

Komplekkatalyse[☆]

LIX. Die Katalyse der 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens mit Tris(allyl)neodym(III) $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ als Einkomponentenkatalysator—Kinetik und Reaktionsmechanismus

Steffen Maiwald^a, Helga Weißenborn^a, Christian Sommer^b, Gert Müller^b,
Rudolf Taube^{c,*}

^a Fachhochschule Merseburg, Fachbereich 2, Chemie- und Umweltingenieurwesen, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Germany

^b Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Germany

^c Fuchsienweg 17, D-06118 Halle/Saale, Germany

Received 19 December 2000; accepted 19 June 2001

Abstract

The solvate-free $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ (**1**) catalyses the 1,4-*trans* polymerization of butadiene in toluene at 50 °C with a selectivity of 80–85%. In the investigated range of concentrations $[\text{BD}]_0 = 1$ and 2 mol l^{-1} and $[\text{Nd}] = 8\text{--}15 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ the rate law $r_p = k_p[\text{Nd}][\text{BD}]$ is to be valid with the rate constants $k_p = 0.51$ and $0.28 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively, in dependence of the butadiene initial concentration $[\text{BD}]_0$. In the used turnover range of 20–70% the average molar mass increases linearly with the reacted butadiene per Nd, like in a living polymerization. The polydispersity is correspondingly very low $\text{PD} \leq 1.3$, and from the ratio of calculated and experimentally determined average mol mass follows the formation of 2 or 3 polymer chains per Nd at $[\text{BD}]_0 = 1$ or 2 mol l^{-1} , respectively. To explain the catalytic properties of **1** a reaction model is presented, which is based on the successive formation of 2 catalyst complexes, a bis- and a tris(polybutadienyl)neodymium(III) complex, which catalyse the chain growth in dependence of the extent and the mode of butadiene coordination according to the π -allyl insertion mechanism. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Das solvatfreie $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ (**1**) katalysiert in Toluol bei 50 °C mit einer Selektivität von 80–85% die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens. Für den untersuchten Konzentrationsbereich $[\text{BD}]_0 = 1$ und 2 mol l^{-1} und $[\text{Nd}] = 8\text{--}15 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ gilt das Geschwindigkeitsgesetz $r_p = k_p[\text{Nd}][\text{BD}]$ mit den Geschwindigkeitskonstanten $k_p = 0,51$ bzw. $0,28 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Butadienankonzentration $[\text{BD}]_0$. Im untersuchten Umsatzbereich von 20–70% steigt die mittlere Molmasse linear mit der pro Nd umgesetzten Butadienmenge an, wie bei einer Lebendpolymerisation. Die Polydispersität ist entsprechend sehr gering $\text{PD} \leq 1,3$, und aus dem Verhältnis von berechneter zu experimentell gefundener mittlerer Molmasse folgt die Bildung von 2 bzw. 3 Polymerketten pro Nd bei $[\text{BD}]_0 = 1$ bzw. 2 mol l^{-1} . Zur Erklärung der katalytischen Eigenschaften von **1** wird ein Reaktionsmodell vorgestellt, das auf der sukzessiven Bildung von 2 Katalysatorkomplexen, einem Bis- und einem Tris(polybutadienyl)neodym(III)-Komplex, basiert, die in Abhängigkeit von Ausmaß und Art der Butadienkoordination das Kettenwachstum nach dem π -Allyleinschubmechanismus katalysieren. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Allyl; Butadiene; Catalysis; Neodymium; Polymerization

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Klärung der katalytischen Struktur–Wirkungsbeziehung in der

[☆] LVIII. Mitteilung siehe [1]

* Corresponding author. Tel./fax: +49-345-523-0858.

allyllanthanidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation [2,3] hat sich der von uns erstmalig beschriebene Tris(allyl)neodym(III)-Komplex $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ [2,4] als eine Schlüsselverbindung zur Gewinnung strukturell definierter single-site Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation erwiesen. Die Tris(allyl)neodym-Verbindung ist, wie wir kürzlich publiziert haben, besonders einfach auch durch direkte Synthese nach der Grignard-Methode in hoher Reinheit zugänglich [5]. Durch Komproportionierung mit den Neodym(III)-halogeniden $\text{NdX}_3 \cdot x\text{THF}$ oder durch Protolyse mit Trimethylammoniumhalogeniden sowie anderen geeigneten Brönsted-Säuren HX sind aus der Tris(allyl)-Verbindung sowohl neutrale als auch kationische Bis- und Mono(allyl)-Komplexe als strukturell modifizierte Präkatalysatoren erhältlich [3,5]. Zur Aktivierung haben sich aluminiumorganische Lewisäuren, insbesondere Alkylaluminoxane, besonders bewährt. Wie wir in vorangegangenen Arbeiten gezeigt haben, lassen sich durch Kombination der Allylneodym-Komplexe $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ [6], $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1,5\text{THF}$ und $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{THF}$ [1] mit Hexaisobutylaluminoxan (HIBAO) oder Methylaluminoxan (MAO) hochaktive Katalysatoren für die auch industriell interessante 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens gewinnen, wobei in jedem Fall ein Mono(allyl)-Komplex als eigentlicher Katalysator gebildet wird.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die katalytischen Eigenschaften der solvatroffenen Tris(allyl)neodym-Verbindung $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ ohne Zusätze. Die Verbindung katalysiert mit einer gegenüber dem dioxanhaltigen Komplex dreifach höheren Aktivität aber etwas geringeren Selektivität die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens. Aus Molekulargewichtsbestimmungen und der kinetischen Analyse der Polymerbildungsreaktion ergeben sich Rückschlüsse auf

die Katalysatorstruktur und den katalytischen Reaktionsmechanismus für die bislang noch nicht näher untersuchte 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens.

