

¹³⁹La-NMR-Spektroskopie an Allyllanthan(III)-Komplexen

H. Windisch ^{a,*}, J. Scholz ^a, R. Taube ^{a,1}, B. Wrackmeyer ^b

^a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, 06217 Merseburg, Deutschland

^b Universität Bayreuth, Institut für Anorganische Chemie II, 95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen den 13. Dezember 1995; in revidierter Form den 12. Februar 1996

Abstract

¹³⁹La-NMR chemical shifts were measured for several anionic complexes of formulae $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$, $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{Cp}'_n\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_{4-n}]$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$; $n = 1, 2$ and $\text{Cp}' = \text{Cp}^*(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$; $n = 1$) and $[\text{Li}(\text{R}_n\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_{4-n})]$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; $n = 1, 2$ and $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$; $n = 4$), as well as for neutral compounds of formulae $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{L}_n$ ($\text{L}_n = (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5}$, (HMPT)₂, TMED), $\text{Cp}'_n\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_{3-n}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, $\text{Cp}' = \text{Cp}^*(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$; $n = 1, 2$) and $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X}(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Typical ranges of the ¹³⁹La-NMR chemical shifts were found for the different types of complex independent of number and kind of organyl groups directly bonded to lanthanum.

Zusammenfassung

¹³⁹La-NMR-Spektroskopie wurde an einer Reihe anionischer Allyllanthan(III)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$, $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{Cp}'_n\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_{4-n}]$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$; $n = 1, 2$ und $\text{Cp}' = \text{Cp}^*(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$; $n = 1$) und $[\text{Li}(\text{R}_n\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_{4-n})]$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; $n = 1, 2$ und $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$; $n = 4$) sowie neutraler Allyllanthan(III)-Komplexe der Zusammensetzung $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{L}_n$ ($\text{L}_n = (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5}$, (HMPT)₂, TMED), $\text{Cp}'_n\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_{3-n}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, $\text{Cp}' = \text{Cp}^*(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$; $n = 1, 2$) und $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X}(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durchgeführt. In Abhängigkeit von der Anzahl und der Art der am Lanthan gebundenen Gruppen wurden für die verschiedenen Komplexotypen charakteristische Resonanzbereiche ermittelt.

Keywords: Lanthanum; Allyl; ¹³⁹La-NMR spectroscopy; Cyclopentadienyl; Nuclear magnetic resonance

1. Einleitung

Die hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie hat sich in den letzten Jahren zu einer wichtigen Methode für die Untersuchung von anorganischen und metallorganischen Verbindungen entwickelt [1,2].

Lanthan-139 besitzt mit einer natürlichen Häufigkeit von 99,91% und einer relativen Empfindlichkeit von 336 bezogen auf ¹³C [3] gute Voraussetzungen für die Metallkern-NMR-Spektroskopie und erlaubt selbst bei kleinen Substanzmengen eine schnelle Spektrenauf-

nahme. Bedingt durch den Kernspin von 7/2 und einem Quadrupolmoment von $0,21 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ können bei einer unsymmetrischen Elektronendichteverteilung am Lanthan jedoch sehr breite Resonanzsignale auftreten, wodurch die Anwendung dieser Analysemethoden in der Lanthan-Chemie noch wenig Beachtung fand.

Die ¹³⁹La-NMR-Spektroskopie wurde bislang an verschiedenen anorganischen Lanthanverbindungen mit unterschiedlichen Säureanionen, wie z. B. Halogeniden, Pseudohalogeniden, Perchlorat, Nitrat oder Acetat [4–7], sowie auch mittels Festkörper-NMR an keramischen La–Si–Al–O–N-Verbindungen [8] durchgeführt. Die ermittelten ¹³⁹La-Verschiebungen erstrecken sich über den großen Bereich von $\delta = -129$ für $[\text{La}(\text{NCMe})_n]^{3+}$ und $\delta = 1090$ für $[\text{LaBr}_6]^{3-}$ [5] und erlauben somit eine gute Charakterisierung der Komplexe in Abhängigkeit von der Art und der Anzahl der nächsten am Metall gebundenen Atome.

* Corresponding author.

¹ Neue Korrespondenzanschrift: Professor Dr. R. Taube, Technische Universität München, Anorganisch-Chemisches Institut, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching, Deutschland.

1984 wurden von Fischer et al. erstmals Organolanthan-Verbindungen des Typs $[\text{Cp}'_n\text{La} \cdot \text{L}_q]^{q'}$ (Cp' : Cp oder $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$; L: anionischer oder neutraler Ligand; $n = 0, 1$ oder 2 ; $q = 0$ oder -1) ^{139}La -NMR-spektroskopisch untersucht [9–11], wobei chemische Verschiebungen zwischen $\delta = -614$ für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{La}$ [10] und $\delta = -318$ für $\text{Cp}_3\text{La}(\text{CN}-\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ [9] ermittelt wurden. Mit den Untersuchungen von Beletskaya et al. an Komplexen des Typs LaX_3 ($\text{X} = \text{Hal}$, Cp' , $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$ u.a.) [12] wurde der Resonanzbereich lanthanorganischer Verbindungen bis auf $\delta = 406$ für $\text{CpLaI}_2(\text{THF})_3$ und $\delta = 452$ für $(\text{THF})_3\text{I}_2\text{LaRu}(\text{CO})_2\text{Cp}$ erweitert und die ^{139}La -NMR-Spektroskopie als geeignete Methode zur Charakterisierung von Reaktionsgleichgewichten herangezogen.

