

Komplekkatalyse

LIII¹. Darstellung und Charakterisierung der Bis(η^3 -allyl)lanthanhalogenid-Komplexe $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als Präkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation, ein Beitrag zur weiteren Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung

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

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

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

^c Technische Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Straße des 17. Juni 135, 10632, Berlin, Germany

Received 15 September 1997; received in revised form 10 November 1997

Abstract

$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5\text{-dioxane } \mathbf{5}$ can be transformed into the bis(η^3 -allyl) lanthanum(III) halides $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **1**, Br **2**, I **3**) by partial protolysis with the trimethylaminhydrohalides $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in THF in high yields. The complexes are characterized by lanthanum and propene determination after protolysis, as well as ^1H -, ^{13}C - and ^{139}La -NMR spectroscopy. By X-ray crystal structure analysis of the chloride complex, crystallized from THF, a dimeric structure according to the formula $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2\}_2 \cdot 2\text{THF}]$ is found, corresponding to the composition $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 3\text{THF}$ **4**. After activation with methylaluminumoxane (MAO) these complexes catalyze the 1,4-*cis* polymerization of butadiene with increasing activity and *cis* selectivity along the series $\mathbf{1} < \mathbf{2} < \mathbf{3}$. The mechanism of activation and stereoregulation is discussed.

Zusammenfassung

$\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5\text{-Dioxan } \mathbf{5}$ kann durch Reaktion mit den Trimethylaminhydrohalogeniden $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in THF unter partieller Protolyse in hoher Ausbeute in die Bis(η^3 -allyl)lanthan(III)-halogenide $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X} \cdot 2\text{THF}$ (X : Cl **1**, Br **2**, I **3**) überführt werden. Die Komplexe werden nach Protolyse durch Lanthan- und Propen-Bestimmung sowie durch ^1H -, ^{13}C - und ^{139}La -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Für den aus THF kristallisierten Chlorid-Komplex wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse eine dimere Struktur gemäß der Formel $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2\}_2 \cdot 2\text{THF}]$, entsprechend einer Zusammensetzung $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 3\text{THF}$ **4**, ermittelt. Nach Aktivierung mit Methylaluminumoxan (MAO) katalysieren die Komplexe die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens, wobei die Aktivität und *cis*-Selektivität in der Reihe $\mathbf{1} < \mathbf{2} < \mathbf{3}$ ansteigt. Der Mechanismus der Aktivierung und Stereoregulierung wird diskutiert. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Bis(η^3 -allyl) lanthanum(III) halides; Butadienpolymerisation; NMR-spectroscopy

1. Einleitung

Wie wir heute wissen, ist die komplexkatalysierte stereospezifische Butadienpolymerisation durch eine besondere Vielfalt im Mechanismus und eine komplexe

* Corresponding author

¹ LII. Mitteilung siehe [7].

Struktur-Wirkungsbeziehung gekennzeichnet, so daß trotz der erzielten Fortschritte im mechanistischen Verständnis [1] noch viele Fragen, insbesondere zum Einfluß der Natur des Metallatoms auf den katalytischen Reaktionsablauf, offen sind. Um den Mechanismus der Stereoregulierung und den Zusammenhang zwischen Komplexstruktur und katalytischer Wirkung in der lanthanoidkomplexkatalysierten Butadienpolymerisation zu klären, haben wir, ausgehend von den Tetrakis(allyl)-Komplexen $\text{Li}[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{-Dioxan}$ des Lanthans [2] und Neodyms [3,4], erstmalig die neutralen Tris- [5,6] sowie auch Bis- bzw. Mono(allyl)-Verbindungen [5,7] dieser Elemente dargestellt und zur Gewinnung strukturell definierter Komplexkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation eingesetzt. Während die Tris(allyl)-Komplexe $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot n\text{-Dioxan}$ ($\text{Ln}:\text{La}, n = 1,5; \text{Nd}, n = 1$) unter Standardbedingungen in Toluol bei 50°C mit mäßiger Aktivität und einer Selektivität von über 80% die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens katalysieren, konnten in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) sehr aktive Katalysatorsysteme für die industriell interessierende 1,4-*cis*-Polymerisation erhalten werden [5,8,9]. Extreme Umsatzzahlen von ca. $600\,000 \text{ mol Butadien (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und eine *cis*-Selektivität von 98% wurden mit den Kombinationen $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1,5\text{THF/MAO}$ und $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF/MAO}$ in Heptan erreicht [7]. Als wesentliche Funktionseinheit im Katalysatorkomplex mit MAO nehmen wir die Bildung eines dikationoiden Mono(allyl)lanthanoid-Fragments an, das durch koordinative Wechselwirkungen mit dem komplexen Gegenanion stabilisiert wird. Auf die Weise kann die Koordination sowie die Einschubreaktion des Butadiens, die vermutlich nach dem σ -Allyleinschubmechanismus erfolgt [1,5], ermöglicht und die Polymerisation mit hoher Geschwindigkeit katalysiert werden. Zur weiteren Untersuchung struktureller Einflüsse auf die katalytische Wirkung haben wir die im Titel genannten Bis(allyl)lanthanhalogenide dargestellt, strukturell charakterisiert und unter Standardbedingungen ohne und mit Zusatz von MAO zur Katalyse der Butadienpolymerisation eingesetzt. Nachfolgend werden die erzielten Ergebnisse, von denen einige bereits in anderem Zusammenhang kurz erwähnt worden sind [5,10], ausführlich beschrieben.

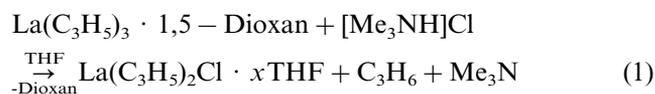
2. Synthese und Eigenschaften der Bis(η^3 -allyl)-lanthanhalogenide $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2 \text{X} \cdot 2 \text{ THF}$ (X: Cl **1**, Br **2**, I **3**)

Während die Allylneodymchlorid-Komplexe $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1,5\text{THF}$ und $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ durch Komproportionierung aus $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ und $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ in Tetrahydrofuran in glatter Reaktion

zugänglich sind [7], zeigte das $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5\text{-Dioxan}$ **5** im gleichen Lösungsmittel unter den gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur auch bei sehr langen Reaktionszeiten weder mit dem sehr schwerlöslichen Lanthan(III)-chlorid noch mit den in Tetrahydrofuran gut löslichen Solvaten $\text{LaBr}_3 \cdot 3\text{THF}$ und $\text{LaI}_3 \cdot 3\text{THF}$ [11] Anzeichen einer Reaktion. Möglicherweise unterbleibt in diesen Fällen die Umsetzung aus thermodynamischen Gründen.

Für die thermodynamische Instabilität von Allyllanthanhalogeniden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen spricht auch die Beobachtung, daß die Reaktion der Lanthan(III)-halogenide mit 2 Äquivalenten $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{Dioxan}$ [4] in Tetrahydrofuran direkt zur Bildung des mit gelber Farbe gelösten Tetrakis(allyl)-Komplexes $\text{Li}[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot x\text{THF}$ neben unumgesetztem Lanthan(III)-halogenid führt.

