

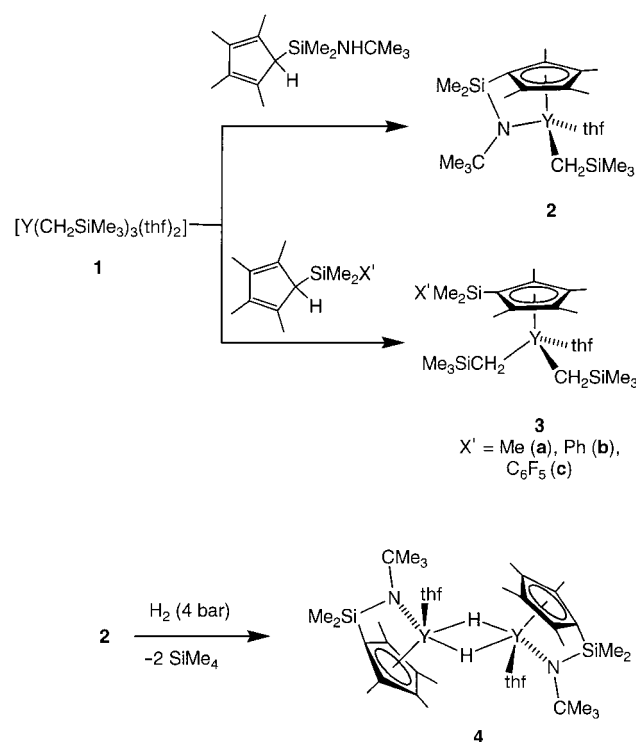
Halbsandwich-Alkyl- und Hydridoyttriumkomplexe: einfache Synthese und Polymerisationskatalyse polarer Monomere**

Kai C. Hultzs, Thomas P. Spaniol und Jun Okuda*

Strukturell gut charakterisierte Organometallkomplexe der Seltenen Erden^[1] wie Lanthanocenhydride und -alkyle des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{LnX}]_2$ ($\text{X} = \text{H}$, Alkyl) beanspruchen in jüngster Zeit erhebliches Interesse als kokatalysatorfreie homogene Polymerisationskatalysatoren sowohl für unpolare als auch polare Monomere.^[2] Katalysatorsysteme auf der Basis von Komplexen mit nur einem Cyclopentadienylliganden sollten gegenüber sterisch anspruchsvolleren Monomeren noch aktiver sein.^[3] Die herkömmliche Synthese von Mono(cyclopentadienyl)seltenerd-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{LnX}_2(\text{L})_n]$, bei dem mindestens einer der Liganden X ein Hydrid oder ein Alkylrest ist, leidet oft an At-Komplexbildung mit Alkalimetallsalzeinschluß.^[3, 4] Infolgedessen wurde nur eine begrenzte Zahl von Halbsandwichkomplexen dieses Typs synthetisiert, und ihre katalytische Leistungsfähigkeit bleibt unerschlossen.^[5] Wir berichten hier über eine bemerkenswert einfache Alkaneliminierung^[6] als Zugang zu Yttriumkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{X}')\text{YX}_2(\text{thf})]$ sowie über erste Ergebnisse zur Polymerisation von *tert*-Butylacrylat und Acrylnitril mit diesen Komplexen.

Die Reaktion von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ **1**^[7] mit $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{SiMe}_2\text{X}'$ ($\text{X}' = \text{NHCMe}_3$, Me, Ph, C_6F_5) in Pentan bei 0°C führte in 2 h zur quantitativen Bildung (NMR) der Halbsandwich-Yttriumkomplexe $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NHCMe}_3)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ **2** oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{X}')\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ **3** neben Tetramethylsilan (Schema 1, Tabelle 1). Der verbrückte Amido-Cyclopentadienyl-Komplex **2** wurde in Form farbloser Kristalle isoliert. Die Komplexe **3a–c** sind farblose bis gelbliche Kristalle, die unterhalb von Raumtemperatur schmelzen. Alle Komplexe sind in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich. Bemerkenswerterweise konnten ^1H -NMR-spektroskopisch keine Metallocenkomplexe nachgewiesen werden: Der Überschuss an Cyclopentadien blieb selbst in Gegenwart von zwei Äquivalenten $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{SiMe}_3$ unumgesetzt zurück. Das Vorhandensein des Siliciumsubstituenten am Cyclopentadien ist für die erfolgreiche Komplexierung kritisch. Gemische aus Mono- und Bis(cyclopentadienyl)-Komplexen wurden bei Verwendung von siliciumfreien Cyclopentadienen wie $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$ erhalten.

