

Komplekxkatalyse LI. ¹ Komplexe des Tris(allyl)lanthans mit verschiedenen Donorliganden $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{L}$ (L:DME, TMED, 2HMPT) und ihre katalytischen Eigenschaften in der stereospezifischen Butadienpolymerisation

Rudolf Taube ^{a,*}, Heike Windisch ^b, Helga Weißenborn ^c, Holger Hemling ^d,
Herbert Schumann ^d

^a Technische Universität München, Anorganisch-Chemisches Institut, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany

^b Bayer, Zentrale Forschung ZF-MFE, Gebäude Q 18, 51368 Leverkusen, Germany

^c Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, 06099 Merseburg, Germany

^d Technische Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany

Eingegangen 20 Mai 1997

Abstract

The dimeric tris(allyl)lanthanum dioxane complex $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1.5}]_2$ **1** can be transformed by reaction with other donor ligands in monomeric complexes of the type $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{L}]$ (L:DME = dimethylethyleneglycolether (**2**), TMED = tetramethylethylenediamine (**3**) and 2HMPT = hexamethylphosphorictriamide (**4**)). The complexes were characterized by elemental analysis, ¹H-, ¹³C and ¹³⁹La NMR spectroscopy. Single crystal X-ray structure analysis of **3** gave the formula $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^2\text{-Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)]$ in the monoclinic space group $P2_1/n$ with cell parameters $a = 8.124(4)$ Å, $b = 14.458(6)$ Å, $c = 15.233(7)$ Å and $\beta = 94.14(2)^\circ$. The complexes catalyze polymerization of butadiene in toluene at 50°C with high 1,4-*trans* selectivity. The catalytic activity decreases accordingly to $1 \approx 2 > 3 \gg 4$ depending on the bond strength of the ligands. With addition of methylaluminoxane (MAO) the catalytic activity increases correspondingly and a 1,4-*cis* selectivity of 40-60% is obtained.

Zusammenfassung

Der dimere Tris(allyl)lanthan-Dioxan-Komplex $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1.5}]_2$ **1** kann durch Reaktion mit anderen Donorliganden in monomere Komplexe des Typs $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{L}]$ überführt werden (L:DME = Dimethylethylenglykolether(**2**), TMED = Tetramethylethylenediamin (**3**) und 2HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid (**4**)). Die Komplexe wurden durch Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C- und ¹³⁹La- NMR- Spektroskopie charakterisiert. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab für **3** die Formel $[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellparametern $a = 8.124(4)$ Å, $b = 14.458(6)$ Å, $c = 15.233(7)$ Å und $\beta = 94.14(2)^\circ$. Die Komplexe katalysieren in Toluol bei 50°C die Polymerisation von Butadien mit hoher *trans*-Selektivität. Die katalytische Aktivität sinkt gemäß $1 \approx 2 > 3 \gg 4$ in Abhängigkeit von der Bindungsstärke der Liganden. Bei Zusatz von Methylaluminoxan (MAO) erhöht sich die katalytische Aktivität entsprechend, und es wird eine 1,4-*cis*-Selektivität von 40–60% erreicht. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Allyl; Butadiene; Catalysis; Donor ligands; Lanthanum; Polymerization

* Corresponding author.

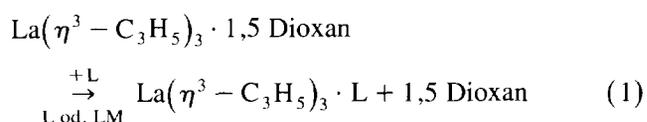
¹ L. Mitteilung siehe [S. Maiwald, H. Weißenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.*, 198 (1997) im Druck].

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus der Stereoregulierung und der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen in der allyllanthanoidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation [1,2] haben wir kürzlich über die Darstellung, Struktur und katalytischen Eigenschaften der ersten neutralen Tris(allyl)lanthanoid-Komplexe $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5$ Dioxan und $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ berichtet [3]. Die Verbindungen sind aus dem bekannten Tetrakis(allyl)lanthanoid-Komplexen $\text{Li}[\text{Ln}(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5$ Dioxan ($\text{Ln} = \text{La}$ [4], Nd [5,6]) durch Abspaltung von Lithiumallyl mit Bortriethyl als Carbanionen-Akzeptor in Dioxan gut zugänglich. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse wurde für die Lanthanverbindung die dimere Struktur $\{[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}$ **1** und für die Neodymverbindung ein polymerer Aufbau $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]_n$ mit entsprechenden Dioxan-Brücken nachgewiesen. Beide Verbindungen katalysieren in Toluol ohne weitere Zusätze mit hoher Selektivität die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens und liefern damit einen direkten chemischen Nachweis für den Allyleinschubmechanismus. Um den Einfluß von Neutralliganden auf die Struktur und katalytische Wirkung der Tris(allyl)lanthanoidkomplexe zu klären, haben wir vom Tris(allyl)lanthan noch einige weitere Addukte, und zwar mit den Neutralliganden DME, TMED und HMPT, synthetisiert und charakterisiert und unter vergleichbaren Bedingungen ihre katalytischen Eigenschaften für die Butadienpolymerisation ohne Zusätze und in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) als Kokatalysator näher untersucht.