Im Rahmen unserer Studien zur Klärung des Reaktionsmechanismus und der Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der lanthanoidkatalysierten Butadienpolymerisation [13] wurde von uns eine Vielzahl anionischer und neutraler Allyllanthan(III)-Komplexe dargestellt [14–17], über deren ^{139}La -NMR-spektroskopischen Charakterisierung im folgenden berichtet wird.

2. Ergebnisse und Diskussion der ^{139}La -NMR-spektroskopischen Untersuchungen

Die für die Messungen eingesetzten Lanthan-Komplexe wurden, wenn nicht anders angegeben, als reine Feststoffe isoliert und sind außer durch Elementaranalyse auch mittels ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. In einigen Fällen wurde weiterhin eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Darstellungsvorschriften der Komplexe sowie Angaben zur Durchführung der NMR-Experimente sind im experimentellen Teil zusammengefaßt.

Die vollständigen Angaben der chemischen Verschiebungen der Lanthan-Komplexe mit den abgeschätzten Abweichungen und den Halbwertsbreiten der Signale sind zu den einzelnen Gruppen in den Tabellen 1, 2

Tabelle 1

^{139}La -NMR-spektroskopische Verschiebungen mit abgeschätzten Abweichungen in Klammern ($\Delta\delta$ in ppm) und Halbwertsbreiten der anionischen Allyllanthan(III)-Komplexe in $\text{THF}-d_8$ bei 25°C

Komplex	δ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz)
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$	1	332(10) [5000]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3][\text{CpLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$	2a	-50(10) [4000]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3][\text{Cp}^*\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$	2b	-9(10) [5000]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{IndLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$	2c	—
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{FluorLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$	2d	—
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{Cp}_2\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3]$	3	-337(10) [600]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	4	604(5) [1800]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+$	5	740(10) [6400]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]^+$	6	1565(20) [8600]

* In Lösung charakterisierte Verbindungen.

Tabelle 2

^{139}La -NMR-spektroskopische Verschiebungen mit abgeschätzten Abweichungen in Klammern ($\Delta\delta$ in ppm) und Halbwertsbreiten der neutralen Allyllanthan(III)-Komplexe in $\text{THF}-d_8$ bei 25°C

Komplex	δ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz)
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5}$	7a	440(10) [7500]
$\text{CpLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,2}$	8a	13(20) [br]
$\text{Cp}^*\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$	8b	95(20) [br]
$\text{Cp}_2\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^+$	9a	-214(5) [1650]
$\text{Cp}_2^*\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^+$	9b	-167(5) [480]
$\text{Cp}_3\text{La}(\text{THF})$	10	-560(10) [630]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2$	11a	520(10) [4600]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{THF})_2$	11b	550(10) [br]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{I}(\text{THF})_2$	11c	585(15) [br]

* In Lösung charakterisierte Verbindungen.

und 3 wiedergeben. Abb. 1 enthält eine zusammenfassende schematische Darstellung zur Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von der strukturellen Zusammensetzung der verschiedenen Komplextypen.

In Tabelle 1 sind die Resonanzen der anionischen Allyllanthan-Komplexe zusammengefaßt. Der Übergang vom Tetra(allyl)lanthanat-Komplex 1 [14] zu den Cyclopentadienyltri(allyl)lanthanat-Komplexen 2a und 2b ist mit einer Abschirmung des ^{139}La -Kerns verbunden. Die strukturanalogen Indenyl- und Fluorenyl-Komplexe 2c und 2d [15] zeigen unter gleichen Meßbedingungen keine Resonanz, so daß hier ein größerer elektrischer Feldgradient am ^{139}La -Kern vorliegt. Dies kann auf bestimmte dynamische Probleme, z. B. Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel oder einfach auf strukturelle, erhöhte Asymmetrie der Ladungsverteilung am ^{139}La -Kern zurückgeführt werden. Der größere abschirmende Einfluß η^5 -gebundener Cyclopentadienylanionen im Vergleich zu η^3 -gebundenen Allylanionen verhält sich näherungsweise additiv, wobei dieser Effekt beim unsubstituierten Cyclopentadienylanion etwas größer als beim substituierten Pentamethylcyclopentadienylanion ist. Untersuchungen an Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen haben gezeigt, daß bereits eine einfache Methylsubstitution im Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{La}(\text{THF})$ mit $\delta = -513$ [10] gegenüber dem unsubstituierten $\text{Cp}_3\text{La}(\text{THF})$ mit $\delta = -560$ [12] eine Tieffeldverschiebung bewirkt.