2. Polymerisation mit der Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$

Der solvatroffene Tris(allyl)neodym(III)-Komplex $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ (**1**) ist aus dem Dioxan-Addukt $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ durch einstündiges Erwärmen der Suspension in Hexan auf 40 °C erhältlich [5]. Die katalytischen Eigenschaften von **1** ohne weiteren Zusatz wurden in Toluol bei 50 °C zunächst mit einer Anfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ermittelt.

Wie aus den in Tabelle 1 angeführten Ergebnissen ersichtlich ist, katalysiert **1** unter diesen Bedingungen bei konstanter Neodymkonzentration $[\text{Nd}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ im untersuchten Umsatzbereich von 25–60% mit einer Aktivität von ca. 850 mol BD (mol Nd) $^{-1} \text{ h}^{-1}$ und einer Selektivität von 80% die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens. Der Anteil an 1,4-*cis*-Einheiten beträgt dabei etwa 13% und an 1,2-Einheiten 7%.

Die durchweg niedrige Polydispersität $\text{PD} \leq 1,3$ lässt auf einen einheitlichen Polymerisationsablauf schließen, und der praktisch lineare Anstieg der viskosimetrisch ermittelten mittleren Molmasse der Polymeren $\bar{M}_n(\text{V})$ mit dem Butadienumsatz pro Neodym, vgl. Abb. 1, spricht für einen Polymerisationsablauf ohne Übertragungsreaktion, entsprechend einer Lebendpolymerisation.

Vergleicht man die aus der pro Neodym umgesetzten Butadienmenge berechneten mittleren Molmassen $\bar{M}_n(\text{ber.}) = ([\text{BD}]_0/[\text{Nd}]) \times U \times M_{\text{BD}}$ mit $\bar{M}_n(\text{V})$, so zeigt das gefundene Verhältnis $\bar{M}_n(\text{ber.})/\bar{M}_n(\text{V}) = 1,5\text{--}2$, dass

Tabelle 1

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit dem Katalysator $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ ohne Zusätze in Toluol bei 50 °C unter Variation der Reaktionszeit t_{R} bzw. des Umsatzes bei konstanter Neodymkonzentration $[\text{Nd}] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ und konstanter Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{BD}]_0/[\text{Nd}] = 1400^a$

Nr.	m_{K} (mg)	t_{R} (min)	A (%)	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2 (%)	$\bar{M}_n(\text{LS})$	$\bar{M}_n(\text{LS})$	$\bar{M}_w(\text{LS})$	PD	$\bar{M}_n(\text{ber.})/\bar{M}_n(\text{V})$
1	27,7	25	24,9	840	15/78/7	12 800	10 000	14 300	1,11	1,88
2	23,8	25	27,4	904	11/83/6	15 600	15 000	18 500	1,18	1,44
3	33,7	35	37,7	890	13/80/7	20 500	17 500	23 000	1,12	1,60
4	23,7	40	42,6	893	13/81/6	21 000	16 500	24 300	1,15	1,95
5	28,4	50	48,0	792	12/82/6	28 500	25 000	34 000	1,15	1,43
6	16,7	62	58,8	791	13/80/7	31 500	24 000	37 000	1,17	1,85
7	24,0	65	63,0	800	15/78/7	36 000	32 500	44 000	1,22	1,45
8	28,3	80	75,6	780	11/83/6	41 500	36 000	53 000	1,28	1,56
9	30,4	80	78,3	821	11/83/6	42 000	31 000	53 000	1,26	1,91
10	35,2	100	86,6	726	9/85/6	50 000	35 500	70 000	1,40	1,85

^a m_{K} = Masse des eingesetzten Neodymkomplexes, A = Ausbeute an Polybutadien, UZ = Umsatzzahl in mol BD (mol Nd) $^{-1} \text{ h}^{-1}$, \bar{M}_n = Zahlenmittel der Molmasse (LS = Lichtstreuung, V = Viskosität), \bar{M}_w = Gewichtsmittel der Molmasse, $\text{PD} = [\bar{M}_w(\text{LS})/\bar{M}_n(\text{LS})]$ = Polydispersität des Polybutadiens, $\bar{M}_n(\text{ber.})$ ergibt sich aus der Anzahl der pro Neodym verbrauchten Butadienmoleküle multipliziert mit der Molmasse des Butadiens 54 g mol^{-1} unter der Voraussetzung, dass jeder eingesetzte Nd-Komplex katalytisch aktiv ist.

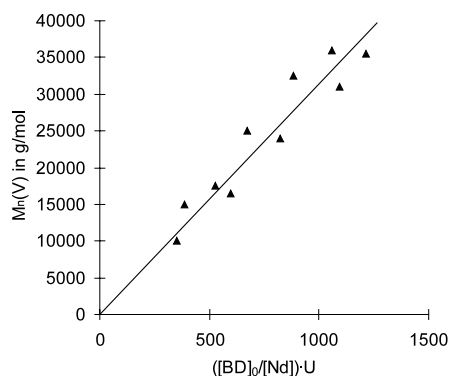


Abb. 1. Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse des Polybutadiens $\bar{M}_n(V)$ von der pro Neodym umgesetzten Butadienmenge bei variablen Umsätzen sowie konstanter Neodymkonzentration $[Nd] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ und konstanter Butadienanzfangskonzentration $[BD]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ für die Polymerisationsversuche in Tabelle 1.

unter den vorliegenden Versuchsbedingungen im Mittel nur etwa 2 Polymerketten pro Neodym gebildet werden, d. h. dass von den vorhandenen 3 Allylanionen im $Nd(\eta^3-C_3H_5)_3$ zunächst nur zwei in die Polymerisationskatalyse durch Einschubreaktion einbezogen sind.