2. Darstellung und Eigenschaften der Tris(allyl)lanthan-Komplexe $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{L}$ mit L: DME(2), TMED(3) und 2HMPT(4)

Die Synthese der Tris(allyl)lanthan-Komplexe gelingt ausgehend vom Dioxan-Addukt $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5$ Dioxan **1** durch Substitution des Dioxans in überschüssigem Liganden L oder einem geeigneten Lösungsmittel (LM) gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung (**1**) unter sorgfältigem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß:



L: DME, TMED, 2HMPT; LM = Lösungsmittel.

Das Dimethylglykoether-Addukt **2** erhält man aus einer konzentrierten Lösung von **1** in diesem Ether. Aus der orangefarbenen Lösung scheiden sich bei -25°C

nach Stehen über Nacht orangefarbene Kristalle ab, die jedoch nach dem Abfiltrieren bei Raumtemperatur in dem noch anhaftenden Lösungsmittel zerfließen. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen und der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise konnte das Reaktionsprodukt als orangefarbene, lackartige Festsubstanz erhalten werden. Die Elementaranalyse und die NMR-spektroskopische Charakterisierung bewies die Bildung eines DME-Monoadduktes $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{DME}$ **2**.

Zur Darstellung des Tetramethylethyldiamin-Adduktes **3** diente der Neutralligand ebenfalls als Lösungsmittel. Aus der klaren, gelben Lösung von **1** in TMED fallen beim Einengen im Vakuum intensive gelbe Kriställchen aus. Durch Abkühlung des Reaktionsansatzes auf -78°C wurde die Abscheidung vervollständigt, anschließend die kalte Mutterlauge rasch dekantiert und das kristalline Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet. Elementaranalyse und NMR-spektroskopische Charakterisierung ergaben die Zusammensetzung $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{TMED}$ **3**.

Für die Addukt-Bildung mit Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Versetzt man eine Suspension von **1** in Toluol mit 2 Äquivalenten HMPT, so erhält man eine hellgelbe Lösung, die im Vakuum bis zur beginnenden Ölbildung eingeengt und dann bei Raumtemperatur mit Pentan überschichtet wurde. Innerhalb eines Tages bildete sich ein blaßgelber kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Aus der Elementaranalyse und der NMR-spektroskopischen Charakterisierung folgt die Bildung eines Bis(adduktes) $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{HMPT}$ **4**.

Ebenso wie **1** sind auch die neuen Addukte **2**, **3** und **4** extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. **2** löst sich ähnlich wie **1** sehr gut in THF und DME, ist auch gut in Dioxan löslich und praktisch unlöslich in Diethylether, Toluol und Pentan. Durch die Einführung von TMED und HMPT kann die Löslichkeit deutlich verbessert werden. So lösen sich **3** und **4** außer in den bereits genannten Ethern auch in Diethylether sowie in Toluol, wobei **4** noch etwas besser löslich ist als **3**. In Gegenwart von protischen bzw. halogenhaltigen Lösungsmitteln tritt bei allen Komplexen mehr oder weniger rasch eine Zersetzung unter Entfärbung ein.

Unterschiedlich ist auch die thermische Stabilität der Addukte, die sich in der Reihe **2** > **3** > **4** deutlich erhöht. Während **2** bereits ab 50°C schmilzt und bei weiterer Temperaturerhöhung bis auf ca. 100°C sich allmählich schwarz färbt, zeigt **3** erst ab 75°C eine langsame Dunkelfärbung und schmilzt dann bei etwa 105°C unter Zersetzung und Gasentwicklung. Bei **4** beginnt sich die Festsubstanz erst ab 100°C dunkel zu färben und die Zersetzung unter Schmelzen und Gasentwicklung erfolgt dann bei 144°C . Unter Argon können die Komplexe bei -25°C monatelang ohne äußere Veränderung

aufbewahrt werden, bei Raumtemperatur beginnen sie sich im Verlauf einer Woche deutlich dunkel zu färben.

3. NMR spektroskopische Charakterisierung

Die in THF- d_8 und zum Teil auch in C_6D_6 aufgenommenen 1H - und ^{13}C - NMR- Spektren der neuen Tris(allyl)lanthan-Addukte **2**, **3** und **4** zeigen ebenso wie die von **1** [3] jeweils nur die Signale für eine η^3 -koordinierte Allylgruppe, vgl. dazu die Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen für alle Verbindungen in Tabelle 1 und die detaillierten Angaben in Sektion 6.

So werden im 1H - NMR- Spektrum jeweils zwei Dubletts für die anti- und syn-ständigen Protonen der beiden terminalen Methylengruppen und ein Multipllett für das Proton der mittelständigen Methingruppe gefunden, und das ^{13}C - NMR- Spektrum zeigt in allen Fällen entsprechend nur zwei Signale für die beiden strukturell unterschiedlichen C-Atome (terminal- und mittelständig) der π -gebundenen Allylgruppe. Außerdem wurden auch die ^{139}La - NMR- Spektren der Komplexe aufgenommen, deren chemische Verschiebungen in einem anderen Zusammenhang bereits mitgeteilt und kurz diskutiert worden sind [7].