Tabelle 3

^{139}La -NMR-spektroskopische Verschiebungen mit abgeschätzten Abweichungen in Klammern ($\Delta\delta$ in ppm) und Halbwertsbreiten der Tri(allyl)lanthan(III)-Komplexe mit verschiedenen Donorliganden bei 25°C

Komplex	Lösungsmittel	δ (ppm)	$W_{1/2}$ (Hz)
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5}$	7a	$\text{THF}-d_8$	440(10) [7500]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{TMED})$	7b	$\text{THF}-d_8$	475(20) [br]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{TMED})$	7b	C_6D_6	485(15) [br]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{HMPT})_2$	7c	$\text{THF}-d_8$	285(20) [br]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{HMPT})_2$	7c	C_6D_6	285(10) [6800]

Im Gegensatz zu den cyclopentadienylsubstituierten Komplexen führt die schrittweise Einführung der einfach gebundenen, stärker elektronegativen Bis(trimethylsilyl)amid-Anionen in den Komplexen **4** und **5** zu einer sukzessiven Entschirmung der ^{139}La -Kerne. Ein weiterer qualitativer Sprung in der ^{139}La -NMR-Tiefelfeldverschiebung wurde mit dem Tetrakis(trimethylsilylethynyl)lanthanat-Komplex **6** erzielt, dessen Resonanz bei $\delta = 1565$ die bislang größte ermittelte Tiefelfeldverschiebung eines ^{139}La -NMR-Signals ist.

Die in Tabelle 2 dargestellten neutralen Allyllanthan-Komplexe lassen sich rein formal durch Abspaltung von Allyllithium aus den vorgestellten anionischen Allyllanthan-Komplexen ableiten. Die daraus resultierende verringerte Elektronendichte am Lanthan spiegelt sich erwartungsgemäß in einer Tiefelfeldverschiebung dieser neutralen Komplex um ca. 100 ppm wieder.

Innerhalb der Gruppe der neutralen Cyclopentadienyl(allyl)lanthan-Verbindungen [16,17] zeigen die Verschiebungen die gleiche Tendenz wie die der anionischen Komplexe. Die schrittweise Substitution von Allylanionen durch Cyclopentadienylanionen führt, ausgehend vom Tri(allyl)lanthan-Komplex **7a** [18], in den Komplexen **8a**, **8b**, **9a**, und **9b** zu einer charakteristischen Hochfeldverschiebung der ^{139}La -NMR-Signale, wobei wiederum der stärker abschirmende Einfluß der unsubstituierten gegenüber den permethylierten Cyclopentadienylanionen deutlich wird.

Die Di(allyl)lanthanhalogenid-Komplexe **11a** [16,17], **11b** und **11c** [17] sind gegenüber dem Tri(allyl)lanthan-Komplex **7a** noch stärker tiefelfeldverschoben. Die Entschirmung des Lanthankernes erhöht sich in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Diese inverse Halogenabhängigkeit [19], die sich auch bei den in MeCN gemessenen Halogenkomplexen $[\text{NBu}_4]_3[\text{LaCl}_6]$ mit $\delta = 851$ und $[\text{NBu}_4]_3[\text{LaBr}_6]$ mit $\delta = 1090$ [5] zeigt, wurde bereits bei der NMR-Spektroskopie von anderen Komplexen früher Übergangsmetalle festgestellt [2].

Alle bis jetzt vorgestellten Untersuchungen wurden in dem Donorlösungsmittel THF- d_8 durchgeführt. Wie aus ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, findet bei den Dioxan- und THF-Addukten in THF- d_8 ein Ligandenaustausch statt, während in C_6D_6 die im Feststoff vorliegenden Koordinationsverhältnisse erhalten bleiben. Tabelle 3 enthält dazu die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Tri(allyl)lanthan-Addukte in THF- d_8 und C_6D_6 . Der Dioxan-Komplex **7a** liegt in THF- d_8 vollständig als THF-Addukt vor, wobei eine Struktur mit zwei komplexgebundenen THF-Molekülen entsprechend der Bindungsstruktur im Kristall [18] wahrscheinlich ist. Im TMED-Addukt **7b** [17] werden durch den chelatgebundenen Donorliganden analog zu **7a** zwei Koordinationsstellen besetzt. Die annähernd gleichen Verschiebungen in THF- d_8 und C_6D_6 weisen auf eine stabile TMED-Koordination am Lanthan hin, wobei die Signale

$\text{Li}[\text{La}(\text{C}=\text{CSiMe}_3)_4]$ 6 1565(20)	1600	
	\approx	
$\text{Li}[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ 5 740(10)	800	
$\text{Li}[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ 4 604(5)	700	
	600	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I}$ 11c 585(15)
	500	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br}$ 11b 550(10)
		$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 11a 520(10)
		$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ 7a 440(10)
	400	
$\text{Li}[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ 1 332(10)	300	
	200	
$\text{Li}[\text{Cp}^*\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ 2b - 9(10)	100	$\text{Cp}^*\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ 8b 95(20)
$\text{Li}[\text{CpLa}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ 2a - 50(10)	0	$\text{CpLa}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ 8a - 13(20)
	- 100	
	- 200	$\text{Cp}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)$ 9b - 167(5)
	- 300	$\text{Cp}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ 9a - 214(5)
$\text{Li}[\text{Cp}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ 3 - 337(10)	- 400	
	- 500	
	- 600	Cp_3La 10 - 56(10)

Abb. 1. Schematische Darstellung der ^{139}La -NMR-spektroskopische Verschiebungen in ppm mit abgeschätzten Abweichungen in Klammern ($\Delta\delta$ in ppm) der Lanthan-Komplexe ohne Berücksichtigung der komplexgebundenen Donormoleküle in THF- d_8 bei 25°C.