Die Darstellung eines Bis(allyl)lanthan(III)-chlorid-Komplexes gelang jedoch ausgehend von der Tris(allyl)-Verbindung **5** durch partielle Protolyse mit einem Äquivalent Trimethylaminhydrochlorid in THF gemäß Reaktionsgleichung (1):



Gibt man zu einer 0,2 molaren Lösung von **5** in THF- d_8 ein Äquivalent $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$, so löst sich das Hydrochlorid innerhalb von 2 Minuten vollständig auf, und anschließend kann in der Lösung ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch die Bildung von Propen und Trimethylamin gemäß Reaktionsgleichung (1) quantitativ nachgewiesen werden. Außerdem sind die Signale der η^3 -koordinierten Allylanionen im ^1H -NMR-Spektrum mit je einem Dublett für die *anti*- und die *syn*-Protonen bei 2,32 und 3,12 ppm und einem dreifachen Triplet für das Methin-Proton bei 5,95 ppm sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum mit 73,5 ppm für die terminalen C-Atome und 145,0 ppm für das mittlere C-Atom gegenüber den entsprechenden Signalen des Tris(allyl)lanthan-Komplexes jeweils tieffeldverschoben, wie es bei Austausch eines Allylanions gegen das elektroneγαtivere Chloridion auch erwartet werden kann. Setzt man zwei Äquivalente $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ zur Protolyse ein, so hat sich auch nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur nur etwa ein Äquivalent umgesetzt, und in der Lösung kann NMR-spektroskopisch nur die Bildung des Bis(allyl)lanthanchlorid-Komplexes nachgewiesen werden, der offensichtlich mit dem in THF unlöslichen Methylaminhydrochlorid nicht weiter reagiert.

Entsprechend führt die Reaktion von $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5\text{-Dioxan}$ mit einem halben Äquivalent $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ in THF zu einer äquimolaren Mischung der Tris(allyl)- und der Bis(allyl)chlorid-Verbindung. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum werden jedoch bei

Tabelle 1

^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Verschiebungen für die Allylanionen und die ^{139}La -NMR-spektroskopische Verschiebung für das Zentralatom in den Bis(η^3 -allyl)lanthan(III)halogeniden $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **1**, **Br** **2**, **I** **3**) und im Tris- und Tetrakis(allyl)-Komplex $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5\text{-Dioxan}$ **5** und $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{-Dioxan}$ **6** zum Vergleich

Komplex (T_M)	1 (-20°C)	2 (-30°C)	3 (-30°C)	5 (-30°C)	6 (-20°C)
$\delta^1\text{H}$ Zuordg.					
H_{anti}	2,28 [15,5]	2,39 [15,3]	2,42 [15,6]	2,20 [15,2]	2,12 [15,5]
H_{syn}	3,07 [8,9]	3,07 [9,0]	3,13 [8,9]	3,04 [8,8]	2,79 [9,0]
H_{methin}	5,92	5,98	6,01	5,96	5,74
$\delta^{13}\text{C}$ Zuordg. ($T_M = 25^\circ\text{C}$)					
C(1,3)	74,0	73,5	74,7	69,0	62,9
C(2)	144,5	145,3	145,1	145,5	143,5
$\delta^{139}\text{La}$ ($T_M = 25^\circ\text{C}$)	520 (± 10)	550 (± 10)	585 (± 10)	440 (± 10)	332 (± 10)
Halbwertsbreite $W_{1/2}$ (Hz)	4600	5100	4300	4300	5500

Alle Angaben in ppm, als Lösungsmittel diente THF- d_8 , T_M = Meßtemperatur. In eckigen Klammern sind die Kopplungskonstanten für die betreffenden Dubletts 3J in Hz angegeben.

Raumtemperatur nur die Signale für eine η^3 -Allylgruppe gefunden, die in ihren chemischen Verschiebungen den Mittelwerten der Signale für die Tris(allyl)- und die Bis(allyl)chlorid-Verbindung entsprechen. Erst bei einer Meßtemperatur von -30°C treten dann die charakteristischen Signale beider Komplexe separat in Erscheinung. Offenbar findet bei Raumtemperatur ein rascher intermolekularer Austausch der Allylanionen statt, der möglicherweise durch die Bildung einer Chloridbrücke zwischen den Komplexen begünstigt wird.

Zur präparativen Darstellung des Bis(allyl)lanthanchlorid-Komplexes wurde eine ca. 0,1 molare Lösung von **5** in THF bei Raumtemperatur unter Rühren langsam mit einem Äquivalent festem Trimethylaminhydrochlorid versetzt. Das Hydrochlorid löst sich in der unverändert gelben Lösung vollständig auf, wobei eine leichte Gasentwicklung den Reaktionsablauf anzeigt. Anschließend wird die gelbe Reaktionslösung noch zwei Stunden gerührt, dann im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und anschließend bei -78°C aufbewahrt. Nach zwei Tagen schieden sich gelbe Kristalle an der Glaswand ab, für die durch Röntgenkristallstrukturanalyse (s.u.) die Zusammensetzung $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 3\text{THF}$ **4** ermittelt wurde. Wenn zur Isolierung der Verbindung die kalte Mutterlauge dekantiert und der kristalline Niederschlag im Vakuum getrocknet wird, erhält man den Komplex in der Zusammensetzung $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 2\text{THF}$ **1**, d. h. nur mit zwei Äquivalenten THF, wie durch Elementaranalyse gefunden wurde. Die Ausbeute bezogen auf Reaktionsgleichung (1) mit $x = 2$ betrug 76%.

In gleicher Weise gelang die Reindarstellung der beiden anderen Bis(allyl)lanthanhalogenide durch Reaktion von **5** mit $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Br}$ und $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{I}$. Aus der Elementaranalyse und NMR-spektroskopisch ergab sich für beide Verbindungen die analoge Zusammensetzung $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br} \cdot 2\text{THF}$ **2** und $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I} \cdot 2\text{THF}$ **3**; die präparative Ausbeute betrug 95 bzw. 80%.

Die drei Halogenide **1**, **2** und **3** bilden extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, feinkristalline Substanzen; **1** zeigt eine leuchtend gelbe, **2** eine hellgelbe und **3** eine beige Kristallfarbe. Die Komplexe lösen sich sehr gut mit gelber Farbe in Tetrahydrofuran (**1** > **2** > **3**), Dimethylglykolether und Diethylether und sind unlöslich in Pentan. In Toluol erfolgt zunächst ebenfalls Auflösung, doch bereits nach 30 Minuten setzt eine Niederschlagsbildung ein, die durch THF-Zugabe wieder rückgängig gemacht werden kann. In Methylenchlorid lösen sich die Halogenid-Komplexe gleichfalls gut. Die Lösungen sind jedoch nicht beständig. Bei Raumtemperatur trat im Verlauf von zwei Tagen Zersetzung unter Entfärbung und Niederschlagsbildung ein. In trockenem Zustand sind die Verbindungen unter Argon thermisch bis ca. 80°C stabil, dann erfolgte Zersetzung unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Die Komplexe wurden bei -25°C im Dunklen aufbewahrt und zeigten so auch nach Monaten keine sichtbare Veränderung.

