

JOM 23102

Komplekkatalyse

XL*. Darstellung und Kristallstruktur des Tetra(allyl)lanthanat(III)-Komplexes $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$, eines Katalysators für die stereospezifische Butadienpolymerisation

Rudolf Taube und Heike Windisch

Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, O-4200 Merseburg (Deutschland)

Frank H. Görlitz und Herbert Schumann

Technische Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Juni 1992)

Abstract

The title complex was synthesized by reaction of LaCl_3 , $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ and LiC_4H_9 in toluene and could be obtained as crystals in the form of the dioxane adduct from ether solution. Characterization was achieved by elemental analysis, IR-, ^1H - and ^{13}C -NMR-spectroscopy and X-ray crystal structure analysis. The π -bonded allyl groups are coordinated at the lanthanum with tetrahedral distortion. The lithium ions form wavy layers and each is bridged by three dioxane molecules. There is also a weak interaction with one terminal C-atom of one allyl group. Under standard conditions the complex has a moderately catalytic effect on the 1,4-*trans* polymerization of butadiene in toluene.

Zusammenfassung

Der Titelkomplex wurde durch Reaktion von LaCl_3 , $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ und LiC_4H_9 in Toluol synthetisiert und konnte aus der Lösung in Ether als Dioxanaddukt kristallin erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse. Die π -gebundenen Allylgruppen sind am Lanthan verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Lithiumionen bilden gewellte Schichten und sind jeweils über drei Dioxanmoleküle miteinander verbrückt. Außerdem besteht noch eine schwache Wechselwirkung mit einem terminalen C-Atom einer Allylgruppe. Unter Standardbedingungen katalysiert der Komplex in Toluol mit mäßiger Aktivität überwiegend die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens.

1. Einleitung

Die Darstellung von Lithiumtetra(allyl)lanthanidverbindungen mit Ce, Pr, Nd, Sm und Gd und ihre Eignung als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation ist erstmals 1979 von Mazzei [2] beschrieben worden. Aus temperaturabhängigen ^1H -

NMR-Messungen konnten 1987 Brunelli *et al.* [3] auf eine π -Koordination der vier Allylliganden in einer tetraedrischen Anordnung am Lanthanidmetall schließen und im gleichen Jahr wurde von Huang *et al.* [4] in der Dilithiumpenta(allyl)cerratverbindung das Vorliegen eines entsprechenden Tetra(allyl)cerrat(III)-Anions durch Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen.

Wir berichten nachfolgend über die Synthese des noch nicht beschriebenen Tetra(allyl)lanthanat(III)-

Correspondence to: Prof. Dr. R. Taube.

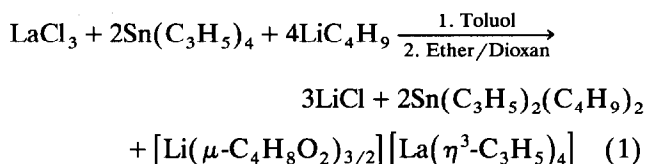
* XXXIX. Mitteilung siehe Literatur [1]

Komplexes $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$, seine analytische, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung, über die Kristallstruktur des Komplexes und die katalytischen Eigenschaften für die Butadienpolymerisation in Toluol unter Standardbedingungen. Allyllanthanverbindungen sind auf Grund ihres diamagnetischen Charakters für NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung bei der lanthanidkomplekkatalysierten Butadienpolymerisation von besonderem Interesse und werden deshalb unter diesem Aspekt von uns eingehender studiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Charakterisierung des Tetra(allyl)lanthanat(III)-Komplexes $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden zu einer Mischung von 4,63 g (18,9 mmol) wasserfreiem LaCl_3 und 10,67 g (37,8 mmol) $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ in 50 ml Toluol unter Rühren bei Raumtemperatur 42,7 ml einer 1,6 molaren Lösung von LiC_4H_9 (75,5 mmol) in Hexan getropft. Die gebildete gelbe Suspension wird noch vier Tage bei 40°C unter Lichtausschluß gerührt, dann wird über eine G4-Fritte filtriert, das gelbe Festprodukt dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend extrahiert man das Reaktionsprodukt zweimal mit je 40 ml Diethylether und fällt dann aus der erhaltenen intensiv gelben etherischen Lösung den Komplex durch langsame Zugabe von 20 ml Dioxan. Man erhält einen feinteiligen gelben Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt ca. 5,8 g, das sind 70% bezogen auf die Bildungsgleichung (1):