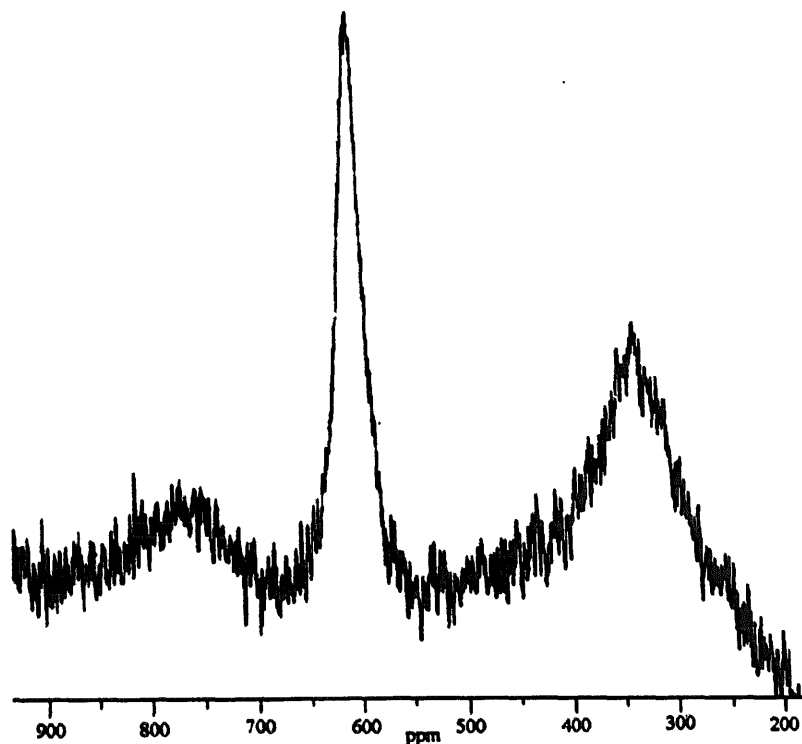


Abb. 2. ^{139}La -NMR-Spektrum des Produktgemisches $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ **1**, $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **4** und $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **5** in $\text{THF-}d_8$ bei 42,7 MHz (Bruker AC 300) und 25°C.

gegenüber **7a** leicht tieffeldverschoben sind. Im Fall des HMPT-Adduktes **7c** [17] stimmen die Resonanzen in $\text{THF-}d_8$ und in C_6D_6 ebenfalls überein. Die deutlich

größere Abschirmung des Lanthankernes in **7c** steht mit der stärkeren Donorwirkung des HMPT gegenüber dem THF in Einklang. In den relativ hochpolar aufgebauten

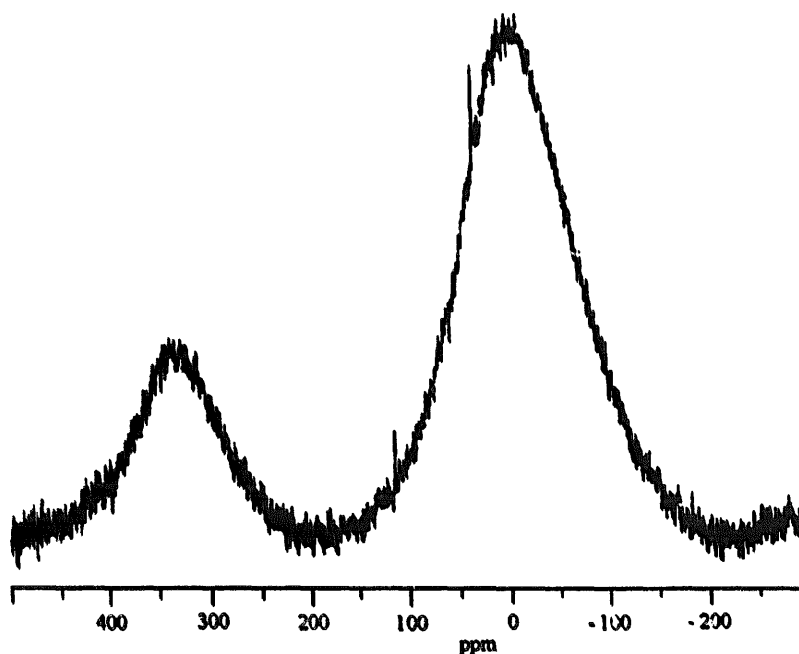


Abb. 3. ^{139}La -NMR-Spektrum des Produktgemisches $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ **1** ($\delta(^{139}\text{La}) = 332(10)$ ppm; $W_{1/2} = 5000$ Hz) und $\text{Li}[\text{Cp}^* \text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ **2b** ($\delta(^{139}\text{La}) = -9(10)$ ppm; $W_{1/2} = 5000$ Hz) in $\text{THF-}d_8$ bei 42,7 MHz (Bruker AC 300) bei 25°C.

