

# LII. <sup>1</sup> Synthese und Charakterisierung von Bis- und Mono-( $\eta^3$ -allyl)neodym(III) –chlorid, $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1.5 \text{ THF}$ und $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ , zur Gewinnung hoch aktiver und selektiver Komplexkatalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens

Steffen Maiwald <sup>a</sup>, Rudolf Taube <sup>b,\*</sup>, Holger Hemling <sup>c</sup>, Herbert Schumann <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, Merseburg 06217, Germany

<sup>b</sup> Technische Universität München, Anorganisch-Chemisches Institut, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Lichtenbergstraße 4, Garching 85747, Germany

<sup>c</sup> Technische Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Straße des 17. Juni 135, Berlin 10623, Germany

Eingegangen 3 Juli 1997

## Abstract

The title complexes are obtainable by comproportionation reaction from  $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  and  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  in the corresponding molar ratio in tetrahydrofuran (THF) in very good yields. The characterization was done by elementary analysis, IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and for the bis( $\eta^3$ -allyl) complex also by X-ray crystal structure analysis. In combination with methylaluminoxane (MAO) both complexes catalyze the 1,4-*cis*-polymerization of butadiene in toluene and heptane, respectively, with an extremely high activity and a selectivity up to 98%. The catalyst formation results from anion transfer to the Lewis-acid methylaluminoxane giving a cationic mono( $\eta^3$ -allyl)neodymium(III) fragment, which is stabilized by coordinative interactions with the complex counter anion. © 1998 Elsevier Science S.A.

## Zusammenfassung

Die Titelkomplexe sind durch Komproportionierungsreaktion aus  $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  und  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  im entsprechenden molaren Verhältnis in Tetrahydrofuran (THF) in sehr guten Ausbeuten erhältlich. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und für den Bis( $\eta^3$ -allyl)-Komplex auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse. In Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) katalysieren beide Komplexe in Toluol bzw. Heptan mit einer extrem hohen Aktivität und einer Selektivität bis zu 98% die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens. Die Katalysatorbildung resultiert aus einer Anionenübertragung auf das Lewis-acide Methylaluminoxan, die zu einem kationischen Mono( $\eta^3$ -allyl)neodym(III)-Fragment führt, das durch koordinative Wechselwirkungen mit dem komplexen Gegenanion stabilisiert wird.

**Keywords:** Allyl; Catalysis; Butadiene; Neodym; Polymerization

## 1. Einleitung

Obwohl die lanthanoidkomplexe-katalysierte Butadienpolymerisation bereits seit Mitte der 60er Jahre bekannt ist [2,3] und seit Anfang der 80er Jahre mit neodymhaltigen Ziegler–Natta-Katalysatoren zur Erzeugung von 1,4-*cis*-Polybutadien großtechnisch

durchgeführt wird [4], stehen die mechanistischen Untersuchungen zum genauen Reaktionsablauf der Katalyse und zum Verständnis der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung für diese interessante Anwendung metallorganischer Chemie der Lanthanoide noch am Anfang [5]. Ein wesentlicher Grund war der Mangel an strukturell definierten, katalytisch aktiven Allyllanthanoid-Komplexen, die die stoffliche Voraussetzung zur Aufklärung der katalytischen Wirkungsmechanismen und ihrer Strukturabhängigkeit bilden.

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> LI. Mitteilung siehe [1].

Vor kurzem haben wir beschrieben, wie aus den bekannten Tetra(allyl)lanthanoid-Komplexen  $\text{Li}[\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5 \text{ Dioxan}$  (Ln: La [6], Nd [7,8]), deren Synthese von uns wesentlich verbessert werden konnte, durch Abspaltung von Allyllithium mit Triethylboran als Carbanionen-Akzeptor in Dioxan die neutralen Tris(allyl)-Komplexe  $\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot n \text{ Dioxan}$  (Ln: La,  $n = 1.5$ ; Nd,  $n = 1$ ) darstellbar sind [9]. Beide Komplexe katalysieren ohne weitere Zusätze mit einer Selektivität von über 80% die 1,4-*trans*-Polymersation des Butadiens, wobei, wie u. a. mit weiteren Addukten des  $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ -Komplexes gezeigt werden konnte, die katalytische Aktivität von der Verdrängbarkeit des Neutral-liganden abhängt [1].

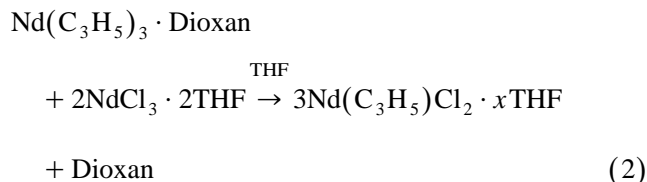
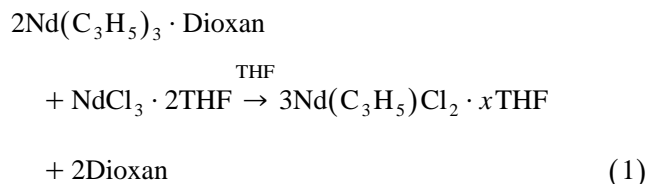
Durch Kombination der Tris(allyl)lanthanoid-Komplexe mit geeigneten Lewis-Säuren, insbesondere mit Methylaluminoxan (MAO), lassen sich andererseits hochaktive Katalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens gewinnen [9,10]. So wird mit der Kombination aus  $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  und 30 Äquivalenten MAO in Toluol bei 50°C eine Umsatzzahl von 10–15 000  $\text{mol BD}(\text{molNd})^{-1} \text{ h}^{-1}$  und eine *cis*-Selektivität von über 80% erreicht. Aus der Molekulargewichtsanalyse des Polybutadiens folgt, daß das gesamte eingesetzte Neodym katalytisch aktiv ist und pro Neodym nur eine Polymerkette in einer Lebendpolymerisation, d. h. ohne Übertragungsreaktion, erzeugt wird. Als strukturelle Ursache für die 1,4-*cis*-Selektivität nehmen wir die Bildung eines kationoiden Mono(allyl)neodym(III)-Fragments durch Anionübertragung auf das Lewis-acide Methylaluminoxan an. In dieser Arbeit berichten wir ausführlich über die Darstellung und Charakterisierung der neutralen Bis( $\eta^3$ -allyl)- und Mono ( $\eta^3$ -allyl)neodymchloride und ihre Eignung zur Gewinnung extrem aktiver und hoch selektiver Komplexkatalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens. Die Untersuchungen bilden einen Beitrag zur weiteren Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen insbesondere der Bedeutung des Anions für die Katalysatorbildung und die katalytische Reaktivität. Einige der Ergebnisse wurden in größerem Zusammenhang bereits kurz mitgeteilt [5,11].

