversuche zur katalytischen Aktivität von **10b** bei der Polymerisation von Methylmethacrylat – als Prototypen eines polaren Monomers – durchgeführt werden.

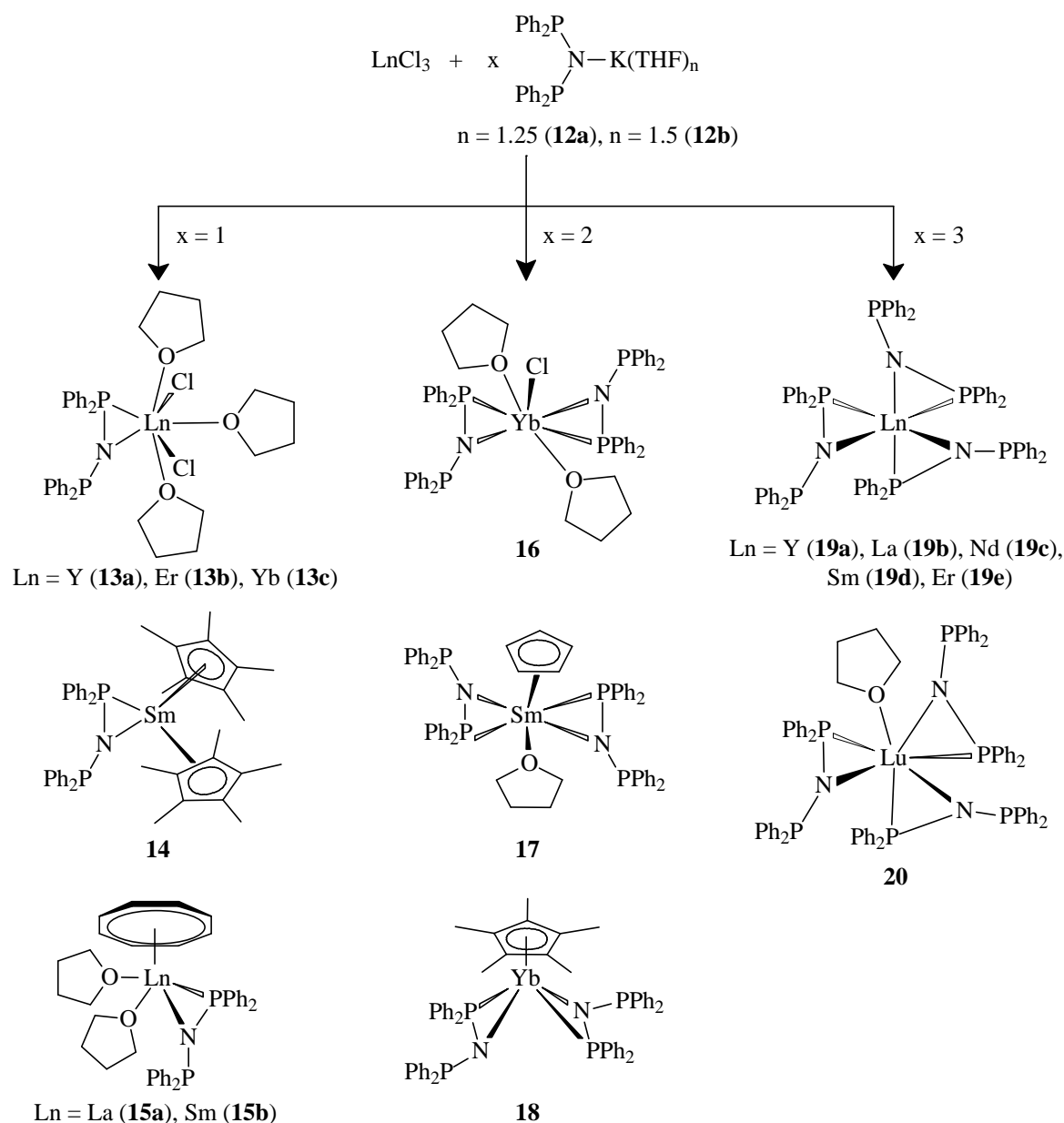


**Schema 39:** Komplexe des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden und deren Derivate.

Im zweiten Teilbereich dieser Arbeit sollte zunächst untersucht werden, wie oft sich der  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Ligand an Seltenerdmetalle koordinieren läßt. Das Syntheseziel bestand hierbei nach Möglichkeit in der Darstellung von ein-, zwei- und dreifachsubstituierten Komplexen in Analogie zu bekannten Cp- bzw. Cp\*-Verbindungen. Durch die Metathese von **12** mit einem leichten Überschuß an  $\text{LnCl}_3$  wurden hier im ersten Syntheseschritt die einfachsubstituierten Komplexe  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{LnCl}_2(\text{THF})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**13a**), Er (**13b**), Yb (**13c**)) erhalten. Im Anschluß an diese Reaktionen gelangen verschiedene Derivatisierungen mit dem Cp\*-Liganden ( $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  (**14**)), unsubstituierten und substituierten COT-Liganden ( $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{THF})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**15a**), Sm (**15b**)),  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Y}(1,4-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6)(\text{THF})_2]$  (**15c**)) und dem  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden (**10a** und **10d**). Anhand dieser Komplexe konnten die sterischen Ansprüche und das Koordinationsverhalten der P-N-Liganden mit bekannten Systemen, aber auch untereinander verglichen werden. Im zweiten Syntheseschritt wurde der zweifachsubstituierte Komplex  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{YbCl}(\text{THF})_2]$  (**16**) durch die Umsetzung von  $\text{LnCl}_3$  mit etwas mehr als zwei Äquivalenten **12** realisiert. Bei den nachfolgenden Cp- und Cp\*-Derivaten  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{THF})]$  (**17**) und  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$  (**18**) zeigten sich erneut Analogien