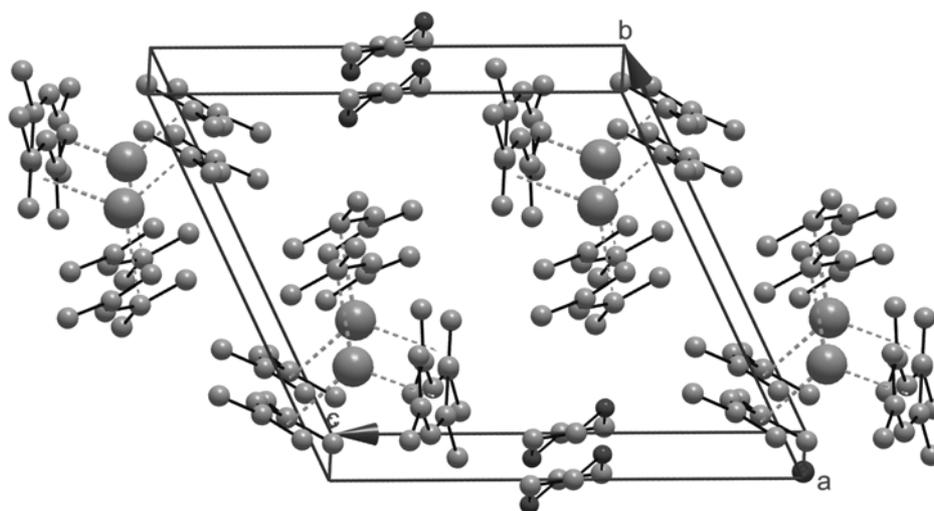


**2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexe des Neodyms,
Lanthans und des Yttriums
sowie ihre Eignung als Präkatalysatoren für die
stereoselektive Butadienpolymerisation**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Michael Ronald Kunze

Halle (Saale), den 5. Oktober 2006

urn:nbn:de:gbv:3-000010784

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010784>]

**2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexe des Neodyms, Lanthans und des
Yttriums
sowie ihre Eignung als Präkatalysatoren für die stereoselektive
Butadienpolymerisation**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Michael Ronald Kunze
geb. am 03. September 1967 in Karlsburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. R. Taube (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. J. Scholz (Universität Koblenz-Landau)

Halle (Saale), den 5. Oktober 2006

urn:nbn:de:gbv:3-000010784

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010784>]

**Ich widme diese Promotionsarbeit sowie die ganze darin investierte Energie
meiner lieben Mutter**

Frau Waltraut Schulze (geborene Kunze)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	6
2.1. 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-metall-Komplexe, eine Literaturübersicht	6
2.1.1. Komplexe der Haupt- und Nebengruppenmetalle.....	6
2.1.2. Komplexe der Metalle der Seltenen Erden.....	8
2.2. Zur NMR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen	12
2.3. Hochauflösende ²⁷Al-, ¹³⁹La- und ⁸⁹Y-NMR-Spektroskopie	16
2.4. Darstellung und Charakterisierung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-neodym(III)-Komplexen	21
2.4.1. [Nd(Me ₂ C ₅ H ₅) ₃] 1	21
2.4.2. [Nd ₂ (Me ₂ C ₅ H ₅) ₄ Cl ₂] 2a	25
2.4.3. [Nd ₂ (Me ₂ C ₅ H ₅) ₄ Br ₂] 2b	26
2.4.4. [Nd ₂ (Me ₂ C ₅ H ₅) ₄ I ₂] 2c	28
2.4.5. Diskussion und Schlussfolgerungen.....	31
2.5. Struktur und Reaktivität der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)-neodym(III)-Komplexe in Lösung	32
2.5.1. ¹ H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 2a , 2b , 2c	32
2.5.2. ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Dimer-Monomer-Gleichgewichtes beim Komplex 2c	34
2.5.3. Zur Reaktivität von 2b mit π-Donor-Liganden.....	40
2.5.4. Darstellung und Charakterisierung von [Nd(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂ Br(py)] 2d	41
2.5.5. Reaktion von 2b mit Natrium-tetraethylaluminat.....	43
2.5.6. Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dibromid·0,33THF, [Nd(Me ₂ C ₅ H ₅)Br ₂ (thf) _{0,33}], 3	52
2.5.7. Diskussion und Schlussfolgerungen.....	53

	Seite
2.6. Zur Reaktivität des Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) <u>1</u> mit BRØNSTED-Säuren	54
2.6.1. Reaktion mit <i>tert</i> -Butanol.....	54
2.6.2. Reaktion mit Bis(brenzkatechinato)borsäure.....	56
2.6.3. Diskussion und Schlussfolgerung.....	56
2.7. Darstellung und Charakterisierung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-lanthan(III)-Komplexen	57
2.7.1. [La(Me ₂ C ₅ H ₅) ₃] 4	57
2.7.2. [La(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂ Cl(thf)] 5a und [La ₂ (Me ₂ C ₅ H ₅) ₄ X ₂] (X = Br, 5b ; X = I, 5c).....	63
2.7.3. [La(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂ Br(py)] 5d	68
2.7.4. Reaktion von 5b mit Natrium-tetraethylaluminat.....	71
2.7.5. Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-dibromid-0,67THF, [La ₆ (Me ₂ C ₅ H ₅) ₆ Br ₁₂ (thf) ₄], 6	74
2.7.6. Reaktion von Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III) mit <i>tert</i> -Butanol.....	76
2.7.7. Diskussion und Schlussfolgerungen.....	79
2.8. Darstellung und Charakterisierung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-yttrium(III)-Komplexen	80
2.8.1. [Y(Me ₂ C ₅ H ₅) ₃] 7	80
2.8.2. [Y(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂ Br(thf)] 8 und [Y ₂ (Me ₂ C ₅ H ₅) ₄ Br ₂] 9	84
2.8.3. Diskussion und Schlussfolgerungen.....	89
2.9. Katalytische Untersuchungen	90
2.9.1. Ausgangssituation und Arbeitsmethodik.....	90
2.9.2. Aluminiumalkyle als Co-Katalysatoren.....	92
2.9.3. Alumoxane als Co-Katalysatoren.....	95
2.9.4. Aluminiumalkylbromide als Co-Katalysatoren.....	99
2.9.5. Vorstellungen zur Katalysatorbildungsreaktion und katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung.....	102

	Seite
3. Experimenteller Teil	104
3.1. Arbeitsmethodik und Lösungsmittelreinigung	104
3.2. Analytische Charakterisierungsmethoden	104
3.3. Bezugsquellen der kommerziell verfügbaren Grundchemikalien	106
3.4. Darstellungsvorschriften von Ausgangsverbindungen	107
3.5. Darstellungsvorschriften der 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienylmetall-Komplexe	111
3.6. Durchführung der Butadienpolymerisation	121
3.7. Protokolle zu den Kristallstrukturanalysen	122
4. Zusammenfassung	132
5. Literaturverzeichnis	134

Bildanhang

Danksagung

Lebenslauf

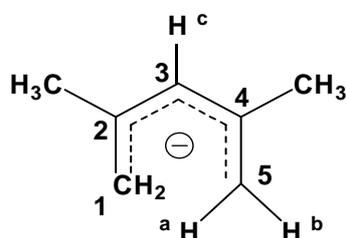
Erklärung

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat-Anion	
BBB	Bisbrenzkatechinatoborat-Anion	
BD	1,3-Butadien	
Et	Ethyl	
D	Dimer	
diox	1,4-Dioxan	
2,4-DMP	2,4-Dimethylpenta-1,3-dien	$\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_6$
2,4-dmp	2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl-Anion	$(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)^-$
HBBB	Bisbrenzkatechinatoborsäure	
HiBAO	Hexaisobutylalumoxan	
KZ	Koordinationszahl	
LM	Lösungsmittel	
M	Monomer	
MAO	Methylalumoxan	
Me	Methyl	
MMAO	modifiziertes Methylalumoxan	
nb	Norbornen (Bicyclo[2,2,1]hepten)	
nbd	Norbornadien (Bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-dien)	
PBD	Polybutadien	
py	Pyridin	
R	Organylreste	
RT	Raumtemperatur	
THF (thf)	Tetrahydrofuran	
TMEDA (tmeda)	N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin	
TOF	Turnover-Frequency (Anzahl der Katalysezyklen pro Zeiteinheit)	

Verzeichnis der verwendeten NMR-Abkürzungen

APT	attached proton test
FT-	Fouriertransformation-
s	Singulett
d	Doublett
tr	Triplett
q	Quartett
br	breit



Zuordnung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome im 2,4-dmp-Liganden, für die Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

anti/syn

Übliche Konfigurationsbezeichnung für einen Substituenten (oder auch Wasserstoffatom) im Allylrest, wird bezogen auf die Stellung gegenüber dem Methinproton und steht im Gegensatz zur systematischen *Z*(cis)- und *E*(trans)-Bezeichnung.

1. Einleitung und Problemstellung

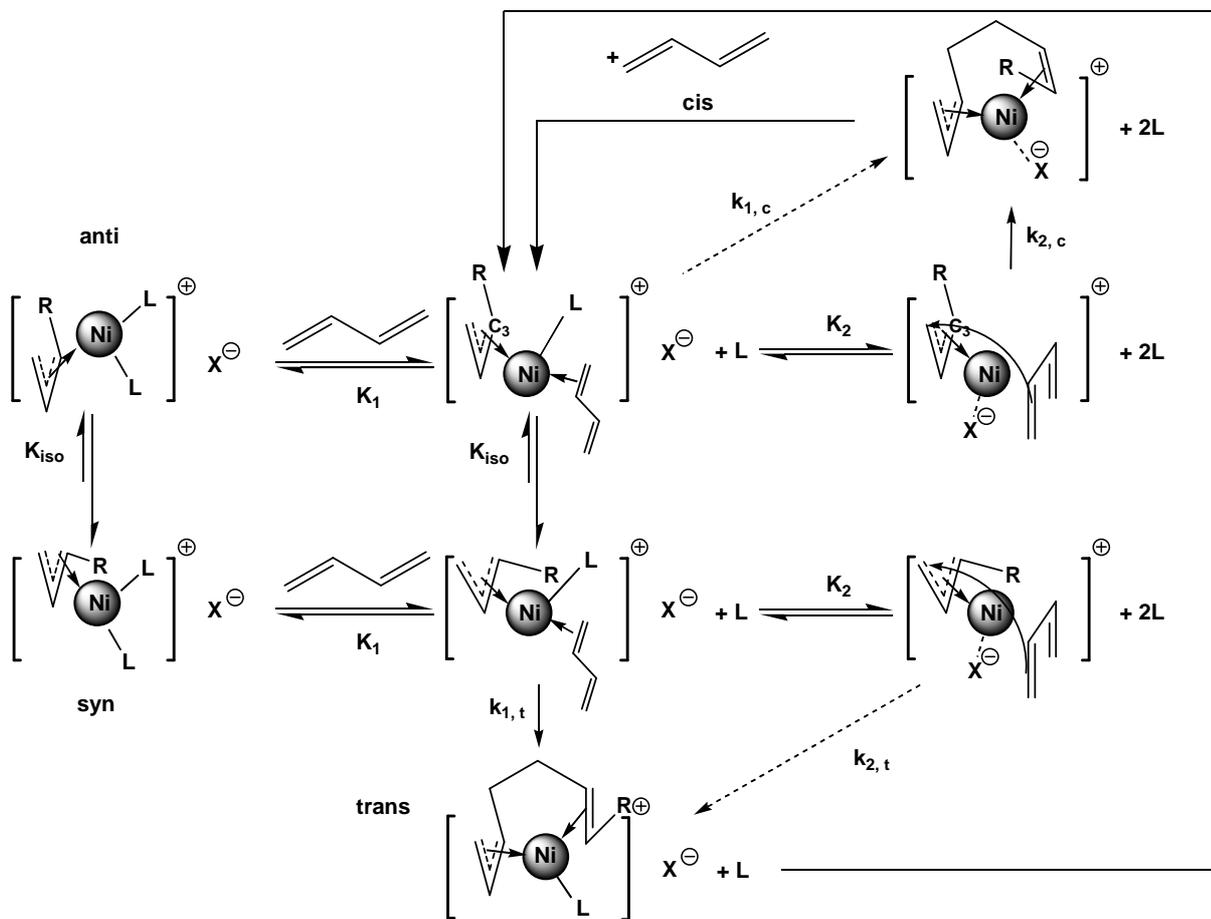
Die Katalysatorentwicklung zur stereoselektiven Butadienpolymerisation ist nach wie vor ein wissenschaftlich hochaktuelles Gebiet und auch industriell von besonderen Interesse [1, 2, 3]. Wie NATTA und Mitarbeiter erstmalig gezeigt haben, lässt sich 1,3-Butadien mit metallorganischen Mischkatalysatoren vom ZIEGLER-Typ stereospezifisch zu 1,4-cis-, 1,4-trans- oder 1,2-Polybutadien polymerisieren [4, 5]. Damit wurde die prinzipielle Möglichkeit nachgewiesen, C–C-Verknüpfungsreaktionen stereoregulär mit enzymanalogen Selektivitäten auch auf chemisch-technischem Wege zu realisieren. Von den verschiedenen Isomeren des Polybutadiens hat das 1,4-cis-Polybutadien auf Grund der naturkautschukähnlichen Eigenschaften industrielle Bedeutung erlangt. Großtechnisch wird die Synthese des 1,4-cis-Polybutadiens durch Lösungspolymerisation mit hoher Aktivität und Selektivität realisiert, wobei vorwiegend Katalysatorsysteme auf der Basis von Ti, Co und Ni verwendet werden. Seit Anfang der 80er Jahre werden auch verstärkt neodymhaltige Katalysatorsysteme eingesetzt [6, 7, 8] (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1: ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren für die technische 1,4-cis-Polymerisation des Butadiens [6, 7]. R = C₈H₁₇, M = Übergangsmetall, PBD = Polybutadien.

Katalysatorkomponenten (Molverhältnis)	Konzentration [mg M/l]	Produktivität [kg PBD/g M]	1,4-cis-Gehalt (%)
TiCl ₄ /I ₂ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃ (1 : 1 : 2)	50	4–10	93
Co(OOCR) ₂ /H ₂ O/AlEt ₂ Cl (1 : 10 : 200)	1–2	40–160	96
Ni(OOCR) ₂ /BF ₃ ·Et ₂ O/AlEt ₃ (1 : 8 : 8)	5	30–90	97
Nd(OOCR) ₃ /AlEtCl ₂ /HAl(<i>i</i> -Bu) ₂ (1 : 1 : 40)	10–15	7–10	98

Ein Grund für das besondere Interesse an lanthanoidhaltigen ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren ist die damit erreichbare deutliche Verbesserung der Verarbeitungs- und Gebrauchswerteigenschaften des Polybutadiens [7]. Erste Erkenntnisse über die Struktur des katalytisch aktiven Komplexes lieferten die Arbeiten von WILKE [9], PORRI [10, 11] und DOLGOPLOSK [12]. Sie konnten unabhängig von einander zeigen, dass Allylnickelhalogenide [Ni(η³-C₃H₅)X]₂ (X = Cl, Br, I) ohne jeden weiteren Zusatz in Benzol oder Toluol als Lösungsmittel die Butadienpolymerisation katalysieren und offenbar als die eigentlichen Katalysatoren für die Butadienpolymerisation aufzufassen sind. Als Mechanismus für die Katalyse des Kettenwachstums wurde der so genannte Allyleinschubmechanismus angenommen. Dieser Mechanismus konnte dann für das Allylnickeliodid [13] und das -trifluoacetat [14] ¹H- bzw. ¹³C-NMR-spektroskopisch (sowie später dann auch für den Komplex [Ni(η³-C₃H₅)L₂]PF₆ mit

$L = P(OPh)_3$ ^{31}P -NMR-spektroskopisch [15] direkt bewiesen werden. Danach erfolgt ein Einschub des Butadiens in die Allylnickelbindung unter terminaler C–C-Verknüpfung, wobei sich die Allylstruktur erneut bildet, vgl. das folgende Reaktionsschema (1):



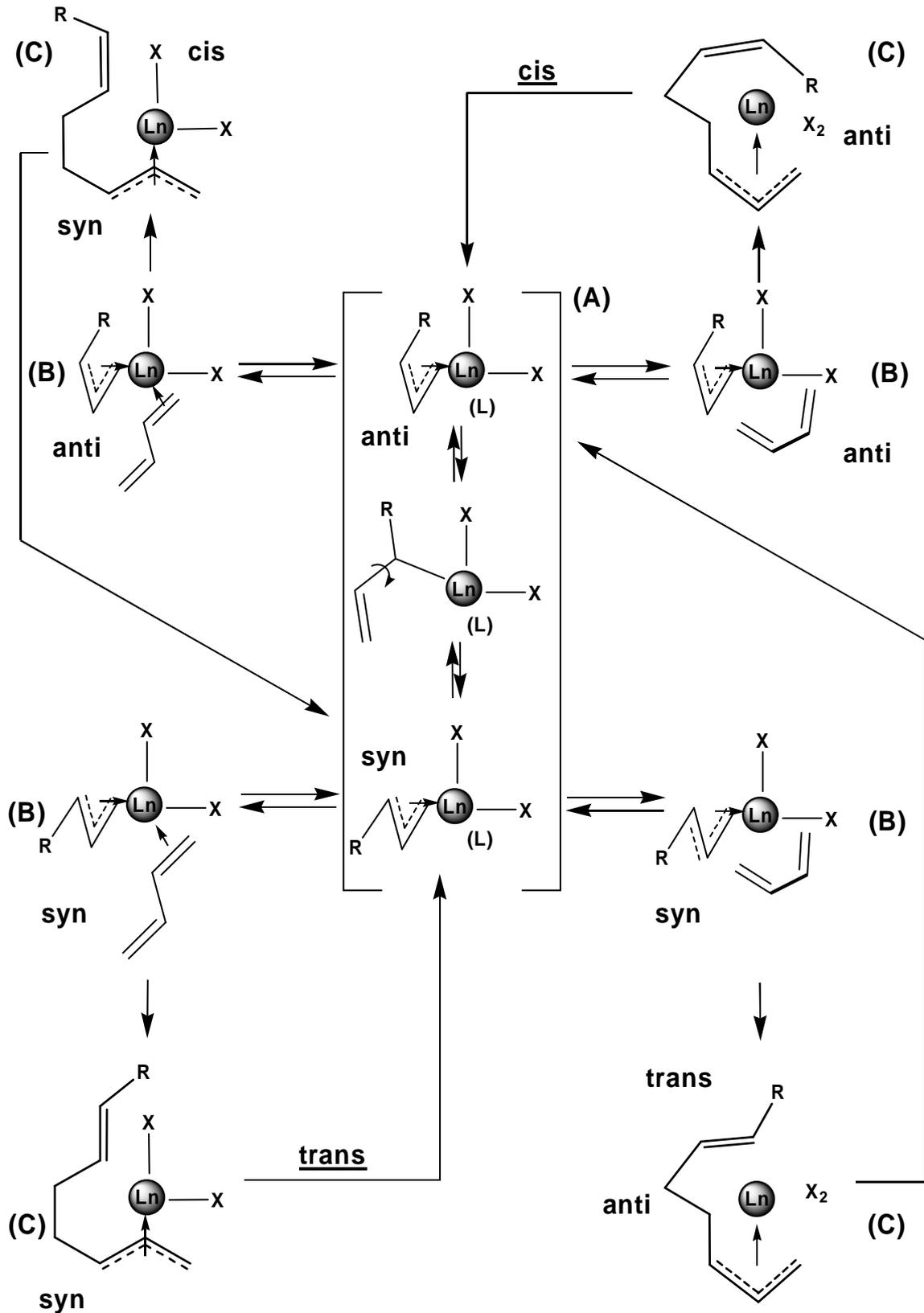
Reaktionsschema 1: Mechanismus für die Katalyse der 1,4-cis- und 1,4-trans-Polymerisation des 1,3-Butadiens mit Allylnickel(II)-Komplexen nach [16].

Für die cis-trans-Selektivität der Katalysatoren ist die anti- bzw. die syn-Konfiguration der am Übergangsmetall koordinierten und am C3-Kohlenstoff durch die wachsende Kette, substituierten Allylgruppe von ausschlaggebender Bedeutung [17]. Beide Formen liegen im Gleichgewicht vor. Entsprechend dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung wird von der so genannten anti-cis- und syn-trans-Korrelation ausgegangen. Danach entsteht bei der Einschubreaktion aus der anti-Butenylgruppe eine cis-Doppelbindung und aus der syn-Butenylgruppe eine trans-Doppelbindung in der neuen C₄-Einheit. Die cis-trans-Selektivität kann somit von der unterschiedlichen Reaktivität der anti- und syn-Form aber auch vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der anti-syn-Isomerisierung und der Einschubreaktion abhängen. Für die nickelkomplekkatalysierte Butadienpolymerisation wurde durch die Arbeiten von TAUBE und Mitarbeitern ein umfassendes Reaktionsmodell abgeleitet. Dieses Modell beschreibt die katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen in allen wesentlichen Grundzügen [16]. In neuester Zeit wurde dieses Modell durch eingehende quantenmechanische Rechnungen von TOBISCH in vollem Umfang bestätigt und noch weiter

präzisiert [18]. In der Arbeitsgruppe von TAUBE sind ebenfalls umfangreiche präparative und mechanistische Untersuchungen zur lanthanoidkomplekkatalysierten Butadienpolymerisation durchgeführt worden. Bereits 1985 hatte GEITNER im Rahmen seiner Doktorarbeit [19] gezeigt, dass der bekannte Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ und der von ihm erstmalig synthetisierte hexamere Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)-Komplex $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2]$ [20], als allylanaloge Verbindungen, in Kombination mit geeigneten LEWIS-Säuren, wie z. B. Methylalumoxan, mit hoher Aktivität die 1,4-cis-Polymerisation des 1,3-Butadiens katalysieren. MAIWALD gelang die Darstellung und vollständige Charakterisierung der Tris-, Bis- und Mono(allyl)neodym(III)-Komplexe $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{diox})$ [21], $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{thf})_{1,5}$ [22] und $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ [22], die sich ohne bzw. mit Zusätzen geeigneter LEWIS-Säuren als strukturell übersichtliche Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation erwiesen. Die Untersuchung der Komplexe ermöglichte die Ableitung eines koordinationschemisch begründeten Reaktionsmodells zur Erklärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung, siehe dazu Reaktionsschema (2) (S. 4). [23, 24, 25].

Das Reaktionsmodell geht von folgenden mechanistischen Voraussetzungen aus:

- Ein Butenyllanthanoid(III)-Komplex (**A**) stellt den eigentlichen Katalysator dar. Dieser liegt im anti-syn-Gleichgewicht vor und reagiert mit 1,3-Butadien unter η^2 - oder η^4 -Koordination zum eigentlich katalytisch aktiven Katalysatorkomplex (**B**). Durch Einschub, d.h. durch terminale C-C-Verknüpfung zwischen dem Butenylanion und koordinierten 1,3-Butadien, kommt es dann zu einer Verlängerung der Polybutenylkette (**C**) um eine weitere C_4 -Einheit, wobei sich nach jedem Einschubschritt eine neue Butenylgruppe ausbildet.
- Entsprechend dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung wird von der so genannten anti-cis- und syn-trans-Korrelation ausgegangen. Nach diesem Prinzip entsteht bei der Einschubreaktion aus der anti-Butenylgruppe eine cis-Doppelbindung und aus der syn-Butenylgruppe eine trans-Doppelbindung in der neuen C_4 -Einheit. Zugleich geht das reagierende 1,3-Butadien in eine anti- oder syn-Butenylgruppe über, je nachdem ob es im Katalysatorkomplex in einer single-cis η^4 -Koordination oder einer single-trans η^2 -Koordination vorliegt (anti- bzw. syn-Einschub).
- Die hohe Polarität der η^3 -Allyllanthanoid(III)-Bindung ohne eine Rückgabebindung und der große Ionenradius der Lanthanoid(III)-Ionen bedingen, dass sich für die anti- und syn-Konfiguration der Butenylgruppe praktisch kein Reaktivitätsunterschied ergibt und beide Formen praktisch gleich stabil sind.
- Eine weitere Konsequenz der hohen Bindungspolarität ist eine zur Einschubgeschwindigkeit relativ langsame Isomerisierungsgeschwindigkeit. Aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der Koaleszenztemperatur für die Signale der anti- und syn-Protonen in Tetra(allyl)- und Cyclopentadienyltri(allyl)lanthan(III)-Komplexen ergibt sich für die anti-syn-Isomerisierung eine freie Aktivierungsenthalpie von ca. 16 kcal/mol [26] in guter Übereinstimmung mit dem für Allylalkalimetall-Verbindungen ermittelten Wert [27]. Die für die anti-syn-Isomerisierung der Butenylgruppe notwendige Ausbildung der Ln- σ -C3-Struktur erfordert eine um 1–3 kcal/mol höhere Aktivierungsenergie als die terminale Umlagerung [28], so dass mit einer Aktivierungsbarriere von wenigstens 17–19 kcal/mol zu rechnen ist.



Reaktionsschema 2: Reaktionsmodell für die Katalyse der 1,4-cis- und 1,4-trans-Polymerisation des BD mit einem Monobutenyllanthanoid(III)-Komplex als Katalysator; Ln = Lanthanoidmetall(III)-Kation, L = Neutralligand (auch BD bzw. LM-Moleküle), X = weitere Butenyl- oder andere Anionen.

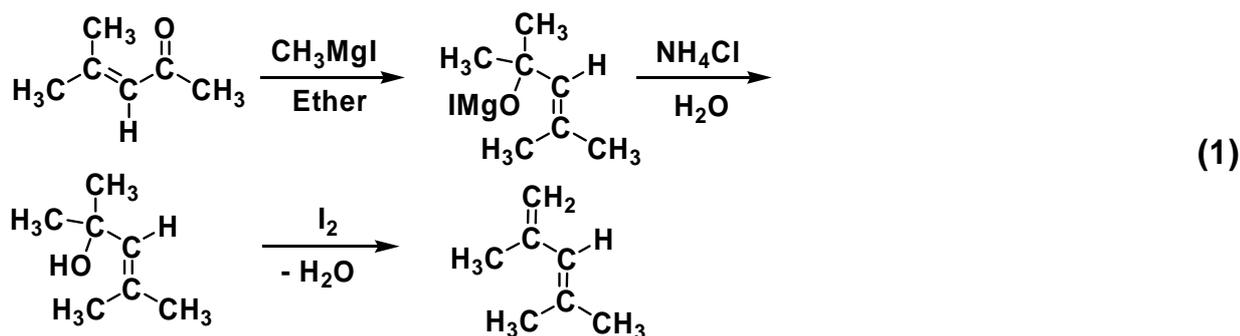
Einen wesentlichen Beitrag zur Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen in der allyllanthanoidkomplexkatalysierten Butadienpolymerisation leistete WINDISCH mit ihrer Arbeit über die Darstellung und Charakterisierung von Allyllanthan(III)-Komplexen wie $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{diox})_{1,5}$ [21] und $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X}(\text{thf})_2$ (X = Cl, Br, I) [29]. Diese Verbindungen zeigten bei vergleichbaren Bedingungen zwar eine geringere katalytische Aktivität als die entsprechenden Neodym-Komplexe, ermöglichten aber durch ihren Diamagnetismus NMR-spektroskopisch wichtige Aussagen zu Struktur- und Bindungsverhältnissen sowie zu Reaktionsabläufen [30]. Das Ziel dieser Arbeit ist, die vorliegenden Kenntnisse zur Synthese und Charakterisierung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexen des Neodyms [19, 20, 31] als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation weiter auszuarbeiten. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Synthese und Charakterisierung der Bis(2,4-dmp)-Komplexe unter Variation der Anionen (Cl, Br, I) gelegt werden. Außerdem sollten nach Möglichkeit auch die entsprechenden Komplexe des Lanthans und Yttriums dargestellt werden und in die katalytischen Untersuchungen mit einbezogen werden. Durch eine konsequente Anwendung der hochauflösenden Metallkern-NMR-Spektroskopie (^{27}Al , ^{89}Y , ^{139}La), sollten qualitative Aussagen zu den in Lösungen dieser Komplexe vorhandenen Gleichgewichten bzw. zu der Bildung des eigentlich katalytisch aktiven Komplexes getroffen werden. Auf diese Weise sollte die Frage nach der Eignung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyllanthanoid-Komplexen als Prä-Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation umfassender geklärt und durch die Vertiefung der Kenntnisse zur katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung die wesentlichen Voraussetzung für eine gezielte weitere Katalysatorentwicklung erschlossen werden.

2. Allgemeiner Teil

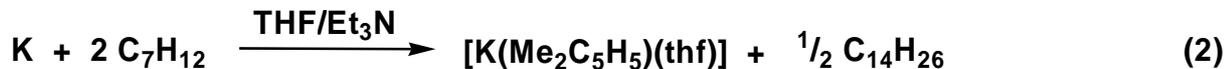
2.1. 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-metall-Komplexe, eine Literaturübersicht

2.1.1. Komplexe der Haupt- und Nebengruppenmetalle

Eine Synthese des 2,4-Dimethylpenta-1,3-diens wurde bereits 1904 von FELLEBERG beschrieben [32]. JITKOW und BOGERT beschrieben dann 1941 eine modifizierte Synthese [33], nach der das 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien gemäß Reaktionsgleichung (1) aus Mesityloxid (4-Methyl-3-penten-2-on) in ca. 60 % Ausbeute gut zugänglich ist.



Als erste 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienylmetall-Verbindung wurde 1979 von YASUDA die Kaliumverbindung $[\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{thf})]$ beschrieben [34], vgl. Bildungsreaktion (2):



LIXIN GONG [35] gelang 1988 die Durchführung einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse des $[\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{tmeda})]$ -Komplexes und somit auch der direkte Beweis für den stark ionogenen Aufbau der Kaliumverbindung. Er konnte ebenfalls zeigen, dass der Ligand in Übereinstimmung mit der Vorhersage einer ab initio Berechnung [36] eine nahezu planare U-förmige Konformation ausbildet und π -komplexartig an das K^+ -Ion gebunden ist. Die U-förmige Anordnung des Liganden wurde bereits von YASUDA [37] 1981 aufgrund von ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen angenommen.

In der Folgezeit wurden dann durch doppelte Umsetzung der entsprechenden Metallhalogenide mit Kaliumdimethylpentadienid, gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung (3), weitere 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen dargestellt (vgl. die in Tabelle 2 gegebene Zusammenstellung).

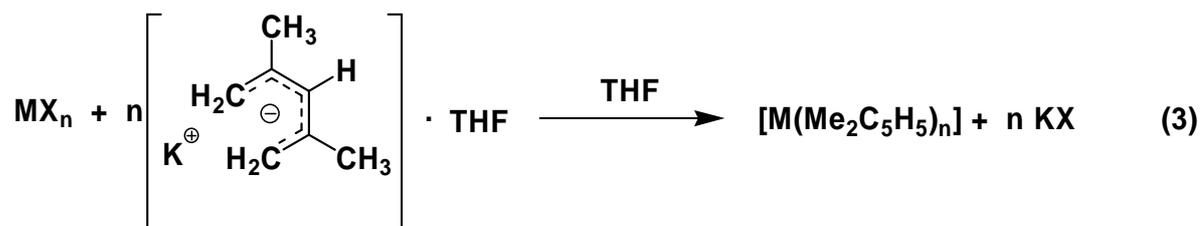


Tabelle 2: 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen sowie vom Uran.

Komplex	Eigenschaften und Struktur	Literatur
[K(Me ₂ C ₅ H ₅)(thf)]	gelbe Kristalle, U-förmiger Ligand	[34]
[Be(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂ (tmeda)]	farblose Kristalle, η ¹ -gebundene Pentadienylanionen	[38]
[Mg(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂ (tmeda)]	farblose Kristalle, η ¹ -gebundene Pentadienylanionen	[39]
[Zn(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂]	farblose Kristalle, η ¹ -gebundene Pentadienylanionen	[38]
[Ti(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂]	bei Raumtemperatur tiefgrüne Flüssigkeit, η ⁵ -gebundene Pentadienylanionen	[40]
[V(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂]	kristalliner Komplex, η ⁵ -gebundene Pentadienylanionen	[41]
[Cr(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂]	kristalliner Komplex, η ⁵ -gebundene Pentadienylanionen	[41]
[Fe(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂]	rote kristalline Verbindung, luftstabil, η ⁵ -gebundene Pentadienylanionen	[42]
[Co(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂]	rotbrauner, kristalliner Komplex, η ⁵ -gebundene Pentadienylanionen	[43]
[Ru(Me ₂ C ₅ H ₅) ₂]	kristalline Verbindung, luftstabil, η ⁵ -gebundene Pentadienylanionen	[44]
[U(Me ₂ C ₅ H ₅) ₃]	dunkle kristalline Verbindung, luftstabil, η ⁵ -gebundene Pentadienylanionen	[45]

2.1.2. Komplexe der Metalle der Seltenen Erden

Durch doppelte Umsetzung der Lanthanoid(III)-halogenide mit $[\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{thf})]$ sind gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung (4) homoleptische Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)-Verbindungen des Nd [46], La, Sm, Gd [47] sowie vom Yb [48], Tb [49] und Lu [52] zugänglich.



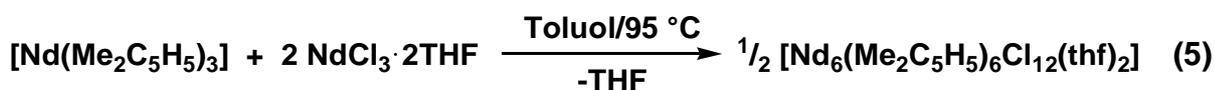
Für die von ERNST [46] 1982 erstmals dargestellte Neodym(III)-Verbindung ergab die Röntgeneinkristallstrukturanalyse eine η^5 -Koordination der drei Pentadienylanionen am Nd(III)-Zentralatom. Die Darstellung dieser Neodym(III)-Verbindung wurde von TAUBE und GEITNER [19] 1985 verbessert und ihre Eignung als Prä-Katalysator für die stereospezifische Butadienpolymerisation nachgewiesen. Der reine Komplex zeigte gegenüber 1,3-Butadien keine katalytische Aktivität. Setzt man jedoch geeignete halogenidhaltige LEWIS-Säuren wie z. B. AlBr_3 , AlEt_2Cl bzw. AlEtCl_2 oder MAO zu, so erhält man hochaktive Katalysatorsysteme für die 1,4-cis-Polymerisation des 1,3-Butadiens, vgl. die Angaben in Tabelle 3 [19].

Tabelle 3: Eigenschaften der Katalysatorsysteme aus $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ und LEWIS-Säure in Toluol. $[\text{BD}]_0 = 2,0 \text{ mol/l}$; $[\text{Nd}] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $\text{BD/Nd} = 3000$; $t = 4 \text{ h}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zusatz	Mol Nd : Co-Katalysator	Ausbeute (%)	TOF ^{a)}	1,4-cis/1,4-trans/1,2 (%)
AlEt_2Cl	1 : 2	83	620	98/1,5/0,5
AlEtCl_2	1 : 1	90	680	97/1,5/1,5
AlBr_3	1 : 0,66	49	380	97/2/1
SnCl_4	1 : 0,5	90	690	98/1/1
SnPh_2Cl_2	1 : 1,0	71	680	98/1/1
MAO	1 : 25 ^{b)}	60	90	54/42/4

^{a)} $\text{TOF} = [\text{Produkt}] \cdot \{[\text{Katalysator}] \cdot \text{h}\}^{-1}$; ^{b)} $\text{Bd/Nd} = 100$

Wie TAUBE und GEITNER [19] weiterhin gezeigt hatten, kann ausgehend vom $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ durch eine Ligandenumgruppierungsreaktion mit Neodym(III)-chlorid in Toluol auch das Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dichlorid als THF Addukt erhalten werden, vgl. Reaktionsgleichung (5):



Der Komplex bildet rote Kristalle und besitzt, wie durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte, eine hexamere Struktur [20]. Jeweils zwei $\text{Nd}_3\text{Cl}_5(\text{thf})$ -Untereinheiten, sind durch zwei Chlorobrücken miteinander verbunden. Die Nd_3Cl_5 -Untereinheit besitzt die Koordinationsgeometrie einer verzerrten hexagonalen Bipyramide. An jedem Nd(III)-Kation ist ein 2,4-dmp-Anion als pentahapto-Ligand koordiniert. Vier der sechs Nd(III)-Kationen erreichen die charakteristische Koordinationszahl 8 über die Chlorid-Koordination. Bei zwei der sechs Nd(III)-Kationen wird dieses durch die Koordination von einem THF-Molekül erreicht.

Durch die Protolyse von $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ mit Chlorwasserstoff in Diethylether gelang auch die Darstellung eines Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-chlorid-Dipyridyl-Komplexes $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}(2,2'\text{-dipy})]$. Beide Komplexe erwiesen sich ohne weitere Zusätze gegenüber 1,3-Butadien als katalytisch inaktiv. Der Monopentadienylkomplex $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2]$ ergab jedoch in Kombination mit geeigneten LEWIS-Säuren ähnlich wie der Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex, hochaktive Katalysatorsysteme für die 1,4-cis-Polymerisation des 1,3-Butadiens, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 4 [19].

Tabelle 4: Ergebnisse der Polymerisation mit $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2]$ in Abhängigkeit vom Co-Katalysator in Toluol. $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4\text{ h}$; $[\text{BD}]_0 = 2,0\text{ mol/l}$; $\text{BD/Nd} = 2000$.

Cokatalysator	Mol Nd : Co-Katalysator	Ausbeute (%)	TOF ^{a)}	1,4-cis/1,4-trans/1,2 (%)
AlEt_3	1 : 15	54	400	51/48/1
AlEtCl_2	1 : 0,5	89	670	98/1/1
SnPh_2Cl_2	1 : 0,5	80	600	97/2/1

^{a)} $\text{TOF} = [\text{Produkt}] \cdot \{[\text{Katalysator}] \cdot \text{h}\}^{-1}$

Weitere chloridhaltige 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexe der Elemente Nd, Sm, Gd und La wurden von XIAOPING 1991 dargestellt. Die Komplexe wurden als THF-Addukte vom Typ $[\text{Ln}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{thf})]$ bzw. $[\text{Ln}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{thf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ und Nd) beschrieben [47], wobei allerdings keine eindeutige Charakterisierung der Komplexe den Originalarbeiten zu entnehmen ist. Am Beispiel des Katalysatorsystems $\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{thf})_3/\text{AlEt}_3$ wurden von CAI 1991 einige Untersuchungen zum Einfluss des Nd/Al-Verhältnisses und des Lösungsmittels auf die Mikrostruktur des Polymers durchgeführt [50]. Ausgehend vom $[\text{Gd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ konnte WANG im Jahr 2000 durch eine einfache Ligandenumgruppierungsreaktion, wie sie bereits von TAUBE [20] beschrieben wurde, mit Gadolinium(III)-chlorid den Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)gadolinium(III)-chlorid-Komplex $[\{\text{Gd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}\}_2]$ darstellen [51].

Durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurde von SCHUMANN 1990 im Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lutetium(III)-Komplex ein fluktuierendes Pentadienylsystem nachgewiesen. Demnach sind im Festkörper zwei der drei Pentadienylliganden U-förmig

pentahapto-koordiniert, der dritte dagegen S-förmig (η^3 -allylisch) koordiniert [52], vgl. auch Abbildung 1. ZIELINSKI gelang 1994 der Nachweis eines zweiten ungewöhnlichen Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lutetium(III)-Komplexes [53], der bei der Reaktion der Kaliumverbindung $[\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{thf})]$ mit LuCl_3 in THF entsteht. Demzufolge kann man davon ausgehen, dass bei der Reaktion von drei Äquivalenten $[\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{thf})]$ mit einem Äquivalent Lutetium(III)-chlorid ein Gemisch aus $[\text{Lu}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2(\eta^3\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**1**) und $[\text{Lu}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\{\eta^5:\eta^3\text{-(Me)C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{C}_3\text{H}_3(\text{Me})\}]$ (**2**) resultiert (Abbildung 1).

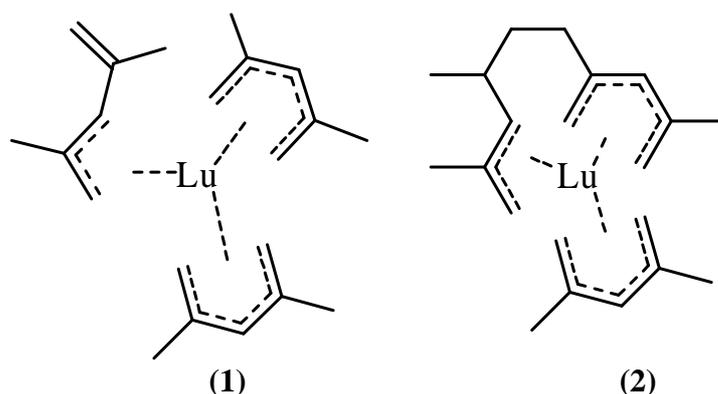


Abbildung 1: Strukturen von (**1**) und (**2**) [53].

Ausgehend vom Cyclooctatetraenylsamarium-Komplex $[\{\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Cl}(\text{thf})_2\}_2]$, konnte JIZHU 1991, den neuen Komplex $[\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{thf})]$ darstellen [54]. Das Ergebnis einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse zeigt Abbildung 2.

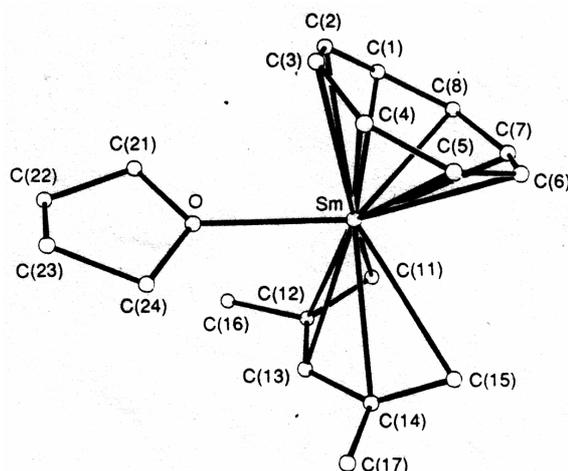


Abbildung 2: Ergebnis der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von $[\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{thf})]$ [54].

Komplexe des gleichen Typs synthetisierte SUOBO 1994 auch von den Elementen Neodym und Erbium [55]. Als weitere Derivate von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyllanthanoid(III)-Komplexen beschreibt SUOBO 1999 Verbindungen mit Phenylacetylid von den Elementen Neodym, Gadolinium und Erbium. So erhielt er durch die Umsetzung von Tris(2,4-

dimethylpenta-1,3-dienyl)gadolinium(III) mit Phenylacetylen in Toluol einen dimer aufgebauten Komplex $[(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{GdC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]_2$ (vgl. Abbildung 3) [56, 57]. An diesem Beispiel zeigt sich eindrucksvoll die protolytische Reaktivität des 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Liganden, dessen Abspaltung infolge der äußerst polaren Bindung offenbar schon mit Hilfe des H-aciden Protons vom Phenylacetylen gelingt.

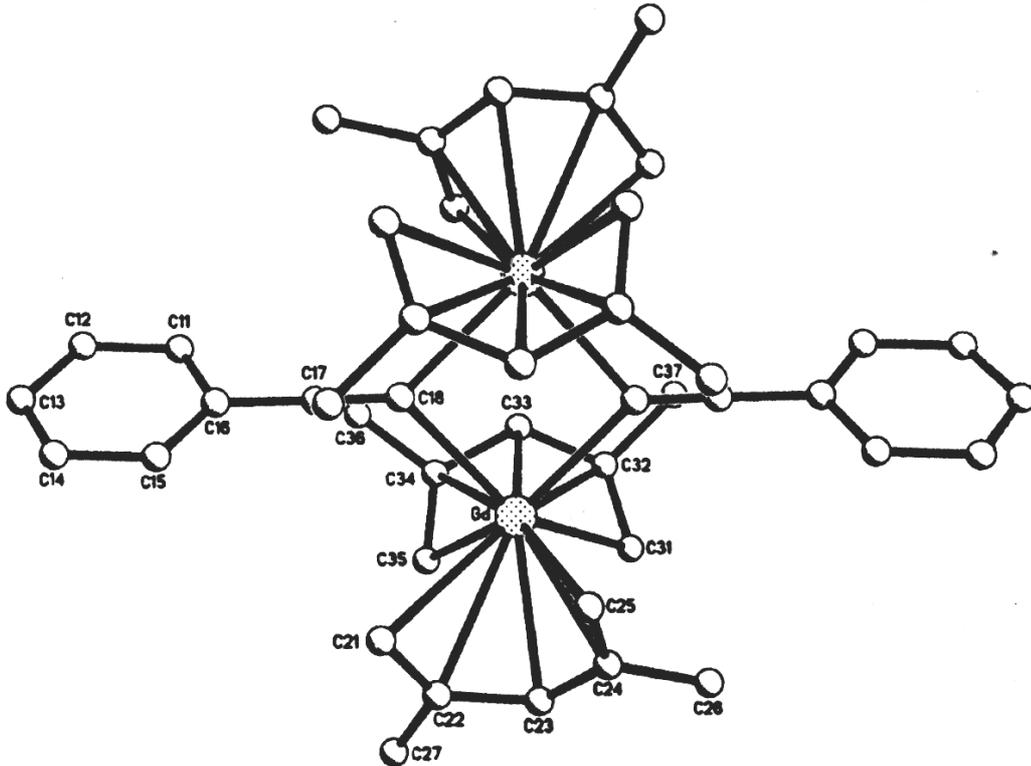


Abbildung 3: Die Struktur von $[(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{GdC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]_2$.

Mit den Arbeiten von TAUBE und GEITNER [19, 20] konnte gezeigt werden, dass die allylanalogen Pentadienylneodym-Verbindungen ebenfalls zur Gewinnung von Katalysatorsystemen für die stereospezifische Butadienpolymerisation einsetzbar sind. Die Synthese und sichere Charakterisierung weiterer allylanaloger Pentadienyllanthanoid(III)-Verbindungen erschien somit auch für eine genauere Untersuchung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung bei der lanthanoidkomplexkatalysierten stereoselektiven Butadienpolymerisation als interessant und aussichtsreich.

2.2. Zur NMR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen

Die NMR-spektroskopische Untersuchung paramagnetischer metallorganischer Verbindungen stellt ein spezielles Gebiet der hochauflösenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie dar. Seit ihrer Einführung 1957, für die Untersuchung von Metallocenen und Übergangsmetallionen in Lösung, entwickelte sich diese spezielle Technik von einer spektroskopischen Kuriosität zu einer sehr viel versprechenden Methode für die Analyse chemischer Verbindungen und der Verfolgung von Reaktionsabläufen. Da die in dieser Arbeit dargestellten Neodymkomplexe ebenfalls paramagnetische Eigenschaften aufweisen (Nd^{3+} : $4f^3$) soll in diesem Kapitel auf einige wichtige Besonderheiten der NMR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen kurz eingegangen werden. Näheres zur Theorie und Praxis der NMR-Charakterisierung paramagnetischer Verbindungen vermittelt eine Monographie [58].

Chemische Verschiebung

Bei der „normalen“ ^1H -NMR-Spektroskopie organischer Verbindungen wird die chemische Verschiebung in erster Linie durch die Elektronen der entsprechenden C–H-Bindung verursacht. In den Elektronenwolken der Kerne werden durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_0 Zirkulationen erzeugt. Diese wiederum induzieren ein magnetisches Moment μ , welches der Lenzschen Regel gehorchend dem äußeren Erregerfeld entgegengerichtet ist. Demzufolge wirkt auf den betrachteten Kern nicht die Feldstärke des Magnetfeldes B_0 , sondern die um den Betrag σB_0 verringerte Feldstärke (Gleichung I).

$$B_{loc} = B_0 (1 - \sigma) \quad (\text{I})$$

Bei der Durchführung eines Kernresonanz-Experiments mit variablem B_0 -Feld wird somit eine höhere äußere Feldstärke benötigt, um die Resonanzbedingung, in die das lokale Feld am Kern eingeht, zu erfüllen. Wird dasselbe Experiment im Frequenz-Sweep-Verfahren ($B_0 = \text{const.}$) durchgeführt benötigt man eine geringere Frequenz um Resonanz zu erreichen, da das lokale Feld am Kern um den Betrag σB_0 verringert ist [59]. Bei einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung wie sie z.B. im Wasserstoffatom vorliegt, führt die Zirkulation in der Elektronenwolke zu einem reinen Diamagnetismus und die Abschirmungskonstante σ kann nach der Lamb-Gleichung (II) aus der den Kern einhüllenden Elektronendichte $\rho(r)$ berechnet werden.

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{3m_e} \int_0^\infty r \rho(r) dr \quad (\text{II})$$

In Molekülen sind die beschriebenen Verhältnisse wesentlich komplizierter, da hier die gesamte Elektronenzirkulation berücksichtigt werden muss. Man kann zeigen, dass die Störung der sphärischen Symmetrie durch die Gegenwart anderer Kerne den Diamagnetismus

erniedrigt. Ursache hierfür ist das Auftreten eines paramagnetischen Moments, das am Ort des jeweiligen Protons zu einer Verstärkung des äußeren Magnetfeldes B_0 beiträgt. Somit kann man mit Hilfe der Modellgleichung (III), in erster Näherung eine brauchbare Aussage über den Betrag der Abschirmungskonstante σ machen. Die Abschirmungskonstante ergibt sich nach Gleichung (III) aus der Summe des lokalen diamagnetischen Beitrages σ_d^{loc} , des lokalen paramagnetischen Beitrags σ_p^{loc} und aller nichtlokalen diamagnetischen Beiträge $\sum \sigma_n$.

$$\sigma = \sigma_d^{loc} + \sigma_p^{loc} + \sum_n \sigma_n \quad \text{(III)}$$

In metallorganischen Komplexen, in denen das Zentralatom paramagnetische Eigenschaften besitzt, wie z. B. das Nd^{3+} -Kation mit einer Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^3$, wirken die lokalen Magnetfelder des paramagnetischen Metallions, die aus dem Vorhandensein ungepaarter Elektronen in der Elektronenhülle und dem daraus folgenden magnetischen Moment herrühren, auf die verschiedenen Kerne ein und verschieben ihre Signale um so mehr, je geringer der Abstand zwischen dem paramagnetischen Metallion und dem untersuchten Kern ist. Im Wesentlichen unterscheidet man zwei Mechanismen als Ursache für das Auftreten der chemischen Verschiebungen.

Kontakt-Verschiebung

Es kommt zu einer Beeinflussung der Kerne durch den ungepaarten Elektronenspin des paramagnetischen Metallions über die Bindungen.

Pseudo-Kontakt-Verschiebung

Sie hat ihren Ursprung in dem zusätzlichen Magnetfeld, welches durch das paramagnetische Moment des Ions hervorgerufen wird und durch den Raum wirkt.

Linienbreite

Beim NMR-Experiment unterscheidet man zwei makroskopische Magnetisierungen. Zum einen ist dies die longitudinale Magnetisierung entlang der z -Achse und zum andern die transversale Magnetisierung in der x, y -Ebene. Diese beiden Magnetisierungen unterliegen Relaxationserscheinungen, das heißt ihr Betrag ist zeitabhängig. In der NMR-Spektroskopie sind die longitudinale Relaxationszeit T_1 und die transversale Relaxationszeit T_2 von großer Bedeutung für die Linienbreiten. Bei der Spin-Gitter-Relaxation wird überschüssige Energie an die thermischen Bewegungsfreiheitsgrade der Umgebung (Gitter) abgegeben. Bei der Spin-Spin-Relaxation erfolgt ein Energieaustausch innerhalb des Spinsystems über fluktuierende Magnetfelder. Dabei wechselt ein Kern von einem niedrigeren Energieniveau in ein höheres und umgekehrt. Die Gesamtenergie im System ändert sich demzufolge nicht (im Gegensatz zu T_1). Das heißt, der Vorgang geht mit einer Entropiezunahme einher. Auf der anderen Seite ist dann die Spin-Gitter-Relaxation als Enthalpieprozess zu klassifizieren. Der Übergang eines Kerns zwischen seinen Eigenzuständen ändert das lokale Feld am Nachbarkern genau mit der

Frequenz, um einen Übergang in die entgegengesetzte Richtung anzuregen. Jedes Vorhandensein zusätzlicher lokaler Magnetfelder, wie sie in paramagnetischen Verbindungen bzw. bei Zusatz solcher auftreten, führt zu einer Beschleunigung der Relaxationsprozesse und damit zu einer dramatischen Verkürzung der Lebensdauer der einzelnen Spinzustände. Ebenfalls können Inhomogenitäten des magnetischen Feldes B_0 , wie sie in Flüssigkeiten auftreten, bzw. das Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff (paramagnetisch) ein Grund für die Beschleunigung der Relaxationsprozesse sein. Da nach der HEISENBERGSCHEN Unschärferelation Gleichung (IV) gilt, nehmen der Betrag der Energieunschärfe, und damit die Frequenzunschärfe¹ eines Überganges, mit Abnahme von $\Delta\tau$ (Lebensdauer eines Spinzustandes) zu (siehe Gleichung V).

$$\Delta E \cdot \Delta\tau = \frac{h}{2\pi} \quad \text{(IV)}$$

$$\frac{\Delta E}{h} = \Delta\nu = \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\tau} \quad \text{(V)}$$

Während der Resonanzbereich der „normalen“ Protonen ca. 15 ppm umfasst, können die dem paramagnetischen Shift unterliegenden Protonen leicht in einen Resonanzbereich von ca. 100 ppm auftreten. In Tabelle 5 sind Beispiele für die Lage der Protonenresonanz der Ligand-Protonen in Abhängigkeit vom paramagnetischen Zentralatom angegeben. Die Halbwertsbreiten für „normale“ Protonenresonanzen liegen in der Größenordnung von 1 Hz. In Tabelle 5 sind zusätzlich zu den Resonanzlagen Beispiele für die Halbwertsbreiten der Ligand-Protonen in Abhängigkeit vom paramagnetischen Zentralatom angegeben.

Tabelle 5: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ und der Halbwertsbreite der Signale der Protonen, von der Art des paramagnetischen Zentrums bei Raumtemperatur [60].

Ion	Konfiguration	$\mu_{eff.}$ [B.M.](exp.)	$\delta^a)$ (ppm)	$W_{1/2}^b)$ [Hz]
Nd ³⁺	4f ³	3,5	+3,32	27
Sm ³⁺	4f ⁵	1,6	-6,69	22
Dy ³⁺	4f ⁹	10,3	-215	480
Tm ³⁺	4f ¹²	7,0	+55,1	55

^{a)} in Komplexen vom Typ [(C₅H₅)₃LnB] in Toluol-d₈ (B = CNC₆H₁₁, Cyclohexylisocyanid)

^{b)} in Komplexen vom Typ [Ln(C₅H₅)₃] in THF-d₈

Anhand der Daten kann man erkennen, dass die Signallagen und die Halbwertsbreiten der Protonenresonanzen paramagnetischer Komplexe sich deutlich von denen in „normalen“ Komplexen bzw. organischen Verbindungen unterscheiden. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der ¹H-NMR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen ist die Tatsache, dass der Betrag

¹ und daraus folgend die Linienbreite eines Überganges

der Kontaktverschiebung feldabhängig ist und gemäß Gleichung (VI) eine Temperaturabhängigkeit besteht.

$$\frac{\Delta B}{B_0} = -\frac{a\gamma_e^2\hbar}{4\gamma_p kT} \quad \text{(VI)}$$

γ_e gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons

γ_p gyromagnetisches Verhältnis des Protons

k BOLTZMANN Konstante

a Hyperfeinkopplungskonstante

Darüber hinaus besteht eine starke Abhängigkeit von der Konzentration an paramagnetischen Molekülen. Eine Beachtung aller angeführten Aspekte ist deshalb von großer Bedeutung, wenn man reproduzierbare Spektren erhalten will. Eine definierte Konzentration und eine konstante Temperatur sind dafür wesentliche Voraussetzung.

2.3. Hochauflösende ^{27}Al -, ^{139}La - und ^{89}Y -NMR-Spektroskopie

Dank stabiler, supraleitender Magnete und neuer Messverfahren konnten für die NMR-Spektroskopie ganz neue Anwendungsgebiete, wie z. B. die Metallkern-NMR-Spektroskopie, erschlossen werden.

Die hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer wichtigen Methode für die Untersuchung der Struktur anorganischer und metallorganischer Verbindungen entwickelt [61, 62]. Die magnetischen Eigenschaften eines Isotops entscheiden in erster Linie über seine Eignung als NMR-Sonde und über die Anforderungen an die Messtechnik. Dabei lässt sich eine Einteilung der magnetisch aktiven Isotope in zwei Klassen vornehmen. In der einen Klasse befinden sich die Kerne mit der Kernspinquantenzahl $I = 1/2$. Diese Kerne liefern in der Regel scharfe Signale (bei kleineren Molekülen mit Halbwertsbreiten $W_{1/2}$ zwischen 1 und 10 Hz). Die andere Klasse beinhaltet die Kerne mit $I > 1/2$, von denen im Allgemeinen wesentlich breitere Signale ($W_{1/2}$ bis zu mehreren kHz!) erhalten werden. Diese extreme Verbreiterung kann die Beobachtung der Resonanzen dieser Kerne erschweren bzw. unmöglich machen.

Metallkerne mit der Kernspinquantenzahl $I = 1/2$

Die Empfindlichkeit eines Spin- $1/2$ -Kerns hängt von seinem magnetogyrischen Verhältnis γ , das für die relative NMR-Empfindlichkeit maßgebend ist, und seiner natürlichen Isotopenhäufigkeit h_i ab. Bei konstanter Temperatur und Magnetfeldstärke ist die Resonanzstärke proportional zu $h_i \cdot \gamma^3 \cdot I \cdot (I + 1)$.