Lanthan-Komplexen kann die Elektronendichte am Lanthan demnach nicht nur durch die gebundenen Anionen, sondern auch durch koordinierte neutrale Donormoleküle beeinflusst werden.

Insgesamt erstrecken sich die ^{139}La -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Organyl-lanthan-Komplexe über einen Bereich von über 2000 ppm. Die verschiedenen Allyllanthan-Komplextypen zeichnen sich durch charakteristische Resonanzbereiche aus, so daß auch Produktgemische gut zu charakterisieren sind. Als Beispiele hierfür sind die in den Abb. 2 und 3 die ^{139}La -NMR-Spektren der Produktgemische angegeben, die durch partielle Protolyse des Tetra(allyl)lanthan-Komplexes **1** mit einem Äquivalent an Bis(trimethylsilyl)amin (**1**, **4** und **5**) bzw. 0,8 Äquivalenten an Pentamethylcyclopentadien (**1** und **2b**) erhaltenen wurden. Trotz relativ großer Halbwertsbreiten sind die Signale der einzelnen Verbindungen deutlich voneinander zu unterscheiden und ermöglichen so anhand der charakteristischen Verschiebungen eine klare Identifizierung der einzelnen Verbindungen im Reaktionsgemisch.

Die Halbwertsbreiten der ^{139}La -NMR-Signale sind in der Regel relativ groß und variieren zwischen 480 Hz für **9b** und 8600 Hz für **6**, vgl. dazu die Abb. 4. Eine Signalverbreiterung ist allgemein auf eine Zunahme der Asymmetrie in der Ladungsverteilung am gemessenen Kern zurückzuführen. Als eine mögliche Ursache hierfür ist die π - σ -Umlagerung der Allylgruppen anzusehen, da für Komplexe mit einem geringeren Allylgehalt allgemein schärfere Signale zu beobachten sind. Weiterhin könnten vor allem die neutralen Verbindungen, die teilweise im Feststoff als Dioxan- oder THF-Addukte vorliegen, in Lösung gleichgewichtsmäßig THF anlagern, was zu einer zusätzlichen Dynamik im Komplex führt. Andererseits tritt für **11a** in THF- d_8 ein Signal mit einer Halbwertsbreite von 480 Hz auf, während der gleiche Komplex in C_6D_6 infolge zu großer Signalbreite keine Resonanz zeigt. Danach könnte eine Erhöhung der Beweglichkeit der am Lanthan gebundenen Liganden auch dazu führen, daß innerhalb der NMR-Zeitskala eine gleichmäßige Elektronendichteverteilung am Lanthan resultiert und sich damit die Halbwertsbreite des Signals reduziert.