Die durchgeführte kinetische Analyse ergab eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit jeweils nach 1. Ordnung von der Butadien- und der Neodymkonzentration. Geht man von dem Geschwindigkeitsgesetz $r_p = -d[BD]/dt = k_p[Nd][BD]$ aus, so resultiert mit der Substitution $k_p[Nd] = k$ das Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung $-d[BD]/dt = k[BD]$, dessen Integration zu der bekannten

Beziehung $\ln(1/(1-U)) = kt$ für die Pseudokonstante k in Abhängigkeit vom Umsatz $U = ([BD]_0 - [BD]) \times [BD]_0^{-1}$ führt.

In Abb. 2 ist die Umsatzgröße $\ln(1/(1-U))$ gegen die Reaktionszeit t_R in Minuten aufgetragen. Die erhaltene Ausgleichsgerade schneidet die Abszisse—vermutlich infolge einer Initiierungsphase—bei 12 min. Aus dem Geradenanstieg ergibt sich die Pseudokonstante $k = 4,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und mit $[Nd] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ erhält man gemäß $k_p = k/[Nd]$ die Geschwindigkeitskonstante für die Kettenwachstumsreaktion zu $k_p = 0,51 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (bei 50°C).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei gleichen Reaktionsbedingungen die Neodymkonzentration von 8×10^{-4} bis $15 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ variiert. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Wie daraus hervorgeht, bleiben Aktivität weitgehend, Selektivität und Polydispersität völlig unverändert, und auch für das Verhältnis $M_n(\text{ber.})/M_n(V)$ ergibt sich praktisch keine Änderung. Trägt man gemäß dem integrierten Geschwindigkeitsgesetz (siehe oben) $[\ln(1/(1-U))] t_R^{-1}$ gegen die Neodymkonzentration $[Nd]$ auf, vgl. Abb. 3, so resultiert im Einklang mit der Reaktionsordnung 1 für die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Neodymkonzentration eine Gerade, aus deren Anstieg die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisationsreaktion $k_p = 0,58 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in hinreichender Übereinstimmung mit dem Wert aus der Umsatz-Zeit-Korrelation ermittelt werden kann.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Butadienanzfangskonzentration auf $[BD]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ erhöht.

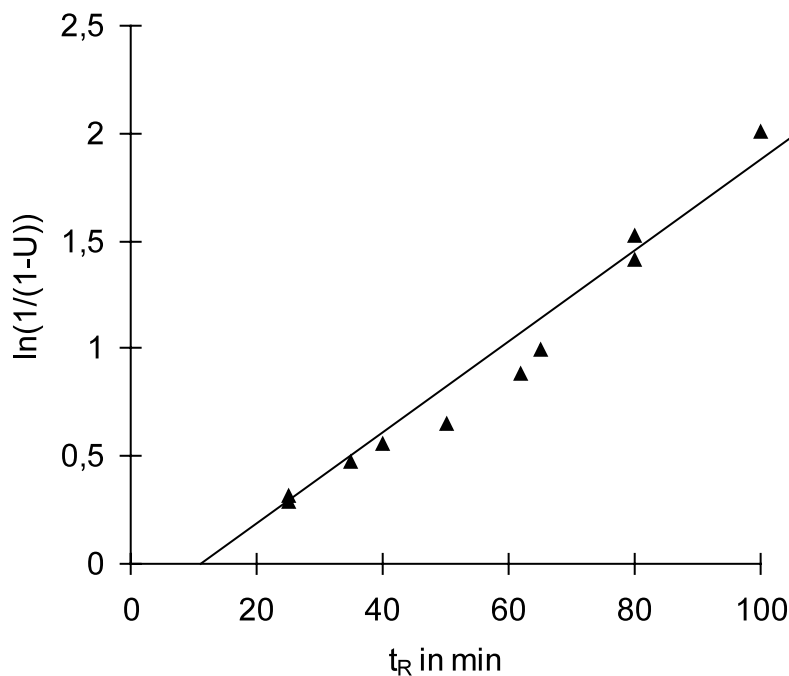


Abb. 2. Abhängigkeit der Umsatzgröße $\ln(1/(1-U))$ von der Reaktionszeit t_R für die Polymerisationsversuche mit konstanter Neodymkonzentration $[Nd] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ und konstanter Butadienanzfangskonzentration $[BD]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ in Tabelle 1.

Tabelle 2

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit dem Katalysator $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$, ohne Zusätze in Toluol bei 50 °C unter Variation der Neodymkonzentration $[\text{Nd}]$ bei konstanter Butadienankonzentration $[\text{BD}]_0 = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$

Nr.	m_K (mg)	$[\text{Nd}]$	$[\text{BD}]_0/[\text{Nd}]$	t_R (min)	A (%)	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2 (%)	$\bar{M}_n(\text{LS})$	$\bar{M}_n(\text{V})$	$\bar{M}_w(\text{LS})$	PD	$\bar{M}_n(\text{ber.})/\bar{M}_n(\text{V})$
1	14,5	7×10^{-4}	1600	90,5	57	605	14/82/4	44 000	37 000	55 000	1,25	1,33
2	28,3	8×10^{-4}	1400	80	76	780	11/83/6	41 500	36 000	53 000	1,28	1,56
3	24,0	8×10^{-4}	1400	65	63	800	15/78/7	36 000	32 500	44 000	1,22	1,45
4	17,4	9×10^{-4}	1244	96	73	565	12/83/5	48 000	38 000	63 000	1,31	1,28
5	17,8	11×10^{-4}	1018	66	78	720	12/83/5	31 000	28 000	36 000	1,16	1,53
6	23,5	13×10^{-4}	861	55	81	760	14/80/6	25 000	22 500	28 000	1,12	1,68
7	38,0	15×10^{-4}	771	38	76	930	13/81/6	18 200	18 800	20 500	1,13	1,69

Zur Bedeutung der Abkürzungen vgl. Tabelle 1.