Bei Raumtemperatur weisen die Komplexe in Lösung thf-Liganden auf, die sowohl auf der chemischen als auch auf der NMR-Zeitskala labil sind. Dies zeigt sich am spontanen



Schema 1.

Austausch aller thf-Moleküle bei Zugabe von $[\text{D}_8]\text{thf}$ und an der beträchtlichen Hochfeldverschiebung der Signale für die α - und β -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei Temperaturerniedrigung. (Bei **2** beobachtet man bei -80°C die Dekoaleszenz der Signale in solche für freies und koordiniertes thf.) Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wurde über die chemischen Verschiebungen von α - und β - CH_2 ermittelt.^[8, 9] Die Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ lieferte die thermodynamischen Parameter $\Delta_r H^\circ = (24 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_r S^\circ = (61 \pm 12) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für **2**. Die positive Reaktionsentropie und -enthalpie stehen in Einklang mit einem dissoziativen Prozeß. Der Komplex **2** ist thermisch recht robust: Er zersetzt sich nach einer Kinetik 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = (600 \pm 10) \text{ min}$ ($k_1 = (1.92 \pm 4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) bei 50°C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (NMR-spektroskopisch bestimmt) zu Tetramethylsilan und anderen, bislang nicht identifizierten Produkten der C-H-Aktivierung. Die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = (145 \pm 16) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = (110 \pm 50) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung von **2** berechnet. Die Bis(alkyl)-Komplexe **3a–c** zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur.

Die Hydrierung von **2** in Pentan bei Raumtemperatur führte zum dimeren Hydridokomplex **4** als farblosem Pulver in reproduzierbar guten Ausbeuten (Schema 1).^[10] Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** bei 50°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (Abbildung 1), das nur ein Hydridsignal ($\delta = 5.50$, $^1J(\text{Y}, \text{H}) = 28.8 \text{ Hz}$) zeigt, stimmt mit einer spiegelsymmetrischen Molekülstruktur überein, die jedoch durch die rasche Umwandlung zweier unsymmetrischer Diastereomere bedingt ist. Die gegenseitige Umwandlung ist bei -40°C ausreichend langsam, so daß ein ^1H -NMR-Spektrum erhalten wird, in dem zwei Triplets für

[*] Prof. Dr. J. Okuda, Dipl.-Chem. K. C. Hultzs, Dr. T. P. Spaniol
Institut für Anorganische Chemie und
Analytische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 24, D-55099 Mainz
Fax: (+49) 6131-395605
E-mail: okuda@mail.uni-mainz.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der BASF AG (Kunststofflaboratorium) und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unterstützt. K.C.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2**, **3a–c** und **4**. NMR-Spektren in $[D_6]$ Benzol bei 400 (1H), 100.6 (^{13}C), 79.5 (^{29}Si) sowie 376.4 MHz (^{19}F) und 25 °C (wenn nicht anders angegeben).

2: 1H -NMR: $\delta = -0.93$ (d, $^2J(Y,H) = 3.1$ Hz, 2H, $Y-CH_2$), 0.28 (s, 9H, $CH_2Si(CH_3)_3$), 0.74 (s, 6H, $Si(CH_3)_3$), 1.02 (m, 4H, $\beta-CH_2$, thf), 1.38 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.04, 2.19 (s, 6H, Ring- CH_3), 3.30 (m, 4H, $\alpha-CH_2$, thf); ^{13}C -NMR: $\delta = 4.7$ ($CH_2Si(CH_3)_3$), 8.4 ($NSi(CH_3)_3$), 11.5, 14.0 (Ring- CH_3), 24.7 ($\beta-CH_2$, thf), 26.2 (d, $^1J(Y,C) = 44.9$ Hz, YCH_2), 36.0 ($C(CH_3)_3$), 54.0 ($C(CH_3)_3$), 70.7 ($\alpha-CH_2$, thf), 106.6 (Ring-C an Si gebunden), 122.3, 126.4 (Ring-C); ^{29}Si -NMR: $\delta = -25.0$ ($NSiMe_2$), -2.7 (d, $^2J(Y,Si) = 1.9$ Hz, CH_2SiMe_3).