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1.5 \text{ THF}$ **1** und $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ **2**

Wie wir gefunden haben, reagiert das von uns bereits beschriebene  $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  [9] in Tetrahydrofuran (THF) mit  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  [12] glatt unter Komproportionierung und Bildung der neutralen Allylneodymchlorid-Komplexe **1** und **2**. Durch die entsprechende Wahl des stöchiometrischen Verhältnis

kann entweder gemäß Reaktionsgleichung (1) der Bis(allyl)-Komplex **1** oder nach Reaktionsgleichung (2) der Mono(allyl)-Komplex **2** erhalten werden:



Zur präparativen Durchführung wird die grünlichgelbe Lösung von  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  in THF auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und dann die entsprechende Menge  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  in fester Form unter Rühren zugegeben. Bei einem Molverhältnis von 2:1 geht das eingesetzte  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  im Verlauf von ca. 1 Stunde vollständig in Lösung; wobei sich die Lösungsfarbe praktisch nicht verändert. Wenn dagegen gemäß Reaktionsgleichg.(2) 2 Äquivalente  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  zugegeben werden, entsteht zunächst ein grüner Feststoff. Die vorliegende Suspension wird noch 4 Stunden bei einer Temperatur zwischen  $-40$  und  $-20^\circ\text{C}$  und dann noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei löst sich das primäre Reaktionsprodukt ebenfalls fast vollständig unter Bildung einer gelbgrünen Lösung auf. Zur Isolierung der Komproportionierungsprodukte werden die Reaktionslösungen jeweils nach Filtration über eine G4-Fritte durch Abdestillieren des Lösungsmittels auf etwa ein Drittel des Volumens eingengt und anschließend bei  $-60^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einem großen Überschuß an Hexan versetzt. Dabei scheidet sich die Bis(allyl)-Verbindung **1** als gelbgrüner und die Mono(allyl)-Verbindung **2** als hellgrüner mikrokristalliner Niederschlag ab, der jeweils abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wird. Zur Bestimmung der formelmäßigen Zusammensetzung wurde nach der Protolyse der Komplexe der Neodymgehalt komplexometrisch und die Zahl der Allylgruppen gasvolumetrisch über die freigesetzte Propenmenge bestimmt. Der Chloridgehalt wurde potentiometrisch und die vorhandenen Solvatmoleküle Tetrahydrofuran gaschromatografisch ermittelt. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1.5\text{THF}$  für **1** und  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$  für **2**. Die präparative Ausbeute der Komplexe bezogen auf die Bildungsgleichungen (1) bzw. (2) betrug 80–90%.

Beide Verbindungen sind außerordentlich sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Bereits Spuren von Luft oder Feuchtigkeit führen zur Zersetzung unter Entfärbung. Die Komplexe lösen sich mit grüner bzw.

gelbgrüner Farbe sehr gut in THF, Dimethylglykoether und Methylenchlorid, sie sind nur mäßig löslich in Toluol und Benzol und praktisch unlöslich in Pentan oder Hexan. Die Lösungen in Methylenchlorid sind nicht beständig und zersetzen sich langsam unter Abscheidung von violetter Neodym(III)-chlorid. In protischen Lösungsmitteln erfolgt eine sofortige Zersetzung unter Entfärbung. Die trocknen Verbindungen lassen sich unter Argon bei  $-30^{\circ}\text{C}$  monatelang unzersetzt aufbewahren. Der Bis(allyl)-Komplex **2** färbt sich bei Raumtemperatur langsam dunkel.

## 2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren der als THF-Addukte isolierten Allylneodymchlorid-Komplexe **1** und **2** wurden in Nujol im Wellenzahlenbereich von  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Neben den charakteristischen Nujolbanden bei  $1460$  und  $1376\text{ cm}^{-1}$  werden die Absorptionen des koordinierten Tetrahydrofurans, z. B. für **2** bei  $1354$  ( $1365$ ),  $1180$  ( $1181$ ),  $1072$  ( $1069$ ),  $914$  ( $911$ ) sowie  $670$  ( $658$ )  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. In Klammern sind die Literaturwerte nach [13] für freies THF zum Vergleich angegeben. Außerdem werden die in Tabelle 1 zusammengefaßten Banden beobachtet, die nach Brunelli et al. [14] mit der angegebenen Zuordnung für  $\eta^3$ -koordinierte Allylgruppen charakteristisch sind. Übereinstimmend damit tritt die für  $\eta^1$ -koordinierte Allylgruppen zu erwartende anti-symmetrische Valenzschwingung der nicht koordinierten C–C-Doppelbindung nicht auf.

Das in THF- $d_8$  bei Raumtemperatur aufgenommene  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Komplexe zeigt neben den beiden Signalen für die Methylenprotonen des THF bei  $1.73$  und  $3.51\text{ ppm}$  jeweils noch drei weitere, durch den paramagnetischen Einfluß des Neodym(III) stark hochfeldverschobene und verbreiterte Signale für die Protonen der Allylanionen, vgl. die Angaben in Tabelle 2, die einer symmetrischen  $\eta^3$ -Koordination der Allylanionen in beiden Komplexen entsprechen. Die mit dem Übergang von **1** zu **2** verbundene Tieffeldverschiebung der Signale deutet auf eine stärkere Akzeptorwirkung des Neodym(III) im Mono(allyl)bis(chlorid)-Komplex **2** hin.