Bei **2** stimmen sämtliche chemische Verschiebungen mit **1** überein, so daß offensichtlich beide Verbindungen durch Ligandsubstitution in das THF- d_8 -Addukt übergehen.

Auch **3** zeigt in dem bei $-40^\circ C$ in THF- d_8 aufgenommenen 1H - NMR- Spektrum die gleichen chemischen Verschiebungen wie **1** und **2**. Im ^{13}C - NMR Spektrum jedoch, das bei Raumtemperatur gemessen wurde, treten außer den beiden Signalen für das offensichtlich gebildete THF- d_8 -Addukt bei 69.9 und 144.8 ppm noch zwei deutlich schwächere Signale (Intensitätsverhältnis etwa 9:1) bei etwas tieferem Feld von 71.9 und 146.7 ppm auf. Diese können einem noch unverändert vorliegenden Anteil des TMED-Adduktes zugeordnet werden. Eine Tieffeldverschiebung aller Signale im Vergleich zum THF- d_8 -Addukt wird für **3**

auch in Deuterobenzol beobachtet, in dem offensichtlich keine Ligandsubstitution erfolgt.

Für **4** ergaben sich in Einklang mit dem stärkeren Koordinationsvermögen des HMPT weder in THF- d_8 noch in C_6D_6 Anzeichen einer Ligandsubstitution. Im Vergleich zum THF- d_8 -Addukt sind in beiden Lösungsmitteln alle 1H - NMR- Signale nach tieferem, das ^{13}C - NMR- Signal für den terminalen Kohlenstoff der Allylgruppe und das ^{139}La - NMR- Signal jedoch nach höherem Feld verschoben. Dieser Effekt könnte so gedeutet werden, daß durch die stärkere Donorwirkung des HMPT die Elektronendichte am Lanthan steigt und durch die damit verbundene Zunahme der Polarität in der Allyl-Lanthan-Bindung auch die Abschirmung der terminalen C-Atome infolge einer Erhöhung des s -Charakters im Valenzzustand ansteigt.

Als wesentliche Schlußfolgerung aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich eine relativ hohe Affinität des $La(\eta^3-C_3H_5)_3$ -Fragments zu sauerstoffhaltigen Neutralliganden, deren Koordination mit der Donorstärke [8] in der Reihenfolge Dioxan < HMPT wächst und die Allyl-Lanthan-Bindung trotz der geringen Elektronegativität des Lanthans auch elektronisch beeinflußt. TMED zeigt eine mit dem THF vergleichbare Koordinationstendenz und wird offensichtlich schwächer koordiniert als das HMPT. Die Koordinationsverhältnisse in **3** konnten durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse geklärt werden.

4. Röntgenkristallstrukturanalyse des $La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot TMED$ **3**

Um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wurden 0.5 g von **3** in 5 ml Tetramethylethyldiamin gelöst, die Lösung filtriert und im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Kristallisation auf etwa 2 ml eingeeengt. Durch Erwärmen auf $40-50^\circ C$ wurde die Abscheidung vollständig gelöst und anschließend die gesättigte Lösung möglichst langsam zunächst im Wasserbad auf

Tabelle 1

1H -, ^{13}C - und ^{139}La - NMR- spektroskopische Verschiebung in ppm der Tris(allyl)lanthan-Addukte **1** [3], **2**, **3** und **4** in THF- d_8 bzw. C_6D_6 . Weitere Angaben vgl. Sektion 6

Komplex	LM	$\delta(^1H)$			$\delta(^{13}C)$		$\delta(^{139}La)$ [7]	
		H_{anti}	H_{syn}	H_{methin}	C(1.3)	C(2)		
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot Dioxan$	1	THF- d_8	2.21	3.04	5.95	69.0	145.5	440(10)
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot DME$	2	THF- d_8	2.22	3.04	5.96	69.0	145.5	440(10)
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot TMED$	3	THF- d_8	2.22	3.04	5.96	69.9/71.9 ^a	144.8/146.7 ^a	475(20)
		C_6D_6	2.50	3.40	6.31	70.9	145.7	485(15)
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot 2HMPT$	4	THF- d_8	2.32	2.80	6.01	65.9	144.4	285(20)
		C_6D_6	3.06	3.58	6.74	66.7	144.5	285(10)

LM = Lösungsmittel.

^aIntensitätsverhältnis \approx 9:1.

Tabelle 2

Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{TMED } \mathbf{3}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
La	522(1)	2667(1)	1682(1)	20(1)
C(1)	2962(7)	1949(5)	725(4)	36(1)
C(2)	3324(6)	1543(4)	1536(4)	32(1)
C(3)	3583(7)	1985(5)	2327(4)	36(1)
C(4)	-2551(7)	3496(4)	1237(4)	39(2)
C(5)	-1570(7)	3795(4)	597(4)	36(1)
C(6)	-691(8)	3271(5)	41(4)	41(2)
C(7)	1309(8)	3951(4)	3010(4)	38(1)
C(8)	1315(7)	4466(4)	2245(4)	36(1)
C(9)	2309(8)	4361(4)	1563(5)	41(2)
C(10)	-2267(7)	2471(4)	3354(4)	32(1)
C(11)	316(7)	1832(5)	3912(4)	36(1)
N(1)	-876(5)	1884(3)	3133(3)	25(1)
C(12)	-1468(8)	932(4)	2950(4)	35(1)
C(13)	-2370(6)	827(4)	2050(4)	33(1)
N(2)	-1329(5)	999(3)	1312(3)	24(1)
C(14)	-123(7)	236(4)	1277(4)	33(1)
C(15)	-2383(8)	927(4)	494(5)	43(2)