zu den entsprechenden, rein auf Cp bzw. Cp\* basierenden Komplexen. Im letzten Syntheseschritt gelang die Synthese der homoleptischen, dreifachsubstituierten Komplexe  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_3\text{Ln}]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**19a**), La (**19b**), Nd (**19c**), Sm (**19d**), Er (**19e**)) über die gewohnte Salzmetathese mit drei Äquivalenten **12**, aber auch durch eine Metallierungsreaktion von drei Äquivalenten  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  mit den homoleptischen Amidkomplexen  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{Ln}]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}$ ). Wiederum in Analogie zu den entsprechenden homoleptischen Cp- und Cp\*-Komplexen konnte durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan der Komplex  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_3\text{Lu}(\text{THF})]$  (**20**) isoliert werden, in dem neben den drei  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden noch ein THF-Molekül an das Seltenerdmetall koordiniert. Die vorgestellten Verbindungen sind in Schema 40 zusammengefasst.

In struktureller Hinsicht ist der  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Ligand stets über eine P-N-Einheit an das jeweilige Seltenerdmetall  $\text{h}^2$ -koordiniert, wobei sich ein dreigliedriger Azaphosphametallazyklus ausbildet. Die Orientierung der nichtkoordinierten Diphenylphosphangruppe ist dabei von den restlichen Substituenten abhängig. In den NMR-Spektren zeigt sich bei Raumtemperatur allerdings ein dynamisches Koordinationsverhalten des Liganden in Lösung, das bei tiefer Temperatur aufgehoben werden kann.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von A. Greiner wurden die homoleptischen Komplexe **19** bezüglich ihrer katalytischen Aktivität bei der ROP von  $\epsilon$ -Caprolacton untersucht. Nach einminütiger Reaktionsdauer konnte bereits eine nahezu quantitative Umsetzung des Monomers beobachtet werden, wobei allerdings die Molekulargewichtsverteilung nur moderate Werte zeigte. Eine Ausnahme ist die Neodymverbindung **19c** mit einer schmalen Molassenverteilung bei geringfügig niedrigerer Ausbeute.