3a: 1H -NMR: $\delta = -0.61$ (d, $^2J(Y,H) = 3.1$ Hz, 4H, YCH_2), 0.30 (s, 18H, $CH_2Si(CH_3)_3$), 0.41 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.15 (m, 4H, $\beta-CH_2$, thf), 1.96, 2.24 (s, 6H, Ring- CH_3), 3.52 (m, 4H, $\alpha-CH_2$, thf); ^{13}C -NMR: $\delta = 2.6$ ($Si(CH_3)_3$), 4.6 ($CH_2Si(CH_3)_3$), 11.5, 14.6 (Ring- CH_3), 24.8 ($\beta-CH_2$, thf), 34.7 (d, $^1J(Y,C) = 43.7$ Hz, YCH_2), 70.4 ($\alpha-CH_2$, thf), 115.0 (Ring-C an Si gebunden), 123.3, 126.4 (Ring-C); ^{29}Si -NMR: $\delta = -10.3$ ($SiMe_3$), -3.2 (d, $^2J(Y,Si) = 2.1$ Hz, CH_2SiMe_3).

3b: 1H -NMR: $\delta = -0.58$ (d, $^2J(Y,H) = 3.1$ Hz, 4H, YCH_2), 0.30 (s, 18H, $CH_2Si(CH_3)_3$), 0.69 (s, 6H, $Si(CH_3)_3$), 1.20 (m, 4H, $\beta-CH_2$, thf), 1.97, 2.15 (s, 6H, Ring- CH_3), 3.47 (m, 4H, $\alpha-CH_2$, thf), 7.17 (m, 3H, C_6H_5), 7.53 (m, 2H, C_6H_5); ^{13}C -NMR: $\delta = 1.8$ ($Si(CH_3)_3$), 4.6 ($CH_2Si(CH_3)_3$), 11.6, 14.8 (Ring- CH_3), 24.9 ($\beta-CH_2$, thf), 34.9 (d, $^1J(Y,C) = 43.7$ Hz, YCH_2), 70.0 ($\alpha-CH_2$, thf), 112.6 (Ring-C an Si gebunden), 123.6, 127.1 (Ring-C), 128.0, 128.8, 134.3 (C_6H_5), 141.6 (*ipso*- C_6H_5); ^{29}Si -NMR: $\delta = -13.8$ ($SiMe_2Ph$), -3.2 (d, $^2J(Y,Si) = 2$ Hz, CH_2SiMe_3).

3c: 1H -NMR: $\delta = -0.65$ (d, $^2J(Y,H) = 3.1$ Hz, 4H, YCH_2), 0.28 (s, 18H, $CH_2Si(CH_3)_3$), 0.78 (t, 6H, $^3J(F,H) = 1.6$ Hz, $Si(CH_3)_2C_6F_5$), 1.25 (m, 4H, $\beta-CH_2$, thf), 1.85, 2.19 (s, 6H, Ring- CH_3), 3.50 (m, 4H, $\alpha-CH_2$, thf); ^{13}C -NMR: $\delta = 2.6$ ($Si(CH_3)_2C_6F_5$), 4.5 ($CH_2Si(CH_3)_3$), 11.4, 14.3 (Ring- CH_3), 25.0 ($\beta-CH_2$, thf), 35.0 (d, $^1J(Y,C) = 43.7$ Hz, YCH_2), 69.9 ($\alpha-CH_2$, thf), 110.0 (Ring-C an Si gebunden), 112.3 (*ipso*- C_6F_5), 123.9, 126.9 (Ring-C), 136.2, 147.8, 150.2 (m, C_6F_5); ^{29}Si -NMR: $\delta = -13.8$ ($SiMe_2C_6F_5$), -3.2 (d, $^2J(Y,Si) = 1.8$ Hz, CH_2SiMe_3); ^{19}F -NMR: $\delta = -105.6$ (m, *o*- C_6F_5), -130.7 (t, $^3J(F,F) = 21$ Hz, *p*- C_6F_5), -139.0 (m, *m*- C_6F_5).

