

---

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

Für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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 ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR). Bei allen anderen NMR-Spektren wurden folgende Lösungen (ca. 0,2 molar) als externer Standard

verwendet ( $\delta = 0$  ppm):  $^{27}\text{Al}$ -NMR:  $[\text{Al}(\text{acac})_3]$  in Toluol- $d_8$ ,  $^{89}\text{Y}$ -NMR:  $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{139}\text{La}$ -NMR:  $\text{LaCl}_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

### ***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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  = 1,4-cis-PBD (0,173)

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

965  $\text{cm}^{-1}$  = 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- $\text{CH}_3$ -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,  $\text{LaCl}_3$ , [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,  $\text{NdCl}_3$ , [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  $\text{NdCl}_3$  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)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  werden in 70 ml 6 molarer HCl aufgelöst und mit 20 g (0,4 mol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{NdCl}_3$  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  $\text{CH}_2\text{I}_2$ . 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]

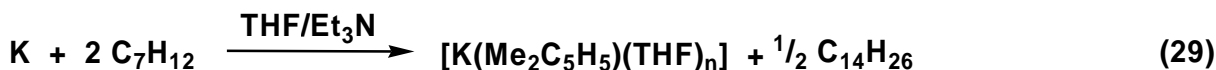
In einem 150 ml Schlenkgefäß werden unter Argon und unter Rühren bei 130 °C 9,4 g (408 mmol) Natrium geschmolzen. Zu der Schmelze gibt man über einen Tropftrichter 23,3 g (204 mmol) Triethylaluminium so schnell zu, dass sich die Temperatur im Reaktionsgefäß ohne weitere äußere Wärmezufuhr zwischen 130–140 °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. **<sup>1</sup>H-NMR (499,791 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 1,34 (tr, 12H), –0,43 (q, 8H). **<sup>13</sup>C-NMR (125,686 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 11,3 (s, CH<sub>3</sub>), 1,4 (br, CH<sub>2</sub>). **<sup>27</sup>Al-NMR (130,243 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** 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)<sup>1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR (300,075 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (in ppm) 1,69 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,13 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, d, <sup>2</sup>J = 2,6 Hz, 2H), 3,25 (CH, s, 1H), 3,33 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, s, 2H). **<sup>13</sup>C-NMR (75,462 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):**  $\delta$  (in ppm) 28,7 (CH<sub>3</sub>), 77,3 (C1, C5), 83,0 (C3), 144,1 (C2, C4).

#### *Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III), [Nd(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], **1***

Die von ERNST [46] angegebene Vorschrift wurde wie folgt modifiziert: 24,04 g (35,1 mmol) NdBr<sub>3</sub>·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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)·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

<sup>1</sup> 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- $d_8$ )<sup>1</sup>:**  $\delta$  (in ppm) –29,43 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), –1,66 ( $\text{CH}_3$ , 6H), 8,36 (CH, 1H), 20,16 ( $\text{CH}_2^{\text{endo}}$ , 2H).  **$^1\text{H-NMR}$  (300,075 MHz, Benzol- $d_6$ ):**  $\delta$  (in ppm) –30,19 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), –1,73 ( $\text{CH}_3$ , 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 eingeeengt. 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- $d_8$ ):**  $\text{M}^2$   $\delta$  (in ppm) –29,91 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), –1,68 ( $\text{CH}_3$ , 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 eingeeengt 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.

<sup>1</sup> Alle angegebenen Signale treten hier und im Folgenden, wenn nicht anders angegeben, als Singulett auf.

<sup>2</sup> 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). **<sup>1</sup>H-NMR (399,959 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** M δ (in ppm) –29,37 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –1,61 (CH<sub>3</sub>, 6H), 8,37 (CH, 1H), 20,18 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H). **D<sup>1</sup>** δ (in ppm) –26,06 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –24,50 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 5,86 (CH<sub>3</sub>, 6H), 26,51 (CH, 1H). **<sup>1</sup>H-NMR (399,957 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** M δ (in ppm) –29,31 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –1,67 (CH<sub>3</sub>, 6H), 8,32 (CH, 1H), 20,20 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H). **D** δ (in ppm) –31,21 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –28,39 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 7,09 (CH<sub>3</sub>, 6H), 41,86 (CH, 1H). **<sup>1</sup>H-NMR (300,075 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):** M δ (in ppm) –30,0 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –1,7 (CH<sub>3</sub>, 6H), 8,8 (CH, 1H), 21,0 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H). **D** δ (in ppm) –32,2 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –29,0 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 43,5 (CH, 1H).

***Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-iodid*, [Nd<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>], 2c**

Zu einer Lösung von 1 g (2,4 mmol) **1** in 50 ml Toluol werden 0,9 g (1,2 mmol) NdI<sub>3</sub>·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). **<sup>1</sup>H-NMR (499,794 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** M δ (in ppm) –29,34 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –1,57 (–CH<sub>3</sub>, 6H), 8,43 (CH, 1H), 20,21 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H). **D** δ (in ppm) –26,68 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –24,69 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 5,79 (CH<sub>3</sub>, 6H), 26,34 (CH, 1H). **<sup>1</sup>H-NMR (499,791 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** M δ (in ppm) –1,77 (CH<sub>3</sub>), 20,15 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H). **D** δ (in ppm) –29,31 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –26,77 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 6,07 (CH<sub>3</sub>, 6H), 33,57 (CH, 1H). **<sup>1</sup>H-NMR (300,075 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):** M δ (in ppm) –1,72 (CH<sub>3</sub>, 6H), 8,8 (CH, 1H), 21,0 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H). **D** δ (in ppm) –29,91 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –27,36 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 6,26 (CH<sub>3</sub>, 6H), 34,79 (CH, 1H). **<sup>1</sup>H-NMR (499,794 MHz, Cyclohexan-d<sub>12</sub>):** **D** δ (in ppm) –29,32 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –26,93 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 6,33 (CH<sub>3</sub>, 6H), 34,19 (CH, 1H).

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

**[Nd(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br(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).

<sup>1</sup> 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).

**<sup>1</sup>H-NMR (499,794 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** **M** δ (in ppm) –29,41 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –1,63 (–CH<sub>3</sub>, 6H), 8,35 (CH, 1H), 20,16 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 6,53 (koord. Pyridin, breit), 6,63 (koord. Pyridin, breit), 7,28 (koord. Pyridin, breit).

**<sup>1</sup>H-NMR (399,959 MHz, Cyclohexan-d<sub>12</sub>):** **M** δ (in ppm) –29,33 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), –1,60 (CH<sub>3</sub>, 6H), 8,32 (CH, 1H), 19,92 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 6,63 (koord. Pyridin, breit), 7,10 (koord. Pyridin, breit).

**Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bis(natrium-tetraethylaluminat),  
Nd(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·2NaAlEt<sub>4</sub>, **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<sub>4</sub>, 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).

**<sup>1</sup>H-NMR (499,794 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** (2,4-dmp)<sub>3</sub>Nd(III)-Einheiten δ (in ppm) –29,41 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 1H), –1,78 (CH<sub>3</sub>, 6H), 8,18 (CH, 1H), 20,04 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H); dimere (2,4-dmp)Nd-Einheiten –35,41 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 9,94 (CH<sub>3</sub>, 6H), 45,21 (CH, 1H), –32,91 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H); Ethylliganden 1,21 (s, 12H), 0 (br, 7H); 1,37 (s, 4 H), 0,76 (s, 5H), (*W*<sub>1/2</sub> = 9–31 Hz)

**<sup>27</sup>Al-NMR (130,248 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 260 (*W*<sub>1/2</sub> = 2274 Hz), 180 (*W*<sub>1/2</sub> = 5037 Hz), 315 (*W*<sub>1/2</sub> = sehr breit).

**Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)neodym(III)-bis(brenzcatechinato)borat,  
[Nd(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], **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).

**<sup>1</sup>H-NMR (499,794 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  (in ppm)  $-29,21$  (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H),  $-1,59$  (CH<sub>3</sub>, 6H), (CH, 1H),  $20,08$  (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), [B(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>:  $4,72$  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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Br<sub>2</sub>(thf)<sub>0,33</sub>, gef. (ber.) in %:** C: 23,73 (23,62), H: 3,48 (2,94), Br: 37,68 (37,78), Nd: 33,65 (34,10).

**<sup>1</sup>H-NMR (499,794 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** siehe Kapitel 2.5.6.

***Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III), [La(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], 4***

11,1 g (15,6 mmol) LaBr<sub>3</sub>·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-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)·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).

**<sup>1</sup>H-NMR (399,962 MHz, Cyclohexan-d<sub>12</sub>):** δ (in ppm) 1,88 (–CH<sub>3</sub>, 6H), 3,27 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 3,71 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 4,34 (CH, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR (100,581 MHz, Cyclohexan-d<sub>12</sub>):** δ (in ppm) 29,6 (CH<sub>3</sub>), 83,5 (C1, C5), 92,5 (C3), 150,5 (C2, C4).

