

*Journal of Organometallic Chemistry*, 362 (1989) 297–303  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09396

## Komplekxkatalyse

### XXXI \*. Kristallstruktur des hexameren Mono-2,4-dimethylpentadienyldichloroneodymium(III) · 0.33Tetrahydrofuran. $[\text{Nd}_6(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_6\text{Cl}_{12}(\text{THF})_2]$ eines Präkatalysators für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens

Joachim Sieler

*Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, 7010 Leipzig (D.D.R.)*

Arndt Simon, Karl Peters,

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

Rudolf Taube \* und Michael Geitner

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 4200 Merseburg (D.D.R.)*  
 (Eingegangen den 22. Juli 1988)

#### Abstract

$\text{Nd}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})\text{Cl}_2 \cdot 0.33\text{THF}$  was synthesized by reaction of  $\text{Nd}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_3$  with  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ . The crystal structure study confirms the existence of a hexameric unit  $\text{Nd}_6\text{Cl}_{12}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_6 \cdot 2\text{THF}$  which consists of two  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$  entities connected via two chloro bridges. The structure of the  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$  entity contains an unusual polyhedron, namely a distorted hexagonal bipyramid. The  $2,4\text{-C}_7\text{H}_{11}$  anion is connected to the neodymium atoms in a pentahapto mode of bonding.

#### Zusammenfassung

$\text{Nd}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})\text{Cl}_2 \cdot 0.33\text{THF}$  wurde durch Umsetzung von  $\text{Nd}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_3$  und  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  hergestellt. Die Röntgenstrukturanalyse ergab eine hexamere Struktur  $\text{Nd}_6\text{Cl}_{12}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_6 \cdot 2\text{THF}$  aus zwei  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -Einheiten, die durch zwei Chlorbrücken miteinander verbunden sind. Die  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -Einheit besitzt die ungewöhnliche Koordinationsgeometrie einer verzerrt hexagonalen Bipyramide. Das  $2,4\text{-C}_7\text{H}_{11}$ -Anion fungiert als pentahapto-Ligand.

\* XXX. Mitteilung siehe Lit. 11.

## Einleitung

Neodymhaltige Ziegler–Natta-Katalysatoren haben sich als außerordentlich aktiv und selektiv für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens erwiesen [1]. Die Struktur des katalytisch aktiven Komplexes konnte bisher noch nicht identifiziert werden. Wir haben gefunden, daß das von Ernst et al. [2] beschriebene Tris(2,4-dimethylpentadienyl)neodymium(III)  $\text{Nd}(\text{2,4-C}_7\text{H}_{11})_3$  (**1**) in Kombination mit starken, halogenidhaltigen Lewis-Säuren, wie  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlEtCl}_2$  und  $\text{AlBr}_3$  bei einem Verhältnis Nd/Halogen von 1/2 hochaktive Katalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens bildet [3].

Bei unseren Untersuchungen zur Aufklärung der Bildungsreaktion des eigentlichen Katalysators erhielten wir aus **1** und  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  in Toluol das bisher noch nicht beschriebene 2,4-Dimethylpentadienyldichloroneodymium(III)  $\cdot 0.33$  Tetrahydrofuran (**2**) als rubinrote Kristalle, über deren Struktur nachfolgend berichtet wird. Der Komplex **2** katalysiert unter Zusatz halogenhaltiger Lewis-Säuren, wie  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{AlEtCl}_2$  im Molverhältnis 1/0.5 ebenfalls bereits bei Zimmertemperatur mit hoher Aktivität und Selektivität die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens [4].

## Experimenteller Teil

### Züchtung der Einkristalle

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 1.13 g **1** und 2.08 g  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  in 90 ml Toluol unter Erwärmen auf 95–100 °C umgesetzt. Aus der bei Raumtemperatur filtrierten Lösung kristallisieren beim Stehen im Verlauf einiger Tage rubinrote Kriställchen von **2**.