Die absolute Empfindlichkeit eines Kernes ist das Produkt aus seiner relativen Empfindlichkeit und seiner Isotopenhäufigkeit. Da in der FT-NMR-Spektroskopie die NMR-Signale durch Summation mehrerer freier Induktionsabfälle (FID) erhalten werden, ist es für die Gesamtmessdauer von entscheidender Bedeutung, wie viele FID's pro Zeiteinheit aufgenommen werden können. Die Zeit, in der die z-Magnetisierung nach einer Störung wie der Anregung durch einen Hochfrequenzimpuls wieder die ursprüngliche, durch die BOLTZMANN-Verteilung festgelegte Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht, wird charakterisiert durch die Relaxationszeit T_1 . T_1 ist proportional zur mittleren Lebensdauer eines Spins in einem bestimmten Energiezustand.

Der bei der Relaxation erfolgende Transport von Spinpopulation wird durch fluktuierende Magnetfelder bewirkt. Diese werden von weiteren in der Lösung vorhandenen magnetischen Momenten (dem sog. Gitter) erzeugt. Da viele der magnetisch aktiven Spin- $1/2$ -Metallkerne jedoch nur ein sehr kleines magnetisches Moment haben, ist ihre Wechselwirkung mit der Umgebung oft nur gering. Die daraus folgenden langen Relaxationszeiten, beispielsweise beträgt T_1 des ^{109}Ag -Isotops in Lösung bis zu 10^3 s [63], führen bei der Verwendung konventioneller Aufnahmetechniken zu außerordentlich langen Messzeiten. Weitere Informationen zur Messung der Relaxationszeit T_1 der longitudinalen Relaxation mit verschiedenen Pulstechniken werden in dem Artikel von BENN und RUFINSFA [62] gegeben.

Metallkerne mit einem Kernquadrupolmoment ($I > 1/2$)

Weitaus häufiger als Spin- $1/2$ -Metallkerne sind die magnetisch aktiven Metallisotope deren Kerne eine Kernspinzahl von $I > 1/2$ besitzen. Solche Kerne weisen ein elektrostatisches Quadrupolmoment auf. In Tabelle 6 ist ein Vergleich des gyromagnetischen Verhältnisses γ und der natürlichen Isotopenhäufigkeit h_i einiger Haupt- und Nebengruppenelemente mit Spin $> 1/2$ -Metallkernen zusammengestellt. Da die Linienbreite dieser Resonanzen mehrere kHz betragen kann, ist daraus allerdings weniger, als es bei den Spin- $1/2$ -Metallkernen der Fall ist, ein Vergleich der NMR-Empfindlichkeiten möglich.

Tabelle 6: Einstufung der Quadrupol-Metallkerne ausgewählter Haupt- und Nebengruppenelemente gemäß ihrer Elementarmagnetstärke^{a)} und natürlichen Isotopenhäufigkeit. Aufgeführt ist jeweils nur das günstigste Isotop eines Elementes (siehe auch [62]).

Elementarmagnetstärke	Natürliche Isotopenhäufigkeit		
	$> 90 \%$	10-90 %	$< 10 \%$
stark	⁷ Li		
mittel	²³ Na, ²⁷ Al, ⁴⁵ Sc	¹¹ B, ⁶³ Cu, ⁷¹ Ga, ⁸⁷ Rb	
schwach	³⁹ K	²⁵ Mg, ⁹¹ Zr, ⁹⁵ Mo	⁴³ Ca, ⁴⁹ Ti, ⁵³ Cr

In einem homogenen Magnetfeld sind für einen Quadrupolkern zwei Energieterme zu berücksichtigen: die ZEEMANN-Energie und die Wechselwirkung des elektrostatischen Quadrupolmomentes Q mit dem elektrischen Feldgradienten q_{zz} , der aus einer unsymmetrischen Ladungsverteilung der Umgebung resultiert. Die chemische Verschiebung δ eines Kerns wird von seiner Abschirmungskonstanten σ bestimmt, die entsprechend Gleichung (VII) relativ zur Abschirmung einer Referenzsubstanz σ_0 , in Abhängigkeit von der Betriebsfrequenz ν_0 des verwendeten Spektrometers, angegeben wird.

$$\delta = \frac{\sigma - \sigma_0}{\nu_0} \tag{VII}$$

Die Abschirmungskonstante ergibt sich nach Gleichung (III) aus der Summe des lokalen diamagnetischen Beitrages σ_d^{loc} , des lokalen paramagnetischen Beitrags σ_p^{loc} und aller nichtlokalen diamagnetischen Beiträge $\sum \sigma_n$. Der paramagnetische Abschirmungsterm σ_p^{loc} stellt eine Korrektur für die Störung der Elektronenbewegung und einer unsymmetrischen

^{a)} Die Elementarmagnetstärke ist hier das Verhältnis $\gamma(X)/\gamma(^1H)$ mit $\gamma(^1H)=26,7 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Isotope mit einer mittleren Elementarmagnetstärke sind diejenigen, für die dieses Verhältnis zwischen 0,9 und 0,1 liegt [64].

Ladungsverteilung der Elektronen dar und ist dem diamagnetischen Abschirmungsterm σ_d^{loc} entgegengerichtet.

Für Quadrupolkerne, bei denen die chemische Verschiebung selbst in strukturanalogen Komplexen leicht um mehrere 100 ppm variieren kann, dominiert der paramagnetische Anteil σ_p^{loc} [62], der somit für Veränderungen in der Abschirmung entscheidend ist. Dieser Anteil wurde von JAMESON et al. [65] definiert und kann stark vereinfacht durch Gleichung (VIII) als direkte Abhängigkeit vom Quotienten des mittleren Abstandes der Valenzelektronen-Orbitale zum Kern (r) und der mittleren Anregungsenergie ΔE der Elektronen angegeben werden.

$$\delta = \sigma_p^{\text{loc}} = \frac{(r^{-3})}{\Delta E} \quad \text{(VIII)}$$

Die Halbwertsbreite einer Quadrupolkern-Resonanz ist von der Beweglichkeit der Moleküle, die in Lösung durch die Korrelationszeit τ_c charakterisiert wird, der Spinquantenzahl I , dem elektrischen Quadrupolmoment Q und dem elektrischen Feldgradienten¹ q_{zz} abhängig und kann durch Gleichung (IX) beschrieben werden [66].

$$W_{1/2} = \frac{3}{10} \pi^2 Q^2 \left(\frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \right) \left(\frac{e^4 q_{zz}^2}{h^2} \right) \tau_c \quad \text{(IX)}$$

Relativ scharfe Signale beobachtet man für Kerne in kubischer, tetraedrischer oder oktaedrischer Umgebung, oder wenn τ_c durch geeignete Lösungsmittel bzw. hohe Messtemperatur besonders klein wird.

²⁷Al-NMR

Mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 %, einer relativen NMR-Empfindlichkeit von 1220 bezogen auf ¹³C [64] empfiehlt sich der ²⁷Al-Kern geradezu für die hochauflösende NMR-Metallkern-Spektroskopie.

Aufgrund eines Kernspins von ⁵/₂ und einem Kernquadrupolmoment von $0,42 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ kann es aber in Abhängigkeit von der Symmetrie der Umgebung, zu einer Linienverbreiterung kommen. Für ²⁷Al-Kerne, die sich innerhalb einer hochsymmetrischen Ligandenumgebung befinden, werden aufgrund eines geringen elektrischen Feldgradienten q_{zz} relativ scharfe Resonanzen beobachtet. Als Beispiele sollen hier die in Lösung oktaedrisch koordinierten Al³⁺-Kationen, die tetraedrisch koordinierten [AlX₄]⁻-Spezies und die Dimere des Typs Al₂X₆ und Al₂R₆ genannt werden. In den trigonalen Spezies, wie z.B. im monomer aufgebauten Aluminiumtriisobutyl, kommt es zu einer Vergrößerung des elektrischen

¹ Der elektrische Feldgradiententensor ist auf die Verteilung der Elektronenladung zurückzuführen und stellt eine molekulare Eigenschaft dar, die im hohen Maß von der Symmetrie dieser Elektronenverteilung abhängt. Der elektrische Feldgradient ist für eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung null.

Feldgradienten q_{zz} , infolgedessen Resonanzen mit einer deutlich höheren Linienbreite registriert werden. Tabelle 7 gibt eine Übersicht zu Resonanzlagen und Linienbreiten von ^{27}Al -Kernen in unterschiedlicher Umgebung.

Tabelle 7: ^{27}Al -NMR-Parameter unterschiedlich koordinierter Al-Spezies. Messfrequenz: 104,2 MHz; externer Standard: $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ gesättigt in Benzol- d_6 ; $T = 300\text{ K}$; 20–50 %ige Lösung in Toluol- d_8 [62].

Komplex	[a]	$\delta(^{27}\text{Al})$ (ppm)	$W_{1/2}$ [Hz]	KZ
$[(i\text{-Bu})_3\text{Al}]$	–	276	6300	3
$[(t\text{-Bu})_3\text{Al}]$	–	255	6100	3
$[(i\text{-Pr})_3\text{Al}]$	–	256	5900	3
$[\text{Al}_2\text{Me}_6]$	C	153	850	4
$[\text{Al}_2\text{Et}_6]$	C	154	2550	4
$[(n\text{-Pr})_6\text{Al}_2]$	C	157	6300	4
$[\text{Me}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}]$	O	121	1830	5
$[\text{Al}(\text{acac})_3]$	O	0	100	6

[a] An Mehrzentrenbindung beteiligtes Atom.

Der Bereich in dem für gewöhnlich die ^{27}Al -Resonanzen erscheinen, umfasst ca. 0–450 ppm.

^{139}La -NMR

Lanthan-139 besitzt mit einer natürlichen Häufigkeit von 99,91 % und einer relativen Empfindlichkeit von 336 bezogen auf ^{13}C [67] gute Voraussetzungen für die Metallkern-NMR-Spektroskopie und erlaubt auch bei kleinen Substanzmengen eine schnelle Spektrenaufnahme. Bedingt durch den Kernspin von $7/2$ und ein Quadrupolmoment von $0,21 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ können bei einer unsymmetrischen Elektronendichteverteilung am Lanthan jedoch sehr breite Resonanzsignale auftreten, wodurch die Anwendung dieser Analysenmethode auf ausgewählte Lanthanverbindungen beschränkt bleibt. Die ersten Studien zur ^{139}La -NMR-Spektroskopie an Organolanthan-Verbindungen wurden 1984 von FISCHER et al. an Verbindungen des Typs $[\text{LaCp}^*_3\text{L}_n]^q$ (L_n : anionischer oder neutraler Ligand, $n = 0, 1, \text{ oder } 2$; $q = 0$ oder -1) durchgeführt [68, 69, 70]. Die bisher ermittelten ^{139}La -Verschiebungen erstrecken sich auf einen Bereich von -380 bis -614 ppm für die Triscyclopentadienyllanthan(III)-Komplexe. In einen Bereich von -129 bis 1090 ppm liegen die Resonanzen für hauptsächlich in wässriger Lösung oder Acetonitril gemessene anorganische Lanthan(III)-Verbindungen mit verschiedenen Säureanionen, wie z.B. Halogeniden, Pseudohalogeniden, Perchloraten, Nitraten oder Acetaten [71, 72, 73]. Damit erstreckt sich der Erwartungsbereich für die ^{139}La -Resonanzen auf einen Bereich von ca. 2200 ppm. Dadurch sind strukturelle Änderungen, wie Variation der Koordinationszahl oder der Liganden am Lanthan, entsprechend gut nachweisbar. Im Rahmen ihrer Promotionsarbeit wurde von WINDISCH eine größere Anzahl anionischer und neutraler Allyllanthan(III)-

Komplexe dargestellt und auch ^{139}La -spektroskopisch charakterisiert [26]. Abbildung 4 vermittelt einen Überblick über die Signallagen und Halbwertsbreiten $W_{1/2}$ der verschiedenen bereits vermessenen Organyl-lanthan(III)-Komplexe.

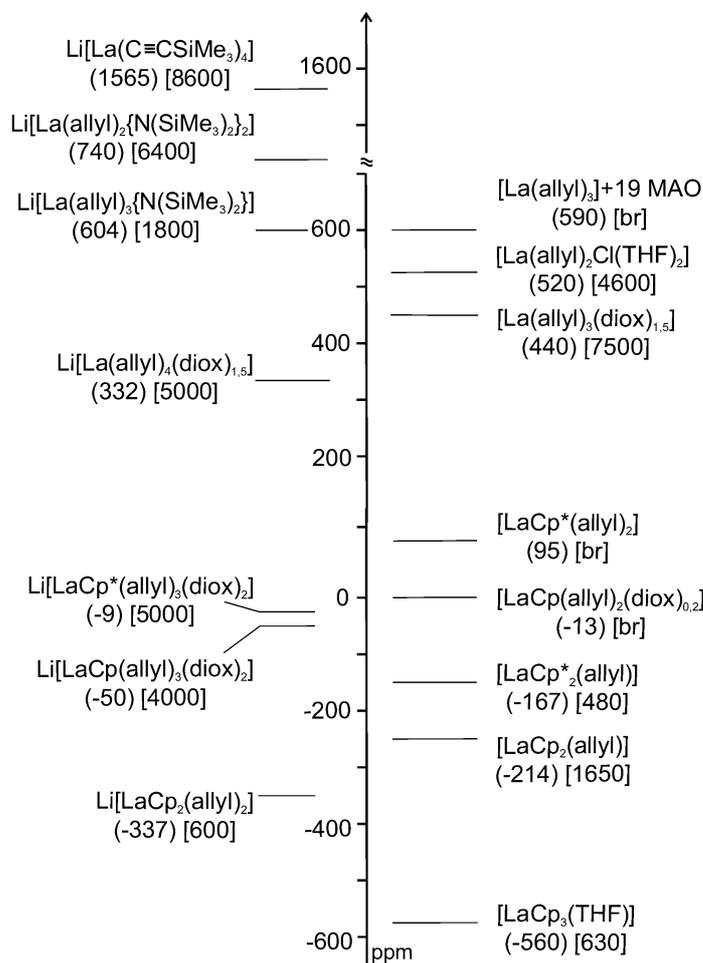


Abbildung 4: ^{139}La -NMR-spektroskopische Verschiebungen (in ppm) und Halbwertsbreiten [$W_{1/2}$ in Hz] für die Allyllanthan-Verbindungen in THF- d_8 (Standard: LaCl_3 in D_2O ; $\delta^{139}\text{La} = 0$ ppm) [26].

^{89}Y -NMR

Das ^{89}Y -Isotop besitzt mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 %, und einer relativen Empfindlichkeit von 0,668 bezogen auf ^{13}C [60] gute Voraussetzungen für die Metallkern-NMR-Spektroskopie.

Aufgrund eines sehr geringen gyromagnetischen Verhältnis von $-1.3108 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ kommt es allerdings zu langen Relaxationszeiten (> 60 Sekunden). Weitere Informationen zu der ^{89}Y -Metallkern-NMR-Spektroskopie findet man in den Monographien von HAARRIS UND MANN [64] bzw. von KRONENBITTER und SCHWENK [74].

2.4. Darstellung und Charakterisierung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-neodym(III)-Komplexen

2.4.1. [Nd(Me₂C₅H₅)₃] **1**

Die präparative Darstellung von **1** erfolgte gemäß Reaktionsgleichung (6) und wurde gegenüber der Vorschrift von ERNST [46] bzw. GEITNER [19] noch einmal wesentlich verbessert.

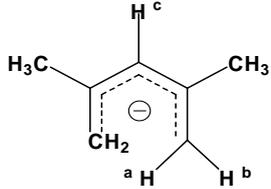


Dabei erwies es sich als außerordentlich vorteilhaft, statt des wasserfreien Neodym(III)-chlorids das THF-Addukt des Neodym(III)-bromids als Edukt einzusetzen, die Reaktionstemperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhöhen und das Rohprodukt mindestens zweimal aus THF oder Diethylether umzukristallisieren. Zur Reindarstellung des Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplexes wurden entsprechend der Reaktionsgleichung (6) zu einer Suspension von NdBr₃·4THF in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ drei Äquivalente Kaliumdimethylpentadienid in fester Form über einen Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Unmittelbar nach Beginn der Zugabe des Pentadienids verfärbt sich das Reaktionsgemisch von blassviolett nach hellgrün. Nach vollständiger Zugabe zeigt das Reaktionsgemisch eine grünrote Farbe und luminesziert bei Bestrahlung mit einer hellen Lichtquelle intensiv grün. Das Reaktionsgemisch wurde dann sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann das ausgefallene Kaliumbromid abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei einer Temperatur von $30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Diethylether umkristallisiert. **1** bildet braunrote Kristalle, die bei Beleuchtung intensiv grün erscheinen. Die Ausbeute an analysenreiner Verbindung beträgt 70 %. **1** ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. An der Luft kann es zur Selbstentzündung kommen. Bei Feuchtigkeit tritt spontan Protolyse unter Bildung hellvioletter Zersetzungsprodukte ein. Der Komplex löst sich sehr gut in THF, Diethylether und DME sowie gut in Toluol. Er ist wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Außer durch Elementaranalyse wurde **1** auch ¹H-NMR-spektroskopisch und durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert.

¹H-NMR-Spektroskopische Charakterisierung

Ein ¹H-NMR-Spektrum von **1** wurde in Benzol-d₆ aufgenommen, den Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den gefundenen Verschiebungen von ERNST [46] zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen (in ppm) von **1** in Benzol- d_6 und THF- d_8 (bei RT) mit den von ERNST für Benzol- d_6 dokumentierten Verschiebungen.

	1 in THF- d_8	1 in Benzol- d_6	ERNST [45]
CH₃	-1,66	-1,73	-1,7
H^c	8,36	8,76	8,5
H^b	-29,43	-30,19	-29,8
H^a	20,16	21,30	20,6

Wie aus den Daten der Tabelle 8 ersichtlich wird, stimmen die gefundenen chemischen Verschiebungen mit den von ERNST angegebenen sehr gut überein. Abweichungen von ca. 1 ppm werden nur bei einem Wechsel des Lösungsmittels von Benzol zu THF beobachtet. Die Intensitäten der Signale untereinander verhalten sich erwartungsgemäß wie 6:2:2:1. Alle Signale treten als Singulets auf.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

ERNST [46] gelang es nur unter sehr großen Anstrengungen geeignete Kristalle von **1** für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu züchten. Kristalle, die er aus schwer flüchtigen Lösungsmitteln erhielt, waren entweder verzwillingt oder besaßen eine sehr große Elementarzelle. Kristalle die aus Diethylether erhalten wurden, und auf Zwischengitterplätzen dieses Lösungsmittel eingebaut hatten, waren nicht röntgenfähig, da bei der Entnahme der Kristalle aus der Mutterlauge diese durch die Abgabe von Lösungsmittel ihre Struktur veränderten. ERNST gelang dann die Aufnahme einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Diethylether enthaltenen Kristallen, die er in Kapillaren sammelte, die eine mit dem Lösungsmittel gesättigte Stickstoffatmosphäre enthielten. Interessanter Weise konnte bei eigenen Löslichkeitsversuchen mit **1** festgestellt werden, dass sich der Komplex aus 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur in röntgenfähigen Kristallen abscheidet. Für die im Tageslicht braunrote und bei Bestrahlung grüne kristalline Substanz wurde die formelmäßige Zusammensetzung $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3] \cdot \frac{1}{2}\text{Dioxan}$ **1a** ermittelt. **1a** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das 1,4-Dioxan-Molekül ist im Kristall inversionssymmetrisch. Der Komplex besteht aus isolierten monomeren Molekülen. Der kürzeste intermolekulare Abstand von Nicht-Wasserstoffatome, zwischen den 1,4-Dioxan-Molekülen und den $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Molekülen, beträgt 370,2 pm (C10–O). Zwischen den 1,4-Dioxanmolekülen und den $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Molekülen existieren somit keine ungewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen. Die Struktur des Moleküls $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ ist in der Abbildung 5 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 ausgewiesen.

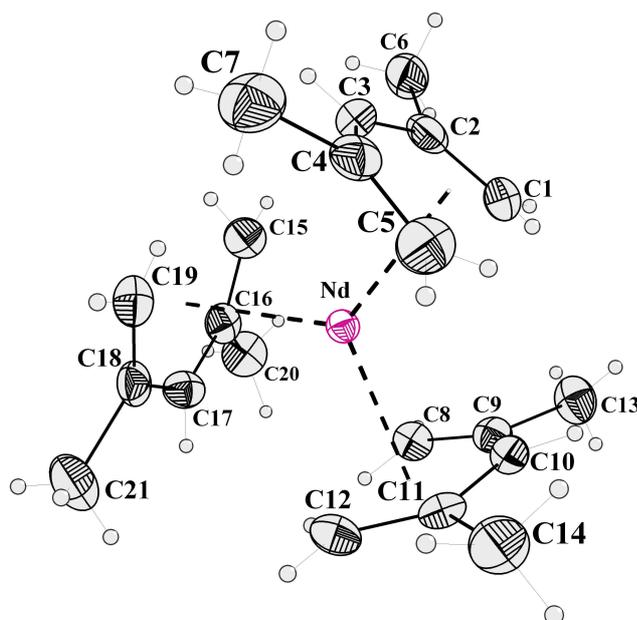


Abbildung 5: Molekülstruktur von $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ im Kristall von **1a** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) des Moleküls $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ im Kristall von **1a**.

Nd–C1	280,4(4)	Nd–C8	277,8(4)	Nd–C15	280,5(5)
Nd–C2	286,0(4)	Nd–C9	283,9(4)	Nd–C16	288,0(4)
Nd–C3	275,2(4)	Nd–C10	275,4(4)	Nd–C17	278,0(4)
Nd–C4	286,1(4)	Nd–C11	285,6(4)	Nd–C18	286,0(4)
Nd–C5	280,9(4)	Nd–C12	279,2(4)	Nd–C19	277,3(4)
C1–C2	135,6(7)	C8–C9	137,6(6)	C15–C16	136,6(6)
C2–C3	143,6(6)	C9–C10	143,1(5)	C16–C17	142,9(6)
C3–C4	143,6(6)	C10–C11	143,7(5)	C17–C18	142,4(6)
C4–C5	135,0(7)	C11–C12	136,3(6)	C18–C19	136,3(6)
C1–C2–C3	126,5(4)	C8–C9–C10	127,8(4)	C15–C16–C17	127,3(4)
C2–C3–C4	131,1(4)	C9–C10–C11	130,6(4)	C16–C17–C18	130,8(4)
C3–C4–C5	128,0(4)	C10–C11–C12	127,3(4)	C17–C18–C19	127,9(4)
C1–C2–C6	117,7(4)	C8–C9–C13	117,4(4)	C15–C16–C20	116,9(4)
C3–C2–C6	115,6(4)	C10–C9–C13	114,7(4)	C17–C16–C20	115,6(4)
C3–C4–C7	114,7(4)	C10–C11–C14	114,9(4)	C17–C18–C21	114,7(4)
C5–C4–C7	117,1(4)	C12–C11–C14	117,6(4)	C19–C18–C21	117,3(4)
Cg1 ^{a)} …Nd…Cg2	119,6	C3–Nd–C10	119,4(13)	C1…C3…C5	81,0(2)
Cg1…Nd…Cg3	120,6	C3–Nd–C17	120,3(14)	C8…C10…C12	80,3(2)
Cg2…Nd…Cg3	119,8	C10–Nd–C17	120,2(12)	C15…C17…C19	80,5(2)
Nd–C3…Cg1	57,3				
Nd–C10…Cg2	56,4				
Nd–C17…Cg3	56,2				

^{a)} Cg1: Schwerpunkt von C1, …, C5; Cg2: Schwerpunkt von C8, …, C12; Cg3: Schwerpunkt von C15, …, C19.

Das $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Molekül im $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3] \cdot \frac{1}{2}\text{Dioxan}$ -Addukt gleicht strukturell dem von ERNST als Diethylether-Addukt beschriebenen Komplex [46]. Die drei Liganden sind in U-förmiger Pentahaptooordination, hochsymmetrisch um das Molekülzentrum angeordnet und nahezu planar aufgebaut. Die größte Abweichung von der mittleren Ebene im Liganden $\text{C}_1, \dots, \text{C}_5$ ($\text{C}_8, \dots, \text{C}_{12}$; $\text{C}_{15}, \dots, \text{C}_{19}$)¹⁾ beträgt 5,8(5) (5,6(5) und 5,6(5)) pm. Innerhalb des U-förmigen Pentadienylliganden sind die terminalen C–C-Bindungsabstände um 6,1–8,6 pm kürzer als die inneren C–C-Bindungsabstände. Die Methylgruppen liegen im Bereich von 10,1(7)–14,9(7) pm oberhalb der mittleren Ebenen und sind vom Komplexzentrum nach außen gerichtet. Aus der Betrachtung der inneren Winkel der Liganden geht hervor, dass die U-Form der Liganden leicht aufgeweitet wird. Die Winkel an den mittleren Atomen ($\text{C}_2\text{--}\text{C}_3\text{--}\text{C}_4$; $\text{C}_9\text{--}\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{11}$; $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{17}\text{--}\text{C}_{18}$) sind mit 130,6(4)–131,1(4)° deutlich gegenüber dem normalen 120°-Winkel im sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom vergrößert. Die vergleichsweise großen Nd–C-Bindungsabstände von 275,2(4)–288,0(4) pm sprechen für einen stark ionogenen Aufbau. Der Vergleich der Nd–C-Bindungsabstände zeigt, dass die Atome C_1, C_3 und C_5 ($\text{C}_8, \text{C}_{10}, \text{C}_{12}$; $\text{C}_{15}, \text{C}_{17}, \text{C}_{19}$) näher am Zentrum liegen als die Kohlenstoffatome C_2 und C_4 ($\text{C}_9, \text{C}_{11}$; $\text{C}_{16}, \text{C}_{18}$). Die kürzeren Bindungsabstände an den betreffenden Nd–C-Bindungen können durch eine erhöhte Ladungsdichte an diesen Stellen erklärt werden. Die Ladungsdichte an C_3 ($\text{C}_{10}, \text{C}_{17}$) ist dabei gegenüber C_1 ($\text{C}_8, \text{C}_{15}$) und C_5 ($\text{C}_{12}, \text{C}_{19}$) noch einmal erhöht [75]. Dies ist sowohl theoretisch durch MO-Berechnung für das 2,4-dmp-Anion [36, 76], als auch durch weitere Kristallstrukturanalysen vergleichbarer Komplexe wie z. B. dem Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dichlorid-THF-Komplex [20], den Tris(2,4-dmp)-Komplexen vom Ytterbium und Samarium [49] sowie dem Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Diethylether-Komplex von ERNST [77] belegt. Betrachtet man nur die C-Atome, die dem Neodym am nächsten liegen, so lässt sich deren geometrische Anordnung im Raum wohl am besten mit der, eines in Abbildung 6 angegebenen dreifach überkappten trigonalen Prismas beschreiben. Danach besitzt das Nd^{3+} -Ion im Tris(2,4-dmp)-Komplex die Koordinationszahl 9, wobei die Anordnung der C-Atome weitgehend der der O-Atome im $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Ion entspricht [78].

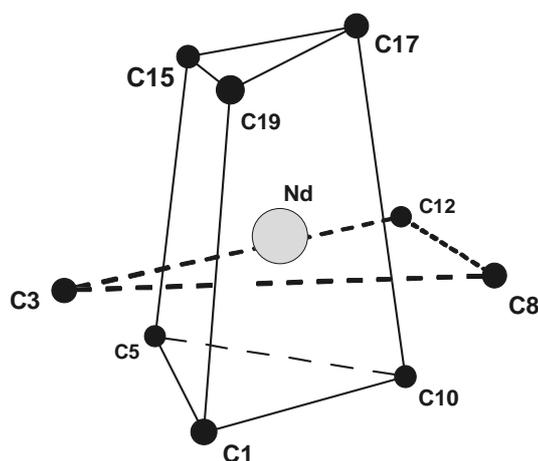
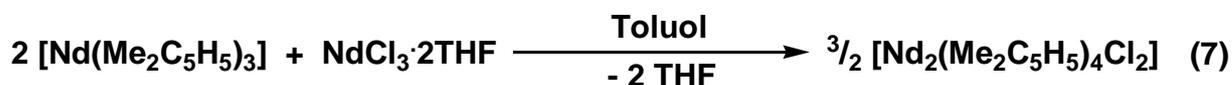


Abbildung 6: Anordnung der dem Neodym am nächsten liegenden C-Atome.

¹⁾ Hier und im Folgenden sind in Klammern die Werte für die C-Atome der anderen 2,4-dmp-Liganden $\text{C}_8, \dots, \text{C}_{12}$ und $\text{C}_{15}, \dots, \text{C}_{19}$ angegeben.

2.4.2. [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Cl₂] **2a**

Zur Darstellung des Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-chlorids wurde die Tris(2,4-dmp)-Verbindung mit NdCl₃·2THF in Toluol gemäß Reaktionsgleichung (7) im Molverhältnis 2:1 umgesetzt.



Gibt man zur braunroten Lösung von Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) in Toluol 0,5 Äquivalent NdCl₃·2THF in fester Form und erwärmt anschließend die Suspension unter Rühren vier Stunden lang auf ca. 100 °C, so geht das Neodym(III)-chlorid vollständig in Lösung, und es entsteht eine intensiv rote Lösung. Nach Filtration der Reaktionslösung über eine G4-Fritte wurde vom erhaltenen Filtrat ein Drittel des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert. Die so gewonnene tiefrote Lösung wurde 3–4 Tage bei –35 °C aufbewahrt, wobei sich ein braunroter kristalliner Niederschlag abschied. Dieser wurde abfiltriert und mit wenig, auf –40 °C gekühltem Toluol gewaschen. Vom Filtrat wurde wiederum ein Drittel des Lösungsmittels abdestilliert und die bereits beschriebene Abscheidungsprozedur, durch Kaltstellen der Lösung wiederholt. Insgesamt konnten so 1,25 g des Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-chlorids analysenrein in 50 %iger Ausbeute erhalten werden. Der Komplex bildet rotbraune Kriställchen und ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Kristalle von **2a** sind gut löslich in Toluol und THF, aber unlöslich in Pentan. Im Gegensatz zur Toluollösung ist die Lösung in THF nicht beständig. Im Verlauf von mehreren Tagen schied sich aus der THF-Lösung ein hellvioletter Niederschlag ab, der durch komplexometrische Neodymbestimmung als NdCl₃·2THF identifiziert wurde. Offensichtlich ist der Komplex in THF nicht beständig und unterliegt in diesem Donorlösungsmittel in Umkehrung der Bildungsreaktion (7) einer langsamen Ligandenumgruppierungsreaktion zu den Ausgangsverbindungen.

Wie im Fortgang der Arbeit durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse belegt werden konnte, sind die analogen Bromid- und Iodidkomplexe dimer aufgebaut. Aus Analogiegründen wird deshalb für den Komplex **2a** ebenfalls eine dimere Struktur postuliert.

Infrarotspektroskopische Charakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung des Komplexes **2a** wurde das IR-Spektrum in Nujol aufgenommen. In Tabelle 10 sind die Wellenzahlen charakteristischer Banden und der Vergleich mit den von ERNST [46] dokumentierten Banden für den Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex aufgeführt.

Tabelle 10: Lage charakteristischer IR-Banden (cm^{-1}) des Komplexes **2a** (als Nujolverreibung) im Vergleich mit den von ERNST für $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ angegebenen Werten.

2a	648	694	771	889	1008	1057	1220	1263
		=CH ₂ , twist			CH ₃ , rock			Asym. =CC ₂ , stretch
[46]	647	692	770	889	–	1068	1226	1269

Die Zuordnung wurde der Arbeit von ZHAO [79] entnommen. Der Vergleich der IR-Daten mit denen, die von ERNST für den Komplex $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ angegeben wurden, zeigt dass die für das 2,4-dmp-Anion als charakteristisch angesehenen Signale in Intensität und Lage gut übereinstimmen. Die Aufnahme einer Kristallstrukturanalyse des dargestellten Komplexes gelang auf Grund der Bildung von Kristall-Zwillingen nicht. Diese Zwillingsbildung konnte auch nicht durch Variation der Kristallisationsbedingungen unterdrückt werden.

2.4.3. $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b**

Zur Synthese des Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bromid-Komplexes wurden analog zur Reaktionsgleichung (7), zwei Äquivalente Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) mit einem Äquivalent $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{THF}$ in Toluol umgesetzt. Dazu wurde das Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) in Toluol gelöst und anschließend das $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{THF}$ unter Rühren in fester Form zugegeben. Im Gegensatz zum $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ löst sich das Neodym(III)-bromid ohne Erwärmung des Reaktionsgemisches innerhalb von zehn Minuten fast vollständig auf. Wie ein Vorversuch zeigte, ist es notwendig, das Reaktionsgemisch mindestens zwei Stunden bei Raumtemperatur oder eine Stunde bei 50 °C nachzurühren. Nach Abschluss der Reaktion wurde die dann intensiv rote Lösung durch eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach zwei Tagen Lagerung bei –78 °C konnte aus der Lösung das Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bromid als intensiv rote kristalline Substanz analysenrein in 55 %iger Ausbeute isoliert werden. Eine Gewinnung des Komplexes durch vollständiges Abdestillieren des Lösungsmittels erwies sich als ungünstig, da so nur ein uneinheitliches Produkt isoliert werden konnte. Das Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bromid ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. An der Luft oder bei Feuchtigkeitszutritt kommt es sofort zur Entfärbung unter Bildung hellvioletter Zersetzungsprodukte. Der Komplex löst sich sehr gut in Pyridin, THF und 1,4-Dioxan sowie gut in Toluol und Benzol. Er ist schwer löslich in *n*-Hexan und Cyclohexan. Der dimere Aufbau von **2b** folgt aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Aus Lösungen des Bromids in Toluol wurden bei –35 °C rote, röntgenfähige Kriställchen von **2b** erhalten. **2b** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$.

Der Komplex besteht im Kristall aus zwei Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bromid-Einheiten, die über zwei Bromid-Brücken verknüpft sind, vgl. Abbildung 7. Der kürzeste intermolekulare Abstand von Nicht-Wasserstoffatomen zwischen zwei dimeren Einheiten beträgt 372,3(20) pm (C14-C13'). Im Kristall liegen keine ungewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen vor. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 11.

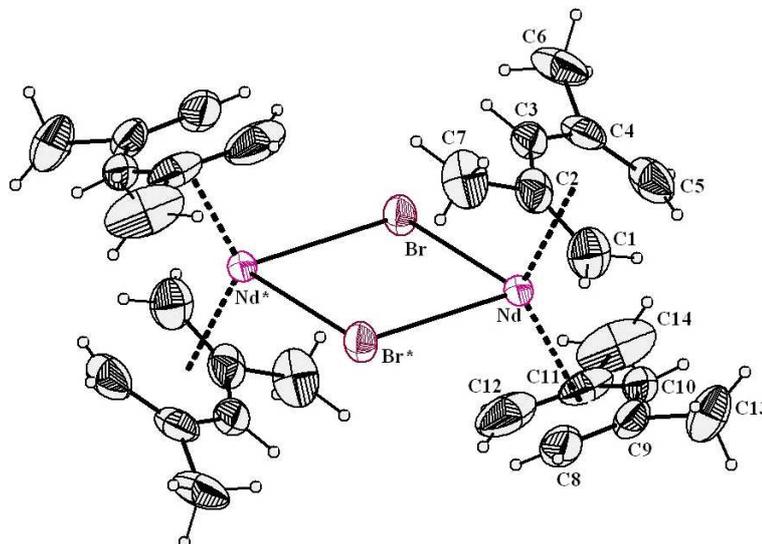


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b** im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) des Moleküls $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ im Kristall von **2b**.

Nd–C1	278,3(8)	Nd–C8	288,9(9)		
Nd–C2	277,4(6)	Nd–C9	279,0(8)		
Nd–C3	267,6(7)	Nd–C10	266,8(7)		
Nd–C4	279,2(7)	Nd–C11	279,1(6)		
Nd–C5	280,8(8)	Nd–C12	278,2(9)		
C1–C2	135,0(11)	C8–C9	134,9(15)		
C2–C3	138,4(10)	C9–C10	142,3(10)	Nd–Br*	297,4(1)
C3–C4	144,8(10)	C10–C11	142,1(10)	Nd–Br	295,9(1)
C4–C5	137,7(12)	C11–C12	136,3(11)	Br–Nd*	297,4(1)
C1–C2–C3	129,0(8)	C8–C9–C10	128,3(10)	Cg1 ^{a)} ...Nd...Cg2	127,9
C2–C3–C4	130,8(7)	C9–C10–C11	129,0(7)	Cg1...Nd...Cg3	114,2
C3–C4–C5	125,8(8)	C10–C11–C12	127,1(7)	Cg2...Nd...Cg3	117,9
C1–C2–C6	114,6(8)	C8–C9–C13	118,1(9)	Nd...Cg1...C3	99,8
C3–C2–C6	115,8(7)	C10–C9–C13	113,3(9)	Nd...Cg2...C10	97,2
C3–C4–C7	115,8(7)	C10–C11–C14	115,2(7)	C10...Cg2...Cg1...C3	139,1
C5–C4–C7	118,2(8)	C12–C11–C14	117,5(8)	Nd–Br–Nd*	99,8(1)
				Br–Nd–Br*	80,2(1)

^{a)} Cg1: Schwerpkt. von C1, ..., C5; Cg2: Schwerpkt. von C8, ..., C12; Cg3: Schwerpkt. von Nd–Br–Nd*–Br*.

Die beiden Neodymatome¹ sowie die beiden Brücken-Bromatome liegen präzise in einer Ebene und spannen ein Parallelogramm auf, in dem sich die jeweils gegenüberliegenden Nd–Br-Bindungsabstände um einen Betrag von 1,5 pm unterscheiden. Jedes Neodymatom wird von jeweils zwei Pentadienylliganden in U-förmiger Pentahaptooordination umgeben, wobei die beiden Untereinheiten nicht symmetrisch sind. Die Schwerpunkte Cg1 und Cg2 der Liganden C1,...,C5 und C8,...,C12 liegen jeweils in einem Winkel von 114,2° (C1,...,C5) oberhalb bzw. 117,9° (C8,...,C12) unterhalb der Ebene des Parallelogramms. Die beiden Liganden sind außerdem mit einem Winkel von 139,1° gegeneinander verdreht angeordnet. Zwischen dem Neodym und den Schwerpunkten der Atome des oberen und unteren Liganden Cg1 und Cg2 spannt sich ein Winkel von 127,9° auf. Die drei berechneten Schwerpunkte Cg1, Cg2 und Cg3 bilden die Ecken eines spitzwinkligen Dreiecks, dessen Fläche durch eine mittlere Ebene von Cg1, Cg2 und Cg3 sowie dem Neodymatom beschrieben werden kann. Die größte Abweichung von dieser mittleren Ebene beträgt 0,38 pm. Diese mittlere Ebene steht mit einem Winkel von 89,6° senkrecht auf der Ebene, die von den Brom- und Neodymatomen gebildet wird. Die U-förmigen Liganden sind nahezu planar aufgebaut. Die größte Abweichung von der mittleren Ebene im Liganden C1,...,C5 beträgt 4,2(5) (6,4(4))² pm. Innerhalb des U-förmigen Pentadienylliganden sind die terminalen C–C-Bindungsabstände um 0,7–9,8 pm kürzer als die inneren C–C-Bindungsabstände. Die Methylgruppen des oberen Liganden (C1,...,C5) liegen, im Gegensatz zu den Methylgruppen der Liganden im Molekül von **1a**, nahezu perfekt in der mittleren Ebene, die von C1-C3-C5 gebildet wird. Die größte Abweichung von der mittleren Ebene beträgt 1,1 pm. Die Methylgruppen des unteren Liganden (C8,...,C12), liegen dagegen 12,5 pm unter bzw. 17,4 pm oberhalb der mittleren Ebene. Aus der Betrachtung der inneren Winkel der Liganden geht hervor, dass die U-Form der Liganden leicht aufgeweitet wird. Die Winkel an den mittleren Atomen (C2–C3–C4; C9–C10–C11) sind mit 130,8(7)° bzw. (129,0(7)°) deutlich gegenüber dem normalen 120°-Winkel im sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom vergrößert. Die großen Nd–C-Bindungsabstände von 266,8(7)–288,9(9) pm sprechen für einen stark ionogenen Aufbau. Nimmt man für den η⁵-koordinierten Pentadienylliganden wie üblich eine Dreizähligkeit an, so resultiert für das Neodym(III) die Koordinationszahl 8.

2.4.4. [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄I₂] **2c**

Um die Reihe der Bis(2,4-dmp)neodym(III)-halogenide zu komplettieren, wurde analog zum [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] **2b** auch der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-iodid-Komplex [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄I₂] **2c** dargestellt. Zur Synthese von **2c** wurden zwei Äquivalente

¹ Die Bezeichnung „Neodymatome“ bzw. „Iodatome“ bezieht sich hier und in den folgenden Diskussionen zu den Röntgeneinkristallstrukturanalysen nur auf die Lagen nicht aber auf den Bindungszustand des Teilchens (Atom oder Ion).

² Hier und im Folgenden sind in Klammern die Werte für den Liganden C8,...,C12 angegeben.

Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) mit einem Äquivalent $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{THF}$ in Toluol gemäß Reaktionsgleichung (7) umgesetzt. Dazu wurde der Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex in Toluol gelöst und anschließend das $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{THF}$ unter Rühren in fester Form zugegeben. Das Neodym(III)-iodid-THF-Addukt löste sich, wie das Bromid, ohne Erwärmung des Reaktionsgemisches innerhalb von zehn Minuten fast vollständig auf. Das Gemisch wurde anschließend 4,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die intensiv rote Reaktionslösung durch eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat um die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Aus der erhaltenen Lösung schieden sich bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von drei Tagen intensiv rote Kriställchen ab. Die isolierte Substanz wurde einmal aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute an analysenreiner Verbindung betrug 44 % der Theorie. Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-iodid ist ebenfalls extrem luft- und hydrolyseempfindlich. Bei Luft- oder Feuchtigkeitszutritt kommt es zur Entfärbung unter Bildung hellvioletter Zersetzungsprodukte. Der Komplex löst sich sehr gut in Pyridin (tieftrote Lösung), THF und 1,4-Dioxan (rote Lösung) sowie gut in Toluol und Benzol. Er ist schwer löslich in *n*-Hexan und Cyclohexan. Die dimere Struktur von **2c** wurde durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse bewiesen.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Röntgenfähige Kriställchen wurden aus einer gesättigten Lösung in Toluol durch Abkühlen auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. **2c** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Der Komplex besteht im Kristall aus dimeren Molekülen. Der kürzeste intermolekulare Abstand von Nicht-Wasserstoffatome, zwischen zwei dimeren Einheiten beträgt 357,6(7) pm (C6–C7'). Im Kristall liegen keine ungewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen vor. Die Struktur des dimeren Moleküls $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{I}_2]$ ist in Abbildung 8 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 12.

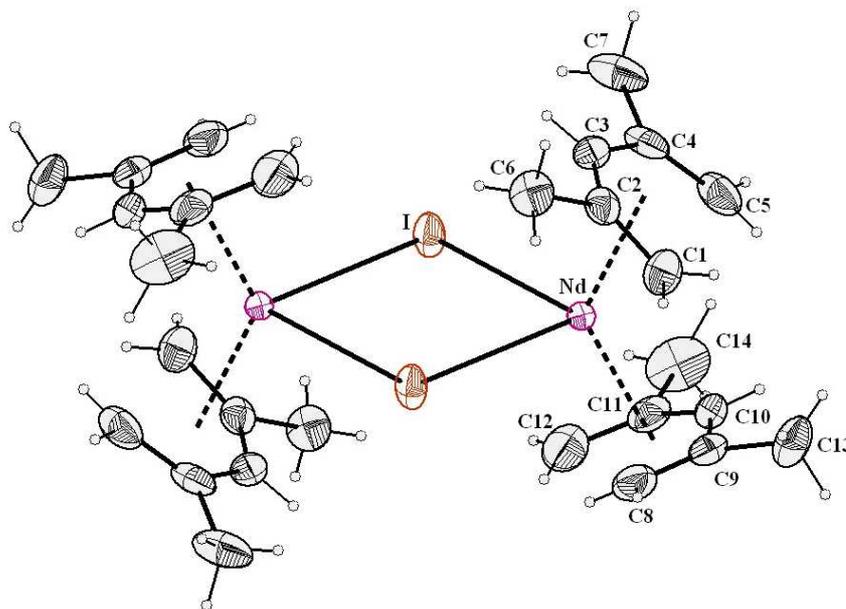


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{I}_2]$ **2c** im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) des Moleküls $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{I}_2]$ im Kristall von **2c**.

Nd–C1	276,6(4)	Nd–C8	280,0(4)		
Nd–C2	278,1(3)	Nd–C9	279,6(4)		
Nd–C3	269,6(3)	Nd–C10	264,9(3)		
Nd–C4	281,1(3)	Nd–C11	278,9(3)		
Nd–C5	281,9(3)	Nd–C12	290,5(4)		
C1–C2	136,6(5)	C8–C9	137,1(5)		
C2–C3	141,8(5)	C9–C10	142,5(5)	Nd–I*	320,1(1)
C3–C4	143,3(5)	C10–C11	142,0(5)	Nd–I	320,0(1)
C4–C5	138,0(6)	C11–C12	136,1(6)	I–Nd*	320,1(1)
C1–C2–C3	127,5(3)	C8–C9–C10	126,6(4)	Cg1 ^{a)} ...Nd...Cg2	127,9(7)
C2–C3–C4	130,4(4)	C9–C10–C11	130,9(3)	Cg1...Nd...Cg3	114,2(5)
C3–C4–C5	126,1(4)	C10–C11–C12	126,8(4)	Cg2...Nd...Cg3	117,9(5)
C1–C2–C6	117,2(4)	C8–C9–C13	117,0(4)	Nd...Cg1...C3	100,3(2)
C3–C2–C6	114,9(4)	C10–C9–C13	115,9(3)	Nd...Cg2...C10	96,4(2)
C3–C4–C7	115,3(4)	C10–C11–C14	114,6(4)	C10...Cg2...Cg1...C3	137,7(3)
C5–C4–C7	118,5(4)	C12–C11–C14	118,2(5)	I–Nd–I*	80,9(1)
				Nd–I–Nd*	99,1(1)

^{a)} Cg1: Schwerpkt. von C1,...,C5; Cg2: Schwerpkt. von C8,...,C12; Cg3: Schwerpunkt von Nd–I–Nd*–I*.

Die beiden Neodymatome sowie die beiden Iodatome, welche die Halogenidbrücken zwischen zwei asymmetrischen Einheiten bilden, liegen präzise in einer Ebene. Sie spannen eine nahezu ideale Raute (Rhombus) auf. Das Neodymatom wird von jeweils zwei Pentadienylliganden in U-förmiger Pentahaptooordination umgeben. Die Schwerpunkte der Liganden C1,...,C5 und C8,...,C12, liegen jeweils in einen Winkel von 114,2° (C1,...,C5) oberhalb bzw. 117,9° (C8,...,C12) unterhalb der Ebene der Raute. Die beiden Liganden sind in einem Winkel von 137,7° gegeneinander verdreht angeordnet. Zwischen Neodym und den Schwerpunkten der Atome des oberen und unteren Liganden (C1,...,C5 und C8,...,C12) spannt sich ein Winkel von 127,9° auf. Die drei berechneten Schwerpunkte Cg1, Cg2 und Cg3 bilden die Ecken eines spitzwinkligen Dreiecks, dessen Fläche durch eine mittlere Ebene von Cg1, Cg2 und Cg3 sowie dem Neodymatom beschrieben werden kann. Die größte Abweichung von dieser mittleren Ebene beträgt 0,38 pm. Diese mittlere Ebene steht mit einem Winkel von 89,7(3)° senkrecht auf der Ebene, die von den Iod- und Neodymatomen gebildet wird. Die U-förmigen Liganden sind nahezu planar aufgebaut. Die größte Abweichung von der mittleren Ebene im Liganden C1,...,C5 beträgt 4,2(3) (4,7(3))¹⁾ pm. Innerhalb des U-förmigen Pentadienylliganden sind die terminalen C–C-Bindungsabstände um 3,8–6,7 pm kürzer als die

¹⁾ Hier und im Folgenden sind in Klammern die Werte für den Liganden C8,...,C12 angegeben.

inneren C–C-Bindungsabstände. Die Methylgruppen des oberen Liganden (C1,...,C5) liegen im Gegensatz zu den Methylgruppen der Liganden im Molekül von **1a** nahezu ideal in der mittleren Ebene, die von den Ligandatomen C1,...,C5 gebildet wird. Die größte Abweichung beträgt 3,1(6) pm. Die Methylgruppen, des unteren Liganden (C8,...,C12), liegen dagegen 14,8(5) pm unter bzw. 16,0(6) pm oberhalb der mittleren Ebene. Aus der Betrachtung der inneren Winkel der Liganden geht hervor, dass die U-Form der Liganden leicht aufgeweitet wird. Die Winkel an den mittleren Atomen (C2–C3–C4, C9–C10–C11) sind mit 130,4(4)° bzw. 130,9(3)° deutlich gegenüber des normalen 120°-Winkel im sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom vergrößert.

Die großen Nd–C-Bindungsabstände von 264,9(3)–290,5(4) pm sprechen für einen stark ionogenen Aufbau. Das Neodym(III) besitzt auch hier die Koordinationszahl 8.

2.4.5. Diskussion und Schlussfolgerungen

Durch die optimierte Darstellungsvorschrift und die erkannte Kristallisationsmöglichkeit aus 1,4-Dioxan ist das Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) präparativ in bester Qualität sehr gut zugänglich. Davon ausgehend lassen sich auch die Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-halogenide durch eine Ligandenumgruppierungsreaktion aus der Tris(2,4-dmp)-Verbindung und dem entsprechenden Neodym(III)-halogenid ohne Schwierigkeiten in reiner Form gewinnen.

Die Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-halogenide sind im Festkörper dimer und strukturanalog zu dem von WANG im Jahr 2000 beschriebenen Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)gadolinium(III)-chlorid-Komplex $[\{\text{Gd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}\}_2]$ aufgebaut [51]. Die glatte und rationelle Darstellbarkeit der 2,4-dmp-Komplexe des Neodyms bildet eine solide präparative Grundlage für die vorgesehenen katalytischen Untersuchungen. Durch die dimere Struktur der Bis(2,4-dmp)-Komplexe erreicht das Nd(III) die auch in den Allyl-Komplexen ([21], [22]) stets ausgebildete Koordinationszahl 8.

Die beim Übergang von der Tris(2,4-dmp)-Verbindung **1a** zu den Bis(2,4-dmp)-Komplexen **2b** und **2c** eintretende Verkürzung des durchschnittlichen Nd–C-Bindungsabstandes um ca. 9 pm spricht für eine stärkere Bindung des 2,4-dmp-Anions in den Bis(2,4-dmp)-Komplexen. Diese könnte durch eine aus der Einführung der Halogenidionen resultierende geringere sterischen Hinderung in der Koordinationssphäre bedingt sein.

Für den angenommenen ionogenen Aufbau spricht, dass die Zunahme der Nd(III)-halogenidabstände beim Übergang von **2b** zu **2c** exakt mit dem Anstieg der Ionenradien von Brom zu Iod (24 pm [80]) übereinstimmt.

2.5. Struktur und Reaktivität der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplexe in Lösung

2.5.1. ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **2a**, **2b** und **2c**

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren der drei Komplexe erfolgte in THF- d_8 , Toluol- d_8 und in Benzol- d_6 . Zu diesem Zweck wurden die Komplexe unter anaeroben Bedingungen in den entsprechenden Lösungsmitteln gelöst ($[\text{Nd}]$ ca. 0,2 mol/l) und anschließend sofort vermessen. Wie eine NMR-spektroskopische Voruntersuchung zeigte, traten in den Spektren mehr Signale auf, als erwartet wurde. Dies bedeutet, dass in den Lösungen der Komplexe **2b** und **2c** aufgrund der Anzahl der Signale mindestens zwei Spezies vorliegen müssen. Das Vorliegen einer zweiten Spezies ist vermutlich auf eine Monomerisierung der im Kristall dimer vorliegenden Komplexe, hervorgerufen durch die Donorwirkung des Lösungsmittels, zurückzuführen. Die in Abbildung 9 wiedergegebene Bezeichnung der Protonen und C-Atome im 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Liganden soll hier wie im Folgenden als Grundlage der Diskussion der Protonenspektren dienen. Eine Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren scheiterte an den starken paramagnetischen Eigenschaften der Neodymkomplexe (siehe auch Kapitel 2.2.). Selbst bei der Vermessung von gesättigten Lösungen der Komplexe und langen Messzeiten konnte nur die Resonanz der Kohlenstoffatome der Methylgruppen des Liganden eindeutig zugeordnet werden.

Die Ergebnisse der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung von **2a**, **2b** und **2c** in THF- d_8 zeigt Tabelle 13. Alle beschriebenen Signale treten als Singulets auf.

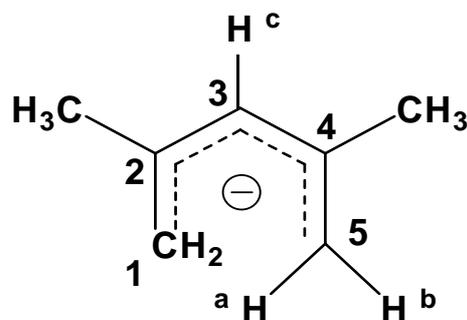


Abbildung 9: Bezeichnung der H- und C-Atome im 2,4-dmp-Liganden.

Tabelle 13: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und ihre Zuordnung für die Komplexe **2a**, **2b** und **2c** in THF- d_8 (**M** bedeutet monomere und **D** dimere Form).

Zuordnung	2a		2b		2c	
	M	D	M	D	M	D
CH₃	-1,68	–	-1,61	5,86	-1,57	5,79
H^c	8,80	–	8,37	26,51	8,43	26,34
H^b	-29,91	–	-29,37	-26,06	-29,34	-26,68
H^a	20,90	–	20,18	-24,50	20,21	-24,69

Die Intensitäten der Resonanzen der monomeren und dimeren Form verhalten sich der 2,4-dmp-Struktur entsprechend jeweils wie 6:2:2:1. Die Registrierung der dimeren Form von Komplex **2a** gelang nicht, da infolge einer geringeren Löslichkeit des Komplexes die

Konzentration an Dimeren zu gering war. Die Lage der Signale der monomeren Form liegt in den Bereichen, wie sie für den Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex **1** gefunden wurden (vgl. Abschnitt 2.4.1., Tabelle 8).

Im Falle des Komplexes **2c** tritt in THF- d_8 ein weiteres scharfes Signal¹ auf, welches bei der Verwendung von Toluol oder Benzol nicht bzw. bei keinem der anderen beiden Komplexe **2a** bzw. **2b** gefunden wurde. Es liegt bei 10,74 ppm und hat fast dieselbe Intensität wie das Signal der Methylgruppen. Um das Verhalten der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-halogenide in verschiedenen Lösungsmitteln zu klären, wurden die Protonenspektren der Komplexe **2b** und **2c** in Benzol- d_6 und in Toluol- d_8 aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass sich im Vergleich zu den Ergebnissen in THF- d_8 die Intensitäten der Signale der monomeren und der dimeren Form umkehren. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den Tabellen 14 und 15 zusammengestellt.

Tabelle 14: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und ihre Zuordnung für die Komplexe **2b** und **2c** in Toluol- d_8 .

Zuordnung	2b		2c	
	D	M	D	M
CH₃	7,09	-1,67	6,07	-1,77
H^c	41,86	8,32	33,57	-
H^b	-31,21	-29,31	-29,31	-
H^a	-28,39	20,20	-26,77	20,15

Tabelle 15: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und ihre Zuordnung für die Komplexe **2b** und **2c** in Benzol- d_6 .

Zuordnung	2b		2c	
	D	M	D	M
CH₃	-	-1,7	6,26	-1,72
H^c	43,5	8,8	34,79	8,80
H^b	-32,2	-23,0	-29,91	-
H^a	-29,0	21,0	-27,36	21,00

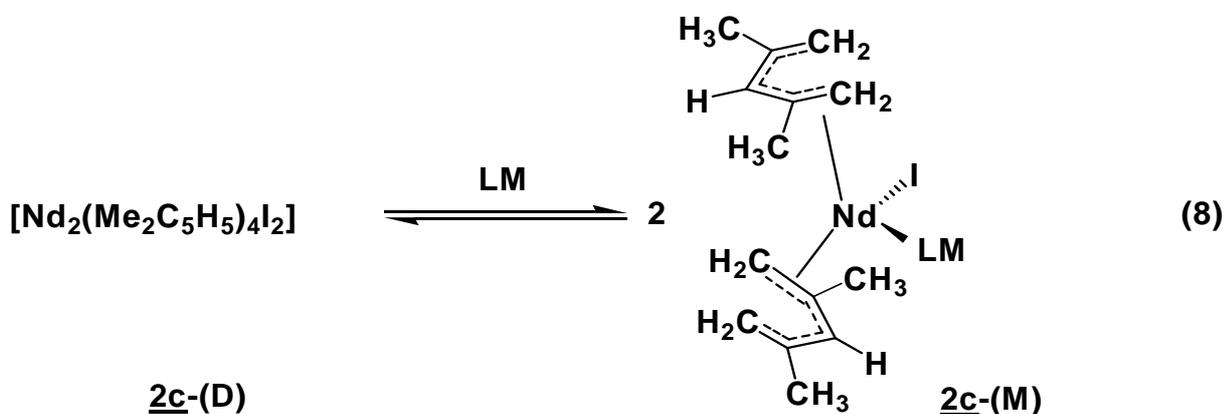
Die Intensitäten verhalten sich auch in diesen beiden Lösungsmitteln für beide Gruppen M und D wie 6:2:2:1. Die Signale der monomeren Form befinden sich im Erwartungsbereich wie er auch für den Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym Komplex **1** gefunden wurde. (vgl. Abschnitt 2.4.1., Tabelle 8). Die extremen Änderungen der Resonanzen für die H^c -, H^b - und H^a -Protonen lässt sich mit der Tatsache erklären, dass bei den im dimeren Zustand gelösten Komplexen **2b** und **2c** ein zweiter paramagnetischer Kern im Molekül vorhanden ist, der ebenfalls eine paramagnetisch induzierte Verschiebung (Pseudo-Kontakt-Shift) der

¹ Die Herkunft des Signals konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Signale hervorruft. Der Pseudo-Kontakt-Shift hat seinen Ursprung in dem zusätzlichen Magnetfeld, das durch das paramagnetische Moment des Nd^{3+} -Ions hervorgerufen wird und durch den Raum wirkt (siehe auch Abschnitt 2.2.). Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen, die beim Vergleich der Komplexe **2b** und **2c** gefunden wurden, korrelieren mit den in der Röntgenkristallstrukturanalyse gefundenen Bindungsabständen. Dies wird besonders an der Verschiebung der H^c -Protonen deutlich. Während der Nd–C3-Abstand (CH^c) im Komplex **1** 275,2–278,0 pm beträgt, liegt er in den halogenidhaltigen Komplexen **2b** und **2c** in einem Bereich von 264,9–269,6 pm (vgl. auch die Abschnitte 2.4.3. und 2.4.4.). Das H^c -Signal wird von 8,8 ppm im Komplex **1** auf einen Bereich von 30 bzw. 45 ppm in den Komplexen **2b** und **2c** verschoben. Eine Verringerung der Abschirmung der H^c -Protonen durch das paramagnetische Zentrum infolge einer Verkürzung des Bindungsabstandes, führt zu einer Verschiebung des Signals in den Bereich höherer Frequenzen (Tiefeld).