**<sup>1</sup>H-NMR (499,791 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):** δ (in ppm) 1,83 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,40 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 3,79 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 4,32 (CH, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR (125,672 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):** δ (in ppm) 29,1 (CH<sub>3</sub>), 83,1 (C1, C5), 91,8 (C3), 150,0 (C2, C4).

**<sup>1</sup>H-NMR (300,075 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 1,91 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,30 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 3,75 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 4,41 (CH, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR (75,462 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 29,5 (CH<sub>3</sub>), 83,7 (C1, C5), 92,7 (C3), 151,0 (C2, C4).

**<sup>139</sup>La-NMR (70,599 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>, Standard):** δ (in ppm) 138 ( $W_{1/2} = 7060$  Hz).

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

**[La(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl(thf)], 5a**

Zu einer Lösung von 3,0 g (7,1 mmol) **4** in 100 ml THF werden 1,41 g (3,55 mmol) LaCl<sub>3</sub>·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).

**<sup>1</sup>H-NMR (300,075 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 1,91 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,31 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 3,75 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 4,41 (CH, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR (75,462 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 29,7 (CH<sub>3</sub>), 83,8 (C1, C5), 92,8 (C3), 151,0 (C2, C4).

***Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-bromid, [La<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>], 5b***

Zu einer Lösung von 4,81 g (11,35 mmol) **4** in 100 ml Toluol werden 4,19 g (5,68 mmol) LaBr<sub>3</sub>·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.

**$^1\text{H-NMR}$  (499,791 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ):**  $\delta$  (in ppm) 1,79 ( $-\text{CH}_3$ , 6H), 3,36 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), 3,75 ( $\text{CH}_2^{\text{endo}}$ , 2H), 4,27 (CH, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (125,672 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ):**  $\delta$  (in ppm) 29,4 ( $\text{CH}_3$ ), 83,5 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,4 (C2, C4).

**$^1\text{H-NMR}$  (399,962 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ):**  $\delta$  (in ppm) 1,83 ( $-\text{CH}_3$ , 6H), 3,34 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), 3,76 ( $\text{CH}_2^{\text{endo}}$ , 2H), 4,29 (CH, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100,57 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ):**  $\delta$  (in ppm) 29,4 ( $\text{CH}_3$ ), 83,5 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,2 (C2, C4).

**$^1\text{H-NMR}$  (300,075 MHz, THF- $\text{d}_8$ ):**  $\delta$  (in ppm) 1,91 ( $\text{CH}_3$ , 6H), 3,31 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), 3,75 ( $\text{CH}_2^{\text{endo}}$ , 2H), 4,41 (CH, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (75,462 MHz, THF- $\text{d}_8$ ):**  $\delta$  (in ppm) 29,5 ( $\text{CH}_3$ ), 83,6 (C1, C5), 92,5 (C3), 150,8 (C2, C4).

**$^{139}\text{La-NMR}$  (70,599 MHz, Cyclohexan- $\text{d}_{12}$ ):** D:  $\delta$  (in ppm) 154 ( $W_{1/2} = 11000$  Hz).

**$^{139}\text{La-NMR}$  (70,599 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ):** D:  $\delta$  (in ppm) 139 ( $W_{1/2} = 6350$  Hz), M:  $\delta$  (in ppm) 640 ( $W_{1/2} = 13000$  Hz).

**$^{139}\text{La-NMR}$  (70,599 MHz, THF- $\text{d}_8$ ):** D:  $\delta$  (in ppm) 124 ( $W_{1/2} = 6700$  Hz), M:  $\delta$  (in ppm) 513 ( $W_{1/2} = 3530$  Hz).

***Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-iodid, [La<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>], 5c***

Zu einer Lösung von 0,8 g (2 mmol) **4** in 25 ml Toluol werden 0,77 g (1 mmol) LaI<sub>3</sub>·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).

**$^1\text{H-NMR}$  (399,960 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ):**  $\delta$  (in ppm) 1,84 ( $\text{CH}_3$ , 6H), 3,40 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), 3,79 ( $\text{CH}_2^{\text{endo}}$ , 2H), 4,32 (CH, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100,580 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ):**  $\delta$  (in ppm) 29,5 ( $\text{CH}_3$ ), 83,5 (C1, C5), 92,3 (C3), 150,3 (C2, C4).