3. Spektroskopische Charakterisierung

Für die Chlorid-Verbindung **1** wurde das IR-Spektrum in einer Nujolverreibung aufgenommen. Es enthält bei 1546 cm^{-1} eine intensive Bande, die für die antisymmetrische Streckschwingung π -gebundener Allylgruppen charakteristisch ist [12]. Die η^3 -Koordination der Allylanionen ergab sich auch aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der drei Bis(allyl)lanthanhalogenid-Komplexe **1**, **2** und **3**, die in THF- d_8 gemessen wurden, vgl. dazu die in Tabelle 1 angegebenen chemischen Verschiebungen. Zum Vergleich sind auch die Werte für den Tris(allyl)- und den Tetrakis(allyl)-Komplex, $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5\text{-Dioxan}$ **5** [6] und $\text{Li}[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{-Dioxan}$ **6** [2], sowie für alle Komplexe die Lagen und

Linienbreiten des ^{139}La -NMR-Signals aus [10] mit angeführt.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen, wie bereits oben erwähnt, jeweils zwei Dubletts für die *anti*- und *syn*-ständigen Protonen der beiden terminalen Methylengruppen sowie ein Multiplett für das Proton der mittelständigen Methingruppe und im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die beiden unterschiedlichen C-Atome (terminal- und mittelständig) die symmetrische π -Koordination der Allylanionen an. Dabei ergeben sich in den chemischen Verschiebungen zwischen den drei Bis(allyl)lanthanhalogenid-Komplexen **1**, **2** und **3** keine wesentlichen Unterschiede. Beim Vergleich mit dem Tris(allyl)- und Tetrakis(allyl)-Komplex **5** und **6** ist in der Reihe der Komplexe mit abnehmender Anzahl der Allylanionen eine Tieffeldverschiebung zu verzeichnen. Daraus kann auf eine entsprechend zunehmende Akzeptorwirkung des Lanthan(III)-ions geschlossen werden, die auch durch die geringer werdende Abschirmung des Zentralatoms im ^{139}La -NMR-Spektrum angezeigt wird. Die η^3 -Koordination der Allylanionen konnte zusätzlich durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse des Chlorid-Komplexes **1** bewiesen werden.

4. Röntgenkristallstrukturanalyse des $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 3\text{THF}$ **4**

4.1. Präparation der Einkristalle

Um geeignete Einkristalle zu erhalten, wurde ca. 1 g der Bis(allyl)chlorid-Verbindung **1** in 10 ml THF gelöst, die Lösung filtriert und dann im Vakuum bei etwa 0°C bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 2 ml eingeeengt. Durch langsames Abkühlen auf -78°C ließen sich sehr kleine Kristalle abscheiden, aus denen durch wiederholtes vorsichtiges Erwärmen und erneutes Abkühlen der Lösung Einkristalle brauchbarer Größe gezüchtet werden konnten.

4.2. Strukturbestimmung

Unter Anwendung der bereits früher beschriebenen Tieftemperaturtechnik [13] wurde ein geeigneter Einkristall aus der Lösung mit einem Glasfaden aufgenommen und in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers plziert. Die Durchführung der Messung und das Auswerteverfahren sind in einer vorangehenden Arbeit [9] ausführlich beschrieben. Tabelle 2 zeigt die ermittelten kristallografischen Daten sowie die Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung, und Tabelle 3 enthält die ermittelten Atompositionen mit den äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren. In Fig. 1 ist die entsprechende Molekülstruktur als ORTEP-Darstellung mit der Atomnumerierung für eine Aufent-

haltungswahrscheinlichkeit von 50% in den Rotationselellipsoiden angegeben, und Fig. 2 zeigt die triklin Elementarzelle mit einer Formeleinheit des Komplexes als PLUTON-Zellplot. Tabelle 4 enthält eine Auswahl strukturelevanter Bindungslängen und Bindungswinkel. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 407 497 angefordert werden.

4.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die durch langsame Kristallisation unter Kühlung aus Tetrahydrofuran erhaltenen gelben Kristalle der Bis(allyl)lanthanchlorid-Verbindung sind ebenso wie die entsprechende Neodym-Verbindung [7] aus dimeren $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_2\text{Cl}$ -Einheiten aufgebaut, die über zwei Chlorbrücken miteinander verbunden sind. Zusätzlich werden noch pro Zweikernkomplex zwei THF-Moleküle auf Zwischengitterplätze eingelagert (vgl. Fig. 2), so daß der molekulare Aufbau durch die Formel $\{[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2]_2 \cdot 2\text{THF}\}$ beschrieben werden kann und entsprechend dem Gehalt von 3 THF-Molekülen pro La die Zusammensetzung $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 3\text{THF}$ **4** resultiert.

Tabelle 2

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\{[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2]_2(\text{THF})_2\}$ **4**

Farbe	Gelb
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{La}_2\text{O}_6$
Formelgewicht [g/mol]	885,62
Meßtemperatur [K]	178(2)
Wellenlänge [Å]	0,71069 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellkonstanten	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	9,356(4), 11,083(5), 11,111(3)
α , β , γ [°]	103,28(2); 94,49(3); 116,39(2)
Zellvolumen [Å ³]	1069,1(7)
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,469
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,021
<i>F</i> (000)	480
Kristallgröße [mm]	0,4 × 0,2 × 0,2
Meßbereich [°]	4,56° ≤ 2θ ≤ 49,96°
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> -Grenzen	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12; 0 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	3892
Zahl der unabhngigen Reflexe	3679 [<i>R</i> (int) = 0,0214]
Zahl der beobachteten Reflexe	3629
Zahl der "restraints"	0
Anzahl der verfeinerten Parameter	208
"Goodness-of-fit"-Faktor	1,051
<i>R</i> -Wert [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0247, <i>wR</i> ₂ = 0,0628
<i>R</i> -Wert (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0273, <i>wR</i> ₂ = 0,0705
Restelektronendichte (Elektron Å ⁻³)	0,527 u. -0,480

$$R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|; wR_2 = w \{ \Sigma(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma\omega(F_o^2)^2 \}^{1/2}.$$

Tabelle 3

Atompositionen und Squivalente isotrope Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ [\AA^2] von $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2\}_2(\text{THF})_2]$ **4**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq})$
La	0,0527(1)	0,1698(1)	0,1796(1)	0,031(1)
Cl	0,1196(1)	-0,0821(1)	0,0883(1)	0,044(1)
O1	-0,1705(3)	0,0406(3)	0,2134(3)	0,048(1)
O2	-0,1508(3)	0,3214(2)	0,1692(3)	0,050(1)
O3	0,2285(8)	-0,3215(8)	0,4669(8)	0,169(3)
C1	0,3252(5)	0,2127(5)	0,1384(6)	0,072(1)
C2	0,2879(6)	0,3292(5)	0,1590(6)	0,073(1)
C3	0,1609(6)	0,3649(5)	0,0963(7)	0,089(2)
C4	0,2051(6)	0,1048(5)	0,4001(4)	0,065(1)
C5	0,1375(7)	0,2024(6)	0,4471(4)	0,079(2)
C6	0,1487(8)	0,3175(6)	0,4309(5)	0,095(2)
C7	-0,3236(5)	0,0619(5)	0,1792(6)	0,065(1)
C8	-0,4080(5)	-0,0264(5)	0,2287(6)	0,078(2)
C9	-0,3200(6)	-0,1037(5)	0,2271(5)	0,070(1)
C10	-0,1620(5)	-0,0691(5)	0,2636(5)	0,068(1)
C11	-0,2407(7)	0,3408(6)	0,0503(5)	0,085(2)
C12	-0,3343(7)	0,4347(6)	0,0843(7)	0,087(2)
C13	-0,2626(13)	0,4958(9)	0,2129(8)	0,199(6)
C14	-0,1525(7)	0,4255(5)	0,2724(5)	0,078(2)
C15	0,1996(9)	-0,2580(10)	0,381(13)	0,178(6)
C16	0,3385(8)	-0,2285(11)	0,3481(10)	0,156(4)
C17	0,4265(7)	-0,3160(6)	0,3801(7)	0,095(2)
C18	0,3736(8)	-0,3512(8)	0,4828(8)	0,116(3)

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, wird das Lanthan von den beiden mittleren C-Atomen der Allylgruppen C2 und C5, den beiden Sauerstoffatomen der koordinierten THF-Moleküle O1 und O2 und den beiden Chlorbrückenatomen C11 und C1' in einer verzerrt oktaedrischen Anordnung mit einer *cis*-Stellung gleicher Haftatome umgeben. Das Ausmaß der Verzerrung wird aus den Valenzwinkeln am Zentralatom mit *trans*-ständigen Haftatomen deutlich, die mit 174° für C2–La–O1, 160° für C5–La–C1' und 147° für O2–La–C11 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 74° für C11–La–C1' und 104° für C2–La–C11. Der durch die beiden Chlorbrücken mit den Lanthanatomen gebildete Vierring ist völlig planar, die Valenzwinkel im Ring ergänzen sich exakt zu 360° .