Raumtemperatur und dann im Kryostaten auf -40°C abgekühlt. Innerhalb von 4 Tagen bildeten sich intensiv gelbe, für die Strukturanalyse brauchbare Kristalle. Die Angaben zur Kristallbestimmung und die kristallografischen Daten sind im experimentellen Teil und die Atompositionen mit den äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 2 angeführt.

Die für $\mathbf{3}$ ermittelte Molekülstruktur ist ohne Wasser-

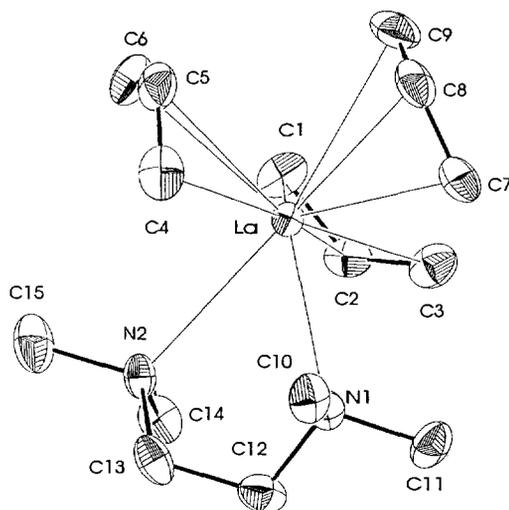


Abb. 1. ORTEP-Molekülplot [9] von $\mathbf{3}$ mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: La–C1 2.748(6), La–C2 2.819(5), La–C3 2.787(6), La–C4 2.808(6), La–C5 2.806(6), La–C6 2.762(6), La–C7 2.786(6), La–C8 2.799(6), La–C9 2.859(6), La–N1 2.796(4), La–N2 2.877(4), C1–C2 1.380(8), C2–C3 1.366(9), C4–C5 1.372(9), C5–C6 1.35(9), C7–C8 1.383(9), C8–C9 1.370(9), C1–C2–C3 126.8(6), C4–C5–C6 128.1(6), C7–C8–C9 128.1(6).

stoffatome als ORTEP-Darstellung in Abb. 1 mit der Atomnummerierung und einer Auswahl strukturelevanter Bindungsabstände und Bindungswinkel angegeben. $\mathbf{3}$ kristallisiert monoklin mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, vgl. dazu den PLUTON-Zellplot in Abb. 2.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, sind die drei Allylgruppen am Lanthan η^3 - und das Tetramethylethyldiamin als Chelatligand über die beiden N-Atomen η^2 -koordiniert. Betrachtet man die mittleren C-Atome der Allylgruppen und den Schwerpunkt zwischen den beiden N-Atomen, so ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden um das Zentralatom und bei Berücksichtigung der pro Allylanion für die koordinative Bindung zur Verfügung stehenden zwei Elektronenpaare, ebenso wie bei $\mathbf{1}$ [3], insgesamt die Koordinationszahl 8 am La^{3+} -Ion.

Die La–C-Abstände schwanken rein statistisch zwischen 2.748(6) und 2.859(6) Å und entsprechen damit weitgehend einer idealen η^3 -Koordination der Allylanionen. Im Dioxan-Addukt $\mathbf{1}$ wurde praktisch der gleiche Schwankungsbereich von 2.751(3) bis 2.829(5) Å gefunden. Auch die C–C-Abstände innerhalb der Allylanionen stimmen mit 1.336(9) bis 1.383(9) Å im Mittel praktisch mit denen bei $\mathbf{1}$ von 1.303(5) bis 1.387(4) Å überein, und in den C–C–C-Winkeln von 126.8(6) bis 128.1(6)° ergibt sich ebenfalls kein signifikanter Unterschied zu $\mathbf{1}$ mit 125.2(3) bis 137.3(6)°, wobei der zuletzt genannte relativ hohe Wert aus einer Fehlordnung resultiert [3]. Damit läßt die Röntgenstrukturanalyse in der Koordination der Allylanionen am dreiwertigen Lanthan zwischen $\mathbf{1}$ und $\mathbf{3}$ keinen nennenswerten Unterschied erkennen. In beiden Addukten zeigt sich die Tendenz des $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ -Fragments, durch eine weitere