3. Polymerisation mit der Butadienankonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$

Tabelle 3 zeigt die mit konstanter Neodymkonzentration $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ in Toluol bei 50 °C erhaltenen Ergebnisse. Im untersuchten Umsatzbereich von $A = 20\text{--}60\%$ wird infolge der verdoppelten Butadienankonzentration zunächst auch die entsprechend erhöhte Umsatzzahl von $\text{UZ} = 1650 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gefunden, die sich bei den höheren Umsätzen ab 40% bis auf $1250 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ für $A = 60\%$ erniedrigt. In der Selektivität vermindert sich der 1,4-*trans*-Anteil zugunsten des 1,4-*cis*-Anteils geringfügig um 5% auf etwa 75%, während der 1,2-Anteil mit etwa 7% unverändert bleibt.

Die mittlere Molmasse $M_n(\text{V})$ steigt wiederum linear mit der pro Neodym umgesetzten Butadienmenge an, vgl. Abb. 4, die Polydispersität bleibt unverändert niedrig $\text{PD} = 1,1\text{--}1,3$, wohingegen sich für das Verhältnis $M_n(\text{ber.})/M_n(\text{V}) = 1,8\text{--}2$ im Mittel eine leichte Erhöhung andeutet. Diese Befunde stehen im Einklang mit der Annahme eines einfachen Polymerisationsablaufs ohne Übertragungsreaktion wie bei einer Lebendpolymerisation, wobei wenigstens zwei Allylanionen im $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ -Komplex katalytisch aktiv sind.

Eine kinetische Auswertung der Ergebnisse nach der Umsatz-Zeit-Korrelation gemäß dem integrierten Zeitgesetz $\ln(1/(1-U)) = kt_R$, vgl. Abb. 5, liefert eine Gerade, die bei ca. 10 min—wiederum einer Initiierungsphase entsprechend—die Abszisse schneidet.

Aus dem Anstieg ergibt sich die Pseudokonstante $2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und mit $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ nach $k_P = k[\text{Nd}]^{-1}$ die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation zu $k_P = 0,28 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Gegenüber den Ergebnissen für $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ist k_P etwa um die Hälfte erniedrigt.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss einer Variation der Neodymkonzentration, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 4. Für den Konzentrationsbereich von $[\text{Nd}] = 9\text{--}15 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ergibt sich die etwas geringere

Umsatzzahl von ca. $1350 \text{ mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und die *trans*-Selektivität beträgt etwa 85%. Die mittlere Molmasse der Polybutadiene wächst wiederum linear mit der pro Neodym umgesetzten Butadienmenge, vgl. Abb. 6 und die Polydispersität $\text{PD} = 1,1\text{--}1,2$ ist unverändert sehr gering. Für das Verhältnis theoretischer zu experimenteller Kettenlänge, gegeben durch $M_n(\text{ber.})/M_n(\text{V})$, werden in dieser Versuchsreihe Werte deutlich über 2 gefunden, so dass man davon ausgehen kann, dass die Katalyse des Kettenaufbaus unter Einbeziehung aller drei Allylanionen des $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ in die Einschubreaktion erfolgt.

In Abb. 7 ist der aus dem integrierten Geschwindigkeitsgesetz folgende Zusammenhang zwischen der Umsatz-Zeit-Größe $[\ln(1/(1-U))] t_R^{-1}$ und der Neodymkonzentration $[\text{Nd}]$ angegeben. Die resultierende Gerade bestätigt die 1. Ordnung für die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Neodymkonzentration und aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante für die Polymerisation $k_P = 0,29 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem aus der Umsatz-Zeit-Korrelation ermittelten Wert.

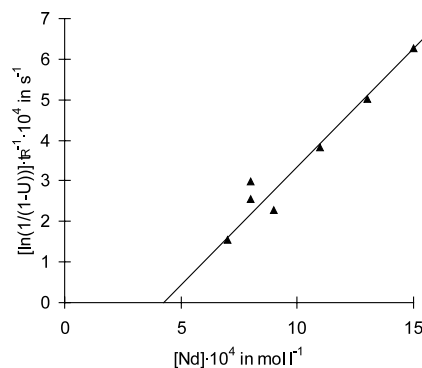


Abb. 3. Abhängigkeit der Umsatzgröße $\ln(1/(1-U))$ pro Reaktionszeit t_R von der Neodymkonzentration $[\text{Nd}]$ für die Polymerisationsversuche mit konstanter Butadienankonzentration $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ in Tabelle 2.

Tabelle 3

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit dem Katalysator $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ ohne Zusätze in Toluol bei 50 °C unter Variation der Reaktionszeit t_R bzw. des Umsatzes bei konstanter Neodymkonzentration $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und konstanter Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{BD}]_0/[\text{Nd}] = 2000$

Nr.	m_K (mg)	t_R (min)	A (%)	UZ	<i>cis/trans</i> /1,2 (%)	$\bar{M}_n(\text{LS})$	$\bar{M}_n(\text{V})$	$\bar{M}_w(\text{LS})$	PD	$\bar{M}_n(\text{ber.})/\bar{M}_n(\text{V})$
1	24,9	24	22	1650	23/68/9	18 000	13 000	22 000	1,22	1,86
2	25,7	30	31	1650	17/77/6	26 000	19 000	33 000	1,27	1,76
3	24,0	37	37	1600	18/75/7	30 000	23 000	33 000	1,10	1,78
4	26,0	45	44	1450	17/76/7	35 000	25 000	42 000	1,20	1,94
5	25,6	56	54	1350	20/72/8	40 000	31 000	46 000	1,15	1,90
6	39,3	65	61	1250	17/77/6	51 000	34 000	58 000	1,14	1,92

Zur Bedeutung der Abkürzungen vgl. Tabelle 1.