4: 1H -NMR ($[D_8]$ Toluol, 50 °C): $\delta = 0.69$ (s, 6H, $Si(CH_3)_3$), 1.36 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.46 (br. m, 4H, $\beta-CH_2$, thf), 2.09, 2.22 (s, 6H, Ring- CH_3), 3.82 (br. m, 4H, $\alpha-CH_2$, thf), 5.50 (t, 1H, $^1J(Y,H) = 28.8$ Hz, Y_2H_2); ^{13}C -NMR ($[D_8]$ Toluol, 50 °C): $\delta = 8.6$ ($Si(CH_3)_3$), 12.2, 14.3 (Ring- CH_3), 25.2 ($\beta-CH_2$, thf), 36.8 ($C(CH_3)_3$), 55.0 ($C(CH_3)_3$), 72.1 ($\alpha-CH_2$, thf), 108.5 (Ring-C an Si gebunden), 125.8 (Ring-C); ^{29}Si -NMR ($[D_8]$ Toluol, 50 °C): $\delta = -25.5$.

4 (Hauptisomer): 1H -NMR ($[D_8]$ Toluol, -40 °C): $\delta = 0.81$, 0.95 (s, 3H, $Si(CH_3)_3$), 1.17 (m, 4H, $\beta-CH_2$, thf), 1.52 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.02 (s, 6H, Ring- CH_3), 2.11, 2.54 (s, 3H, Ring- CH_3), 3.47, 3.85 (br. m, 2H, $\alpha-CH_2$, thf), 5.27 (t, 1H, $^1J(Y,H) = 29.0$ Hz, Y_2H_2); ^{13}C -NMR ($[D_8]$ Toluol, -40 °C): $\delta = 8.2$, 9.3 ($Si(CH_3)_3$), 12.1, 12.3, 13.9, 14.7 (Ring- CH_3), 25.0 ($\beta-CH_2$, thf), 36.3 ($C(CH_3)_3$), 54.7 ($C(CH_3)_3$), 72.7 ($\alpha-CH_2$, thf), 107.1 (Ring-C an Si gebunden), 119.6, 122.8, 126.0, 126.2 (Ring-C); ^{29}Si -NMR ($[D_8]$ Toluol, -40 °C): $\delta = -25.6$.

4 (Nebenisomer): 1H -NMR ($[D_8]$ Toluol, -40 °C): $\delta = 1.20$ (m, 4H, $\beta-CH_2$, thf), 1.44 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.05, 2.14, 2.20, 2.51 (s, 3H, Ring- CH_3), 3.78 (br. m, 4H, $\alpha-CH_2$, thf), 5.45 (t, 1H, $^1J(Y,H) = 28.6$ Hz, Y_2H_2); ^{13}C -NMR ($[D_8]$ Toluol, -40 °C): $\delta = 8.5$, 9.0 ($Si(CH_3)_3$), 11.6, 13.3, 14.1, 15.2 (Ring- CH_3), 24.9 ($\beta-CH_2$, thf), 36.4 ($C(CH_3)_3$), 55.0 ($C(CH_3)_3$), 72.4 ($\alpha-CH_2$, thf), 107.7 (Ring-C an Si gebunden), 119.9, 123.3, 125.8 (Ring-C); ^{29}Si -NMR ($[D_8]$ Toluol, -40 °C): $\delta = -25.7$.

die verbrückenden Hydridoliganden ($\delta = 5.27$, 5.45; $^1J(Y,H) = 29.0$ bzw. 28.6 Hz) vorliegen und alle anderen Signale verdoppelt sind. Dem Signalverhältnis zufolge liegt **4** in $[D_8]$ Toluol als 4:1-Gemisch zweier unsymmetrischer Diastereomere vor.