Betrachtet man in der üblichen Weise die η^3 -koordinierten Allylanionen als koordinativ zweizählig, dann ergibt sich mit den beiden Sauerstoffatomen der koordinierten THF-Moleküle und den beiden Chlorbrücken für das Lanthan(III) die Koordinationszahl 8. Beide Allylliganden sind mit den drei C-Atomen fast gleichmäßig am Lanthan gebunden. Die La–C-Abstände (vgl. Tabelle 4) liegen alle in einem Bereich von 2,70 bis 2,80 Å, wie das auch bei anderen Allyllanthan-Komplexen gefunden wurde [2,6]. Das gilt ebenfalls für die C–C–C-Bindungswinkel, die mit 127 und 128° gegenüber dem Erwartungswert von 120° für sp^2 -hybri-

disierte C-Atome etwas aufgeweitet sind, und auch die C–C-Abstände sind mit Werten zwischen 1,33 und 1,37 Å im Mittel gegenüber dem Standardwert für die Csp^2 – Csp^2 -Bindung von 1,33 Å [16] etwas vergrößert. Die Abstände zwischen Lanthan und den Sauerstoffatomen der koordinierten THF-Moleküle werden mit 2,60 bzw. 2,63 Å ebenso wie die Lanthan–Chlorid-Abstände mit 2,92 bzw. 2,89 Å im normalen Bereich gefunden [6,17].

5. Katalyse der Butadienpolymerisation

Zunächst wurde der Bis(allyl)lanthanchlorid-Komplex **1** ohne Zusatz in Toluol unter Standardbedingungen ($[\text{BD}]_0 = 2M$, $[\text{BD}]_0/[\text{La}] = 2000$, Lösungsvolumen 80–100 ml) bei 50°C mit Butadien umgesetzt. Dazu wurde die dünnwandige Glasampulle mit der Komplexeinwaage in einem temperierbaren Doppelmantelschlenkgefäß in der Butadienlösung bei 50°C zerschlagen und das Reaktionsgemisch auf der Maschine geschüttelt. Der Komplex löste sich innerhalb von 5 Minuten mit hellgelber Farbe vollständig auf. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden waren in der unverändert klaren, hellgelben Lösung keine Anzeichen einer Polymerisation zu erkennen. Beim weiteren Schütteln der Lösung bei Raumtemperatur trat dann im Verlauf von zwei Tagen eine Viskositätszunahme und leichte Trübung der hellgelben Reaktionslösung ein. Die übliche Aufarbeitung nach Eingießen des Ansatzes in Methanol [9] lieferte jedoch nur etwa 0,5–1 g eines Polybutadiens, entsprechend einer Ausbeute von ca. 10%, mit einem Gehalt von 52% 1,4-*cis*-, 42% 1,4-*trans*- und 6% 1,2- C_4 -Einheiten.

Die Bromid- und Jodid-Verbindung **2** und **3** erwiesen sich als noch weniger reaktionsfähig. Unter vergleichbaren Bedingungen konnten auch nach Verlängerung der Reaktionsphase bei Raumtemperatur bis zu 7 Tagen (bei **3**) nur sehr geringe Mengen eines Polymeren isoliert werden, das sich in CS_2 nicht als quellbar erwies, und bei dem es sich offenbar um ein durch kationische Polymerisation entstandenes, vernetztes Produkt handelte.

Ähnlich wie die Allylneodymchloride [7] sind auch die Bis(allyl)-lanthanhalogenide durch einen Zusatz von Methylaluminoxan als Cokatalysator für die stereospezifische Butadienpolymerisation aktivierbar. Um eine rasche Katalysatorbildung zu gewährleisten, wurde in einer Vorreaktion die Komplexeinwaage durch Zerschlagen der Glasampulle mit einer Lösung von 30 Äquivalenten MAO und 50–100 Äquivalenten Butadien in 5 ml Toluol ($[\text{La}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; Al:La ca. 30) umgesetzt und dieses Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Umschütteln 12 Stunden bei -25°C aufbewahrt. Der Ausgangskomplex geht weitgehend mit intensiv gelber Farbe in Lösung. Bei Zugabe der gesamten Mischung zur 2 molaren Butadienlösung