Tabelle 1

Charakteristische IR-Banden in  $\text{cm}^{-1}$  für  $\eta^3$ -koordinierte Allylgruppen in den Allylneodymchlorid-Komplexen **1** und **2** mit ihrer Zuordnung nach [14]

Zuordnung	<b>1</b>	<b>2</b>
$\nu(\text{C-H})$	3050(w)	3060(w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CCC}), \eta^3$	1546(m)	1548(m)
$\nu_{\text{s}}(\text{CCC}), \eta^3$	1024(st)	1022(st)
$\delta(\text{CCC}), \eta^3$	768, 722, 688, 668(st)	778, 722, 692(st)

Tabelle 2

$^1\text{H}$  NMR-spektroskopische Verschiebung in ppm der Allylprotonen für die Allylneodymchlorid-Komplexe **1** und **2** in THF- $d_8$  bei Raumtemperatur; zur Zuordnung vgl. [8,9]

Zuordnung	<b>1</b>	<b>2</b>
$\text{H}_{\text{anti}}$	$-18.1$ (br)	$-7.8$ (br)
$\text{H}_{\text{syn}}$	$-4.0$ (br)	$-0.6$ (br)
$\text{H}_{\text{methin}}$	$-1.8$ (br)	$+25.5$ (br)

$\delta_{\text{H}}(\text{THF}): 1.73\text{ ppm}, 3.51\text{ ppm}.$

## 2.3. Durchführung und Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse von $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 3\text{THF}$ **3**

### 2.3.1. Präparation der einkristalle

Zur Gewinnung geeigneter Einkristalle der Bis(allyl)-Verbindung wurden gemäß Reaktionsgleichung (1)  $1.2\text{ g}$  ( $3.4\text{ mmol}$ )  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  in  $30\text{ ml}$  THF gelöst und mit  $0.67\text{ g}$  ( $1.7\text{ mmol}$ )  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  versetzt. Unter Rühren bei Raumtemperatur resultierte eine rote Lösung, die nach einer Reaktionszeit von  $15\text{ h}$  über eine G4-Fritte klar filtriert und anschließend bei  $35^{\circ}\text{C}$  im Vakuum auf ca. die Hälfte des Volumens eingengt wurde. Nach dem Abkühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  schieden sich im Verlauf von 2 Tagen aus der Lösung rote Kriställchen ab, die sich nur unter der Mutterlauge als beständig erwiesen und deshalb direkt für die Röntgenkristallstrukturanalyse eingesetzt wurden.

### 2.3.2. Strukturbestimmung

Zur Messung wurde unter Verwendung der bereits früher beschriebenen Tieftemperaturtechnik [15] ein geeigneter Einkristall aus der Lösung mit einem Glasfaden aufgenommen und in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers plaziert. Die Durchführung der Messung und das Auswerteverfahren entspricht der in [1] angegebenen Methodik. Die ermittelten kristallografischen Daten sowie die Angaben zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die ermittelten Atompositionen mit den äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren zeigt Tabelle 4. In Abb. 1 ist die entsprechende Molekülstruktur als ORTEP-Darstellung mit der Atomnumerierung für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% in den betreffenden Rotationsellipsoiden angegeben, und Abb. 2 zeigt die trikline Elementarzelle mit den zwei Komplexhälften entsprechend einer Formeleinheit als PLUTON-Zellplot. Eine Auswahl an strukturelevanten Bindungslängen und Bindungswinkeln enthält Tabelle 5.

### 2.3.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die aus der Lösung in THF ohne Hexanzusatz bei tiefer Temperatur gebildeten roten Kristalle der Bis(allyl)neodymchlorid-Verbindung enthalten zwei  $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_2\text{Cl}$ -Einheiten, die über zwei

Tabelle 3  
Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  
[Nd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 2THF **3**

Farbe	rot
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Formelgewicht [g/mol]	952.26
Meßtemperatur [K]	180(5)
Wellenlänge [Å]	0.71069
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zellkonstanten	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	9.340(2); 10.985(3); 11.052(3)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	103.76(2); 94.53(2); 105.42(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1049.9(5)
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet) [g cm <sup>-3</sup> ]	1.506
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.490
<i>F</i> (000)	482
Kristallgröße [mm]	0.15 × 0.2 × 0.2
Meßbereich [°]	2.29 ≤ <i>θ</i> ≤ 29.96
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> -Grenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Zahl der gemessenen Reflexe	6258
Zahl der unabhängigen Reflexe	5918 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0695]
Zahl der beobachteten Reflexe	5868
Zahl der 'restraints'	0
Anzahl der verfeinerten Parameter	208
'goodness-of-fit'- Faktor	1.052
<i>R</i> -Wert [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0337, <i>wR</i> 2 = 0.0825
<i>R</i> -Wert (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0392, <i>wR</i> 2 = 0.0927
Restelektronendichte (Elektron Å <sup>-3</sup> )	0.960 u. 0.961

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FACHINFORMATIONSZENTRUM KARLSRUHE, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407 184 angefordert werden.

Chlorbrücken miteinander verbunden sind. Außerdem befinden sich noch pro Dimereneinheit zwei THF-Moleküle auf Zwischengitterplätzen (vgl. Abb. 2), so daß eine Struktur entsprechend der Formel [Nd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 2THF] und die Zusammensetzung Nd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl · 3THF **3** mit 3 Molekülen THF pro Nd

resultiert. Die eingelagerten THF-Moleküle werden offenbar sehr leicht abgegeben, denn die roten Kristalle verwittern nach Abtrennung von der Mutterlauge ohne starke Abkühlung außerordentlich rasch und wurden auch deshalb nicht weiter untersucht.

Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, umgeben die beiden mittleren C-Atome der Allylgruppen C2 und C5, die beiden Sauerstoffatome der koordinierten THF-Moleküle O1 und O2 und die beiden Chlorbrückena-tome Cl und Cl' das Neodym jeweils in einer verzerrt oktaedrischen Anordnung mit einer *cis*-Stellung gleicher Haftatome. Das Ausmaß der Verzerrung wird aus den Valenzwinkeln am Zentralatom mit *trans*-ständigen Haftatomen deutlich, die mit 174° für C5–Nd–O1, 160.5° für C2–Nd–Cl' und 146° für O2–Nd–Cl mehr oder weniger stark vom Idealwinkel 180° für die oktaedrische Anordnung abweichen. Die Valenzwinkel zwischen *cis*-ständigen Ligandatomen zeigen entsprechend ebenfalls Abweichungen von 90° und liegen zwischen 73.4° für Cl–Nd–Cl' und 104.8° für C5–Nd–Cl.