Ein ORTEP-Diagramm der Struktur von **4** im Kristall zeigt Abbildung 2.^[11] Es liegen racemische Paare C_2 -symmetrischer homochiraler Dimere vor. Die beiden verbrückten Amido-Cyclopentadienyl-Yttrium-Einheiten sind über zwei Wasser-

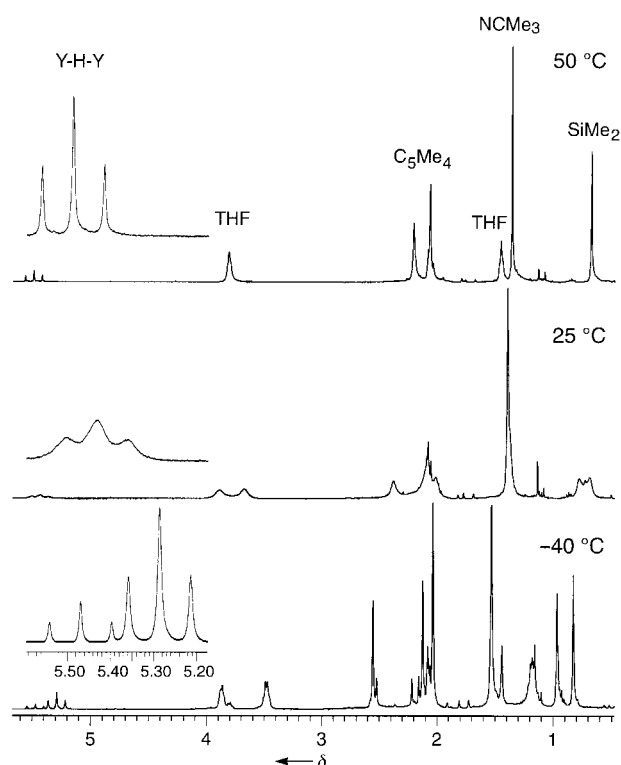


Abbildung 1. Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums von **4** in $[D_8]$ Toluol.

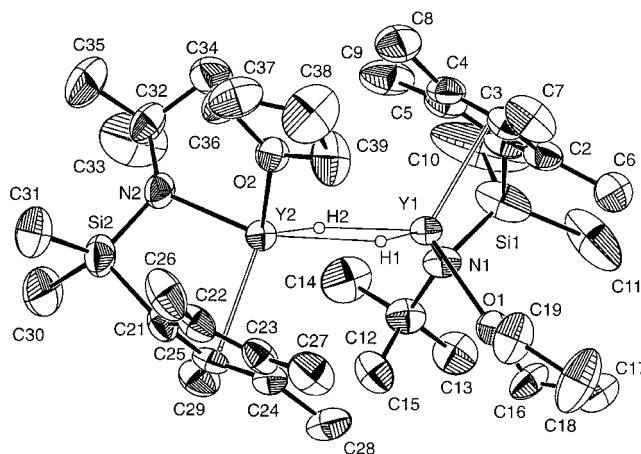


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome, ausgenommen die verbrückenden Hydridoliganden, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Y1-H1 2.48(4), Y1-H2 1.98(6), Y2-H1 2.39(4), Y2-H2 2.31(6), $Cp_{Zentr1}-Y1$ 2.351(8), $Cp_{Zentr2}-Y2$ 2.342(8), Y1-N1 2.250(6), Y2-N2 2.237(6), Y1-O1 2.361(5), Y2-O2 2.378(5), Y1-Y2 3.672(1); Y1-H1-Y2 98(2), Y1-H2-Y2 117(2), H1-Y1-H2 74(2), H1-Y2-H2 71(2), $Cp_{Zentr1}-Y1-N1$ 97.8(2), $Cp_{Zentr1}-Y1-O1$ 112.6(2), $Cp_{Zentr1}-Y1-H1$ 105(2), $Cp_{Zentr1}-Y1-H2$ 119(2), N1-Y1-O1 93.1(2), N1-Y1-H1 156.8(9), N1-Y1-H2 95(2), $Cp_{Zentr2}-Y2-N2$ 97.4(2), $Cp_{Zentr2}-Y2-O2$ 113.5(2), $Cp_{Zentr2}-Y2-H1$ 103(1), $Cp_{Zentr2}-Y2-H2$ 118(2), N2-Y2-O2 94.8(2), N2-Y2-H1 160(1), N2-Y2-H2 99(1).