**$^1\text{H-NMR}$  (300,075 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ):**  $\delta$  (in ppm) 2,00 ( $\text{CH}_3$ , 6H), 3,52 ( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), 3,93 ( $\text{CH}_2^{\text{endo}}$ , 2H), 4,46 (CH, 1H).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (75,462 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ):**  $\delta$  (in ppm) 29,4 ( $\text{CH}_3$ ), 83,4 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,3 (C2, C4).

**$^{139}\text{La-NMR}$  (70,599 MHz, Benzol- $\text{d}_6$ ):** D:  $\delta$  (in ppm) 132 ( $W_{1/2} = 6350$  Hz).

**$^{139}\text{La-NMR}$  (70,599 MHz, THF- $\text{d}_8$ ):** D:  $\delta$  (in ppm) 130 ( $W_{1/2} = 11300$  Hz), M:  $\delta$  (in ppm) 635 ( $W_{1/2} = 3530$  Hz).

**Bis(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-bromid–Pyridin (1/1),****[La(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br(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).

**<sup>1</sup>H-NMR (399,962 MHz, Cyclohexan-d<sub>12</sub>):** δ (in ppm) 1,88 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,27 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 3,71 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 4,34 (CH, 1H), 7,07 (koord. Pyridin), 7,46 (koord. Pyridin), 8,56 (koord. Pyridin).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,581 MHz, Cyclohexan-d<sub>12</sub>):** δ (in ppm) 29,6 (CH<sub>3</sub>), 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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·2NaAlEt<sub>4</sub>, 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) NaAlEt<sub>4</sub>, 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). **<sup>1</sup>H-NMR (499,791 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 1,83 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,34 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 3,76 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 4,29 (CH, 1H); 1,38 (CH<sub>3</sub>, tr, 12H), –0,397 (CH<sub>2</sub>, q, 7H). **<sup>13</sup>C-NMR (125,672 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 29,4 (CH<sub>3</sub>), 83,5 (C1, C5), 92,3 (C3), 150,3 (C2, C4), 11,42 (CH<sub>3</sub>), 1,51 und 0,23 (breit, CH<sub>2</sub>). **<sup>27</sup>Al-NMR (130,248 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>):** δ (in ppm) 153,6 (*W*<sub>1/2</sub> = 256 Hz).

**(2,4-Dimethylpenta-1,3-dienyl)lanthan(III)-dibromid–THF (1/0,67),****[La<sub>6</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>(thf)<sub>4</sub>], 6**

Zu einer Lösung von 0,63 g (1,48 mmol) **4** in ca. 20 ml Toluol werden 2,19 g (2,97 mmol) LaBr<sub>3</sub>·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).

**<sup>1</sup>H-NMR (499,794 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** siehe Kapitel 2.7.5.

### *Tris(2,4-dimethylpenta-1,3-dienyl)yttrium(III), [Y(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] **7***

Zur Darstellung von **7** wurden 20,42 g (32,9 mmol) YBr<sub>3</sub>·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-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)·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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]·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). **<sup>1</sup>H-NMR (399,960 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 27 °C):** δ (in ppm) 1,81 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,03 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H, breit), 3,64 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H, breit), 4,24 (CH, 1H, breit).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,580 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 27 °C):** δ (in ppm) 29,2 (CH<sub>3</sub>, breit), 80,3 (C1, C5; breit), 91,0 (C3), 148,4 (C2, C4).

**<sup>1</sup>H-NMR (499,960 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, –50 °C):** δ (in ppm) 1,83 (CH<sub>3</sub>, 6H), 3,29 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup>, 2H), 3,44 (CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>, 2H), 4,11 (CH, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR (125,686 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, –50 °C):** δ (in ppm) 30,3 (CH<sub>3</sub>), 75,4 (C1, C5), 92,2 (C3), 150,5 (C2, C4).

**<sup>1</sup>H-NMR (399,960 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 27 °C):** δ (in ppm) 1,91 (CH<sub>3</sub>, 6H; W<sub>1/2</sub> = 10,14 Hz), 3,50 (CH<sub>2</sub><sup>exo</sup> und CH<sub>2</sub><sup>endo</sup>; 4 H W<sub>1/2</sub> = 181,48 Hz), 4 (CH, 1H; W<sub>1/2</sub> = 68,91 Hz).