Zur Reinigung wird das gelbe Rohprodukt in 50 ml THF gelöst, die gelbe Lösung über eine G4-Fritte filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene gelbe Rückstand wird in 100 ml Diethylether aufgenommen, die gelbe Lösung filtriert und dann der Komplex, wie bereits beschrieben, mit Dioxan gefällt und anschließend isoliert. Man erhält ca. 4,1 g, entsprechend 50% d. Th., des analysenreinen Komplexes, vgl. die folgenden Ergebnisse gef. (ber.) in %: La 30,89 (31,41); Li 1,51 (1,57); C_3H_5 35,52 (37,14).

Die als feinteilige gelbe Substanz erhaltene Verbindung ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeits-

empfindlich. An der Luft erfolgt sofort Entzündung und bei Feuchtigkeitszutritt tritt momentan eine protolytische Zersetzung unter Entfärbung ein. Nach einer längeren Lichteinwirkung ist eine Dunkelfärbung des Komplexes unter Verringerung des Allylgehaltes zu beobachten. Der Komplex $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ löst sich sehr gut in THF und Dimethoxyethan, ist nur wenig löslich in Diethylether und Dioxan, sehr schwer löslich in Toluol und praktisch unlöslich in Pentan und Hexan.

Das in Nujol im Bereich von 600 bis 4000 cm^{-1} aufgenommene IR-Spektrum zeigt folgende Banden (jeweils in cm^{-1}): 1544 (m), 1400 (m), 1272 (vw), 1256 (w), 1246 (vw), 1110 (m), 1076 (m), 896 (w), 868 (m), 722 (m), 638 (w), 616 (w).

Die Bande bei 1544 cm^{-1} ist der antisymmetrischen Valenzschwingung einer π -gebundenen Allylgruppe zuzuordnen [5]. In dem für die antisymmetrische $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung einer σ -gebundenen Allylgruppe typischen Bereich von 1610 bis 1640 cm^{-1} tritt keine Bande auf, so daß auf das Vorliegen ausschließlich π -gebundener Allylgruppen im Komplex geschlossen werden kann. Die Banden für die antisymmetrische und symmetrische $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Valenzschwingung des Dioxans sind mit 1110 und 868 cm^{-1} gegenüber den Banden für das freie Molekül bei 1122 und 874 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Koordination des Dioxans im Komplex hinweist.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte bei -20°C in $\text{THF-}d_8$ und ergab die folgenden Signale in ppm: ^1H -NMR; 2,12 (d, CH_2CHCH_2 , $^3J_{\text{HaHm}} = 15,5 \text{ Hz}$, 8H); 2,79 (d, CH_2CHCH_2 , $^3J_{\text{HsHm}} = 9,0 \text{ Hz}$, 8H); 3,55 (s, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 12H); 5,74 (tt, CH_2CHCH_2 , 4H). ^{13}C -NMR: 62,9 (CH_2CHCH_2); 67,4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 143,5 (CH_2CHCH_2).

Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist nur eine Bindungsart der Allylgruppen zu erkennen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das typische $(\text{AB})_2\text{X}$ -Spinsystem für eine π -gebundene Allylgruppe mit je einem Dublett bei 2,12 ppm für die anti- und 2,79 ppm für die syn-Protonen der terminalen CH_2 -Gruppen sowie einem dreifachen Triplett bei 5,74 ppm für das Methin-Proton. Demnach kann im zeitlichen Mittel auf eine ideale tetraedrische Anordnung der η^3 -gebundenen Allylgruppen um das Zentralatom geschlossen werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt entsprechend nur zwei Signale für die Allylgruppe, bei 62,9 ppm für die terminalen C-Atome und bei 143,5 ppm für das mittlere C-Atom. Die chemische Verschiebung ist mit der von Alkalimetallallylverbindungen [6] vergleichbar und spricht im Einklang mit der relativ geringen Elektronegativität des Lanthans für eine hohe Polarität der Bindung zwischen Allylanionen und dem Lanthan(III)-ion unter Verlagerung der Elek-

tronendichte zu den endständigen Kohlenstoffatomen. Die Verschiebung der Dioxansignale stimmt sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum mit der des freien Moleküls überein. Vermutlich wird das komplexgebundene Dioxan durch das THF als Lösungsmittel verdrängt.