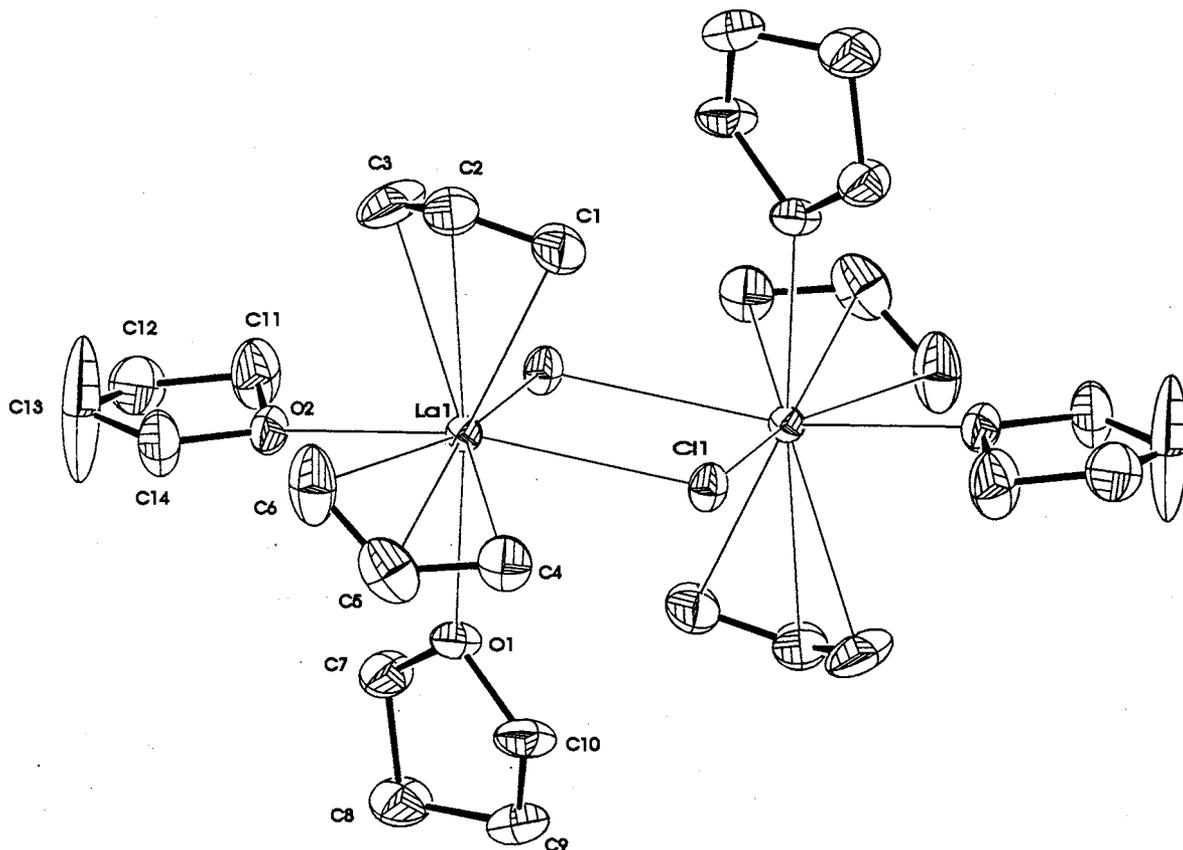


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [14] der dimeren Einheit $[\{La(\eta^3-C_3H_5)_2Cl(THF)_2\}_2]$ des Bis(allyl)lanthanchlorid-Komplexes **4** mit der Numerierung der Atompositionen für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% in den Rotationsellipsoiden.

in Toluol oder auch in Heptan bildet sich sofort eine klare gelbe Lösung, und bereits nach wenigen Minuten ist beim Schütteln an einer Blasenbildung auf der Lösungsoberfläche das Einsetzen der Polymerisation zu erkennen. Eine repräsentative Auswahl erhaltener Ergebnisse zeigt Tabelle 5. Unter den angegebenen

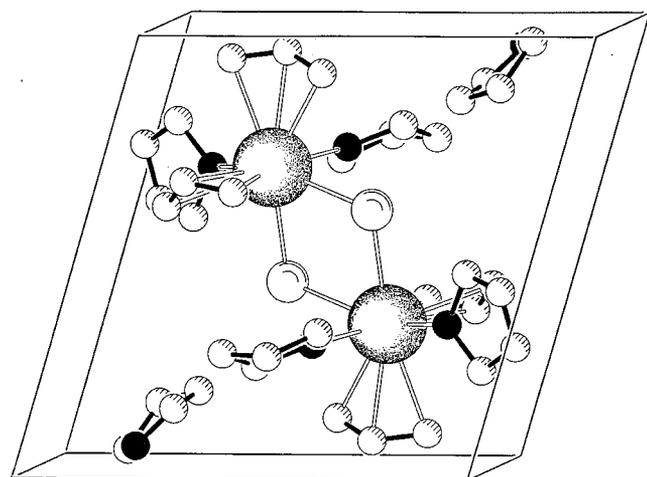


Fig. 2. PLUTON-Zellplot [15] für den dimeren Bis(allyl)lanthanchlorid-Komplex **4** mit der Formel $[\{La(\eta^3-C_3H_5)_2Cl(THF)_2\}_2 \cdot 2THF]$ in der Elementarzelle.

Reaktionsbedingungen katalysieren die drei Bis(allyl)lanthanhalogenide **1**, **2** und **3** in Kombination mit Methylaluminooxan mit einer vom Anion und dem Lösungsmittel abhängigen Aktivität und Selektivität die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens.

Dabei steigt die Aktivität vom Chlorid **1** zum Bromid **2** stärker an als vom Bromid **2** zum Iodid **3**, und beim Übergang vom Toluol zum Heptan erhöht sich die Aktivität generell um fast eine Größenordnung. So werden mit dem Bromid **2** und dem Iodid **3** in Heptan bei Raumtemperatur Umsatzzahlen bis zu ca. 30 000 mol BD (mol La) $^{-1}$ h $^{-1}$ erreicht. Beim Chlorid **1** deutet sich in Heptan ein Aktivitätsanstieg mit zunehmender Verdünnung an. Die Umsatzzahl erhöht sich mit abnehmender Katalysatorkonzentration von ca. 4000 mol BD (mol La) $^{-1}$ h $^{-1}$ bei $[La] = 1 \cdot 10^{-3}$ mol l $^{-1}$ bis auf etwa 15 000 mol BD (mol La) $^{-1}$ h $^{-1}$ für $[La] = 4 \cdot 10^{-4}$ mol l $^{-1}$.

Die *cis*-Selektivität ist bei Raumtemperatur in Toluol und Heptan praktisch gleich groß und nimmt in der Reihenfolge **1** < **2** < **3** zu. Dieser Selektivitätszuwachs ist—ähnlich wie bei der Aktivität—vom Chlorid **1** zum Bromid **2** größer als vom Bromid **2** zum Iodid **3**. In Toluol bewirkt die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C eine Abnahme in der *cis*-Selektivität um bis zu

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) des Bis(allyl)-lanthanchlorid-Komplexes $\{[La(C_3H_5)_2Cl(THF)_2]_2 \cdot 2THF\}$ **4** mit Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen					
La–C1	2,733(5)	La–C2	2,804(5)	La–C3	2,763(5)
La–C4	2,769(5)	La–C5	2,793(5)	La–C6	2,701(5)
La–O1	2,596(3)	La–O2	2,634(5)	La–Cl1	2,919(2)
C1–C2	1,348(7)	C2–C3	1,347(8)	La–Cl'	2,878(2)
C4–C5	1,365(7)	C5–C6	1,328(9)		
Bindungswinkel					
Cl–La–Cl'	73,79(4)	C2–La–Cl1	104,37(12)	C5–La–Cl1	101,68(14)
O2–La–Cl1	146,86(7)	C2–La–Cl'	99,83(14)	C5–La–Cl'	160,18(14)
O2–La–Cl'	79,20(7)	C2–La–O1	174,54(12)	C5–La–O1	77,2(2)
O1–La–Cl1	80,86(7)	C2–La–O2	98,80(13)	C5–La–O2	97,21(14)
O1–La–Cl'	82,96(7)	C2–La–C5	100,0(2)	C1–C2–C3	126,9(6)
O1–La–O2	77,04(9)	La–Cl1–La'	106,21(4)	C4–C5–C6	128,1(6)

(') bezeichnet die symmetrieäquivalenten Atome für die Symmetrieoperation $-x$; $-y$; $-z$.

10%, während sich bei einer Verringerung der Katalysatorkonzentration in Heptan bei Raumtemperatur die *cis*-Selektivität um bis zu 10% erhöht. So wird mit dem Bromid **2** und Iodid **3** bei einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ in Heptan eine *cis*-Selektivität von 94 bzw. 95% erreicht. Die 1,2-Selektivität ist offensichtlich unabhängig vom Halogenidion, dem Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur und beträgt generell nur ca. 1%.

6. Diskussion und mechanistische Schlussfolgerungen

Mit der Synthese der Bis(allyl)lanthan(III)-halogenide **1**, **2** und **3** durch partielle Protolyse gemäß Reaktionsgleichung (1) wurde eine weitere, die Methode der Komproportionierung [7] ergänzende Darstellungsmöglichkeit für neutrale Bis(allyl)lanthanoid-Verbindungen gefunden. Die protolytische Reaktion des Tris(allyl)lanthan(III)-Komplexes **5** mit den in THF unlöslichen Trimethylaminhydrohalogeniden wird zweifellos durch die hohe Polarität der Allyl–Lanthan-Bindung begünstigt.