**Schema 40:** Unterschiedlich substituierte Komplexe mit dem  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden und deren Derivate.

Neben den eigentlichen Untersuchungen konnte eine optimierte Synthese für die direkte Darstellung von Cp-Alkalimetallkomplexen aus käuflichen Dicyclopentadien entwickelt und angewendet werden.

## 6.2 Summary

The current development in *d* and *f* transition metal complex chemistry is the formal substitution of Cp by alternative ligands. In the thesis at hand a basic approach is realized with the P-N ligand systems bis(phosphinimino)methanide  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$  and bis(diphenylphosphino)amide  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ . First applications of the synthesized rare earth complexes are shown.

As the standard approach for synthesis of rare earth complexes, the salt metathesis of anhydrous rare earth halides with alkali salts of the corresponding ligands was used. The transfer reagents  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Li}(\text{THF})]$  (**1**),  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{K}]$  (**2**),  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{K}(\text{Diglyme})]$  (**3**),  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{K}(\text{THF})_2\text{K}]$  (**12a**), and  $[\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}\text{K}(\text{THF})]$  (**12b**) were obtained by deprotonation of the neutral ligands  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  and  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ , respectively. **12a,b** have a different structure in solid state, but are equivalent in solution. The potassium salts were preferred for subsequent reactions to avoid well known undesired side reactions by the usage of lithium based transfer reagents.

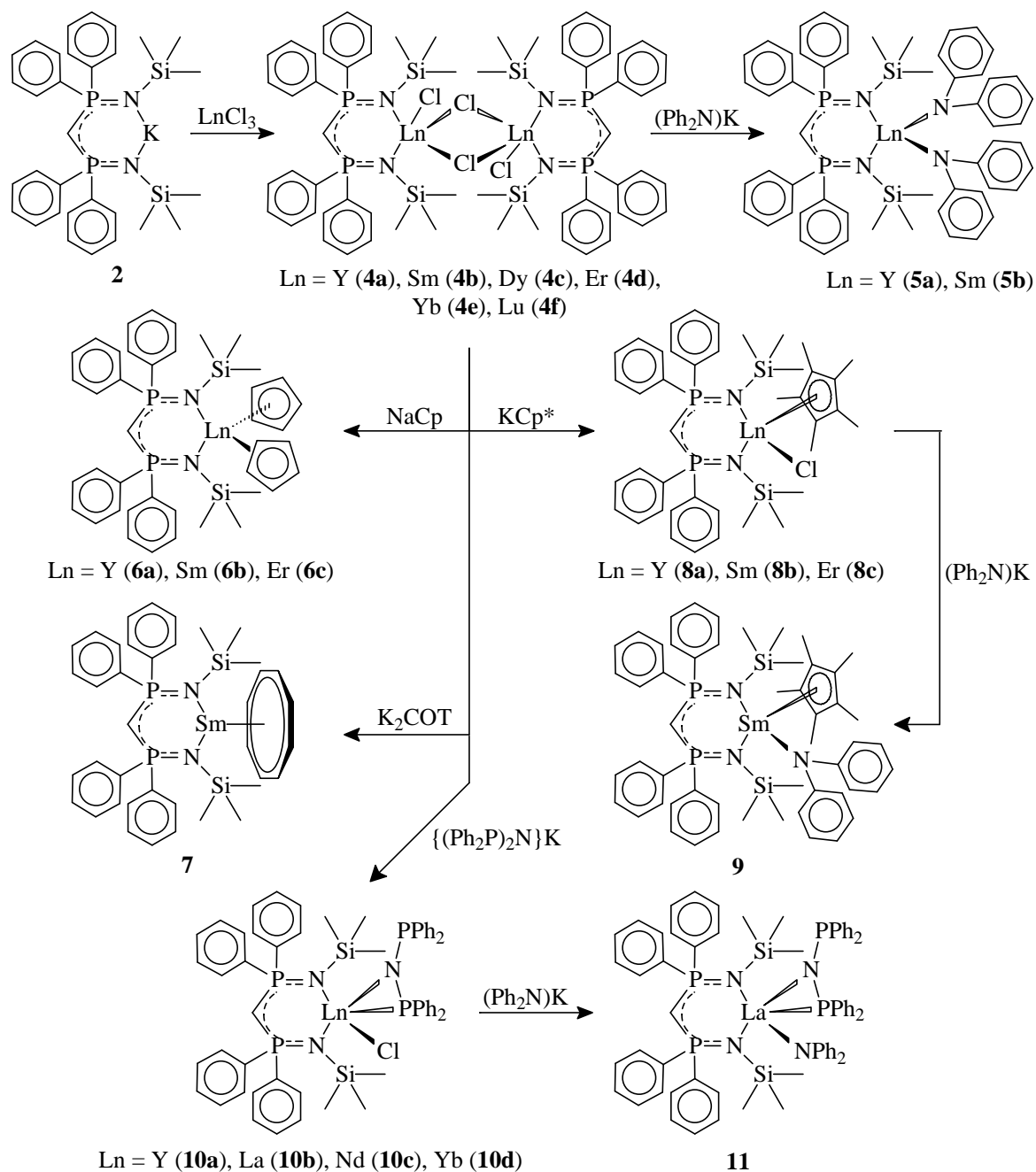
For both P-N systems a different synthetic approach was used. With the sterically demanding  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ , a heteroleptic complex composed stepwise by spectator ligand, auxiliary ligand, and leaving group should be designed. Metathesis of **2** with corresponding rare earth chlorides lead to the desired substitution of single chlorine atom, whereby syntheses of the dimeric starting materials  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{LnCl}_2]_2$  were succeeded. For this reason several complexes could be synthesized with  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$  as spectator ligand. The second part consisted in the search for a appropriate auxiliary ligand, which should be inserted into the starting materials via salt metathesis. Therefore, derivatives of amide ligands ( $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}(\text{NPh}_2)_2]$  ( $\text{Ln} =$