2.2. Durchführung und Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse

2.2.1. Züchtung der Einkristalle

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurden 0,5 g des Komplexes $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ in 10 ml THF gelöst, die gelbe Lösung wurde filtriert und im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der gelbe Rückstand wurde in 40 ml Diethylether aufgenommen und die nach der Filtration über eine G4-Fritte erhaltene klare gelbe Lösung durch eine Brücke mit einem weiteren Schlenkgefäß, das 20 ml Dioxan enthielt, verbunden. Im Verlauf von 14 Tagen schieden sich durch Diffusion des Dioxans in die etherische Lösung bei Raumtemperatur gelbe Kristalle des Komplexes ab, die sich für die Strukturanalyse als geeignet erwiesen.

2.2.2. Strukturbestimmung

Die kristallographischen Daten, die Angaben zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Zur Messung wurde unter Verwendung einer speziellen Tieftemperaturtechnik [7] ein Einkristall auf der Spitze eines Glasfadens befestigt und in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers plaziert. Durch "Kleinste-Quadrate"-Anpassung der 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich $21,5 \leq 2\theta \leq 30,0^\circ$ konnte die Gittermetrik ermittelt werden. Während der Datensammlung wurden je Stunde drei Kontrollreflexe gemessen. Dabei trat eine maximale Intensitätsschwankung von $-2,9\%$ auf. Eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde nicht vorgenommen. Die Orientierung des Kristalls im Röntgenstrahl wurde nach jeweils 200 Intensitätsmessungen durch Scannen dreier im reziproken Raum verteilter Reflexe überprüft. Eine neue Orientierungsmatrix wurde automatisch aus einer Reihe von 25 rezentrierten Reflexen berechnet, wenn die Monitorreflexe um mehr als $0,1^\circ$ von ihrer theoretischen Funktion abwichen. Die Intensitätsmessungen wurden einer Lorentz- und einer Polarisationskorrektur unterzogen [8].

Die möglichen Raumgruppen wurden durch Betrachtung der symmetrischen Auslöschungen ($h0l: h = 2n + 1; 0k0: k = 2n + 1$) und der normalisierten Strukturfaktorstatistik auf $P2_1/a$ (Nichtstandardaufstellung für $P2_1/c$) eingegrenzt. $P2_1/a$ konnte durch erfolgreiche Lösung und Verfeinerung als einzig richtige Raumgruppe bestimmt werden.

TABELLE 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{LaLiO}_{3/2}$
Molmasse	442,30
Gitterkonstanten	$a = 1188,4(3)$ pm, $b = 1588,9(3)$ pm, $c = 1195,8(3)$ pm, $\beta = 116,39(2)^\circ$
Zellvolumen	$2022,7(9)$ Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	$1,1452$ g cm ⁻³
Bestrahlungszeit	65,7 Stunden
Linearer Absorptionskoeffizient	$19,73$ cm ⁻¹
$F(000)$	892
Kristallsystem	monoklin, $P2_1/a$ (no. 14)
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Meßtemperatur	110(5) K
Meßbereich, Abtastmodus	$2^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$, 2θ -Scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4542
Zahl der unabhängigen Reflexe	3744
Zahl der beobachteten Reflexe	2955, $F_o > 6\sigma(F_o)$
Verfeinerung ^b	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Anzahl der verfeinerten Parameter	208
max. shift/error	0,0001
$R = \sum \ F_o - F_c \ / F_o $	0,0496
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / wF_o^2]^{1/2}$	0,0712
w	$1/[\omega^2(F_o) + 0,001678(F_o)^2]$

^a Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. ^b Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffpositionen sind mit konstantem, isotropem Temperaturfaktor ($U_{\text{iso}} = 0,05$ Å²) berechnet ($d_{\text{C-H}} = 95$ pm).