4. Diskussion der Ergebnisse und mechanistische Schlussfolgerungen

Wie in dieser Arbeit gezeigt worden ist, katalysiert **1** als Einkomponentenkatalysator in Toluol bei 50 °C im Konzentrationsbereich $[\text{BD}]_0 = 1\text{--}2 \text{ mol l}^{-1}$ und $[\text{Nd}] = 8\text{--}15 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ die 1,4-*trans*-Polymerisation mit einer Selektivität von 80–85%. Das Polybutadien enthält außer den ebenfalls stets vorhandenen 1,4-*cis*-Einheiten durchweg auch noch einen relativ hohen Anteil von ca. 7% 1,2-Einheiten.

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit ergibt sich im kinetisch ausgewerteten Umsatzbereich von 20–80% gemäß dem Geschwindigkeitsgesetz $r_p = k_p[\text{Nd}][\text{BD}]$ eine Abhängigkeit nach 1. Ordnung von der Neodym- und der Butadienkonzentration. Für die Geschwindigkeitskonstante k_p wurden zwei unterschiedliche Werte ermittelt. Bei der niedrigen Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ergab sich $k_p = 0,51 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, während bei der höheren Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ der deutlich niedrigere Wert $k_p = 0,28 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden wurde. In jedem Fall lieferte die Umsatz-Zeit-Korrelation einen Hinweis auf eine Initiierungsphase für die Polymerisationsreaktion von 12 bzw. 10 Minuten, die mit Erhöhung der Butadienanzfangskonzentration abnimmt.

Aus dem linearen Anstieg der mittleren Molmasse $\bar{M}_n(\text{V})$ mit der pro Neodym umgesetzten Butadienmenge $([\text{BD}]_0/[\text{Nd}]) \times U$ folgt, dass bis zu einem Umsatz von 60–70% praktisch keine Übertragungsreaktion eintritt, und man den Polymerisationsverlauf zumindest in diesem Umsatzbereich als eine Lebendpolymerisation auffassen kann. Im Einklang damit steht die durchweg sehr geringe Polydispersität $\text{PD} \leq 1,3$, die eine entsprechend einheitliche Polymerisationsreaktion anzeigt und auf das Vorliegen eines strukturell definierten Katalysatorkomplexes unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen hinweist.

Das ermittelte Verhältnis von berechneter zu experimenteller mittlerer Molmasse $\bar{M}_n(\text{ber.})/\bar{M}_n(\text{V})$ lässt unter der Voraussetzung, dass die gesamte Menge des eingesetzten $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ katalytisch aktiv ist, den

Schluss zu, dass bei der niedrigen Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ offenbar nur zwei Ketten pro Neodym durch Einschubreaktion über zwei Allylanionen gebildet werden, während bei der höheren Konzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ unter Einbeziehung auch des dritten Allylanions in die Katalyse drei Ketten pro Neodym erzeugt werden können. Dabei

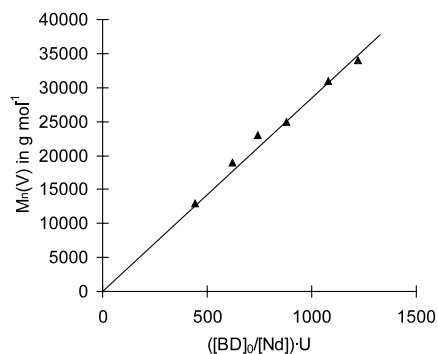


Abb. 4. Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse des Polybutadiens $\bar{M}_n(\text{V})$ von der pro Neodym umgesetzten Butadienmenge bei variablen Umsätzen sowie konstanter Neodymkonzentration $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und konstanter Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ für die Polymerisationsversuche in Tabelle 3.

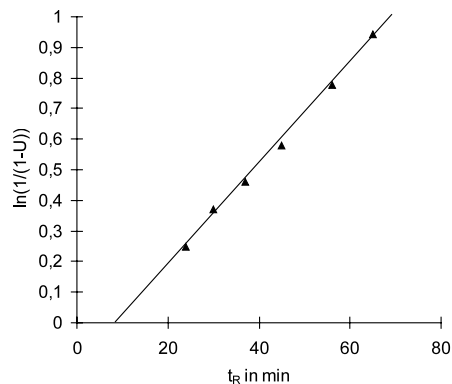


Abb. 5. Abhängigkeit der Umsatzgröße $\ln(1/(1-U))$ von der Reaktionszeit t_R für die Polymerisationsversuche mit konstanter Neodymkonzentration $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und konstanter Butadienanzfangskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ in Tabelle 3.

Tabelle 4

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit dem Katalysator $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ ohne Zusätze in Toluol bei 50 °C unter Variation der Neodymkonzentration $[\text{Nd}]$ bei konstanter Butadienanfängskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$

Nr.	m_K (mg)	$[\text{Nd}]$	$[\text{BD}]_0/[\text{Nd}]$	t_R (min)	A (%)	UZ	cis/trans/1,2 [%]	$\bar{M}_n(\text{LS})$	$\bar{M}_n(\text{V})$	$\bar{M}_w(\text{LS})$	PD	$\bar{M}_n(\text{ber.})/\bar{M}_n(\text{V})$
1	12,7	7×10^{-4}	2900	63	43	1200	10/85/5	47 000	35 000	57 000	1,21	1,95
2	14,3	9×10^{-4}	2300	50	49	1300	10/84/6	39 000	29 000	45 000	1,15	2,03
3	17,1	9×10^{-4}	2300	50	46	1250	12/81/7	37 000	25 000	43 000	1,16	2,25
4	26,6	1×10^{-3}	2000	50	54	1300	7/89/4	37 000	25 000	43 000	1,16	2,35
5	17,0	11×10^{-4}	1850	45	54	1300	8/87/5	34 000	24 000	40 000	1,18	2,24
6	21,3	11×10^{-4}	1850	49	56	1300	13/81/6	34 000	26 000	38 000	1,12	2,13
7	20,2	13×10^{-4}	1550	38	60	1450	7/88/5	29 000	21 000	33 000	1,14	2,40
8	23,7	13×10^{-4}	1550	35	54	1400	11/82/7	26 000	20 000	30 000	1,15	2,20
9	28,8	15×10^{-5}	1350	30	54	1450	9/85/6	22 000	18 000	26 000	1,19	2,20