**$^1\text{H-NMR}$  (499,960 MHz, THF- $d_8$ ,  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  (in ppm) 1,87 ( $\text{CH}_3$ , 6H), 3,21( $\text{CH}_2^{\text{exo}}$ , 2H), 3,35 ( $\text{CH}_2^{\text{endo}}$ , 2H), 4,36 (CH, 1H), THF frei 3,57 und 1,73; THF koord. 3,61 und 1,79.  **$^{89}\text{Y-NMR}$  (24,491 MHz, Toluol- $d_8$ ):** 113,6 ppm.

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

**[Y(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br(thf)], 8**

Zu einer Suspension von 0,91 g (1,67 mmol) YBr<sub>3</sub>·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  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  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).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100,580 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $27\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  (in ppm) erster Signalsatz: 30,1 ( $\text{CH}_3$ ), 87,3 (C1, C5), 91,0 (C3), 148,3 (C2, C4); zweiter Signalsatz: 29,2 ( $\text{CH}_3$ , br.), 80,2 (C1, C5; br.), 91,4 (C3; br.), 148,5 (C2, C4; br.); THF koord.: 25,87 und 68,44.  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100,581 MHz, THF- $d_8$ ,  $27\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  (in ppm) erster Signalsatz: 29,9 ( $\text{CH}_3$ ), 85,6 (C1, C5), 90,8 (C3), 148,5 (C2, C4); zweiter Signalsatz: 29,2 ( $\text{CH}_3$ , 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  $\text{AlEt}_3$  in Toluol werden mit 0,5-1 g  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>1/2</sup>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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>1/2</sup>Dioxan **1a**.

Identifikationscode	Ipds 1232
Operator	Dr. Wagner
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> NdO
<i>M</i> , g · mol <sup>-1</sup>	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)
$\alpha$ /°	118,50(3)
$\beta$ /°	91,26(3)
$\gamma$ /°	107,96(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1135,2 (5)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>ber.</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	1,374
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> - Grenzen	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Absorptionskoeffizient/mm <sup>-1</sup>	2,293
<i>F</i> (000)	478
$\theta$ - Messbereich/°	2,58 < $\theta$ < 26,10
Anzahl Reflexe gesamt	8689
Symmetrieunabhängige	4058 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0314)
Anzahl der verfeinerten Parameter	358
GooF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,057
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]:	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0290; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0736
<i>R</i> -Werte [alle Daten]:	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0329; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0754
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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- <i>K</i> <sub>α</sub> = 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

**[Nd<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>], **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 [Nd<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] **2b**.

Identifikationscode	sie 38a
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> /g · mol <sup>-1</sup>	828,93
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/ <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <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 <sup>3</sup>	1543,3 (2)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>ber.</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	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 <sup>-1</sup>	5,929
<i>F</i> (000)	804
θ-Messbereich/°	3,48 < θ < 28,00
Anzahl Reflexe gesamt	3724
Symmetrieunabhängige	3724 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0000)
Anzahl der verfeinerten Parameter	233
Goof <i>F</i> <sup>2</sup>	0,932
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0244; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0545
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0384; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0567
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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 <sup>3</sup>	0,30 · 0,20 · 0,20
Strahlung/Monochromator:	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> = 71,073 pm/Graphit
Verfeinerungsmethode:	Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome:	anisotrop
Verfeinerung der Wasserstoffatome:	alle gefunden und isotrop verfeinert

**[Nd<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>], 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 [Nd<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>] 2c.

Identifikationscode	Ipds 478
Operator	Dr. Wagner
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>7,5</sub> INd
<i>M<sub>r</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	446,84
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/ <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <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 <sup>3</sup>	1594,6 (5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>ber.</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	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 <sup>-1</sup>	5,166
<i>F</i> (000)	818
θ-Messbereich/°	2,62 < θ < 25,00
Anzahl Reflexe gesamt	11219
Symmetrieunabhängige	2727 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0416)
Anzahl der verfeinerten Parameter	233
GooF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,098
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ):	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0184; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0400
<i>R</i> -Werte [alle Daten]:	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0237; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0400
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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> <sub>α</sub> = 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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·2NaAlEt<sub>4</sub>, **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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·2NaAlEt<sub>4</sub> **1b**.