Die Position des Lanthanatoms ergab sich durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese [9]. Die Lage aller anderen Nichtwasserstoffatome wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und isotrop mittels "Kleinste-Quadrate"-Rechnungen verfeinert. Durch das Inversionszentrum in 1/2.0.1 wurde die zweite Hälfte des Dioxanringes (O3, C17, C18) generiert. Die Wasserstoffatome des Dioxans wurden auf berechnete Positionen ($d_{C-H} = 95$ pm [10]) und mit festem Temperaturfaktor ($U_{iso} = 0,05 \text{ \AA}^2$) zugefügt. Die anderen Wasserstoffatome konnten mit dem verwendeten Programm nicht berechnet werden. Nachdem alle Atome in das Strukturmodell eingegangen sind, wurde eine empirische Absorptionskorrektur [11] durchgeführt (maximaler und minimaler Korrekturfaktor: 1,155 und 0,866). Anschließend wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Nach beendeter Verfeinerung ergaben sich Residualwerte von $R = 0,0496$ und $R_w = 0,0712$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese, die aus den endgültigen Strukturparametern berechnet wurde, zeigte eine maximale Elektronendichte von $1,26 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ und eine minimale von $-1,08 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$.

Die Formfaktoren der Neutralatome wurden den Auflistungen von Cromer und Mann [12] entnommen. Korrekturfaktoren für den Real- und Imaginärteil der anomalen Dispersion wurden auf alle Atomfaktoren der Nichtwasserstoffatome angewendet [13]. Die Formfaktoren der Wasserstoffatome stammen von Stewart et al. [14].

Alle Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit Hilfe des Programms SHELX-76 [15].

In Tabelle 2 sind die Atompositionen mit den äquivalenten, isotropen Temperaturfaktoren und in Tabelle 3 die Positionen der Wasserstoffatome angegeben.

2.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die kristalline Struktur besteht aus diskreten monomeren Tetra(allyl)lanthanatanionen $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{-H}_5)_4]^-$, die einem koordinationspolymeren Kation $\{[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}]^+\}_n$ gegenüberstehen. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4 bzw. 5 angegeben.

Im Anion sind alle vier Allylgruppen am Lanthan π -koordiniert und umgeben das Zentralatom in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung, vgl. dazu die ORTEP-Darstellung des Anions in Abb. 1. Die Verzerrung kann man bereits an den Winkeln zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen $\text{C}^{(m)}$ der Allylgruppen am Lanthan $\text{C}^{(m)}\text{j}-\text{La}-\text{C}^{(m)}\text{k}$ erkennen, die zwischen $78,7$ und $133,4^\circ$ liegen und damit stark vom Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ abweichen. Die Abstände zwischen

TABELLE 2. Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}]\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	B_{eq}
La	0,15714(4)	0,12005(3)	0,34641(4)	1,28
Li	-0,5933(12)	0,1650(8)	-0,1897(13)	1,46
O1	0,5663(5)	0,2208(3)	0,8447(5)	1,67
O2	0,8053(5)	0,2768(4)	0,8774(5)	1,94
O3	-0,5316(5)	0,0640(3)	-0,0924(5)	1,46
C1	0,3731(9)	0,2087(7)	0,5162(9)	3,34
C2	0,2959(9)	0,2028(6)	0,5764(8)	2,27
C3	0,2577(9)	0,1275(5)	0,6088(8)	2,49
C4	0,2788(11)	-0,0372(6)	0,4006(9)	3,22
C5	0,3399(11)	0,0087(6)	0,3457(9)	2,96
C6	0,2874(10)	0,0442(6)	0,2281(10)	2,98
C7	-0,0421(11)	0,0343(7)	0,1487(11)	3,67
C8	-0,0934(11)	0,0618(9)	0,2237(13)	4,35
C9	-0,0569(11)	0,0484(9)	0,3475(12)	4,69
C10	0,1409(11)	0,2467(6)	0,1867(10)	3,24
C11	0,1212(12)	0,2898(7)	0,2724(11)	3,82
C12	0,0280(10)	0,2759(6)	0,3071(12)	3,75
C13	0,5981(9)	0,3078(5)	0,8558(11)	2,87
C14	0,7357(9)	0,3215(6)	0,9307(10)	2,79
C15	0,7741(8)	0,1902(5)	0,8680(9)	2,30
C16	0,6354(8)	0,1781(6)	0,7894(9)	2,31
C17	-0,4215(8)	0,0206(5)	0,1239(7)	1,49
C18	-0,4110(8)	0,0613(5)	0,0146(8)	1,79