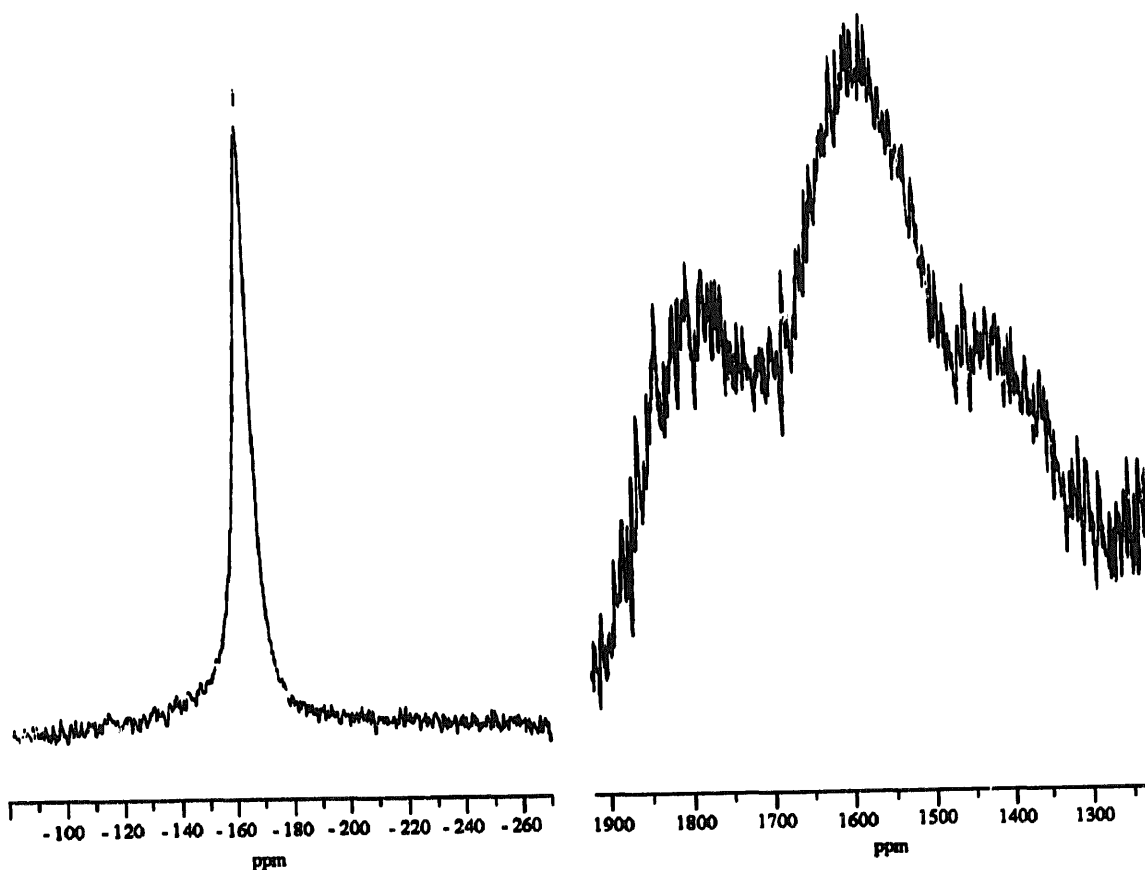


Abb. 4. ^{139}La -NMR-Spektren der Verbindungen $\text{Cp}_2^* \text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ **9b** ($\delta(^{139}\text{La}) = -214(5)$ ppm; $W_{1/2} = 480$ Hz) und $\text{Li}[\text{La}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_4]$ **6** ($\delta(^{139}\text{La}) = 1565(20)$ ppm; $W_{1/2} = 8600$ Hz) in THF- d_8 bei 42,7 MHz (Bruker AC 300) und 71,1 MHz (Bruker AM 500) bei 25°C.

Die ^{139}La -NMR-Spektroskopie der Allyllanthan-Komplexe zeichnet sich im Vergleich zu den bisher untersuchten Cyclopentadienyllanthan-Komplexen dadurch aus, daß sich die chemischen Verschiebungen entsprechend der Substitution von Allylanionen am Lanthan über den gesamten bislang bekannten Resonanzbereich für metallorganische und rein anorganische Lanthan-Verbindungen erstrecken. So wird mit der extremen Tieffeldverschiebung für **6** der Resonanzbereich der ^{139}La -NMR-Verschiebungen auf über 2000 ppm erweitert, vgl. Abb. 1.

Der hauptsächliche Nachteil der ^{139}La -NMR-Spektroskopie liegt in ihrer begrenzten Anwendbarkeit infolge zu großer Signalhalbwertbreiten, wodurch für zahlreiche Komplexe bis jetzt noch keine Resonanz nachgewiesen werden konnte. Die kurzen Akkumulationszeiten ermöglichen jedoch Messungen innerhalb weniger Minuten, so daß auch wenig Erfolg versprechende Verbindungen mit geringem Aufwand auf meßbare ^{139}La -NMR-Signale untersucht werden können. Insgesamt erweist sich die ^{139}La -NMR-Spektroskopie als eine durchaus geeignete und wertvolle Analysenmethode, um Lanthanverbindungen zu identifizieren und zu charakterisieren. In Kombination mit ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie ist es möglich, die am Lanthan vorherrschenden Koordinationsverhältnisse zu erkennen und Aussagen über die abschirmenden Eigenschaften der Liganden zu treffen. Somit sind wertvolle Rückschlüsse über die elektronischen Verhältnisse am Lanthan zu erhalten, was speziell für die von uns begonnenen Untersuchungen zur Klärung der Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der lanthanoidkomplext-katalysierten Butadienpolymerisation von großem Nutzen ist.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von gereinigtem Argon nach der Standardschlenktechnik [20] durchgeführt. Die Lösungsmittel THF- d_8 und Benzol- d_6 wurden mehrere Stunden über Natrium-Kalium-Legierung unter Rückfluß gekocht und vor Gebrauch frisch unter Argon abdestilliert.

Die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte an den Spektrometern Bruker AC 300 und Varian Gemini-300 in THF- d_8 . Das Lösungsmittel diente als interner Standard und die chemischen Verschiebungen wurden in ppm bezüglich TMS angegeben. Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an den Geräten JEOL FX 90 Q und Bruker AC 300 aufgenommen, als externer Standard wurde TMS verwendet.

Die ^{139}La -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern Bruker AC 300, Bruker AM 500 und Varian

Gemini-300 gemessen. Die Spektrenaufnahme erfolgte in 5 mm-NMR-Rohren in THF- d_8 oder C_6D_6 mit einer durchschnittlichen Lanthankonzentration von 0,1 bis 0,2 mol/l bei Raumtemperatur mit folgenden Parametern: Deuterium Lock, SI = 4 K, TD = 2 K, SW = 40 kHz, PW = 10 μs , AQ = 0,025 s, NS \approx 10000, Reproduzierbarkeit: ± 5 bis 20 ppm (in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite). Als externer Standard diente eine Lösung von LaCl_3 in D_2O (0,1 M) mit $\delta^{139}\text{La} = 0$.