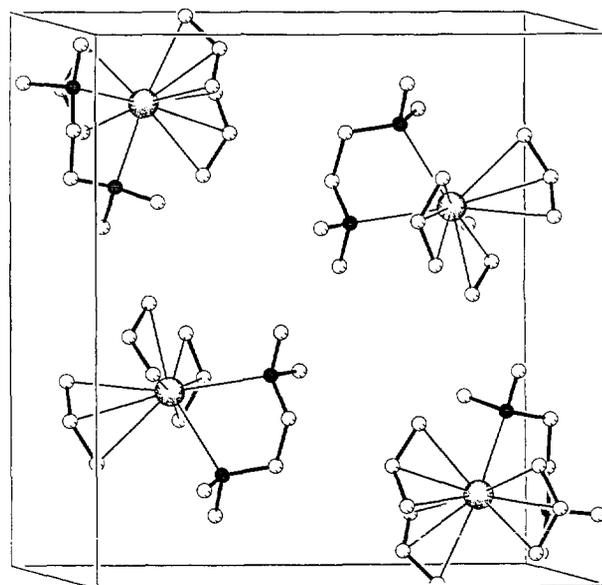


Abb. 2. PLUTON-Zellplot [10] von $\mathbf{3}$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Tabelle 3

Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit den Tris(allyl)lanthan-Komplexen **1** (aus [3] zum Vergleich), **2**, **3** und **4** in Toluol bei 50°C mit $[BD]_0:[La] = 2000$

Komplex		$[C_4H_6]_0$	$t[h:min]$	A[%]	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2[%]
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ Dioxan	1	2.0	1:35	53	590	15/82/3
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ DME	2	2.0	3:30	48	280	6/90/4
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ TMED	3	1.9	2:30	38	260	20/74/6
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ 2HMPT	4	2.0	9:00	–	–	–

A = Ausbeute, UZ = Umsatzzahl in mol BD/(mol La · h).

zweizählige Ligandkoordination die Koordinationszahl 8 auszubilden.

5. Katalyse der Butadienpolymerisation

Um den Einfluß der Neutralliganden auf die katalytischen Eigenschaften des Tris(allyl)lanthan-Komplexes in der Butadienpolymerisation zu ermitteln, wurden die Addukte **2**, **3** und **4** unter den gleichen Bedingungen wie **1** [3] in Toluol bei 50°C mit Butadien umgesetzt. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Wie daraus hervorgeht, katalysieren **2** und **3** im Vergleich zu **1** mit etwa der halben Aktivität, aber vergleichbarer Selektivität die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens, während **4** unter den gleichen Bedingungen auch bei deutlich verlängerter Reaktionszeit keine katalytische Aktivität zeigt. Die Abnahme der katalytischen Aktivität geht mit der für die Neutralliganden NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Zunahme der Bindungsstärke am Lanthan(III) parallel, wodurch offenbar die für die Einschubreaktion notwendige Butadienkoordination am Tris(allyl)lanthan-Fragment gleichgewichtsmäßig zurückgedrängt bzw. völlig unterbunden werden kann. Die Neutralliganden zeigen auch

einen gewissen Einfluß auf die *cis-trans*-Selektivität, der aus einer unterschiedlichen Beschleunigung der anti-*syn*-Isomerisierung resultieren könnte. Wenn die durch Einschubreaktion von η^2 -*trans*-koordiniertem Butadien gebildete *syn*-Butenylstruktur zur anti-Form isomerisiert, wird im nächsten Einschubschritt eine *cis*-Einheit erzeugt [2].

Wie bereits von uns für **1** gezeigt worden ist [3], kann die katalytische Aktivität des Tris(allyl)lanthan-Komplexes und auch die *cis*-Selektivität durch einen Zusatz von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator sehr wesentlich erhöht werden. Das gilt im Prinzip auch für die neuen Tris(allyl)lanthan-Addukte, vgl. dazu die in Tabelle 4 zusammengefaßten Ergebnisse der Polymerisationsversuche für **3** und **4**, die mit dem für **1** als optimal ermittelten Zusatz von 30 Äquivalenten MAO pro La außer in Toluol auch in Heptan jeweils bei 50°C durchgeführt wurden.

In jedem Fall, das gilt auch für das ohne Cokatalysator inaktive HMPT-Addukt **4**, wird eine beträchtliche Erhöhung der katalytischen Aktivität und ein Auslieg der *cis*-Selectivität auf 40–60% erreicht. Die Umsatzzahl, die sich bei **1** auf über 2500 mol BD/(mol La · h) erhöht, nimmt bei **3** und **4** mit zunehmender Koordinationstendenz der Neutralliganden systematisch ab. Dieser Aktivitätsabfall ist in Toluol deutlich geringer als in

Tabelle 4

Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit den Tris(allyl)lanthan-Komplexen **1** (aus [3] zum Vergleich), **3** und **4** in Toluol und Heptan (LM) jeweils bei 50°C mit $[BD]_0:[La] = 2000$ und einem Zusatz von 30 Äquivalenten MAO pro La, d.h. $[CH_3AlO]:[La] = 30$. Zur Bedeutung der Angaben im Tabellenkopf vgl. Table 2. Die angeführten Doppelversuche kennzeichnen die experimentell bedingte Schwankungsbreite der Ergebnisse