Beim Übergang von **5** zu den Bis(allyl)halogenid-Verbindungen vermindert sich diese Bindungspolarität offenbar nur wenig. Dafür sprechen die im Rahmen der Meßgenauigkeit der Röntgenkristallstrukturanalysen praktisch unveränderten La–C-Abstände und auch die nur relativ geringe Tieffeldverschiebung der NMR-Signale für das Allylanion. Thermodynamisch wäre somit eine Weiterreaktion zu den Mono(allyl)dihalogenid-Verbindungen zu erwarten, die jedoch nicht eintritt. Die Protolyse der Tris(allyl)-Verbindung **5** wird vermutlich durch eine Komplexbildung mit dem Aminhydrohalogenid unter Halogenid-Koordination am Lanthan, ähnlich wie beim NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Allylanionenaustausch zwischen **5** und **1**, eingeleitet und begünstigt. Möglicherweise reicht die Halogenid-

Affinität der dimeren Bis(allyl)halogenid-Verbindungen für eine solche Wechselwirkung unter den Reaktionsbedingungen nicht aus, so daß deshalb keine Weiterreaktion erfolgt. Setzt man lösliche und stärker koordinierende O- oder N-haltige Brønsted-Säuren ein, so können sowohl Bis- als auch Monoallyl–Lanthan-Verbindungen protolytisch gewonnen werden [18].

Die für den Chlorid-Komplex **1** durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelte Zweikernstruktur mit zwei Chlorobrücken entspricht der in der Allyllanthan- und Allylneodym-Chemie bisher durchweg festgestellten Koordinationszahl 8 für das Lanthanoid(III)-ion und ist auch für die mit der gleichen Zusammensetzung isolierte Bromid- und Iodid-Verbindung **2** und **3** anzunehmen. Beim Vergleich von **1** mit der entsprechenden Bis(allyl)neodymchlorid-Verbindung [7] ergibt sich eine völlig analoge Struktur, mit einem über alle zehn Zentralatom–Haftatom-Abstände gemittelten Unterschied von $0,044 \pm 0,005 \text{ Å}$ in den Bindungslängen, der mit der Differenz der Ionenradien von $0,05 \text{ Å}$ zwischen den beiden dreiwertigen Lanthanoidionen für die Koordinationszahl 8 [19] gut übereinstimmt. Daraus kann ebenfalls auf einen stark ionogenen Aufbau, d.h. auf eine hohe Polarität der Allyl–Lanthanoid-Bindung geschlossen werden.

In der Katalysatorbildungsreaktion ist von einer Spaltung des dimeren Bis(allyl)lanthanhalogenid-Komplexes durch einen elektrophilen Angriff des Lewis-aciden Methylaluminioxans auf die Halogenidbrücken auszugehen. Damit im Einklang steht der gefundene Aktivitätsanstieg mit zunehmender Größe des Halogenid-Anions, d.h. mit abnehmender Brückenstabilität.

Wie aus den von Barron et al. [20] beschriebenen Modellreaktionen zur Katalysatorbildung für die Olefinpolymerisation hervorgeht, besitzen Alkylaluminioxane auch eine erhebliche Carbanionenaffinität. So reagiert das strukturell definierte, käfigartig aufgebaute hexamere tertiär-Butylaluminioxan $[(^t\text{Bu})_6\text{Al}_6\text{O}_6]$ mit

Tabelle 5

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den Bis(allyl)lanthanhalogeniden $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{X} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **1**, Br **2**, I **3**) unter Zusatz von Methylaluminoxan (MAO) im Verhältnis $\text{Al}:\text{La} = 30$ in Toluol und in Heptan mit $[\text{BD}]_0 = 1,9\text{--}2,0 \text{ mol l}^{-1}$ und $[\text{La}] = 1 \cdot 10^{-3}\text{--}4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ bei 25°C und 50°C bzw. bei Raumtemperatur (RT) ohne Temperaturkontrolle (Nr. 8 u. 9). Lösungsvolumen 80–100 ml

Nr.		$[\text{BD}]_0$	$[\text{BD}]_0/[\text{La}]$	T [$^\circ\text{C}$]	t [min]	A [%]	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2 [%]	
Komplex in Toluol									
1	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 2\text{THF}$	1	2,0	2000	25	150	41	600	73/26/1
2	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br} \cdot 2\text{THF}$	2	2,0	2000	25	25	48	2300	85/13/2
3	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I} \cdot 2\text{THF}$	3	2,0	2000	25	50	51	1200	90/9/1
4	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 2\text{THF}$	1	2,0	2000	50	20	41	2800	68/30/2
5	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br} \cdot 2\text{THF}$	2	1,9	2000	50	7	40	6800	75/24/1
6	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I} \cdot 2\text{THF}$	3	1,9	2000	50	7	57	9800	85/14/1
Komplex in Heptan									
7	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 2\text{THF}$	1	1,9	2000	25	10	34	4000	76/23/1
8	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br} \cdot 2\text{THF}$	2	2,0	2000	RT	3	64	24 500	85/14/1
9	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I} \cdot 2\text{THF}$	3	2,0	2000	RT	3	74	29 400	87/12/1
10	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 2\text{THF}$	1	1,9	5000	25	9	44	14 700	84/15/1
11	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br} \cdot 2\text{THF}$	2	2,0	5000	25	5	48	29 600	94/4/2
12	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I} \cdot 2\text{THF}$	3	2,0	5000	25	6	49	24 400	95/4/1

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

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ oder LiCH_3 unter Bindung von einem bzw. zwei Methylanionen, und die erzeugten Kationen $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$ bzw. 2Li^+ werden durch koordinative Rückbindung über Sauerstoff von Al_2O -Brücken stabilisiert. Der so aus dem $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$ -Kation und dem Aluminoxan-Anion $[(\text{Bu})_6\text{Al}_6\text{O}_6(\text{CH}_3)]^-$ gebildete Überkomplex katalysiert die Olefinpolymerisation unter Normalbedingungen.

Für das Methylaluminoxan ist kürzlich eine entsprechende Struktur mit einem käfigartig aufgebauten Oligomer der Zusammensetzung $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6]_4$ als Hauptkomponente vorgestellt worden [21], die eine analoge Lewis-Acidität auch für das MAO impliziert. Angesichts der hohen Carbanionenaktivität der Bis(allyl)lanthanhalogenide kann man davon ausgehen, daß durch das MAO nicht nur ein elektrophiler Angriff am Halogenidanion, sondern zusätzlich noch die Abspaltung eines Allylanions erfolgen kann. Danach ist auch beim Lanthan—ebenso wie es für das Neodym bereits aus der MG-Analyse des Polymeren abgeleitet werden konnte [7,8]—die Bildung eines dikationoiden Monoallylmetall(III)-Fragments anzunehmen, das vom Dianion des MAO durch Rückkoordination stabilisiert wird und als die wirksame Funktionseinheit für die Katalyse der 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens anzusehen ist.