3.1. Darstellung der Allyllanthan-Komplexe

Folgende Komplexe wurden nach Vorschriften aus der angegebenen Literatur in Substanz rein dargestellt:

$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ 1	[14]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{CpLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ 2a	[15]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{Cp}^*\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ 2b	[15]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{IndLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ 2c	[15]
$[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{FluorLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ 2d	[15]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1,5}$ 7a	[18]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{TMED})$ 7b	[17]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{HMPT})_2$ 7c	[17]
$\text{CpLa}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,2}$ 8a	[16,17]
$\text{Cp}^*\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ 8b	[16,17]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2$ 11a	[16,17]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Br}(\text{THF})_2$ 11b	[17]
$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{I}(\text{THF})_2$ 11c	[17]

3.2. Allgemeine Durchführung der NMR-Experimente

In ein gewogenes und im Vakuum ausgeflammtes 5 mm NMR-Rohr werden unter Argon ca. 0,1 mmol des Allyllanthan-Komplexes eingefüllt. Das NMR-Rohr wird mit einer Kappe verschlossen, ausgewogen und in einem mit Argon gefüllten Schlenkgefäß geöffnet. Mit einer Spritze werden anaerob ca. 0,5 ml THF- d_8 zugegeben. Die erhaltene klare Lösung wird auf -78°C gekühlt und mittels einer μl -Spritze mit der entsprechenden Menge der Brønsted-Säure versetzt. Anschließend wird das NMR-Rohr verschlossen und unter Schütteln auf Raumtemperatur erwärmt. Die Ansatzgrößen und Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden nachstehend angegeben.

3.2.1. $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ **3**

46,8 mg (0,156 mmol) **1** und 17,5 μl (0,211 mmol) HCp werden in 0,5 ml THF- d_8 zusammengegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhält man eine unverändert gelbe klare Lösung, die entsprechend der NMR-spektroskopische Charakterisierung ein Reaktionsgemisch aus 10% **2a**, 80% **3**, 10% Cp_3La und zwei Moläquivalenten C_3H_6 enthält.

Um **3** als Feststoff zu isolieren, wird in einem 100 ml Schlenkgefäß unter Argon zur Lösung von 2,3 g (5,2 mmol) **1** in 30 ml THF unter Rühren bei Raumtemper-

ratur langsam eine Lösung von 860 μl (10,4 mmol) frisch erzeugtem Cyclopentadien in 15 ml THF zugetropft, die entstandene gelbe Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann in Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit je 60 ml Ether extrahiert und die jeweils gebildete gelbe Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Aus dem vereinigten Filtrat wird durch langsame Zugabe von 10 ml Dioxan ein hellgelber Niederschlag gefällt, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 2,2 g eines Gemisches bestehend aus 85% **3** und 15% **2a**. Entsprechend dem Integral der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liegt **3** im Feststoff als Dioxan-Addukt in der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{Cp}_2\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ vor. Die chemische Äquivalenz der *anti*- und der *syn*-Protonen der Allylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -80°C und die Ergebnisse der IR-Spektroskopie weisen auf ein stark fluktuierendes π - σ -Allylsystem hin, so daß die Bindungshaptizität der Allylgruppen im Komplex **3** nicht angegeben werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (-80°C , δ in ppm): 2,40 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{Ha/sHm}} = 11,2$ Hz, 8H); 3,55 (s, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 16H); 5,62 (s, C_5H_5 , 10H); $\approx 5,8$ (br, CH_2CHCH_2 , 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (-30°C , δ in ppm): 63,1 (CH_2CHCH_2); 67,4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 110,3 (C_5H_5); 150,1 (CH_2CHCH_2).

IR (Nujol, in cm^{-1} , ausgewählte Banden): 1544 ($\nu_{\text{as}} \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$); 1636 ($\nu_{\text{as}} \eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$).

3.2.2. $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **4**

47,8 mg (0,159 mmol) **1** und 33,0 μl (0,159 mmol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 0,5 ml THF- d_8 zusammengegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhält man eine unverändert gelbe klare Lösung. Nach der NMR-spektroskopische Charakterisierung resultiert ein Reaktionsgemisch bestehend aus 25% **1**, 50% **4**, 25% **5** und einem Moläquivalent C_3H_6 .

$^1\text{H-NMR}$ **4** (-30°C , δ in ppm): 0,00 (s, SiMe_3 , 9H); 2,36 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HaHm}} = 15,0$ Hz, 6H); 2,82 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HsHm}} = 9,0$ Hz, 6H); $\approx 5,9$ (br, CH_2CHCH_2 , 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ **4** (-30°C , δ in ppm): 4,6 (SiMe_3); 66,6 (CH_2CHCH_2); 145,0 (CH_2CHCH_2).

$^{29}\text{Si-NMR}$ **4** (25°C , δ in ppm): $-15,2$.

3.2.3. $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ **5**

33,9 mg (0,113 mmol) **1** und 46,8 μl (0,226 mmol) $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 0,5 ml THF- d_8 zusammengegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhält man eine unverändert gelbe klare Lösung. Entsprechend der NMR-spektroskopische Charakterisierung enthält diese neben zwei Moläquivalenten C_3H_6 praktisch nur noch **5** in einer Ausbeute von über 95%.

$^1\text{H-NMR}$ **5** (-30°C , δ in ppm): 0,04 (s, SiMe_3 , 18H); 2,56 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HaHm}} = 15,0$ Hz, 4 H); 2,82 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HsHm}} = 9,0$ Hz, 4 H); 6,00 (tt, CH_2CHCH_2 , 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ **5** (-30°C , δ in ppm): 5,2 (SiMe_3 , $J_{\text{SiC}} = 6,4$ Hz); 70,2 (CH_2CHCH_2); 143,3 (CH_2CHCH_2).