Komplex in Toluol (LM)		$[C_4H_6]_0$	$t[h:min]$	A[%]	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2[%]
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ 1.5 Dioxan	1	2.0	0:27	67	2900	55/43/2
		1.9	0:30	59	2400	47/50/3
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ TMED	3	1.9	1:10	48	820	61/35/4
		1.9	1:00	47	950	58/38/4
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ 2HMPT	4	2.0	2:35	58	450	63/31/6
		2.0	2:25	59	490	44/53/3
Komplex in heptan (LM)		$[C_4H_6]_0$	$t[h:min]$	A[%]	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2[%]
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ 1.5 Dioxan	1	2.0	0:37	58	2000	58/38/4
		2.0	0:27	58	2600	47/51/2
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ TMED	3	2.0	2:35	45	350	39/57/4
		1.9	3:50	40	210	42/55/3
$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot$ 2HMPT	4	2.0	4:45	24	100	50/44/6
		2.0	5:00	43	170	44/53/3

Heptan. Das spricht dafür, daß die aktivierende Wirkung des MAO auf einer durch seine Lewis-Acidität bedingten gleichgewichtmäßigen Abspaltung der Neutralliganden vom Lanthan(III) beruht, die durch Toluol, infolge seines Koordinationsvermögens an Lanthanoid(III)-ionen [11] stärker als durch das inerte Heptan begünstigt wird. Das im Überschuß vorhandene MAO kann aber außerdem auch durch Allylanionen-Abstraktion aus dem Tris(allyl)lanthan-Komplex ein kationoides Monoallyllanthan-Fragment erzeugen [2,12]. Dieses wird durch O- und Methyl-Brückenbildung mit dem komplexen Anion des MAO stabilisiert, ermöglicht jedoch die η^4 -*cis*-Koordination des Butadiens, die die wesentliche strukturelle Voraussetzung für die *cis*-Selektivität bildet [3].

Damit ergibt sich für die Struktur-Wirkungsbeziehung in der allyllanthanoidkomplexkatalysierten Butadienpolymerisation die wichtige Schlußfolgerung, daß neutrale O- und N-Donorliganden durch ihre Koordination am Lanthanoid(III)-Zentrum die katalytische Aktivität vermindern und so zugleich auch die Ausbildung einer hohen 1,4-*cis*-Selektivität verhindern.

6. Experimenteller Teil

6.1. Arbeitsmethodik, Ausgangsstoffe, Analysen- und Meßverfahren

Alle Arbeiten wurden in gereinigtem Argon unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit der bekannten Schlenktechnik durchgeführt [13]. Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte durch Vortrocknung über Natrium und anschließendem mehrstündigen Kochen unter Rückfluß über Natrium-Benzophenon (THF, DME) bzw. Natrium-Kalium-Legierung (Toluol, THF- d_8 , C_6D_6 , Heptan, TMED, HMPT). Alle Lösungsmittel wurden unmittelbar vor Gebrauch frisch unter Argon abdestilliert.

Zur Reinigung des Butadiens siehe vorangehende Arbeiten [3,6]. Der Ausgangskomplex **1** wurde nach der Vorschrift in [3] dargestellt. Methylaluminoxan stand als 10% ige Lösung in Toluol von der Firma Witco zur Verfügung. Lanthan wurde komplexometrisch, der Allylgruppengehalt gasvolumetrisch jeweils nach Protolyse der Komplexeinwaage mit verd. Salzsäure bestimmt [3]. Zur Ermittlung der Zersetzungstemperaturen wurde eine Substanzprobe in einer dünnwandigen Glasampulle abgeschmolzen und im Silikonölbäd allmählich erwärmt (1°C/min).

Die 1H - und ^{13}C - NMR- Spektren wurden mit den Spektrometern JEOL JNM-FX200 und Varian-Gemini-300 in THF- d_8 und C_6D_6 bei geeigneter Temperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte bezogen auf Tetramethylsilan in ppm angegeben. Die Messung der ^{139}La - NMR- Spektren

erfolgte wie in [7] beschrieben, als externer Standard diente eine Lösung von $LaCl_3$ in D_2O (0.1 M) mit $\delta^{139}La = 0$. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Gerät 16F PC Perkin-Elmer verwendet.

6.2. Butadienpolymerisation

Zur Durchführung der Polymerisationsversuche wurden die Tris(allyl)lanthan-Komplexe **2**, **3** und **4** (ca. 0.1 mmol) unter Argon in einer dünnwandigen Glasampulle abgeschmolzen. Diese wurde nach Ermittlung der Einwaage in ein Doppelmantelschlenkgefäß zur Butadienlösung in Toluol oder Heptan entsprechender Konzentration (ca. 10 g BD/100 ml LM) gegeben und durch Schütteln zerschlagen. Über einen angeschlossenen Thermostaten wurde die Reaktionslösung temperiert und auf der Maschine geschüttelt. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Eingießen in Methanol, dem etwas Ionol als Stabilisator zugesetzt war. Das abgeschiedene Polybutadien wurde nach Absetzen durch Dekantieren der Lösung isoliert und einen Tag im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Zur Bestimmung des Isomerengehaltes wurde eine Polymerprobe mit Schwefelkohlenstoff angequollen und zwischen KBr-Scheiben das IR-Spektrum gemessen. Die Auswertung erfolgte wie bereits früher beschrieben [14]. Für die Polymerisationsversuche unter Zusatz von Methylaluminoxan wurde die Komplexeinwaage in einem kleinen Schlenkgefäß durch Zerschlagen der Glasampulle in einer Lösung der entsprechenden Menge MAO (Al:La = 30) in ca. 5 ml Toluol gelöst und diese Reaktionsmischung 12 h bei -25°C aufbewahrt. Dann wurde die gebildete orangegelbe Reaktionslösung über einen Krümmer in das Doppelmantelschlenkgefäß mit der Butadienlösung in Toluol oder Heptan überführt und die Polymerisation wie oben beschrieben durchgeführt.