### Strukturbestimmung

Die Orientierungsmatrix und die Gitterkonstanten wurden auf einem Syntex P  $\bar{1}$  Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Wegen der Luftempfindlichkeit der Verbindung wurde ein geeigneter Kristall in ein Markröhrchen aus Lindemannglas unter Argon

Tabelle 1

Kristallographische Daten von  $\text{Nd}_6\text{Cl}_{12}(\text{2,4-C}_7\text{H}_{11})_6 \cdot 2\text{THF}$

Summenformel; Molmasse	$\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{Cl}_{12}\text{Nd}_6$ ; 2006.1
Kristallgröße (mm)	$0.45 \times 0.45 \times 0.40$
Gitterkonstanten	$a$ 20.489(9) Å $b$ 13.829(5) Å $c$ 12.316(6) Å $\beta$ 95.09(1)°
Raumgruppe; Z	$P2_1/n$ ; 2
Strahlung	Mo- $K_\alpha$
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ); $F(000)$	49.1; 1924
Meßbereich $2\theta$ ; scan	3–55°; $\omega$ -scan
Meßgeschwindigkeit (grad/min)	0.5–29.3
$N(hkl)$ ; $N(F > 3\sigma(F))$	6239; 5680
$R$ (aniso) (H-Atome isotrop)	0.030

Tabelle 2

Atomkoordination von  $\text{Nd}_6\text{Cl}_{12}(\text{2,4-C}_7\text{H}_{11})_6 \cdot 2\text{THF}$  ( $\times 10^4$ )

Atom	x	y	z
Nd(1)	493(1)	7927(1)	6990(1)
Nd(2)	1338(1)	6490(1)	4560(1)
Nd(3)	757(1)	4965(1)	7261(1)
Cl(1)	146(1)	6238(1)	5617(1)
Cl(2)	1616(1)	6716(1)	6870(1)
Cl(3)	266(1)	6482(1)	8459(1)
Cl(4)	825(1)	8355(1)	4921(1)
Cl(5)	1451(1)	4616(1)	5474(1)
Cl(6)	536(1)	5658(1)	2898(1)
C(1A)	357(7)	9990(6)	6960(8)
C(2A)	177(5)	9662(6)	7960(8)
C(3A)	563(5)	9069(6)	8727(6)
C(4A)	1255(5)	8824(6)	8653(8)
C(5A)	1623(5)	9007(8)	7839(10)
C(6A)	-509(6)	9807(10)	8248(11)
C(7A)	1532(7)	8206(8)	9631(10)
C(1B)	1673(4)	7432(6)	2638(6)
C(2B)	2093(4)	7825(6)	3445(6)
C(3B)	2487(4)	7343(5)	4276(5)
C(4B)	2659(4)	6353(5)	4358(6)
C(5B)	2426(4)	5634(6)	3675(7)
C(6B)	2085(5)	8918(6)	3549(8)
C(7B)	3098(5)	6077(7)	5338(8)
C(1C)	1180(5)	3036(6)	7509(7)
C(2C)	813(4)	3172(5)	8368(7)
C(3C)	893(4)	3949(6)	9129(6)
C(4C)	1401(4)	4629(6)	9316(5)
C(5C)	1893(4)	4799(7)	8660(7)
C(6C)	240(5)	2515(6)	8515(9)
C(7C)	1359(5)	5283(7)	10279(7)
O(1)	687(3)	1971(4)	3442(5)
C(8)	967(6)	1529(9)	4445(10)
C(9)	1651(6)	1826(12)	4589(12)
C(10)	1783(5)	2383(11)	3706(10)
C(11)	1190(5)	2581(9)	6961(10)

als Schutzgas abgefüllt. Die für die Strukturbestimmung wichtigen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Lösung der Struktur erfolgte durch Anwendung Direkter Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL 85 [5]. Die Direkten Methoden ergaben die Koordination für die Neodymium- und Chloratome. Durch anschließende Strukturfaktorrechnungen und Fouriersynthesen wurden die übrigen Nichtwasserstoffatome lokalisiert. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome führte zu einem  $R$ -Wert von 0.034. Die berechneten Wasserstoffpositionen wurden im abschließenden Verfeinerungszyklus festgehalten und nur die isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der  $R$ -Wert sank dabei auf 0.030.

Die Koordination der Nichtwasserstoffatome sind in Tabelle 2 angegeben. Eine Liste der thermischen Parameter, Strukturfaktoren und Koordinaten der Wasserstoffatome kann von den Autoren angefordert werden.

## Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Röntgenstrukturanalyse des monomeren 2,4-Dimethylpentadienyldichloro-neodymium(III) · 0,33THF ergab eine hexamere Struktur der Zusammensetzung  $\text{Nd}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_7\text{H}_{11})_6 \cdot 2\text{THF}$ . Das Strukturprinzip ist in Fig. 1 dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die hexamere Struktur läßt sich in zwei trimere Strukturuntereinheiten zerlegen, die durch zwei Chlorobrücken (Brückenatom Cl(6)) über ein Symmetriezentrum miteinander verbunden sind. Die trimeren Struktureinheiten bestehen aus  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -„Clustern“ [6]. Die Neodymiumatome bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit Abständen zwischen 4.101(1) und 4.199(1) Å. Die Bindungswinkel liegen zwischen 61.24 und 58.91°. Diese drei Neodymiumatome werden durch die Chloratome Cl(3), Cl(4) und Cl(5) verbrückt und bilden so ein unregelmäßiges Sechseck. Die Atome liegen nahezu in einer Ebene. Die Abstände von der least-squares-Ebene betragen (in Å): Nd(1) -0.14, Nd(2) -0.03, Nd(3) 0.16, Cl(3) -0.01, Cl(4) 0.13 und Cl(5) -0.10. Die Chloratome Cl(1) und Cl(2) liegen 1.63 bzw. 1.69 Å oberhalb bzw. unterhalb der Ebene und sind jeweils mit allen drei Neodymiumatomen verbunden. Somit besitzt die  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -Einheit ein ganz ungewöhnliches Koordinationspolyeder: eine verzerrte hexagonale Bipyramide.

In der Struktur liegen hinsichtlich ihrer koordinativen Funktion drei unterschiedliche Chloroliganden vor: Cl(6) mit der Koordinationszahl 2 verbrückt die beiden  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -Einheiten; Cl(3), Cl(4) und Cl(5) mit der Koordinationszahl 2 verbrücken jeweils zwei Neodymiumatome in der  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -Einheit, und die Atome Cl(1) und Cl(2) mit der Koordinationszahl 3 bilden Spitze und Fuß der Bipyramide.

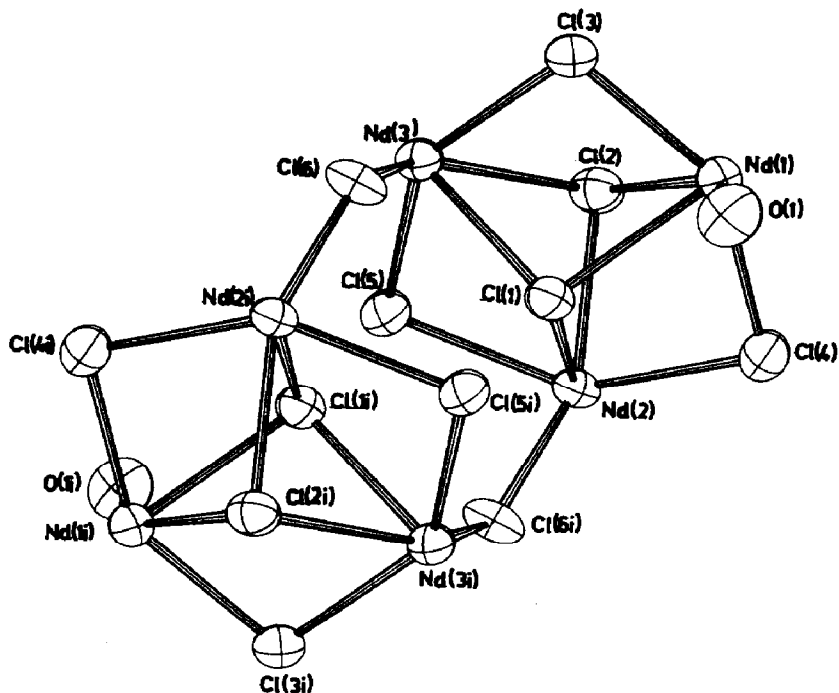


Fig. 1. Die  $\text{Nd}_6\text{Cl}_{12}$ -Einheit mit Atomnumerierung (Symmetriecode:  $i \bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $1 - z$ ).