2.5.2. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Dimer-Monomer-Gleichgewichtes beim Komplex **2c**

Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits angedeutet, konnte bei der Charakterisierung der Komplexe **2b** und **2c** festgestellt werden, dass in den ^1H -NMR-Spektren von **2b** und **2c** in Toluol- d_8 vor allem bei höheren Konzentrationen zusätzliche Signale auftraten. Die Lage dieser zusätzlichen Signale entspricht weitgehend denen des Neutralkomplexes Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym **1**. Ausgehend von der Überlegung, dass die im Festkörper dimer vorliegenden Komplexe unter dem Einfluss von Donorlösungsmitteln in eine monomere Form aufspalten, die im Gleichgewicht mit der dimeren Form steht (Reaktionsgleichung 8), wurde der Iodid-Komplex **2c** eingehender ^1H -NMR-spektroskopisch in Cyclohexan- d_{12} , Toluol- d_8 und in THF- d_8 untersucht. Aufgrund der relativ guten Löslichkeit in Cyclohexan- d_{12} wurde für diese Untersuchung der Iodid-Komplex **2c** bevorzugt. Alle beschriebenen Effekte konnten analog am Komplex **2b** gemessen bzw. nachgewiesen werden.



Die in Abbildung 9 wiedergegebene Bezeichnung der Protonen im 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Liganden soll auch hier wie im Folgenden als Grundlage für die Diskussion der Protonenspektren dienen. Der Komplex **2c** wurde in Cyclohexan-d₁₂ gelöst und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dieser Versuch diene zur spektroskopischen Erfassung der reinen dimeren Form. Das Spektrum ist in Abbildung 10 dargestellt. Abbildung 11 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **2c** in Toluol-d₈, der Vergleich der Resonanzen in den beiden Lösungsmitteln ist in Tabelle 16 dargestellt.

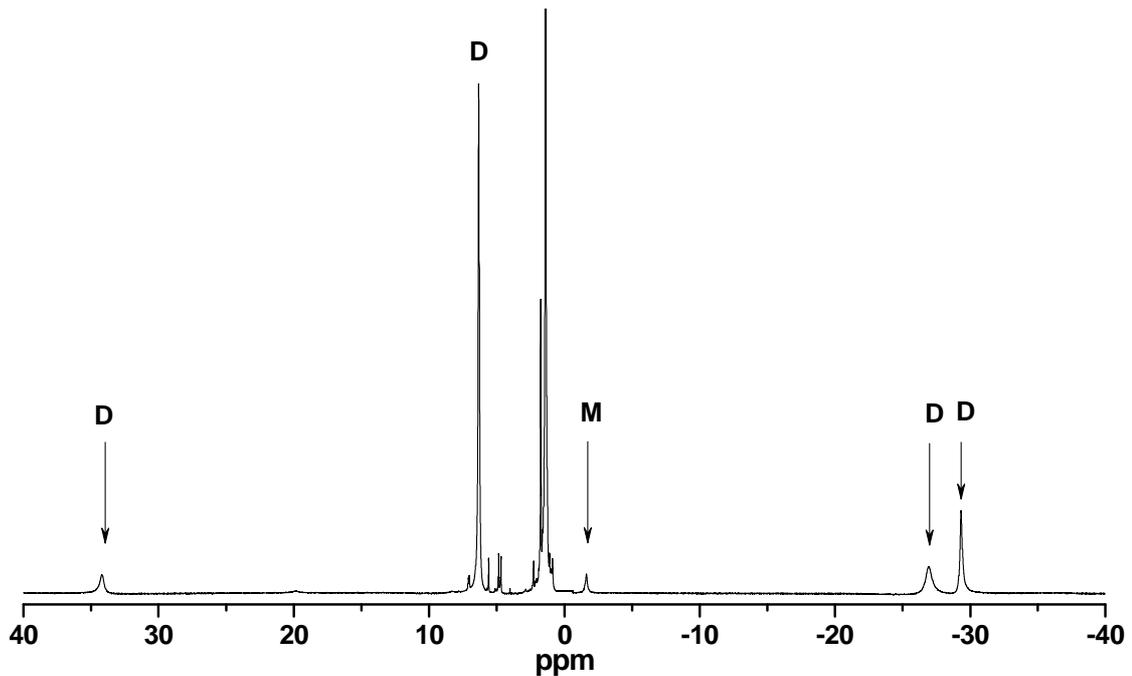


Abbildung 10: ¹H-NMR-Spektrum von **2c** in Cyclohexan-d₁₂.

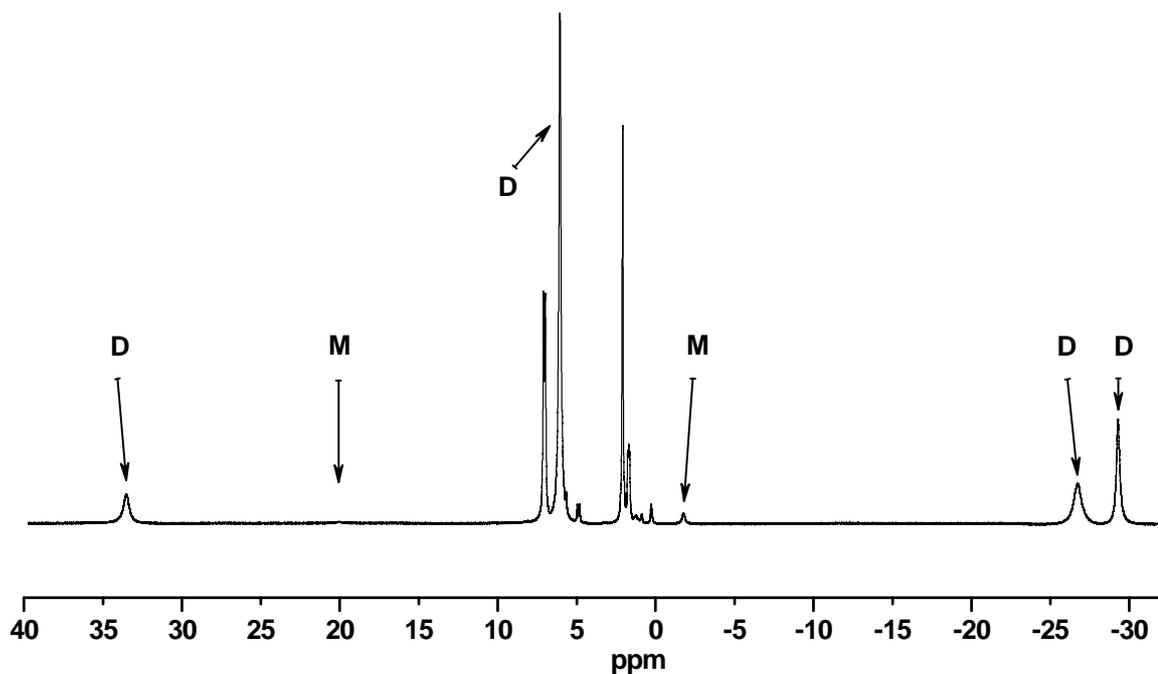


Abbildung 11: ¹H-NMR-Spektrum von **2c** in Toluol-d₈ mit den Resonanzen für die monomere (**M**) und die dimere Form (**D**) des Komplexes.

Tabelle 16: Vergleich der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) in monomer (M) und dimerer (D) Form des Komplex **2c** in Toluol- d_8 und Cyclohexan- d_{12} .

Lösungsmittel	Cyclohexan- d_{12}		Toluol- d_8	
	M	D	M	D
CH_3	-1,62	6,33	-1,77	6,07 (6H)
H^c	–	34,19	–	33,57 (1H)
H^b	–	-29,32	–	-29,31 (2H)
H^a	–	-26,93	20,15	-26,77 (2H)

Es ist scheinbar nicht möglich, die reine dimere Form des Komplexes **2c** in Lösung zu erhalten. Trotz der äußerst geringen Donorkraft des Lösungsmittels Cyclohexan ist im ^1H -NMR-Spektrum immer noch ein sehr schwaches Signal der Protonen von den Methylgruppen der monomeren Form, zu erkennen. Dieses Signal könnte aber auch durch Feuchtigkeitsspuren hervorgerufen werden. In Abbildung 12 ist das ^1H -NMR-Spektrum vom Komplex **2c** in THF- d_8 dargestellt, die Zuordnung der Signale zeigt Tabelle 17.

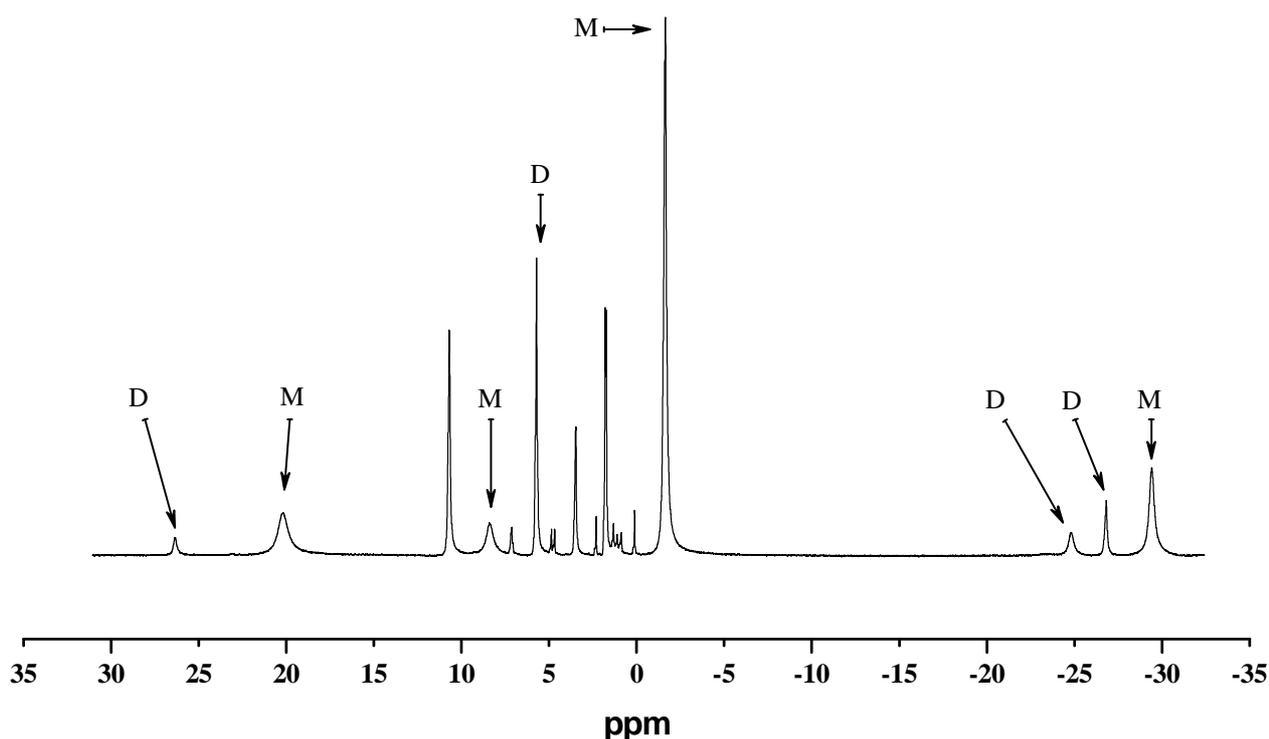


Abbildung 12: ^1H -NMR-Spektrum von **2c** in THF- d_8 mit den Resonanzen für die monomere und die dimere Form des Komplexes. M steht für die monomere und D für die dimere Form.

Tabelle 17: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm), ihre Zuordnung zu M und D sowie das Intensitätsverhältnis für **2c** in THF- d_8 .

Zuordnung	Monomer	Dimer
CH_3	-1,57 (6H)	5,79 (6H)
H^c	8,43 (1H)	26,34 (1H)
H^b	-29,34 (2H)	-26,68 (2H)
H^a	20,21 (2H)	-24,69 (2H)

Der Iodid-Komplex **2c** ist in THF und Toluol besonders gut löslich. Wie die ^1H -NMR-Spektren für **2c** zeigen, steigt das Monomer-Dimer-Verhältnis in THF deutlich an, so dass die monomere Form eindeutig überwiegt. Dieses Ergebnis steht mit der Erwartung im Einklang, wonach THF als der stärkere Donor (Donorzahl = 20 [**81**]), die Ausbildung der monomeren Form begünstigen sollte. Das Verhältnis der Intensitäten der CH_3 -Protonen der monomeren Form (I_M) zur dimeren Form (I_D) beträgt in THF (I_M/I_D) = 3,21 und in Toluol 0,03. Der Quotient aus diesen beiden Zahlenwerten beträgt 107. Auffällig ist die gute Übereinstimmung dieses Quotienten mit dem Quotienten aus den entsprechenden Donorzahlen der entsprechenden Lösungsmittel (THF = 20, Toluol = 0,2), der 100 beträgt. Eine weitere Stütze erfährt das Modell vom Dimer-Monomer-Gleichgewicht entsprechend Reaktionsgleichung (8) durch die Aufnahme eines temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrums von **2c** in Toluol- d_8 . Die relativen Intensitäten der CH_3 -Protonen der monomeren Form und der CH_3 -Protonen der dimeren Form gegenüber der Intensität der Restprotonen aus der Methylgruppe des Lösungsmittels wurden ermittelt und der Quotient der Intensitäten I_M/I_D gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 18: Vergleich der chemischen Verschiebungen (in ppm) und der relativen Intensitäten der Methylgruppen im Komplex **2c** in Abhängigkeit von der Temperatur in Toluol- d_8 .

T [°C]	Dimer (I_D)	Monomer (I_M)	I_M/I_D
27	6,07 (25,0)	-1,76 (0,6)	$2,4 \cdot 10^{-2}$
40	5,64 (24,2)	-1,53 (0,6)	$2,5 \cdot 10^{-2}$
60	5,13 (23,4)	-1,25 (0,7)	$3,0 \cdot 10^{-2}$
80	4,71 (24,3)	-1,03 (0,9)	$3,7 \cdot 10^{-2}$
27	6,08 (26,1)	-1,76 (0,7)	$2,7 \cdot 10^{-2}$

Die Daten zeigen, dass bei einer Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zu der Seite der monomeren Form verschoben wird. Bei erneuter Abkühlung bildet sich das Dimere wieder zurück. Aus dem erhaltenen Befund kann man leicht ableiten, dass bei Einsatz eines stärkeren Donorlösungsmittels als THF im ^1H -NMR-Spektrum nur noch die monomere Form des

Komplexes **2c** nachweisbar sein sollte. Im Vergleich zum THF mit einer Donorzahl von 20 ist Pyridin mit einer Donorzahl von 35 [**81**] der deutlich stärkere Donor.

Der Komplex **2c** wurde in Cyclohexan-d₁₂ gelöst und mit Pyridin im Molverhältnis 1:1 (mol Nd:mol Pyridin) versetzt. Nach einer halben Stunde wurde ein ¹H-NMR-Spektrum von dem so vorbereiteten Reaktionsansatz gemessen. Abbildung 13 zeigt das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum. Tabelle 19 beinhaltet die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung der auftretenden Signale.

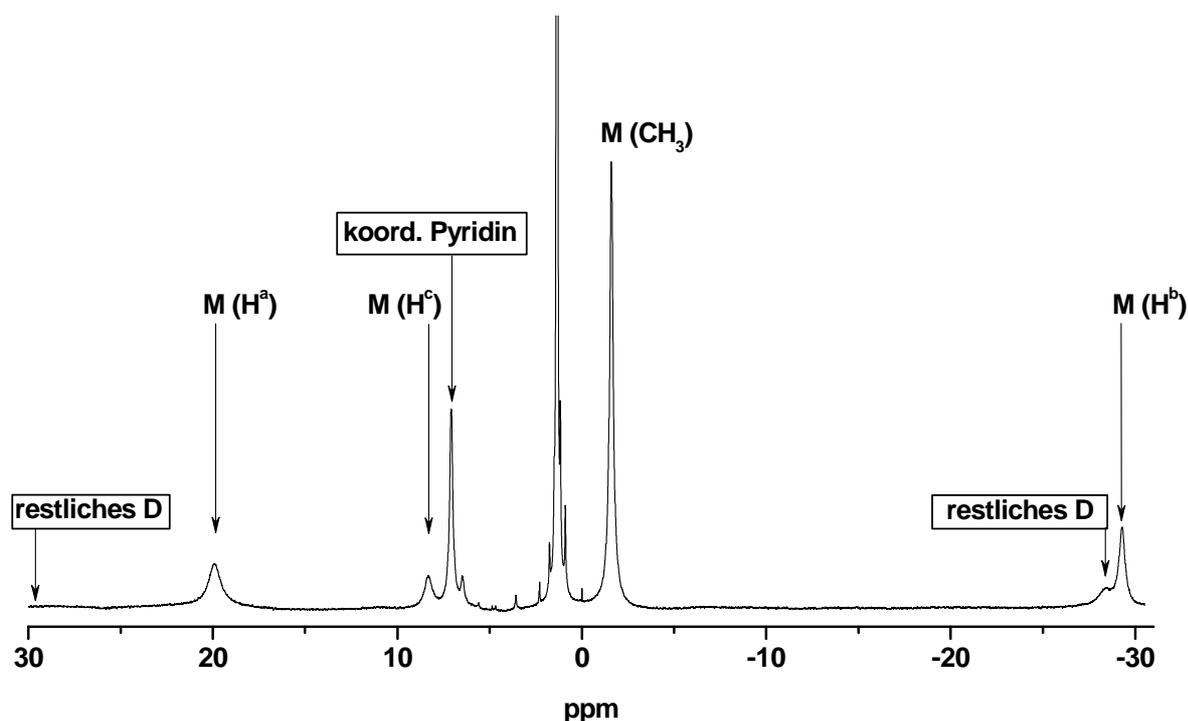


Abbildung 13: ¹H-NMR-Spektrum von **2c** in Cyclohexan-d₁₂ unter Zusatz von Pyridin im Molverhältnis 1:1 (mol Nd:mol Pyridin). M steht für die monomere und D für die dimere Form.

Tabelle 19: ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm), ihre Zuordnung und das Intensitätsverhältnis für **2c** in Cyclohexan-d₁₂ nach Zusatz von Pyridin im Molverhältnis 1:1 (mol Nd:mol Pyridin) und der Vergleich mit den registrierten Signalen von **2c** in Cyclohexan-d₁₂ ohne Zusatz.

Zusatz	Pyridin		ohne	
	D	M	D	M
Zuordnung				
CH ₃	6,49	-1,60 (6H)	6,33	-1,62
H ^c	–	8,32 (1H)	34,19	–
H ^b	–	-29,92 (2H)	-29,32	–
H ^a	ca. -28	19,96 (2H)	-26,93	–
koord. Pyridin	7,08 (br.)		–	

Wie die Daten aus der Tabelle 19 belegen, lässt sich das Dimer-Monomer-Gleichgewicht bei Zusatz von Pyridin zum Komplex **2c** in Cyclohexan derart verschieben, dass fast ausschließlich die Signale der monomeren Form registriert werden können. Da allerdings immer noch Signale der dimeren Form nachzuweisen waren, wurde der Komplex **2c** in Pyridin- d_5 ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Der Komplex löst sich in Pyridin besonders gut, und es bildet sich eine prächtig rubinrote Lösung. Diese Verfärbung erscheint für diese Neodymverbindung ungewöhnlich, da sich der Komplex **2c** in den bisher verwendeten Lösungsmitteln eher mit braunroter Farbe löste. Das Ergebnis der ^1H -NMR-Spektroskopie ist in Abbildung 14 dargestellt.

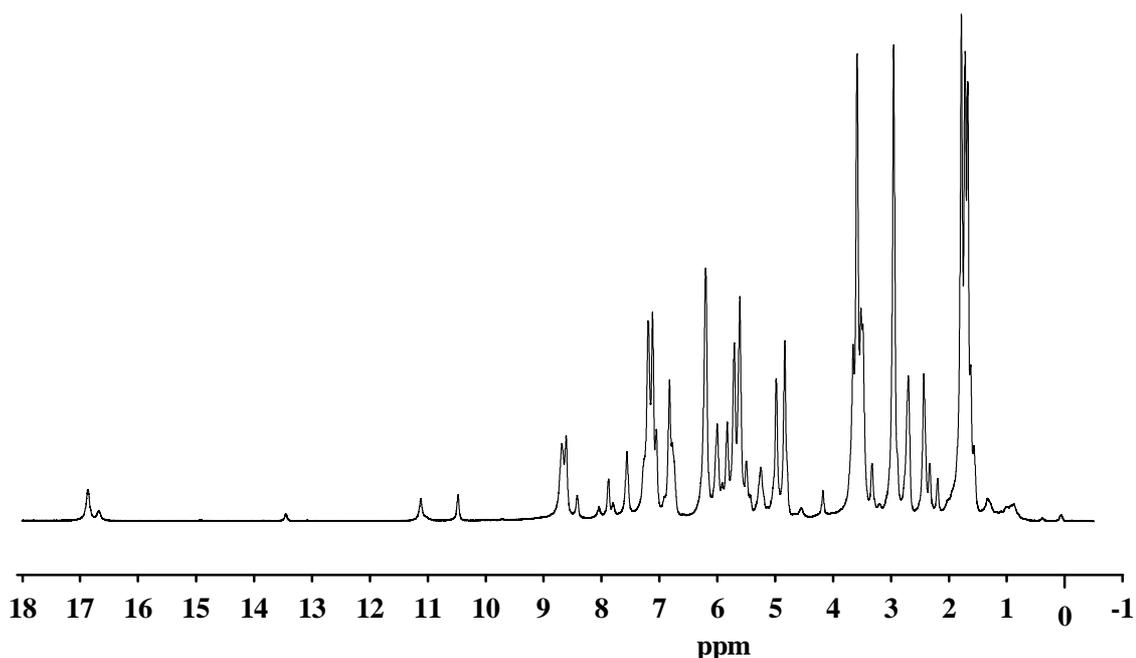


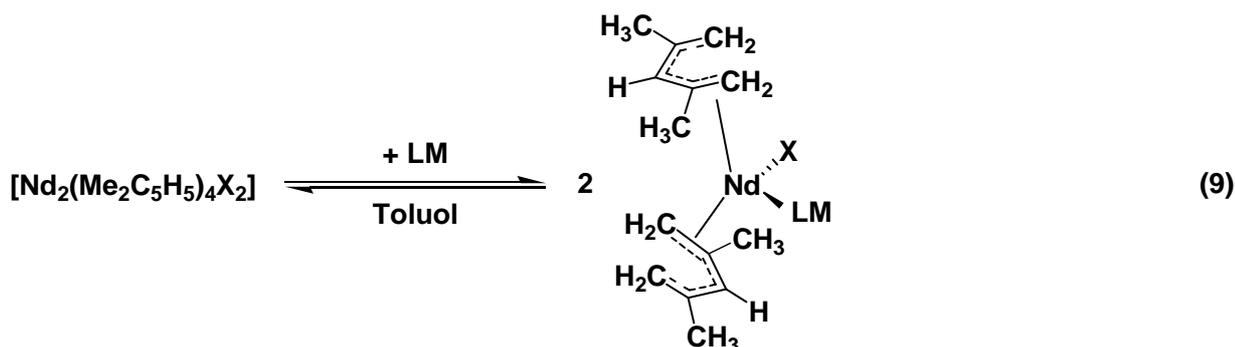
Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektrum vom Komplex **2c** in Pyridin- d_5 .

Wie dieses komplexe Spektrum belegt, kommt es bei der Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel (Überschuss) offensichtlich zu einer Reaktion mit dem Komplex **2c**. Bei der Reaktion wurde nicht die erwartete reine monomere Form von **2c** gebildet, sondern es entstand eine völlig neue Spezies.

Der Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit dem von der Lutetiumverbindung $[\text{Lu}\{\eta^5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5\}\{\eta^5:\eta^3\text{-(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)C}_3\text{H}_3\text{(CH}_3\text{)}\}]$ [**52**, **53**], lässt die Vermutung zu, dass es zu einer basenkatalysierten intramolekularen MICHAEL-Addition zwischen zwei Liganden gekommen ist. In gleicher Weise wie es in diesem Abschnitt für Komplex **2c** beschrieben wurde reagiert auch der Komplex **2b**.

2.5.3. Zur Reaktivität von **2b** mit π -Donor-Liganden

Wie schon in Kapitel 2.5.2. ausgeführt, besteht in den Lösungen der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-halogenid-Verbindungen ein Gleichgewicht zwischen dimerer und monomerer Form der Komplexe (Reaktionsgleichung 8). Dieses Gleichgewicht lässt sich durch Zusatz von z. B. Pyridin als eine LEWIS-Base in Richtung der monomeren Form unter Ausbildung eines Pyridinadduktes **2d** (siehe 2.5.4.) verschieben. In solchen monomeren Einheiten besitzt das Neodym die Koordinationszahl acht (Reaktionsgleichung (9)).



In diesem Zusammenhang wurde überprüft, inwieweit LEWIS-Basen wie das Norbornen, 2,5-Norbornadien und das 1,3-Butadien in der Lage sind, das Gleichgewicht gemäß Reaktionsgleichung (9) in Richtung der monomeren Einheiten zu verschieben. Die Reaktivität der oben erwähnten LEWIS-Basen gegenüber dem Komplex **2b**, gelöst in Toluol- d_8 bzw. Cyclohexan- d_{12} , wurde mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie kontrolliert. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die verwendete LEWIS-Base am Zentralatom der monomeren Form koordiniert. Die entstandene monomere Einheit sollte ein Spektrum liefern, welches dem Spektrum der monomeren Form von **2c** vergleichbar ist (siehe auch Tabelle 15, Seite 33). Des weiteren sollten bei einer Koordination der LEWIS-Base am paramagnetischen Zentrum, die Signale der an dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff befindlichen Protonen einem deutlichen paramagnetischen Shift unterliegen. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde der Komplex **2b** unter anaeroben Bedingungen in die NMR-Röhrchen eingewogen, im entsprechenden Lösungsmittel ($[\text{Nd}]$ ca. 0,2 mol/l) gelöst und mit der jeweiligen LEWIS-Base (Molverhältnis 1:2) versetzt. Ein ^1H -NMR-Spektrum wurde unmittelbar nach dem Zusammengeben der Komponenten und ein weiteres nach 24 Stunden aufgenommen. Nach Abschluss der Versuche musste konstatiert werden, dass die verwendeten LEWIS-Basen (Norbornen, 2,5-Norbornadien und 1,3-Butadien) weder bei einem Zusatz von 1:2 noch im Überschuss (1:10–50), dazu in der Lage waren, das Dimer-Monomer Gleichgewicht in Richtung der Monomereinheiten zu verschieben. Offensichtlich reicht die Donorstärke der verwendeten LEWIS-Basen nicht aus, um die Nd–Br-Brücken aufzubrechen bzw. am Nd^{3+} -Kation bereits koordiniertes Toluol zu verdrängen.

Erst der Zusatz von stärkeren Donorlösungsmitteln wie THF oder Pyridin führte zu einer deutlichen Verschiebung des Gleichgewichtes und im Falle des Pyridins konnte das Addukt auch isoliert werden (siehe Kapitel 2.5.4.).

2.5.4. Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **2d**

Wie einige NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten (Kapitel 2.5.2.), lässt sich durch die Zugabe von Pyridin als LEWIS-Base, ein bestehendes Monomer-Dimer-Gleichgewicht in Lösungen von **2c** bzw. **2b** in Richtung des Monomers verschieben (siehe auch Abbildung 13 und Tab. 19, S. 38 für **2c**). Deshalb wurde versucht, einen Komplex vom Typ $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **2d** in Substanz zu isolieren. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan ausgewählt, da so eine potenzielle Konkurrenzreaktion des Lösungsmittels ausgeschlossen werden konnte. Zur Umsetzung wurden 0,8 g (0,96 mmol) **2b** in 10 ml Cyclohexan vorgelegt und kräftig gerührt. Während des Rührens entstand eine Suspension, bestehend aus einer schwach roten Lösung und einem roten kristallinen Feststoff. Zu dieser Suspension wurden sehr langsam, mittels einer Spritze, 0,16 ml (1,93 mmol) Pyridin bei Raumtemperatur getropft. Bereits nach den ersten Tropfen Pyridin konnte beobachtet werden, wie die roten Kristalle von **2b** zerfallen und offensichtlich in Lösung gehen. Aus der Lösung fiel während der Zugabe des restlichen Pyridins ein feinkristalliner orangebrauner Feststoff aus. Die so entstandene Suspension wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 90 °C erwärmt. Dabei löste sich ca. 80 % des Feststoffes auf, und es entstand eine rote Lösung aus der das Produkt beim Abkühlen wieder ausfiel. Diese Prozedur wurde noch einmal wiederholt und im Anschluss das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende orange Feststoff wurde zwei Stunden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es konnte in 98 %iger Ausbeute ein analysenreines Produkt isoliert werden. Die Elementaranalyse sowie die nachfolgend beschriebene ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung sprechen für einen Komplex der Zusammensetzung: $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **2d**. Um für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wurde bei 100 °C eine gesättigte Lösung von **2d** in Cyclohexan hergestellt. Diese Lösung wurde dann mittels Thermostatisierung über einen Zeitraum von vier Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur eine weitere Woche erschütterungsfrei aufbewahrt. Auf dieser Art und Weise wurden zahlreiche rote Kristalle erhalten, welche sich allerdings, infolge Zwillingsbildung, nicht für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse eigneten.

¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bromid-Pyridin-Komplex wurde in THF- d_8 - und Cyclohexan- d_{12} -Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

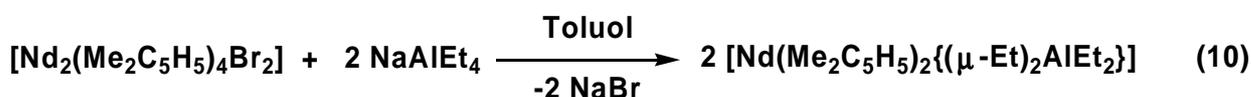
Tabelle 20: ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) für den Komplex [Nd(Me₂C₅H₅)₂Br(py)] **2d** in THF- d_8 bzw. Cyclohexan- d_{12} (gesättigte Lösungen).

Lösungsmittel Zuordnung	THF- d_8		Cyclohexan- d_{12}	
	M	D	M	D
CH ₃	-1,63	7,14	-1,60	
H ^c	8,35	28,52	8,32	
H ^b	-29,41	-26,34	-29,33	
H ^a	20,16		19,92	
koord. Pyridin	6,53 (br)		6,63 (br)	
	6,63 (br)		7,10 (br)	
	7,28 (br)		–	

Wie eine starke Linienverbreiterung belegt, kommt es offensichtlich zu einem schnellen Austausch der koordinierten Lösungsmittelmoleküle. Allerdings konnten die Signale, aufgrund der in Kapitel 2.2. näher beschriebenen Phänomene, für das koordinierte THF nicht eindeutig zugeordnet werden. Dieses Austauschphänomen wurde aber auch bei dem analogen Lanthankomplex beobachtet und kann bei dieser diamagnetischen Verbindung besser ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt und qualitativ beschrieben werden. Aus den genannten Gründen soll im Abschnitt 2.7.3. noch einmal gesondert auf diesen Austausch eingegangen werden. Während des dynamischen Austauschprozesses kommt es auch zu einer Rekombination von lösungsmittelfreien Monomereinheiten zu dem entsprechenden dimeren Komplex **2b**, der über die zusätzlichen Signale im Spektrum von **2d** (Tabelle 20) identifiziert wurde. Eine derartige Austauschreaktion des Lösungsmittels mit dem am Zentralatom koordinierten Pyridin entfällt in Cyclohexan- d_{12} . Wie aus der Tabelle 20 ersichtlich ist, sind in diesem Lösungsmittel nur noch die Resonanzen der monomeren Form und die Signale für das am Zentralatom koordinierte Pyridin erkennbar.

2.5.5. Reaktion von **2b** mit Natrium-tetraethylaluminat

Da Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-tetraalkylaluminat eine gut bekannte Verbindungsklasse darstellen [82], wurde geprüft, ob auch ein Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-tetraethylaluminat durch doppelte Umsetzung gemäß Reaktionsgleichung (10) zugänglich ist.



Dazu wurde eine Lösung von 0,58 g (0,69 mmol) **2b** in 15 ml Toluol bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von 0,23 g (1,39 mmol) NaAlEt₄ in 10 ml Toluol versetzt. Die rote Farbe der Lösung vertiefte sich, und es bildete sich ein hellbrauner Niederschlag, der abfiltriert wurde und sich als stark bromidhaltig erwies. Die tiefrote Lösung wurde im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und dann bei -45 °C aufbewahrt. Nach zwei Tagen hatten sich tiefrote, glänzende Kriställchen abgeschieden, die kein Bromid enthielten und extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich waren.

Aus nahezu gesättigten Lösungen der Substanz in Toluol gelang es, Einkristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu züchten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Aus den Daten der Kristallstrukturanalyse geht hervor, dass es sich bei der Substanz nicht um das erwartete [Nd(Me₂C₅H₅)₂AlEt₄] handelte, sondern um ein Überkomplex aus [Nd(Me₂C₅H₅)₃] und NaAlEt₄ der Zusammensetzung 2[Nd(Me₂C₅H₅)₃]·4NaAlEt₄ **1b**.

Die asymmetrische Einheit ist in der Abbildung 15 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 21.

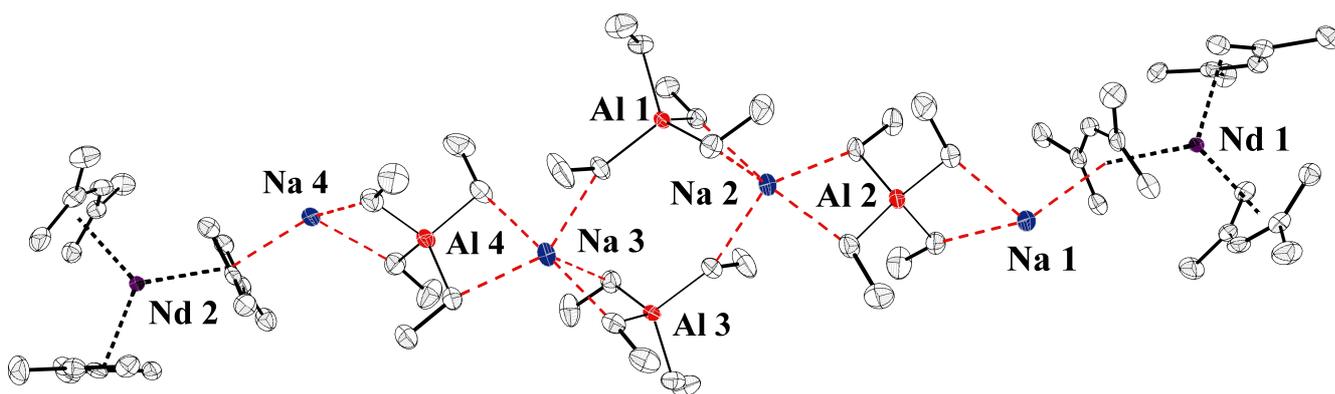


Abbildung 15: Darstellung der asymmetrischen Einheit von **1b**, die der Summenformel 2Nd(Me₂C₅H₅)₃·4NaAlEt₄ entspricht (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ und ist aus tetramer angeordneten NaAlEt_4 -Einheiten, die am linken und rechten Rand jeweils von einer $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Einheit flankiert werden, aufgebaut. Dabei fungiert einer der 2,4-dmp-Liganden der jeweiligen $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Einheit als π -Brückenligand und stellt so die Verbindung zwischen dem tetraedrisch koordinierten Na^+ -Kation und einem Neodymkation her (siehe auch Abbildung 16).

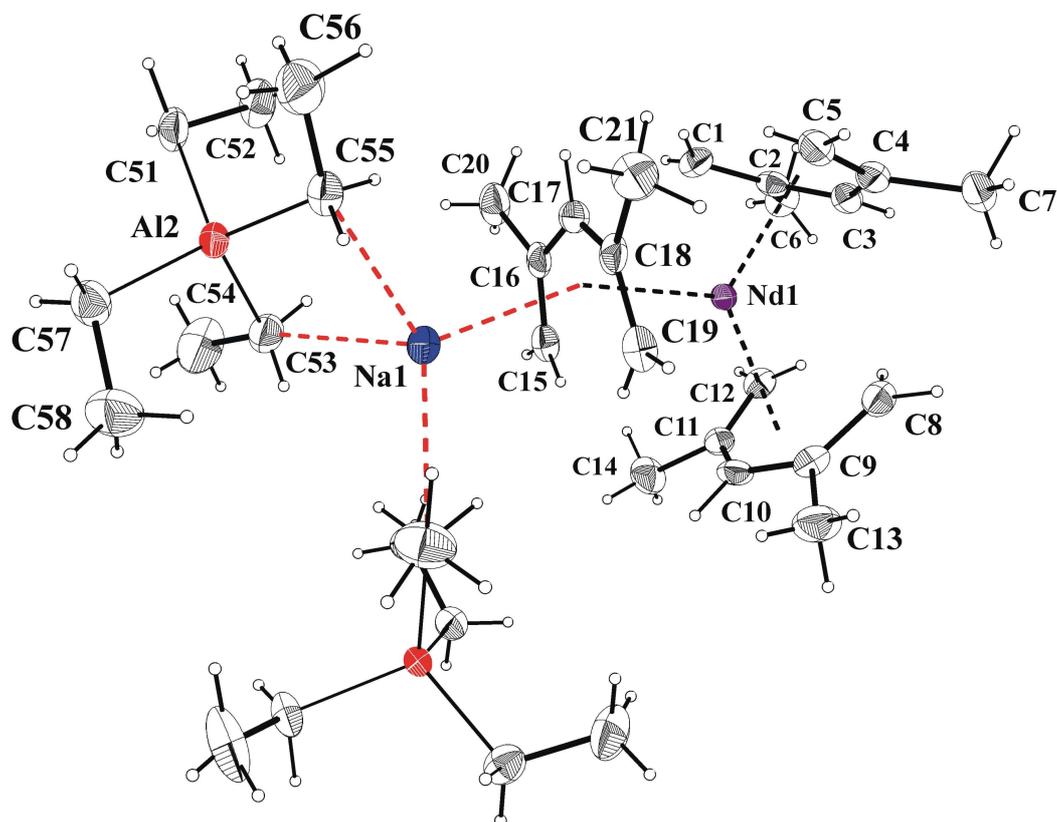


Abbildung 16: Ausschnitt aus der asymmetrische Einheit (vgl. Abbildung15) von **1b** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %) mit der tetraedrischen Koordination des äußeren Natriumion Na1 (analog auch Na4).

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) einer [Nd(Me₂C₅H₅)₃]-Einheit im Kristall von **1b**.

Nd–C1	274,8(6)	Nd–C8	277,8(6)	Nd–C15	287,2(5)
Nd–C2	285,5(5)	Nd–C9	285,5(6)	Nd–C16	288,7(5)
Nd–C3	275,4(5)	Nd–C10	274,5(5)	Nd–C17	276,3(5)
Nd–C4	282,4(5)	Nd–C11	281,3(5)	Nd–C18	287,2(5)
Nd–C5	275,1(6)	Nd–C12	275,6(6)	Nd–C19	284,9(5)
C1–C2	137,1(7)	C8–C9	136,3(8)	C15–C16	135,9(8)
C2–C3	141,9(9)	C9–C10	141,6(9)	C16–C17	141,8(9)
C3–C4	142,4(6)	C10–C11	143,0(9)	C17–C18	142,1(9)
C4–C5	137,5(8)	C11–C12	137,3(8)	C18–C19	136,2(8)
Na1–C53	270,9			Cg1...Nd1	241,4
Na1–C55	266,5			Cg1...Na1	250,4
C2–C3–C4	131,5(5)	C9–C10–C11	130,9(4)	C16–C17–C18	130,7(5)
C3–C4–C5	128,1(6)	C10–C11–C12	127,8(5)	C17–C18–C19	127,1(5)
C1–C2–C6	118,1(7)	C8–C9–C13	117,2(6)	C15–C16–C20	116,4(6)
C3–C2–C6	114,9(5)	C10–C9–C13	115,2(5)	C17–C16–C20	116,1(6)
C3–C4–C7	114,7(5)	C10–C11–C14	115,8(5)	C17–C18–C21	115,0(5)
C5–C4–C7	117,1(6)	C12–C11–C14	116,3(6)	C19–C18–C21	117,9(6)
Cg1 ^{a)} ...Nd1...Cg2	119,8	Na1...Cg1...Nd1	155,3		
Cg1...Nd1...Cg3	120,5	C53...Na1...C55	76,5		
Cg2...Cg3...Nd1	119,7	C53...Na1...C55	76,5		

^{a)} Cg1: Schwerpunkt von C1,...,C5; Cg2: Schwerpunkt von C8,...,C12; Cg3: Schwerpunkt von C15,...,C19.

Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit den Werten für den Komplex **1a** (Tabelle 9, Kapitel 2.4.1.) zeigt einen deutlichen Einfluss des Na⁺-Kations auf die Bindungsabstände im Ligandensystem der Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Einheiten. Während der verbrückende 2,4-dmp-Ligand von dem Zentralatom etwas abrückt, werden die beiden anderen Liganden an das Zentralatom näher heran gezogen. Auffällig ist, dass dieser Effekt sich besonders auf die terminalen C-Atome der 2,4-dmp-Anionen auswirkt. So werden die terminalen C–Nd-Abstände beim verbrückenden Liganden (C15 und C19) um 7,6 bzw. 6,7 pm vergrößert, während die restlichen C–Nd-Abstände in diesen Liganden relativ unbeeinflusst bleiben. In den beiden anderen Liganden werden dagegen die terminalen C–Nd-Abstände (C8, C12 und C1, C5) in einem Bereich von 2,6-5,8 pm verringert. Erklärbar wird dieser Effekt, wenn man bedenkt, dass die negative Ladung des 2,4-dmp-Anions auf die beiden terminalen und das mittelständige C-Atom konzentriert ist. Diese Ladungskonzentration folgt aus MO-Berechnungen, wie sie von ERNST [83] beschrieben wurden. Vergleichbare Werte werden auch in dem zweiten Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym-Baustein der asymmetrischen Einheit gefunden.

Alle Bindungslängen und -winkel im Inneren der 2,4-dmp-Anionen werden durch diese Art der Koordination nicht beeinflusst, die auftretenden Abweichungen liegen innerhalb der angegebenen Standardabweichungen.

Im Inneren der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Natriumkationen (Na 2 und Na 3), die jeweils von zwei α -C-Atomen aus zwei verschiedenen Tetraethylaluminat-Anionen und einem α -C-Atomen aus einem dritten Tetraethylaluminat-Anion koordiniert werden. Die geometrische Anordnung der α -C-Atome lässt sich am besten mit der Geometrie einer verzerrten trigonalen Bipyramide beschreiben (siehe auch Abbildung 17). Die Tabelle 22 zeigt ausgewählte Bindungslänge und -winkel zu der Abbildung 17.

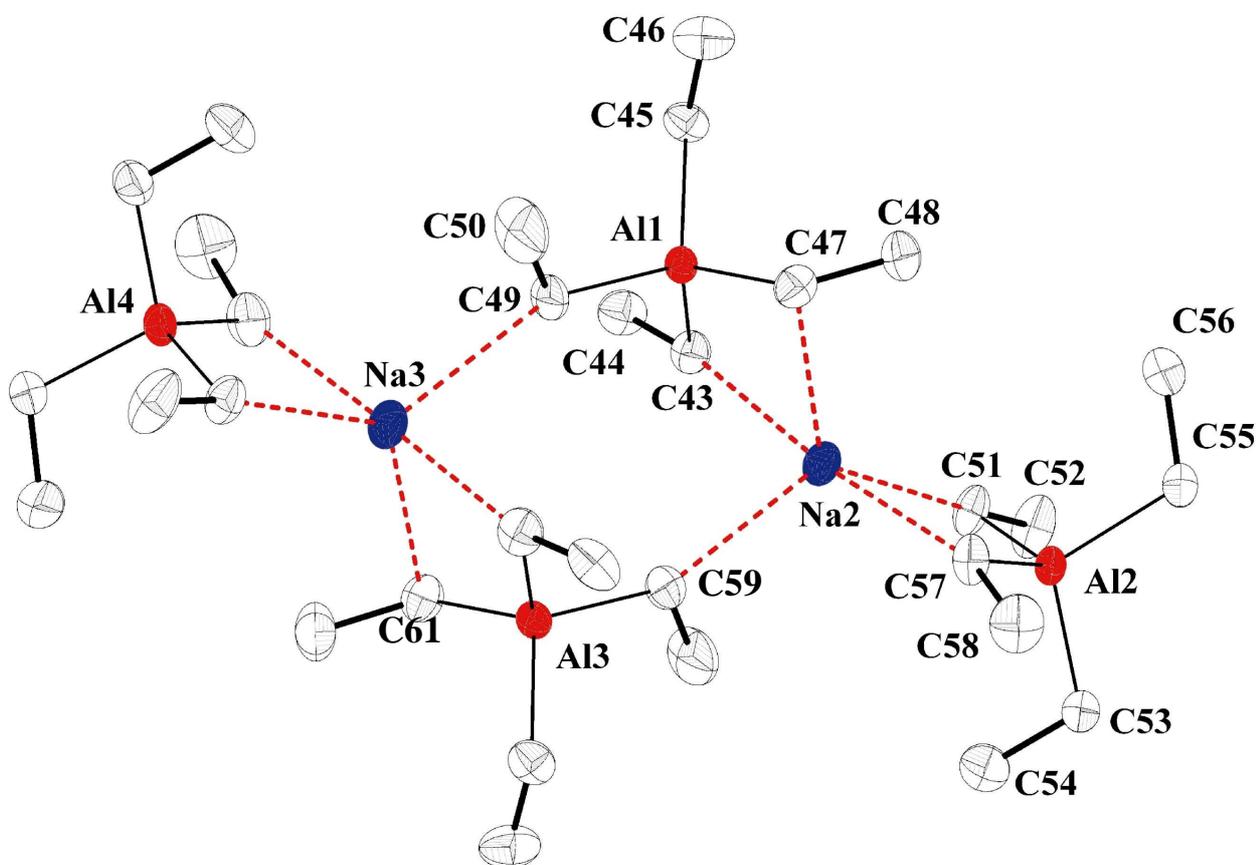


Abbildung 17: Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit von **1b** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %) mit der Koordination der beiden inneren Natriumionen Na2 und Na3 durch die $[\text{AlEt}_4]^-$ -Anionen.

Im Inneren der Struktur (Abbildung 17) befindet sich ein Achtring, der aus den Atomen Al1, Al3, Na2, Na3 sowie aus den vier C-Atomen C47, C49, C59 und C61 gebildet wird. Dabei liegen die beiden Aluminiumatome sowie die C-Atome C49 und C61 nahezu in einer Ebene. Die größte Abweichung von dieser mittleren Ebene beträgt 0,44(2) pm.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) der Baueinheit gemäß Abbildung 17.

C43–C44	151,7(8)	C51–C52	154,0(8)	C43–Na2	278,2(6)
C45–C46	151,7(9)	C53–C54	152,5(10)	C47–Na2	275,0(7)
C47–C48	153,4(9)	C55–C56	153,5(9)	C51–Na2	269,6(5)
C49–C50	151,1(10)	C57–C58	151,6(10)	C57–Na2	282,1(6)
Al1–C43	203,5(6)	Al2–C51	201,3(7)	C49–Na3	287,6(6)
Al1–C45	200,6(6)	Al2–C57	202,6(5)	Na2–C61	279,6(6)
Al1–C47	201,0(6)	Al2–C55	202,1(5)	Al2–Na1	323,1(2)
Al1–C49	201,1(5)	Al2–C53	202,0(7)		
C44–C43–Al1	111,0(4)	C52–C51–Al2	108,5(4)	Al2–C51–Na2	88,2(2)
C46–C45–Al1	119,5(4)	C54–C53–Al2	111,0(5)	Al2–C57–Na2	84,6(2)
C48–C47–Al1	115,9(5)	C56–C55–Al2	113,7(4)	Na1–Al2–Na2	173,1(1)
C50–C49–Al1	115,9(5)	C58–C57–Al2	113,1(4)		
C45–Al1–C47	108,5(3)	C51–Al2–C53	107,8(3)		
C45–Al1–C49	112,3(3)	C51–Al2–C55	107,2(2)		
C47–Al1–C43	113,5(2)	C53–Al2–C55	110,8(2)		
C47–Al1–C49	108,7(3)	C51–Al2–C57	112,3(2)		
C45–Al1–C43	106,2(2)	C53–Al2–C57	107,7(3)		
C49–Al1–C43	107,8(2)	C55–Al2–C57	111,1(3)		

Die beiden Natriumatome¹ Na2 und Na3 befinden sich 32,56(9) oberhalb bzw., 38,9(1) pm unterhalb dieser mittleren Ebene. Abgeschlossen wird dieses Arrangement durch zwei C-Atome wobei das Atom C47 176,0(2) pm oberhalb und das Atom C 9 181,2(2) pm unterhalb der mittleren Ebene der Atome Al1, Al3, C49 und C61 liegt. In dieser Anordnung werden die beiden Aluminiumatome jeweils verzerrt tetraedrisch von C-Atomen umgeben. Die Bindungslängen der Aluminiumatome zu den α -C-Atomen innerhalb der Tetraethylaluminat-Anionen liegen in einen Bereich von 200,6(6)–203,5(6) pm. Die Winkel zwischen den das Aluminiumatom koordinierenden α -C-Atomen und dem Aluminium liegen in einen Bereich von 106,2(2)–113,5(2)°. Die gefundenen Werte für die Tetraethylaluminat-Anionen im Kristall von **1b** sind damit vergleichbar mit den Werten, wie sie von MEDLEY [84] durch Röntgenkristallstrukturanalyse für das Natrium-tetraethylaluminat ermittelt wurden.

Durch eine Translation jedes Atoms der asymmetrischen Einheit entlang der kristallographischen *a*-Achse um den Betrag der Gitterkonstante *a* kommt es in der Ebene, die durch die kristallographischen Achsen *a* und *c* aufgespannt wird, zu der Ausbildung einer zweidimensionalen periodischen Struktur (Bandstruktur). In dieser bandartigen Struktur sind

¹ Die Bezeichnung „Natriumatome“ bzw. „Aluminiumatome“ bezieht sich hier und in den folgenden Diskussionen zu den Röntgeneinkristallstrukturanalysen nur auf die Lagen nicht aber auf den Bindungszustand des Teilchens (Atom oder Ion).

die jeweiligen Einheiten über intermolekulare Na–C-Brücken verbunden. Zu den beiden Brücken (siehe auch Abbildung 18) steuert eine Einheit jeweils ein tetraedrisch koordiniertes Na-Atom und ein α -C-Atom aus einer Natrium-tetraethylaluminat-Einheit bei.

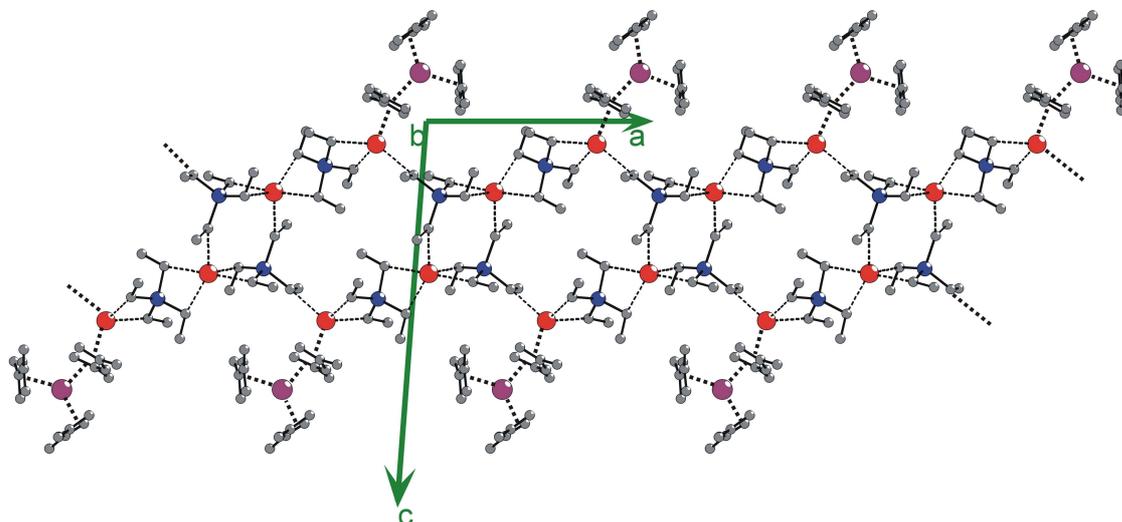


Abbildung 18: Periodische zweidimensionale Struktur von **1b** mit Na–C-Brücken zwischen den asymmetrischen Einheiten entlang der *a*-Achse. Die Atomsorten sind wie folgt dargestellt: Na, Nd, Al, die H-Atome wurden nicht dargestellt.

Der Abstand zwischen den Brückenatomen beträgt 277,6 pm bzw. 279,7 pm.

In Richtung der kristallographischen *c*-Achse sind diese Bänder derart gepackt, dass zwischen den tetrameren Natrium-tetraethylaluminat-Einheiten ein Doppelstrang aus Neodymatomen entsteht, dessen Liganden einer Art „Reißverschlussprinzip“ folgend ineinander greifen (siehe auch Abbildung 19).

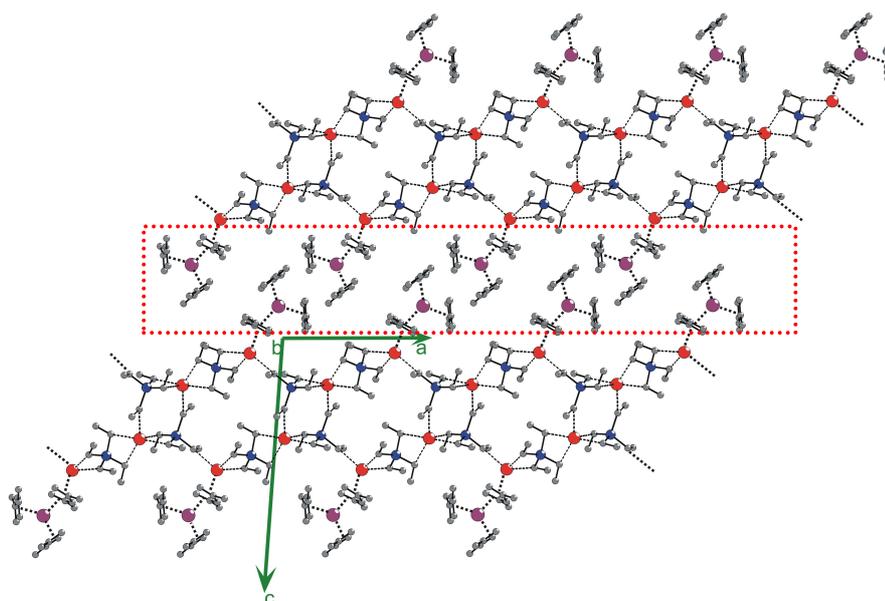
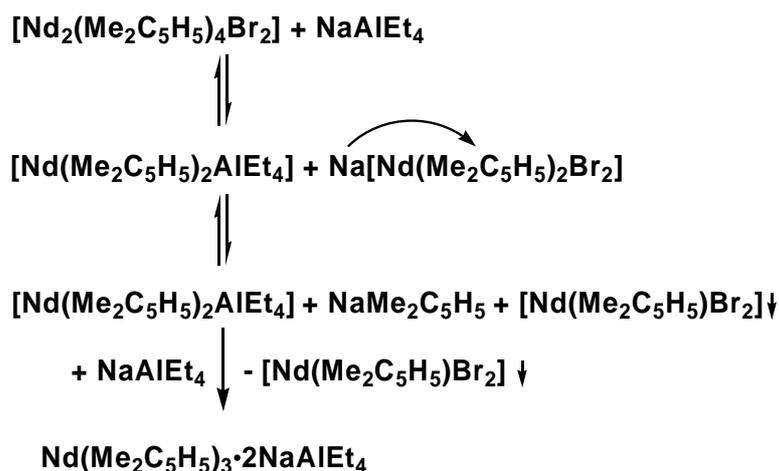


Abbildung 19: Packung der periodisch zweidimensionalen Struktur von **1b** mit Na–C-Brücken und den Neodym-Doppelsträngen. Die Atomsorten sind wie folgt dargestellt: Na, Nd, Al, die H-Atome wurden nicht dargestellt.

Diese Bänder werden offensichtlich durch H- π -Wechselwirkungen zusammengehalten. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen dem H-Atom des einen Liganden und einem terminalen C-Atom des anderen Liganden beträgt 285,4 pm. Die Stapelung der Schichten entlang der kristallographischen *b*-Achse wird im Bildanhang in der Abbildung A0 wiedergegeben. Der Abbildung A0 kann man entnehmen, dass die in der *a*, *c*-Ebene gewellt angeordneten Schichten entlang der kristallographischen *b*-Achse versetzt gepackt werden. Die Packung erfolgt derart, dass alternierend auf einen Na,Al-Strang ein Nd-Doppelstrang folgt.