Zur Bedeutung der Abkürzungen vgl. Tabelle 1.

ist zu berücksichtigen, dass der Tris(allyl)neodym(III)-Komplex infolge der extrem hohen Polarität der Allylneodym-Bindung außerordentlich sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich ist, und da jegliche Schutzfunktion durch einen aluminiumorganischen Cokatalysator fehlt, eine gewisse Desaktivierung von Allylanionen insbesondere durch Feuchtigkeitsspuren—vermutlich etwa 10–20% im untersuchten Konzentrationsbereich von Nd und BD—mit der verwendeten Schlenktechnik nicht zu vermeiden ist.

In Übereinstimmung mit den gefundenen zwei verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten sind offensichtlich auch zwei unterschiedliche Katalysatorkomplexe, ein Bis- und ein Tris(polybutadienyl)-Komplex in Abhängigkeit von der Butadienanfängskonzentration $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ bzw. 2 mol l^{-1} katalytisch wirksam. Die Struktur des zur Katalyse eingesetzten solvtfreien $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ konnte bislang mangels geeigneter Kristalle noch nicht röntgenographisch geklärt werden. Die η^3 -Koordination der drei Allylanionen ist jedoch IR-spektroskopisch nachgewiesen [4]. Da für alle bis jetzt röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Allylneodym(III)-Komplexe [3–5,7] die Koordinationszahl 8 am Nd(III) gefunden wurde, muss man davon ausgehen, dass **1** über Allylbrücken assoziiert und möglicherweise polymer vorliegt. Dafür sprechen auch die IR-spektroskopischen Befunde in [8]. Die Formierung des eigentlichen Komplexkatalysators unter Polymerisationsbedingungen und die mechanistischen Vorstellungen zum Ablauf des Kettenwachstums sind in Abb. 8 schematisch wiedergegeben.

Durch Butadieneinschub in die Allylneodym-Bindung entsteht in der Initiierungsphase aus **1** zunächst der monomere η^3 -Allyl-bis(η^3, η^2 -heptadienyl)-neodym(III)-Komplex, in dem durch Koordination von jeweils einer Doppelbindung aus den beiden Heptadienyl-Resten wieder die Koordinationszahl 8 am

Neodym(III) und damit eine relativ stabile Zwischenstufe erreicht wird. Über diese erfolgt bei der niedrigen Butadienanfängskonzentration $[\text{BD}]_0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ im wesentlichen die Katalyse durch Butadieneinschub in

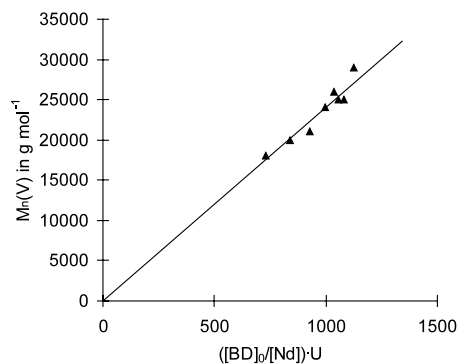


Abb. 6. Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse des Polybutadiens $\bar{M}_n(\text{V})$ von der pro Neodym umgesetzten Butadienmenge bei variabler Neodymkonzentration $[\text{Nd}]$ und konstanter Butadienanfängskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ für die Polymerisationsversuche in Tabelle 4.

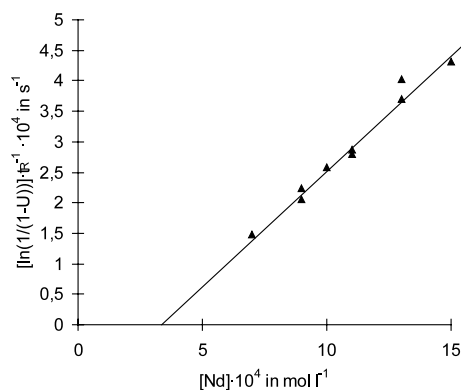


Abb. 7. Abhängigkeit der Umsatzgröße $\ln(1/(1-U))$ pro Reaktionszeit t_R von der Neodymkonzentration $[\text{Nd}]$ für die Polymerisationsversuche mit konstanter Butadienanfängskonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ in Tabelle 4.