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von Nd<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(2,4-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)<sub>6</sub>·2THF

Nd(1)–Nd(2)	4.101(1)	Nd(2)–Nd(3)	4.199(1)	Nd(3)–Nd(1)	4.141(1)
Nd(1)–Cl(1)	2.934(1)	Nd(2)–Cl(1)	2.889(2)	Nd(3)–Cl(1)	2.884(1)
Nd(1)–Cl(2)	2.861(2)	Nd(2)–Cl(2)	2.869(2)	Nd(3)–Cl(2)	3.058(2)
Nd(1)–Cl(3)	2.763(2)	Nd(2)–Cl(4)	2.836(2)	Nd(3)–Cl(3)	2.802(2)
Nd(1)–Cl(4)	2.759(2)	Nd(2)–Cl(5)	2.826(2)	Nd(3)–Cl(5)	2.766(2)
Nd(1)–O	2.433(5)	Nd(2)–Cl(6 <i>i</i> )	2.759(2)	Nd(3)–Cl(6)	2.777(2)
Nd(1)–C(1A)	2.867(9)	Nd(2)–C(1B)	2.839(8)	Nd(3)–C(1C)	2.813(6)
Nd(1)–C(2A)	2.783(9)	Nd(2)–C(2B)	2.840(8)	Nd(3)–C(2C)	2.826(8)
Nd(1)–C(3A)	2.653(7)	Nd(2)–C(3B)	2.684(8)	Nd(3)–C(3C)	2.689(7)
Nd(1)–C(4A)	2.758(9)	Nd(2)–C(4B)	2.747(8)	Nd(3)–C(4C)	2.787(7)
Nd(1)–C(5A)	2.873(10)	Nd(2)–C(5B)	2.826(9)	Nd(3)–C(5C)	2.708(8)
C(1A)–C(2A)	1.39(1)	C(1B)–C(2B)	1.37(1)	C(1C)–C(2C)	1.36(1)
C(2A)–C(3A)	1.44(1)	C(2B)–C(3B)	1.41(1)	C(2C)–C(3C)	1.42(1)
C(3A)–C(4A)	1.47(1)	C(3B)–C(4B)	1.42(1)	C(3C)–C(4C)	1.41(1)
C(4A)–C(5A)	1.33(2)	C(4B)–C(5B)	1.36(1)	C(4C)–C(5C)	1.37(1)
C(2A)–C(6A)	1.49(2)	C(2B)–C(6B)	1.52(1)	C(2C)–C(6C)	1.51(1)
C(4A)–C(7A)	1.54(2)	C(4B)–C(7B)	1.49(1)	C(4C)–C(7C)	1.50(1)
Nd(2)–Nd(1)–Nd(3)	61.2(1)	Nd(1)–Cl(1)–Nd(2)	89.6(1)		
Nd(1)–Nd(2)–Nd(3)	59.8(1)	Nd(1)–Cl(1)–Nd(3)	90.8(1)		
Nd(1)–Nd(3)–Nd(2)	58.9(1)	Nd(2)–Cl(1)–Nd(3)	93.3(1)		
Cl(1)–Nd(1)–Cl(2)	70.1(1)	Nd(1)–Cl(2)–Nd(2)	91.4(1)		
Cl(1)–Nd(1)–Cl(4)	72.9(1)	Nd(1)–Cl(2)–Nd(3)	88.7(1)		
Cl(1)–Nd(1)–Cl(3)	75.8(1)	Nd(2)–Cl(2)–Nd(3)	90.2(1)		
Cl(1)–Nd(1)–Cl(3)	78.1(1)	Cl(1)–Nd(3)–Cl(2)	68.0(1)		
Cl(2)–Nd(1)–Cl(4)	79.2(1)	Cl(1)–Nd(3)–Cl(3)	75.7(1)		
Cl(3)–Nd(1)–Cl(4)	146.1(1)	Cl(1)–Nd(3)–Cl(5)	76.7(1)		
Cl(1)–Nd(2)–Cl(3)	70.6(1)	Cl(1)–Nd(3)–Cl(6)	37.4(1)		
Cl(1)–Nd(2)–Cl(4)	72.5(1)	Cl(2)–Nd(3)–Cl(3)	75.2(1)		
Cl(1)–Nd(2)–Cl(5)	75.7(1)	Cl(2)–Nd(3)–Cl(5)	70.7(1)		
Cl(1)–Nd(2)–Cl(6 <i>i</i> )	79.2(1)	Cl(2)–Nd(3)–Cl(6)	142.6(1)		
Cl(2)–Nd(2)–Cl(4)	77.8(1)	Cl(3)–Nd(3)–Cl(5)	142.1(1)		
Cl(2)–Nd(2)–Cl(5)	72.7(1)	Cl(3)–Nd(3)–Cl(6)	112.5(1)		
Cl(2)–Nd(2)–Cl(6)	146.5(1)	Cl(5)–Nd(3)–Cl(6)	116.4(1)		
Cl(4)–Nd(2)–Cl(5)	142.2(1)	Nd(1)–Cl(3)–Nd(3)	96.2		
Cl(4)–Nd(2)–Cl(6)	146.5(1)	Nd(1)–Cl(4)–Nd(2)	94.3		
Cl(5)–Nd(2)–Cl(6)	86.3(1)	Nd(2)–Cl(5)–Nd(3)	97.3		
Nd(2)–Cl(6)–Nd(3)	133.1				
C(1A)–C(2A)–C(3A)	126 (1)				
C(2A)–C(3A)–C(4A)	125 (1)				
C(3A)–C(4A)–C(5A)	128 (1)				
C(1A)–C(2A)–C(6A)	120 (1)				
C(3A)–C(2A)–C(6A)	113 (1)				
C(3A)–C(4A)–C(7A)	112 (1)				
C(5A)–C(4A)–C(7A)	120 (1)				