Betrachtet man, wie üblich, die η<sup>3</sup>-koordinierten Allylanionen als koordinativ zweizählig, dann ergibt sich mit den beiden Sauerstoffatomen der koordinierten THF-Moleküle und den beiden Chlorbrücken für das Neodym(III) die Koordinationszahl 8. Beide Allylgruppen sind in einer nahezu idealen η<sup>3</sup>-Koordination am Neodym gebunden. Die Nd–C-Abstände (vgl. Tabelle 5) liegen alle in einem Bereich von 2.67–2.75 Å, wie er auch für andere Allylneodym-Verbindungen gefunden

Tabelle 4  
Atomkoordinaten (×10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren *U*(eq) (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) von [Nd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 2THF **3**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Nd	528(1)	1786(1)	1699(1)	31(1)
Cl	1154(1)	880(1)	-805(1)	41(1)
O(1)	-1670(3)	2141(3)	442(3)	45(1)
O(2)	-1484(3)	1660(3)	3180(3)	46(1)
O(3)	2284(8)	4667(8)	6760(8)	140(3)
C(1)	1474(8)	4273(5)	3196(6)	86(2)
C(2)	1374(6)	4445(4)	2042(7)	68(2)
C(3)	2055(6)	3959(4)	1065(5)	58(1)
C(4)	1567(7)	972(8)	3643(6)	79(2)
C(5)	2842(6)	1578(6)	3257(5)	64(1)
C(6)	3188(6)	1343(6)	2075(6)	67(1)
C(7)	-3214(5)	1796(6)	664(5)	61(1)
C(8)	-4041(6)	2316(7)	-227(6)	72(2)
C(9)	-3169(6)	2290(6)	-1301(5)	64(1)
C(10)	-1572(6)	2683(6)	-633(6)	64(1)
C(11)	-1514(7)	2701(5)	4242(5)	68(1)
C(12)	2650(15)	2087(10)	4919(11)	199(8)
C(13)	-3362(8)	799(7)	4289(7)	81(2)
C(14)	-2415(8)	447(6)	3349(7)	79(2)
C(15)	4287(7)	3782(8)	6818(7)	85(2)
C(16)	3434(8)	3531(9)	7803(10)	106(3)
C(17)	3765(9)	4837(9)	6461(9)	103(3)
C(18)	2001(9)	3814(12)	7447(10)	126(4)

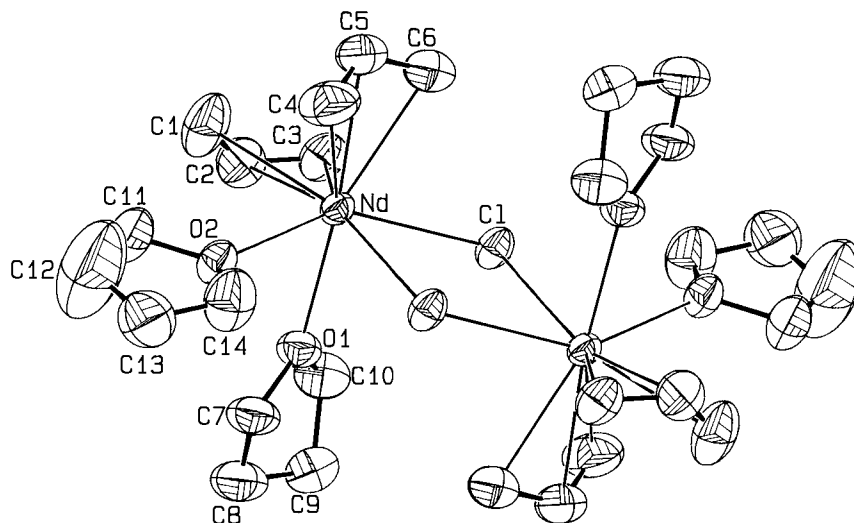


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der dimeren Einheit  $[\{\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2\}_2]$  des Bis(allyl)neodymchlorid-Komplexes **3** mit der Numerierung der Atompositionen für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% in den Rotationsellipsoiden.

wurde [9,16,17]. Das gilt auch für die C–C–C-Bindungswinkel, die mit jeweils  $127^\circ$  gegenüber dem Erwartungswert von  $120^\circ$  für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome

etwas aufgeweitet sind. Die C–C-Abstände innerhalb der Allylgruppen liegen im Mittel mit  $1.355 \text{ \AA}$  ebenfalls über dem Normalwert für die  $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Bindung von