Y (**5a**), Sm (**5b**)), Cp ligands ( $[\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}Ln(C_5H_5)_2]$  ( $Ln = Y$  (**6a**), Sm (**6b**), Er (**6c**))), and COT ligands ( $[\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}Sm(C_8H_8)]$  (**7**)) were synthesized. Further investigations resulted Cp\* as a convenient auxiliary ligand. By the metathesis of **4** with KCp\* the required substitution of one chlorine atom from the starting material could be achieved, whereby the complexes  $[\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}Ln(C_5Me_5)Cl]$  ( $Ln = Y$  (**8a**), Sm (**8b**), Er (**8c**)) were obtained. During the synthesis of compound **5a** and **5b** the  $(Ph_2N)^-$  ligand offered itself as a possible leaving group. This assumption was affirmed by synthesis of the objective compound  $[\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}Sm(C_5Me_5)(NPh_2)]$  (**9**) via the metathesis of  $(Ph_2N)K$  with **8**. In parallel investigations with the second P-N ligand system, a similar sterical demand of  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$  and Cp\* could be observed. Based on these results Cp\* in the complexes **8** and **9** should be formally substituted by  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ . This was done by the synthesis of  $[\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}Ln-\{N(PPh_2)_2\}Cl]$  ( $Ln = Y$  (**10a**), La (**10b**), Nd (**10c**), Yb (**10d**)) in the first step via salt metathesis of **4** with **12**. The Reaction of **10b** with  $(Ph_2N)K$  leads to  $[\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}La\{N(PPh_2)_2\}(NPh_2)]$  (**11**) as the second objective compound. In complex **11**, the stepwise buildup of spectator ligand, auxiliary ligand, and leaving group were completely achieved with P-N and amide ligands. A summary of these reactions is shown in Scheme 1.