Entsprechend unterschiedlich sind auch die Bindungsabstände Nd–Cl, die zwischen 2.759(2) und 2.934(1) Å liegen. Im Neodymiumtrichlorid betragen die Abstände 2.923(1) und 2.886(1) Å, sind also mit den hier gefundenen Werten zu vergleichen [8]. Im Cyclopentadienylneodymiumdichlorid sind die Nd–Cl-Abstände mit 2.712(4)

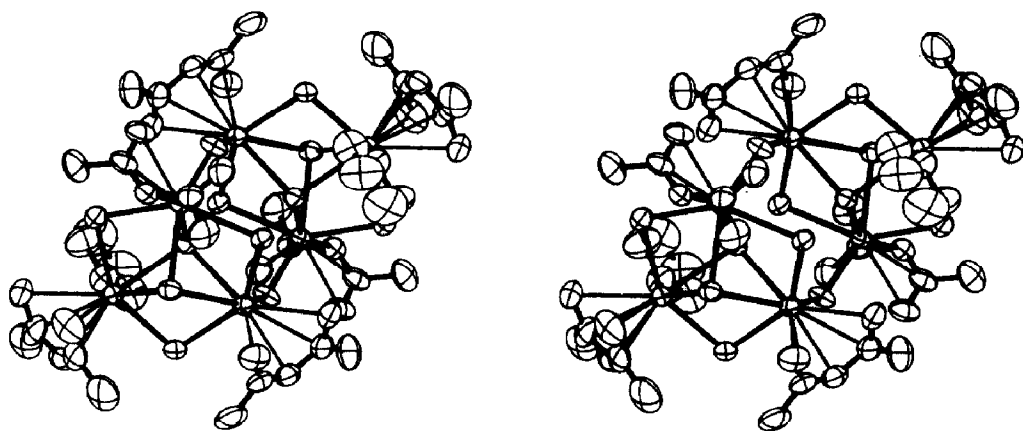


Fig. 2. Molekülstruktur von  $[\text{Nd}_6(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_6\text{Cl}_{12}(\text{THF})_2]$  (Stereopaar).

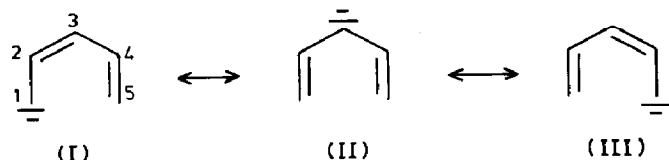
und 2.719(4) Å kürzer [9], allerdings beträgt die Koordinationszahl des Chloridions hier 1.