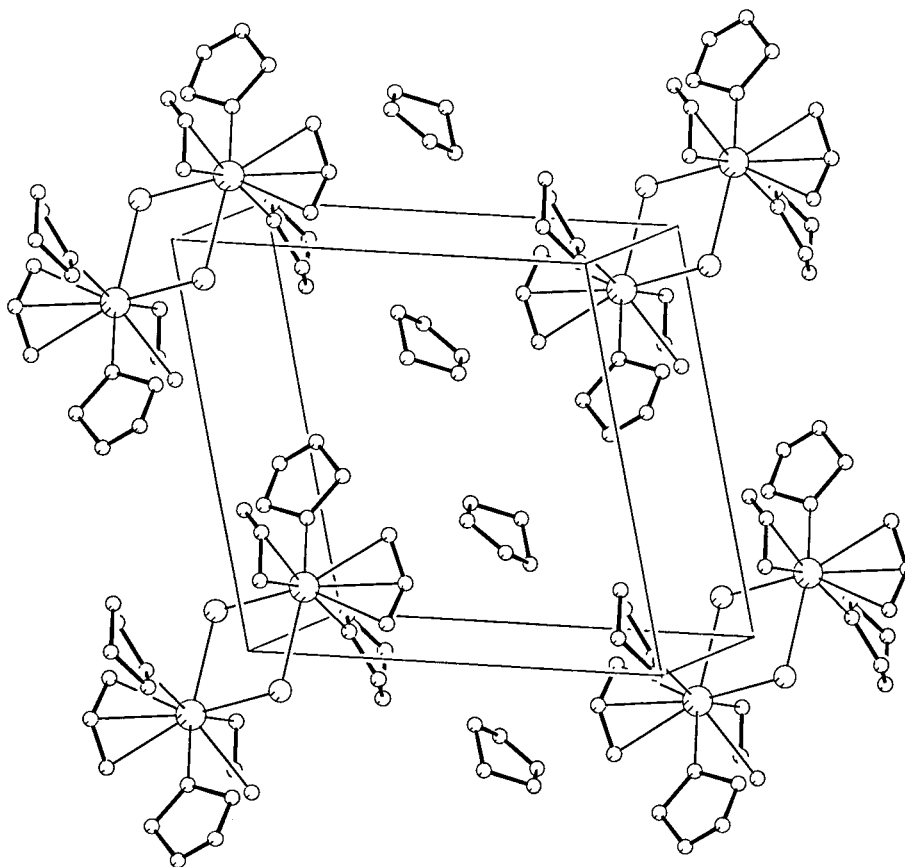


Fig. 2. PLUTON-Zellplot für den dimeren Bis(allyl)neodymchlorid-Komplex **3** mit der Formeleinheit  $[\{\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2\}_2 \cdot 2 \text{ THF}]$  in der Elementarzelle.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) des Bis(allyl)neodymchlorid-Komplexes  $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2]_2 \cdot 2\text{THF}$  **3** mit Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen					
Nd–Cl	2.707(5)	Nd–C2	2.740(5)	Nd–C3	2.713(4)
Nd–C4	2.718(5)	Nd–C5	2.748(5)	Nd–C6	2.674(5)
Nd–O1	2.555(3)	Nd–O2	2.585(3)	Nd–Cl'	2.8736(12)
C1–C2	1.332(9)	C2–C3	1.369(8)	Nd–Cl'	2.8219(13)
C4–C5	1.355(9)	C5–C6	1.353(8)	–	–
Bindungswinkel					
Cl–Nd–Cl'	73.36(3)	C5–Nd–Cl	104.82(13)	C2–Nd–Cl	101.57(14)
O2–Nd–Cl	146.01(7)	C5–Nd–Cl'	99.78(14)	C2–Nd–Cl'	160.45(14)
O2–Nd–Cl'	79.13(7)	C5–Nd–O1	174.23(14)	C2–Nd–O1	77.0(2)
O1–Nd–Cl	80.62(8)	C5–Nd–O2	99.1(2)	C2–Nd–O2	97.68(14)
O1–Nd–Cl'	83.51(7)	C5–Nd–C2	99.8(2)	C1–C2–C3	127.7(6)
O1–Nd–O2	76.75(10)	Nd–Cl–Nd'	106.64(3)	C4–C5–C6	127.1(6)

Symmetrietransformation (') zur Erzeugung äquivalenter Atome:  $-x, -y, -z$ .

1.33 Å [18]. Die Abstände zwischen Neodym und den Sauerstoffatomen der koordinierten THF-Moleküle werden mit 2.56 bzw. 2.59 Å ebenso wie die Neodym-Chlorid-Abstände mit 2.82 bzw. 2.87 Å im üblichen Bereich gefunden [19,20]. Dabei ergeben sich keine signifikant unterschiedlichen Bindungsabstände in den beiden Chlorbrücken zu den Neodymatomen des dimeren Komplexes.

#### 2.4. Katalyse der Butadienpolymerisation

Zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der Komplexe  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1.5 \text{ THF}$  **1** und  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  **2** wurden Polymerisationsversuche ohne Zusätze in Toluol und in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) sowohl in Toluol als auch in Heptan bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurden Proben der Komplexe unter Argon in

dünnwandigen Glasampullen abgeschmolzen, ausgewogen und dann in einem temperierbaren Doppelmantelschlenkgefäß mit der Butadienlösung in Toluol ohne und mit Zusatz der entsprechenden Menge MAO, ebenfalls gelöst in Toluol, nach Zerschlagen der Glasampulle unter Schütteln auf der Maschine umgesetzt.

Zunächst wurde die Reaktivität der Komplexe **1** und **2** in Toluol bei einer Konzentration von  $[\text{Nd}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  und  $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$  und einer Reaktionstemperatur von 50°C geprüft. In keinem Fall erfolgte eine Auflösung des Komplexes. Es bildete sich jeweils nach kurzer Zeit (ca. 5 min) ein flockiger Niederschlag der offensichtlich unzersetzten Verbindung, der auf eine Reaktion mit dem Butadien hinweist. Jedoch wurde auch nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden keine Polymerisation des Butadiens in der Lösung festgestellt. Offenbar erfolgte durch die zu geringe Löslichkeit der Allylneodymchlorid-Komplexe in Toluol praktisch nur eine Reaktion mit dem Butadien an der Oberfläche der Festsubstanzen, die zu einem Einschluß der Komplexe und zur Unterdrückung der Weiterreaktion führte.

Dagegen war bei einem Zusatz von 30–50 Äquivalenten MAO ( $=\text{CH}_3\text{AlO}$ ) zur Butadienlösung in Toluol nach Zerschlagen der Glasampullen eine rasche und vollständige Auflösung der Komplexproben festzustellen, und bereits nach kurzer Zeit zeigte eine Blasenbildung an der Lösungsoberfläche den Beginn der Polybutadienbildung an.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. In Toluol (vgl. Nr. 1–6) katalysieren beide Allylkomplexe **1** und **2** im Konzentrationsbereich von  $[\text{Nd}] = 1\text{--}6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und von  $[\text{BD}]_0 = 1.5\text{--}2 \text{ mol l}^{-1}$  unter Zusatz von 30–50 Äquivalenten MAO ( $=\text{CH}_3\text{AlO}$ ) bei einer Reaktionstemperatur von 50 bzw. 35°C mit Umsatzzahlen von  $10\text{--}12\,000 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und einer Selektivität von über 90% die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens.

Tabelle 6

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den Allylneodymchlorid-Komplexen  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1.5 \text{ THF}$  **1** und  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  **2** unter Zusatz von Methylaluminoxan (MAO) im Verhältnis Al:Nd = 30–50 in Toluol mit  $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$  (Nr. 1–3) bei 50°C,  $[\text{BD}]_0 = 1.5 \text{ mol l}^{-1}$  (Nr. 4–6) bei 35°C und in Heptan mit  $[\text{BD}]_0 = 2.7 \text{ mol l}^{-1}$  (Nr. 7–12) ohne Temperaturkontrolle (ca. 30–50°C). Lösungsvolumen 80–100 ml

Nr.	Komplex	$[\text{Nd}] \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	$[\text{BD}]_0 \cdot [\text{Nd}]$	$t \text{ (min)}$	A (%)	UZ	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	1,2 (%)
1	<b>1</b>	$3.0 \cdot 10^{-4}$	6430	13	37	10900	92	7	1
2	<b>1</b>	$1.9 \cdot 10^{-4}$	10680	18	36	12670	92	7	1
3	<b>1</b>	$1.0 \cdot 10^{-4}$	17900	40	29	7850	92	7	1
4	<b>2</b>	$6.0 \cdot 10^{-4}$	2500	6	47	11500	93	6	1
5	<b>2</b>	$4.0 \cdot 10^{-4}$	3750	9	48	12000	92	7	1
6	<b>2</b>	$2.0 \cdot 10^{-4}$	7500	17	46	12000	94	5	1
7	<b>1</b>	$1.3 \cdot 10^{-4}$	20000	0.5	17	575000	98	1	1
8	<b>1</b>	$8.9 \cdot 10^{-5}$	30000	1	14	259000	97	2	1
9	<b>1</b>	$6.7 \cdot 10^{-5}$	40000	2.5	11	105000	98	1	1
10	<b>2</b>	$6.7 \cdot 10^{-5}$	40000	1	24	570000	98	1	1
11	<b>2</b>	$5.4 \cdot 10^{-5}$	50000	1.5	16	325000	98	1	1
12	<b>2</b>	$4.4 \cdot 10^{-5}$	60000	7	11	53000	98	1	1