$^{29}\text{Si-NMR}$ **5** (25°C , δ in ppm): $-14,9$.

3.2.4. $\text{Li}[\text{La}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_4]$ **6**

36,8 mg (0,083 mmol) **1** und 44,0 μl (0,332 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ werden in 0,5 ml THF- d_8 zusammengegeben. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhält man eine gelblich braune klare Lösung, deren NMR-spektroskopische Charakterisierung neben vier Moläquivalenten C_3H_6 die Bildung der Verbindung **6** als einzigen Komplex in einer Ausbeute von über 95% anzeigt. Nach einem Tag bei Raumtemperatur erfolgt in Lösung erkennbar an einer Braunfärbung eine allmähliche Zersetzung von **6**.

$^1\text{H-NMR}$ **6** (25°C , δ in ppm): 0,05 (s, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ **6** (25°C , δ in ppm): 1,5 (SiMe_3); 122,7 (CCSiMe_3); 181,2 (CCSiMe_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ **6** (25°C , δ in ppm): $-28,1$.

3.2.5. $\text{Cp}_2\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ **9a**

39,8 mg (0,101 mmol) **7a** und 12,7 μl (0,151 mmol) HCp werden in 0,5 ml THF- d_8 zusammengegeben. Nach einer Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhält man eine unverändert gelbe klare Lösung. Entsprechend der NMR-spektroskopische Charakterisierung entsteht ein Reaktionsgemisch von 1,5 Moläquivalenten C_3H_6 , 65% **8a**, 20% **9a** und 15% Cp_3La .

$^1\text{H-NMR}$ **9a** (-40°C , δ in ppm): 2,40 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HaHm}} = 15,2$ Hz, 2H); 2,68 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HsHm}} = 8,8$ Hz, 2H); $\approx 6,0$ (s, C_5H_5 , 10H); 6,01 (br, CH_2CHCH_2 , 1H).

3.2.6. $\text{Cp}_2^*\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ **9b**

33,7 mg (0,085 mmol) **7a** und 20,0 μl (0,128 mmol) HCp^* werden in 0,5 ml THF- d_8 zusammengegeben. Nach einer Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhält man eine unverändert gelbe klare Lösung. Nach der NMR-spektroskopischen Charakterisierung entsteht ein Reaktionsgemisch bestehend aus 1,5 Moläquivalenten C_3H_6 , 60% **8b** und 40% **9b**.

$^1\text{H-NMR}$ **9b** (-40°C , δ in ppm): 2,04 (s, C_5Me_5 , 30H); 2,37 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HaHm}} = 15,3$ Hz, 2H); 2,74 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HsHm}} = 8,6$ Hz, 2H); 6,00 (tt, CH_2CHCH_2 , 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ **9b** (-40°C , δ in ppm): 12,0 (C_5Me_5); 70,7 (CH_2CHCH_2); 116,3 (C_5Me_5); 148,1 (CH_2CHCH_2).

Dank

Für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken wir dem Fond der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie.

Literatur

- [1] J. Mason, *Polyhedron*, **8** (1989) 1657.
- [2] (a) R. Benn und A. Rufinska, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 851; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 125. (b) P.S. Pregosin (ed.), *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [3] C. Brevard und P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York, 1981.
- [4] P.L. Rinaldi, S.A. Khan, G.R. Choppin und G.C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 1350.
- [5] (a) D.F. Evans und P.H. Missen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1929. (b) C. Zhi, J. van Westrenen, H. van Bekkum und J.A. Peters, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 5025. (c) M. Frechette, I.R. Butler, R. Hynes und C. Detellier, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 1650. (d) M. Yamamoto, N. Nakasuka und M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992) 1566.
- [6] C.F.G.C. Geraldès und A.D. Sherry, *J. Magn. Reson.*, **274** (1986) 66.
- [7] A.R. Thompson und E. Oldfield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 27.
- [8] (a) R. Dupree, M.H. Lewis und M.E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 5125. (b) B. Herreros, P.P. Man, M.-J. Manoli und J. Fraissard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 464.
- [9] S.H. Eggers und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) C61.
- [10] S.H. Eggers, M. Adam, T.K. Haupt und R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, **139** (1987) 315.
- [11] M. Adam, T.K. Haupt und R.D. Fischer, *Bull. Magn. Reson.*, **12** (1990) 101.
- [12] I.P. Beletskaya, A.Z. Voskoboynikov, E.B. Chuklanova, N.I. Kirillova, A.K. Shestakova, I.N. Parshina, A.I. Gusev und G.K.-I. Magomedov, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 3156.
- [13] R. Taube, H. Windisch und S. Maiwald, *Makromol. Symp.*, **89** (1995) 393.
- [14] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) 85.
- [15] R. Taube und H. Windisch, *J. Organomet. Chem.*, **472** (1994) 71.
- [16] H. Windisch, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, 1995.
- [17] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Schumann und H. Hemling, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [18] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Schumann und H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, **513** (1996) 49.
- [19] N. Hao, B.R. Sayer, G. Dénès, D.G. Bickley, C. Detellier und M.J. McGlinchey, *J. Magn. Reson.*, **50** (1982) 50.
- [20] S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, **4** (1964) 1.