Legt man die Bindungslängen–Bindungsstärken-Beziehung für Nd–Cl [10] einer detaillierten Analyse der Abstände in  $\text{Nd}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})\text{Cl}_2 \cdot 0.33\text{THF}$  zugrunde, so erhält man Bindungsstärkesummen  $\Sigma S_i$  von 0.97 ( $\pm 0.02$ ) für die dreibindigen und 0.89 ( $\pm 0.03$ ) für die zweibindigen Cl-Atome.

In beiden  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -Einheiten werden die Atome Nd(3) und Nd(2*i*) und Nd(2)–Nd(3*i*) durch Cl(6) bzw. Cl(6*i*) über das Symmetriezentrum miteinander verbunden. Dadurch haben die Atome Nd(2) und Nd(3) fünf Chloroliganden, Nd(1) dagegen nur vier. Dieses Defizit wird aber jeweils durch die Koordination zum Sauerstoffatom des THF kompensiert. Damit wird die Isolierung der Verbindung als THF-Addukt verständlich.

Die Nd-Atome liegen sämtlich näherungsweise in der Basisfläche einer verzerrt quadratischen Pyramide, die von einem Cl-Atom (Spitze) und vier Cl-Atomen bzw. 3 Cl-Atomen und dem O-Atom des THF-Liganden (Basis) gebildet werden. Das 2,4-Dimethylpentadienylanion ergänzt das Koordinationspolyeder um jedes Nd-Atom zum "Oktaeder", d.h. der Schwerpunkt des Anions bildet recht genau die Oktaederspitze. Die Anordnung geht aus Fig. 2 hervor. Errechnet man wieder für die von 5 Cl-Atomen und einem Dimethylpentadienylanion umgebenen Atome Nd(2) und Nd(3) die Nd–Cl-Bindungsstärkesummen ( $1.94 \pm 0.02$ ), so entspricht der verbleibende Rest zur Valenz 3 dem einwertigen Charakter des Anions.

Für das 2,4-Dimethylpentadienylanion lassen sich drei Resonanzformen (I–III) angeben, in denen die Ladung in 1-, 3- oder 5-Position lokalisiert ist.



Die Mittelwerte der Bindungslängen zeigen eindeutig zwei verschiedene Werte: Zwischen C(2)–C(3) und C(3)–C(4) liegen signifikant längere Bindungsabstände als zwischen C(1)–C(2) und C(4)–C(5) vor. Man kann daraus schlußfolgern, daß die negative Ladung vorwiegend in Position 3 lokalisiert ist. Folgerichtig sind die

Nd–C-Abstände zu den C-Atomen C(3A), C(3B) und C(3C) kürzer als die anderen und betragen 2.657(7), 2.684(4) und 2.689(7) Å. Hinsichtlich der Bindungsabstände und der Konformation des 2,4-Dimethylpentadienylanions besteht Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Tris(2,4-dimethylpentadienyl)neodymium [2]. Somit ergibt sich formal eine pentahapto-Verknüpfung zwischen den Nd-Atomen und den planaren 2,4-Dimethylpentadienylanionen.

## Literatur

- 1 S. Zhiquan, O. Jun, W. Fosong, H. Zhenya, Y. Fusheng und Q. Baogong, *J. Polym. Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 3345.
- 2 R.D. Ernst und T.H. Cymbaluk, *Organometallics*, 1 (1982) 708.
- 3 R. Taube, M. Geitner, J. Dunkel, H.-J. Neupert, J. Stricker und W. Zill, *Wirtsch.-Pat. DDR* 243 033 A1.
- 4 R. Taube und M. Geitner, *Veröffentlichung in Vorbereitung*.
- 5 G.M. Sheldrick (1985). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*.
- 6 Die  $\text{Nd}_3\text{Cl}_5$ -Einheit besitzt zwar strukturelle Ähnlichkeit mit Metallclustern, allerdings fehlen die für Cluster charakteristischen Metall–Metall-Bindungen [7].
- 7 A. Simon, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 163.
- 8 B. Morosin, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3007.
- 9 G. Yang, Y. Fan, Z. Jin, Y. Xing und W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 57.
- 10 I.D. Brown und D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41 (1985) 244.
- 11 R. Taube und L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) C9.