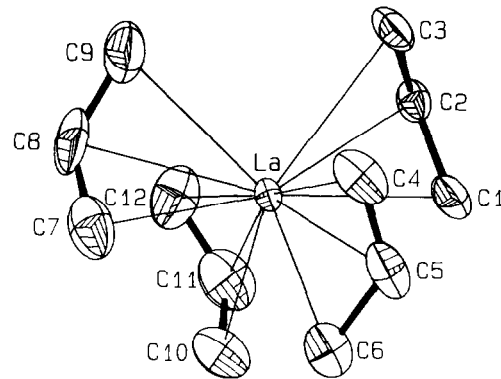
den Kohlenstoffatomen der Allylgruppen und dem Zentralatom liegen zwischen $272,2(9)$ und $284,1(9)$ pm und liegen damit in dem auch für andere Lanthanidallylverbindungen [4,16] gefundenen Bereich. Dabei treten keine signifikant unterschiedlichen Abstände zwischen den terminalen und den mittleren Kohlenstoffatomen der Allylgruppen zum Lanthan auf, so daß von einer η^3 -Koordination der Allylliganden ausgegangen werden kann. Am Lanthan wird so die Koordinationszahl zwölf ausgebildet. Für die C-C-Abstände in den Allylgruppen ergeben sich Werte von $134(1)$ bis $140(1)$ pm, die für ein delokalisiertes π -System mit

TABELLE 3. Atompositionen der Wasserstoffatome von $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}]\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$

Atom	x	y	z
H131	0,5730	0,3300	0,7745
H132	0,5540	0,3359	0,8944
H141	0,7603	0,3022	1,0134
H142	0,7533	0,3800	0,9321
H151	0,8183	0,1610	0,8305
H152	0,7976	0,1686	0,9494
H161	0,6165	0,1197	0,7842
H162	0,6121	0,1998	0,7081
H171	-0,3973	-0,0359	0,1495
H172	-0,4239	0,0514	0,1908
H181	-0,3539	0,0299	-0,0048
H182	-0,3806	0,1172	0,0365

TABELLE 4. Bindungsabstände (pm) von $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}] [\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ mit Standardabweichungen in Klammern