Nach dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung wird eine *cis*- C_4 -Einheit aus einer *anti*-Butenylgruppe gebildet, und die *anti*-Butenylgruppe entsteht durch Einschubreaktion von η^4 -*cis*-koordiniertem Butadien [1]. Während in der allylnickelkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation die Butenylgruppe aus der π -Koordinatation mit dem π -koordinierten Butadien reagiert (π -Allyleinschubmechanismus), erfolgt die C–C-Bindungsbildung in der lanthanoidkatalysierten Butadienpolymerisation nach dem Cossee-Arlman-

Mechanismus als nukleophiler Angriff des σ -gebundenen Butenylanions auf das π -gebundene Butadien (σ -Allyleinschubmechanismus) [5]. Der π -Allyleinschubmechanismus beim Nickel konnte kürzlich durch quantenchemische DFT-Rechnungen entscheidend gestützt werden [22]. Der σ -Allyleinschubmechanismus ist bei den Lanthanoiden energetisch günstiger, vermutlich als Folge der hohen Bindungspolarität, des großen Ionenradius und des Fehlens innerer d-Orbitale. Aus dem σ -Allyleinschubmechanismus ergibt sich zwanglos die Reaktivität des Butadiens in der Rückenlage (supine insertion) [1], in Übereinstimmung mit den stereochemischen Untersuchungen von Porri et al. [23], weil nur dann die für die C–C-Bindungsbildung günstigste faciale *cis*-Stellung der σ -gebundenen Butenylgruppe mit den terminalen Methylengruppen des Butadiens gegeben ist.

Eine weitere Konsequenz der großen Bindungspolarität ist die annähernd gleiche Stabilität und Reaktivität von *anti*- und *syn*-Form der Butenylgruppe und eine relativ langsame *anti-syn*-Isomerisierung. Deren Aktivierungsenergie kann, bedingt durch die weitgehend ionogene Bindungsstruktur, im wesentlichen auf den Verlust der π -Delokalisierungsenergie im Allylanion zurückgeführt werden, der mit dem Übergang in die σ -C-Struktur verbunden ist. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Koaleszenzmessungen an Allyllanthan-Komplexen haben für die Bildung der σ -C(1)-Struktur eine Anregungsenergie von ca. 16 kcal mol^{-1} ergeben [2,6], und für die σ -C(3)-Struktur muß aus induktiven und sterischen Gründen noch mit einem um ca. 2 kcal mol^{-1} höheren Energieaufwand gerechnet werden [24]. Wenn die Einschubreaktion über die σ -C(1)-Struktur rascher erfolgt als die *anti-syn*-Isomerisierung über die σ -C(3)-Struktur, dann resultiert aus jeder durch *anti*-Einschub

gebildeten *anti*-Butenylgruppe beim nächsten Einschub eine C_4 -*cis*-Einheit, und die *cis*-Selektivität wird allein durch die η^4 -*cis*-Koordination des Butadiens in supine-Anordnung am Mono(allyl)lanthanoid(III)-Fragment bestimmt.

Die Bildung von C_4 -*trans*-Einheiten kann dann entsprechend durch die Einschubreaktion der *syn*-Butenylgruppen erfolgen, die entweder aus η^2 -*trans*-koordiniertem Butadien durch *syn*-Einschub oder bei relativ langsamer Einschubreaktion auch aus *anti*-Butenylgruppen durch *anti-syn*-Isomerisierung entstehen können. Während beim *syn*-Einschub in Abhängigkeit vom Ausmaß der einzähligen η^2 -Koordination des Butadiens im Prinzip eine *trans*-Selektivität bis zu 100% realisierbar ist, kann über die Einstellung des *anti-syn*-Isomerisierungsgleichgewichts, entsprechend der gegebenen nahezu gleichen Stabilität und Reaktivität von *anti*- und *syn*-Form, maximal nur eine 1:1-Selektivität, d.h. ein sogenanntes equibinäres Polybutadien mit annähernd gleicher Anzahl von *trans*- und *cis*- C_4 -Einheiten entstehen. Möglicherweise ist dieser Fall im wesentlichen beim kokatalysatorfreien Bis(allyl)lanthanchlorid **1** gegeben, da der relativ stabile Komplex infolge geringer π -Komplexbildung nur eine sehr niedrige Aktivität erreicht, und das *anti-syn*-Isomerisierungsgleichgewicht sich deshalb weitgehend einstellen kann. Die dafür erforderliche gleichgewichtsmäßige Ausbildung der σ -C(3)-Struktur der Butenylgruppe kann zugleich durch Butadieneinschub zur Erzeugung von 1,2-Einheiten führen, die auch zu 6% gefunden werden.

Dagegen zeigen die hochaktiven Katalysatorsysteme mit MAO nur eine 1,2-Selektivität von ca. 1%. Danach verläuft die offensichtlich sehr schnelle Einschubreaktion praktisch ausschließlich über die σ -C(1)-Struktur der Butenylgruppe, und der auftretende 1,4-*trans*-Gehalt zwischen 5–30% sollte deshalb aus *syn*-Butenylgruppen resultieren, die über eine gleichgewichtsmäßige η^2 -*trans*-Koordination des Butadiens unter *syn*-Einschub gebildet werden.

Aktivität und *cis-trans*-Selektivität werden somit entscheidend durch das Ausmaß und die Art der Butadienkoordination im Katalysatorkomplex mit MAO der formelmäßigen Zusammensetzung $[RC_3H_5La^{2+}MAO(X)_2^-]$ —siehe oben und [8]—bestimmt. Der in Abhängigkeit vom Anion X^- des Ausgangskomplexes $La(C_3H_5)_2X$ ($X = C_3H_5$ [6,9], Cl, Br, I) zu beobachtende Anstieg in der Aktivität—gemäß **5** ca. = **1** \ll **2** $<$ **3** um insgesamt eine Größenordnung—und in der *cis*-Selektivität—gemäß **5** $<$ **1** $<$ **2** ca. = **3** um jeweils bis zu 10%—ergibt sich zwanglos als Folge einer entsprechend zunehmenden η^4 -*cis*-Koordination des Butadiens. Die bei Erniedrigung der Katalysatorkonzentration beobachtete Erhöhung der *cis*-Selektivität um ca. 10% läßt sich dann auf eine verstärkte η^4 -*cis*-Koordination des Butadiens zurückführen, die

durch eine Verschiebung von Dissoziationsgleichgewichten im Katalysatorkomplex mit der Verdünnung ermöglicht wird.

Bisher ist die π -Komplexbildung des Butadiens mit Lanthanoid(III)-ionen nur indirekt durch kinetische Messungen [8] nachgewiesen. Als analoge Reaktion zur bekannten Aromatenkomplexbildung der Lanthanoid(III)-ionen [25,26] ist sie jedoch chemisch plausibel und als Kation–Quadrupol-Wechselwirkung, ähnlich wie die π -Komplexbildung der Alkalimetallionen [27], auch bindungstheoretisch begründbar. Der bedeutende Aktivitätsanstieg und auch die Erhöhung der *cis*-Selektivität beim Übergang von Toluol zu Heptan wird als Folge einer koordinativen Konkurrenz zwischen Lösungsmittel und Butadien, die im “nichtkoordinierenden” Heptan entfällt, ohne weiteres verständlich.

Noch nicht beantwortbar ist die Frage, ob in der allyllanthanoidkomplexbildung katalysierten Butadienpolymerisation die Funktion des Kokatalysators allein darin besteht, im gebildeten Katalysatorkomplex die für den Einschub erforderliche π -Koordination des Butadiens zu ermöglichen, oder ob z. B. die im komplexen Anion vorhandenen stark elektronegativen Haftatome durch eine Coulombabstoßung die Ausbildung der σ -Butenylstruktur energetisch begünstigen und so die katalytische Aktivität zusätzlich erhöht wird. Auch der in vergleichbaren Katalysatorsystemen beim Austausch von Lanthan gegen Neodym sehr oft zu beobachtende deutliche Aktivitätsanstieg kann ursächlich noch nicht plausibel begründet werden, unsere weiteren Untersuchungen sind u.a. auf die Klärung dieser mechanistischen Aspekte gerichtet.