6.3. Darstellungsvorschriften

$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot DME$ **2**: 2.2 g (5.6 mmol) **1** werden in 20 ml DME bei Raumtemperatur gelöst. Die gelbe Lösung wird filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt, wobei man **2** als orangefarbenen, lackartigen Feststoff erhält. Ausbeute: 2.1 g (95% der Theorie), Elementaranalyse gef. (ber.) in %: La 40.25 (40.83); C_3H_5 34.23 (36.22). 1H - NMR (THF- d_8 , -30°C): 2.22 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HaHm} = 15.3$ Hz, 6H), 3.26 (s, CH_3 , 6H), 3.42 (s, C_2H_4 , 4H), 3.04 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HsHm} = 8.9$ Hz, 6H), 5.95 (tt, CH_2CHCH_2 , 3H). ^{13}C - NMR (THF- d_8 , -30°C): 57.8 (CH_3), 71.7 (C_2H_4), 69.0 (CH_2CHCH_2), 145.5 (CH_2CHCH_2). ^{139}La - NMR (THF- d_8 , 25°C): 440 (± 10).

$La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot TMED$ **3**: 1.6 g (4.1 mmol) **1** werden in 15 ml TMED gelöst. Man erhält eine gelbe Lösung, die filtriert und im Vakuum bis zur beginnenden Kristallbildung auf etwa 5 ml eingengt wird. Die

konzentrierte Lösung wird vorsichtig mit 20 ml Pentan überschichtet. In 3 Tagen scheidet sich dann aus diesem Gemisch bei -30°C **3** als intensiv gelbe, nadelförmige Kristalle ab, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 1.5 g (95% der Theorie), Elementaranalyse gef. (ber.) in %: La 36.70 (36.72); C_3H_5 29.64 (32.57). ^1H -NMR (THF- d_8 , -40°C): 2.22 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HaHm}} = 15.2$ Hz, 6H), 1.68 (s, CH_3 , 12H), 1.89 (s, C_2H_4 , 4H), 3.04 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HsHm}} = 8.9$ Hz, 6H), 5.96 (tt, CH_2CHCH_2 , 3H); (C_6D_6 , 25°C): 2.50 (d, CH_2CHCH_2 , br., 6H), 2.13 (s, CH_3 , 12H), 2.27 (s, C_2H_4 , 4H), 3.40 (br., CH_2CHCH_2 , 6H), 6.31 (qi, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HmHa,s}} = 12.3$ Hz, 3H). ^{13}C -NMR (THF- d_8 , 25°C): 46.1 (CH_3), 58.8 (C_2H_4), 69.9 (CH_2CHCH_2 , 90%), 71.9 (CH_2CHCH_2 , 10%), 144.8 (CH_2CHCH_2 , 90%), 146.7 (CH_2CHCH_2 , 10%); (C_6D_6 , 25°C): 48.0 (CH_3), 58.1 (C_2H_4), 70.9 (CH_2CHCH_2), 145.7 (CH_2CHCH_2). ^{139}La -NMR (THF- d_8 , 25°C): 475 (± 20); (C_6D_6 , 25°C): 485 (± 5).

$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{HMPT}$ **4**: Zu einer Suspension von 0.8 g (2.2 mmol) **1** in 15 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.78 ml (4.4 mmol) HMPT in 5 ml Toluol zugetropft, wobei sich **1** praktisch vollständig mit hellgelber Farbe löst. Die Lösung wird filtriert und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der leicht klebrige Rückstand wird mit 40 ml Pentan gewaschen, wobei man **4** als pulverförmigen hellgelben Feststoff erhält, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1.0 g (72% der Theorie). Elementaranalyse gef. (ber.) in %: La 21.67 (22.38); C_3H_5 17.87 (19.86). ^1H -NMR (THF- d_8 , -30°C , δ in ppm): 2.32 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HaHm}} = 15.0$ Hz, 6H), 2.60 (d, CH_3 , $J_{\text{HP}} = 9.8$, 36H), 2.80 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HsHm}} = 8.8$ Hz, 6H), 6.01 (tt, CH_2CHCH_2 , 3H); (C_6D_6 , 25°C): 2.22 (d, CH_3 , $J_{\text{HP}} = 10.0$, 36H), 3.08 (d, CH_2CHCH_2 , br., 6H), 3.58 (br., CH_2CHCH_2 , 6H), 6.74 (qi, CH_2CHCH_2 , $J_{\text{HmHa,s}} = 12.0$ Hz, 3H). ^{13}C -NMR (THF- d_8 , 25°C): 36.9 (d, CH_3 , $J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz), 65.9 (CH_2CHCH_2), 144.4 (CH_2CHCH_2); (C_6D_6 , 25°C): 36.5 (d, CH_3 , $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz), 66.7 (CH_2CHCH_2), 144.5 (CH_2CHCH_2). ^{139}La -NMR (THF- d_8 , 25°C): 285 (± 20); (C_6D_6 , 25°C): 285 (± 10).