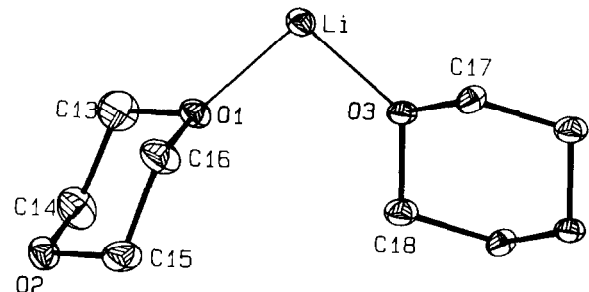
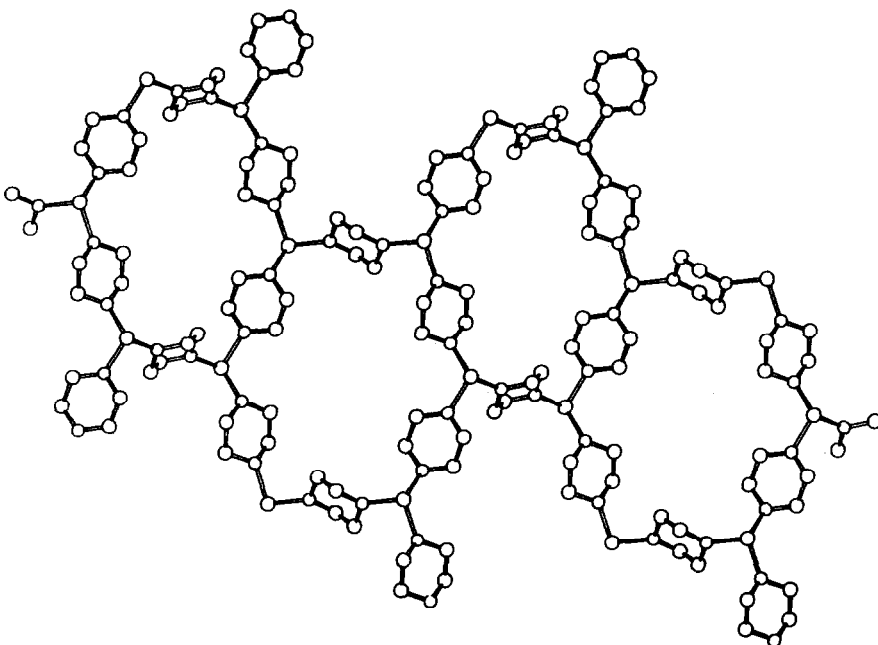
La-C1	284(1)	O1-C13	142(1)
La-C2	282,6(9)	O1-C16	143(1)
La-C3	282,2(8)	O2-C14	144(1)
La-C4	281,4(9)	O2-C15	142(1)
La-C5	280,4(9)	O3-C18	143,6(9)
La-C6	279,3(9)	C1-C2	140(1)
La-C7	284(1)	C2-C3	140(1)
La-C8	283(1)	C4-C5	138(2)
La-C9	279(1)	C5-C6	138(1)
La-C10	272,2(9)	C7-C8	136(2)
La-C11	281(1)	C8-C9	136(2)
La-C12	284,1(9)	C10-C11	134(1)
Li-O1	197(1)	C11-C12	136(2)
Li-O3	193(1)	C13-C14	149(1)
		C15-C16	150(1)
		C17-C18	151(1)

Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]^-$ [21].

C-C-Bindungsabständen zwischen der Einfach- und der Doppelbindung typisch sind. Die C-C-C-Winkel stimmen mit $125(1)$ bis $130(1)^\circ$ im Rahmen der Standardabweichung praktisch überein.

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}] [\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$

C2-La-C1	28,6(3)	C8-La-C5	115,3(3)
C3-La-C1	51,8(3)	C11-La-C2	78,7(3)
C3-La-C2	28,6(2)	C11-La-C5	127,8(3)
C4-La-C1	93,9(3)	C11-La-C8	99,8(3)
C4-La-C2	99,9(3)	C3-C2-C1	125(1)
C4-La-C3	82,0(3)	C6-C5-C4	127(1)
C5-La-C4	28,5(3)	C9-C8-C7	130(1)
C5-La-C2	100,3(3)	C12-C11-C10	126(1)
C6-La-C4	52,4(3)	O2-Li-O1	116,0(6)
C6-La-C5	28,6(3)	O3-Li-O1	116,4(6)
C8-La-C2	133,4(3)	O3-Li-O2	110,2(6)

Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Kations $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}]^+$ [21].Abb. 3. Strukturausschnitt des polymeren Kations $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}]^+$ [22].

Die komplexe Struktur des Kations ist in Abbn. 2 und 3 wiedergegeben. Die Lithiumionen werden durch jeweils drei verbrückte Dioxanmoleküle miteinander verknüpft. Dabei werden Ringe gebildet, die jeweils aus sechs Lithiumionen und sechs Dioxanmolekülen bestehen und mit den benachbarten Ringen über gemeinsame Lithium-Dioxan-Lithium-Einheiten verbunden sind. Das polymere Kation bildet eine gewellte Schichtstruktur, in dessen Zwischenräumen die diskreten Anionen eingelagert sind.