Within the molecular structures,  $\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}^-$  forms always a six membered metallacycle via the coordination of both nitrogen atoms to the metal center. The metallacycle adopts a twist boat conformation, analogous to the suitable group 13 complexes. A short distance between the central carbon atom and the rare earth metal can be observed, which might be caused by a weak interaction. This assumption can be confirmed via NMR studies (especially of the yttrium compounds because of the characteristic fine splitting in the  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ , and  $^{31}P\{^1H\}$  spectra) and DFT calculations, which were made in cooperation with the working group of S. Dehnen.

On the part of possible applications, first promising trials due the catalytic activity of **10b** by the polymerisation of methyl methacrylate have been carried out in cooperation with the working group of M. Glanz.

In the second subarea of this thesis, it should be investigated how often  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$  can be coordinated to rare earth metals. The main goal was the synthesis of single, double, and triple coordinated complexes, analogous to the well known Cp and Cp\* compounds. Via the metathesis of **12** with a small excess of  $LnCl_3$ , the single coordinated complexes



**Scheme 1:** Complexes of the  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$  ligand and their derivatives.

$[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{LnCl}_2(\text{THF})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y (13a), Er (13b), Yb (13c)}$ ) could be synthesized. After these reactions, a variety of derivatives with  $\text{Cp}^*$  ( $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  (**14**)), unsubstituted and substituted COT ( $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{THF})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{La (15a), Sm (15b)}$ )),  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Y}(1,4\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6)(\text{THF})_2]$  (**15c**)), and  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$  (**10a** and **10d**) were obtained. Via these complexes the sterical demand and the