6.4. Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalyse

Der für die Analyse ausgewählte Kristall von **3** wurde auf das Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, das durch einen Mikro-VAX II Computer kontrolliert und mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet ist, aufgebracht. Die Zellparameter werden durch 25 diffraktometrisch vermessene hochindizierte Reflexe im Bereich $18^{\circ} < 2\theta < 30^{\circ}$ bestimmt. Die Reflexe werden mit variabler Abtastzeit (55 s), welche von der Intensität abhängig ist, gemessen. 2/3 der Zeit werden zum Abtasten der Peaks und 1/6 zum Messen des rechten und linken Hinter-

grundes verwendet. Die Kristallorientierung wird alle 200 Intensitätsmessungen durch die Winkelbestimmung von drei Kontrollreflexen überprüft. Im Anschluß an eine Zersetzungskorrektur (min.: 0.9777, max.: 1.0410) wird der Rohdatensatz auf Lorenz- und Polaritätseffekte (SDP-Software-Package) [15] korrigiert. Die Auslöschungen ($h0l$: $n+1 = 2n+1$; $0k0$: $k = 2n+1$) sind konsistent mit der Raumgruppe $P2_1/n$. Die normalisierten Strukturamplituden geben Hinweise auf eine zentrosymmetrische Raumgruppe. Eine dreidimensionale Pattersonsynthese (SHELXS 86) [16] ergibt die Schweratompositionen. Die sukzessiv berechneten Fourier- und Differenzfouriersynthesen (SHELXS 93) [17] lieferten die fehlenden Nichtwasserstoffatome. Die Atomstreuaktoren aller Nichtwasserstoffatome werden den Referenzen [18,19], die der Wasserstoffatome der Referenz [20] entnommen. Die Wasserstoffpositionen werden mit konstanten Bindungsabständen ($\text{C-H} = 95$ pm) berechnet und mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren (U_{iso} , $H = 0.08 \text{ \AA}^2$) dem Modell beigefügt. Eine nun durchgeführte empirische Absorptionskorrektur (DIFABS: min.: 0.838, max.: 1.168, mitt.: 0.995 [21]) senkt den R -Wert auf 3.27%. Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{LaN}_2$, $T = 163(2)$ K, Wellenlänge = 0.71069 \AA , monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.124(4) \text{ \AA}$, $b = 14.458(6) \text{ \AA}$, $c = 15.233(7) \text{ \AA}$, $\beta = 94.14(2)^{\circ}$, $V = 1784.6(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, (ber.) = 1.408 g/cm^3 , Absorptionskoeffizient = 2.383 mm^{-1} , $F(000) = 768$, Thetabereich der Datensammlung = $2.68\text{--}24.97^{\circ}$, $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 17$, $0 \leq L \leq 18$, Anzahl der gesammelten Reflexe = 3040, Anzahl der unabhängigen Reflexe = 2844 [$R(\text{int}) = 0.0475$], GOF-Faktor für $F^2 = 0.923$. Abschließender R -Index [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0327$, $wR2 = 0.0795$, R -Index (alle Daten): $R1 = 0.0487$, $wR2 = 0.0962$, Restelektronendichte = 0.680 und $-0.627 \text{ e \AA}^{-3}$.²

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung, Bildung, Wissenschaft und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, Macromol. Symp. 89 (1995) 393.

² Weitere Details zur Röntgenkristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407001 angefordert werden.

- [2] R. Taube, G. Sylvester, Stereospecific Polymerization of Butadiene or Isoprene, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH Weinheim, Vol. 1, (1996) S. 280–318.
- [3] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 513 (1996) 49.
- [4] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 445 (1993) 85.
- [5] A. Mazzei, Makromol. Chem. Suppl. 4 (1981) 61.
- [6] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, J. Organomet. Chem. 513 (1996) 37.
- [7] H. Windisch, J. Scholz, R. Taube, B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. 520 (1996) 23.
- [8] Y. Marcus, J. Solut. Chem. 13 (1984) 599.
- [9] L. Zsoluai, H. Pritzkow, ZORTEP, Ortep Program for PC, Universität Heidelberg, 1994.
- [10] A.L. Speck, PLUTON, Universität Utrecht, 1992.
- [11] G.B. Deacon, Q. Shen, J. Organomet. Chem. 511 (1996) 1.
- [12] S. Maiwald, H. Weißenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, Macromol. Chem. Phys., 198 (1997) im Druck.
- [13] S. Herzog, J. Dehnert, Z. Chem. 4 (1964) 1.
- [14] R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke, U. Anacker, J. Prakt. Chem. 326 (1984) 1.
- [15] B.A. Frenz, Enraf, SDP-Plus Structure Determination Package, Version 3.0 Enraf-Nonius, Delft, 1985.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1986.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXS 93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1993.
- [18] D.T. Cromer, J.B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24 (1968) 321.
- [19] D.T. Cromer, D. Liberman, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1891.
- [20] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, J. Chem. Phys. 42 (1965) 3175.
- [21] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. Sect. A39 (1983) 158.