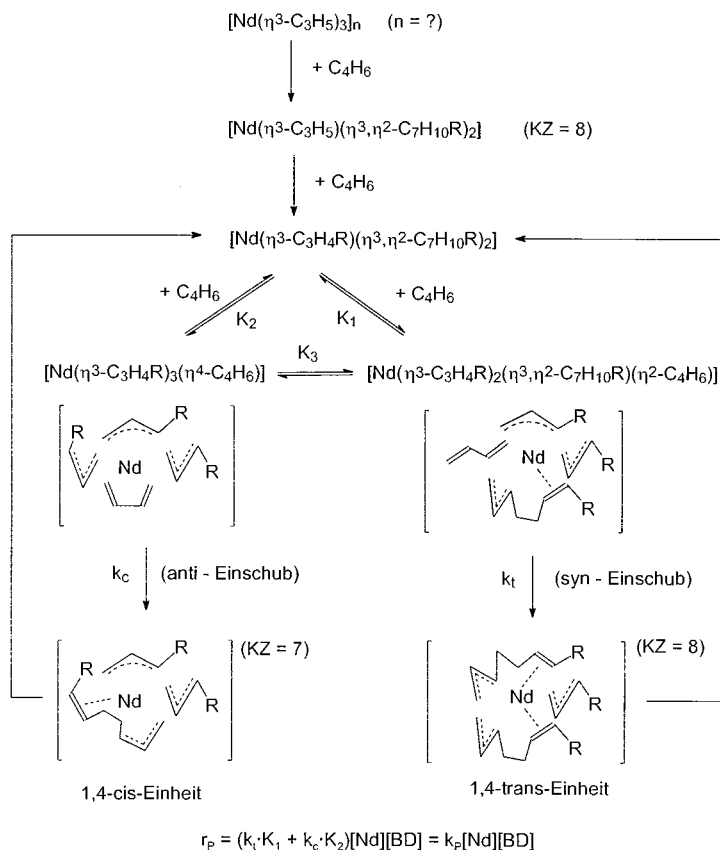


Abb. 8. Hypothetisches Reaktionsschema zur Katalyse der 1,4-Polymerisation des Butadiens mit dem in einer Initiierungsphase aus **1** gebildeten Bis- bzw. Tris(polybutadienyl)neodym(III)-Komplex als die eigentlichen Polymerisationskatalysatoren. Beide reagieren in der nur für den Tris-Komplex explizit formulierten Weise-gleichgewichtsmäßig entsprechend K_1 und K_2 unter η^2 -*s-trans* bzw. η^4 -*s-cis*-Koordination des Butadiens, wobei eine bzw. zwei η^2 -koordinierte Doppelbindungen aus der wachsenden Kette vom Nd(III) verdrängt werden müssen. Zum weiteren Reaktionsverlauf vgl. Text.

die beiden reaktiveren Heptadienylneodym-Bindungen unter Bildung von zwei Ketten pro Neodym. Mit der höheren Butadienankonzentration $[\text{BD}]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ kann auch die dritte Allylgruppe durch Butadieneinschub aktiviert werden, so dass dann über den gebildeten Tris(polybutadienyl)-Komplex $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})(\eta^3, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{R})_2]$ drei Ketten pro Nd erzeugt werden können. Die höhere katalytische Aktivität des Bis(polybutadienyl)allyl-Komplexes lässt sich plausibel durch eine leichtere π -Komplexbildung infolge der geringeren sterischen Abschirmung im Vergleich zum Tris(polybutadienyl)-Komplex erklären. In der Weiterreaktion verhalten sich die gebildeten π -Komplexe dann praktisch identisch.

Wie in Abb. 8 nur für den Tris(polybutadienyl)neodym(III)-Komplex explizit ausgeführt ist, kann die Bindung des Butadiens jeweils unter Verdrängung einer Doppelbindung einzählig in η^2 -*s-trans*-Koordination oder unter Verdrängung von zwei Doppelbindungen zweizählig in η^4 -*s-cis*-Koordination erfolgen. Danach wird die katalytische Aktivität entsprechend vom Ausmaß der Butadienkoordination unter Verdrängung der Doppelbindungen am Nd(III) bestimmt, deren Ko-

ordination durch den Chelat-Effekt begünstigt ist. Als Folge der energetisch vermutlich leichteren Substitution einer Doppelbindung ergibt sich zwanglos die bevorzugte Einschubreaktion über die einzählige η^2 -Koordination des Butadiens. Diese kann aus der stabileren *single-trans*-Konfiguration direkt zur Bildung der neuen Butenylgruppe in der *syn*-Konfiguration führen, aus der dann im nächsten Einschubschritt als *syn*-Einschub (k_t) eine *trans*-Doppelbindung entsteht. Die energetisch aufwendigere Substitution von zwei Doppelbindungen durch die zweizählige η^4 -Koordination des Butadiens, die bevorzugt in der *s-cis*-Konfiguration erfolgt, führt entsprechend zur Bildung einer *anti*-Butenylgruppe, die dann im nächsten Einschubschritt als *anti*-Einschub (k_c) eine *cis*-Doppelbindung liefert. Sowohl die katalytische Aktivität als auch die *cis-trans*-Selektivität hängen damit von der koordinativen Zugänglichkeit des Nd(III)-Ions für eine η^2 - oder η^4 -Koordination des Butadiens unter Verdrängung von einer oder zwei koordinierten olefinischen Doppelbindungen ab und werden jeweils durch die Konzentration und Reaktivität der betreffenden π -Komplexe bestimmt.

Die gegebene mechanistische Interpretation der *cis*–*trans*-Selektivität setzt voraus, dass die *anti*–*syn*-Isomerisierung der Butenylgruppe im Katalysatorkomplex geschwindigkeitsmäßig nicht mit der Einschubreaktion konkurrieren kann. Experimentell gestützt wird diese Annahme durch die Unabhängigkeit der *trans*-Selektivität vom Umsatz. Da sich mit steigendem Umsatz die von der Butadienkonzentration abhängige Einschubgeschwindigkeit verringert, sollte die nach 1. Ordnung verlaufende butadienunabhängige *anti*–*syn*-Isomerisierung bei vergleichbarer Geschwindigkeit zunehmend stärker wirksam werden und zu einer Erniedrigung der *trans*-zugunsten der *cis*-Selektivität führen.