7. Experimenteller Teil

Zur anaeroben Arbeitstechnik, Lösungsmittel- und Butadienreinigung, Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalyse und der analytischen Bestimmungen kann auf die vorangehende Arbeit [9] verwiesen werden.

Die Darstellung des Ausgangskomplexes $La(\eta^3-C_3H_5)_3 \cdot 1,5$ -Dioxan **5** erfolgte nach [6].

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern JEOL JNM-FX200 und VARIAN-Gemini-300 in THF- d_8 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 [10] 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.

7.1. Darstellungsvorschriften

7.1.1. $La(\eta^3-C_3H_5)_2Cl \cdot 2THF$ **1**

Zu einer Lösung von 1,06 g (2,7 mmol) **5** in 20 ml THF werden unter Rühren über einen Krümmer langsam 0,26 g (2,7 mmol) frisch sublimiertes $[Me_3NH]Cl$ fest zugegeben. Innerhalb von 2 Stunden löst sich das Hydrochlorid bei Raumtemperatur in der gleichbleibend gelben Lösung vollständig auf. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation auf ca. 5 ml eingengt. Bei $-78^\circ C$ scheiden sich nach 2 Tagen an der Glaswand hellgelbe Kriställchen ab, die durch Dekantieren der kalten Lösung isoliert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Man erhält **1** als gelben, kristallinen Feststoff. Ausbeute: 0,82 g (76% d. Th.) Elementaranal. Gef.: La, 34,15; C_3H_6 , 18,6. Ber.: La, 34,66; C_3H_6 , 20,5.

1H -NMR (THF- d_8 , $-20^\circ C$): 2,32 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HaHm} = 15,5$ Hz, 4H); 3,12 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HaHm} = 9,0$ Hz, 4H); 5,95 (tt, CH_2CHCH_2 , 2H); (C_6D_6 , $26^\circ C$): 1,33 (THF, 8H); 2,74 (br. CH_2CHCH_2 , 4H); 3,60 (THF, 8H); 3,70 (br. CH_2CHCH_2 , 4H); 6,35 (qi, CH_2CHCH_2 , 2H).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , $25^\circ C$): 73,5 (CH_2CHCH_2); 145,0 (CH_2CHCH_2); (C_6D_6 , $25^\circ C$): 25,6 (THF); 69,4 (THF); 76,3 (CH_2CHCH_2); 145,5 (CH_2CHCH_2).

7.1.2. $La(\eta^3-C_3H_5)_2Br \cdot 2THF$ **2**

Zu einer Lösung von 1,18 g (3,0 mmol) **5** in 20 ml THF werden unter Rühren über einen Krümmer langsam 0,42 g (3,0 mmol) frisch sublimiertes $[Me_3NH]Br$ fest zugegeben. Innerhalb von 2 Stunden löst sich das Hydrobromid bei Raumtemperatur in der gleichbleibend gelben Lösung vollständig auf. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Man erhält **2** als hellgelben, feinkristallinen Feststoff. Ausbeute: 1,27 g (95% d. Th.) Elementaranal. Gef.: La, 30,83; C_3H_6 , 15,6. Ber.: La, 31,15; C_3H_6 , 18,4.

1H -NMR (THF- d_8 , $-30^\circ C$): 2,39 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HaHm} = 15,3$ Hz, 4H); 3,07 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HaHm} = 9,0$ Hz, 4H); 5,98 (tt, CH_2CHCH_2 , 2H).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , $25^\circ C$): 73,5 (CH_2CHCH_2); 145,3 (CH_2CHCH_2).

7.1.3. $La(\eta^3-C_3H_5)_2I \cdot 2THF$ **3**

Zu einer Lösung von 0,95 g (2,4 mmol) **5** in 20 ml THF werden unter Rühren über einen Krümmer langsam 0,45 g (2,4 mmol) frisch sublimiertes $[Me_3NH]I$ fest zugegeben. Das Hydroiodid löst sich bei Raumtemperatur vollständig auf. Die gelbe Lösung wird filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Man erhält **3** als beigen, feinkristallinen Feststoff. Ausbeute: 0,95 g (80% d. Th.) Elementaranal. Gef.: La, 27,69; C_3H_6 , 14,7. Ber.: La, 28,18; C_3H_6 , 16,7.

1H -NMR (THF- d_8 , $-30^\circ C$): 2,42 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HaHm} = 15,6$ Hz, 4H); 3,13 (d, CH_2CHCH_2 , $J_{HaHm} = 8,9$ Hz, 4H); 6,01 (tt, CH_2CHCH_2 , 2H).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , $25^\circ C$): 74,7 (CH_2CHCH_2); 145,1 (CH_2CHCH_2).

Acknowledgements

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.

References

- [1] R. Taube, G. Sylvester, Stereospecific Polymerization of Butadiene or Isoprene, in: B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1, VCH Weinheim 1996, S. 280–318
- [2] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 445 (1993) 85.
- [3] A. Mazzei, Makromol. Chem. Suppl. 4 (1981) 61.
- [4] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, J. Organomet. Chem. 513 (1996) 37.
- [5] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, Macromol. Symp. 98 (1995) 393.
- [6] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. 513 (1996) 49.
- [7] S. Maiwald, R. Taube, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 552 (1998) 191.
- [8] S. Maiwald, H. Weißenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, Macromol. Chem. Phys. 198 (1997) 3305.
- [9] R. Taube, H. Windisch, H. Weißenborn, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 548 (1997) 229.
- [10] H. Windisch, J. Scholz, R. Taube, B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. 520 (1996) 23.
- [11] P.N. Hazin, J.C. Human, J.V. Bruno, Organometallics 6 (1987) 23.
- [12] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti, G. Lugli, Inorg. Chim. Acta 131 (1987) 281.
- [13] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. Bilayet-Hossain, D. van der Helm, J. Organomet. Chem. 299 (1986) 67.
- [14] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, ORTEP Program for PC, Universität Heidelberg 1994.
- [15] A.L. Spek, PLUTON, University of Utrecht 1992.
- [16] J. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, Tokyo, 1977.
- [17] D. Deng, C. Quian, G. Wu, P. Zheng, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1990) 880
- [18] H. Windisch, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Halle 1995.
- [19] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751.
- [20] C. Harlan, S.G. Bott, A.R. Barron, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6465.
- [21] J. Bliemeister, W. Hagendorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnüchel, H. Sinn, L. Tikwe, N. von Thienen, K. Urlass, H. Winter, O. Zarncke, The Role of MAO-Activators, in: G. Fink, R. Mülhaupt, H. Brintzinger (Eds.), Ziegler-Catalysts, Springer, Berlin, 1995, S. 57–82
- [22] S. Tobisch, H. Bögel, R. Taube, Organometallics 15 (1996) 3563.
- [23] L. Porri, A. Giarrusso, G. Ricci, Prog. Polym. Sci. 16 (1991) 405.
- [24] J.W. Faller, M.E. Thomsen, M.J. Mattina, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 2642.
- [25] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, R. Millini, N. J. Chem. 19 (1995) 713.
- [26] G.B. Deacon, Q. Shen, J. Organomet. Chem. 511 (1996) 1.
- [27] S. Mecozzi, A.P. West Jr., D.A. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2307.