BD = Butadien,  $t$  = Reaktionszeit, A = Ausbeute, UZ = Umsatzzahl in  $\text{mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Um in Heptan einen homogenen Polymerisationsverlauf zu erreichen, erwies es sich als notwendig, die Katalysatorbildung aus den in Heptan unlöslichen Komplexen **1** und **2** und MAO zunächst in wenig Toluol (ca. 3 ml) unter Zusatz von ca. 100 Äquivalenten Butadien durchzuführen. Die bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter gelegentlichem Schütteln erzeugte klare Katalysatorlösung wurde dann mittels einer Injektionsspritze zur vorbereiteten Butadienlösung in Heptan gegeben. Dabei entstand durch sich abscheidendes MAO zunächst eine weiße Trübung, die jedoch durch die sofort einsetzende Polymerisationsreaktion innerhalb weniger Sekunden wieder gelöst wurde. Die praktisch klaren Reaktionslösungen wurden sehr rasch hochviskos, so daß die Abführung der Reaktionswärme durch Schütteln und Kühlung des Doppelmantelschlenkgefäßes nicht mehr gelang und die Reaktion bereits bei relativ niedrigen Umsätzen durch Eingießen des Ansatzes in Methanol abgebrochen werden mußte.

Wie aus den Angaben in Tabelle 6 hervorgeht (vgl. Nr. 7–12), katalysieren die beiden Allylkomplexe **1** und **2** in Heptan in einem Konzentrationsbereich von  $[\text{Nd}] = 1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , bei der Butadienkonzentration  $[\text{BD}]_0 = 2.7 \text{ mol l}^{-1}$  unter Zusatz von 30–50 Äquivalenten MAO und einer durch die Reaktionswärme bedingten Reaktionstemperatur von ca.  $30-50^{\circ}\text{C}$  mit extrem hohen Umsatzzahlen bis zu  $575\,000 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und einer Selektivität von 98% die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens. Die deutliche Verminderung der Umsatzzahl mit abnehmender Katalysatorkonzentration ist vermutlich eine Folge geringerer Reaktionswärme. Außerdem ist mit steigendem Butadien-Neodym-Verhältnis eine zunehmende Katalysatorzersetzung durch Spuren von Verunreinigungen nicht auszuschließen.

## 2.5. Diskussion und Schlußfolgerungen

Mit der Darstellung der beiden Allylneodymchlorid-Komplexe  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1.5 \text{ THF}$  **1** und  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  **2** stehen nun neben dem von uns bereits beschriebenen Tris(allyl)-Komplex  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  **4** [9] auch ein neutraler Bis- und Mono(allyl)-Komplex für die Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus und der Struktur-Wirkungsbeziehungen in der allylneodymkomplexkatalysierten Butadienpolymerisation zur Verfügung.

Wie aus den vorliegenden Röntgenkristallstrukturanalysen von **1** und **4** [9] sowie von einem direkt mit **2** vergleichbaren hexameren 2,4-Dimethylpentadienylneodymchlorid-Komplex  $[\text{Nd}(2,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 0.33 \text{ THF}]_6$  [21] hervorgeht, liegt das Neodym(III) jeweils mit der Koordinationszahl 8 vor, die auch im Mono(allyl)-Komplex **2** anzunehmen ist, von dem bis jetzt noch keine röntgenfähigen Einkristalle erhalten

werden konnten. Als Folge der durch Chlorbrückenbildung erreichten relativ stabilen koordinativen Absättigung des Neodyms wird die entsprechend geringe Löslichkeit und die katalytische Inaktivität der Komplexe in Toluol ohne einen aktivierenden Lewis-aciden Zusatz verständlich. Andererseits zeigt die große Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Allylneodymkomplexe eine hohe Carbanionenaktivität an, die sich aus der sehr geringen Elektronegativität des Neodyms und der dadurch bedingten hohen Polarität der Allylneodym-Bindung ergibt. Die bei **2** zu beobachtende Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H}$  NMR-Signale für die Allylprotonen deutet auf eine entsprechende Abnahme der Bindungspolarität hin, im Einklang mit einer stärkeren Akzeptorwirkung des Neodyms infolge der Allylanionensubstitution durch das elektroneγαivere Chloridion beim Übergang von **1** zu **2**.

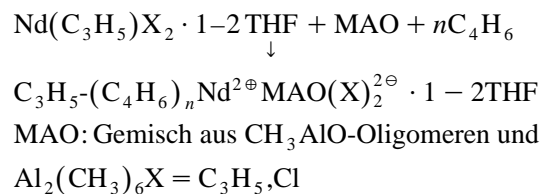
Beide Allylneodymchlorid-Komplexe haben sich als außerordentlich effiziente Präkatalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens erwiesen. Die in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) in Heptan bei  $40-50^{\circ}\text{C}$  erreichte Umsatzzahl von fast  $600\,000 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  die einer Aktivität von über  $100\,000 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei Raumtemperatur entspricht, und die *cis*-Selektivität von 98% bilden nach dem derzeitigen Erkenntnisstand Höchstwerte in der komplexkatalysierten stereospezifischen Butadienpolymerisation. So zeigen vergleichbare Ziegler-Natta-Systeme, wie  $\text{Nd}(\text{versat})_3/\text{MAO}$  (1:264) oder  $\text{Nd}(\text{versat})_3/\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}/^i\text{BuCl}$  (1:20:3) in Hexan bei  $50-60^{\circ}\text{C}$  eine um eine Größenordnung niedrigere Umsatzzahl von ca.  $12\,000 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und eine *cis*-Selektivität von 91 bzw. 98% [22].

Die hohe Aktivität der Allylneodymchlorid-Komplexe in Kombination mit MAO ist auf die größere Anzahl aktiver Zentren zurückzuführen. Während in den Ziegler-Natta-Systemen der katalytisch aktive Allylneodym-Komplex durch eine Organilyierungsreaktion mit der aluminiumorganischen Komponente gleichgewichtsmäßig erzeugt werden muß, liegt diese Funktionseinheit in den Allylneodymchlorid-Komplexen bereits zu 100% vor, und der Lewis-acide Cokatalysator wird nur benötigt, um über einen koordinativen Angriff an den Chlorbrücken die Mehrkernstruktur so weit zu destabilisieren, daß die für die Einschubreaktion erforderliche Butadienkoordination am Neodym möglich wird.