Mögliche Bildungsreaktion

In der asymmetrischen Einheit der beschriebenen Struktur befinden sich zwei [Nd(Me₂C₅H₅)₃]-Einheiten, die sich nur aus der Ausgangsverbindung **2b** in einer Ligandenumgruppierungsreaktion gebildet haben können. Offensichtlich ist das Na⁺-Kation aus dem Natrium-tetraethylaluminat nicht in der Lage, das Br⁻-Anion vom Nd³⁺-Kation abzutrennen. Die Bildung von **1b** lässt sich mit dem im Reaktionsschema (3) formulierten Reaktionsablauf plausibel beschreiben.



Reaktionsschema 3: Hypothetisches Reaktionsschema zur Erklärung der Bildungsreaktion von **1b**.

Danach wirkt NaAlEt₄ lediglich als Katalysator bei der Ligandenumgruppierungsreaktion des [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂]-Komplexes zum [Nd(Me₂C₅H₅)₃]-Komplex und der entsprechenden schwerlöslichen Monopentadienylverbindung [Nd₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂]. Das Bromid-Anion verbleibt so am Neodym(III) und das Na⁺-Kation kann in der Lösung mit einem 2,4-dmp-Anion über eine μ - π -Wechselwirkung in Kontakt treten, woraus letztlich die Überkomplexbildung zu **1b** resultiert.

¹H- und ²⁷Al-NMR-Charakterisierung des Überkomplexes 2Nd(Me₂C₅H₅)₃·4NaAlEt₄, **1b**

Aufgrund der durch die Röntgeneinkristallstrukturanalyse gewonnenen Strukturinformationen für den Komplex **1b** wurde davon ausgegangen, dass man in Toluol-d₈ ein ¹H-NMR-Spektrum erhält, welches weitgehend dem Spektrum der Komponenten **1** und NaAlEt₄ entspricht. Die Resonanzlagen und Intensitäten des tatsächlich erhaltenen ¹H-NMR-Spektrums in Toluol-d₈ zeigt Tabelle 23.

Tabelle 23: ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und Intensitäten der Protonenresonanzen für den Komplex **1b** in Toluol-d₈.

Spezies	Zuordnung der Protonenresonanzen				
	CH ₃	H ^c	H ^b	H ^a	Ethylligand
2 Nd(Me₂C₅H₅)₃ 4 NaAlEt₄	-1,78 (6H)	8,18 (1H)	-29,41(2H)	20,04 (2H)	1,21 (s, 12H) 0 (br, 7H)
dimere Nd(Me₂C₅H₅)₂- Ethyl-Einheiten	9,94 (6H)	45,21 (1H)	-35,41(2H)	-32,98 (2H)	1,37(s, br, 4H) ^{a)} 0,76 (s, br, 5H) ^{a)}
NaAlEt₄ (Referenz)	–	–	–	–	1,34 (tr, 12H) -0,43 (q, 8H)
<u>1</u> (Referenz)	-1,73	8,76	-30,19	21,30	–

^{a)} W_{1/2} = 9–31 Hz.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ergab sich ein weitaus komplexeres Spektrum als für **1b** erwartet. Die Signallagen für die Tris(2,4-dmp)-Einheiten stimmen sehr gut mit den chemischen Verschiebungen überein, wie sie für den Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex **1** gefunden wurden (vgl. Tabelle 8, Kap. 2.4.1.) Dazu kommen Signale, die in einem Bereich liegen, der typisch ist für die dimere Form der Komplexe **2b** und **2c** (siehe Tabelle 13). Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass es in Lösungen von **1b** zwischen denen im Festkörper vorliegenden vier tetramer angeordneten NaAlEt₄-Einheiten und den beiden [Nd(Me₂C₅H₅)₃]-Einheiten wahrscheinlich zur Ausbildung eines dynamischen Gleichgewichts kommt und dimer aufgebaute Bis(2,4-dmp)neodym(III)-Ethyl-Einheiten entstehen, die dann das den dimer aufgebauten Komplexen **2b** und **2c** vergleichbare Spektrum erzeugen. In dieser Gleichgewichtsreaktion muss es außerdem zu einem Austausch der 2,4-dmp-Liganden am Neodym mit den Ethylliganden vom Aluminium kommen. Eine wichtige Stütze erhält diese Hypothese durch das in Abbildung 20 dargestellte ²⁷Al-NMR-Spektrum, dessen Daten im Vergleich mit den Daten eines ²⁷Al-NMR-Spektrums des reinen Natrium-tetraethylaluminat-Komplexes in Tabelle 24 wiedergegeben werden.

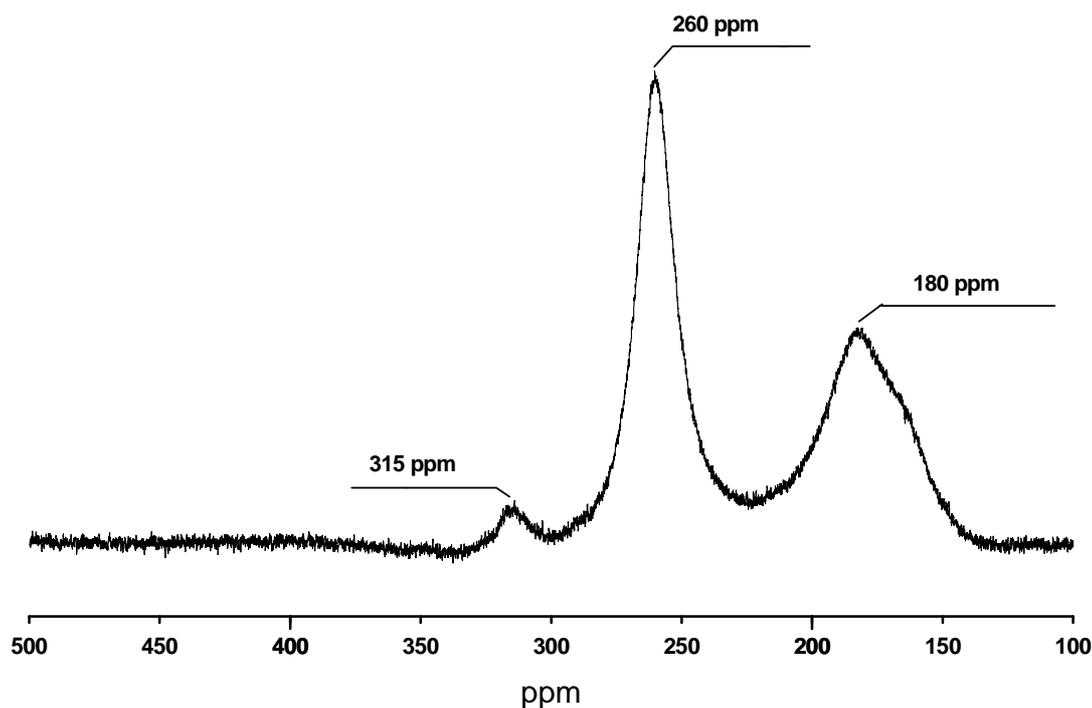


Abbildung 20: ^{27}Al -NMR-Spektrum des Komplexes **1b** in Toluol- d_8 .

Tabelle 24: ^{27}Al -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und Halbwertsbreiten ($W_{1/2}$ in Hz) von **1b** in Toluol- d_8 und NaAlEt_4 .

Verbindung	δ	KZ	$W_{1/2}$
1b	180	4	5037
	260	3	2274
	315	3	breit
NaAlEt_4	153	4	204

Wenn in Toluol-Lösungen von **1b** nur die Tetraethylaluminat-Anionen vorliegen würden, sollte nur ein Signal in dem für vierfach koordinierte ^{27}Al -Kerne typischen Bereich (siehe auch Kap. 2.3.) auftreten. Im Spektrum sind jedoch zwei zusätzliche ^{27}Al -Signale vorhanden, die in einem Bereich liegen, wie er typisch für Aluminiumkerne mit der Koordinationszahl drei ist. Eine Ursache hierfür könnte die Bildung von Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)ethyl-aluminium-Spezies sein, die in verbrückten bzw. nicht verbrückten Einheiten vorliegen. Eine genaue Zuordnung der Signale konnte aufgrund des unbekanntem paramagnetischen Einflusses des Neodym(III)-Ions nicht getroffen werden. In welcher Form der Komplex letztlich in Lösung vorliegt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

2.5.6. Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dibromid·0,33THF, [Nd(Me₂C₅H₅)Br₂(thf)_{0,33}], **3**

Das bei der Reaktion von [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] mit zwei Äquivalenten NaAlEt₄ (vgl. Abschnitt 2.5.5.) erhaltene stark bromidhaltige und aus stöchiometrischen Gründen als Mono(2,4-dmp)neodym(III)-dibromid-Komplex [Nd(Me₂C₅H₅)Br₂] formulierte zweite Reaktionsprodukt gab Veranlassung zu prüfen, ob diese Verbindung auch durch Komproportionierung gemäß Reaktionsgleichung (11) direkt zugänglich ist und dann näher charakterisiert werden kann.



Die analoge Chlorid-Verbindung war, von TAUBE und GEITNER [19] auf diese Weise dargestellt und durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse als hexamer aufgebauter Cluster-Komplex der Zusammensetzung [Nd₆(Me₂C₅H₅)₆Cl₁₂(thf)₂] identifiziert worden.

Zur Synthese des Bromid-Komplexes wurde gemäß Reaktionsgleichung (11) die Lösung des Tris(2,4-dmp)-Komplexes **1** in Toluol mit zwei Äquivalenten NdBr₃·4THF in fester Form versetzt und die erhaltene braunrote Reaktionsmischung zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung bis zur vollständigen Auflösung des NdBr₃ zehn Minuten auf 100 °C erwärmt. Nach Filtration über eine G4-Fritte wurde die erhaltene klare rote Lösung im Vakuum auf $\frac{3}{4}$ des Volumens eingengt und dann bei -40 °C aufbewahrt. Nach zwei Tagen hatte sich der Komplex als feinkristalliner Niederschlag abgeschieden. Die Ausbeute an analysenreiner roter feinkristalliner Substanz betrug 50 %. Die Elementaranalyse ergab eine prozentuale Zusammensetzung, die der theoretisch berechneten Zusammensetzung von [Nd(Me₂C₅H₅)Br₂(thf)_{0,33}] entsprach. In Analogie zur Chlorid-Verbindung wird ebenfalls eine hexamere Clusterstruktur [Nd₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₂] angenommen. Der Bromid-Komplex ist in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwerlöslich.

Kristallisationsversuche aus Toluol bei -20 bis -40 °C ergaben keine für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle. In THF ist der Komplex gut löslich, unterliegt aber in der Lösung im Verlauf einiger Stunden in Umkehrung seiner Bildungsreaktion (11) einer Ligandenumgruppierungsreaktion zum Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex **1** und Neodym(III)-bromid, das sich als violetter Niederschlag abscheidet. Dementsprechend zeigt das in THF-d₈ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zwei Signalfolgen, deren chemische Verschiebungen mit Zuordnung und relativen Intensitäten in Tabelle 25 angegeben sind.

Tabelle 25: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und deren Zuordnung einer Lösung von **3** in THF- d_8 bei Raumtemperatur.

Zuordnung	3	$[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\text{a)}$	1 ^{b)}
CH₃	7,50 (6H)	-1,54 (6H)	-1,66
H^c	46,78 (1H)	8,39 (1H)	8,36
H^b	-25,88 (2H)	-29,26 (2H)	-29,43
H^a	-24,38 (H)	20,22 (2H)	20,16

a) Durch den Zerfall von **3** entstandener Komplex **1**.

b) Daten des Komplexes **1** nach der Synthese (siehe auch Kapitel 2.4.1. Tabelle 8).

Die dem Komplex **3** zugeordneten Signale entsprechen in den chemischen Verschiebungen denen der dimeren Komplexe **2b** und **2c** (vgl. Tabelle 14 und 15). Offenbar bedingt die oligomere Struktur bei **3** einen vergleichbaren paramagnetischen Shift für das 2,4-dmp-Anion. Die Bildung von **1** wird durch eine zweite Signalfolge angezeigt, die in ihrer Lage mit den für **1** angeführten Referenz-Signalen vollständig übereinstimmt.

2.5.7. Diskussion und Schlussfolgerungen

Eine Strukturaufklärung der (2,4-dmp)neodym(III)-Komplexe mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie war aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Nd(III)-Ions nicht möglich. Diese Eigenschaft des Nd(III)-Ions erschwert ebenfalls die Auswertung der gemessenen ^1H -NMR-Spektren, brachte aber bei der Untersuchung des Dimer-Monomer-Gleichgewichts auch entscheidende Vorteile.

Die Bis(2,4-dmp)neodym(III)-halogenid-Komplexe **2a**, **2b** und **2c**, die im Festkörper in der Form von dimeren Einheiten vorliegen, zeigen in Lösung ein Dimer-Monomer-Gleichgewicht. Die Lage des Gleichgewichts ist abhängig von der Donorstärke des jeweiligen Lösungsmittels und kann durch π -Komplexbildung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht merklich unter Monomer-Bildung beeinflusst werden.

2.6. Zur Reaktivität des Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) **1** mit BRØNSTED-Säuren

2.6.1. Reaktion mit *tert*-Butanol

Zur Darstellung weiterer Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplexe erschien die selektive Protolyse von Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III) mit geeigneten BRØNSTED-Säuren als eine aussichtsreiche Möglichkeit. Für eine erste Prüfung wurde *tert*-Butanol gewählt und die Abspaltung des 2,4-Dimethylpenta-1,3-diens in Toluol $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Versetzt man die Lösung von **1** in Toluol mit der berechneten Menge *tert*-Butanol (im Molverhältnis von Nd:*tert*-Butanol = 1) so tritt, erkennbar an der Änderung der Lösungsfarbe von braunrot nach hellrot, sofort eine Reaktion ein. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde von der klaren roten Lösung das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 21 wiedergegeben ist. Die chemischen Verschiebungen gemeinsam mit **1**, reinem 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien sowie reinen *tert*-Butanol, zeigt Tabelle 26.

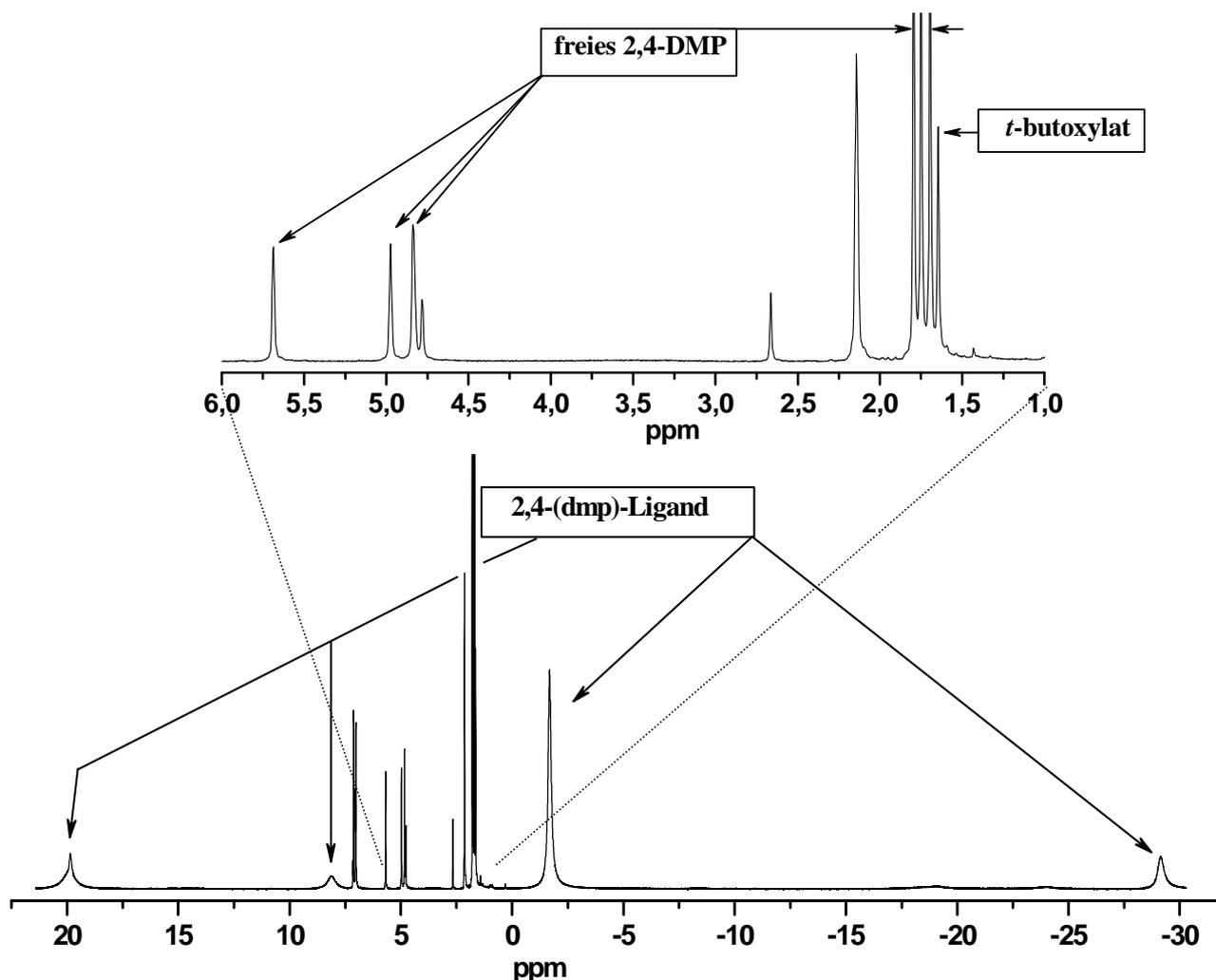


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Umsetzung von **1** mit *tert*-Butanol in Toluol- d_8 .

Tabelle 26: $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen (δ in ppm), ihre Zuordnung und Intensitäten von der Reaktionslösung **1**/*tert*-Butanol (1:1) in Toluol- d_8 und zum Vergleich die Werte für **1**, 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien und *tert*-Butanol. Alle Signale liegen als Singulets vor.

Zuordnung 2,4-dmp	Nd(2,4-dmp) _x	1 (Referenz) ^{a)}	Zuordnung	Me ₃ CO ⁻	Me ₃ COH (Referenz)
CH ₃	-1,68 (6H)	-1,73	CH ₃ :	1,65	1,26
H ^c	8,15 (1H)	8,76	OH:	-	2,01
H ^b	-29,26 (2H)	-30,19			
H ^a	19,86 (2H)	21,30			

2,4-DMP	(2,4-DMP) _{freies}	2,4-DMP (Referenz)
CH ₃	1,69 (3H); 1,75 (3H); 1,79 (3H)	1,74; 1,79; 1,83
CH ₂	4,84 (1H); 4,97 (1H)	4,83; 4,99
CH	5,69 (1H)	5,71

^{a)} siehe auch Tabelle 8, Kapitel 2.4.1.

Die aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung, klar ersichtlichen Signale für das 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien und das *tert*-Butanolat-Anion sind Beleg für die offenbar stöchiometrisch erfolgende protolytische Abspaltung eines 2,4-dmp-Anions aus dem Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex. Die Signallagen des neodymhaltigen Reaktionsproduktes entsprechen jedoch weitgehend denen für die Tris(2,4-dmp)-Verbindung **1**, so dass vermutlich der primär gebildete Bis(2,4-dmp)-*tert*-butanolat-neodym(III)-Komplex unbeständig ist und einer Ligandenumgruppierungsreaktion gemäß Reaktionsgleichung (12) unterliegt.



Entsprechend wurde bei Versuchen zur Isolierung des neodymhaltigen Reaktionsproduktes durch Einengen der Reaktionslösungen $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ als roter kristalliner Feststoff erhalten. In einem weiteren Versuch wurde die Eignung der stärker BRØNSTED-aciden Bis(brenzkatechinato)borsäure geprüft.

2.6.2. Reaktion mit Bis(brenzkatechinato)borsäure

Wasserfreie Bis(brenzkatechinato)borsäure (HBBB), siehe auch Abbildung 22, ist in THF und Toluol löslich und hat sich in der Allylnickel(II)-Chemie als sehr brauchbares Protolysereagenz zur Gewinnung entsprechender Allylnickel(II)-Komplexe bewährt [85, 86]. Zur Reaktion mit **1** wurde eine Lösung von **1** in THF bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter kräftigem Rühren mit einer Lösung der Säure in THF langsam tropfenweise versetzt. Dabei verändert sich die Lösungsfarbe von braunrot nach braungrün. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde das THF bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum abdestilliert und der so erhaltene grüne Feststoff für weitere zwei Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die erhaltene

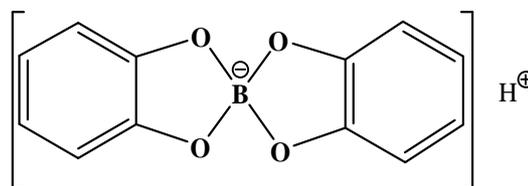


Abb. 22: Bis(brenzkatechinato)borsäure (HBBB).

Substanz löst sich in Toluol mit grüner Farbe, beim Erwärmen der Lösung erfolgt jedoch Zersetzung unter Abscheidung eines weißen Feststoffes. In Diethylether erhält man eine gelbgrüne Lösung, aus der sich fast augenblicklich gleichfalls ein weißer Niederschlag abscheidet. Die Ergebnisse einer Elementaranalyse standen mit der Bildung von $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\{\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$ **2e** in Einklang. Infolge der leichten Zersetzlichkeit und der schlechten Kristallisation gelang es nicht, röntgenfähige Einkristalle zu erhalten. Ein in THF- d_8 aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Signale des am Nd(III) koordinierten 2,4-dmp-Anions mit den für die Tris(2,4-dmp)neodym(III)-Verbindung typischen chemischen Verschiebungen, so dass offenbar auch in diesem Fall eine Ligandenumgruppierungsreaktion eingetreten sein könnte. Weitere Signale im Bereich aromatischer Protonen ließen sich, vermutlich infolge des unbekanntenen Einflusses des paramagnetischen Shifts, nicht zweifelsfrei dem $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Anion zuordnen.

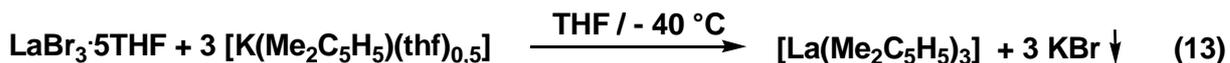
2.6.3. Diskussion und Schlussfolgerung

Wie die mit *tert*-Butanol und Bis(brenzkatechinato)borsäure durchgeführten Protolyseversuche zeigen, gelingt es offensichtlich auf diese Weise glatt, aus dem Tris(2,4-dmp)neodym(III)-Komplex ein 2,4-dmp-Anion protolytisch abzuspalten. Die gebildeten Bis(2,4-dmp)-Komplexe des Typs $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}]$ erwiesen sich jedoch mit den harten Anionenbasen $\text{X}^- = \text{Me}_3\text{CO}^-$ bzw. $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ als nicht stabil. Sie unterliegen offenbar sehr leicht einer Ligandenumgruppierungsreaktion unter Bildung des homoleptischen Komplexes $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **1** und NdX_3 . Ob sich dieser Reaktionsablauf durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur u. Ä. unterdrücken lässt, konnte im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht näher untersucht werden.

2.7. Darstellung und Charakterisierung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-lanthan(III)-Komplexen

2.7.1. $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **4**

Der als Ausgangsverbindung benötigte Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-Komplex **4** wurde analog zum Neodymkomplex **1** (siehe auch Kapitel 2.4.1.) gemäß Reaktionsgleichung (13) dargestellt:



Dazu wurde $\text{LaBr}_3 \cdot 5\text{THF}$ in THF suspendiert und unter kräftigem Rühren, bei einer Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$, tropfenweise mit einer Lösung von Kaliumdimethylpentadienid in THF versetzt. Unter Auflösung des $\text{LaBr}_3 \cdot 5\text{THF}$ bildet sich eine intensiv gelbe Lösung und ein feiner weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam (über 2 Stunden) auf Raumtemperatur erwärmt, noch 2 Stunden nachgerührt und dann bei $30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$ das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert.

Der resultierende gelbe Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, 2 Stunden kräftig gerührt, dann das abgeschiedene KBr über eine G4-Fritte abfiltriert und von der klaren gelben Lösung das Lösungsmittel erneut im Vakuum vollständig abdestilliert. Der leuchtend gelbe Rückstand wurde zweimal aus THF umkristallisiert. Eine durchgeführte Elementaranalyse stand im Einklang mit der Bildung von $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **4**. Die Ausbeute betrug 72 %.

Komplex **4** ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, an der Luft verfärbt er sich sofort weiß. Der Komplex löste sich sehr gut in THF, Diethylether, 1,4-Dioxan, Benzol und Toluol und war auch in Cyclohexan noch recht löslich. Aus der gesättigten Lösung des Komplexes in 1,4-Dioxan schieden sich bei Raumtemperatur nach zwei bis drei Tagen große prächtig gelbe Kristalle ab, die sich jedoch auf Grund eines schichtartigen polykristallinen Aufbaus nicht für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse eigneten. Dagegen ließen sich aus THF röntgenfähige Einkristalle erhalten.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Komplex **4** kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur des Moleküls $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ ist in Abbildung 23 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 27.

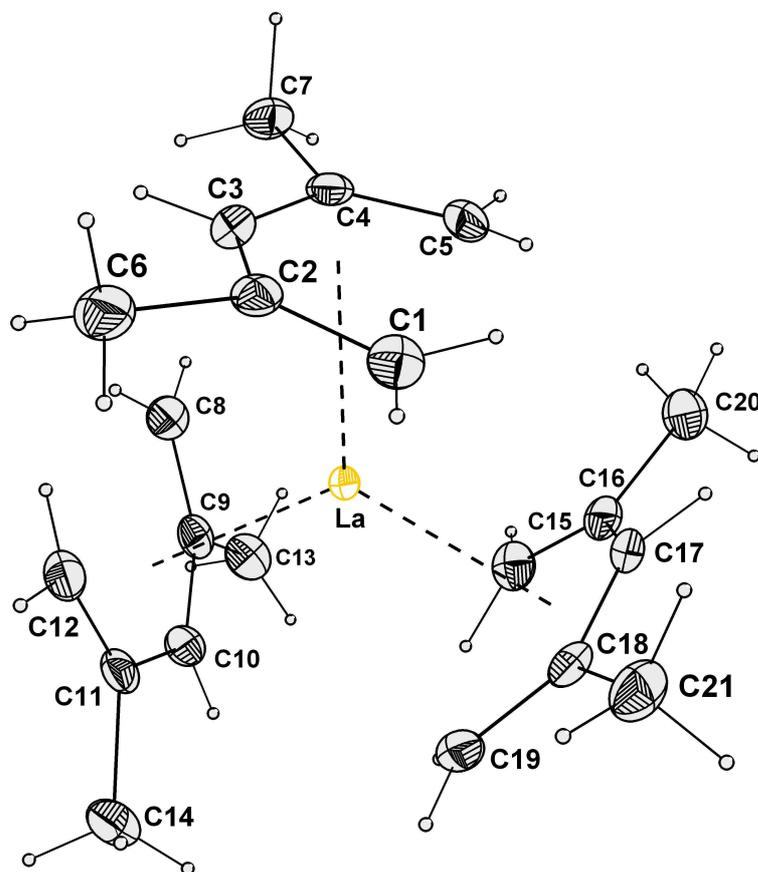


Abbildung 23: Molekülstruktur von $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ im Kristall von **4** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Der Komplex Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III) **4** kristallisiert somit im gleichen Kristallsystem (triklin) und in der gleichen Raumgruppe ($P\bar{1}$) wie der Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-Komplex **1a**. Auffällig ist, dass der Komplex **4** im Gegensatz zum $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Komplex **1a** im Kristallgitter keine Lösungsmittelmoleküle einbaut.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) des Moleküls [La(Me₂C₅H₅)₃] im Kristall von **4**.

La–C1	288,2(3)	La–C8	286,4(3)	La–C15	286,1(3)
La–C2	290,8(2)	La–C9	290,4(3)	La–C16	289,7(3)
La–C3	281,2(2)	La–C10	281,9(3)	La–C17	281,7(3)
La–C4	288,4(2)	La–C11	289,7(3)	La–C18	289,1(3)
La–C5	285,3(3)	La–C12	286,5(3)	La–C19	285,1(3)
C1–C2	137,9(4)	C8–C9	137,4(4)	C15–C16	137,2(4)
C2–C3	142,7(3)	C9–C10	142,9(3)	C16–C17	142,6(3)
C3–C4	142,5(3)	C10–C11	143,1(3)	C17–C18	142,7(3)
C4–C5	137,6(4)	C11–C12	136,6(4)	C18–C19	137,5(4)
C2–C6	151,4(4)	C9–C13	151,0(4)	C16–C20	151,5(4)
C4–C7	151,5(4)	C11–C14	151,1(3)	C18–C21	151,4(4)
C1–C2–C3	127,8(2)	C8–C9–C10	127,6(2)	C15–C16–C17	127,8(2)
C2–C3–C4	130,5(3)	C9–C10–C11	130,4(2)	C16–C17–C18	130,6(2)
C3–C4–C5	127,9(2)	C10–C11–C12	128,0(2)	C17–C18–C19	127,7(2)
C1–C2–C6	116,8(2)	C8–C9–C13	117,1(2)	C15–C16–C20	116,7(2)
C3–C2–C6	115,3(2)	C10–C9–C13	115,2(2)	C17–C16–C20	115,5(2)
C3–C4–C7	115,4(3)	C10–C11–C14	115,1(2)	C17–C18–C21	115,6(2)
C5–C4–C7	116,6(2)	C12–C11–C14	116,7(2)	C19–C18–C21	116,6(2)
Cg1 ¹⁾ ...La...Cg2	120,4(4)	C1...C3...C5	79,8(2)		
Cg1...La...Cg3	120,0(4)	C8...C10...C12	79,9(1)		
Cg2...La...Cg3	119,6(4)	C15...C17...C19	79,8(2)		

¹⁾ Cg1: Schwerpunkt von C1,...,C5; Cg2: Schwerpunkt von C8,...,C12; Cg3: Schwerpunkt von C15,...,C19.

Wie im Neodym-Komplex **1a** (vgl. Abbildung 5, S. 23) sind die drei Liganden in einer U-förmigen Pentahaptooordination praktisch symmetrisch um das Zentralatom angeordnet. Die U-förmigen Liganden sind nahezu planar aufgebaut. Die größte Abweichung von der mittleren Ebene im Liganden C1,...,C5 (C8,...,C12, C15,...,C19)¹⁾ beträgt 6,4(2) (6,6(3), 6,2(3)) pm. Innerhalb des U-förmigen Pentadienylliganden sind die terminalen C–C-Bindungsabstände um 4,6–6,5 pm kürzer als die inneren C–C-Bindungsabstände. Die Methylgruppen liegen im Bereich von 5,7–6,6 pm oberhalb der mittleren Ebenen und sind vom Molekülzentrum nach außen gerichtet. Aus der Betrachtung der inneren Winkel der Liganden geht hervor, dass die U-Form der Liganden leicht aufgeweitet wird. Die Winkel an den mittleren Atomen (C2–C3–C4; C9–C10–C11; C16–C17–C18) sind mit 130,4(2)–130,6(2)° deutlich gegenüber dem normalen 120°-Winkel des sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms aufgeweitet. Die relativ großen La–C-Bindungsabstände von 281,2(2)–290,8(2) pm sprechen für einen stark ionogenen Aufbau. Die La–C-Bindungsabstände zeigen, dass die Atome C1, C3 und C5 (C8, C10, C12; C15, C17, C19) näher am Zentrum liegen als

¹⁾ Hier und im Folgenden sind in Klammern die Werte für die Liganden C8,...,C12 und C15,...,C19 angegeben.

die Kohlenstoffatome C2 bzw. C4 (C9, C11; C16, C18). Den kürzeren Bindungsabständen für die aufgeführten La–C-Bindungen entspricht eine erhöhte Ladungsdichte an den betreffenden C-Atomen, wobei die Ladungsdichte an C3 (C10, C17) am stärksten erhöht ist. Betrachtet man nur die C-Atome, die dem Lanthan am nächsten liegen, so lässt sich deren geometrische Anordnung im Raum, wie auch schon beim Nd(III)-Komplex **1a** angeführt (vgl. Abbildung 6, S. 24), am besten mit der eines dreifach überkappten trigonalen Prismas beschreiben. Danach besitzt das La³⁺-Ion im Tris(2,4-dmp)-Komplex ebenfalls die Koordinationszahl 9, wobei die Anordnung der C-Atome weitgehend der der O-Atome im [Nd(H₂O)₉]³⁺-Ion entspricht [78].

¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung von **4** wurden das ¹H- und das ¹³C-NMR-Spektrum in THF-d₈, Cyclohexan-d₁₂ und in Benzol-d₆ aufgenommen. Die Zuordnung im ¹H-NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit dem Spektrum der Kaliumverbindung und den dafür vorliegenden Literaturangaben [35, 37]. Die Zuordnung im ¹³C-NMR-Spektrum wurde zusätzlich durch die Auswertung eines APT-Spektrums gestützt. In Abbildung 24 ist als Beispiel ein ¹H-NMR-Spektrum und in Abbildung 25 ein ¹³C-APT-NMR-Spektrum des Komplexes **4** in Benzol-d₆ wiedergegeben.

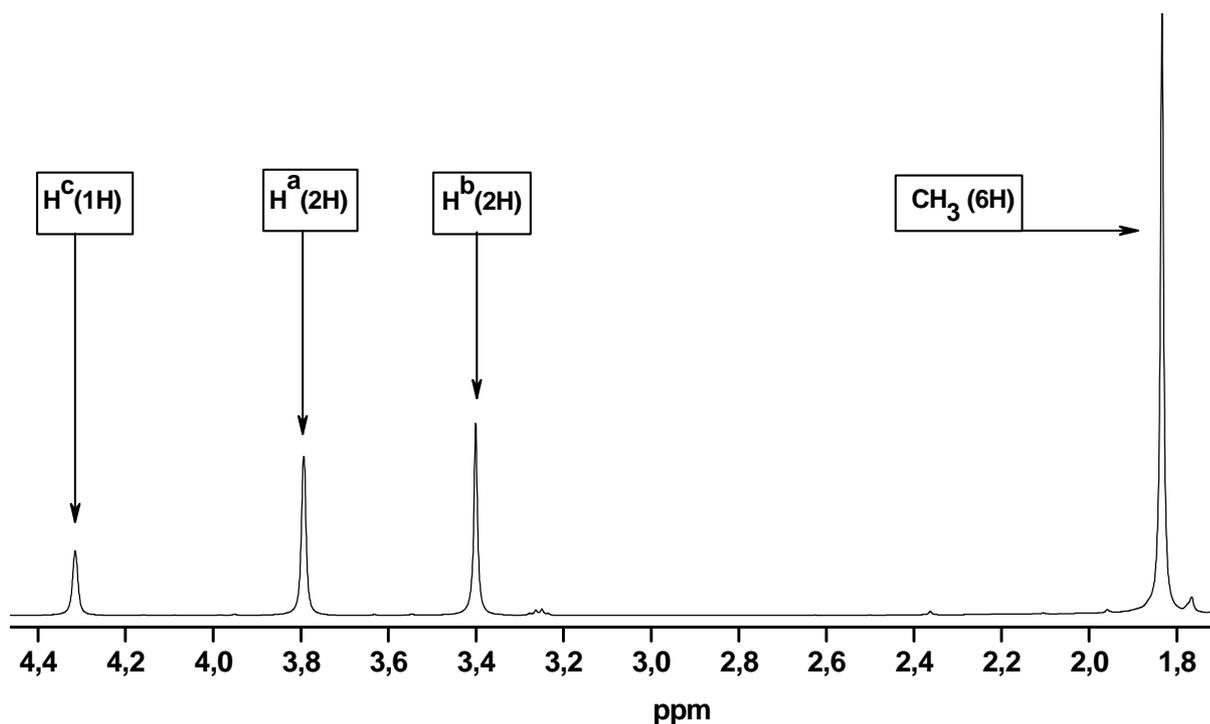


Abbildung 24: ¹H-NMR-Spektrum von **4** in Benzol-d₆

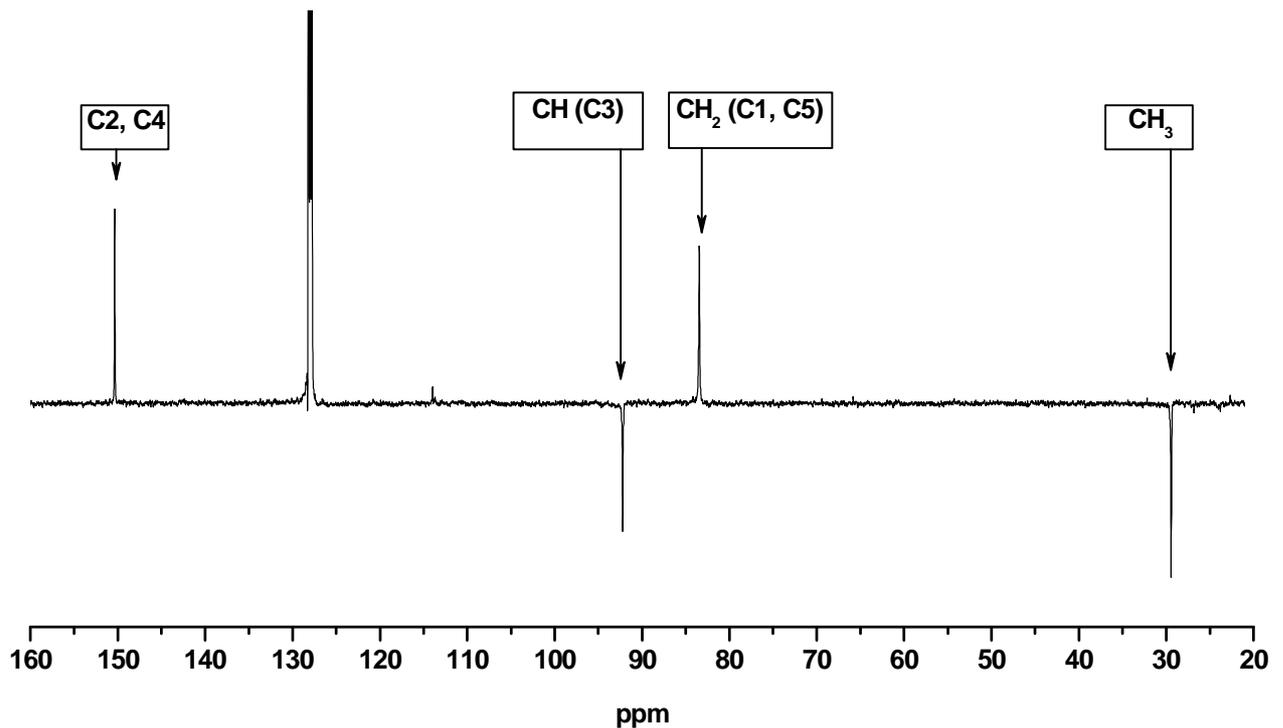


Abbildung 25: ^{13}C -APT-NMR-Spektrum vom Komplex **4** in Benzol- d_6 mit der Zuordnung der unterschiedlichen C-Atome.

Tabelle 28 zeigt die Zuordnung der Signale für die ^1H -NMR-Spektren von **4** in verschiedenen Lösungsmitteln und den Vergleich mit dem Kaliumsalz des 2,4-Dimethylpenta-1,3-diens. In Tabelle 29 sind die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von **4** denen für die Kaliumverbindung gegenübergestellt. Die in Abbildung 26 wiedergegebene Bezeichnung der Protonen und Kohlenstoff-Atome im 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Liganden soll hier wie im Folgenden als Grundlage der Diskussion der Protonenspektren dienen.

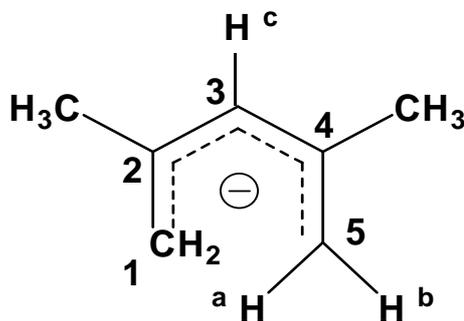


Abbildung 26: Bezeichnung der Protonen und Kohlenstoff-Atome im 2,4-dmp-Liganden.

Tabelle 28: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) ihre Zuordnung und Intensitäten für **4** in THF- d_8 , Benzol- d_6 und in Cyclohexan- d_{12} im Vergleich mit der Kaliumverbindung in THF- d_8 .

Zuordnung	$\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)^{1/2}\text{THF}$ THF- d_8	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ THF- d_8	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ Benzol- d_6	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ Cyclohexan- d_{12}
CH_3	1,69 (s, 6H)	1,91 (s, 6H)	1,83 (s, 6H)	1,88 (s, 6H)
H^c	3,25 (s, 1H)	4,41 (s, 1H)	4,32 (s, 1H)	4,34 (s, 1H)
H^b	3,13 (d, 2H, $^2J = 2,6$ Hz)	3,30 (s, 2H)	3,40 (s, 2H)	3,27 (s, 2H)
H^a	3,33 (s, 2H)	3,75 (s, 2H)	3,79 (s, 2H)	3,71 (s, 2H)

Tabelle 29: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und ihre Zuordnung von **4** in THF- d_8 , Benzol- d_6 und in Cyclohexan- d_{12} und Vergleich mit der Kaliumverbindung in THF- d_8 .

Zuordnung	$\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)^{1/2}\text{THF}$ THF- d_8	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ THF- d_8	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ Benzol- d_6	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ Cyclohexan- d_{12}
CH_3	28,7	29,5	29,1	29,6
C1, C5	77,3	82,7	83,1	83,5
C3	82,9	92,7	91,8	92,5
C2, C4	144,1	150,9	150,0	150,5

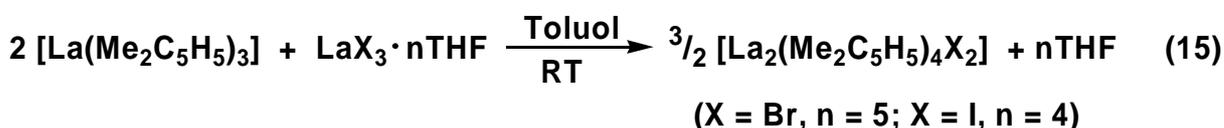
In der Kaliumverbindung $[\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{tmeda})]$ beträgt der größte Abstand von C-Atomen des nahezu U-förmig planar aufgebauten Liganden zum Zentralatom 324,8 pm (C3–K) und der kürzeste 312,3 pm (C1– bzw. C5–K) [35]. In **4** sind die 2,4-dmp-Liganden ebenso U-förmig planar aufgebaut und der mittlere Abstand der C-Atome der drei Liganden zum Zentralatom beträgt 286,7 pm (vgl. Tab. 27). Die Abnahme der mittleren Bindungslänge von 32 pm korreliert mit der Abnahme der Ionenradien im Kristall von ca. 29 pm von 165 pm (K^+ bei KZ = 8) auf 135,6 pm (La^{3+} bei KZ = 9) [80, 87]. Aus der Verkürzung der Bindungslängen um ca. 32 pm resultiert eine Entschirmung der Wasserstoffkerne. Daraus ergibt sich eine Tieffeld-Verschiebung der Protonensignale um ca. 1 ppm (H^c), 0,2 ppm (H^b) und ca. 0,4 ppm (H^a) mit einem merklichen Lösungsmiteleinfluss (vgl. Tab. 28). In entsprechender Weise verschieben sich auch die ^{13}C -NMR-Signale beim Übergang von der Kaliumverbindung zu **4** nach tieferem Feld (vgl. Tab. 29), jedoch ohne nennenswerten Lösungsmiteleinfluss. Das Auftreten von nur vier ^{13}C -Resonanzen bestätigt einen U-förmigen Aufbau der Liganden (mit lokaler C_s -Symmetrie) in Lösungen von **4**, so wie er auch durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse von **4** im Kristall gefunden wurde (Abbildung 23).

2.7.2. [La(Me₂C₅H₅)₂Cl(thf)] **5a** und [La₂(Me₂C₅H₅)₄X₂] (X = Br, **5b**; X = I, **5c**)

Ausgehend vom Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III) **4** wurde durch Reaktion mit dem relativ schwerlöslichen LaCl₃·2THF im Molverhältnis 2:1 in Tetrahydrofuran gemäß der Reaktionsgleichung (14) der Chlorid-Komplex [La(Me₂C₅H₅)₂Cl(thf)] **5a** als THF-Addukt erhalten.



Mit den besser löslichen Halogeniden LaBr₃·5THF und LaI₃·4THF konnten in analoger Reaktion in Toluol nach Reaktionsgleichung (15) die lösungsmittelfreien Halogenid-Komplexe [La₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] **5b** und [La₂(Me₂C₅H₅)₄I₂] **5c** dargestellt werden.



Zur Reindarstellung der Komplexe wurde die Tris(2,4-dmp)-Verbindung **4** im jeweiligen Lösungsmittel suspendiert und die entsprechende Menge Lanthan(III)-halogenid in fester Form zugegeben. Unter Rühren lösten sich die Halogenide innerhalb von drei bis vier Stunden auf. Die fast klaren Reaktionslösungen wurden filtriert und ca. die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert. Aus den auf –40 °C gekühlten Lösungen schieden sich im Verlauf von drei bis vier Tagen die Komplexe **5a**, **5b** bzw. **5c** als gelb kristalline Niederschläge ab, die nach einer einmaligen Umkristallisation aus Tetrahydrofuran (**5a**) bzw. Toluol (**5b**, **5c**) gut kristallisiert vorlagen. Die Ausbeuten betragen 30–70 %. Der Komplex **5a** besitzt eine gute Löslichkeit in THF, ist aber in Toluol deutlich schwerer löslich. **5b** und **5c** lösen sich sehr gut in THF, Pyridin und 1,4-Dioxan, gut in Benzol sowie Toluol. In Cyclohexan sind die Komplexe **5b** und **5c** nur schwer löslich.

¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Spektren der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-halogenid-Komplexe wurden für **5a** und **5b** in THF-d₈ und für **5c** in Benzol-d₆ aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgte gemäß der in der Abbildung 26 (S. 61) wiedergegebenen Bezeichnung der Protonen und der Kohlenstoffatome im 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Liganden. Tabelle 30 und Tabelle 31 zeigen die chemischen Verschiebungen und die Zuordnung der Signale für die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **5a**, **5b** sowie **5c** im Vergleich mit der Kaliumdimethylpentadienid-Verbindung sowie dem Tris(2,4-dmp)-Komplex **4**.

Tabelle 30: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm), ihre Zuordnung und Intensitäten für die Komplexe **5a** und **5b** in THF- d_8 sowie für **5c** in Benzol- d_6 . Vergleich mit $\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \frac{1}{2}\text{THF}$ und $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **4** in THF- d_8 .

Zuordnung	$\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \frac{1}{2}\text{THF}$ in THF- d_8	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ in THF- d_8	5a in THF- d_8	5b in THF- d_8	5c in Benzol- d_6
CH₃	1,69 (s, 6H)	1,91 (s, 6H)	1,91	1,91	1,84
H^c	3,25 (s, 1H)	4,41 (s, 1H)	4,41	4,41	4,32
H^b	3,13 (d, 2H, $^2J = 2,6$ Hz)	3,30 (s, 2H)	3,31	3,31	3,40
H^a	3,33 (s, 2H)	3,75 (s, 2H)	3,75	3,75	3,79

Tabelle 31: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und ihre Zuordnung für die Komplexe **5a** und **5b** in THF- d_8 sowie für **5c** in Benzol- d_6 . Vergleich mit $\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \frac{1}{2}\text{THF}$ und $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **4** in THF- d_8 .

Zuordnung	$\text{K}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \frac{1}{2}\text{THF}$ in THF- d_8	$[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ in THF- d_8	5a in THF- d_8	5b in THF- d_8	5c in Benzol- d_6
CH₃	28,7	29,5	29,7	29,5	29,5
C1, C5	77,4	83,6	83,8	83,6	83,5
C3	83,4	92,5	92,8	92,5	92,3
C2, C4	144,5	150,7	151,0	150,7	150,3

Für die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse und den Vergleich zu den Bis(2,4-dmp)neodym(III)-Komplexen ist zu beachten, dass es sich bei den Lanthan-Komplexen um diamagnetische Verbindungen handelt. In den Bis(2,4-dmp)neodym(III)-Komplexen (Abschnitt 2.5.2., S. 34) war eine Unterscheidung der monomeren Form von der dimeren Form nur aufgrund des Vorhandenseins eines zweiten paramagnetischen Zentrums innerhalb der dimeren Einheit möglich. Alle in den beiden Tabellen aufgelisteten Signale stellen Singulets dar.

Die in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-Komplexe **5a**, **5b** und **5c** gefundenen Signallagen und das Signalmuster beweisen entsprechend der getroffenen Zuordnung die U-förmige η^5 -Koordination der 2,4-dmp-Anionen am La^{3+} -Zentralatom. Zwischen $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **4** und den Bis(2,4-dmp)-Komplexen ergeben sich sowohl in THF- d_8 für **5a** und **5b** als auch in Benzol- d_6 für **5c** (vgl. Daten für **4** in Benzol- d_6 in Tab. 30 und 31) praktisch übereinstimmende Signallagen im ^1H -NMR-Spektrum wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Offensichtlich bedingt der relativ große Ionenradius für das La^{3+} -Kation und die stark polare Bindung der 2,4-dmp-Anionen, dass sich die Abschirmungsverhältnisse für das 2,4-dmp-Anion in den verschiedenen Lanthan(III)-Komplexen praktisch nicht unterscheiden und so gleiche chemische Verschiebungen

resultieren. Ebenso wie für den bereits monomer vorliegenden Chlorid-Komplex **5a** ist auch für den Bromid-Komplex **5b** in THF eine monomere Struktur als THF-Komplex $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}(\text{thf})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) anzunehmen, während der Iodid-Komplex **5c** in Benzol dimer vorliegen sollte. Dafür sprechen auch die aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Bis(2,4-dmp)-neodym(III)-Komplexe erhaltenen Ergebnisse (vgl. Abschnitte 2.5.1. und 2.5.2.), wobei sich für das, im Fall der Neodym(III)-Komplexe durch den paramagnetischen Shift nachweisbare, Monomer-Dimer-Gleichgewicht bei den entsprechenden Lanthan(III)-Komplexen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch keine Hinweise ergaben. Deshalb wurden zusätzlich ^{139}La -NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt, die bei den beiden sich im Ligandenfeld unterscheidenden Komplexformen (Monomer bzw. Dimer), der Komplexe **5b** und **5c**, auch unterschiedliche chemische Verschiebungen für das zentrale La(III)-Ion ergeben sollten.

^{139}La -NMR-spektroskopische Charakterisierung

Um die Frage nach der Existenz eines Dimer-Monomer-Gleichgewichts bei den Bis(2,4-dmp)lanthan(III)-Komplexen zu klären, wurden die Komplexe **5b** und **5c** sowie zum Vergleich auch **4** ^{139}La -NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 27 zeigt die ^{139}La -NMR-Spektren der Komplexe **5b**, **5c** und **4**, aufgenommen in Benzol- d_6 . Tabelle 32 beinhaltet die experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen sowie die Halbwertsbreiten der ^{139}La -Resonanzen für **5b**, **5c** und **4**.

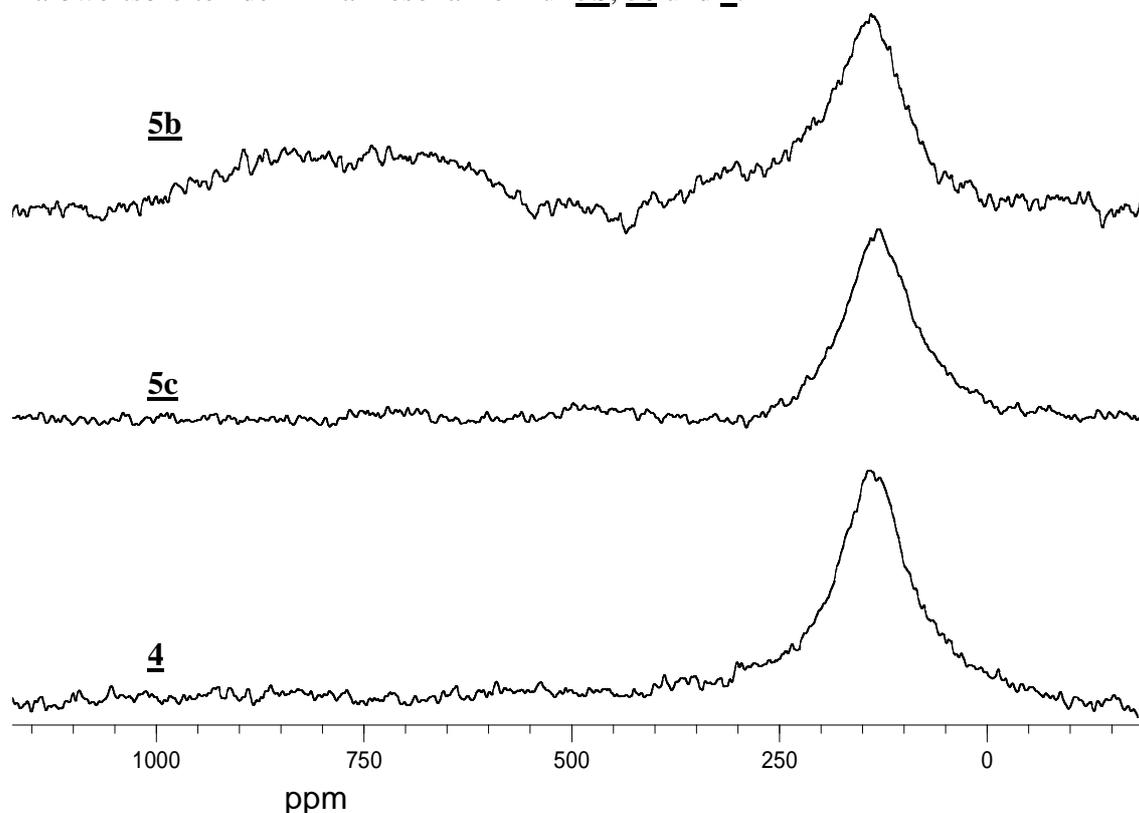


Abbildung 27: ^{139}La -NMR-Spektren der Komplexe **5b**, **5c** und **4** aufgenommen in Benzol- d_6 .

Tabelle 32: ^{139}La -NMR-spektroskopische Verschiebungen in ppm (bezogen auf LaCl_3 in D_2O) und Halbwertsbreiten in Hz für die 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyllanthan(III)-Komplexe **5b**, **5c** und **4** in Benzol- d_6 .

Komplex	δ (ppm)	$W_{1/2}$ [Hz]
5b	139	6350
5c	132	6350
4	138	7060

Der Tris(2,4-dmp)-Komplex **4**, in dem das zentrale La^{3+} -Ion von den drei η^5 -koordinierten 2,4-dmp-Anionen allseitig umgeben ist, zeigt eine Resonanz bei 138 ppm für den ^{139}La -Kern mit einer Halbwertsbreite von 7060 Hz. Für die Bis(2,4-dmp)-halogenid-Komplexe **5b** und **5c**, die vor allem mit Blick auf die erhaltenen Ergebnisse für die Bis(2,4-dmp)neodym(III)-halogenid-Komplexe in Benzol- d_6 dimer vorliegen sollten, werden jeweils vergleichbare Signale bei 139 ppm für das Bromid **5b** und bei 132 ppm für das Iodid **5c** mit Halbwertsbreiten von 6350 Hz gefunden.

Im Spektrum von **5b** wird noch ein weiteres sehr schwaches Signal bei 640 ppm mit einer wesentlich größeren Halbwertsbreite von ca. 13000 Hz gefunden, das einem monomeren Komplex zugeordnet werden kann, vergleiche dazu die nachfolgenden Ergebnisse in THF- d_8 und nach Pyridin-Zusatz. Da jedoch die Intensität relativ gering ist und beim Iodid **5c** dieses Signal nicht gefunden wurde, ist ein zweifelsfreier Rückschluss auf eine Monomer-Bildung durch Dissoziation in Benzol nicht möglich. Dagegen zeigt das in THF- d_8 aufgenommene ^{139}La -NMR-Spektrum, das in Abbildung 28 wiedergegeben ist, neben dem Signal des dimeren Komplexes bei 124 ppm mit einer Linienbreite von 6700 Hz noch ein zweites intensives Signal bei 513 ppm mit einer Linienbreite von 3530 Hz, das einem im Gleichgewicht vorliegenden monomeren THF-Komplex $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{thf})_n]$ zugeordnet werden kann. Eine damit verbundene Abstandsverkürzung und Erhöhung der Symmetrie des Ligandenfeldes käme als Ursache für die Tieffeldverschiebung und die verminderte Linienbreite des monomeren Komplexes in Betracht.