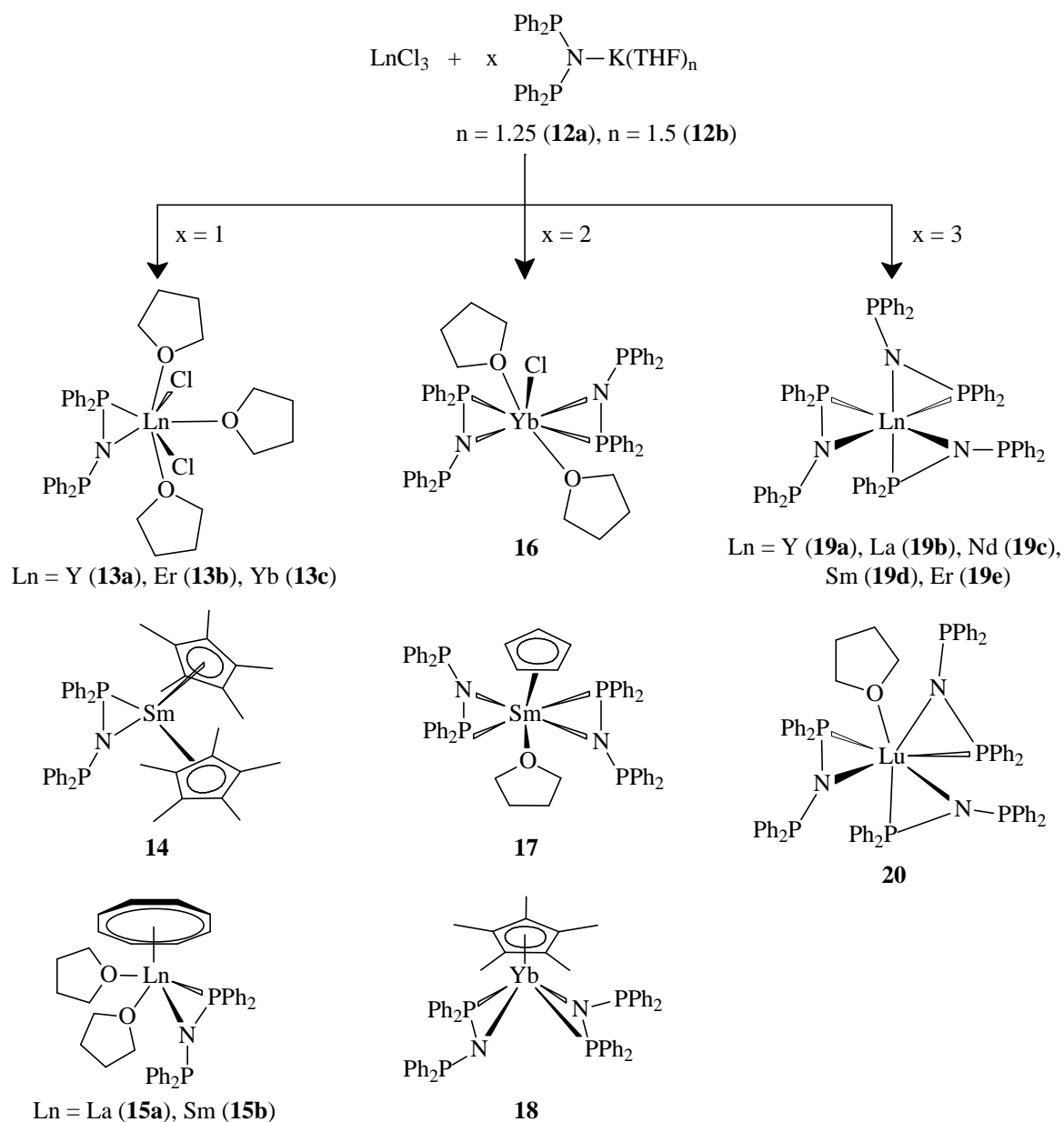


coordination behavior of the P-N ligands could be compared with well known systems and among themselves. In the second synthetic step, the double coordinated complex  $[\{(Ph_2P)_2N\}_2YbCl(THF)_2]$  (**16**) was achieved by the reaction of  $LnCl_3$  with slightly more than two equivalents of **12**. The following Cp and Cp\* derivatives  $[\{(Ph_2P)_2N\}_2Sm(C_5H_5)(THF)]$  (**17**) and  $[\{(Ph_2P)_2N\}_2Yb(C_5Me_5)]$  (**18**) show a similar coordination behavior of pure substituted Cp and Cp\* complexes. As the remaining synthetic step it was possible to synthesize the homoleptic triple coordinated complexes  $[\{(Ph_2P)_2N\}_3Ln]$  ( $Ln = Y$  (**19a**), La (**19b**), Nd (**19c**), Sm (**19d**), Er (**19e**)) via the usual salt metathesis with three equivalents of **12**. It could also be done via metallation of three equivalents of  $(Ph_2P)_2NH$  with the homoleptic amido complexes  $[\{(Me_3Si)_2N\}_3Ln]$  ( $Ln = Y, La, Nd$ ). In analogy to the corresponding homoleptic Cp and Cp\* complexes,  $[\{(Ph_2P)_2N\}_3Lu(THF)]$  (**20**) could be isolated by crystallization out of THF/*n*-pentane. A summary of these complexes is shown in Scheme 2.

By structural point of view,  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$  always coordinates in a  $h^2$  fashion to the respective rare earth metal. A three-membered azaphospha-metallacycle is formed. The orientation of the non coordinating diphenylphosphino group depends on the remaining substituents. In NMR spectra the ligand shows a dynamical coordination behavior in solution, which can be frozen at low temperature.

In cooperation with the working group of A. Greiner, the homoleptic complexes **19** could be investigated concerning the catalytic activity by the ROP of *ε*-caprolactone. After a reaction time of one minute nearly quantitative conversion of the monomer could be observed. The polydispersity index shows only moderate values for **19a-c** and **19e**, except the neodymium compound **19c** exhibits a narrow distribution at a slightly lower yield.

Beside the actual investigations, an improved synthetic procedure for alkali metal Cp compounds in a one-pot synthesis directly by reaction of alkali metals with purchasable dicyclopentadiene could be developed and applied.



**Scheme 2:** Different substituted complexes with the  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  ligand and their derivatives.