Die in Toluol als Lösungsmittel eintretende Abnahme der Umsatzzahl auf  $10-12\,000 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei  $35-50^{\circ}\text{C}$  ist vermutlich auf eine  $\pi$ -Koordinierung des Aromaten am Neodym(III) zurückzuführen, wodurch die Butadienkoordination und damit die Aktivität entsprechend vermindert wird. Die Bildung stabiler Aromatenkomplexe von Lanthanoid(III)-ionen ist bekannt und auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert [23,24].

Aus Molekulargewichtsuntersuchungen der Polymere ergibt sich, daß bei der Butadienpolymerisation durch Allylneodymkomplexe mit MAO in Toluol praktisch das gesamte eingesetzte Neodym katalytisch aktiv ist und pro Neodym jeweils nur eine Polymerkette ohne Übertragungsreaktion, d. h. als Lebendpolymerisation, erzeugt wird [10,25]. Die daraus abgeleitete Bildung eines Mono(allyl)neodym-Fragments als die für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens wesentliche Funktionseinheit im Katalysatorkomplex mit MAO findet in der praktisch übereinstimmenden katalytischen Aktivität und Selektivität von Bis- und Mono(allyl)neodymchlorid-Komplex **1** und **2** unter gleichen Reaktionsbedingungen eine wesentliche Stütze.

Kürzlich ist für das Methylaluminoxan (MAO) ein Strukturvorschlag publiziert worden [26]. Danach liegt ein Gemisch aus  $\text{CH}_3\text{AlO}$ -Oligomeren und  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  in einem dynamischen Gleichgewicht mit einer käfigartig aufgebauten Komponente der Zusammensetzung  $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6]_4$  als Hauptbestandteil vor. Aus Modelluntersuchungen ist bekannt [27], daß die cokatalytische Wirkung der Alkylaluminoxane für die Olefinpolymerisation im wesentlichen in einer Carbanionenabstraktion aus dem metallorganischen Präkatalysator  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  unter Bildung eines kationiden  $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3$ -Fragments besteht, das durch eine koordinative Wechselwirkung mit einer  $\text{Al}_2\text{O}$ -Brücke des Aluminoxanes stabilisiert wird und durch Einschubreaktionen des Olefins die Polymerisation katalysiert [28,29]. In analoger Weise kann für die stärker polar aufgebauten Allylneodym-Komplexe  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{C}_3\text{H}_5, \text{Cl}$ ) in Kombination mit MAO die Bildung eines dikationiden Mono(allyl)neodym-Fragments gemäß Reaktionsgleichung (2) angenommen werden, das ebenfalls durch koordinative Wechselwirkung mit dem komplexen Gegenanion stabilisiert wird und unter Einschubreaktion die Butadienpolymerisation katalysiert [5]:



Die *cis*-Selektivität resultiert aus einer  $\eta^4$ -*cis*-Koordination des Butadiens, die nach dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung bei der Einschubreaktion zu einer anti-Struktur der neu gebildeten Butenylgruppe führt, die dann beim nächsten Einschubschritt eine *cis*-Doppelbindung in der um eine  $\text{C}_4$ -Einheit verlängerten Polybutadienkette liefert [5]. Voraussetzung ist, daß die Einschubreaktion schneller als die anti-syn-Isomerisierung der Butenylgruppe erfolgt, wie es bei der Polymerisation in Heptan offensichtlich der Fall sein könnte. Aus  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchun-

gen von Allyllanthan-Verbindungen [9,30] wissen wir, daß die terminale anti-syn-Isomerisierung über die  $\sigma$ -C(1)-Struktur eine relativ hohe Aktivierungsenthalpie von über  $16 \text{ kcal mol}^{-1}$  erfordert. Der Konfigurationswechsel an der Doppelbindung erfordert jedoch die anti-syn-Isomerisierung über die  $\sigma$ -C(3)-Struktur [5], die sterisch bedingt eine noch um ca.  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  höhere Aktivierungsenergie benötigt [31], so daß mit einer Aktivierungsbarriere von über  $18 \text{ kcal mol}^{-1}$  die anti-syn-Isomerisierung bei Allyllanthanoid-Verbindungen als eine im Vergleich zur Einschubreaktion relativ langsame Reaktion aufzufassen ist. Möglicherweise kann jedoch die anti-syn-Isomerisierung in Toluol mit der infolge Aromatenkomplexbildung deutlich langsameren Einschubreaktion insoweit konkurrieren, daß über die in geringem Umfang gebildete syn-Form entsprechend auch einige *trans*-Einheiten entstehen können. Damit wird der Rückgang der *cis*-Selektivität auf ca. 93% beim Übergang von Heptan zu Toluol ebenfalls verständlich.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon. Die Lösungsmittel wurden über Natrium-Benzophenon (THF, Toluol) bzw. Natrium-Kalium-Legierung (*n*-Hexan, *n*-Heptan) getrocknet und vor Gebrauch unter Argon frisch abdestilliert.

Das Butadien wurde wie folgt gereinigt: In einem 250 ml Schlenkgefäß wird ca. 0.5 g  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  [32] vorgelegt, bei  $-78^\circ\text{C}$  200 ml Butadien einkondensiert und 6 h am Rückfluß gekocht. Danach wird das gereinigte Butadien über eine Brücke in ein neues Schlenkgefäß, in welchem nochmals ca. 0.5 g frisches  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  vorgelegt sind, überführt und erneut 3 h am Rückfluß gekocht. Das so gereinigte Butadien wird zur weiteren Verwendung in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage destilliert.

Folgende Verbindungen standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung: Wasserfreies Neodym(III)chlorid (Aldrich), Methylaluminoxan 30%ig in Toluol (Witco). Tris(allyl)neodym-Dioxan wurde nach der Vorschrift in [9] dargestellt, Neodym(III)chlorid-THF (1/2) wurde durch Heißextraktion von wasserfreiem  $\text{NdCl}_3$  mit THF erhalten [12].

Der Neodymgehalt wurde nach Protolyse der Verbindungen in verdünnter Salzsäure durch indirekte komplexometrische Titration mit 0.02 molarer EDTA-Lösung und Rücktitration mit 0.02 molarer  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegen Xylenolorange bei pH 4–5 bestimmt. Zur pH-Wert-Einstellung diente Hexamethylentetramin.

Die Propenbestimmung erfolgte gasvolumetrisch. Die Substanzenproben wurden in dünnwandige Glasam-



pullen eingewogen und in verdünnter Salzsäure protolysiert. Die entstandene Gasmenge wurde mit einer thermostatierten Gasbürette volumetrisch bestimmt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs 16F PC der Firma Perkin–Elmer aufgenommen. Die Neodymkomplexe wurden unter Argon mit ein bis zwei Tropfen Nujol verrieben und zwischen KBr-Küvetten im Wellenzahlenbereich von 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  vermessen.