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

Identifikationscode	sie 30
Operator	Prof. Sieler
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> La
<i>M<sub>r</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	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)
$\alpha$ /°	82,254(3)
$\beta$ /°	72,697(3)
$\gamma$ /°	59,891(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2937,9 (2)
<i>Z</i>	6
<i>D<sub>ber.</sub></i> /g · cm <sup>-3</sup>	1,439
<i>h, k, l</i> - Grenzen	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Absorptionskoeffizient/mm <sup>-1</sup>	2,177
<i>F</i> (000)	1296
$\theta$ - Messbereich/°	3,21 < $\theta$ < 29,19
Anzahl Reflexe gesamt	36996
Symmetrieunabhängige	15719 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0,0267)
Completeness to $\theta$ /%	98,7
Goof <i>F</i> <sup>2</sup>	0,831
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0243; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0510
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0412; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0558
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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> <sub>α</sub> = 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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·2NaAlEt<sub>4</sub>, **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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·2NaAlEt<sub>4</sub> **4a**.

Identifikationscode	sie37
Operator	Prof. Sieler
Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>146</sub> Al <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> La <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> /g · mol <sup>-1</sup>	1513,61
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin/ <i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /pm	1258,2(1)
<i>b</i> /pm	1532,6(1)
<i>c</i> /pm	2195,9(1)
β/°	94,21(2)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4230,0 (5)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>ber.</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	1,190
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> – Grenzen	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Absorptionskoeffizient/mm <sup>-1</sup>	1,095
<i>F</i> (000)	1600
θ-Messbereich/°	3,22 < θ < 29,21
Anzahl Reflexe gesamt	68708
Symmetrieunabhängige	22622 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0594)
Anzahl der verfeinerten Parameter	1341
GooF <i>F</i> <sup>2</sup>	0,977
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0240; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0535
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0267; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0541
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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- <i>K</i> <sub>α</sub> = 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<sub>6</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>(thf)<sub>4</sub>] **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 [La<sub>6</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>(thf)<sub>4</sub>] **6**.

Identifikationscode	ipds587
Summenformel	C <sub>520</sub> H <sub>848</sub> Br <sub>96</sub> La <sub>48</sub> O <sub>32</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> /g · mol <sup>-1</sup>	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 <sup>3</sup>	19504 (13)
<i>Z</i>	–
<i>D</i> <sub>ber.</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	–
<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 <sup>-1</sup>	7,523
<i>F</i> (000)	10655
θ - Messbereich/°	2,03 < θ < 25,00
Anzahl Reflexe gesamt	41964
Symmetrieunabhängige	16436 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0972)
Completeness to θ/%	95,5
GooF <i>F</i> <sup>2</sup>	0,918
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0596; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1397
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1044; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1584
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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-K <sub>α</sub> = 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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], **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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] **7**.

Identifikationscode	sie 22
Operator	Prof. Sieler
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> Y
<i>M<sub>r</sub></i> /g · mol <sup>-1</sup>	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)
$\alpha$ /°	93,958(19)
$\beta$ /°	106,526(17)
$\gamma$ /°	89,894(18)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2001,9 (5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>ber.</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	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 <sup>-1</sup>	2,910
<i>F</i> (000)	792
$\theta$ - Messbereich/°	2,51 < $\theta$ < 28,00
Anzahl Reflexe gesamt	19058
Symmetrieunabhängige	8843 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,1267)
Parameter	398
Completeness to $\theta$ /%	91,5
Goof <i>F</i> <sup>2</sup>	0,708
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0620; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1353
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,2039; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1804
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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> <sub>α</sub> = 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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>1/2</sup>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(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>1/2</sup>Dioxan **7a**.

Identifikationscode	cd 28
Operator	Dr. Wagner
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> Y • 0,5 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )
<i>M<sub>r</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	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 <sup>3</sup>	1108,08(15)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>ber.</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	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 <sup>-1</sup>	2,639
<i>F</i> (000)	444
θ - Messbereich/°	3,48 < θ < 33,45
Anzahl Reflexe gesamt	10280
Symmetrieunabhängige	7312 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0665)
Parameter	398
Completeness to θ/%	84,5
Goof <i>F</i> <sup>2</sup>	1,084
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0655; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1462
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0940; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1648
Restelektronendichte <i>max/min</i> /e · Å <sup>-3</sup>	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 <sub>α</sub> = 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

**[Y<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>], **9****

Zur Gewinnung geeigneter Einkristalle von **9** wurde eine Lösung von ca. 0,5 g [Y(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br(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 [Y<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] **9**.

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

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

**Zusätzliche Informationen**

Messgerät:	Stoe-STADI 4
Messtemperatur:	293(2) K
Kristallfarbe:	intensiv gelb
Strahlung/Monochromator:	Mo-K <sub>α</sub> = 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