Die Li-O-Abstände entsprechen mit 192(1) bis 197(1) pm einer koordinativen Li-O-Bindung [17]. Die Li-O-Li-Winkel sind mit 100,2(6) bis 116,4(6)° eindeutig kleiner als 120°. Das Lithium wird durch drei Sauerstoffatome trigonal pyramidal koordiniert und bildet in der freien vierten Koordinationsrichtung noch eine schwache Wechselwirkung mit dem terminalen Kohlenstoffatom einer Allylgruppe aus. Diese Wechselwirkung spiegelt sich in dem Li-C3-Abstand wieder, der mit 235(2) pm wesentlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Lithium und Kohlenstoff mit 345 pm [18] ist. In der betreffenden Allylgruppe sind die C1-C2-C3-Abstände mit 140(1) pm gegenüber 134(1) bis 138(1) pm in den anderen Allylgruppen geringfügig vergrößert. Das spricht ebenfalls für eine koordinative Wechselwirkung zwischen dem Lithiumkation und dem endständigen Kohlenstoffatom dieser Allylgruppe.

Vergleicht man die Struktur der Titelverbindung mit der bereits bekannten Struktur der Dilithiumpentallylcerrat(III)-Verbindung $[\text{Li}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4][\text{Ce}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ [4], so sind einige bemerkenswerte Unterschiede festzustellen. Im Tetra(allyl)ceratanion sind die Allylgruppen ebenfalls η^3 -gebunden, es treten jedoch durch unterschiedliche Anordnung der tetraedrisch gebundenen Allylgruppen zwei konformationsisomere Anionen auf. Im komplexen Kation werden vier Lithiumionen durch je zwei Allylgruppen und Dioxanmoleküle miteinander verbrückt, so daß im Vergleich zur polymeren Schichtenstruktur in der Tetra(allyl)lanthanatverbindung eine cyclische Struktur vorliegt. Weiterhin sind an jedem Lithiumion außer den Brückenliganden noch jeweils zwei Dioxanmoleküle einzählig gebunden, so daß jedes Lithiumion koordinativ abgesättigt ist und keine Wechselwirkung mehr mit den am Cerium gebundenen Allylgruppen eingeht.

2.4. Ergebnisse der Butadienpolymerisation

Es wurden erste Untersuchungen zur Eignung des Komplexes $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ für die Katalyse der Butadienpolymerisation durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben. Die Polymerisationsversuche erfolgten in Toluol bei 50 und 25°C

TABELLE 6. Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ in Toluol

Temperatur in °C	50	25
Reaktionszeit in h	4	16
$[\text{C}_4\text{H}_6]_0$ in mol/l	2,38	2,38
$[\text{C}_4\text{H}_6]_0:[\text{La}]$	2000	2000
Ausbeute in %	32	55
Umsatzzahl in mol C_4H_6 / mol La · h	160	68
1,4- <i>trans</i> -Polybutadien in %	82	85
1,4- <i>cis</i> -Polybutadien in %	7	6
1,2-Polybutadien in %	10	6

mit einem Lanthan-Butadien-Verhältnis von 1:2000. Das erhaltene Polymere besitzt mit 83 bis 88% einen hohen Gehalt an 1,4-*trans*-Polybutadien, während der Anteil an 1,4-*cis*-Einheiten 7% und an 1,2-Einheiten 6 bzw. 10% beträgt.

Sowohl die Mikrostruktur des Polybutadiens als auch die Aktivität des Katalysators stimmen weitestgehend mit den von Mazzei [1] beschriebenen Ergebnissen für die Lithiumtetra(allyl)lanthanidverbindungen von Ce, Nd, Sm, Gd und Dy überein. Mit der diamagnetischen Lithiumtetra(allyl)lanthanatverbindung steht eine insbesondere für NMR-Untersuchungen geeignete Ausgangsverbindung für unsere weiteren Arbeiten zur Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung bei der lanthanidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation zur Verfügung.

3. Experimenteller Teil

3.1. Durchführung der Butadienpolymerisation

Die Polymerisation wurde unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Das Toluol wurde vor dem Gebrauch frisch von einer Natrium-Kaliumlegierung unter Argon abdestilliert. Zur Reinigung wurden ca. 150 ml Butadien 24 Stunden über 20 ml einer 10%igen Lösung von AlEt_3 in Toluol und ca. 0,2 g Cp_2TiCl_2 bei -78°C aufbewahrt und vor dem Gebrauch unter Normaldruck frisch abdestilliert.