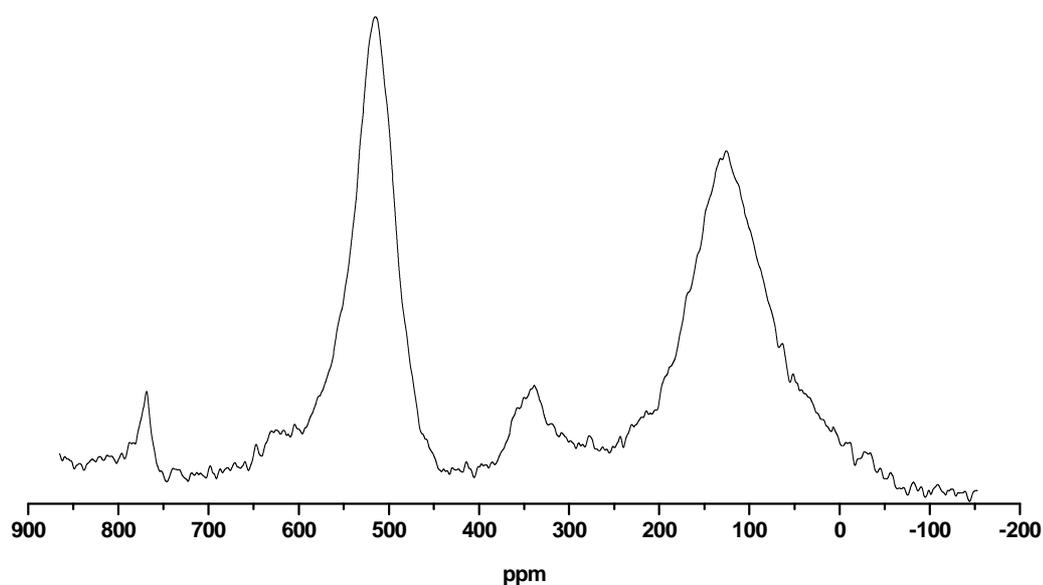


Abbildung 28: ^{139}La -NMR-Spektrum vom Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthanbromid **5b** aufgenommen in THF- d_8 .

Wie dem Spektrum in Abbildung 28 zu entnehmen ist, treten zusätzlich zu den beiden Hauptsignalen noch zwei weitere Signale mit wesentlich geringerer Intensität bei 339 ppm und 769 ppm auf, die nicht sicher zugeordnet werden konnten. In Betracht kommen noch weitere Komplexe, wie z. B. eine dimere Form, bei der nur eine La-Br-La-Brücke durch THF-Koordination gespalten ist für das Signal bei 339 ppm und ein monomerer Bis(thf)-Komplex mit der KZ = 9 am Lanthan für das Signal bei 769 ppm. Zur weiteren Klärung der Lage des Dimer-Monomer-Gleichgewichts wurde das ^{139}La -NMR-Spektrum von **5b** auch noch in Cyclohexan- d_{12} bzw. in Benzol- d_6 unter Zusatz von einem Äquivalent Pyridin pro La(III) gemessen. In Abbildung 29 sind diese Spektren den bereits beschriebenen Spektren von **5b** in Benzol- d_6 und in THF- d_8 gegenübergestellt.

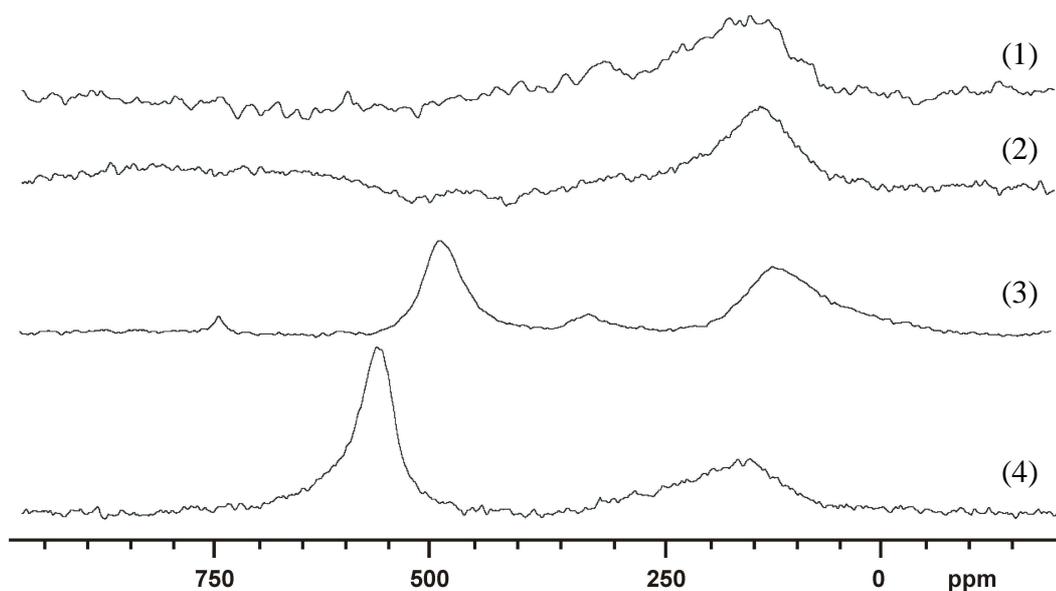
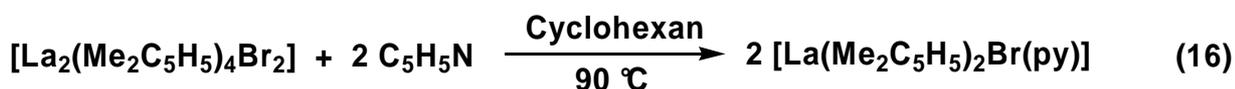


Abbildung 29: ^{139}La -NMR-Spektren von **5b** in Cyclohexan- d_{12} (1), Benzol- d_6 (2), THF- d_8 (3) und Benzol- d_6 + Pyridin (4) (La/Pyridin = 1).

Wie aus der Abbildung 29 ersichtlich ist, wird in Cyclohexan nur ein breites Signal bei 154 ppm mit einer Halbwertsbreite von ca. 11000 Hz beobachtet, das dem dimeren Komplex zuzuordnen ist. In Benzol, mit einem Zusatz von einem Äquivalent Pyridin pro La(III), wird neben dem Signal bei 151 ppm mit einer Halbwertsbreite von 11300 Hz für den dimeren Komplex noch ein deutlich intensiveres Signal bei 583 ppm mit der wesentlich geringeren Halbwertsbreite von 3900 Hz gefunden, das dem monomeren Pyridin-Komplex $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})_n]$ zugeordnet werden kann, dessen Präparation nachfolgend beschrieben wird.

2.7.3. $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **5d**

Die Synthese des Pyridin-Komplexes **5d** erfolgte gemäß Reaktionsgleichung (16) aus **5b** in Cyclohexan.



Zum Bromid-Komplex **5b**, der sich in Cyclohexan nur wenig mit schwach gelber Farbe löst, wurden unter Rühren zwei Äquivalente Pyridin tropfenweise zugegeben. Dabei gingen die gelben Kristalle von **5b** sukzessive in Lösung, und es schied sich ein feinkristalliner orangebrauner Niederschlag ab. Nach erfolgter Pyridin-Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 90 °C erwärmt. Unter Bildung einer gelben Lösung löste sich der größte Teil des Niederschlages auf und schied sich beim Abkühlen erneut wieder ab. Diese Prozedur wurde noch einmal wiederholt, anschließend das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende gelbe Feststoff über einen Zeitraum von 2 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Elementaranalyse steht im Einklang mit der Zusammensetzung $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **5d**, die Ausbeute betrug über 95 %.

Versuche, aus einer bei 100 °C gesättigten Lösung des Komplexes in Cyclohexan, durch langsames Abkühlen im Thermostaten geeignete Kristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu gewinnen, führten infolge ausgeprägter Zwillingsbildung nicht zum Ziel. Die weitere Charakterisierung erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch.

^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung

In Abbildung 30 ist das in Cyclohexan- d_{12} gemessene ^1H -NMR-Spektrum des Pyridin-Komplexes **5d** wiedergegeben und Abbildung 31 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes in THF- d_8 .

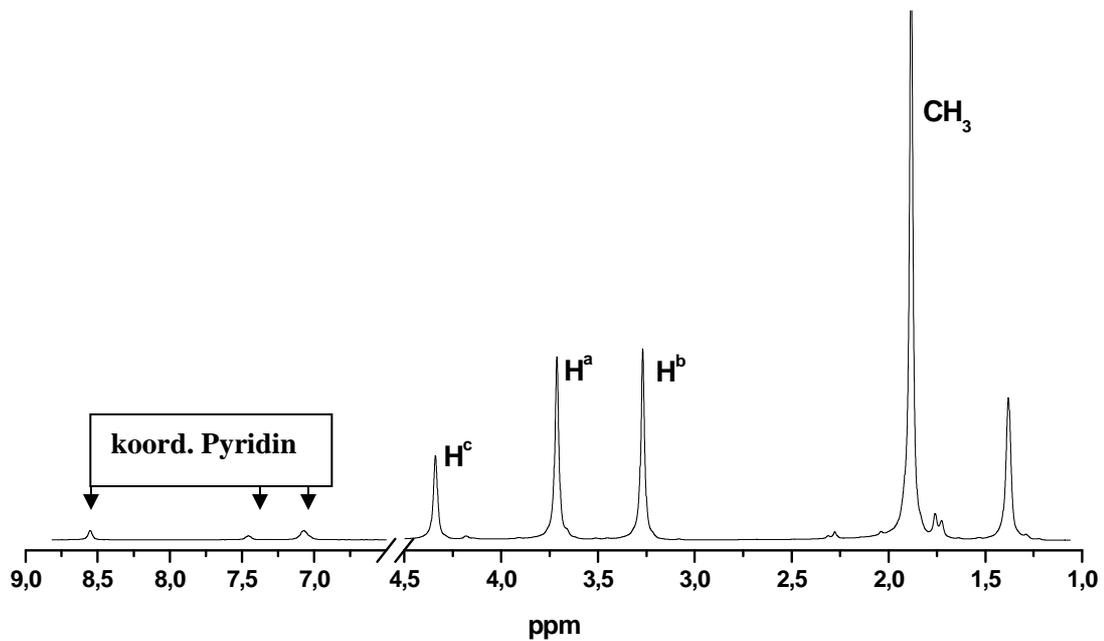


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum von **5d** in Cyclohexan- d_{12} .

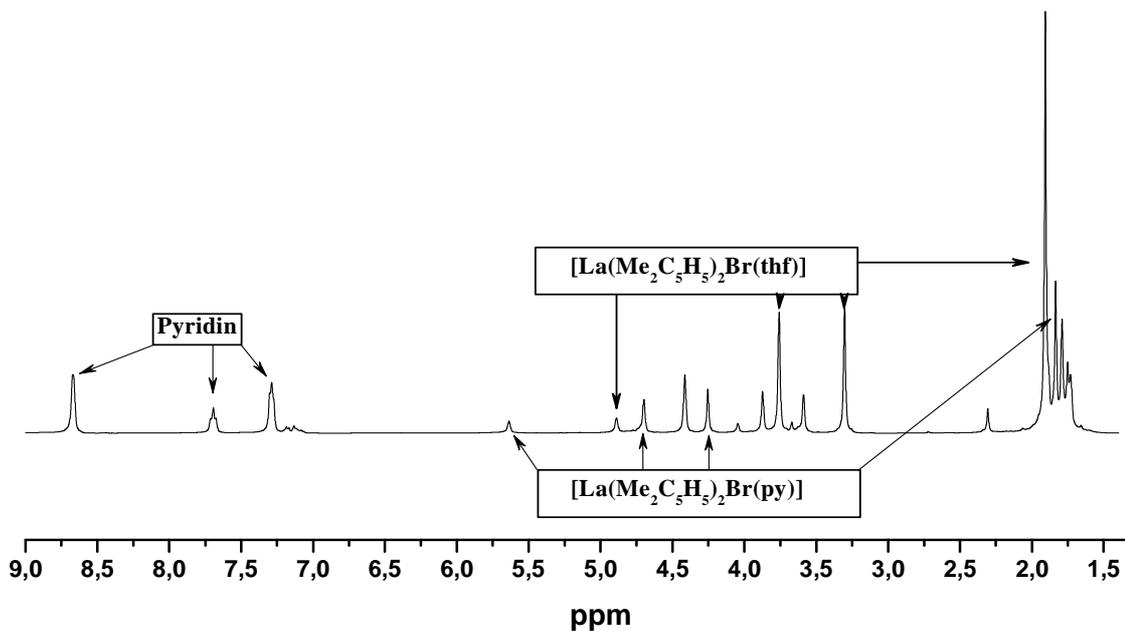


Abbildung 31: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **5d** in THF-d_8 .

Wie der Vergleich erkennen lässt, tritt in THF-d_8 offensichtlich eine Substitution des Pyridins durch THF entsprechend Reaktionsgleichung (17) ein, so dass neben den Signalen des Pyridin-Komplexes **5d** noch eine zweite Signalfolge auftritt, die dem strukturanalogen THF-Komplex $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{thf})]$ und dem freigesetzten Pyridin zugeordnet werden kann.

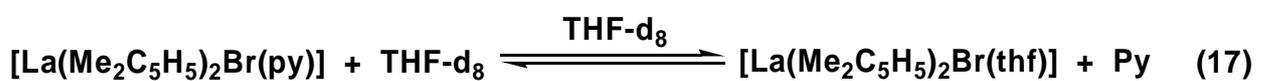


Tabelle 33 gibt eine Übersicht über die ermittelten chemischen Verschiebungen für **5d** in Cyclohexan-d₁₂ und in THF-d₈ sowie für **5b** und freies Pyridin in THF-d₈.

Tabelle 33: ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm), ihre Zuordnung und Intensitäten von **5d** in Cyclohexan-d₁₂ und in THF-d₈ sowie zum Vergleich die Werte für **5b** und Pyridin in THF-d₈.

Zuordnung	5d in	5d in THF-d ₈		5b in
	Cyclohexan-d ₁₂	Py-Komplex	THF-Komplex	THF-d ₈ ^{a)}
CH₃	1,88 (6H)	1,84 (6H)	1,91 (6H)	1,91
H_c	4,34 (1H)	5,68 (1H)	4,70 (1H)	4,41
H_b	3,27 (2H)	4,25 (2H)	3,30 (2H)	3,31
H_a	3,71 (2H)	4,80 (2H)	3,87 (2H)	3,75
Py	7,07 (koord.)		7,29	7,23 ^{b)}
	7,46		7,69	7,62
	8,56		8,67	8,59

a) vgl. auch Tabelle 30, S. 64

b) reines Pyridin in CDCl₃

Wird der Komplex **5b** in Pyridin-d₅ gelöst, erhält man eine intensiv rubinrote Lösung, deren ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 32 wiedergegeben ist. Verglichen mit dem ¹H-NMR-Spektrum des Pyridin-Komplexes **5d** in Cyclohexan ist das Spektrum von **5b** in Pyridin-d₅ außerordentlich komplex und zeigt eine durchgreifende strukturelle Veränderung an, die offensichtlich durch eine Komplexbildung mit dem Pyridin im großen Überschuss ausgelöst wurde, im Rahmen dieser Arbeit aber nicht näher untersucht werden konnte.

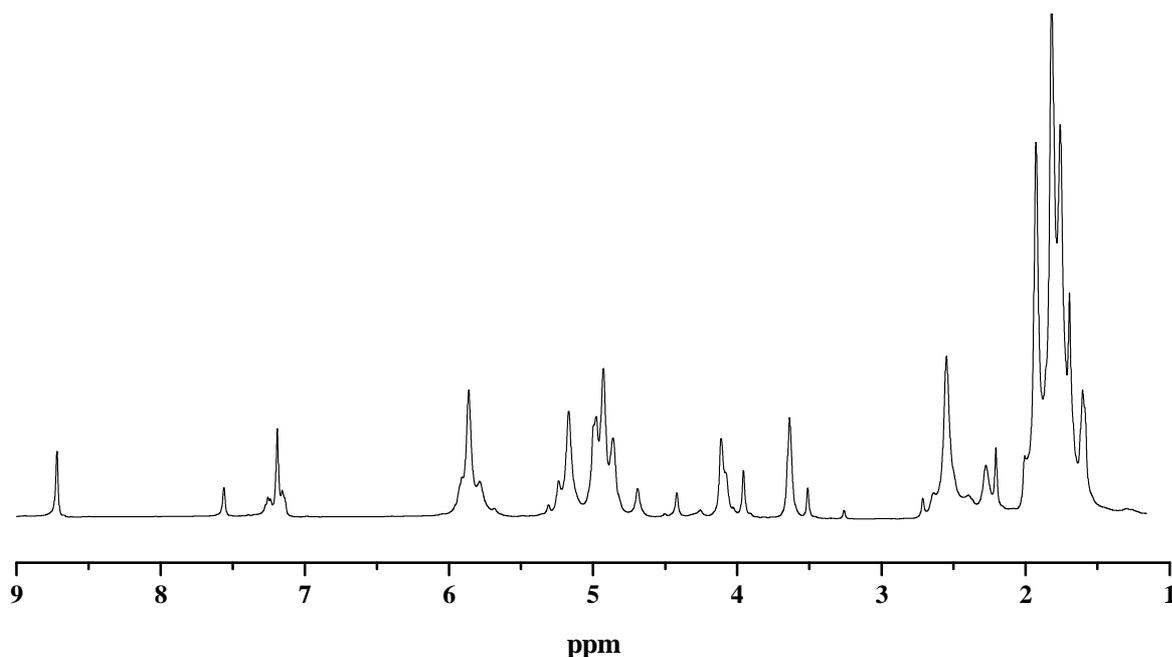
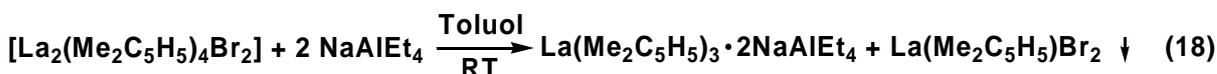


Abbildung 32: ¹H-NMR-Spektrum des Bromid-Komplexes [La₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] **5b** in Pyridin-d₅.

2.7.4. Reaktion von **5b** mit Natrium-tetraethylaluminat

Wie beim Neodym (vgl. Abschnitt 2.5.5.) wurde auch die Reaktion des Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-bromids **5b** mit NaAlEt₄ untersucht, um zu klären, ob durch Substitution des Bromidions ein Lanthan(III)-tetraethylaluminat-Komplex erhältlich ist. Dazu wurden 0,47 g (0,58 mmol) **5b** in 8 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 0,19 g (1,16 mmol) NaAlEt₄ in 10 ml Toluol versetzt. Die ursprünglich hellgelbe Lösung färbte sich während der Reaktion tiefgelb, und es schied sich ein heller Feststoff als feine Suspension ab. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine Stunde gerührt und dann der Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert. Das isolierte hellgelbe feste Produkt erwies sich als stark bromidhaltig. Die erhaltene intensiv gelbe Lösung wurde im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und dann bei -45 °C aufbewahrt. Nach zwei Tagen hatte sich ein intensiv gelber, kristalliner Niederschlag abgeschieden, der kein Bromid enthielt und NMR-spektroskopisch sowie durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse als der, zum Neodym-Komplex **1b** strukturanaloge, Überkomplex der Zusammensetzung La(Me₂C₅H₅)₃·2NaAlEt₄ **4a** identifiziert wurde. Bezogen auf die entsprechende Bildungsreaktion gemäß Reaktionsgleichung (18) betrug die Ausbeute an **4a** 80 %.



Die strukturelle Charakterisierung des als zweites Reaktionsprodukt gebildeten Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-dibromids wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

¹H-, ¹³C- und ²⁷Al-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **4a** wurden in Toluol-d₈ bei Raumtemperatur durchgeführt. Tabelle 34 zeigt die Ergebnisse der ¹H- und Tabelle 35 die der ¹³C-NMR-spektroskopischen Messungen.

Tabelle 34: ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm), ihre Zuordnung und Intensitäten von **4a** gelöst in Toluol-d₈, im Vergleich mit NaAlEt₄ und La(Me₂C₅H₅)₃ **4**.

Verbindung	CH ₃ ¹⁾	H ^a	H ^b	H ^c	C ₂ H ₅
4a in Toluol-d ₈	1,83 (6H)	3,76 (2H)	3,34 (2H)	4,29 (1H)	1,38 (tr, 12H) -0,40 (q, 7H)
NaAlEt ₄ in Toluol-d ₈	–	–	–	–	1,34 (tr, 12H) -0,43 (q, 8H)
4 in Benzol-d ₆	1,83 (s, 6H)	3,79 (s, 2H)	3,40 (s, 2H)	4,32 (s, 1H)	–

¹⁾ Zuordnung gemäß Abbildung 26 im Kapitel 2.7.1.

Tabelle 35: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und ihre Zuordnung von **4a** im Vergleich mit $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ **4** und NaAlEt_4 .

Verbindung	CH_3 ¹⁾	C1, C5	C3	C2, C4	CH_2CH_3
4a in Toluol- d_8	29,4	83,5	92,3	150,3	1,5 (CH_2) 11,4 (CH_3)
NaAlEt_4 in Toluol- d_8	–	–	–	–	1,4 (CH_2) 11,3 (CH_3)
4 in Benzol- d_6	29,1	83,1	91,8	150,0	–

¹⁾ Zuordnung gemäß Abbildung 26 im Kapitel 2.7.1.

Die weitgehende Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen von **4a** mit denen für Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III) **4** und NaAlEt_4 steht im Einklang mit der angenommenen Zusammensetzung von **4a** als Überkomplex aus $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ und NaAlEt_4 . Das Vorliegen von NaAlEt_4 -Einheiten wurde auch ^{27}Al -NMR-spektroskopisch gesichert. Das in Toluol- d_8 aufgenommene ^{27}Al -NMR-Spektrum von **4a** zeigt ein scharfes Signal bei 153,6 ppm ($W_{1/2} = 256$ Hz) in Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert für NaAlEt_4 von 153,2 ppm ($W_{1/2} = 204$ Hz). Die exakte stöchiometrische Zusammensetzung und die Struktur des Überkomplexes **4a** wurden durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse ermittelt.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **4a** in Toluol durch Abkühlen der Lösung auf -40 °C erhalten werden. **4a** kristallisiert wie die entsprechende Neodym-Verbindung **1b** in einer „Überstruktur“ in der die beiden Komponenten eine asymmetrische Struktureinheit mit der Zusammensetzung $2\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3 \cdot 4\text{NaAlEt}_4$ bilden, die in Abbildung 33 dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 36.

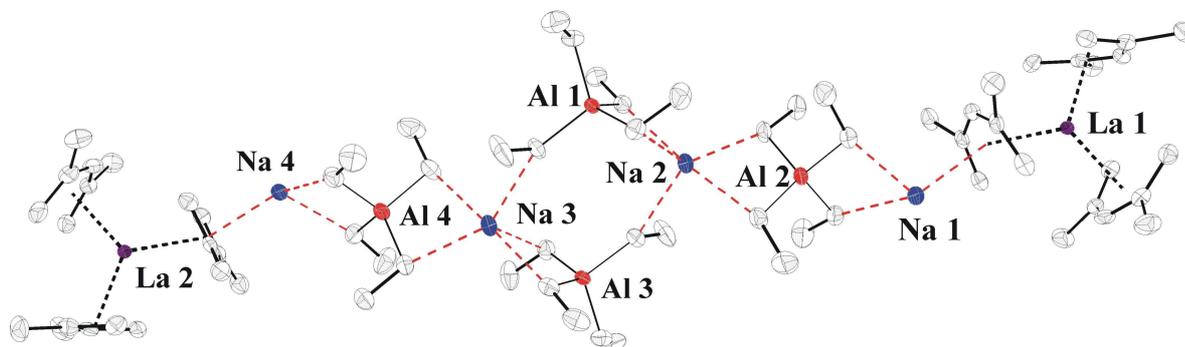


Abbildung 33: Darstellung der asymmetrischen Struktureinheit in **4a** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$. In der komplexen asymmetrischen Struktureinheit liegen tetramer

angeordnete NaAlEt_4 -Einheiten vor, die am linken und rechten Rand jeweils von einer $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Einheit flankiert werden. Dabei fungiert einer der 2,4-dmp-Liganden der jeweiligen $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Einheit als π -Brückenligand und stellt so die Verbindung zwischen dem tetraedrisch koordinierten Na^+ -Kation und einem Lanthan(III)-Kation her (siehe dazu Abbildung 34).

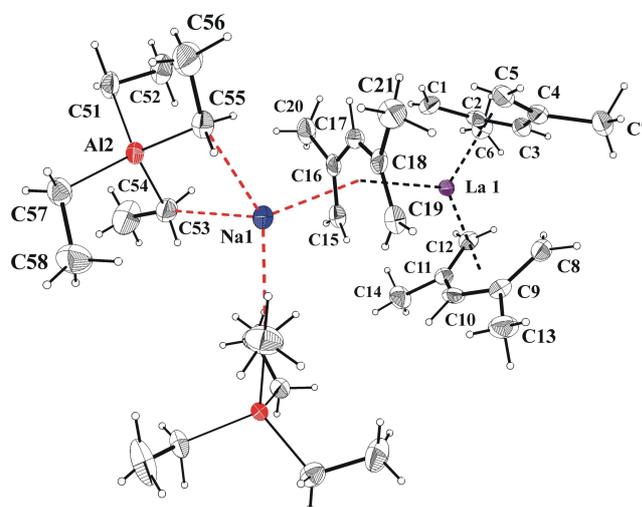


Abbildung 34: Ausschnitt aus der asymmetrischen Struktureinheit von **4a** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) einer $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Einheit im Kristall von **4a**.

La–C1	281,2(2)	La–C8	284,2(2)	La–C15	292,4(2)
La–C2	290,1(2)	La–C9	289,6(2)	La–C16	293,0(2)
La–C3	278,9(2)	La–C10	278,9(2)	La–C17	281,4(2)
La–C4	288,0(2)	La–C11	287,2(2)	La–C18	292,6(2)
La–C5	281,0(2)	La–C12	281,8(2)	La–C19	292,5(2)
C1–C2	137,6(3)	C8–C9	137,0(3)	C15–C16	137,5(3)
C2–C3	142,8(3)	C9–C10	143,6(4)	C16–C17	142,9(3)
C3–C4	143,7(3)	C10–C11	142,9(4)	C17–C18	142,6(3)
C4–C5	136,8(3)	C11–C12	138,1(3)	C18–C19	137,6(3)
C1–C2–C3	128,0(2)	C8–C9–C10	127,8(2)	C15–C16–C17	127,8(2)
C2–C3–C4	131,8(1)	C9–C10–C11	130,8(2)	C16–C17–C18	130,6(2)
C3–C4–C5	127,8(2)	C10–C11–C12	127,6(2)	C17–C18–C19	127,5(2)
C1–C2–C6	116,9(2)	C8–C9–C13	117,5(2)	C15–C16–C20	117,0(2)
C3–C2–C6	115,0(1)	C10–C9–C13	114,5(2)	C17–C16–C20	115,2(2)
C3–C4–C7	114,2(2)	C10–C11–C14	115,2(2)	C17–C18–C21	115,0(2)
C5–C4–C7	117,9(2)	C12–C11–C14	117,1(2)	C19–C18–C21	117,5(2)
Cg1 ^{a)} …La1…Cg2	119,61(4)	Cg3…La1	247,1(1)	Cg2…La1	239,6(1)
Cg1…La1…Cg3	120,63(3)	Cg3…Na1	248,8(1)	Cg1…La1	238,5(1)
Cg2…Cg3…La1	119,77(3)	Na1…Cg3…La1	155,83(5)		
Na1–C53	269,7(3)	Na1–C55	267,5(2)	C53…Na1…C55	76,71(7)

^{a)} Cg1: Schwerpunkt von C1, …, C5; Cg2: Schwerpunkt von C8, …, C12; Cg3: Schwerpunkt von C15, …, C19.

Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit den Werten für den Komplex **4** (Tabelle 27, Abschnitt 2.7.1.) zeigt einen deutlichen Einfluss des Na^+ -Kations auf die Bindungsabstände im Ligandensystem der $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Komponenten. Während der verbrückende 2,4-dmp-Ligand vom Zentralatom abrückt werden die anderen beiden 2,4-dmp-Liganden vom Zentralatom stärker angezogen. So befinden sich die Schwerpunkte der C-Atome, der nicht verbrückenden Liganden ca. 239 pm vom Lanthanatom entfernt, während der Schwerpunkt des verbrückenden Liganden 247 pm vom Zentrum entfernt ist. Vergleichbare Werte werden auch in dem zweiten $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Baustein der asymmetrischen Struktureinheit gefunden. Die Bindungslängen und -winkel im Inneren der 2,4-dmp-Liganden werden durch diese Art der Koordination nicht beeinflusst, alle auftretenden Abweichungen liegen innerhalb der angegebenen Standardabweichungen. Im Inneren der asymmetrischen Struktureinheit befinden sich zwei Natriumkationen, die jeweils von zwei α -C-Atomen aus zwei verschiedenen Tetraethylaluminat-Anionen und einem α -C-Atomen aus einem dritten Tetraethylaluminat-Anion koordiniert werden. Damit kristallisiert der Komplex im selben Kristallsystem und in derselben Raumgruppe wie der im Kapitel 2.5.4. näher beschriebene analoge Neodymkomplex. Da auch beide Elementarzellen die gleiche Metrik besitzen, kann man davon ausgehen, dass die beiden Kristallarten, die der Neodymverbindung und die der entsprechenden Lanthanverbindung, zueinander isotyp sind. Eine graphische Darstellung der Anordnung der asymmetrischen Einheiten innerhalb einer Schicht entlang der kristallographischen a -Achse bzw. innerhalb der Packung entlang der kristallographischen c -Achse wird im Anhang in den Abbildungen A1 bzw. A2 gegeben.

2.7.5. Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-dibromid·0,67THF, [$\text{La}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_4$], **6**

Die Synthese des Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-dibromids erfolgte gemäß der Reaktionsgleichung (19).



Eine Lösung der Tris(2,4-dmp)-Verbindung **4** in ca. 20 ml Toluol wurde mit $\text{LaBr}_3 \cdot 5\text{THF}$ im Molverhältnis 1:2 versetzt und die erhaltene Suspension 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Die so erhaltene fast klare gelbe Lösung, wurde durch eine G4-Fritte filtriert und dann im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Aus der bei Raumtemperatur aufbewahrten Lösung schieden sich nach 3–4 Tagen intensiv gelbe Kriställchen ab, die abfiltriert und unter anderem durch eine Elementaranalyse als Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-dibromid mit der Zusammensetzung $\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}_2(\text{thf})_{0,67}$ identifiziert wurden. Die Ausbeute betrug 77 % der Theorie.

¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes **6** in Toluol konnte in diesen Lösungsmittel kein aussagekräftiges ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung erhalten werden. In den Spektren ließen sich lediglich die Signale für das im Komplex vorhandene THF sicher zuordnen. Aus diesem Grund wurde das ¹H-NMR-Spektrum in THF-d₈ aufgenommen, in dem der Komplex **6** zwar gut löslich ist, aber offenbar analog zum Neodym-Komplex **3** in Umkehrung seiner Bildungsreaktion (vgl. Abschnitt 2.5.6.) wieder zerfällt. Da zum genauen Zerfallsverlauf keine Aussage getroffen werden konnte, war eine sichere Zuordnung der Signale auch in THF-d₈ nicht möglich.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden aus einer bei 50 °C gesättigten Lösung des Komplexes in Toluol erhalten. Die Lösung wurde heiß filtriert, und das erhaltene Filtrat bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 3–4 Tagen schied sich die Verbindung in Form intensiv gelber Kriställchen ab. Die Kristalle, obwohl rein äußerlich von guter Qualität, erwiesen sich auch nach wiederholter Kristallisation auf Grund von Kristallbaufehlern nur als bedingt für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet. So konnte aus den gefundenen Strukturdaten lediglich eine Darstellung der Konnektivität der Atome innerhalb der Elementarzelle mit ausreichender Genauigkeit abgeleitet werden. Deshalb wird auch auf eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln verzichtet. In der Abbildung 35 ist die geometrische Anordnung der sechs Lanthanatome und der 12 Br-Atome im hexamer aufgebauten Komplex **6** dargestellt. Aus der Abbildung

wird ersichtlich, dass sich der Komplex in zwei geometrisch identische Untereinheiten aufteilen lässt. In den zwei Einheiten befinden sich jeweils drei Lanthanatome an den Ecken einer Dreiecksfläche. Diese Fläche wird ober- und unterhalb von einem Br-Atom überkappt. In analoger Weise werden die drei Kanten der Dreiecksfläche von jeweils einem Br-Atom überkappt. Die fünf Br-Atome einer Untereinheit, für sich betrachtet, besetzen im 3d-Raum die Ecken einer trigonalen Bipyramide. Die Gesamtheit aller La- und Br-Atome einer

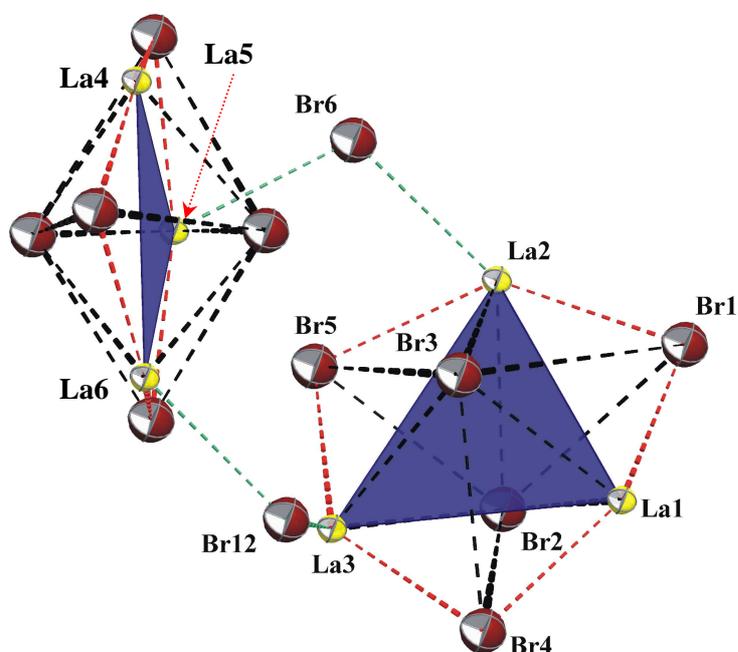


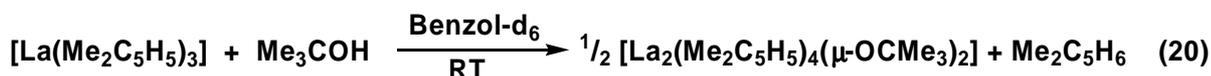
Abbildung 35: Geometrische Anordnung der 12 Bromatome und der sechs Lanthanatome in der asymmetrischen Einheit von **6** (thermische Schwingungsellipsoide bei 30%).

Untereinheit spannen im 3d-Raum eine hexagonale Bipyramide auf. Zwei weitere Br-Atome (Br6 und Br12) verbrücken diese beiden Untereinheiten zwischen den Lanthanatomen La2 und La5 bzw. La3 und La6. Der Komplex **6** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C 2/c$. In der Elementarzelle von **6** befinden sich insgesamt 8 Formeleinheiten. Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von 19504 \AA^3 .

Der Komplex **6** ist somit strukturanalog zu dem, bereits 1989 von SIELER und TAUBE [20] beschriebenen, hexameren Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dichlorid-Komplex $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2]$ aufgebaut. Eine graphische Darstellung der Anordnung der Atome innerhalb der asymmetrischen Struktureinheit mit den sechs 2,4-dmp-Liganden und den vier ebenfalls am Lanthan(III) koordinierten THF-Molekülen wird im Anhang in der Abbildung B1 gegeben.

2.7.6. Reaktion von Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III) mit *tert*-Butanol

Um die Darstellbarkeit von Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-Verbindungen aus Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III) **4** durch Protolyse mit BRØNSTED-Säuren zu überprüfen, wurde wie beim Neodym (vgl. Abschnitt 2.6.1.), die Reaktion mit *tert*-Butanol ausgewählt. Dazu wurde gemäß Reaktionsgleichung (20) der Tris(2,4-dmp)-Komplex **4** in Benzol- d_6 gelöst und mit der äquimolaren Menge an *tert*-Butanol¹ versetzt. Die gebildete gelbe Lösung wurde dann nach einer Reaktionszeit von einer Stunde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.



Die Abbildung 36 (^1H -NMR) und Abbildung 37 (^{13}C -NMR) zeigen die erhaltenen Spektren.

¹ Es wurden 100 mg (0,24 mmol) Tris(2,4-dmp)-Komplex **4** in 1,5 ml Benzol- d_6 gelöst und mit 23 μl (0,24 mmol) *tert*-Butanol versetzt.

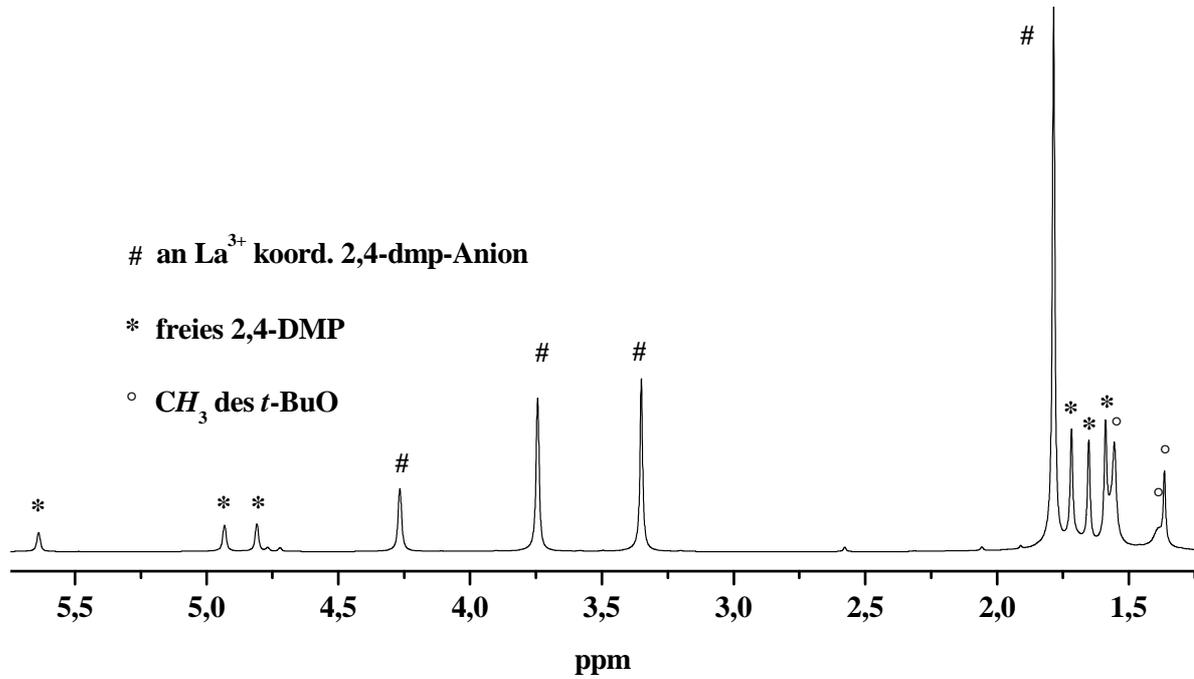


Abbildung 36: ¹H-NMR-Spektrum von **4** eine Stunde nach der Zugabe von *tert*-Butanol im Molverhältnis 1:1 in Benzol-d₆ bei Raumtemperatur.

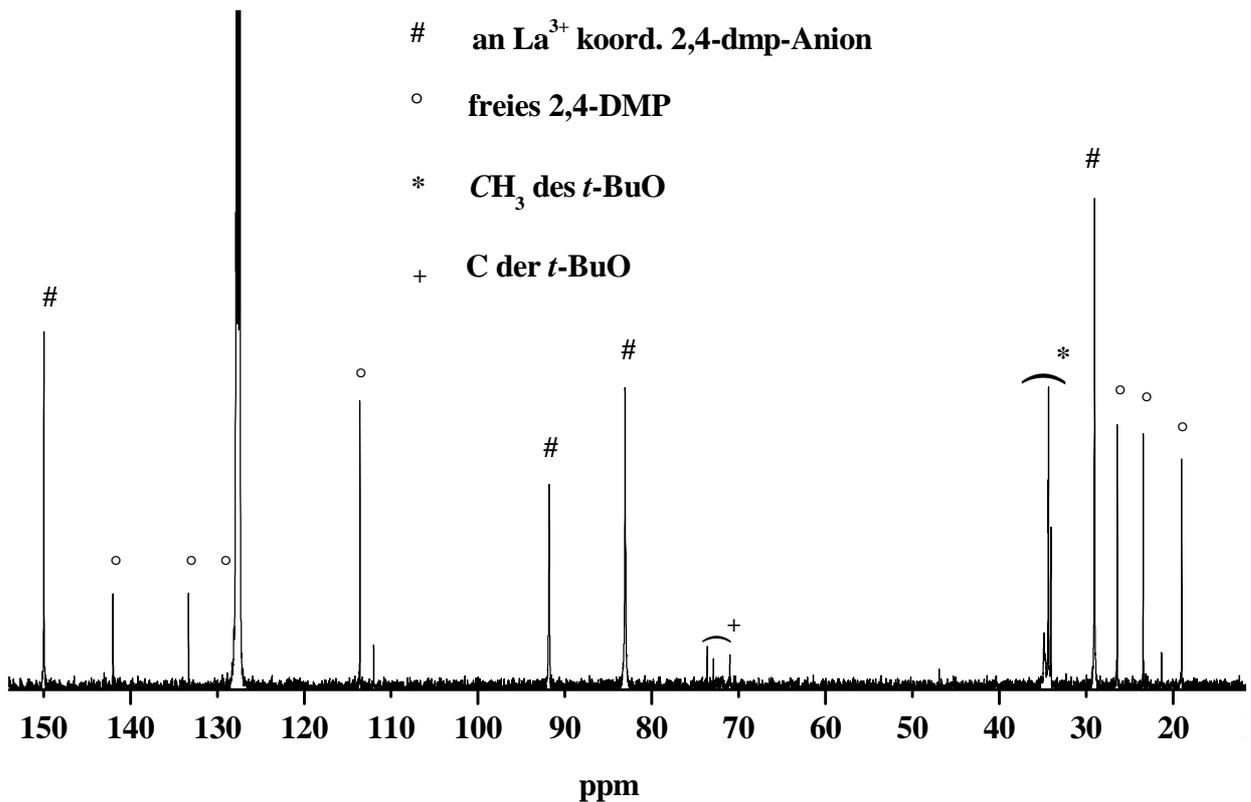


Abbildung 37: ¹³C-NMR-Spektrum von **4** eine Stunde nach der Zugabe von *tert*-Butanol im Molverhältnis 1:1 in Benzol-d₆ bei Raumtemperatur.

Die gefundenen chemischen Verschiebungen in ppm und die getroffene Zuordnung für die beiden Spektren sind in Tabelle 37 angegeben.

Tabelle 37: ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm), ihre Zuordnung und Intensitäten für die entsprechenden NMR-Spektren in Abbildung 36 (^1H -NMR) und Abbildung 37 (^{13}C -NMR), gemessen jeweils in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur.

Zuordnung	$[\text{La}(\text{2,4-dmp})_2]^+$	Zuordnung	2,4-DMP ^{a)}
CH_3	1,79 (6H)	CH_3	1,59 (3H); 1,65 (3H); 1,72 (3H)
H_c	4,27 (1H)	CH	5,64 (1H)
H_b	3,35 (2H)	CH_2	4,81 (1H); 4,93 (1H)
H_a	3,74 (2H)		
$(\text{CH}_3)\text{CO}^-$	1,37; 1,39; 1,55 ($\Sigma = 8\text{H}$)		

Zuordnung ^{b)}	$[\text{La}(\text{2,4-dmp})_2]^+$	Zuordnung	2,4-DMP
CH_3	29,0	CH_3	19,0; 23,4; 26,4
C1, C5	83,1	CH	128,1
C3	91,8	CH_2	113,6
C2, C4	160,0	C	133,3; 142,0
$(\text{CH}_3)\text{CO}^-$	34,1; 34,3; 34,4; 71,0		

^{a)} abgespaltenes 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien

^{b)} Zuordnung gemäß Abbildung 26, Kapitel 2.7.1.

In den Spektren konnte das abgespaltenes 2,4-DMP eindeutig nachgewiesen werden. Der durch Protolyse gebildete Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-*tert*-butanolat-Komplex liegt vermutlich dimer vor, wodurch die freie Drehbarkeit der *tert*-Butylgruppen unterbunden sein könnte. Die drei Methylgruppen im *tert*-Butoxyatliganden sind dementsprechend nicht mehr strukturell äquivalent, so dass jeweils drei Signale sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum gefunden werden. Für die am La^{3+} -Ion verbliebenen 2,4-dmp-Anionen ergeben sich die für 2,4-dmp-lanathan(III)-Komplexe typischen Signallagen, vgl. auch die jeweils übereinstimmenden Werte für **4** oder **5c** in den Tabellen 28, 29 (S. 62) sowie 30, 31 (S. 64). Versuche, den postulierten Bis(2,4-dmp)lanthan(III)-(*tert*-butoxyat)-Komplex in kristalliner Form zu isolieren, und durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse die genaue Struktur zu ermitteln, schlugen fehl. Aus Toluol durch Kühlung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedene Kristalle erwiesen sich als Tris(2,4-dmp)lanthan(III)-Komplex **4**, so dass offenbar ebenso wie beim Neodym (vgl. Abschnitt 2.6.1.) die Isolierung infolge Ligandenumgruppierungsreaktion scheiterte.

2.7.7. Diskussion und Schlussfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, dass ebenso wie vom Neodym auch vom Lanthan der Tris(2,4-dmp)lanthan(III)-Komplex, ein Mono(2,4-dmp)lanthan(III)-Komplex sowie die Bis(2,4-dmp)lanthan(III)-halogenide in analoger Weise darstellbar sind.

Der homoleptische Tris(2,4-dmp)lanthan(III)-Komplex mit der formelmäßigen Zusammensetzung $[\text{La}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **4** kristallisiert wie der strukturanaloge Neodym-Komplex **1a** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$, jedoch ohne, dass zusätzlich Lösungsmittelmoleküle auf Zwischengitterplätze eingebaut werden. Die Abstände des Zentralatoms zu den einzelnen Kohlenstoffatomen des 2,4-dmp-Liganden, sind im Lanthankomplex durchschnittlich 6 pm länger als es im Neodymkomplex **1a** der Fall ist. Die Zunahme der Bindungslängen korreliert mit der Zunahme der Ionenradien (von Nd^{3+} zu La^{3+} um 5,3 pm)¹. Dies spricht auch im Komplex **4** für einen stark ionogenen Aufbau.

Die Lanthankomplexe sind NMR-spektroskopisch, aufgrund ihrer diamagnetischen Eigenschaften, gut charakterisierbar. In Analogie zu den Bis(2,4-dmp)neodym(III)-Komplexen wird auch für die Bis(2,4-dmp)lanthan(III)-Komplexe eine dimere Struktur im Festkörper angenommen. Eine wesentliche Stütze erfährt diese Annahme durch die, in unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessenen ¹³⁹La-NMR-Spektren.

Der Mono(2,4-dmp)lanthan(III)-bromid-Komplex **6** ist strukturanalog zu dem bereits 1989 von SIELER und TAUBE **[20]** beschriebenen hexameren Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dichlorid-Komplex $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2]$ aufgebaut. Wie die analogen Neodym(III)-Komplexe sind auch die dargestellten Lanthan(III)-Komplexe äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

¹ Effektive Ionenradien: $\text{Nd}^{3+} = 130,3$ pm bei KZ = 9; $\text{La}^{3+} = 135,6$ pm bei KZ = 9. Nach SHANNON und PREWITT **[87]**.

2.8. Darstellung und Charakterisierung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-yttrium(III)-Komplexen

2.8.1. $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **7**

Die Synthese des Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III) **7** erfolgte gemäß Reaktionsgleichung (21) durch Umsetzung von $Y\text{Br}_3 \cdot 4\text{THF}$ in THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit drei Äquivalenten $\text{KMe}_2\text{C}_5\text{H}_5 \cdot 0,5\text{THF}$ gelöst in THF.



Nach der im Verlauf von vier Stunden erfolgten Zugabe der Kaliumpentadienidlösung wurden eine intensiv gelbe Lösung und ein heller Niederschlag erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, noch ca. drei Stunden nachgerührt und das gebildete Kaliumbromid abfiltriert. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde im Vakuum bei einer Temperatur von ca. $35\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Trockene eingengt und der gelbe Rückstand zweimal aus Diethylether umkristallisiert. Die Ausbeute an analysenreinen Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III) **7** betrug 47 %.

Der Komplex **7** ist äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. An der Luft kann es zur Selbstentzündung kommen. Bei Feuchtigkeitszutritt tritt momentan eine protolytische Zersetzung unter Bildung weißer Zersetzungsprodukte ein. **7** löst sich sehr gut in THF, Diethylether und 1,4-Dioxan sowie gut in Toluol und ist sehr schwerlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Ähnlich wie bei den anderen Tris(2,4-dmp)-Komplexen **1** und **4** kristallisiert auch der Yttrium-Komplex **7** aus einer gesättigten Lösung in 1,4-Dioxan beim Stehen in relativ großen prächtig gelben Kristallen als 1,4-Dioxan-Addukt mit der durch Elementaranalyse ermittelten Zusammensetzung $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3] \cdot \frac{1}{2}\text{Dioxan}$ **7a**. Für beide Komplexe **7** und **7a** wurde der strukturelle Aufbau durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Röntgenfähige Kristalle des solvatreien Komplexes **7** wurden bei einem Umkristallisationsversuch des Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III)-bromids **8**, das in Kapitel 2.8.2. näher beschrieben wird, aus THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Beim 1,4-Dioxan-Addukt $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3] \cdot \frac{1}{2}\text{Dioxan}$ **7a** schieden sich geeignete Einkristalle aus der gesättigten Lösung des Komplexes in 1,4-Dioxan nach einigem Stehen bei Raumtemperatur ab. Beide Komplexe **7** und **7a** kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei das 1,4-Dioxan-Molekül bei **7a** im Kristall inversionssymmetrisch auf einem Zwischengitterplatz angeordnet ist und der $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Komplex als isolierte monomere Einheit vorliegt. Der kürzeste intermolekulare Abstand von Nicht-Wasserstoffatomen, zwischen den 1,4-Dioxanmolekülen und den $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Komplexen im Kristall beträgt

425,0 pm (C14–O). Demnach existieren zwischen den 1,4-Dioxanmolekülen und dem $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Komplex im Kristall keine ausgeprägten Wechselwirkungen. Die Struktur des $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ -Komplexes ist in Abbildung 38 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beinhaltet Tabelle 38.

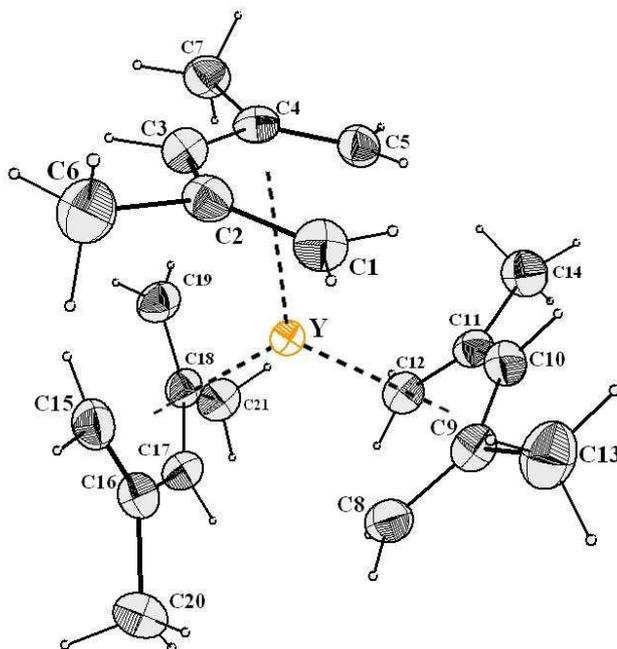


Abbildung 38: Molekülstruktur von $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ im Kristall von **7a** (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) des Moleküls $[Y(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ im Kristall von **7a**.

Y–C1	269,0(4)	Y–C8	271,5(4)	Y–C15	271,2(5)
Y–C2	279,5(3)	Y–C9	280,4(4)	Y–C16	281,0(4)
Y–C3	274,8(3)	Y–C10	275,7(5)	Y–C17	275,2(5)
Y–C4	282,2(4)	Y–C11	279,6(4)	Y–C18	279,6(5)
Y–C5	270,9(5)	Y–C12	268,8(4)	Y–C19	269,9(5)
C1–C2	136,5(6)	C8–C9	136,8(7)	C15–C16	137,3(6)
C2–C3	142,5(6)	C9–C10	142,3(7)	C16–C17	142,1(6)
C3–C4	142,2(6)	C10–C11	142,6(6)	C17–C18	142,3(6)
C4–C5	138,1(6)	C11–C12	137,2(6)	C18–C19	137,3(6)
C1–C2–C3	127,1(4)	C8–C9–C10	127,7(4)	C15–C16–C17	126,7(4)
C2–C3–C4	131,0(4)	C9–C10–C11	130,2(4)	C16–C17–C18	131,0(4)
C3–C4–C5	126,8(4)	C10–C11–C12	127,8(4)	C17–C18–C19	127,2(4)
C1–C2–C6	117,0(4)	C8–C9–C13	117,0(5)	C15–C16–C20	117,2(4)
C3–C2–C6	115,9(4)	C10–C9–C13	115,2(5)	C17–C16–C20	116,0(4)
C3–C4–C7	116,1(4)	C10–C11–C14	115,0(4)	C17–C18–C21	115,7(4)
C5–C4–C7	117,0(4)	C12–C11–C14	117,1(5)	C19–C18–C21	117,0(4)
Cg1 ^{a)} ...Y...Cg2	119,9(7)	C3–Y–C10	119,9(1)	C1...C3...C5	79,4(2)
Cg1...Y...Cg3	120,2(7)	C3–Y–C17	120,2(1)	C8...C10...C12	79,4(2)
Cg2...Y...Cg3	119,8(7)	C10–Y–C17	119,9(1)	C15...C17...C19	79,3(2)

^{a)} Cg1: Schwerpunkt von C1, ..., C5; Cg2: Schwerpunkt von C8, ..., C12; Cg3: Schwerpunkt von C15, ..., C19.

Die drei Liganden sind nahezu planar und U-förmig in Pentahaptooordination symmetrisch um das zentrale Y(III)-Ion angeordnet. Die größte Abweichung von der mittleren Ebene im Liganden C1,...,C5 (C8,...,C12; C15,...,C19)¹⁾ beträgt 6,4(4) (6,9(4), 5,8(5)) pm. Innerhalb der Pentadienylliganden sind die terminalen C–C-Bindungsabstände um 4,1–6,0 pm kürzer als die inneren C–C-Bindungsabstände. Die Methylgruppen liegen im Bereich von 7,9(7)–13,2(7) pm oberhalb der mittleren Ebenen und sind vom Zentralatom nach außen gerichtet. Aus der Betrachtung der inneren Winkel der Liganden geht hervor, dass die U-Form der Liganden leicht aufgeweitet wird. Die Winkel an den mittleren Atomen (C2–C3–C4; C9–C10–C11; C16–C17–C18) sind mit 130,2(4)–131,0(4)° deutlich gegenüber dem normalen 120°-Winkel im sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom vergrößert. Die vergleichsweise großen Y–C-Bindungsabstände von 268,8(4)–282,2(4) pm sprechen für einen stark ionogenen Aufbau. Die Y–C-Bindungsabstände zeigen, dass die Atome C1, C3 und C5 (C8, C10, C12; C15, C17, C19) näher am Zentrum liegen als die Kohlenstoffatome C2 bzw. C4 (C9, C11; C16, C18). Die kürzeren Bindungsabstände der aufgeführten Y–C-Bindungen (Tabelle 39) können im Einklang mit der theoretisch bestimmten Ladungsverteilung im 2,4-dmp-Anion durch eine erhöhte Ladungsdichte an diesen Stellen erklärt werden. Die Ladungsdichte am C3 (C10, C17) ist dabei gegenüber C1 (C8, C15) und C5 (C12, C19) noch einmal erhöht. Die geometrische Anordnung der dem Zentralatom am nächsten liegenden C-Atome (C1, C3, C5; C8, C10, C12; C15, C17, C19) ist, wie in den anderen beiden Tris(2,4-dmp)-Verbindungen **1a** und **4**, am besten als die eines dreifach überkappten trigonalen Prismas zu beschreiben. In Tabelle 39 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des solvatfreien Komplexes **7** und des 1,4-Dioxan-Adduktes **7a** gegenübergestellt.

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) des Moleküls [Y(Me₂C₅H₅)₃] in den Kristallen von **7** bzw. **7a**.

7		7a	
Y–C1	276(1)	Y–C1	269,0(4)
Y–C2	280(1)	Y–C2	279,5(3)
Y–C3	276(1)	Y–C3	274,8(3)
Y–C4	280(1)	Y–C4	282,2(4)
Y–C5	272(1)	Y–C5	270,9(5)
C1–C2	135(3)	C1–C2	136,5(6)
C2–C3	140(3)	C2–C3	142,5(6)
C3–C4	141(3)	C3–C4	142,2(6)
C4–C5	137(3)	C4–C5	138,1(6)
C1–C2–C3	130(1)	C1–C2–C3	127,1(4)
C2–C3–C4	131(1)	C2–C3–C4	131,0(4)
C3–C4–C5	127(1)	C3–C4–C5	126,8(4)

¹⁾ Hier und im Folgenden sind in Klammern die Werte für die Liganden C8,...,C12 und C15,...,C19 angegeben.

Wie daraus ersichtlich ist, kommt es durch den Einbau von 1,4-Dioxanmolekülen auf die Zwischengitterplätze in **7a** (vgl. Abbildung 39), zu einer signifikanten Verkürzung der Bindungslänge zwischen dem Zentralatom und den C1-Atomen um 7(1) pm. Die anderen Y–C-Abstände zeigen keine nennenswerten Unterschiede. Während der Einbau von 1,4-Dioxan in die Kristallstruktur einen merklichen Einfluss auf die Bindungslängen hat, verändern sich die Bindungswinkel innerhalb der Liganden nicht signifikant.