stoffatome *trans*-ständig verknüpft. Die Y_2H_2 -Einheit ist beträchtlich verzerrt (unter Berücksichtigung der Problematik bei der Verfeinerung von Wasserstoffatomen), was möglicherweise durch die sterische Abstoßung zwischen den beiden

($\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3$)-Liganden und durch den starken *trans*-Einfluß des Amidoliganden verursacht wird (Y1-H1 2.48(4), Y1-H2 1.98(6), Y2-H1 2.39(4), Y2-H2 2.31(6) Å; Y1-H2-Y2 117(2), Y1-H1-Y2 98(2)°). Der Y-Y-Abstand (3.672(1) Å) ähnelt denen in anderen dimeren Yttriumhydridokomplexen.^[12] Die Y-N-Abstände (2.250(6) und 2.237(6) Å) sind signifikant kürzer als die in den Heterodimetall-Yttrocenen $\text{Li}[\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{X})_2]$ ($\text{C}_5\text{R}_4 = \text{C}_5\text{Me}_4$, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$; $\text{X} = \text{OMe}$, NMe_2)^[13a] und im Halbsandwichkomplex $[\text{Li}(\text{thf})][\text{Y}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}]$,^[13b] jedoch länger als die in $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2]$.^[13c] Im Unterschied zu Lanthanocenhydriden unterliegt **4** keinem H/D-Scrambling in deuterierten Lösungsmitteln und ist in $[\text{D}_6]$ Benzol bei 50 °C über mehr als 24 h thermisch stabil.^[14]

Während α -Olefine wie 1-Hexen oder Styrol mit den Alkylkomplexen **2** und **3a** (25 °C, $[\text{D}_6]$ Benzol, mehrere Tage) nur langsam reagieren, bildet der Hydridokomplex **4** wohldefinierte Monoinsertionsprodukte. Ethen wird von allen Komplexen glatt polymerisiert. Darüber hinaus katalysieren die Komplexe **2**, **3a** und **4** die Polymerisation von polaren Monomeren wie *tert*-Butylacrylat, und im Unterschied zu Lanthanocenhydrido- und -alkylkomplexen katalysieren sie auch die Polymerisation von Acrylnitril (Tabelle 2).^[15] *tert*-Butylacrylat wird in Gegenwart von einem der Komplexe **2–4** bei Temperaturen bis zu –30 °C (d.h. deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur) zu Poly(*tert*-butylacrylat) in hohen Ausbeuten und mit Molekulargewichten $M_n > 20000$ polymerisiert. Mit dem Hydridokomplex **4** ist der Initiierungsschritt etwas langsamer. Die Molekulargewichtsverteilungen der isolierten Polymere sind im Bereich 1.5–2.0,^[16] und den ¹³C-NMR-Spektren zufolge ist die Polymermikrostruktur überwiegend ataktisch. Eine intensive orangefarbene Lösung entsteht, sobald Acrylnitril zu einer Toluollösung von **2**, **3a** oder **4** gegeben wird ($\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 353 \text{ nm}$ (22000) für **2** in Gegenwart eines Äquivalents Acrylnitril). Anschließend fällt gelbes, ataktisches Poly(acrylnitril) aus. Die ungewöhnliche Farbe wird einer intermolekularen Charge-Transfer-Bande zwischen einem f^0d^0 -Komplex und einem Elektronenakzeptor zugeschrieben.^[17] Einem raschen Kettenwachstumsschritt

scheint ein langsamer Initiierungsschritt vorgelagert zu sein, bei dem das koordinierte thf-Molekül am Yttriumzentrum durch das Monomer unter Bildung der aktiven Spezies, eines Ketteniminatokomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{X})\text{Y}(\text{N}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{R})]$, in einer 1,4-Insertion substituiert wird.^[18]

Experimentelles

2: Eine Lösung von **1** (250 mg, 0.51 mmol), hergestellt aus $\text{YCl}_3(\text{thf})_{3.5}$ und $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, in 10 mL Pentan wurde bei 0 °C mit einer Lösung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{SiMe}_2\text{NHCMe}_3$ ^[3b] (128 mg, 0.51 mmol) in Pentan (3 mL) versetzt. Es wurde 2 h bei 0 °C gerührt, danach wurde die Lösung abdekantiert und im Vakuum eingengt. Umkristallisation des Rohproduktes aus Pentan bei –30 °C lieferte 233 mg (92 %) **2** in Form farbloser Kristalle. Die Komplexe **3a–c** wurden analog hergestellt.