41,9 mg (0,10 mmol) des Komplexes $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ wurden in ein ausgeflamtes dünnwandiges Glasrohr unter Argon eingefüllt, inert abgeschmolzen und anschließend ausgewogen. In einem Doppelmantelschlenkgefäß mit dem Katalysatorröhrchen wurden 16,7 mol (10,83 g, 0,2 mol) Butadien in 84 ml Toluol einkondensiert, nach Thermostatierung auf 25 bzw. 50°C wurde dann das Röhrchen durch Schütteln zerschlagen. Der Komplex löste sich innerhalb von 10 Sekunden vollständig auf. Die Reaktionslösung wurde geschüttelt und bereits nach ca. 5 Minuten war anhand einer Blasenbildung die beginnende Polymerisation zu erkennen. Nach 4 bzw. 16 Stunden wurde die viskose schwach gelbe Reaktions-

lösung mit 150 ml Methanol, dem ca. 0,5 g Ionol als Stabilisator zugesetzt wurde, hydrolysiert, das weiße, filzartige, feste Polybutadien abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank 12 Stunden bei 50°C getrocknet. Zur Reinigung wurde das Polybutadien unter Rühren in 100 ml Toluol gelöst, die Lösung über eine G4-Fritte filtriert und durch Zugabe von 500 ml Methanol das Polymere erneut gefällt, dann abfiltriert und getrocknet. Die erzielten Ausbeuten und die Zusammensetzung des Polybutadiens sind in Tabelle 6 angegeben.

Zur Bestimmung der Mikrostruktur wurde das Polybutadien mit Schwefelkohlenstoff angequollen und zwischen KBr-Scheiben IR-spektroskopisch vermessen. Die Auswertung erfolgte nach Literaturangaben [19,20].

3.2. Analytische und spektroskopische Untersuchungen

Zur Bestimmung des Lanthangehaltes wurde die Substanz in 3 molarer Salzsäure hydrolysiert und direkt mit einer 0,02 molaren EDTA-Lösung gegen Xylenolorange bei einem pH-Wert von 4 bis 5 komplexometrisch titriert. Die Lithiumbestimmung erfolgte atomabsorptionsspektroskopisch an dem Gerät AAS 1 der Firma Carl-Zeiss-Jena. Die quantitative Bestimmung der Allylgruppen erfolgte durch Protolyse des Komplexes in einem thermostatierten Reaktionsgefäß mit 3 molarer Salzsäure und gasvolumetrische Messung des entstandenen Propens.

Die NMR-Spektren wurden an dem Gerät AC 300 der Firma Bruker gemessen und die IR-Spektren mit dem Gerät MK 80 der Firma Carl-Zeiss-Jena aufgenommen.

Dank

Für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- 1 R. Taube, J. Langlotz, G. Müller und J. Müller, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- 2 A. Mazzei, in T. J. Marks und R. D. Fischer (Eds.), *Organometallics of the f-Elements* D. Reidel, Dordrecht, 1979.
- 3 M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti und G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta*, 131 (1987) 281.
- 4 Zuen Huang, Mingqin Chen, Wenjie Qiu und Wenling Wu, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 203.
- 5 Zuen Huang, Wenjie Qiu, Ruifang Cai, Shanming Zhuang, Shihui He, Li Fan, Jingle Wu, Wenling Wu, in Xu Guangxian und Xiao Jimei (Eds.), in *New Front. Rare Earth Sci. Appl. Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl.*, Vol. 1, Sci. Press, Beijing, 1985, S.183.
- 6 M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 497.
- 7 H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. Bilayet-Hossain und D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 67.
- 8 MolEN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, 1990.
- 9 G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.
- 10 M. R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.
- 11 N. Walker und D. Stewart, DIFABS; *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1983) 158.
- 12 D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 13 D. T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 14 R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1963) 3175.
- 15 G. M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- 16 Wenling Wu, Mingqin Chen und Pu Zhou, *Organometallics*, 10 (1991) 98.
- 17 P. Jutzi, W. Leffler, S. Pohl und W. Saak, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1449.
- 18 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 19 E. O. Schmalz und W. Kimmer, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 229.
- 20 M. Kraft, *Struktur- und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S.93.
- 21 C. K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, (1976).
- 22 E. Keller, SCHAKAL 88B, Universität Freiburg i. Br., 1988.