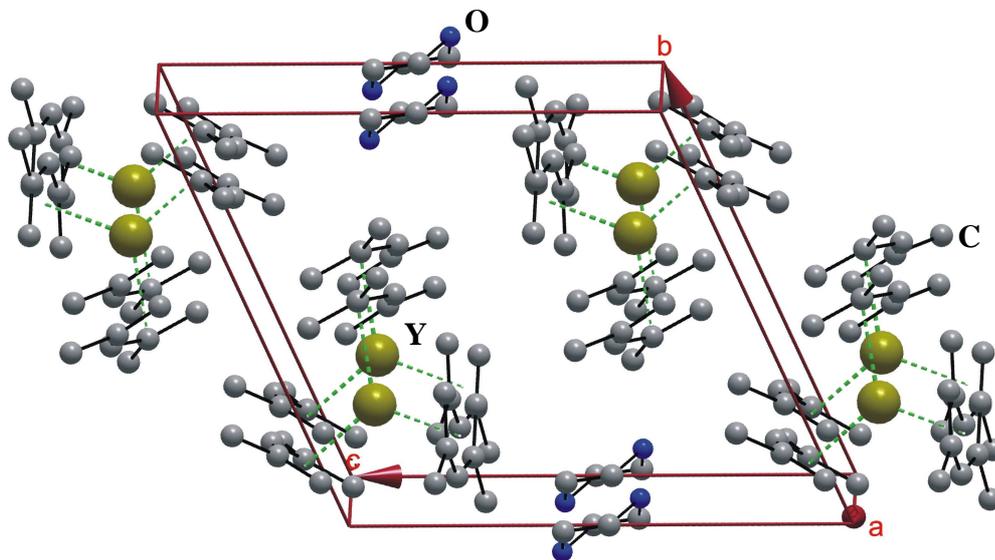


Abbildung 39: Anordnung der 1,4-Dioxanmoleküle in der Elementarzelle vom Komplex **7a**. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Der Komplex **7** wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch in Toluol-d₈ untersucht. Die ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung zeigte nicht das typische Signalbild für einen U-förmig pentahapto-koodinierten 2,4-dmp-Liganden, wie es z. B. beim Tris(2,4-dmp)lanthan(III)-Komplex **4** (vgl. Abbildung 24, S. 60) beobachtet wird. Während für die Methylgruppen ein Signal zugeordnet werden konnte, wurde bei den Signalen für die CH₂-Protonen und dem Signal für das CH-Proton eine Signalverbreiterung bis zu 120 Hz beobachtet, die eine sichere Zuordnung nicht ermöglichte. Ein erstes Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen in Toluol-d₈ bei –50 °C zeigte, dass sich unter den bei Raumtemperatur stark verbreiterten Signalen die gesuchten Signale befinden. Zusätzlich auftretende Signalüberlagerungen verhinderten aber auch in diesem Fall eine sichere Zuordnung. Tabelle 40 zeigt die Ergebnisse der ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchung vom Komplex **7** in Toluol-d₈ bei Raumtemperatur und bei –50 °C.

Tabelle 40: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) und ihre Zuordnung vom Komplex **7** in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

T [$^\circ\text{C}$]	$\text{CH}_3^{1)}$	C1, C5	C3	C2, C4
27	29,2 (br.)	80,3 (br.)	91,0	148,4
-50	30,3	75,4	92,2	150,5

1) Zuordnung gemäß Abbildung 26 im Kapitel 2.7.1

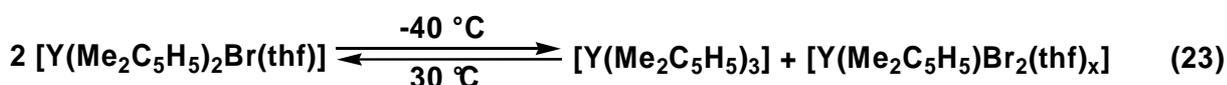
Die Äquivalenz von C1 und C5 sowie von C2 und C4, wie sie aus den Daten der Tabelle 40 abgeleitet werden kann, steht im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse für den Komplex **7**, wonach der 2,4-dmp-Ligand U-förmig pentahapto-koordiniert angeordnet ist. Eine eintretende Signalverbreiterung bei Raumtemperatur ist ein deutlicher Hinweis für das Einsetzen dynamischer Prozesse im Liganden. Solch ein fluktuierendes Pentadienylsystem wurde von SCHUMANN schon 1990 im Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lutetium(III)-Komplex nachgewiesen [52].

2.8.2. $[\text{Y}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{thf})]$ **8** und $[\text{Y}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **9**

Zur Darstellung des Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III)-bromids wurde ein Äquivalent $\text{YBr}_3 \cdot 4\text{THF}$ mit zwei Äquivalenten Kaliumdimethylpentadienid in THF nach Reaktionsgleichung (22) umgesetzt.

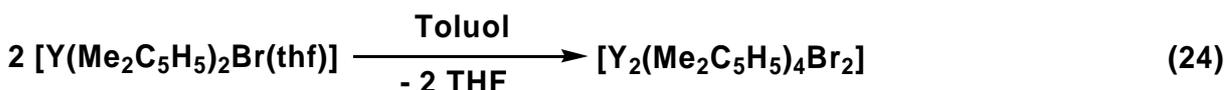


Eine Suspension von $\text{YBr}_3 \cdot 4\text{THF}$ in THF wurde bei Raumtemperatur langsam und unter Rühren mit einer Lösung von zwei Äquivalenten Kaliumdimethylpentadienid in THF versetzt, die gebildete intensiv gelbe Lösung mit einem hellen Niederschlag wurde noch eine Stunde gerührt und dann über eine G4-Fritte filtriert. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde im Vakuum auf ca. ein Drittel des Volumens bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Der entstandene gelbe kristalline Niederschlag löste sich beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wieder auf. Von dieser Lösung wurden ca. 2 ml abgenommen und langsam auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Dabei schieden sich aus dieser Lösung, innerhalb von zwei Wochen, glasklare gelbe Kristalle ab, die durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse als solvatfreies $[\text{Y}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **7** identifiziert wurden. Die Bildung von **7** könnte aus einer temperatur- und löslichkeitsabhängigen Metathesereaktion in THF gemäß Reaktionsgleichung (23) resultieren.



Der verbleibende Hauptanteil der Lösung wurde im Vakuum zunächst bis zur Trockne eingengt. Für den resultierenden gelben Rückstand steht die Elementaranalyse im Einklang mit der Zusammensetzung $[\text{Y}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{thf})]$ **8**.

Der Komplex **8** ist gut löslich in Toluol. Durch Einengen einer Lösung von **8** in Toluol im Vakuum bis zur einsetzenden Kristallisation wurden gelbe Kristalle erhalten, für die durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse die Struktur des solvatfreien dimeren Komplexes $[\text{Y}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **9** ermittelt wurde. Danach wird in Toluol beim Einengen im Vakuum das in **8** koordinierte THF abgespalten und gemäß Reaktionsgleichung (24) der dimere Komplex **9** gebildet.



Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Zur Gewinnung geeigneter Einkristalle von **9** wurde eine Lösung von $[\text{Y}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{thf})]$ **8** in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Nach 3 Tagen hatten sich röntgenfähige Kristalle von **9** abgeschieden. Die Elementaranalyse der Substanz entsprach der Zusammensetzung $\text{Y}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}$. **9** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ und ist im Kristall dimer aufgebaut. Der kürzeste intermolekulare Abstand von Nicht-Wasserstoffatomen zwischen zwei dimeren Einheiten beträgt $368,4(9)\text{ pm}$ (C3–C13'). Es liegen keine ungewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen vor. Die Struktur ist in Abbildung 40 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 41.

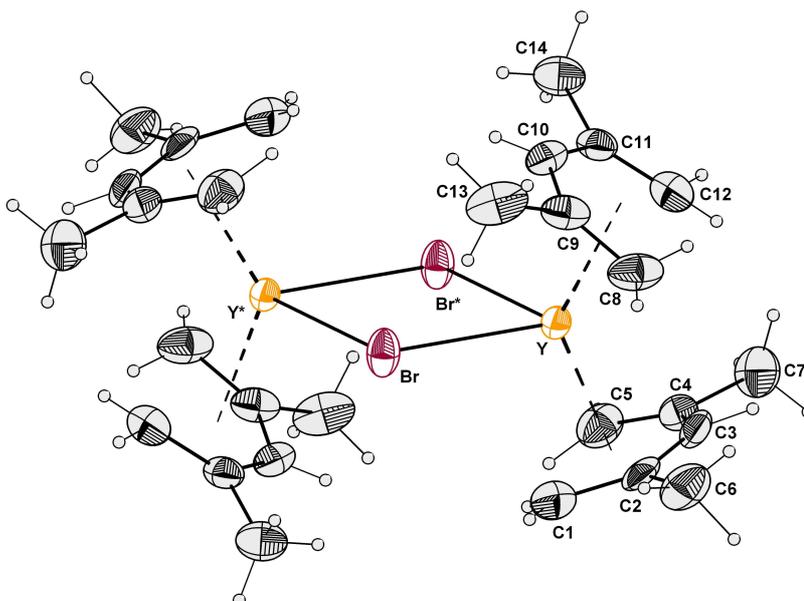


Abbildung 40: Molekülstruktur des dimeren Komplexes $[\text{Y}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **9** im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide bei 50 %).

Tabelle 41: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) des Komplexes $[Y_2(Me_2C_5H_5)_4Br_2]$ **9** im Kristall.

Y–C1	273,5(9)	Y–C8	271,0(8)	Y...Br*	286,7(10)
Y–C2	269,6(6)	Y–C9	274,7(7)	Y–Br	285,7(9)
Y–C3	261,1(6)	Y–C10	266,8(7)	Y*...Br	286,7(10)
Y–C4	273,8(7)	Y–C11	272,3(6)		
Y–C5	277,6(8)	Y–C12	265,9(7)		
C1–C2	135,9(10)	C8–C9	137,2(10)		
C2–C3	141,6(8)	C9–C10	144,5(8)		
C3–C4	143,1(8)	C10–C11	140,9(9)		
C4–C5	135,7(10)	C11–C12	137,9(10)		
C1–C2–C3	129,3(6)	C8–C9–C10	125,7(6)	Br–Y...Br*	78,8(3)
C2–C3–C4	128,9(5)	C9–C10–C11	130,3(6)	Y–Br...Y*	101,2(3)
C3–C4–C5	127,2(6)	C10–C11–C12	127,8(6)	Cg1 ^D ...Y...Cg2	129,6(12)
C1–C2–C6	116,1(7)	C8–C9–C13	119,6(6)	Cg1...Y...Cg3	122,2(9)
C3–C2–C6	114,5(6)	C10–C9–C13	114,6(6)	Cg2...Y...Cg3	108,1(9)
C3–C4–C7	114,9(5)	C10–C11–C14	115,5(6)	C10...Cg2...Cg1...C3	178,4(6)
C5–C4–C7	117,8(6)	C12–C11–C14	116,5(6)		

^D Cg1: Schwerpkt. von C1,...,C5; Cg2: Schwerpkt. von C8,...,C12; Cg3: Schwerpkt. von Y–Br–Y*–Br*.

Die beiden Yttriumatome sowie die beiden Bromatome, welche die beiden asymmetrischen Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III)-Fragmente als Brücken verbinden, liegen präzise in einer Ebene. Sie spannen ein Parallelogramm auf, in dem sich die jeweils gegenüberliegenden Bindungsabstände um einen Betrag von 1,0 pm unterscheiden. Jedes Yttrium(III)-Ion wird von jeweils zwei Pentadienylliganden in U-förmiger Pentahaptooordination umgeben, dass Y(III) betätigt die Koordinationszahl 8. Die Schwerpunkte, der Ligandatome C1,...,C5 und C8,...,C12 liegen jeweils in einem Winkel von 122,2° (C1,...,C5) oberhalb bzw. 108,1° (C8,...,C12) unterhalb der Ebene des Parallelogramms. Zwischen dem Yttriumatom und den Schwerpunkten der Ligandatome C1,...,C5 und C8,...,C12 des oberen bzw. unteren Liganden, spannt sich ein Winkel von 129,6° auf. Die relativ großen Y–C-Bindungsabstände von 261,1(6)–277,6(8) pm sprechen für einen stark ionogenen Aufbau. Die Abweichungen der einzelnen C-Atome der 2,4-dmp-Liganden von der jeweiligen mittleren Ebene, die sich in die Atomlagen von C1,...,C5 bzw. C8,...,C12 legen lässt, ist größer und unregelmäßiger als es in der Struktur von **4** der Fall ist.

Die größte Abweichung von der mittleren Ebene im Liganden C1,...,C5 beträgt 6,8(6) (7,6(6))¹⁾ pm. Innerhalb des U-förmigen Pentadienylliganden sind die terminalen C–C-Bindungsabstände um 3,0–7,3 pm kürzer als die inneren C–C-Bindungsabstände. Die Methylgruppen der 2,4-dmp-Liganden liegen außerhalb der mittleren Ebene. Die U-Form der Liganden ist deutlich aufgeweitet, die Winkel an den mittleren Atomen (C2–C3–C4, C9–C10–C11) betragen 128,9(5)° bzw. 130,3(6)° und sind gegenüber dem normalen 120°-Winkel im sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom entsprechend vergrößert. Die beiden Liganden der asymmetrischen Einheit im Kristall von **2** sind 178,4° gegeneinander verdreht angeordnet.

¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Der aus THF erhaltene Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III)-bromid-Komplex **8** wurde in THF-d₈ und Toluol-d₈ ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Die bei Raumtemperatur und bei –50 °C aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren konnten aufgrund extremer Linienverbreiterung ($W_{1/2}$ bis zu 120 Hz) und zusätzlichen Signalüberlagerungen nicht sinnvoll ausgewertet werden. Die bei Raumtemperatur erhaltenen ¹³C-NMR-Spektren sind in Abbildung 41 wiedergegeben.

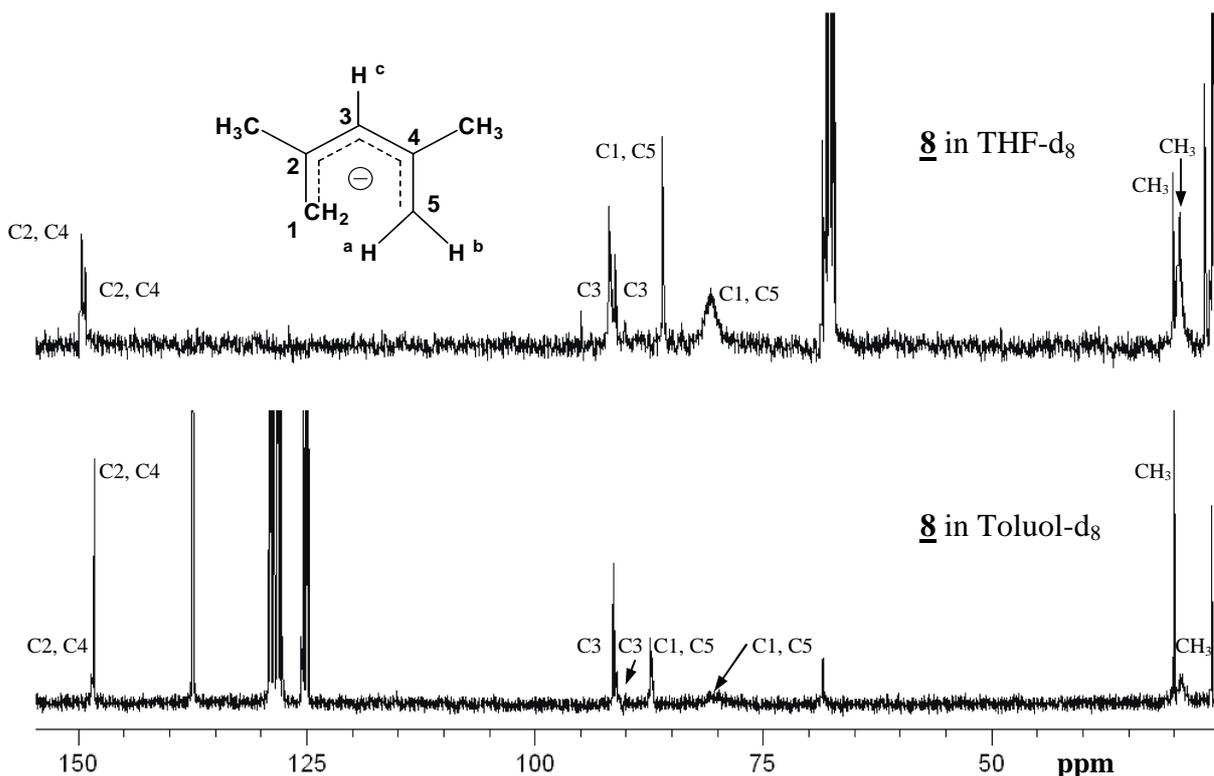


Abbildung 41: ¹³C-NMR-Spektren von **8** in THF-d₈ und Toluol-d₈ bei Raumtemperatur.

Es wurden jeweils zwei Signalsätze (a, b) erhalten, wobei in einem Satz die Signalbreite deutlich vergrößert ist.

¹⁾ Hier und im Folgenden sind in Klammern die Werte für den Liganden C8,...,C12 angegeben.

In Tabelle 42 sind für die beiden Signalsätze die chemischen Verschiebungen in ppm, die getroffene Zuordnung der Signale und das Intensitätsverhältnis (I_a/I_b) entsprechender Signale zwischen den beiden Signalsätzen angegeben.

Tabelle 42: ^{13}C -NMR -chemische Verschiebungen (ppm) und ihre Zuordnung vom Komplex **8** in THF- d_8 und in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur.

Lösungsmittel	THF- d_8			Toluol- d_8			
Zuordnung	a	b	$\frac{I_a}{I_b}$	Zuordnung	a	b	$\frac{I_a}{I_b}$
CH₃ ¹⁾	29,2 (br)	29,9	3,0	CH₃ ¹⁾	29,2 (br)	30,1	0,9
C1, C5	80,3 (br)	85,6	2,6	C1, C5	80,2 (br)	87,3	0,9
C3	91,3 (br)	90,8	2,9	C3	91,4 (br)	91,0	0,9
C2, C4	149,0 (br)	148,5	5,0	C2, C4	148,5 (br)	148,3	0,7
THF	26,4; 68,1			THF	25,9; 68,4		

¹⁾ Zuordnung gemäß Abbildung 26 im Kapitel 2.7.1.

Im THF-haltigen Bis(2,4-dmp)yttrium(III)-Komplex **8** (vgl. Abbildung 42) sind die beiden 2,4-dmp-Liganden ungleichartig koordiniert. Bedingt durch die Bromid- und THF-Koordination resultiert auch für jede ihrer Molekülhälften eine unterschiedliche Umgebung. Daraus und aufgrund der Moleküldynamik könnte die für den ersten, dem Komplex **8** zugeordneten Signalsatz, gefundene Signalverbreiterung resultieren.

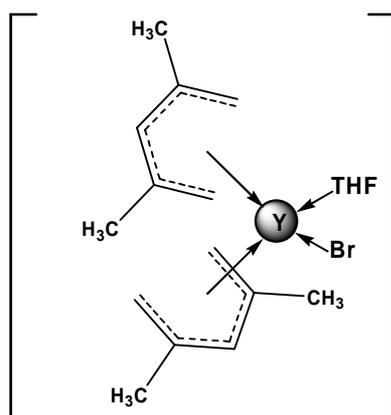


Abbildung 42: Hypothetisches Strukturbild für den THF-Komplex $[\text{Y}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{thf})]$ **8**.

Wie die präparativen Untersuchungen gezeigt haben, ist **8** in THF offenbar nicht stabil und kann gemäß Reaktionsgleichung (23) in den Tris(2,4-dmp)-Komplex **7** und in den Mono(2,4-dmp)-Komplex zerfallen. Nimmt man an, dass bei Raumtemperatur ca. 30 % des eingesetzten

Komplexes **8** in dieser Weise abreagieren, so ergibt sich für den zweiten Signalsatz, der dem gebildeten Tris(2,4-dmp)-Komplex **7** zugeordnet wird, das gefundene Intensitätsverhältnis von ca. 3:1. Der Mono(2,4-dmp)-Komplex, für den dann die deutlich geringere Intensität von 0,3 resultiert, wird vermutlich deshalb nicht registriert. In Toluol sollte nach den präparativen Befunden das in **8** gebundene THF nach Reaktionsgleichung (24) unter Bildung des dimeren Bis(2,4-dmp)-Komplexes $[Y_2(Me_2C_5H_5)_4Br_2]$ **9**, dem der zweite Signalsatz zugeordnet wird, abspaltbar sein. Das gefundene Intensitätsverhältnis von nahezu 1 spricht für eine ca. 50 %ige Umwandlung von **8** zu **9**. Eingehendere Untersuchungen sind erforderlich, um die beim Yttrium gegenüber Neodym und Lanthan offensichtlich veränderten Stabilitäts- und Reaktivitätsverhältnisse endgültig zu klären.

2.8.3. Diskussion und Schlussfolgerungen

Aus den durchgeführten Untersuchungen folgt, dass auch vom Yttrium(III) der Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III)-Komplex $[Y(Me_2C_5H_5)_3]$ sowie ein dimerer und auch monomerer Bis(2,4-dmp)-Komplex, $[Y_2(Me_2C_5H_5)_4Br_2]$ bzw. $[Y(Me_2C_5H_5)_2Br(thf)]$, zugänglich sind. Die Darstellbarkeit eines Mono(2,4-dmp)-Komplexes ist vermutlich ebenfalls möglich, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Im Falle der Bis(2,4-dmp)-Komplexe wurde nachgewiesen, dass diese auch durch direkte Synthese aus dem Yttrium(III)-halogeniden und Kaliumdimethylpentadienid zugänglich sind. Gegenüber der aufwändigeren Darstellung durch Komproportionierung bildet die direkte Synthese eine nützliche Alternative.

2.9. Katalytische Untersuchungen

2.9.1. Ausgangssituation und Arbeitsmethodik

Als vinylhomologes Allylderivat leitet das 2,4-dmp-Anion strukturell zum Cyclopentadienyl-Anion über, dessen Lanthanoid-Komplexe in Kombination mit geeigneten Co-Katalysatoren ähnlich effiziente Katalysatorsysteme für die 1,4-cis-Polymerisation des 1,3-Butadiens liefern [89, 90, 91], wie die von TAUBE et al. eingeführten Allyllanthanoid-Komplexe [25, 92]. Gegenüber den Allylverbindungen sollten die 2,4-dmp-Verbindungen, infolge der durch die zusätzliche Doppelbindungscoordination bedingten größeren Stabilität und modifizierten Koordinationsverhältnisse, weitere interessante Einblicke in die Katalysatorbildungsreaktion und die katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen ermöglichen.

Wie TAUBE und GEITNER [19] gezeigt hatten, ist der von ERNST 1985 [46] erstmalig beschriebene Tris(2,4-dmp)neodym(III)-Komplex $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **1** in Toluol gegenüber 1,3-Butadien unter Standardbedingungen in einem Temperaturbereich von 20–70 °C über 15 Stunden völlig inert. Auch nach dem Zusatz von Al_2Et_6 , $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ bzw. $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ im Molverhältnis $\text{Al}/\text{Nd} = 0,5\text{--}50$ konnten TAUBE und GEITNER unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion gegenüber 1,3-Butadien erkennen. Wie bereits einleitend erwähnt, bewirken jedoch stärkere halogenidhaltige LEWIS-Säuren wie SnCl_4 , Ph_2SnCl_2 , $\text{Et}_2\text{Al}_2\text{Cl}_4$, $\text{Et}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2$ und AlBr_3 beim optimalen Verhältnis 2 Halogenid/Neodym eine deutliche Aktivierung. Nach geeigneter Katalysatorvorbereitung unter Butadienzusatz wurde ein brauner Niederschlag in einer gelben Lösung erhalten. Damit konnten dann unter Standardbedingungen, d. h. bei einer Butadien-Anfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol/l}$, einem Verhältnis $[\text{BD}]_0/[\text{Nd}] = 3000$ und einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei 20 °C, Ausbeuten um 90 % erreicht werden. Demzufolge liegt die Umsatzzahl pro Zeiteinheit (TOF)¹ bei 600–700 h⁻¹, und die 1,4-cis-Selektivität betrug 97–98 %.

Als besonders wirksamer Co-Katalysator erwies sich Methylalumoxan (MAO). Beim optimalen Verhältnis $\text{Al}/\text{Nd} = 50$ wurde unter Standardbedingungen in acht Minuten eine Ausbeute von 92 %, entsprechend $\text{TOF} = 20700 \text{ h}^{-1}$, erreicht. Die Selektivität betrug 62 % 1,4-cis-, 36 % 1,4-trans- und 2 % 1,2-Einheiten.

Bei dem in der Katalysatorbildungsreaktion aus $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ und chloridhaltiger Lewis-Säure erhaltenen braunen Niederschlag sprach die Elementaranalyse für die Bildung eines Mono(2,4-dmp)neodym(III)-Komplexes, dessen geringe Löslichkeit aus einer oligomeren Struktur resultieren könnte. In Übereinstimmung damit fanden TAUBE und GEITNER für den von ihnen dargestellten und durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisierten hexameren Mono(2,4-dmp)-Komplex $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2]$ in Kombination mit einem halben Äquivalent AlEtCl_2 oder SnPh_2Cl_2 pro $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{thf})_{0,33}]$ -Einheit, unter Standardbedingungen praktisch die gleiche Aktivität und Selektivität, wie mit der Kombination aus $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ und chloridhaltigen LEWIS-Säuren.

Ähnliche Ergebnisse erhielten CAI XIAO-PING et al. [47] mit dem als THF-Addukt isolierten Mono(2,4-dmp)-Komplex $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{thf})_3]$. Dieser ergab in Kombination mit 20–30 Äquivalenten AlEt_3 und einem Verhältnis $[\text{BD}]_0/[\text{Nd}] = 5000$ in Toluol bei 50 °C nach 5 Stunden eine Ausbeute von 65 %, entsprechend $\text{TOF} = 650 \text{ h}^{-1}$, und eine 1,4-cis-Selektivität von 93 %.

In den eigenen Untersuchungen wurde zunächst die Eignung der neuen 2,4-dmp-neodym(III)-Komplexe $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b**, $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **2d** und $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_2]$ **3** als Prä-Katalysatoren in Kombination mit den Aluminiumorganylen AlMe_3 , AlEt_3 und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ als Co-Katalysatoren für die Butadienpolymerisation unter Standardbedingungen geprüft. Auch diese 2,4-dmp-neodym(III)-Komplexe sind unter Standardbedingungen katalytisch inaktiv und müssen durch geeignete Co-Katalysatoren aktiviert werden.

¹ $\text{TOF} = \text{Turn over frequency in mol BD/mol Nd} \cdot \text{h}$

2.9.2. Aluminiumalkyle als Co-Katalysatoren

In Tabelle 43 sind die unter Standardbedingungen in Toluol bei 50 °C erhaltenen Polymerisationsergebnisse für die drei Bromid-Komplexe $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b**, $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **2d** und $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_2]$ **3** in Kombination mit AlMe_3 , AlEt_3 und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ zusammengefasst. Die Einwaage der Komplexe, die Zugabe der Co-Katalysatoren sowie die Alterung der Katalysatorlösung erfolgte in der Glove-Box unter reinstem Argon in kleinen (5 ml) verschließbaren Probegläschen. Nach der Zugabe des Co-Katalysators zu den in Toluol, mit roter Farbe, gelösten Komplexen konnte eine Farbvertiefung beobachtet werden. Von den so erhaltenen Lösungen wurde die für den jeweiligen Katalyseversuch benötigte Komplexlösung mit einer Spritze ($\pm 0,01$ ml) abgenommen. Die Kanüle der Spritze wurde mittels eines Teflonstückes verschlossen und die Spritze der Glove-Box entnommen. Nach dem Einspritzen der Katalyselösung in die außerhalb der Glove-Box vorbereitete 1,3-Butadien-Toluol-Lösung und dem Temperieren der Lösung auf 50 °C, war das Einsetzen der Polymerisation in der intensiv gelbgrünen Lösung an einer Schaumbildung erkennbar.

Tabelle 43: Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b**, $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{py})]$ **2d** und $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_2]$ **3** als Prä-Katalysatoren in Kombination mit AlMe_3 , AlEt_3 und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ als Co-Katalysatoren in Toluol bei 50 °C.

	Co-Kat ^{a)}	Al/Nd	$t_{\text{KF}}^{\text{b)}$ [h]	[Nd] [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Nd}]}$	t_{R} [min]	Ausbeute [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
2b	AlMe_3	5	24	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	50	1,1 (42)	2500	81/18/1
	AlMe_3	10	24	$4,2 \cdot 10^{-4}$	4800	40	1,4 (47)	3500	79/20/1
	AlEt_3	5	24	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	90	1,2 (56)	1900	76/23/1
	AlEt_3	10	24	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	170	0,6 (39)	770	78/21/1
	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	5	24	$4,2 \cdot 10^{-4}$	5000	95	0,6 (34)	1100	84/15/1
	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	10	24	$4,2 \cdot 10^{-4}$	5000	110	0,9 (31)	850	77/20/3
2d	AlMe_3	5	24	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	25	0,4 (29)	3400	87/12/1
	AlMe_3	10	168	$3,9 \cdot 10^{-4}$	5100	25	0,7 (54)	6600	82/17/1
	AlEt_3	5	72	$4,3 \cdot 10^{-4}$	4600	75	0,2 (20)	730	87/12/1
	AlEt_3	10	72	$3,8 \cdot 10^{-4}$	5300	165	0,6 (19)	370	81/18/1
	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	5	5	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	120	0,4 (22)	280	80/19/1
	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	10	24	$4,1 \cdot 10^{-4}$	4900	90	1,1 (37)	1200	76/20/4
3	AlMe_3	5	24	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	7	0,8 (35)	15100	85/13/2
	AlMe_3	10	168	$3,9 \cdot 10^{-4}$	5100	10	0,8 (37)	11000	85/14/1
	AlEt_3	5	240	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	14	1,5 (46)	9900	82/17/1
	AlEt_3	10	240	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	40	2,4 (42)	3100	82/17/1
	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	5	24	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	85	2,9 (38)	1300	84/12/4
	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	10	24	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	85	0,3 (18)	650	94/5/1

^{a)}Co-Kat = Co-Katalysator, ^{b)} t_{KF} = Katalysatorformierungszeit

Wie die Ergebnisse zeigen, erhält man mit Aluminiumtrimethyl als Co-Katalysator jeweils die höchsten Aktivitäten, die in der Reihe der Neodym(III)-Komplexe **2b** < **2d** < **3** von *TOF* ca. 3000 mit **2b**/5AlMe₃ bis auf *TOF* ca. 15000 mit **3**/5AlMe₃ ansteigt. Die cis-Selektivität erhöht sich in der gleichen Reihe von ca. 80 auf ca. 85 %. Für die systembedingte bestmögliche Aktivierung reichen offensichtlich fünf Äquivalente AlMe₃. Die mit der aktivsten Kombination **3**/5AlMe₃ erreichte Aktivität ist, bei Berücksichtigung des Unterschiedes in der Reaktionstemperatur von 50 °C, mit der Aktivität der von TAUBE und GEITNER untersuchten Kombinationen [Nd(Me₂C₅H₅)₃]/chloridhalt. LEWIS-Säuren (*TOF*: 600–700 h⁻¹ bei 20 °C) direkt vergleichbar. Die geringere cis-Selektivität der Bromid-Komplexe in Kombination mit AlR₃ könnte auf einen Halogenid-Einfluss zurückzuführen sein, vgl. dazu die nachfolgenden Ergebnisse der Bis(2,4-dmp)neodym(III)-halogenid-Komplexe **2b**, **2d** und **2c** mit Hexaisobutylalumoxan (HiBAO).

Die Kombination **2b**/AlMe₃ wurde zum Vergleich auch in Cyclohexan zur Butadienpolymerisation eingesetzt. Die Vorbereitung der Katalysatorlösungen und deren Alterung erfolgten in der gleichen Weise, wie sie für die vorhergehenden Katalyseversuche beschrieben wurde. Als Lösungsmittel für die Katalysatorlösung wurde Toluol verwendet, eine 2 molare 1,3-Butadienlösung wurde durch Einkondensieren von 1,3-Butadien in Cyclohexan hergestellt. Die erhaltenen Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 44 angegeben.

Tabelle 44: Vergleich der Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit der Kombination [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂]/AlMe₃ in Toluol und Cyclohexan bei 50 °C.

LM	Al/Nd	<i>t</i> _{KF} ^{a)} [h]	[Nd] [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Nd}]}$	<i>t</i> _R [min]	Ausbeute [g] (%)	<i>TOF</i>	cis/trans/1,2 (%)
Toluol	5	24	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	50	1,1 (42)	2500	81/18/1
Toluol	5	48	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	60	1,0 (50)	2500	88/11/1
Toluol	10	168	3,9 · 10 ⁻⁴	5100	40	1,5 (43)	3200	81/18/1
Cyclohexan	5	36	4,1 · 10 ⁻⁴	4900	60	0,9 (36)	1800	83/16/1
Cyclohexan	5	30	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	90	1,2 (46)	1500	84/15/1
Cyclohexan	10	36	3,9 · 10 ⁻⁴	5100	45	0,7 (30)	2000	84/15/1

^{a)}*t*_{KF} = Katalysatorformierungszeit

Wie daraus ersichtlich ist, zeigt die in Toluol vorbereitete Kombination **2b**/(5–10 AlMe₃) in Cyclohexan praktisch die gleichen katalytischen Eigenschaften.

Für die Kombination [Ln₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂]/AlMe₃ wurde der Zentralatomeinfluss untersucht. Tabelle 45 zeigt die mit den Kombinationen [Ln₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂]/(5–10 AlMe₃) Ln = Nd (**2b**), La (**5b**) und Y (**9**) in Toluol bei 50 °C erhaltenen Ergebnisse. Die für die Versuche benötigten Katalysatorlösungen wurden wie schon beschrieben in einer Glove-Box vorbereitet und für die Alterung in der Glove-Box aufbewahrt. Nach Zugabe der aluminiumorganischen

Komponente zu den in Toluol gelösten Komplexen verfärbte sich die Lösung von **2b** von braunrot nach intensiv rot. Die beiden anderen Lösungen (**5b** bzw. **9**) verfärbten sich von einem hellen Gelb in ein intensiveres Gelb.

Tabelle 45: Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den Bis(2,4-dmp)lanthanoid(III)-bromiden $[\text{Ln}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ Ln = Nd (**2b**), La (**5b**) und Y (**9**) in Kombination mit 5 und 10 Äquivalenten AlMe_3 in Toluol bei 50 °C.

	Al/Nd	$t_{\text{KF}}^{\text{a)}$ [h]	[Ln] [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Ln}]}$	t_{R} [h:min]	Ausbeute (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
2b	5	48	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	1:00	50	2500	88/11/1
	10	168	$3,9 \cdot 10^{-4}$	5100	0:40	43	3200	82/17/1
5b	5	24	$3,9 \cdot 10^{-4}$	5100	4:00	34	400	77/22/1
	10	168	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	72:00	30	21	52/46/2
9	5	48	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	72:00	6	4	63/32/5
	10	168	$4,0 \cdot 10^{-4}$	5000	72:00	4	3	72/23/5

^{a)} t_{KF} = Katalysatorformierungszeit

Beim Übergang vom Neodym zum Lanthan tritt ein deutlicher Aktivitätsabfall ein, der sich beim Yttrium noch weiter verstärkt. Das gleiche Verhalten wird für ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren vom Typ $\text{LnCl}_3/\text{EtOH}/\text{AlEt}_3$ oder $\text{Ln}(\text{OCOCCl}_3)_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ beschrieben [93, 94].

2.9.3. Alumoxane als Co-Katalysatoren

Zunächst wurden die Tris(2,4-dmp)-Komplexe vom Neodym und Lanthan **1** bzw. **4** in Kombination mit Methylalumoxan (MAO) und Hexaisobutylalumoxan (HiBAO) unter Standardbedingungen in Toluol bei 50 °C auf ihre katalytischen Eigenschaften geprüft. Dazu wurden die Komplexe in kleinen Kugelhörchen eingewogen und die Kugelhörchen anschließend anaerob abgeschmolzen. Die 2 molare 1,3-Butadien-Toluol-Lösung wurde in einem Doppelmantel-Schlenkgefäß abgefüllt und mit einer berechneten Menge Alumoxan versetzt. Nach dem Einbringen der Kugelhörchen in die so vorbereitete Lösung und dem Temperieren der Lösung auf 50 °C wurde die Polymerisation durch Zerschlagen des Kugelhörchens gestartet. In allen durchgeführten Versuchen löste sich der Komplex sofort mit intensiv gelbgrüner **1** bzw. gelber **4** Farbe auf. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 46.

Tabelle 46: Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit den Katalysatorkombinationen aus $[\text{Ln}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (Ln = Nd **1**; La **4**) und MAO bzw. HiBAO (Al/Nd = 30) in Toluol bei 50 °C, ohne vorherige Katalysatorformierung.

Komplex	Zusatz	[Ln] [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Ln}]}$	t_R [min]	Ausbeute [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
1	MAO	$5,0 \cdot 10^{-4}$	4000	8	7,0 (41)	11300	69/28/3
4	MAO	$4,9 \cdot 10^{-4}$	4100	70	6,9 (56)	2000	77/18/5
1	HiBAO	$5,0 \cdot 10^{-4}$	4000	11	0,2 (7)	1700	80/13/7
4	HiBAO	$5,3 \cdot 10^{-4}$	3800	95	0,8 (8)	160	80/11/9

Beide Neutralkomplexe konnten durch den Zusatz der Alumoxane MAO und HiBAO für die stereospezifische Butadienpolymerisation aktiviert werden. Bei der Verwendung von MAO als Co-Katalysator liegt die TOF um ca. eine Zehnerpotenz höher als bei der Verwendung von HiBAO als Co-Katalysator. Unter den angegebenen Bedingungen zeigen alle vier Systeme eine mit ca. 70–80 % eher geringe cis-Selektivität. In dem Maße wie die Aktivität um eine Zehnerpotenz absinkt, nimmt die Selektivität um bis zu 10 % zu.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Bis(2,4-dmp)-Komplexe des Neodyms $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{X}_2]$ (X = Cl, **2a**; Br, **2b**; I, **2c**) in Kombination mit HiBAO unter Standardbedingungen in Toluol bei 50 °C zur Katalyse eingesetzt. Die Vorbereitung und die Durchführung der Versuche erfolgte in derselben Weise wie bereits beschrieben wurde. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 47.

Tabelle 47: Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit den Bis(2,4-dmp)-Komplexen $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **2a**; Br , **2b**; I , **2c**) in Kombination mit HiBAO ($\text{Al/Nd} = 30$) unter Standardbedingungen in Toluol bei 50°C ohne vorherige Katalysatorformierung.

Komplex	$[\text{BD}]_0$ [mol/l]	$[\text{Nd}]$ [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Nd}]}$	t_R [min]	Ausbeute [g] (%)	<i>TOF</i>	cis/trans/1,2 (%)
2a	1,9	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1900	4,0	3,2 (61)	17200	95/4/1
2a	1,8	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1800	5,0	4,1 (56)	12500	94/5/1
2b	2,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2100	3,5	3,5 (59)	20100	88/11/1
2b	2,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2000	3,0	2,6 (55)	18200	92/7/1
2c	1,9	$8,5 \cdot 10^{-4}$	2200	70,0	2,4 (48)	1000	79/18/3
2c	1,7	$8,5 \cdot 10^{-4}$	2000	70,0	2,7 (41)	900	82/17/1

In der Reihe der Bis(2,4-dmp)neodym(III)-halogenid-Komplexe ergibt das Bromid **2b** in Kombination mit HiBAO unter Standardbedingungen mit $\text{TOF} = 20100 \text{ h}^{-1}$ die höchste Aktivität. Die Aktivität des Chlorids **2a** ist nur geringfügig niedriger, während das Iodid **2c** unter diesen Bedingungen eine um mehr als eine Größenordnung geringere Aktivität zeigt. Ein Anionen-Einfluss kommt auch in der unterschiedlichen cis-Selektivität zum Ausdruck, die beim Chlorid **2a** mit 95 % am höchsten ist und über das Bromid **2b** mit ca. 90 % zum Iodid **2c** auf ca. 80 % zurückgeht.

Für die Bromid-Kombination **2b**/HiBAO ($\text{Al/Nd} = 30$) wurde in zwei Versuchsreihen die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Neodym- und der Butadienkonzentration (Versuchsreihe A bzw. B) untersucht. Zur Durchführung der Versuchsreihe (A) wurde die 2 molare 1,3-Butadien-Toluol-Lösung in Doppelmantel-Schlenkgefäße abgefüllt und mit der entsprechenden Menge HiBAO versetzt. Der Komplex wurde der gewünschten Konzentration entsprechend im Kugelhörchen eingewogen, das anschließend anaerob abgeschmolzen wurde. Für die Versuchsreihe (B) wurde die jeweilige 1,3-Butadien-Toluol-Lösung mit der gewünschten Anfangskonzentration an 1,3-Butadien durch Einkondensieren von 1,3-Butadien in Toluol unmittelbar vor dem Versuch hergestellt. Die Ergebnisse der in Doppelversuchen durchgeführten Analyse zeigt Tabelle 48.

Tabelle 48: Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit der Katalysatorkombination **2b**/HiBAO (Al/Nd = 30) in Toluol bei 41,5 °C unter Variation der Neodymkonzentration (**A**) und der Butadienkonzentration (**B**).

	[BD] ₀ [mol/l]	[Nd] [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Nd}]}$	t_R [min]	Ausbeute [g] (%)	<i>TOF</i>	cis/trans/1,2 (%)
(A)	1,9	$1,9 \cdot 10^{-4}$	10000	10,0	4,1 (57)	34200	96/3/1
	2,0	$1,9 \cdot 10^{-4}$	10500	10,0	3,2 (53)	33400	96/3/1
	2,1	$4,1 \cdot 10^{-4}$	5100	6,00	7,1 (60)	30600	93/6/1
	2,1	$4,3 \cdot 10^{-4}$	4900	6,00	4,4 (63)	30900	89/10/1
	2,0	$5,8 \cdot 10^{-4}$	3400	4,50	4,2 (51)	23100	90/9/1
	2,1	$6,1 \cdot 10^{-4}$	3400	4,50	5,0 (47)	21300	94/5/1
	2,0	$7,4 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,6 (49)	21200	88/11/1
	2,1	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,3 (57)	24600	88/11/1
	2,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2100	3,50	3,5 (59)	21200	88/11/1
	2,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2000	3,00	2,6 (55)	22000	92/7/1
(B)	0,6	$8,4 \cdot 10^{-4}$	710	30,0	1,2 (50)	710	82/17/1
	0,5	$8,0 \cdot 10^{-4}$	625	35,0	0,9 (40)	430	82/17/1
	1,1	$7,9 \cdot 10^{-4}$	1400	20,0	4,4 (77)	3200	88/11/1
	0,9	$7,6 \cdot 10^{-4}$	1200	20,0	3,9 (89)	3200	85/14/1
	2,1	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,3 (57)	24600	88/11/1
	2,0	$7,4 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,7 (49)	21200	88/11/1
	3,6	$7,9 \cdot 10^{-4}$	4600	3,00	15,5 (67)	61600	85/13/2
	3,8	$7,9 \cdot 10^{-4}$	4800	3,00	10,3 (69)	66200	85/13/2

Die Reproduzierbarkeit in den *TOF*-Werten schwankte bis zu ± 10 %. Diese Schwankungsbreite ist vermutlich auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen, die mit der angewendeten Schlenk-Technik nicht zu vermeiden waren. Im Variationsbereich der Neodymkonzentration von $5,8 \cdot 10^{-4}$ bis $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l bleibt die Aktivität mit einer $TOF \approx 22000 \text{ h}^{-1}$ praktisch konstant. Das spricht für eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Neodymkonzentration nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Der *TOF*-Anstieg bis auf 34000 h^{-1} und die Zunahme der cis-Selektivität von ca. 90 % auf ca. 96 % bei Erniedrigung der Neodymkonzentration bis auf $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit der Katalysatorbildungsreaktion an. Dies folgt vermutlich aus einer, mit steigender Verdünnung eintretenden, Gleichgewichtsverschiebung der Assoziation des durch Wechselwirkung mit dem HiBAO gebildeten Anions im Katalysatorkomplex. Die Erhöhung der Butadienkonzentration von 0,5 bis auf 3,8 mol/l bei konstanter Neodymkonzentration bewirkt einen überproportionalen Aktivitätsanstieg von $TOF = 500$ bis auf 65000 h^{-1} um über zwei Größenordnungen. Das deutet auf eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Butadienkonzentration annähernd nach einem Zeitgesetz 2.

Ordnung. Möglicherweise wird, wie bei dem direkt vergleichbaren Allyl-Komplex-System $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{thf})_{1,5}]/\text{HiBAO}$ **[95]**, ein Mono(butenyl)-bis(butadien)neodym(III)-dianion-Komplex als eigentlicher Katalysatorkomplex gebildet. Für die Bildung eines Mono(butenyl)neodym(III)-Komplexes als eigentlichen Polymerisationskatalysator spricht auch die in Kombination mit den Aluminiumtrialkylen für den Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dibromid-Komplex **3** gefundene höchste Aktivität (vgl. Tabelle 43). Eine weitere Stütze erhält diese Hypothese durch die folgende Versuchsreihe. Unter der Leitung von Dr. S. K.-H. THIELE wurden in der Firma *Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH*¹, Werk Schkopau, im Versuchslabor unter praxisrelevanten Bedingungen die Komplexe $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_2]$ **3** und $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b** in Kombination mit einem durch Triisobutylaluminium modifizierten Methylalumoxan (MMAO) als Co-Katalysator in Cyclohexan und **2b** auch in Toluol jeweils bei 65 °C zur Katalyse der Butadienpolymerisation eingesetzt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe und die Polymerisationsbedingungen, sowie den Vergleich mit der Kombination **2b**/HiBAO sind in Tabelle 49 dargestellt.

Tabelle 49: Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den Komplexen $[\text{Nd}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_2]$ **3** und $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b** in Kombination mit MMAO (Al/Nd = 30) und zum Vergleich von **2b**/HiBAO (Al/Nd = 30) (nach Mitteilung THIELE).

Komplex	3	2b	2b	2b
Co-Katalysator	500 MMAO	500 MMAO	500 MMAO	30 HiBAO
LM	Cyclohexan	Cyclohexan	Toluol	Toluol
T [°C]	65	65	65	42
[Nd] [mol/l]	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4-6 \cdot 10^{-4}$
[BD] ₀ [mol/l]	1,25	1,25	1,25	2,00
[BD] ₀ /[Nd]	50000	50000	25000	4000
t _R [min], (Ausbeute (%))	15 (67)	15 (75)	15 (24)	6 (60)
t _R [min], (Ausbeute (%))	60 (> 78)	60 (> 82)	60 (> 42)	–
TOF (nach 15 min)	134000	150000	24000	24000 (6 min)
TOF (nach 60 min)	39000	41000	10500	–
M _w [g/mol]	1040000	905000	280000	–
M _n [g/mol]	460000	392000	117000	–
PD	2,3	2,3	2,4	–
M _n ^{ber.} /M _n ^{exp.}	4,6	5,5	4,8	–
Glastemp. [°C]	–107,7	–107,8	–107,9	–
Schmelztemp. [°C]	–7,4	–9,0	–17,1	–
Gelgehalt (%)	16	17	3	–
cis/trans/1,2 (%)	97,6/1,9/0,5	95,7/3,7/0,6	91,1/8,2/0,7	94/5/1

¹ Eine Tochtergesellschaft der *Dow Chemical Company*, Michigan USA.

Auch diese Versuche wurden als Doppelversuch durchgeführt und sind reproduziert. Die Durchführung der Versuche erfolgte im zwei Liter Autoklav mit 800 ml Lösungsvolumen. Die angegebene Eigenschaftscharakteristik der erhaltenen Polybutadiene wurde nach den werksinternen Standardmethoden ermittelt. Unter den gewählten Bedingungen zeigen beide Komplexe **2b** und **3** in Cyclohexan praktisch identische katalytische Eigenschaften. In Cyclohexan wird mit einem Zusatz von 500 Äquivalenten MMAO bei 65 °C nach über 80 %igem Umsatz jeweils eine Aktivität von $TOF = 40000 \text{ h}^{-1}$ erreicht. Die cis-Selektivität beträgt dabei 98 bzw. 96 %. In Toluol wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen bei Einsatz von **2b** eine um den Faktor vier niedrigere Aktivität ($TOF = 10500 \text{ h}^{-1}$) sowie eine etwas geringere cis-Selektivität von 91 % erhalten. Im Vergleich zu der selbst untersuchten Kombination **2b**/HiBAO ergibt sich bei Berücksichtigung der um den Faktor 10 höheren Katalysatorkonzentration eine gute Übereinstimmung in den Aktivitätswerten. Die vergleichbare Ausbeute von 60 % wird dementsprechend in einer um den Faktor zehn niedrigeren Reaktionszeit von sechs Minuten erreicht. Vergleicht man die experimentell bestimmten mittleren Molmassen M_n mit dem aus dem 1,3-Butadienumsatz pro Neodym berechneten Molmasse, so folgt aus dem jeweils gefundenen Verhältnis $M_n^{\text{ber.}}/M_n^{\text{exp.}} \approx 5$, dass offensichtlich infolge einer Übertragungsreaktion mit dem MMAO ca. fünf Polymerketten pro Neodym gebildet werden. Der Wert der Polydispersität liegt entsprechend bei $PD \approx 2,3$. Mit diesen Ergebnissen findet die Eignung der 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienylneodym(III)-Komplexe zur Gewinnung hochaktiver Katalysatoren für die 1,4-cis-Polymerisation des 1,3-Butadiens eine wesentliche Bestätigung.

2.9.4. Aluminiumalkylbromide als Co-Katalysatoren

Da zur Aktivierung der koordinativ gesättigten 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-neodym(III)-Komplexe offensichtlich eine Anion-Abspaltung erforderlich ist, erschien es sinnvoll, auch die stärker LEWIS-aciden Aluminiumalkylbromide auf ihre aktivierende Wirkung zu untersuchen. Versetzt man eine Lösung von $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b** in Toluol mit einer Lösung von $[\text{Al}_2(i\text{-Bu})_4\text{Br}_2]$ in Toluol¹, so scheidet sich aus der roten Lösung ein braun-oranger farbener Feststoff ab, der sich bei Zugabe von 2 ml Toluol weitgehend auflöst. Ebenfalls kann der erhaltene Feststoff durch ein Erwärmen der Suspension auf ca. 80 °C wieder in Lösung gebracht werden, wobei sich eine tiefrote Lösung bildet. Von der durch Verdünnung mit 2 ml Toluol erhaltenen leicht getrübbten rotbraunen Lösung wurden für die Katalyseversuche aliquote Teile ohne und mit Zusatz von $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ ($\text{Al}/\text{Nd} = 1$ bzw. 5) sowie AlMe_3 ($\text{Al}/\text{Nd} = 5$ bzw. 10) zur Reaktion mit 1,3-Butadien in Cyclohexan bzw. Toluol eingesetzt. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche zeigt Tabelle 50.

¹ Eine Lösung von 84,9 mg (0,1 mmol) $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ **2b** in 5 ml Toluol wurde mit 0,29 ml (0,1 mmol) einer 0,35 molaren Lösung von $[\text{Al}_2(i\text{-Bu})_4\text{Br}_2]$ in Toluol versetzt.

Tabelle 50: Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit der Kombination **2b**/[Al₂(*i*-Bu)₄Br₂] (1:1) in Cyclohexan unter Zusatz von Al(*i*-Bu)₃ (Al/Nd = 1 bzw. 5) und in Toluol unter Zusatz von AlMe₃ (Al/Nd = 5 bzw. 10) bei 50 °C.

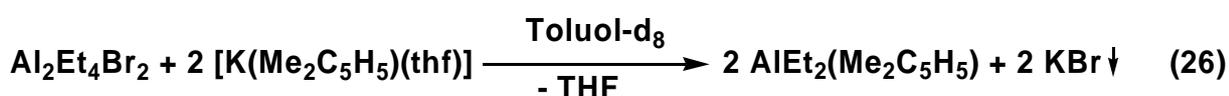
Co-Kat.	LM	Al/ Nd	<i>t</i> _{KF} ^{a)} [h]	[Nd] [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Nd}]}$	<i>t</i> _R [h:min]	Ausbeute [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	Cyclohexan	–	24 h	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	6:00	0,1 (5)	40	93/6/1
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	Cyclohexan	–	3 d	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	2:00	0,3 (10)	240	90/9/1
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	Cyclohexan	1	3 d	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	0:40	0,9 (31)	2340	95/4/1
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	Cyclohexan	5	5 d	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	0:05	0,3 (18)	10600	98/1/1
AlMe ₃	Toluol	5	1,5 h	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	0:10	0,8 (67)	20100	83/16/1
AlMe ₃	Toluol	10	48 h	4,0 · 10 ⁻⁴	5000	0:10	0,8 (56)	16900	82/17/1

^{a)}*t*_{KF} = Katalysatorformierungszeit

Der aus **2b** durch Reaktion mit einem Äquivalent [Al₂(*i*-Bu)₄Br₂] in Toluol erhaltene braun-orange Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und getrocknet. Die Elementaranalyse¹ ergab annähernd die Zusammensetzung eines Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dibromid-Komplexes². Für die Reaktion von **2b** mit [Al₂(*i*-Bu)₄Br₂] in Toluol wird ein Verlauf gemäß Reaktionsgleichung (25) angenommen.



Eine ähnliche Reaktion konnte bei der Verwendung von [Al₂Me₄Br₂] oder [Al₂Et₄Br₂] beobachtet werden. Der Komplex ist vermutlich, wie die THF-haltige Verbindung **3** hexamer aufgebaut, und infolge der dadurch bedingten koordinativen Absättigung des Nd(III)-Zentralatoms nur sehr wenig katalytisch aktiv. Durch den Zusatz der Aluminiumtrialkyle, Al(*i*-Bu)₃ bzw. AlMe₃, kann vermutlich durch die Bildung von Triorganylbromoaluminat-Anionen, die oligomere Struktur mehr oder weniger aufgelöst und eine entsprechend hohe katalytische Aktivität generiert werden. Die Aktivität stimmt im Fall der Kombination mit fünf Äquivalenten AlMe₃ praktisch mit der Aktivität der Kombination [Nd₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₂] **3**/AlMe₃ (Al/Nd = 5) überein (vgl. Tabelle 43). Die Existenz der in Reaktionsgleichung (25) formulierten Mono(2,4-dmp)-aluminium-Verbindung wurde durch eine direkte Synthese gemäß Reaktionsgleichung (26) und anschließender NMR-spektroskopischer Charakterisierung des Produktes gesichert.



¹ Die Elementaranalyse ergab die folgende Zusammensetzung Nd: 34,87 %; Br: 37,80 %; C: 27,05 %; H: 4,28 %.

² Berechnete Werte für [Nd(Me₂C₅H₅)Br₂]: Nd: 36,13 %; Br: 40,03 %; C: 21,06 %; H: 2,78 %.

Die nach Abtrennung des abgeschiedenen Kaliumbromids erhaltene hellgelbe Lösung wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

Wie der Vergleich mit der von YASUDA [39] auch durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisierten Magnesium-Verbindung $[\text{Mg}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{tmeda})]$ zeigt, ist das 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Anion auch im $[\text{AlEt}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)]$ σ -gebunden, wobei durch einen moleküldynamischen Positionswechsel jeweils die spektroskopisch gefundene „mittlere“ C_{2v} -Symmetrie resultiert.

Tabelle 51: Chemische Verschiebungen (ppm) im ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Spektrum und getroffene Zuordnung für die Verbindung $[\text{AlEt}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)]$ aus Reaktionsgleichung (26) in Toluol- d_8 . Zum Vergleich sind die Literaturwerte für $[\text{Mg}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{tmeda})]$ (**Ref. 1**) (^1H , ^{13}C) [39], $[\text{AlEt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**Ref. 2**) (^{13}C) [96] und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (**Ref. 3**) (^{27}Al , KZ = 3) [62] angeführt.

	$\delta(^1\text{H})$	Ref. 1		$\delta(^{13}\text{C})$	Ref. 1	Ref. 2
CH₃	1,75 (s, 6H)	2,12 (s) ^{a)}	CH₃	27,9	28,4 ^{a)}	–
CH₂	2,95 (s, 4H)	3,33 (s)	C1, C5	62,1 (br)	67,8	–
CH	5,41 (s, 1H)	5,22 (s)	C3	122,3	109,3	–
			C2, C4	137,8	143,9	–
CH₃	1,19 (tr+tr, 6H)	–	CH₃	9,4 (β -C)	–	9,6
CH₂	0,09 (q, 4H)	–	CH₂	2,5 (br, α -C)	–	2,4 (br)
<hr/>						
$\delta(^{27}\text{Al})$	230 ($W_{1/2} = 2509$ Hz)					
	255 ($W_{1/2} = 6100$ Hz) (Ref. 3) ^{b)}					

^{a)} In C_6D_6 bei 38 °C.

^{b)} Für $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ in C_6D_6 bei RT.

Die nach Abtrennung des gemäß Reaktionsgleichung (25) gebildeten braun-orangen Niederschlages erhaltene hellgelbe Lösung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls die dem 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-aluminium-diethyl zugeordneten Signale. Da der gleiche Reaktionsablauf auch mit $[\text{Al}_2\text{Me}_4\text{Br}_2]$ und $[\text{Al}_2\text{Et}_4\text{Br}_2]$ beobachtet wurde und auch der Tris(2,4-dmp)-Komplex $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **1** mit $[\text{Al}_2(i\text{-Bu})_4\text{Br}_2]$ in Toluol unter Bildung eines braun-orangen Niederschlages abreagiert, kann man davon ausgehen, dass die 2,4-dmp-Anion-Abspaltung durch die LEWIS-aciden Dialkylaluminiumbromide stöchiometrisch glatt abläuft und eine wichtige Aktivierungsreaktion für die koordinativ gesättigten 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-neodym(III)-Ausgangskomplexe darstellt.