4: Eine Lösung von **2** (630 mg, 1.27 mmol) in 10 mL Pentan wurde in einen dickwandigen 100-mL-Glasreaktor überführt. Bei Raumtemperatur wurde H_2 (4 atm) aufgepreßt und die Lösung heftig gerührt. Nach 7 h Rühren wurde die überstehende Lösung vom weißen Niederschlag von **4** abdekantiert. Man erhielt 335 mg (64 %) **4** in Form eines weißen Pulvers. Korrekte Elementaranalysen (C, H, N) wurden für alle Verbindungen erhalten.

Eingegangen am 13. August 1998 [Z12286]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 230–233

Stichwörter: Alkylkomplexe • Cyclopentadienide • Hydridokomplexe • Polymerisationen • Yttrium

Tabelle 2. Polymerisation von *tert*-Butylacrylat und Acrylnitril mit **2**, **3a** und **4** in Toluol.

Kat.	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	$[\text{M}_0]/[\text{Kat.}]$	Ausb. [%]	$M_n \times 10^{-3}$ [g mol ⁻¹]	M_w/M_n	mm ^[c] [%]	mr ^[c] [%]	rr ^[c] [%]
<i>tert</i> -Butylacrylat									
2	25	2	95	85	25 ^[a]	1.56	21	50	29
2	–30	18	79	98	30 ^[a]	1.97	19	50	31
2	–30	18	201	90	38 ^[a]	1.61	25	49	26
2	–30	18	309	38	38 ^[a]	1.50	29	48	23
3a	–30	17	77	99	68 ^[a]	1.62	25	45	30
4	25	3	181	11	13 ^[a]	1.69	30	46	24
Acrylnitril									
2	25	16	328	24	3.3 ^[b]		27	41	32
2	–30	48	198	48	5.0 ^[b]		30	44	26
3a	–30	14	256	66	3.4 ^[b]		26	43	31
4	25	24	185	24	–		30	41	29

[a] Gelpermeationschromatographie in thf, universelle Kalibrierung relativ zu Polystyrol-Standards. [b] ¹H-NMR spektroskopische Endgruppenanalyse. [c] Mit mm, mr und rr sind jeweils iso-, hetero- bzw. syndiotaktische Triaden bezeichnet.

- [1] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865.
- [2] a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51; b) H. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Takemoto, M. Yamashita, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 67, 187; c) H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1745; d) D. G. H. Ballard, A. Courtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 994; e) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091; f) E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7606; g) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4908; h) M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1996**, 29, 1798; i) L. S. Boffa, B. M. Novak, *Macromolecules* **1997**, 30, 3494.
- [3] a) P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867; b) P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623; c) C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, 13, 69.
- [4] a) I. Albrecht, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C29; b) H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, C5.
- [5] a) H. van der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, 8, 255; b) H. van der Heijden, P. Pasman, E. J. M. de Boer, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, 8, 1459; c) H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 2637; d) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, C5; e) A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1913.
- [6] a) M. Booij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79; b) Y. Mu, W. E. Piers, D. C. MacQuarrie, M. J. Zaworotko, V. G. Young, Jr., *Organometallics* **1996**, 15, 2720.
- [7] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [8] a) F. L. Slejko, R. S. Drago, D. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9210; b) M. L. H. Green, L.-L. Wong, A. Sella, *Organometallics* **1992**, 11, 2660.
- [9] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, 14, 789.
- [10] **3a** und **3b** können auf ähnliche Weise hydriert werden. Man erhält pentanlösliche Komplexe mit der wahrscheinlichen Formel $[(\eta^5\text{-}$