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer des Typs Varian Gemini-300. Als innerer Standard diente das verwendete Lösungsmittel THF- $d_8$  ( $\delta(^1\text{H}) = 1.73$  ppm). Die chemischen Verschiebungen werden als  $\delta$ -Werte in ppm bezüglich Tetramethylsilan angegeben. Die Isolierung und IR-spektroskopische Charakterisierung des Polybutadiens erfolgte wie in früheren Arbeiten beschrieben [1].

#### 4. Darstellungsvorschriften

$\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1.5$  THF **1**: In einem 150 ml Schlenkgefäß werden 2.93 g (8.25 mmol)  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  in 40 ml THF gelöst. Die erhaltene gelbgrüne Lösung wird auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren 1.56 g (3.95 mmol) festes  $\text{NdCl}_3 \cdot 2$  THF langsam zugegeben. Anschließend rührt man die erhaltene Suspension bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $-40^\circ\text{C}$  noch etwa drei Stunden, wobei sich der suspendierte Feststoff vollständig löst. Nach beendeter Reaktion läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert die erhaltene Lösung und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum bei  $30^\circ\text{C}$  bis auf etwa 15 ml ab. Zur Isolierung der Verbindung wird erneut auf  $-40$  bis  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei sich schon die ersten gelbgrünen Kristalle abscheiden. Zur Vervollständigung der Fällung gibt man tropfenweise unter kräftigem Rühren noch 80 ml *n*-Hexan zu. Der ausgefallene grüne feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und bei Raumtemperatur 45 min im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.5 g (80% d. Th.) Elementaranal. Gef.: Nd, 38.47; Cl, 9.84;  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 20.5. Ber.: Nd, 38.97; Cl, 9.61;  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 22.2%.

$\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2$  THF **2**: 980 mg (2.76 mmol)  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$  werden in 40 ml THF gelöst. Die erhaltene gelbgrüne Lösung wird auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren 2.16 g (5.48 mmol) festes  $\text{NdCl}_3 \cdot 2$  THF zugegeben. Anschließend rührt man die erhaltene Suspension vier Stunden bei Temperaturen zwischen  $-40$  und  $-20^\circ\text{C}$ , wobei das suspendierte Neodymchlorid in einen gelbgrünen Feststoff übergeht. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Unter Auflösung des suspendierten Feststoffs bildet sich eine nahezu klare gelbgrüne Lösung, die über eine G4-Fritte filtriert und anschließend erneut auf

$-40$  bis  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt wird. Die Isolierung des Komplexes erfolgt durch tropfenweise Zugabe von 80 ml *n*-Hexan unter kräftigem Rühren. Der ausgefallene hellgrüne kristalline Feststoff wird abfiltriert und bei Raumtemperatur eine Stunde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.92 g (88% d. Th.) Elementaranal. Gef.: Nd, 35.59; Cl, 17.87;  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 9.6. Ber.: Nd, 36.00; Cl, 17.75;  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 10.2%.

#### 5. 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, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 548 (1997) 237.
- [2] S. Tse-chuan, G. Chung-yuan, C. Chung-chi, Ouyang-chiün, Sci. Sinica 8 (1964) 1339.
- [3] W.C. von Dohlen, T.P. Wilson, E.G. Caflisch, Union Carbide, BE 644.291 (1964) Chem. Abstr. 63 (1965) 5874.
- [4] J. Witte, Angew. Makromol. Chem. 94 (1981) 119.
- [5] R. Taube, G. Sylvester, Stereospecific Polymerization of Butadiene and Isoprene, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Hrsg.), Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1, VCH Weinheim 1996, S. 280–318.
- [6] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 445 (1993) 85.
- [7] A. Mazzei, Makromol. Chem. Suppl. 4 (1981) 61.
- [8] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, J. Organomet. Chem. 513 (1996) 37.
- [9] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 513 (1996) 49.
- [10] S. Maiwald, H. Weißenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, Macromolecular Chem. Phys. (1997) im Druck.
- [11] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, Macromol. Symp. 89 (1995) 393.
- [12] K. Rosmanith, Mh. Chem. 100 (1969) 1484.
- [13] K.G.R. Pachler, Merck-FT-IR Atlas, Hrsg. von Merck, Darmstadt, in Gemeinschaft mit Brucker Analyt. Meßtechnik, Karlsruhe, VCH Weinheim 1988.
- [14] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti, G. Lugli, Inorg. Chim. Acta 131 (1987) 281.
- [15] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. Bilayet-Hossain, D. van der Helm, J. Organomet. Chem. 299 (1986) 67.
- [16] Z. Huang, M. Chen, W. Qiu, W. Wu, Inorg. Chim. Acta 139 (1987) 203.
- [17] W. Wu, M. Chen, P. Zhou, Organometallics 10 (1991) 98.
- [18] J. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, Tokyo, 1977.
- [19] G. Yang, Y. Fan, Z. Yin, Y. Xing, W. Chen, J. Organomet. Chem. 322 (1987) 57.
- [20] C. Wenqui, J. Zhongsheng, X. Yan, F. Yuguo, Y. Guangdi, Inorg. Chim. Acta 130 (1987) 125.
- [21] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube, M. Geitner, J. Organomet. Chem. 362 (1989) 297.

- [22] D.J. Wilson, *Polymer Int.* 39 (1996) 235.
- [23] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, R. Millini, *New. J. Chem.* 19 (1995) 713.
- [24] G.B. Deacon, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* 511 (1996) 1.
- [25] S. Maiwald, R. Taube, C. Sommer, G. Müller, *Veröffentlichung in Vorbereitung*.
- [26] H. Sinn et al., *The Role of MAO-Activators*, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger (Eds.), *Ziegler-Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin, 1995, S. 57–82.
- [27] C.J. Harlan, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Amer. Chem. Soc.* 117 (1995) 6465.
- [28] H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1255.
- [29] H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143.
- [30] R. Taube, H. Windisch, *J. Organometal. Chem.* 472 (1994) 71.
- [31] J.W. Faller, M.E. Thomsen, M.J. Mattina, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 2642.
- [32] H. Lehmkuhl, K. Ziegler, H.-G. Gellert, in: *Methoden der Organischen Chemie (Houben–Weyl)*, 4. Auflage, Band XIII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, S. 127.