2.9.5. Vorstellungen zur Katalysatorbildungsreaktion und katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung

Die in den katalytischen Untersuchungen für die 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-neodym(III)-Komplexe nachgewiesene Abhängigkeit der katalytischen Aktivität und 1,4-cis-Selektivität von der Natur des Co-Katalysators lässt sich qualitativ verstehen, wenn man davon ausgeht, dass zur Aktivierung der mit der Koordinationszahl 8 koordinativ gesättigt vorliegenden Neodymkomplexe eine Anion-Abspaltung bzw. Brückenspaltung durch die koordinative Wechselwirkung mit dem LEWIS-aciden Co-Katalysator erforderlich ist. Für die Aluminiumtriorganyle AlR_3 ist das Akzeptorvermögen gegenüber Halogenid- und Carbanionen gut bekannt [97], und auch für die Alumoxane kann man, wie BARRON für das strukturell definierte Hexa(*t*-butyl)-alumoxan gezeigt hat [98], von einem starken Akzeptorvermögen insbesondere auch für Carbanionen ausgehen. Die daraus resultierenden Bildungsmöglichkeiten für einen Monopentadienylneodym(III)-dianion-Komplex als eigentlicher Komplexkatalysator für die Butadienpolymerisation sind aus dem in Abbildung 43 formulierten Reaktionsschema ersichtlich.

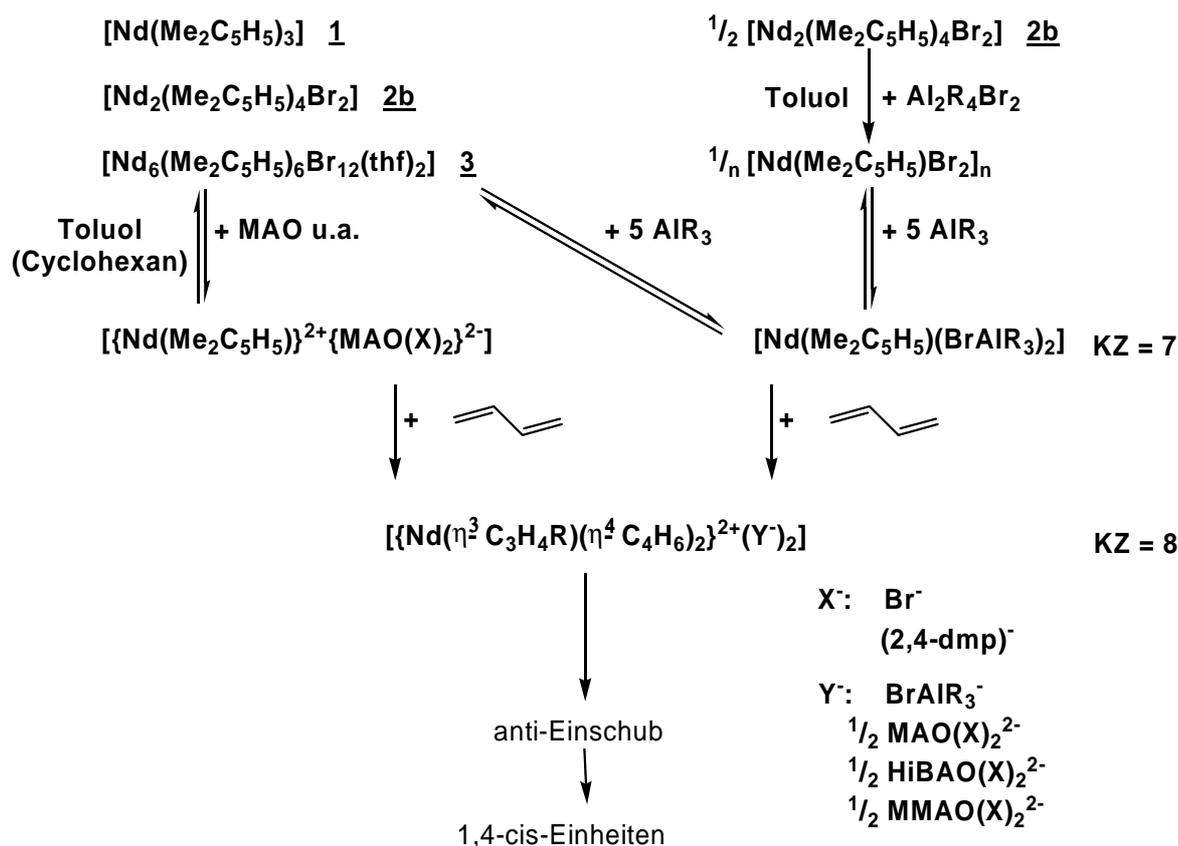


Abbildung 43: Postulierter Reaktionsablauf für die Bildung eines Mono(2,4-dmp)neodym(III)-dianion-Komplexes als eigentlichen Polymerisationskatalysator, ausgehend von den verschiedenen Neodym(III)-Komplexen als Prä-Katalysatoren und den eingesetzten LEWIS-aciden Aluminiumorganyle als Co-Katalysatoren.

Die Bildung des katalytisch aktiven Mono(pentadienyl)neodym(III)-Komplexes erfolgt gleichgewichtsmäßig und hängt von der Stabilität des Prä-Katalysators bzw. dessen Reaktivität mit dem Co-Katalysator ab. Mit den Aluminiumorganen AlR_3 ist offensichtlich die Vorformierung des Mono(pentadienyl)-Komplexes für die Aktivierung vorteilhaft, wobei mit AlMe_3 der beste katalytische Effekt erreicht wird. Mit den stärker wirksamen Alumoxanen gelingt die volle Aktivierung auch bei den anderen 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienylneodym(III)-Komplexen als Prä-Katalysatoren.

Im katalytisch aktiven Mono(pentadienyl)neodym(III)-dianion-Komplex können die aus der Reaktion mit dem Co-Katalysator gebildeten komplexen Aluminat-Anionen durch entsprechende Brückenbildung zweizählig am Nd(III) koordiniert sein, so dass dann das Nd(III) in der Koordinationszahl 7 vorliegt. Die nun gleichgewichtsmäßig mögliche Butadienkoordination kann einzählig in der η^2 -trans- oder unter Verdrängung der Anionen in eine einzählige Koordination auch zweizählig in der η^4 -cis-Konfiguration erfolgen. Durch Butadieneinschub in die (Pentadienyl)neodym(III)-Gruppierung entsteht ein η^3 -koordiniertes Butenyl-Anion, das der weiteren Reaktion mit 1,3-Butadien zugrunde liegt. Die Koordinationszahl 8 vorausgesetzt, können jetzt maximal zwei 1,3-Butadienmoleküle in η^4 -cis-Konfiguration koordiniert werden, woraus die höchste Aktivität und 1,4-cis-Selektivität resultieren könnte.

In dem Maße wie durch Lösungsmittelmoleküle oder mehrzählige Anionen-Koordination, gegebenenfalls unter Brückenbildung, die zweizählige η^4 -cis-Koordination zugunsten einer einzähligen η^2 -trans-Koordination des 1,3-Butadiens erschwert wird, sinkt die 1,4-cis- und steigt infolge syn-Einschub die 1,4-trans-Selektivität. Dieser Reaktionsweg wurde im Reaktionsschema in Abbildung 43 zur besseren Übersicht nicht mit angeführt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Arbeitsmethodik und Lösungsmittelreinigung

Die dargestellten 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexe des Neodyms, Lanthan und des Yttriums weisen eine extrem hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf. Aus diesem Grund erfolgten alle Arbeiten nach einer von HERZOG und DEHNERT [99] beschriebenen Methodik in Schlenkapparaturen unter reinstem Argon als Schutzgas. Das Schutzgas wurde vor der Verwendung von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit. Dazu wurde das Argon in einer druckstabilen Glasapparatur zunächst durch zwei mit festen KOH gefüllte Kolonnenrohre und einen mit P_4O_{10} gefüllten Turm, sowie über einen vorher mit Wasserstoff reduzierten Nickelkontakt geleitet. Die verwendeten Lösungsmittel waren feuchtigkeits- und sauerstofffrei. Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Ether, Benzol, Triethylamin, die verwendeten NMR-Lösungsmittel und Toluol wurden wie üblich vorgetrocknet und mit Natrium/Benzophenon bis zum Auftreten der violetten Farbe am Rückfluss gekocht. In allen Fällen wurde die benötigte Lösungsmittelmenge unmittelbar vor Gebrauch unter Argon abdestilliert.

3.2. Analytische Charakterisierungsmethoden

Bestimmung des Neodym-, Yttrium- und Lanthangehaltes

Nach Aufschluss der Substanzen mit verdünnter Salzsäure wurde der Lanthanoidgehalt durch indirekte komplexometrische Titration mit einer 0,02 molaren Komplexon-III-Lösung gegen Xylenorange als Indikator bei $pH = 4-5$ und Rücktitration mit einer 0,02 molaren $Pb(NO_3)_2$ -Lösung bestimmt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch die Zugabe von Urotropin. Alle angegebenen Metallgehalte sind der Mittelwert aus mindestens zwei Bestimmungen.

Halogenidbestimmung

Die Halogenidbestimmung erfolgte nach der Methode von VOLHARDT [100] durch Rücktitration von im Überschuss zugesetzten Ag^+ -Ionen, bzw. nach dem Aufschluss der Substanzen nach WURZSCHMITT [101] durch potentiometrische Titration mit 0,1 molarer $AgNO_3$ -Lösung. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurden ein Teil der Analysen zur Halogenidbestimmung nach dem Aufschluss der Substanzen nach SCHÖNINGER [102] durch eine mercurimetrische Titration [103] durchgeführt.

Elementaranalysen

Die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mit dem Analysenautomaten Elementar-Vario-EL der *Firma Elementar Analysen GmbH* unter Verwendung des Temperaturprogrammes Nr. 5 ermittelt. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, die Sauerstoffzufuhr auf den möglichen Maximalwert zu stellen. Die luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in der Glove-Box sehr fein verrieben. Anschließend wurden ca. 2,5 mg der Probe in die Analysentiegel abgefüllt und im Verhältnis 1:1 mit Vanadiumpentoxid gut durchgemischt. Die Ermittlung der genauen Einwaagen erfolgte nach dem festen Verschließen der Analysentiegel durch Rückwaage der Analysentiegel auf einer Präzisionswaage im elementaranalytischen Labor. Trotz der beschriebenen Probenvorbereitung lagen die gefundenen Werte für Kohlenstoff vielfach niedriger als die berechneten Kohlenstoffgehalte. Als Erklärung kommt die für Seltene Erdmetalle bekannte Neigung zur Metallcarbidbildung in Betracht, die zur unvollständigen Kohlenstoffverbrennung führt und offenbar nicht ganz unterdrückt werden konnte. Alle angegebenen Werte verstehen sich als Mittelwert aus mindestens drei Bestimmungen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden an den Geräten Varian Gemini 300 BB, Gemini 200, Gemini 2000 sowie am Inova 500 der Firma Varian vorgenommen (Messfrequenzen: siehe Tabelle 52). Alle ^{13}C -NMR-Spektren sind, wenn nicht anders angegeben, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen worden.

Tabelle 52: Messfrequenzen für die NMR-Spektroskopie (in MHz).

Gerät	^1H -	^{13}C -	^{27}Al -	^{89}Y -	^{139}La -
Gemini 200	199,975	50,289	–	–	–
Gemini 2000	399,966	100,582	–	–	–
Gemini 300 BB	300,075	75,462	–	–	–
Inova 500	499,794	125,686	130,243	24,491	70,599

Für ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen von nicht luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden ca. 50 mg der entsprechenden Substanz in ca. 0,8 ml deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Luft- und hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden unter anaeroben Bedingungen, entweder in der Glove-Box oder nach der Standard-Schlenktechnik, im entsprechenden Lösungsmittel gelöst und in ein NMR-Röhrchen abgefüllt, welches anschließend abgeschmolzen wurde. Vorzugsweise erfolgten die Messungen unmittelbar nach dem Abfüllen. Als Standard dienten die Restprotonen des Lösungsmittels bzw. die Signale des jeweiligen Lösungsmittels selbst. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS (^1H - und ^{13}C -NMR). Bei allen anderen NMR-Spektren wurden folgende Lösungen (ca. 0,2 molar) als externer Standard

verwendet ($\delta = 0$ ppm): ^{27}Al -NMR: $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ in Toluol- d_8 , ^{89}Y -NMR: $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ in D_2O , ^{139}La -NMR: LaCl_3 in D_2O .

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem FTIR-Infrarotspektrophotometer der Firma PERKIN ELMER. Zur Bestimmung der Mikrostruktur der Polybutadienproben wurden diese mit Schwefelkohlenstoff angequollen und zwischen KBr-Scheiben im Bereich von 500-1200 cm^{-1} vermessen. Folgende Banden konnten den Produkten zugeordnet und mit den empirischen Faktoren für die Extinktionskoeffizienten der Auswertung zugrunde gelegt werden (relativer Extinktionskoeffizient) [104, 105]:

735 cm^{-1} = 1,4-cis-PBD (0,173)

910 cm^{-1} = 1,2-PBD (1,000)

965 cm^{-1} = 1,4-trans-PBD (0,633).

Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden an den Vierkreis-Diffraktometer Stoe-STADI4 sowie dem Flächendetektor Stoe-IPDS durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELX-86 [106], die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELX-93 [107] bzw. mit dem SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) [108].

Die Röntgeneinkristallstrukturanalysen der Komplexe **1b**, **2b**, **4**, **4a**, **7** wurden von SIELER an der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig durchgeführt. Die Röntgeneinkristallstrukturanalysen der Komplexe **1a**, **2c**, **6**, **7a**, **9** wurden von MERZWEILER und WAGNER am Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

3.3. Bezugsquellen der kommerziell verfügbaren Grundchemikalien

2,4-Dimethylpenta-1,3-dien, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_6$, [1000-86-8], Aldrich (126551-25G)

Hexaisobutylaluminum, 20 %ige Lösung in Toluol, $(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{Al}_4\text{O}_3$, Witco

Ionol, 4- CH_3 -2,6- $(\text{Me}_3\text{C})_2$ - $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, [128-37-0], Merck (822021)

Lanthan Hackspäne, La, [7439-91-0], Aldrich (263109-25G)

Lanthan(III)-chlorid, LaCl_3 , [10099-58-8], Strem, (93-5708)

Methylaluminum, 10 %ige Lösung in Toluol, $(\text{CH}_3\text{AlO})_9$, Witco, (00608489)

Neodym Chips, Nd, [7440-00-8], Aldrich (263141-25G)

Neodym(III)-chlorid, NdCl_3 , [10024-93-8], Aldrich, (449938-5G)

Yttrium Chips, Y, [7440-65-5], Aldrich (262994-25G)

3.4. Darstellungsvorschriften von Ausgangsverbindungen

Neodym(III)-chlorid-THF (1/2)

Das wasserfreie NdCl_3 ist nach einer Vorschrift von TAYLOR und CARTER [109] in guten Ausbeuten zugänglich. Die verwendete Apparatur besteht aus einem dickwandigen Sublimationsgefäß, an das ein Luftkühler, verbunden mit einer Kühlfalle, angeschlossen ist. 10 g (0,03 mol) Nd_2O_3 werden in 70 ml 6 molarer HCl aufgelöst und mit 20 g (0,4 mol) NH_4Cl versetzt. Zu der entstehenden klaren Lösung gibt man 100 ml konz. HCl und dampft zur Trockene ein. Der Rückstand wird in einem Mörser pulverisiert und in die beschriebene Apparatur überführt. Nach dem Evakuieren der Apparatur erhitzt man das Sublimationsgefäß langsam auf 200 °C und hält diese Temperatur 2 Stunden konstant. Anschließend erhitzt man über einen Zeitraum von 8 Stunden weiter auf 430 °C. Nach dem Abkühlen wird die Apparatur mit trockenem Argon gefüllt. Man erhält 6,7 g (70 % d. Th.) wasserfreies NdCl_3 als feuchtigkeitsempfindliches, hellviolettes Pulver. Dieses wird unter Argon auf eine Umlauffritte gebracht und mit ca. 100 ml THF heiß extrahiert. Die Extraktion ist nach 4 Tagen beendet und ergibt das THF-Addukt $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ als eine hellviolette kristalline Substanz.

Ausbeute: 10 g (95 % der Theorie). **Eigenschaften:** Hellviolette feuchtigkeitsempfindliche kristalline Substanz, die eine geringe Löslichkeit in THF besitzt. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** Nd: 36,54 (36,55).

Neodym(III)-bromid-THF (1/4)

Die Darstellung erfolgte nach der Reaktionsgleichung (27) aus Neodym und Dibromethan.

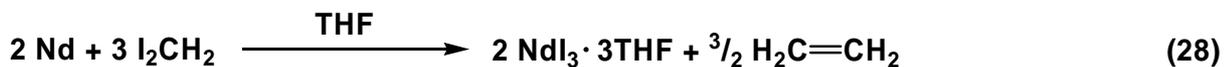


In einem 500 ml Schlenkgefäß werden 25 g (0,17 mol) Neodym-Hackspäne mit 2–3 Tropfen Brom angeätzt und anschließend mit soviel THF versetzt, dass eine gerade rührbare Suspension entsteht. Dann wird das Schlenkgefäß mit einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler verbunden. Zu der Suspension werden ein Viertel der berechneten Menge Dibromethan, das sind 97,6 g (0,52 mol), unter kräftigem Rühren zugetropft. Der Beginn der Reaktion ist an der einsetzenden Gasentwicklung und einem Aufschäumen der Reaktionslösung erkennbar. Anschließend wird das restliche Dibromethan, gelöst in 100–150 ml THF langsam bei Raumtemperatur zugetropft, so dass eine gleichmäßige Gasentwicklung stattfindet. Nach erfolgter Zugabe des Dibromethans wird 3 Stunden bei Raumtemperatur und eine Stunde bei 70–80 °C nachgerührt. Anschließend wird das entstandene grauviolette Produkt abfiltriert und mit 150 ml frischem THF extrahiert. Während der Extraktion, die etwa drei Tage dauert, scheidet sich das THF-Addukt $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{THF}$ aus der Lösung als violetter kristalliner Feststoff ab. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 80 g (70 % der Theorie). **Eigenschaften:** Violette feuchtigkeitsempfindliche kristalline Substanz, die eine geringe Löslichkeit in THF besitzt. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** Nd: 21,47 (21,46).

Neodym(III)-iodid-THF (1/3)

Die Darstellung erfolgte gemäß der Reaktionsgleichung (28) aus Neodym und Diiodmethan.



In einem 250 ml Schlenkgefäß werden 5 g (35 mmol) Neodympulver in 50–100 ml THF suspendiert. Anschließend werden bei Raumtemperatur ca. 1,0 ml von insgesamt 42,8 g (116 mmol; 12,9 ml) Diiodmethan zugetropft. Nach dem Einsetzen der Gasentwicklung wird das restliche Diiodmethan so zugetropft, dass die Temperatur im Reaktionsgefäß 40 °C nicht übersteigt. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 80 °C unter Rückflusskühlung nachgerührt. Anschließend wird das abgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert und mit ca. 100 ml frischem THF zwei Tage lang heiß extrahiert. Der resultierende kristalline Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren 6 Stunden lang im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 15,7 g (61 % der Theorie). **Eigenschaften:** Hellviolette feuchtigkeitsempfindliche, kristalline Substanz, die eine geringe Löslichkeit in THF besitzt. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** Nd: 19,69 (19,65).

Lanthan(III)-chlorid-THF (1/2)

In einem 250 ml Schlenkgefäß werden 10 g (0,041 mol) Lanthan(III)-chlorid in 150 ml THF suspendiert und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Das weiße Rohprodukt wird abfiltriert und mit 200 ml frischem THF über einen Zeitraum von 2 Wochen heiß extrahiert. Während der Extraktion scheidet sich aus der Lösung ein weißer kristalliner Feststoff ab. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 12,8 g (80 % der Theorie). **Eigenschaften:** Weiße feuchtigkeitsempfindliche kristalline Substanz, die eine sehr geringe Löslichkeit in THF besitzt. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** La: 34,78 (35,03).

Lanthan(III)-bromid-THF (1/5)

Die Darstellung erfolgte nach der für $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{THF}$ formulierten Reaktionsgleichung (27) aus Lanthan und Dibrommethan. In einem 250 ml Schlenkgefäß werden 12,5 g (0,09 mol) Lanthan mit 2–3 Tropfen Brom angeätzt und anschließend mit soviel THF versetzt, dass eine gerade rührbare Suspension entsteht. Anschließend wird das Schlenkgefäß mit einem Tropftrichter und einen Rückflusskühler verbunden. Zu der Suspension werden ein Viertel der vorausgerechneten Menge Dibrommethan (51 g 0,3 mol) unter kräftigem Rühren zugetropft. Der Beginn der Reaktion ist an der einsetzenden Gasentwicklung und einem Aufschäumen der Reaktionslösung erkennbar. Anschließend wird das restliche Dibrommethan, gelöst in 100–

150 ml THF, langsam bei Raumtemperatur zugetropft, so dass eine gleichmäßige Gasentwicklung stattfindet. Nach erfolgter Zugabe des Dibromethans wird 3 Stunden bei Raumtemperatur und dann eine Stunde bei 70–80 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Das erhaltene grauweiße Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit 150 ml frischem THF extrahiert. Während der Extraktion fällt aus dem THF ein weiß bis hellgrau erscheinender, kristalliner Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 47,3 g (71 % der Theorie). **Eigenschaften:** Weiße, leicht hellgrau erscheinende, kristalline feuchtigkeitsempfindliche Substanz. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** La 18,7 (18,8).

Lanthan(III)-iodid-THF (1/4)

Die Darstellung erfolgte analog zum $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{THF}$ aus dem Metall durch Oxidation mit CH_2I_2 . In einem 250 ml Schlenkgefäß werden 12,5 g (90 mmol) Lanthanpulver in 20 ml THF suspendiert. Anschließend werden bei Raumtemperatur 5 ml von der Gesamtmasse 72,3 g (270 mmol; 21,7 ml) Diiodmethan zugetropft. Nach dem Einsetzen der Gasentwicklung wird das restliche Diiodmethan, gelöst in ca. 100 ml THF, zugetropft. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 70 °C unter Rückflusskühlung nachgerührt. Das während der Reaktion ausfallende Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit ca. 150 ml frischem THF drei Tage lang heiß extrahiert. Der aus der Lösung abgeschiedene Niederschlag wird abfiltrieren und 6 Stunden lang im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 55,1 g (76 % der Theorie). **Eigenschaften:** Weiße feuchtigkeitsempfindliche kristalline Substanz, die eine geringe Löslichkeit in THF besitzt. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** La: 19,69 (19,65).

Yttrium(III)-bromid-THF (1/4)

Die Darstellung erfolgte durch Oxydation des Metalls mit Dibromethan gemäß Reaktionsgleichung (27). In einem 500 ml Schlenkgefäß werden 20,0 g (225 mmol) Yttriumchips mit 2–3 Tropfen Brom angeätzt und anschließend mit soviel THF versetzt, dass eine gerade rührbare Suspension entsteht. Das Schenkgefäß wird dann mit einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler verbunden und zur Suspension ein Viertel der berechneten Menge Dibromethan, das sind 126,8 g (675 mmol), unter kräftigem Rühren zugetropft. Der Beginn der Reaktion ist an der einsetzenden Gasentwicklung und einem Aufschäumen der Reaktionslösung erkennbar. Anschließend wird das restliche Dibromethan gelöst, in 100–150 ml THF, langsam bei Raumtemperatur zugegeben, so dass eine gleichmäßige Gasentwicklung stattfindet. Anschließend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur und danach noch eine Stunde bei 70–80 °C unter Rückflusskühlung nachgerührt. Das erhaltene graue Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit 250 ml frischem THF extrahiert. Während der Extraktion scheidet sich aus dem THF ein weißer kristallener Feststoff ab. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 100 g (72 % der Theorie). **Eigenschaften:** Weiße, feuchtigkeitsempfindliche, kristalline Substanz, die eine geringe Löslichkeit in THF besitzt. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** Y: 14,31 (14,42).

Natrium-tetraethylaluminat [110]

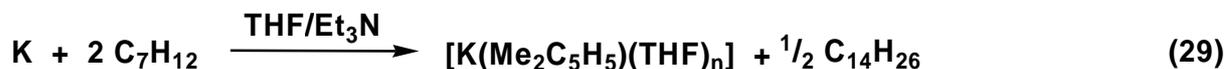
In einem 150 ml Schlenkgefäß werden unter Argon und unter Rühren bei 130 °C 9,4 g (408 mmol) Natrium geschmolzen. Zu der Schmelze gibt man über einen Tropftrichter 23,3 g (204 mmol) Triethylaluminium so schnell zu, dass sich die Temperatur im Reaktionsgefäß ohne weitere äußere Wärmezufuhr zwischen 130–140 °C hält. Gibt man das Aluminiumalkyl zu langsam zu, färbt sich die Schmelze braun. Bei zu schneller Zugabe löst sich das bei der Reaktion entstehende Aluminium nicht vollständig in dem im Überschuss vorliegenden flüssigen Natrium auf, woraufhin sich die Schmelze (durch feinverteiltes Aluminium) grau färbt. Solche Ansätze sind schwer wieder klar zu bekommen. Nach erfolgter Zugabe der Aluminiumkomponente und 1½-sündigem Nachrühren wird die klare Schmelze von der Na/Al-Legierung abdekantiert und nach dem Erkalten das erhaltene weiße Produkt aus heißem Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 90 % der Theorie. **Eigenschaften:** Farblose pyrophore kristalline Substanz, die eine gute Löslichkeit in Toluol besitzt. **¹H-NMR (499,791 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 1,34 (tr, 12H), –0,43 (q, 8H). **¹³C-NMR (125,686 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 11,3 (s, CH₃), 1,4 (br, CH₂). **²⁷Al-NMR (130,243 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 153 ($W_{1/2} = 204$ Hz).

3.5. Darstellungsvorschriften der 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienylmetall-Komplexe

Kalium(2,4-dimethylpenta-1,3-dienid)–Tetrahydrofuran (1/n) [34]

Die Darstellung der Kaliumverbindung erfolgte gemäß der Reaktionsgleichung (29) aus Kalium und 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien.



Zu einer Lösung von 50 ml Triethylamin in 100 ml THF werden unter Rühren 9,95 g (0,25 mol) Kaliumsand gegeben. Anschließend kühlt man auf 0 °C ab und fügt langsam unter Rühren 67,2 ml (0,52 mol) 2,4-Dimethylpentadien hinzu. Die entstandene rötliche Reaktionsmischung wird bis zur vollständigen Auflösung des Kaliums weiter bei Raumtemperatur gerührt (1–2 Stunden). Dann wird die Lösung über eine G4-Fritte filtriert und mit 200 ml Hexan versetzt. Innerhalb eines Zeitraums von 2–3 Stunden scheiden sich aus der Lösung bei –40 °C schwach gelb gefärbte Nadeln ab. Die Verbindung wird in der Kälte abfiltriert, aus einem THF/Hexan (1:2) Gemisch umkristallisiert und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 31 g (59 % der Theorie). **Eigenschaften:** Gelb bis oranges pyrophores Pulver, das sich an der Luft sofort unter Selbstentzündung (explosionsartige Zersetzung möglich!) zersetzt. Es ist leicht löslich in THF, unlöslich in Ether sowie aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. **Elementaranalyse:** $\text{K}^+(\text{C}_7\text{H}_{11})^-$ gef. (ber.): 1:0,96 (1:1)¹. **¹H-NMR (300,075 MHz, THF-*d*₈):** δ (in ppm) 1,69 (CH₃, 6H), 3,13 (CH₂^{exo}, d, ²J = 2,6 Hz, 2H), 3,25 (CH, s, 1H), 3,33 (CH₂^{endo}, s, 2H). **¹³C-NMR (75,462 MHz, THF-*d*₈):** δ (in ppm) 28,7 (CH₃), 77,3 (C1, C5), 83,0 (C3), 144,1 (C2, C4).

*Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III), [Nd(Me₂C₅H₅)₃], **1***

Die von ERNST [46] angegebene Vorschrift wurde wie folgt modifiziert: 24,04 g (35,1 mmol) NdBr₃·4THF werden in 300 ml THF suspendiert und bei –40 °C tropfenweise mit einer Lösung von 19,9 g (105,4 mmol) 2,4-Dimethylpentadienylkalium–Tetrahydrofuran (1/0,8) in 200 ml THF über einen Zeitraum von 4 Stunden versetzt. Unmittelbar nach Beginn der Zugabe der Pentadienid-Lösung verfärbt sich das Reaktionsgemisch von hellviolett nach grünrot. Um ein Auskristallisieren des K(Me₂C₅H₅)·THF zu vermeiden, muss die weitere Zugabe der Pentadienid-Lösung entsprechend langsam und in geringen Mengen erfolgen. Eine Anreicherung des Kaliumdimethylpentadienids, die zu einer Kristallisation führen kann, ist an einer Verfärbung des Reaktionsgemisches von grünrot nach rotbraun zu erkennen. Das Reaktionsgemisch zeigt nach erfolgter Umsetzung eine grünrote Farbe, die bei Bestrahlung mit einer hellen Lichtquelle intensiv grün luminesziert. Das Reaktionsgemisch wird dann sehr

¹ Nach der Protolyse mit Wasser wurde der Kaliumgehalt der eingewogenen Probe durch eine Säure-Base-Titration gegen Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Der Gehalt an Organyl-Rest wurde nach Aufschluss der Substanz gaschromatographisch mit der Additions-Methode ermittelt.

langsam (2 Stunden) auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 2–3 Stunden lang bei RT gehalten. Anschließend wird bei einer Temperatur von 30–35 °C das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert und der Rückstand mit 450 ml Toluol versetzt und 2 Stunden gerührt. Anschließend wird über eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert. Nach zweimaliger Umkristallisation des rotbraunen Rückstandes aus Ether wird in 70 %iger Ausbeute eine rotbraune feinkristalline Substanz isoliert. Aus gesättigten Lösungen in 1,4-Dioxan kristallisiert ein 1,4-Dioxan-Addukt der Zusammensetzung $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3] \cdot \frac{1}{2}\text{Dioxan}$ **1a** aus.

Ausbeute: 10,6 g (70 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, rotbraune Substanz, die im Neonlicht intensiv grün erscheint. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C: 58,11 (58,68); H: 7,61 (7,74); Nd: 33,56 (33,56). **$^1\text{H-NMR}$ (399,959 MHz, THF- d_8)¹:** δ (in ppm) –29,43 (CH_2^{exo} , 2H), –1,66 (CH_3 , 6H), 8,36 (CH, 1H), 20,16 ($\text{CH}_2^{\text{endo}}$, 2H). **$^1\text{H-NMR}$ (300,075 MHz, Benzol- d_6):** δ (in ppm) –30,19 (CH_2^{exo} , 2H), –1,73 (CH_3 , 6H), 8,76 (CH, 1H), 21,30 ($\text{CH}_2^{\text{endo}}$, 2H).

Bis(2,4-dimethylpentadienyl)neodym(III)-chlorid*, $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Cl}_2]$, **2a*

Zu einer Lösung von 1,9 g (4,5 mmol) **1** in 150 ml Toluol werden 0,9 g (2,3 mmol) $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ in fester Form zugegeben. Diese Suspension wird auf dem Ölbad bei 95 °C 4 Stunden lang gerührt. Anschließend wird die fast klare, intensiv rote Reaktionslösung über eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat auf zwei Drittel des ursprünglichen Volumens im Vakuum eingengt. Aus der erhaltenen Lösung kristallisieren nach 3–4 Tagen, bei –35 °C, braunrote Kristalle aus. Diese werden abfiltriert und schnell mit auf –40 °C gekühltem Toluol gewaschen.

Ausbeute: 1,2 g (50 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche braunrote Substanz. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C: 44,97 (45,44); H: 5,48 (5,95); Cl: 10,26 (9,59); Nd: 38,52 (39,01). **$^1\text{H-NMR}$ (300,075 MHz, THF- d_8):** M^2 δ (in ppm) –29,91 (CH_2^{exo} , 2H), –1,68 (CH_3 , 6H), 8,80 (CH, 1H), 20,90 ($\text{CH}_2^{\text{endo}}$, 2H).

Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bromid*, $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$, **2b*

Zu einer Lösung von 1,64 g (3,81 mmol) **1** in 50 ml Toluol werden 1,28 g (1,91 mmol) $\text{NdBr}_3 \cdot 4,5\text{THF}$ in fester Form zugegeben. Das Gemisch wird anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die resultierende intensiv rote Reaktionslösung über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat auf die Hälfte eingengt und bei –80 °C aufbewahrt. Nach 2 Tagen scheidet sich die Verbindung in Form intensiv roter Kriställchen ab.

Ausbeute: 1,3 g (55 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche intensiv rote Substanz.

¹ Alle angegebenen Signale treten hier und im Folgenden, wenn nicht anders angegeben, als Singulets auf.

² M hier wie im Folgenden monomere Form.

Elementaranalyse gef. (ber.) in %: C: 40,23 (40,56); H: 5,59 (5,36); Nd: 34,83 (34,83); Br: 18,51 (19,29). **¹H-NMR (399,959 MHz, THF-d₈):** M δ (in ppm) –29,37 (CH₂^{exo}, 2H), –1,61 (CH₃, 6H), 8,37 (CH, 1H), 20,18 (CH₂^{endo}, 2H). **D¹** δ (in ppm) –26,06 (CH₂^{exo}, 2H), –24,50 (CH₂^{endo}, 2H), 5,86 (CH₃, 6H), 26,51 (CH, 1H). **¹H-NMR (399,957 MHz, Toluol-d₈):** M δ (in ppm) –29,31 (CH₂^{exo}, 2H), –1,67 (CH₃, 6H), 8,32 (CH, 1H), 20,20 (CH₂^{endo}, 2H). **D** δ (in ppm) –31,21 (CH₂^{exo}, 2H), –28,39 (CH₂^{endo}, 2H), 7,09 (CH₃, 6H), 41,86 (CH, 1H). **¹H-NMR (300,075 MHz, Benzol-d₆):** M δ (in ppm) –30,0 (CH₂^{exo}, 2H), –1,7 (CH₃, 6H), 8,8 (CH, 1H), 21,0 (CH₂^{endo}, 2H). **D** δ (in ppm) –32,2 (CH₂^{exo}, 2H), –29,0 (CH₂^{endo}, 2H), 43,5 (CH, 1H).

***Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-iodid*, [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄I₂], 2c**

Zu einer Lösung von 1 g (2,4 mmol) **1** in 50 ml Toluol werden 0,9 g (1,2 mmol) NdI₃·2,9THF in fester Form zugegeben. Das Gemisch wird 4,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die resultierende intensiv rote Lösung über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat auf die Hälfte eingengt und bei –35 °C aufbewahrt. Nach 2 Tagen scheidet sich die Verbindung als rote Kriställchen ab.

Ausbeute: 0,7 g (44 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche rote Substanz. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C: 32,62 (36,43); H: 4,48 (4,81); Nd: 30,98 (31,28); I: 26,98 (27,52). **¹H-NMR (499,794 MHz, THF-d₈):** M δ (in ppm) –29,34 (CH₂^{exo}, 2H), –1,57 (–CH₃, 6H), 8,43 (CH, 1H), 20,21 (CH₂^{endo}, 2H). **D** δ (in ppm) –26,68 (CH₂^{exo}, 2H), –24,69 (CH₂^{endo}, 2H), 5,79 (CH₃, 6H), 26,34 (CH, 1H). **¹H-NMR (499,791 MHz, Toluol-d₈):** M δ (in ppm) –1,77 (CH₃), 20,15 (CH₂^{endo}, 2H). **D** δ (in ppm) –29,31 (CH₂^{exo}, 2H), –26,77 (CH₂^{endo}, 2H), 6,07 (CH₃, 6H), 33,57 (CH, 1H). **¹H-NMR (300,075 MHz, Benzol-d₆):** M δ (in ppm) –1,72 (CH₃, 6H), 8,8 (CH, 1H), 21,0 (CH₂^{endo}, 2H). **D** δ (in ppm) –29,91 (CH₂^{exo}, 2H), –27,36 (CH₂^{endo}, 2H), 6,26 (CH₃, 6H), 34,79 (CH, 1H). **¹H-NMR (499,794 MHz, Cyclohexan-d₁₂):** **D** δ (in ppm) –29,32 (CH₂^{exo}, 2H), –26,93 (CH₂^{endo}, 2H), 6,33 (CH₃, 6H), 34,19 (CH, 1H).

***Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bromid–Pyridin (1/1)*,**

[Nd(Me₂C₅H₅)₂Br(py)], 2d

Zu einer Suspension von 0,8 g (0,97 mmol) **2b** in 10 ml Cyclohexan werden unter kräftigem Rühren 160 µl (1,9 mmol) Pyridin über einen Zeitraum von einer halben Stunde zugegeben. Der entstehende orangebraune Niederschlag wird zweimal durch kurzes Erwärmen der Suspension bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels gelöst und anschließend durch Abkühlen wieder ausgefällt. Im Anschluss wird die Suspension für weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von der so erhaltenen Suspension wird das orange-braune kristalline Produkt abfiltriert und 4 Stunden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 0,85 g (89 % der Theorie).

¹ D hier wie im Folgenden dimere Form.

Eigenschaften: Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, orange-braune Substanz die im Neonlicht olivegrün erscheint. **Elementaranalyse gef. (ber. für 1 Pyridin) in %:** C: 47,51 (46,23); H: 6,39 (5,52); Nd: 28,45 (29,22); N: 3,58 (2,84); Br: 15,55 (16,19).

$^1\text{H-NMR}$ (499,794 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) $-29,41$ (CH_2^{exo} , 2H), $-1,63$ ($-\text{CH}_3$, 6H), $8,35$ (CH, 1H), $20,16$ ($\text{CH}_2^{\text{endo}}$, 2H), $6,53$ (koord. Pyridin, breit), $6,63$ (koord. Pyridin, breit), $7,28$ (koord. Pyridin, breit).

$^1\text{H-NMR}$ (399,959 MHz, Cyclohexan- d_{12}): δ (in ppm) $-29,33$ (CH_2^{exo} , 2H), $-1,60$ (CH_3 , 6H), $8,32$ (CH, 1H), $19,92$ ($\text{CH}_2^{\text{endo}}$, 2H), $6,63$ (koord. Pyridin, breit), $7,10$ (koord. Pyridin, breit).

Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bis(natrium-tetraethylaluminat),
 $\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NaAlEt}_4$, 1b

$0,58$ g ($0,7$ mmol) 2b wurden in 15 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von $0,23$ g ($1,39$ mmol) NaAlEt_4 , gelöst in 10 ml Toluol, versetzt. Die erhaltene Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die resultierende intensiv rote Lösung über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat auf die Hälfte eingengt und bei -45 °C aufbewahrt. Nach 2 Tagen schied sich die Verbindung als rote Kriställchen ab.

Ausbeute: $0,56$ g (85 % der Theorie). **Eigenschaften:** Kristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche dunkel rote Substanz. Der Komplex 1b ist gut löslich in THF, Toluol und auch in Cyclohexan. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C: $54,21$ ($55,29$); H: $8,78$ ($8,89$).

$^1\text{H-NMR}$ (499,794 MHz, Toluol- d_8): (2,4-dmp) $_3$ Nd(III)-Einheiten δ (in ppm) $-29,41$ (CH_2^{exo} , 1H), $-1,78$ (CH_3 , 6H), $8,18$ (CH, 1H), $20,04$ ($\text{CH}_2^{\text{endo}}$, 2H); dimere (2,4-dmp)Nd-Einheiten $-35,41$ (CH_2^{exo} , 2H), $9,94$ (CH_3 , 6H), $45,21$ (CH, 1H), $-32,91$ ($\text{CH}_2^{\text{endo}}$, 2H); Ethylliganden $1,21$ (s, 12H), 0 (br, 7H); $1,37$ (s, 4 H), $0,76$ (s, 5H), ($W_{1/2} = 9-31$ Hz)

$^{27}\text{Al-NMR}$ (130,248 MHz, Toluol- d_8): δ (in ppm) 260 ($W_{1/2} = 2274$ Hz), 180 ($W_{1/2} = 5037$ Hz), 315 ($W_{1/2} =$ sehr breit).

Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bis(brenzcatechinato)borat,
 $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, 2e

Zu einer Lösung von $0,7$ g ($1,63$ mmol) des Tris(2,4-dmp)-Komplexes 1 in 20 ml THF, wurden $0,37$ g ($1,6$ mmol) HBBB, gelöst in 2 ml THF zugegeben. Die Zugabe erfolgte unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von -40 °C über einen Zeitraum von einer Stunde. Anschließend wurde die klare grünbraune Lösung noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand 2 Stunden im Vakuum getrocknet. Es wurde ein feinkristalliner orange-braunen Feststoff erhalten.

Ausbeute: $0,84$ g (92 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, orange-braune Substanz die im Neonlicht leuchtend grün erscheint.

2e ist gut löslich in THF und Toluol. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C: 54,89 (55,60); H: 5,74 (5,39); Nd: 25,24 (25,68).

¹H-NMR (499,794 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) -29,21 (CH₂^{exo}, 2H), -1,59 (CH₃, 6H), (CH, 1H), 20,08 (CH₂^{endo}, 2H), [B(O₂C₆H₄)₂]⁻: 4,72 und 4,92 (br, 9H) / 5,57 und 5,67(br, 3H) (Intensitätsverhältnis = 3)

Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dibromid-THF, (1/0,33), 3

Zu einer Lösung von 1,79 g (416 mmol) **1** in Toluol wurden 5,42 g (833 mmol) Neodym(III)-bromid-THF (1/4) Addukt in fester Form zugegeben. Die erhaltene braunrote Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung 10 min auf 100 °C erwärmt. Die intensiv rote Lösung, in der nur noch eine leichte Trübung erkennbar war, wurde über eine G4-Fritte filtriert und von der so erhaltenen klaren Lösung ein Viertel des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert. Das Produkt welches schon während des Einengens der Reaktionslösung ausfällt, wurde abfiltriert und für drei Stunden im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 2,64 g (50 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, braunrote Substanz. Die Substanz ist gut löslich in THF, zerfällt aber in diesem Lösungsmittel, sie ist schwerlöslich in Toluol und Cyclohexan.

Elementaranalyse, berechnet für Nd(Me₂C₅H₅)Br₂(thf)_{0,33}, gef. (ber.) in %: C: 23,73 (23,62), H: 3,48 (2,94), Br: 37,68 (37,78), Nd: 33,65 (34,10).

¹H-NMR (499,794 MHz, THF-d₈): siehe Kapitel 2.5.6.

Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III), [La(Me₂C₅H₅)₃], 4

11,1 g (15,6 mmol) LaBr₃·5THF werden in 150 ml THF suspendiert und bei -40 °C tropfenweise mit einer Lösung von 9,1 g (47 mmol) Kaliumdimethylpentadienid in 100 ml THF über einen Zeitraum von 4 Stunden versetzt. Unmittelbar nach Beginn der Zugabe der Pentadienid-Lösung verfärbt sich das Reaktionsgemisch von farblos nach gelb. Um ein Auskristallisieren des K(2,4-C₇H₁₁)·THF zu vermeiden, muss die weitere Zugabe der Pentadienid-Lösung entsprechend langsam und in geringen Mengen erfolgen. Eine Anreicherung des Kaliumpentadienids, die zu einer Kristallisation führen kann, ist an einer Verfärbung des Reaktionsgemisches von gelb nach gelbbraun zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wird dann sehr langsam (2 Stunden) auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 2–3 Stunden lang bei RT gehalten. Anschließend wird bei einer Temperatur von 30–35 °C das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert, der Rückstand mit 200 ml Toluol versetzt und 2 Stunden gerührt. Dann wird über eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird zweimal aus THF umkristallisiert.

Ausbeute: 4,8 g (72 % der Theorie). **Eigenschaften:** Kristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, intensiv gelbe Substanz. Die Verbindung ist sehr gut löslich in THF, Diethylether und 1,4-Dioxan, sie ist schwerlöslich in Cyclohexan. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C: 59,14 (59,42), H: 7,81 (7,85), La: 32,75 (32,73).

¹H-NMR (399,962 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ (in ppm) 1,88 (–CH₃, 6H), 3,27 (CH₂^{exo}, 2H), 3,71 (CH₂^{endo}, 2H), 4,34 (CH, 1H). **¹³C-NMR (100,581 MHz, Cyclohexan-d₁₂):** δ (in ppm) 29,6 (CH₃), 83,5 (C1, C5), 92,5 (C3), 150,5 (C2, C4).

¹H-NMR (499,791 MHz, Benzol-d₆): δ (in ppm) 1,83 (CH₃, 6H), 3,40 (CH₂^{exo}, 2H), 3,79 (CH₂^{endo}, 2H), 4,32 (CH, 1H). **¹³C-NMR (125,672 MHz, Benzol-d₆):** δ (in ppm) 29,1 (CH₃), 83,1 (C1, C5), 91,8 (C3), 150,0 (C2, C4).

¹H-NMR (300,075 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1,91 (CH₃, 6H), 3,30 (CH₂^{exo}, 2H), 3,75 (CH₂^{endo}, 2H), 4,41 (CH, 1H). **¹³C-NMR (75,462 MHz, THF-d₈):** δ (in ppm) 29,5 (CH₃), 83,7 (C1, C5), 92,7 (C3), 151,0 (C2, C4).

¹³⁹La-NMR (70,599 MHz, Benzol-d₆, Standard): δ (in ppm) 138 ($W_{1/2} = 7060$ Hz).

Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-chlorid-THF (1/1),

[La(Me₂C₅H₅)₂Cl(thf)], 5a

Zu einer Lösung von 3,0 g (7,1 mmol) **4** in 100 ml THF werden 1,41 g (3,55 mmol) LaCl₃·2THF in fester Form zugegeben. Die Suspension wird 4 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird die fast klare, gelbe Reaktionslösung durch eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und bei –35 °C aufbewahrt. Nach 3–4 Tagen scheidet sich die Verbindung als hellgelbe Kriställchen ab. Diese werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,4 g (30 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche hellgelbe Substanz die eine gute Löslichkeit in THF besitzt.

Elementaranalyse gef. (ber.) in %: La: 31,62 (31,81 bei einem THF).

¹H-NMR (300,075 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1,91 (CH₃, 6H), 3,31 (CH₂^{exo}, 2H), 3,75 (CH₂^{endo}, 2H), 4,41 (CH, 1H). **¹³C-NMR (75,462 MHz, THF-d₈):** δ (in ppm) 29,7 (CH₃), 83,8 (C1, C5), 92,8 (C3), 151,0 (C2, C4).

Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-bromid, [La₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂], 5b

Zu einer Lösung von 4,81 g (11,35 mmol) **4** in 100 ml Toluol werden 4,19 g (5,68 mmol) LaBr₃·5THF in fester Form zugegeben. Die Suspension wird 3 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird die fast klare, gelbe Reaktionslösung durch eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und bei –78 °C aufbewahrt. Nach 3–4 Tagen scheidet sich die Verbindung als gelbe Kriställchen ab. Diese werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,7 g (68 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche gelbe Substanz. Der Komplex ist sehr gut löslich in THF, Toluol und Benzol. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C: 36,86* (41,09), H: 5,11 (5,53), La: 33,95 (33,95), Br: 18,86 (19,52).

* Verbrennung infolge Carbidbildung vermutlich unvollständig.

¹H-NMR (499,791 MHz, Benzol-d₆): δ (in ppm) 1,79 (–CH₃, 6H), 3,36 (CH₂^{exo}, 2H), 3,75 (CH₂^{endo}, 2H), 4,27 (CH, 1H). **¹³C-NMR (125,672 MHz, Benzol-d₆):** δ (in ppm) 29,4 (CH₃), 83,5 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,4 (C2, C4).

¹H-NMR (399,962 MHz, Toluol-d₈): δ (in ppm) 1,83 (–CH₃, 6H), 3,34 (CH₂^{exo}, 2H), 3,76 (CH₂^{endo}, 2H), 4,29 (CH, 1H). **¹³C-NMR (100,57 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 29,4 (CH₃), 83,5 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,2 (C2, C4).

¹H-NMR (300,075 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1,91 (CH₃, 6H), 3,31 (CH₂^{exo}, 2H), 3,75 (CH₂^{endo}, 2H), 4,41 (CH, 1H). **¹³C-NMR (75,462 MHz, THF-d₈):** δ (in ppm) 29,5 (CH₃), 83,6 (C1, C5), 92,5 (C3), 150,8 (C2, C4).

¹³⁹La-NMR (70,599 MHz, Cyclohexan-d₁₂): D δ (in ppm) 154 (*W*_{1/2} = 11000 Hz).

¹³⁹La-NMR (70,599 MHz, Benzol-d₆): D δ (in ppm) 139 (*W*_{1/2} = 6350 Hz), M δ (in ppm) 640 (*W*_{1/2} = 13000 Hz).

¹³⁹La-NMR (70,599 MHz, THF-d₈): D δ (in ppm) 124 (*W*_{1/2} = 6700 Hz), M δ (in ppm) 513 (*W*_{1/2} = 3530 Hz).

Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-iodid, [La₂(Me₂C₅H₅)₄I₂], 5c

Zu einer Lösung von 0,8 g (2 mmol) **4** in 25 ml Toluol werden 0,77 g (1 mmol) LaI₃·4THF in fester Form zugegeben. Die Suspension wird 4,5 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird die fast klare, gelbe Reaktionslösung durch eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei –35 °C aufbewahrt. Nach 3–4 Tagen scheidet sich die Verbindung als intensiv gelbe Kriställchen ab. Diese werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,52 g (40 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, intensiv gelbe Substanz. Der Komplex ist sehr gut löslich in THF, Toluol und Benzol. **Elementaranalyse gef. (ber.) in %:** C:32,62 (36,43); H: 4,48 (4,81); La: 30,42 (30,45); I: 27,03 (27,82).

¹H-NMR (399,960 MHz, Benzol-d₆): δ (in ppm) 1,84 (CH₃, 6H), 3,40 (CH₂^{exo}, 2H), 3,79 (CH₂^{endo}, 2H), 4,32 (CH, 1H). **¹³C-NMR (100,580 MHz, Benzol-d₆):** δ (in ppm) 29,5 (CH₃), 83,5 (C1, C5), 92,3 (C3), 150,3 (C2, C4).

¹H-NMR (300,075 MHz, Toluol-d₈): δ (in ppm) 2,00 (CH₃, 6H), 3,52 (CH₂^{exo}, 2H), 3,93 (CH₂^{endo}, 2H), 4,46 (CH, 1H). **¹³C-NMR (75,462 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 29,4 (CH₃), 83,4 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,3 (C2, C4).

¹³⁹La-NMR (70,599 MHz, Benzol-d₆): D δ (in ppm) 132 (*W*_{1/2} = 6350 Hz).

¹³⁹La-NMR (70,599 MHz, THF-d₈): D δ (in ppm) 130 (*W*_{1/2} = 11300 Hz), M δ (in ppm) 635 (*W*_{1/2} = 3530 Hz).

Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-bromid–Pyridin (1/1),**[La(Me₂C₅H₅)₂Br(py)], 5d**

Zu einer Suspension von 0,68 g (0,83 mmol) 5b in 10 ml Cyclohexan werden unter kräftigem Rühren 134 µl (1,66 mmol) Pyridin über einen Zeitraum von einer halben Stunde zugegeben. Der entstehende gelbe Niederschlag wird zweimal durch kurzes Erwärmen der Suspension bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels gelöst und anschließend durch Abkühlen wieder ausgefällt. Im Anschluss wird die Suspension für weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von der so erhaltenen Suspension wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und der Rückstand 4 Stunden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 0,73 g (90 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, hellgelbe Substanz, die gut löslich in THF ist.

Elementaranalyse gef. (ber. für 1 Pyridin) in %: C: 45,20 (46,73); H: 5,76 (5,58); La: 28,58 (28,45); Br: 15,87 (16,20); N: 2,75 (2,87).

¹H-NMR (399,962 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ (in ppm) 1,88 (CH₃, 6H), 3,27 (CH₂^{exo}, 2H), 3,71 (CH₂^{endo}, 2H), 4,34 (CH, 1H), 7,07 (koord. Pyridin), 7,46 (koord. Pyridin), 8,56 (koord. Pyridin).

¹³C-NMR (100,581 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ (in ppm) 29,6 (CH₃), 83,5 (C1, C5), 92,5 (C3), 150,6 (C2, C4), 123,4; 135,2; 150,6 (Pyridin).

Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-bis(natrium-tetraethylaluminat),**La(Me₂C₅H₅)₃·2NaAlEt₄, 4a**

0,47 g (0,58 mmol) 5b werden in 10 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0,19 g (1,2 mmol) NaAlEt₄, gelöst in 10 ml Toluol, versetzt. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die resultierende intensiv gelbe Lösung, in der ein heller Niederschlag suspendiert ist über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat auf die Hälfte eingengt und bei –45 °C aufbewahrt. Nach 2 Tagen scheidet sich die Verbindung in Form von gelben Kristallen ab.

Ausbeute: 0,47 g (85 % der Theorie). **Eigenschaften:** Kristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, dunkelgelbe Substanz. Der Komplex 4a ist gut löslich in THF, Toluol aber auch in Cyclohexan.

Elementaranalyse gef. (ber.) in %: C: 55,05 (55,92); H: 8,94 (8,98). **¹H-NMR (499,791 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 1,83 (CH₃, 6H), 3,34 (CH₂^{exo}, 2H), 3,76 (CH₂^{endo}, 2H), 4,29 (CH, 1H); 1,38 (CH₃, tr, 12H), –0,397 (CH₂, q, 7H). **¹³C-NMR (125,672 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 29,4 (CH₃), 83,5 (C1, C5), 92,3 (C3), 150,3 (C2, C4), 11,42 (CH₃), 1,51 und 0,23 (breit, CH₂). **²⁷Al-NMR (130,248 MHz, Toluol-d₈):** δ (in ppm) 153,6 (*W*_{1/2} = 256 Hz).

(2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-dibromid–THF (1/0,67),**[La₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₄], 6**

Zu einer Lösung von 0,63 g (1,48 mmol) 4 in ca. 20 ml Toluol werden 2,19 g (2,97 mmol) LaBr₃·5THF in fester Form zugegeben. Die Suspension wird 3 Stunden bei 60 °C gerührt.

Anschließend wird die fast klare, gelbe Reaktionslösung durch eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 3–4 Tagen scheidet sich die Verbindung als intensiv gelbe Kriställchen ab. Diese werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,5 g (77 % der Theorie). **Eigenschaften:** Feinkristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, intensiv gelbe Substanz. **Elementaranalyse gef. (ber. für 0,67 THF) in %:** C: 25,13 (26,22); H: 3,45 (3,72); Br: 36,26 (36,20); La: 30,50 (31,46).

¹H-NMR (499,794 MHz, THF-d₈): siehe Kapitel 2.7.5.

*Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III), [Y(Me₂C₅H₅)₃] **7***

Zur Darstellung von **7** wurden 20,42 g (32,9 mmol) YBr₃·4THF in 150 ml THF suspendiert und bei –40 °C tropfenweise mit einer Lösung von 16 g (99 mmol) Kaliumdimethylpentadienid–Tetrahydrofuran (1/0,39) in 100 ml THF, über einen Zeitraum von 4 Stunden versetzt. Unmittelbar nach Beginn der Zugabe der Pentadienid-Lösung verfärbt sich das Reaktionsgemisch nach hellgelb. Um ein Auskristallisieren des K(2,4-C₇H₁₁)·THF zu vermeiden, muss die weitere Zugabe der Pentadienid-Lösung entsprechend langsam und in geringen Mengen erfolgen. Eine Anreicherung des Kaliumpentadienids, die zu einer Kristallisation führen kann, ist an einer Verfärbung des Reaktionsgemisches von hellgelb nach gelbbraun zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wird dann sehr langsam (2 Stunden) auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 2–3 Stunden lang bei RT gehalten. Anschließend wird bei einer Temperatur von 30–35 °C das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert, der Rückstand mit 200 ml Toluol versetzt und dann 2 Stunden gerührt. Anschließend wird über einer G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert. Der hellgelbe Rückstand wird zweimal aus Diethylether umkristallisiert. Aus gesättigten Lösungen von **7** in 1,4-Dioxan kristallisiert ein 1,4-Dioxan-Addukt der Zusammensetzung [Y(Me₂C₅H₅)₃]·½Dioxan **7a** aus.

Ausbeute an 7: 5,8 g (47 % der Theorie). **Eigenschaften:** Kristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche intensiv gelbe Substanz. **Elementaranalyse für 7, gef. (ber.) in %:** C: 64,70 (67,35), H: 8,87 (8,90), Y: 22,89 (23,74). **¹H-NMR (399,960 MHz, Toluol-d₈, 27 °C):** δ (in ppm) 1,81 (CH₃, 6H), 3,03 (CH₂^{exo}, 2H, breit), 3,64 (CH₂^{endo}, 2H, breit), 4,24 (CH, 1H, breit).

¹³C-NMR (100,580 MHz, Toluol-d₈, 27 °C): δ (in ppm) 29,2 (CH₃, breit), 80,3 (C1, C5; breit), 91,0 (C3), 148,4 (C2, C4).

¹H-NMR (499,960 MHz, Toluol-d₈, –50 °C): δ (in ppm) 1,83 (CH₃, 6H), 3,29 (CH₂^{exo}, 2H), 3,44 (CH₂^{endo}, 2H), 4,11 (CH, 1H).

¹³C-NMR (125,686 MHz, Toluol-d₈, –50 °C): δ (in ppm) 30,3 (CH₃), 75,4 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,5 (C2, C4).

¹H-NMR (399,960 MHz, THF-d₈, 27 °C): δ (in ppm) 1,91 (CH₃, 6H; W_{1/2} = 10,14 Hz), 3,50 (CH₂^{exo} und CH₂^{endo}; 4 H W_{1/2} = 181,48 Hz), 4 (CH, 1H; W_{1/2} = 68,91 Hz).

¹H-NMR (499,960 MHz, THF-d₈, -50 °C): δ (in ppm) 1,87 (CH₃, 6H), 3,21(CH₂^{exo}, 2H), 3,35 (CH₂^{endo}, 2H), 4,36 (CH, 1H), THF frei 3,57 und 1,73; THF koord. 3,61 und 1,79. **⁸⁹Y-NMR (24,491 MHz, Toluol-d₈):** 113,6 ppm.

Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III)-bromid-THF (1/1),

[Y(Me₂C₅H₅)₂Br(thf)], 8

Zu einer Suspension von 0,91 g (1,67 mmol) YBr₃·3THF in 10 ml THF wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 0,58 g (3,34 mmol) Kaliumdimethylpentadienid – Tetrahydrofuran (1/0,58), gelöst in 10 ml THF, zugegeben. Die Suspension wird eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wird die, durch gebildetes Kaliumbromid getrübe, gelbe Reaktionslösung über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei -35 °C aufbewahrt. Nach 3–4 Tagen scheidet sich die Verbindung als intensiv gelbe Kristalle ab. Diese werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,45 g (75 % der Theorie). **Eigenschaften:** Kristalline, äußerst luft- und hydrolyseempfindliche, hellgelbe Substanz. Der Komplex 8 ist gut löslich in THF und Toluol, wobei Ligandenumlagerung bzw. THF-Abspaltung eintreten kann.

Elementaranalyse gef. (ber. für 1 THF) in %: C: 52,02 (50,12), H: 7,25 (7,03), Y: 21,50 (20,61), Br: 15,65 (18,53). **¹³C-NMR (100,580 MHz, Toluol-d₈, 27 °C):** δ (in ppm) erster Signalsatz: 30,1 (CH₃), 87,3 (C1, C5), 91,0 (C3), 148,3 (C2, C4); zweiter Signalsatz: 29,2 (CH₃, br.), 80,2 (C1, C5; br.), 91,4 (C3; br.), 148,5 (C2, C4; br.); THF koord.: 25,87 und 68,44. **¹³C-NMR (100,581 MHz, THF-d₈, 27 °C):** δ (in ppm) erster Signalsatz: 29,9 (CH₃), 85,6 (C1, C5), 90,8 (C3), 148,5 (C2, C4); zweiter Signalsatz: 29,2 (CH₃, breit), 80,3 (C1, C5; br.), 91,3 (C3; br.), 149,0 (C2, C4; br.); THF koord.: 26,36 und 68,13.

3.6. Durchführung der Butadienpolymerisation

Butadienreinigung

25 ml einer 10 %igen Lösung von AlEt_3 in Toluol werden mit 0,5-1 g Cp_2TiCl_2 versetzt. Es entsteht eine blaue Lösung, die sich innerhalb von 12 Stunden rot verfärbt. In diese Lösung werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 200 ml 1,3-Butadien einkondensiert. Man lässt das Reaktionsgemisch bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wenigstens 12 Stunden stehen und destilliert dann das 1,3-Butadien durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur über eine Brücke in ein Schlenkgefäß in dem sich 1–2 g Natrium-tetraethylaluminat befinden. Auf das Schlenkgefäß wird ein Trockeneiskühler aufgesetzt und das Gemisch unter Rühren 8 Stunden am Rückfluss bei Raumtemperatur gekocht. Am nächsten Tag werden von diesem Reinigungsansatz 150 ml 1,3-Butadien in ein zweites Schlenkgefäß, in dem sich frisches Natrium-tetraethylaluminat befindet, umkondensiert. Der zweite Reinigungsansatz wird nochmals für 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Zum Gebrauch wird die gewünschte Menge des 1,3-Butadiens durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur über eine Brücke in das entsprechende Schlenkgefäß bei Normaldruck destilliert.

Polymerisationsversuche

Alle Versuche erfolgten unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Polymerisationsversuche bei Raumtemperatur wurden in Schlenkgefäßen und Versuche bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ in Doppelmantel-Schlenkgefäßen durchgeführt.

Zur Durchführung der Polymerisationsversuche wurde das mit der Komplexeinwaage gefüllte Kugelhörnchen und die entsprechende Menge Toluol, in dem sich die vorausberechnete Menge 1,3-Butadien befand, vorgelegt. Bei den Versuchen mit Zusätzen wurde der entsprechende Zusatz mittels einer Injektionsspritze zugegeben. Nach Temperieren des Reaktionsansatzes auf die gewünschte Temperatur wurde die Polymerisation durch Zerschlagen des Kugelhörnchens gestartet. Bei Verwendung einer Glovebox wurden die entsprechenden Katalysatorlösungen in der Glovebox in kleinen verschließbaren Glasgefäßen vorbereitet, anschließend wurde die benötigte Menge Katalysatorlösung mit einer Injektionsspritze entnommen. Die sich auf der Spritze befindende Kanüle wurde mit ein Teflonstopfen verschlossen und kann so aus der Glovebox ausgeschleust werden. Nach dem Start des Versuches wurden die Polymerisationsgefäße in eine Laborschüttelmaschine eingespannt und während der gesamten Reaktionszeit geschüttelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Eingießen der Mischung in ca. 200 ml Methanol, dem als Antioxidans ca. 0,5 g Ionol zugesetzt wurden, abgebrochen. Das dabei ausfallende Polymer wurde abdekantiert, im Vakuumtrockenschrank bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend ausgewogen. Die Bestimmung der Mikrostruktur erfolgte IR-spektroskopisch.

3.7. Protokolle zu den Kristallstrukturanalysen

[Nd(Me₂C₅H₅)₃]^{1/2}Dioxan, **1a**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 1 g des Komplexes **1** in 10 ml 1,4-Dioxan gelöst, die Lösung filtriert und dann im Vakuum bei etwa 0 °C bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 5 ml eingengt. Die Lösung wurde langsam auf 35 °C erwärmt und an einem erschütterungsfreien Ort stehen gelassen. In einem Zeitraum von 3 Tagen kristallisierte **1a** in Form kleiner braunroter Kristalle aus.

Tabelle 53: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [Nd(Me₂C₅H₅)₃]^{1/2}Dioxan **1a**.

Identifikationscode	Ipds 1232
Operator	Dr. Wagner
Summenformel	C ₂₃ H ₃₃ NdO
<i>M_r</i> / g · mol ⁻¹	469,73
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin/ <i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /pm	847,5(2)
<i>b</i> /pm	1254,5(3)
<i>c</i> /pm	1304,1(3)
α /°	118,50(3)
β /°	91,26(3)
γ /°	107,96(3)
<i>V</i> /Å ³	1135,2 (5)
<i>Z</i>	2
<i>D_{ber.}</i> / g · cm ⁻³	1,374
<i>h, k, l</i> - Grenzen	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	2,293
<i>F</i> (000)	478
θ - Messbereich/°	2,58 < θ < 26,10
Anzahl Reflexe gesamt	8689
Symmetrieunabhängige	4058 (<i>R_{int}</i> = 0,0314)
Anzahl der verfeinerten Parameter	358
GooF <i>F</i> ²	1,057
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]:	<i>R</i> ₁ = 0,0290; <i>wR</i> ₂ = 0,0736
<i>R</i> -Werte [alle Daten]:	<i>R</i> ₁ = 0,0329; <i>wR</i> ₂ = 0,0754
Restelektronendichte <i>max/min/e</i> · Å ⁻³	1,174 / -1,665

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o - |F_c|\|) \cdot (\sum_{hkl} |F_o|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \}]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	Stoe-IPDS
Messtemperatur:	220(2) K
Kristallfarbe:	braunrot
Strahlung/Monochromator:	Mo-K _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, alle Wasserstoffatome konnten in der Elektronendichte-Mappe gefunden werden

[Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂], **2b**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 0,5 g des Komplexes **2b** in 5 ml Toluol gelöst, die Lösung filtriert und dann im Vakuum bei etwa 0 °C bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt. Die Lösung wurde langsam auf –35 °C gekühlt, wobei sich der Komplex in einem Zeitraum von einer Woche in Form kleiner intensiv roter Kristalle abschied.

Tabelle 53: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] **2b**.

Identifikationscode	sie 38a
Summenformel	C ₂₈ H ₄₄ Br ₂ Nd ₂
<i>M_r</i> /g · mol ⁻¹	828,93
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/ <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /pm	874,81(7)
<i>b</i> /pm	1513,39(8)
<i>c</i> /pm	1188,70(10)
β/°	101,281(6)
<i>V</i> /Å ³	1543,3 (2)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{ber.} /g · cm ⁻³	1,784
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> -Grenzen	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	5,929
<i>F</i> (000)	804
θ-Messbereich/°	3,48 < θ < 28,00
Anzahl Reflexe gesamt	3724
Symmetrieunabhängige	3724 (<i>R</i> _{int} = 0,0000)
Anzahl der verfeinerten Parameter	233
Goof <i>F</i> ²	0,932
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0244; <i>wR</i> ₂ = 0,0545
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0384; <i>wR</i> ₂ = 0,0567
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å ⁻³	0,583 / -1,121

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o - |F_c|\|) \cdot (\sum_{hkl} |F_o|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \} }]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	IPDS II Diffractometer (Fa. STOE)
Messtemperatur:	213(2) K
Kristallfarbe:	intensiv rot
Kristallgröße/mm ³	0,30 · 0,20 · 0,20
Strahlung/Monochromator:	Mo- <i>K</i> _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	alle gefunden und isotrop verfeinert

[Nd₂(Me₂C₅H₅)₄I₂], 2c

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 0,5 g des Komplexes 2c in 5 ml Toluol gelöst, die Lösung filtriert und dann im Vakuum bei etwa 0 °C bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt. Die Lösung wurde langsam auf –35 °C gekühlt, wobei sich der Komplex in einem Zeitraum von einer Woche in Form kleiner intensiv roter Kristalle abschied.

Tabelle 54: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄I₂] 2c.

Identifikationscode	Ipds 478
Operator	Dr. Wagner
Summenformel	C ₁₄ H _{7,5} INd
<i>M_r</i> /g · mol ⁻¹	446,84
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/ <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /pm	865,9(2)
<i>b</i> /pm	1556,9(14)
<i>c</i> /pm	1193,2(2)
β/°	97,6(2)
<i>V</i> /Å ³	1594,6 (5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{ber.} /g · cm ⁻³	1,861
<i>h, k, l</i> – Grenzen	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	5,166
<i>F</i> (000)	818
θ-Messbereich/°	2,62 < θ < 25,00
Anzahl Reflexe gesamt	11219
Symmetrieunabhängige	2727 (<i>R</i> _{int} = 0,0416)
Anzahl der verfeinerten Parameter	233
GooF <i>F</i> ²	1,098
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]:	<i>R</i> ₁ = 0,0184; <i>wR</i> ₂ = 0,0400
<i>R</i> -Werte [alle Daten]:	<i>R</i> ₁ = 0,0237; <i>wR</i> ₂ = 0,0400
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å ⁻³	0,718 / –0,515

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o\| - \|F_c\|) \cdot (\sum_{hkl} \|F_o\|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \}]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	Stoe-IPDS
Messtemperatur:	293(2) K
Kristallfarbe:	rot
Strahlung/Monochromator:	Mo- <i>K</i> _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, alle Wasserstoffatome wurden in der Elektronendichte-Mappe gefunden

Nd(Me₂C₅H₅)₃·2NaAlEt₄, **1b**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 0,5 g des Komplexes **1b** in 5 ml Toluol gelöst, die Lösung filtriert und dann im Vakuum bei etwa 0 °C bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt. Die Lösung wurde langsam auf –35 °C gekühlt, wobei sich der Komplex in einem Zeitraum von einer Woche in Form kleiner intensiv rot glänzender Kristalle abschied.

Tabelle 55: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes Nd(Me₂C₅H₅)₃·2NaAlEt₄ **1b**.

Identifikationscode	Ip2-11
Operator	Prof. Sieler
Summenformel	C ₇₄ H ₁₄₆ Al ₄ Na ₄ Nd ₂
M _r /g · mol ⁻¹	1524,27
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/P2 ₁
a/pm	1256,0(1)
b/pm	1541,8(1)
c/pm	2192,6(1)
β/°	94,32(2)
V/Å ³	4234,4 (5)
Z	2
D _{ber.} /g · cm ⁻³	1,195
h, k, l – Grenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 21, -28 ≤ l ≤ 31
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	1,309
F(000)	1612
θ-Messbereich/°	3,27 < θ < 30,56
Anzahl Reflexe gesamt	43065
Symmetrieunabhängige	25660 (R _{int} = 0,0697)
Anzahl der verfeinerten Parameter	1342
Goof F ²	1,005
R-Werte [I > 2σ(I)]:	R ₁ = 0,0477; wR ₂ = 0,0843
R-Werte [alle Daten]:	R ₁ = 0,0686; wR ₂ = 0,0887
Restelektronendichte max/min/e · Å ⁻³	1,431 / -1,590

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o| - |F_c|\|) \cdot (\sum_{hkl} |F_o|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \} }]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	IPDS II Diffractometer (Fa. STOE)
Messtemperatur:	193(2) K
Kristallfarbe:	rot
Strahlung/Monochromator:	Mo-K _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, alle Wasserstoffatome wurden in der Elektronendichte-Mappe gefunden

[La(Me₂C₅H₅)₃], **4**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 0,1 g des Komplexes **4** in 0,8 ml THF gelöst. Die Lösung wurde langsam auf –45 °C abgekühlt und erschütterungsfrei gelagert. In einem Zeitraum von 3 Tagen kristallisierte **4** in Form kleiner gelber Kristalle aus.

Tabelle 56: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [La(Me₂C₅H₅)₃] **4**.

Identifikationscode	sie 30
Operator	Prof. Sieler
Summenformel	C ₂₁ H ₃₃ La
<i>M</i> _r /g · mol ⁻¹	424,38
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin/ <i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /pm	1485,22(7)
<i>b</i> /pm	1481,95(6)
<i>c</i> /pm	1616,61(7)
α /°	82,254(3)
β /°	72,697(3)
γ /°	59,891(3)
<i>V</i> /Å ³	2937,9 (2)
<i>Z</i>	6
<i>D</i> _{ber.} /g · cm ⁻³	1,439
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> - Grenzen	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	2,177
<i>F</i> (000)	1296
θ - Messbereich/°	3,21 < θ < 29,19
Anzahl Reflexe gesamt	36996
Symmetrieunabhängige	15719 (<i>R</i> _{int} = 0,0267)
Completeness to θ /%	98,7
Goof <i>F</i> ²	0,831
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0243; <i>wR</i> ₂ = 0,0510
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0412; <i>wR</i> ₂ = 0,0558
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å ⁻³	1,206 / -1,491

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o\| - \|F_c\|) \cdot (\sum_{hkl} \|F_o\|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \}]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	IPDS II Diffractometer (Fa. STOE)
Messtemperatur:	213(2) K
Kristallfarbe:	gelb
Strahlung/Monochromator:	Mo- <i>K</i> _α = pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, alle Wasserstoffatome konnten in der Elektronendichte-Mappe gefunden werden
Kommentar:	Absorptionskorrektur DIFABS (empirisch)

La(Me₂C₅H₅)₃·2NaAlEt₄, **4a**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 0,5 g des Komplexes **4a** in 5 ml Toluol gelöst, die Lösung filtriert und dann im Vakuum bei etwa 0 °C bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt. Die Lösung wurde langsam auf –35 °C gekühlt, wobei sich der Komplex in einem Zeitraum von einer Woche in Form kleiner, intensiv gelb, glänzender Kristalle abschied.

Tabelle 57: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes La(Me₂C₅H₅)₃·2NaAlEt₄ **4a**.

Identifikationscode	sie37
Operator	Prof. Sieler
Summenformel	C ₇₄ H ₁₄₆ Al ₄ Na ₄ La ₂
M _r /g · mol ⁻¹	1513,61
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/P2 ₁
a/pm	1258,2(1)
b/pm	1532,6(1)
c/pm	2195,9(1)
β/°	94,21(2)
V/Å ³	4230,0 (5)
Z	2
D _{ber.} /g · cm ⁻³	1,190
h, k, l – Grenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 20, -30 ≤ l ≤ 30
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	1,095
F(000)	1600
θ-Messbereich/°	3,22 < θ < 29,21
Anzahl Reflexe gesamt	68708
Symmetrieunabhängige	22622 (R _{int} = 0,0594)
Anzahl der verfeinerten Parameter	1341
GooF F ²	0,977
R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0240; wR ₂ = 0,0535
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0,0267; wR ₂ = 0,0541
Restelektronendichte max/min/e · Å ⁻³	1,029 / -1,025

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o\| - \|F_c\|) \cdot (\sum_{hkl} \|F_o\|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \} }]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	IPDS II Diffractometer (Fa. STOE)
Messtemperatur:	193(2) K
Kristallfarbe:	gelb
Strahlung/Monochromator:	Mo-K _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, alle Wasserstoffatome wurden in der Elektronendichte-Mappe gefunden

[La₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₄] **6**

Um für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurde von **6**, eine bei 50 °C gesättigte Lösung in Toluol hergestellt. Diese Lösung wurde heiß filtriert und das so erhaltene Filtrat bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 3–4 Tagen hatten sich intensiv gelbe Kristalle des Komplexes abgeschieden.

Tabelle 58: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [La₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₄] **6**.

Identifikationscode	ipds587
Summenformel	C ₅₂₀ H ₈₄₈ Br ₉₆ La ₄₈ O ₃₂
<i>M</i> _r /g · mol ⁻¹	21950,6
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> /pm	5323,5(19)
<i>b</i> /pm	1218,7(3)
<i>c</i> /pm	3008,3(15)
β/°	92,04(5)
<i>V</i> /Å ³	19504 (13)
<i>Z</i>	–
<i>D</i> _{ber.} /g · cm ⁻³	–
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> – Grenzen	–63 ≤ <i>h</i> ≤ 63, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –35 ≤ <i>l</i> ≤ 344
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	7,523
<i>F</i> (000)	10655
θ - Messbereich/°	2,03 < θ < 25,00
Anzahl Reflexe gesamt	41964
Symmetrieunabhängige	16436 (<i>R</i> _{int} = 0,0972)
Completeness to θ/%	95,5
GooF <i>F</i> ²	0,918
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0596; <i>wR</i> ₂ = 0,1397
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,1044; <i>wR</i> ₂ = 0,1584
Restelektronendichte <i>max/min/e</i> · Å ⁻³	3,364 / –2,432

$$R_1 = (\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|) \cdot (\sum_{hkl} |F_o|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \} }]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	IPDS II Diffractometer (Fa. STOE)
Messtemperatur:	293(2) K
Kristallfarbe:	gelb
Strahlung/Monochromator:	Mo- <i>K</i> _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Kommentar:	diese Strukturanalyse dient aufgrund von Kristallfehlern, nur zur Beschreibung der Konnektivität der Atome

[Y(Me₂C₅H₅)₃], **7**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 0,1 g des Komplexes **8** in 0,8 ml THF gelöst. Die Lösung wurde langsam auf –45 °C abgekühlt und erschütterungsfrei gelagert. In einem Zeitraum von 3 Tagen kristallisierte **7** in Form kleiner gelber Kristalle aus.

Tabelle 59: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [Y(Me₂C₅H₅)₃] **7**.

Identifikationscode	sie 22
Operator	Prof. Sieler
Summenformel	C ₂₁ H ₃₃ Y
<i>M_r</i> /g · mol ⁻¹	374,38
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin/ <i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /pm	1387,0(2)
<i>b</i> /pm	909,23(15)
<i>c</i> /pm	1660,1(3)
α /°	93,958(19)
β /°	106,526(17)
γ /°	89,894(18)
<i>V</i> /Å ³	2001,9 (5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{ber.} /g · cm ⁻³	1,242
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> - Grenzen	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	2,910
<i>F</i> (000)	792
θ - Messbereich/°	2,51 < θ < 28,00
Anzahl Reflexe gesamt	19058
Symmetrieunabhängige	8843 (<i>R</i> _{int} = 0,1267)
Parameter	398
Completeness to θ /%	91,5
Goof <i>F</i> ²	0,708
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0620; <i>wR</i> ₂ = 0,1353
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,2039; <i>wR</i> ₂ = 0,1804
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å ⁻³	0,632 / -1,179

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o| - |F_c|\|) \cdot (\sum_{hkl} |F_o|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \}]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	IPDS II Diffractometer (Fa. STOE)
Messtemperatur:	213(2) K
Kristallfarbe:	gelb
Strahlung/Monochromator:	Mo- <i>K</i> _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, in Übereinstimmung mit den geometrischen Lagen im theoretischen Modell
Kommentar:	Absorptionskorrektur DIFABS (empirisch)

[Y(Me₂C₅H₅)₃]^{1/2}Dioxan, **7a**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden ca. 1 g des Komplexes **7** in 10 ml 1,4-Dioxan gelöst, die Lösung filtriert und dann im Vakuum bei etwa 0 °C bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 5 ml eingengt. Die Lösung wurde langsam auf 35 °C erwärmt und an einen Erschütterungsfreien Ort stehen gelassen. In einem Zeitraum von 3 Tagen kristallisierte **7a** in Form kleiner gelber Kristalle aus.

Tabelle 60: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [Y(Me₂C₅H₅)₃]^{1/2}Dioxan **7a**.

Identifikationscode	cd 28
Operator	Dr. Wagner
Summenformel	C ₂₁ H ₃₃ Y • 0,5 (C ₄ H ₈ O ₂)
<i>M_r</i> / g · mol ⁻¹	418,44
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin/ <i>P</i> 1̄
<i>a</i> /pm	846,12(6)
<i>b</i> /pm	1247,40(10)
<i>c</i> /pm	1307,10(10)
α/°	60,133(5)
β/°	70,712(6)
γ/°	71,21
<i>V</i> /Å ³	1108,08(15)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{ber.} /g · cm ⁻³	1,254
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> - Grenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	2,639
<i>F</i> (000)	444
θ - Messbereich/°	3,48 < θ < 33,45
Anzahl Reflexe gesamt	10280
Symmetrieunabhängige	7312 (<i>R</i> _{int} = 0,0665)
Parameter	398
Completeness to θ/%	84,5
Goof <i>F</i> ²	1,084
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0655; <i>wR</i> ₂ = 0,1462
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0,0940; <i>wR</i> ₂ = 0,1648
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å ⁻³	1,064 / -1,269

$$R_1 = (\sum_{hkl} \|F_o - |F_c|\|) \cdot (\sum_{hkl} |F_o|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \}]^{1/2}$$

Zusätzliche Informationen

Messgerät:	IPDS II Diffractometer (Fa. STOE)
Messtemperatur:	213(2) K
Kristallfarbe:	gelb
Strahlung/Monochromator:	Mo-K _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, in Übereinstimmung mit den geometrischen Lagen im theoretischen Modell

[Y₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂], **9**

Zur Gewinnung geeigneter Einkristalle von **9** wurde eine Lösung von ca. 0,5 g [Y(Me₂C₅H₅)₂Br(thf)] **8** in Toluol bei -40 °C aufbewahrt. Nach 3 Tagen hatten sich röntgenfähige Kristalle von **9** abgeschieden.

Tabelle 61: Parameter zur Datenerstellung und kristallographische Daten des Komplexes [Y₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] **9**.

Identifikationscode	IPDS 2700
Summenformel	C ₂₈ H ₂₀ Br ₂ Y ₂
M _r /g · mol ⁻¹	694,08
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/P2 ₁ /n
a/pm	885,3(1)
b/pm	1449,5(3)
c/pm	1167,3(2)
β/°	91,00(2)
V/Å ³	1497,7 (5)
Z	2
D _{ber.} /g · cm ⁻³	1,539
h, k, l-Grenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	6,535
F(000)	672
θ-Messbereich/°	2,24 < θ < 26,08
Anzahl Reflexe gesamt	10132
Symmetrieunabhängige	2874 (R _{int} = 0,1201)
Anzahl der verfeinerten Parameter	210
GooF F ²	1,072
R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0490; wR ₂ = 0,1289
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0,0669; wR ₂ = 0,1397
Restelektronendichte max/min/e · Å ⁻³	0,997 / -0,978

$$R_1 = (\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||) \cdot (\sum_{hkl} |F_o|)^{-1}; \omega R_2 = [\omega \{ \sum_{hkl} (F_o - F_c)^2 / \{ \sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2 \}]^{1/2}$$

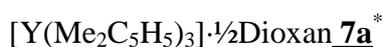
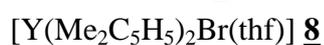
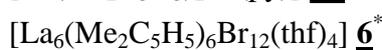
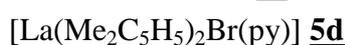
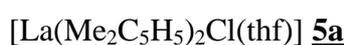
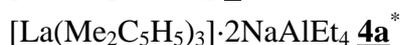
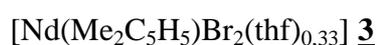
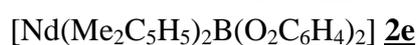
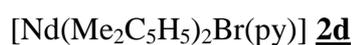
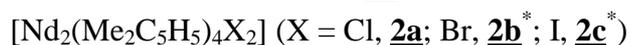
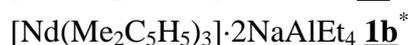
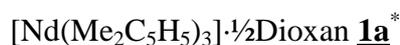
Zusätzliche Informationen

Messgerät:	Stoe-STADI 4
Messtemperatur:	293(2) K
Kristallfarbe:	intensiv gelb
Strahlung/Monochromator:	Mo-K _α = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	isotrop, 73 % der Wasserstoffatome konnten in der Elektronendichte-Mappe gefunden werden, der Rest befindet sich auf geometrisch berechneten Positionen

4. Zusammenfassung

Um die Eignung von 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexen der Metalle der Seltenen Erden als Prä-Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation weiter zu untersuchen, wurden vom Neodym, Lanthan und Yttrium eine größere Anzahl neuer Komplexe dargestellt, strukturell eingehend charakterisiert und in Auswahl mit Aluminiumtrialkylen, Alumoxanen und Aluminiumalkylbromiden als Co-Katalysator auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht.

Außer dem bereits bekannten $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ **1**, dessen Darstellung ausgehend vom $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{THF}$ wesentlich verbessert werden konnte, wurden die folgenden Komplex-Verbindungen erstmalig synthetisiert und durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und wenn möglich (*) auch durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert.



In allen Komplexen liegen die Zentralatome in der für Allyl- und 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Verbindungen der Lanthanoid(III)-Ionen charakteristischen Koordinationszahl 8 bzw. 9 vor. Bedingt durch den weitgehend ionogenen Aufbau sind die Komplexe generell extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und unterliegen leicht neben Protolyse-Reaktionen auch Umlagerungsreaktionen durch Anionenaustausch.

Unter Standardbedingungen, d. h. in Toluol bei einer Lanthanoid-Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, einer 1,3-Butadienkonzentration von 2 mol/l und 50 °C, sind die Komplexe gegenüber 1,3-Butadien katalytisch inaktiv.

Für die infolge der koordinativen Absättigung der Komplexe erforderliche Aktivierung wurden die Aluminiumtrialkyle AlMe_3 , AlEt_3 und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, die Alumoxane Methylalumoxan (MAO), Hexaisobutylalumoxan (HiBAO) und das durch $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ -Zusatz modifizierte Methylalumoxan (MMAO) sowie Diethylaluminiumbromid eingesetzt. Die Untersuchung des Zentralatom-Einflusses ergab bei den Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthanoid(III)-bromid-Komplexen, kombiniert mit AlMe_3 beim Wechsel vom Neodym zum Lanthan einen deutlichen Aktivitätsabfall, der sich zum Yttrium noch weiter verstärkt. Beim Neodym zeigte der Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)-Komplex **3** in Kombination mit AlMe_3 die höchste Aktivität und cis-Selektivität. Mit den stärker LEWIS-

aciden Alumoxanen MAO und HiBAO erreichte auch der Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)-Komplex **2b** ein gleich hohes Aktivitäts- und Selektivitätsniveau, das gleichfalls mit diesem Komplex nach einer Reaktion mit AlEt₂Br und Zusatz von AlMe₃ erhalten wurde.

Die höchste Aktivität ($TOF \approx 40000 \text{ h}^{-1}$) und 1,4-cis-Selektivität (96–98 %) zeigten die Mono- und Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)bromid-Komplexe **3** bzw. **2b** unter praxisnahen Bedingungen in Hexan bei 65 °C mit modifiziertem Methylalumoxan (MMAO) als Co-Katalysator.

Als eigentlicher Komplexkatalysator wird die Bildung eines löslichen Mono(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-dianion-Komplexes angenommen, der durch 1,3-Butadieneinschub in die Pentadienyl-neodym(III)-Gruppierung die Katalyse des Kettenwachstums initiiert.

Mit den durchgeführten Untersuchungen wurde das Wissen zur Chemie der (2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthanoid(III)-Komplexe wesentlich erweitert und die besondere Eignung der Neodym-Komplexe zur Gewinnung hoch aktiver Katalysatoren für die 1,4-cis-Polymerisation des 1,3-Butadiens nachgewiesen.

5. Literaturverzeichnis

- [1] L. Porri, A. A. Giarrusso, Conjugated Diene Polymerization. In *Comprehensive Polymer Science, Vol. 4 Part II*, Pergamon Press, Oxford, **1989**, pp. 53.
- [2] R. Taube und G. Sylvester in B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Weinheim, Germany, **1996**, 285.
- [3] S. K.-H. Thiele, D. R. Wilson, *Journal of Makromolekular Science*, **2003**, Vol. C43, No. 4, 581.
- [4] G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.
- [5] G. Natta, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 553.
- [6] *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, **1977**, 4th Edition Vol. 13, 595, Verlag Weinheim, New York.
- [7] J. Witte, *Angew. Makromol. Chem.*, **1981**, 94, 119.
- [8] R. T. La Flair, U. U. Wolf, *Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie*, **1993**, 5th Edition, Vol. A23, 276.
- [9] G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner und M. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 157.
- [10] L. Porri, G. Natta und M. C. Gallazzi, *Chim. Ind.*, **1964**, (Milan), 46, 428.
- [11] L. Porri, G. Natta und M. C. Gallazzi, *J. Polym. Sci. C.*, **1967**, 16, 225.
- [12] B. D. Babitzkii, B. A. Dolgoplosk, B. A. Kormer, M. I. Lobach, E. I. Tinyakova, *Isv. Akad. Nauk, Serie Chemie*, **1965**, 1507.
- [13] N. N. Druz, A. V. Zak, M. I. Lobach, V. A. Vasiliev und V. A. Kormer, *Europ. Polym. J.*, **1978**, 14, 21.
- [14] R. Warin, M. Julemont und P. Teyssie, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 185, 413.
- [15] R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radeaglia, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 291, 101.
- [16] R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke, P. Böhme, J. Langlotz und S. Wache, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 245.
- [17] L. Porri, IUPAC „*Structural Order in Polymers*“ edited by F. Ciardelly and P. Giusti, Pergamon Press Oxford and New York, **1981**, 51.
- [18] S. Tobisch, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 96.
- [19] M. Geitner, *Dissertation*, Tech. Hochschule Carl Schorlemmer, Merseburg **1985**.

- [20] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube und M. Geitner, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 362, 297.
- [21] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, 49.
- [22] S. Maiwald, R. Taube, H. Hemling und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 552, 195.
- [23] S. Maiwald, *Dissertation*, Tech. Hochschule Carl Schorlemmer, Merseburg **1995**.
- [24] S. Maiwald, H. Weißenborn, C. Sommer, G. Müller und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 640, 1.
- [25] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 1029.
- [26] R. Taube, H. Windisch, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 472, 71.
- [27] N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 409, 307.
- [28] T. B. Thomson und W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5449.
- [29] R. Taube, H. Windisch, H. Hemling und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 555, 201.
- [30] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, *Macromol. Symp.*, **1995**, 89, 393.
- [31] M. Kunze, *Diplomarbeit*, Tech. Hochschule Carl Schorlemmer, Merseburg **1995**.
- [32] Fellenberg, *Chem. Ber.*, **1904**, 37, 3578.
- [33] O. N. Jitkow und M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1979.
- [34] H. Yasuda und Y. Ohnuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 2036.
- [35] Lixin Gong, Ninghai Hu, Zhongsheng Jin und Wenqi Chen, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 252, 67.
- [36] H. Yasuda in T. E. Hogen-Esch, *Recent Advances in Anionic Polym.*, Elsevier, New York, **1988**, p. 59.
- [37] H. Yasuda und Y. Ohnuma, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **1981**, 54, 1481.
- [38] H. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 1101.
- [39] H. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 1089.
- [40] J. Z. Liu und R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3737.
- [41] R. D. Wilson, J. Z. Liu und R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1120.
- [42] R. D. Wilson, *Organometallics*, **1983**, 2, 1220.
- [43] R. D. Wilson und R. D. Ernst, *Organometallics*, **1984**, 3, 1442.
- [44] L. Stahl und R. D. Ernst, *Organometallics*, **1983**, 2, 1229.

- [45] T. H. Cymbaluk, J. Z. Liu und R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 255, 311.
- [46] R. D. Ernst, und T. H. Cymbaluk, *Organometallics*, **1982**, 1, 708.
- [47] Cai Xiao-Ping, *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **1991**, 8(5), 21.
- [48] X. Qui und L. Juzheng, *Chin. J. Chem.*, **1991**, 9(1), 10.
- [49] D. Bautry, F. Nief und L. Ricard, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 482, 125.
- [50] X. Cai und W. Chen, *Cuihua Xuebao*, **1991**, 12(1), 74.
- [51] J. H. Wang, Y. Mu, Z. Shi und S. B. Zhang, *Huaxue Xuebao*, **2000**, 21(6), 829.
- [52] H. Schumann und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 401, c33.
- [53] M. B. Zielinski, D. K. Drummond und R. D. Evans, *Organometallics*, **1995**, 14, 3724.
- [54] J. Jizhu, J. Songchun und C. Wenqi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1328.
- [55] Zhang Suobo, Jizhu Jin und Gecheng Wei, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 483, 57.
- [56] Zhang Suobo und Liu Ju-Zheng, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **1994**, 10(4), 308.
- [57] Z. Suobo, Z. Xiuli, Z. Jifeng und C. Wenqi, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 584, 135.
- [58] G. N. La Mar, W. DeW. Horrock's, Jr, "NMR of Paramagnetic Molecules", Acad. Press, New York and London, **1973**.
- [59] H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag Stuttgart und New York, **1992**.
- [60] R. von Ammon, B. Kanellakopulos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1969**, 5, 315.
- [61] Chr. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, B. G. Teubner Stuttgart, **1988**.
- [62] R. Benn und A. Rufinska, *Angew. Chemie*, **1986**, 98, 851.
- [63] J. Kronenbitter und U. Schweizer, *Z. Naturforsch.*, **1980**, A35, 319.
- [64] R. K. Harris, B. E. Mann (Hrsg.): "NMR and the Periodic Table", Academic Press, London, **1978**.
- [65] C. J. Jameson und H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 40, 1714.
- [66] D. Rehder, *Bull. Magn. Reson.*, **1982**, 4, 33.
- [67] C. Brevard und P. Granger, "Handbook of High Resolution Multinuclear NMR", John Wiley & Sons, New York, **1981**.
- [68] S. H. Eggers und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 315, C61.
- [69] S. H. Eggers und M. Adam, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 139, 315.
- [70] M. Adam, T. K. Haupt und R. D. Fischer, *Bull. Magn. Reson.*, **1990**, 12, 101.

- [71] P. L. Rinaldi, S. A. Khan und G. R. Choppin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1350.
- [72] F. Evans und P. H. Missen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1929.
- [73] C. F. G. C. Geraldts und A. D. Sherry, *J. Magn. Reson.*, **1986**, *274*, 66.
- [74] J. Kronenbitter und A. Schwenk, *J. Magnet. Reson.*, **1977**, *25*, 147.
- [75] R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron. Lett.*, **1967**, *199* und dort enthaltene Zitate.
- [76] H. Yasuda und A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *285*, 15.
- [77] R. D. Ernst, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1255.
- [78] T. Moeller in "Comprehensive Inorganic Chem.", Pergamon Press Oxford **1973**, 4.
- [79] Bing Zhao, *Spectrochimica Acta*, **2000**, Part A *56*, 671.
- [80] J. E. Huheey, *Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, New York, **1988**, 78.
- [81] U. Mayer und V. Guttmann, *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*, **1975**, *17*, 189.
- [82] H. Schumannn, *Angew. Chemie*, **1984**, *96*, 475.
- [83] R. D. Ernst, „Structure and Bonding“, **1984**, *57*, 1, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [84] J. H. Medley, *J. of Crystallographic and Spectroscopic Research*, **1985**, *15*, No. 2.
- [85] R. Taube, E. Weckmann, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1989**, *577*, 245.
- [86] R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1989**, *578*, 89.
- [87] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751.
- [88] J. E. Huheey, *Anorg. Chemie*, Walter de Gruyter, New York, **1988**, 157.
- [89] S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 9078.
- [90] S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, *24*, 179.
- [91] S. Kaita, M. Yamanaka, A. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 1359.
- [92] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 1446.
- [93] S. Zhiquan, O. Jun, W. Fusong, H. Zhenya, Y. Fusheng, Q. Baogong, *J. Poly. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, *18*, 3345.
- [94] S. Kaita, E. Kobayashi, S. Sakakibara, S. Aoshima, J. Furukawa, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1996**, *34*, 3431.
- [95] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 1446.

- [96] P. Fischer, J. Stadelhofer und J. Weidlein, *J. of Organomet. Chem.*, **1976**, 116, 65.
- [97] Chr. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Stuttgart, **2003**, 108.
- [98] C. J. Harlan, S. G. Bott und A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6465.
- [99] S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.*, **1964**, 4, 1.
- [100] F. Ehrenberger, „*Quantitative organische Elementaranalyse*“, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1991**, 567.
- [101] B. Wurzschildt, *Chemiker-Ztg.*, **1950**, 74, 356.
- [102] F. Ehrenberger, „*Quantitative organische Elementaranalyse*“, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1991**, 508.
- [103] F. Ehrenberger, „*Quantitative organische Elementaranalyse*“, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1991**, 555.
- [104] E. O. Schmalz und W. Kimmer, *Z. anal. Chem.*, **1961**, 181, 229.
- [105] M. Kraft, „*Struktur- und Absorbitionsspektroskopie der Kunststoffe*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1973**, 93.
- [106] G. M. Sheldrick; SHELX-86, *Progr. for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1986**.
- [107] G. M. Sheldrick; SHELX-93, *Progr. for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1986**.
- [108] G. M. Sheldrick; SHELX-97, *Programm for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [109] M. D. Taylor, C. P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, 24, 387.
- [110] H. Lehmkuhl, *Houben Weyl*, **1970**, 13/4, 127.

Bildanhang

Abbildung A0: Anordnung der asymmetrischen Einheiten des Komplexes **1b** im dreidimensionalen Raum.

Abbildung A1: Anordnung der asymmetrischen Einheit des Komplexes **4a** entlang der kristallographischen *a*-Achse (Schicht).

Abbildung A2: Geometrische Anordnung der asymmetrischen Einheit des Komplexes **4a** entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achsen (Packung).

Abbildung B1: Geometrische Anordnung der Atome innerhalb der asymmetrischen Einheit des Komplexes $[\text{La}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6(\text{Br})_{12}(\text{thf})_4]$ **6** (thermische Schwingungsellipsoide bei 30 %).

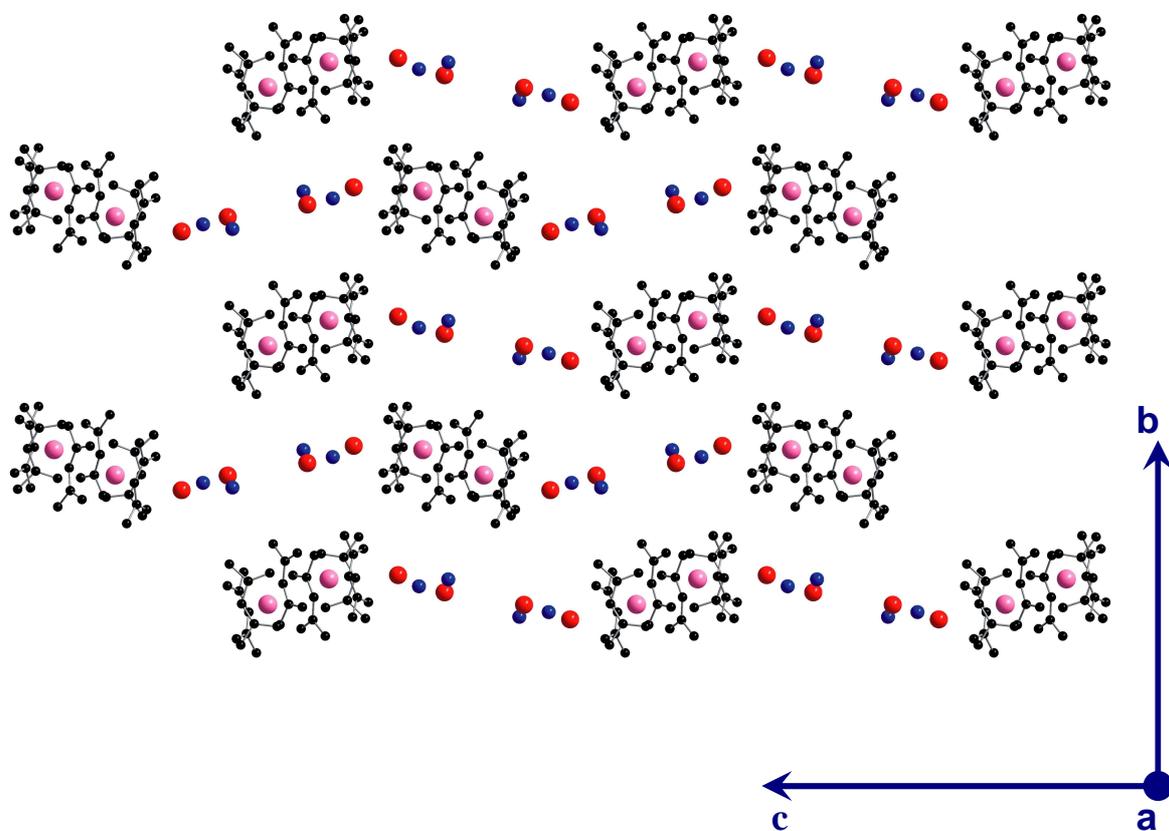


Abbildung A0: Anordnung der asymmetrischen Einheiten des Komplexes **1b** im dreidimensionalen Raum. Die Atomsorten sind wie folgt dargestellt: Na, Nd und Al, die C-Atome der Ethylgruppen sowie die H-Atome wurden nicht dargestellt.

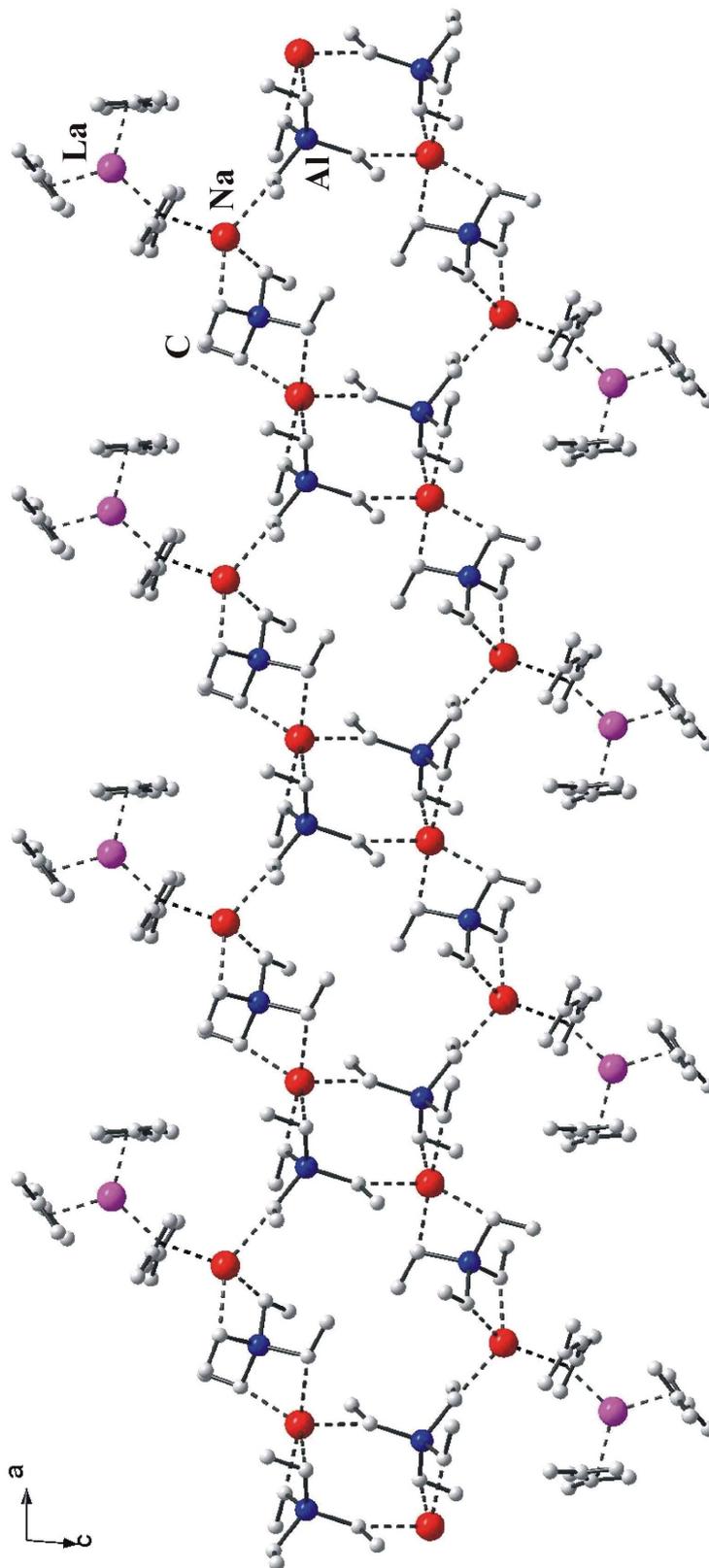


Abbildung A1: Anordnung der asymmetrischen Einheit des Komplexes **4a** entlang der kristallographischen *a*-Achse (Schicht).

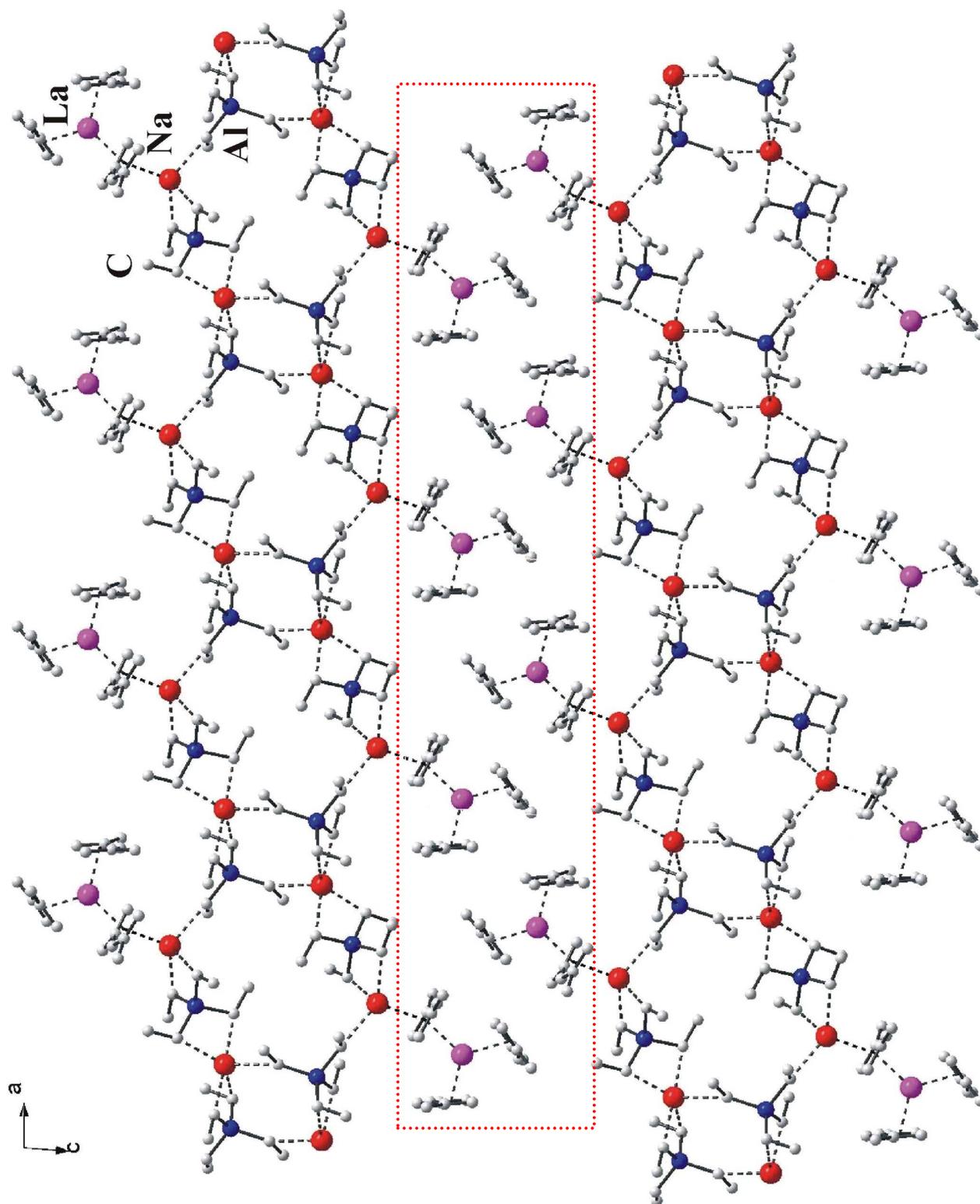


Abbildung A2: Geometrische Anordnung der asymmetrischen Einheit des Komplexes **4a** entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achsen (Packung).

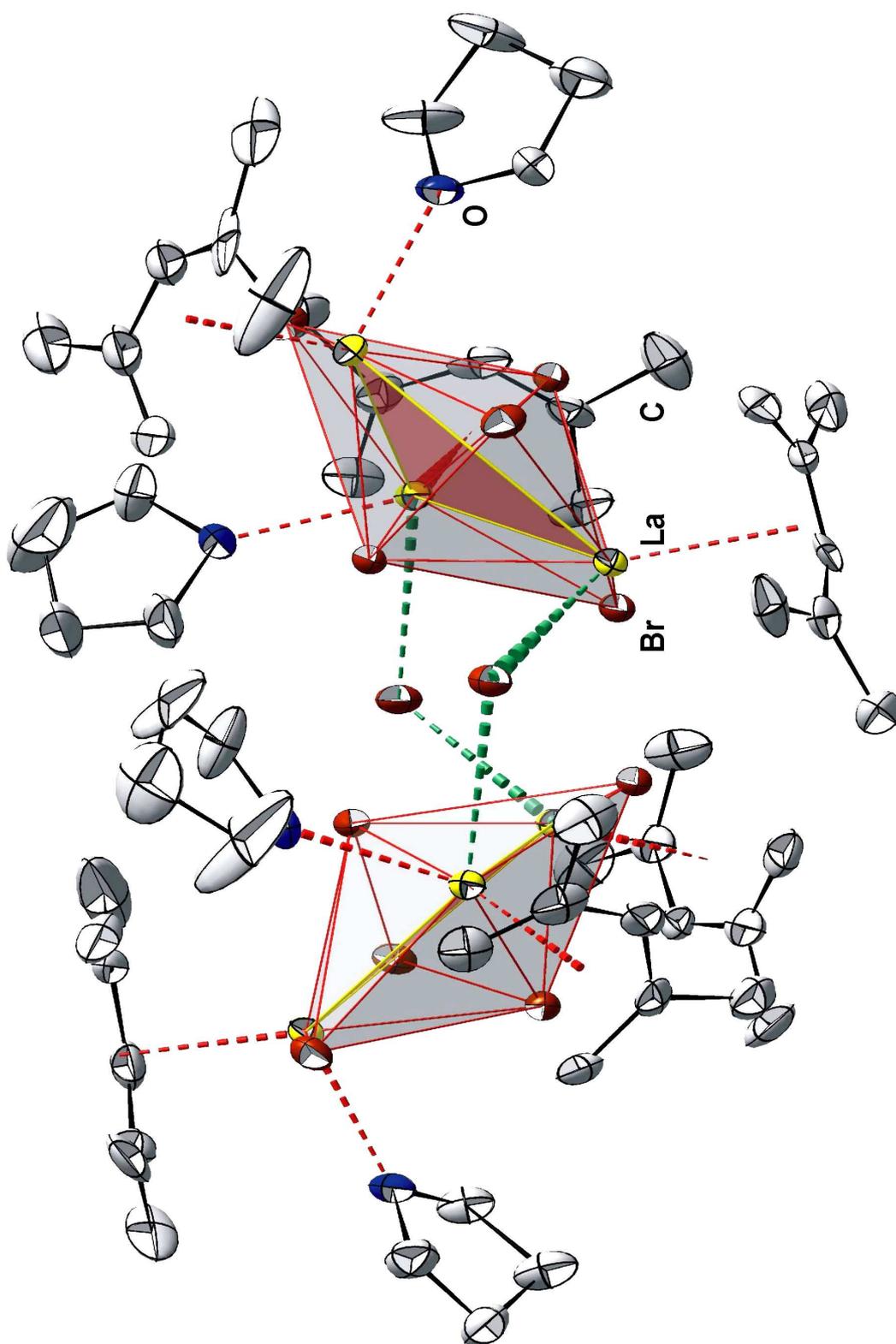


Abbildung B1: Geometrische Anordnung der Atome innerhalb der asymmetrischen Einheit des Komplexes $[\text{La}_6(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6(\text{Br})_{12}(\text{thf})_4]$ **6** (thermische Schwingungsellipsoide bei 30 %). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome, sowie eines Moleküls Toluol, welches sich auf Zwischengitterplätzen im Kristall befindet, wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom September 1995 bis September 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Außenstelle: Merseburg) und in der Zeit vom April 2005 bis Mai 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Halle an der Saale).

Am Ende eines langen Weges blickt man gerne auf die bisher zurückgelegte Wegstrecke zurück, bemerkend, dass man diese nicht allein bewältigt hat. Vielmehr gab es zahlreiche hilfsbereite Personen, welche diesen Weg in irgendeiner Form begleitet oder gekreuzt haben und immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Diesen Personen sei an dieser Stelle mein besonderer Dank ausgesprochen.

Insbesondere sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Rudolf Taube

für die Überlassung des Themas, die stets gewährte großzügige Unterstützung, die wertvollen fachlichen Ratschläge bei der Betreuung der vorliegenden Arbeit und den zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen zu danken. Einen besonderen Dank schulde ich Herrn Professor Taube für die mir gewährte Hilfe in einer für mich persönlich sehr schwierigen Zeit.

Besonderen Dank schulde ich

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Dirk Steinborn

für die stets gewährte großzügige Unterstützung, zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und für die Möglichkeit, als Mitglied seiner Arbeitsgruppe die experimentellen Arbeiten zu beenden.

Weiterhin gebührt ein ganz spezieller Dank

Herrn Dr. rer. nat. habil. Harry Schmidt

für die zahlreichen Hinweise und Diskussionen zu Problemen der ^1H -, ^{13}C - und Metallkern-NMR-Spektroskopie aber auch die vielen Diskussionen zu einem weitaus größerem Feld wissenschaftlicher und weltlicher Probleme.

Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler und Herrn Dr. C. Wagner vom Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich recht herzlich für die Durchführung von Röntgeneinkristallstrukturanalysen.

Herrn Dr. D. Ströhl sowie allen Mitarbeitern des NMR-Teams an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren. An dieser Stelle möchte ich mich noch einmal besonders bei Herrn Dr. D. Ströhl für seine freundliche Bereitschaft zur Aufnahme der ^{139}La - und ^{89}Y -NMR-Spektren sowie für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen bedanken.

Herrn Prof. Dr. J. Sieler schulde ich großen Dank für die Durchführung von Röntgeneinkristallstrukturanalysen, für die Durchsicht von Teilen dieser Arbeit sowie für die äußerst lehrreichen Diskussionen zur Kristallographie, die sich aus den Strukturen und ihren Besonderheiten ergaben.

Herrn Dr. S. K.-H. Thiele danke ich für die Durchführung der Polymerisationsversuche unter praxisrelevanten Bedingungen. Die Versuche wurden in einem Versuchslabor der Firma *Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH*¹, Werk Schkopau durchgeführt.

Frau CTA R. Herzog und Frau CTA E. Leißring danke ich für die Unterstützung und Hilfe bei der Lösung all der kleinen und großen labortechnischen Probleme, die einem praktisch arbeitenden Chemiker immer wieder begegnen.

Einen großen Dank schulde ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Steinborn, die mich mit der freundlichen Aufnahme in ihren Reihen von Anfang an ermutigten, diese Arbeit zu einem Abschluss zu bringen. Die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie die sehr freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre werden mir stets in Erinnerung bleiben.

Weiterhin gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

¹ Eine Tochtergesellschaft der *Dow Chemical Company, Michigan USA*.

Lebenslauf:

Name: Michael Ronald Kunze
Geburtsdatum: 03. 09. 1967
Geburtsort: Karlsburg (bei Greifswald)
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: geschieden
Wohnort: 06120 Halle/Saale, Schafschwingelweg 8

Ausbildung:

1974 – 1984 3. Polytechnische Oberschule Cottbus
1984 – 1986 Ausbildung zum Chemielaboranten im
“Synthesewerk Schwarzheide“
Spezialisierungsrichtung: Analytik
1986 – 1989 Armeedienst
1989 – 1990 Erlangung der Hochschulreife an der TH Carl
Schorlemmer Leuna-Merseburg
1990 – 1995 Studium der Chemie an der TH Carl Schorlemmer
Leuna-Merseburg, Abschluss: Diplom
1996 – 1997 Promotionsstudent im Rahmen des
Graduiertenkollegs
1997 – 2002 Promotionsstudium an der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, Institut für
Anorganische Chemie
1997 – 2002 mit Unterbrechungen Angestellter der Martin-
Luther-Universität Halle-Wittenberg (Außenstelle
Mersburg)
2003 – 2005 krankheitsbedingter Ausfall
04.2005 – dato Promotionsstudent an der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, abschließende
Arbeiten zur Promotion

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit „2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl-Komplexe des Neodyms, Lanthans und des Yttriums sowie ihre Eignung als Präkatalysatoren für die stereoselektive Butadienpolymerisation“ selbstständig und nur unter Anwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Weder diese, noch eine andere Arbeit wurden von mir an einer anderen Hochschule oder Universität zum Zwecke der Einleitung eines Promotionsverfahrens eingereicht.

Halle, im Juli 2006

Michael Kunze