Quantenchemische Rechnungen nach der DFT-Methode von S. Tobisch [9] haben gezeigt, dass ähnlich wie in der allylnickelkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation [10] auch in der allylneodymkatalysierten Butadienpolymerisation die Einschubreaktion im Einklang mit dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung und der maximalen Wechselwirkung nach dem π -Allyleinschubmechanismus, d. h. über die π -koordinierte Butenylgruppe erfolgt [11]. Danach bleibt bei der Einschubreaktion des η^2 -koordinierten *single-trans*-Butadiens im Polybutadienylneodym(III)-Komplex mit einer koordinierten olefinischen Doppelbindung die den stabilsten Zustand charakterisierende Koordinationenzahl 8 auch im Produkt erhalten, weil die unter terminaler C–C-Verknüpfung mit dem Butadien reagierende Butenylgruppe in eine koordinierte Doppelbindung übergeht, und das Butadien unter Einbeziehung seiner nichtkoordinierten Doppelbindung die neue η^3 -koordinierte Butenylgruppe liefert. Im Gegensatz dazu tritt bei der Einschubreaktion des η^4 -*cis*-koordinierten Butadiens im Polybutadienylneodym(III)-Komplex eine Erniedrigung der Koordinationszahl von 8 auf 7 ein, weil im Einschubprodukt nur die eine aus der reagierenden Butenylgruppe gebildete koordinierte Doppelbindung vorliegt. Möglicherweise ist dieser nach dem π -Allyleinschubmechanismus koordinationschemisch bedingte konstitutionelle Unterschied im Ablauf der Einschubreaktion auch für die bevorzugte *trans*-Selektivität des Tris(allyl)neodym-Katalysators mit von Bedeutung.

Da die aus der π -Koordination reagierende Butenylgruppe im Bis- bzw. Tris(polybutadienylneodym(III)-Komplex, möglicherweise sterisch bedingt, vicinal koordiniertes Butadien auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über das C(3)-Atom nukleophil angreifen kann, liefert der π -Allyleinschubmechanismus zugleich auch eine einfache Erklärung für die konstant relativ hohe 1,2-Selektivität.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden bei strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon und

Verwendung der Standard-Schlenktechnik [12] durchgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete Toluol wurde durch Kochen über Natrium/Benzophenon bis zum Auftreten der violetten Farbe des Ketylradikal-Anions von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unmittelbar vor Gebrauch unter Argon abdestilliert.

Zur Reinigung des Butadiens wurden etwa 300 ml des Kohlenwasserstoffs bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in ein ausgeflammt Schlenkgefäß, in welchem 1 g Natriumtetraethylaluminat vorgelegt war, einkondensiert und acht Stunden bei Raumtemperatur am Rückfluss gekocht. Das so vorgereinigte Butadien wurde anschließend über eine Brücke nochmals in ein Schlenkgefäß auf 1 g frisches Natriumtetraethylaluminat kondensiert, dann weitere drei Stunden bei Raumtemperatur am Rückfluss gekocht und zur Verwendung unmittelbar vor Gebrauch direkt in das ausgeflammt Abfüllgefäß destilliert.

Die Darstellung des Tris(allyl)neodyms erfolgte nach Literaturangaben [4,5]. Toluol stand als handelsübliches Lösungsmittel (HPLC, Fa. Aldrich) zur Verfügung und das als Monomer verwendete Butadien wurde uns freundlicherweise von der Firma DOW Chemicals, Werk Schkopau, überlassen.

Zur Vorbereitung der Polymerisationsversuche wurden zuvor berechnete Mengen an Katalysatorkomplex mittels einer Spinne in dünnwandige Proberöhrchen abgeschmolzen und eine für mindestens fünf Experimente ausreichende Butadienlösung in Toluol hergestellt. Dazu wurde die entsprechende Menge Butadien, welche zuvor vom Vorratsgefäß in eine Vorlage mit Volumenmarkierung kondensiert und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt worden war, über einen Krümmer in das vorgelegte Toluol gegeben und die exakte Konzentration durch Wägung bestimmt. Die so erhaltene Butadienlösung wurde dann über eine Verteilerspinne in fünf angeschlossene und mit einer Volumenmarkierung versehene Doppelmantelschlenkgefäße mit dem Proberöhrchen abgefüllt.

Zur Durchführung der Polymerisationsversuche wurden die vorbereiteten Ansätze mittels eines angeschlossenen Thermostaten auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert, danach das Proberöhrchen durch kräftiges Schütteln zerschlagen und das Schlenkgefäß während der gesamten Reaktion auf der Maschine geschüttelt. Es bildete sich jeweils im Verlaufe von ca. 2 min eine gelbe, klare Reaktionslösung. Die beginnende Polymerisation war durch Blasenbildung an der Lösungsoberfläche und das Fortschreiten der Polymerisation an einer Zunahme der Lösungsviskosität erkennbar. Nach einer Reaktionszeit t_R wurde die gebildete Polymerlösung in eine ausreichende Menge Methanol gegossen, dem etwas Jonol als Stabilisator für das Polybutadien zugesetzt worden war. Das abgeschiedene Polymere wurde durch Dekantieren der Lösung isoliert und zur Bestimmung der Ausbeute einen Tag bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Der Isomeregehalt des Polybutadiens wurde IR-spektroskopisch ermittelt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs 16 F PC der Firma Perkin–Elmer. Zur Bestimmung wurden die Polymerproben in wenig CS₂ gelöst und zwischen KBr-Küvetten im Wellenzahlenbereich zwischen 400 und 1200 cm⁻¹ vermessen. Die quantitative Auswertung hinsichtlich 1,4-*cis*-, 1,4-*trans*- und 1,2-Gehalt erfolgte nach Literaturangaben unter Verwendung empirisch korrigierter Extinktionskoeffizienten [13,14].

Die Bestimmung der mittleren Molmassen und der Molmassenverteilung durch GPC-Messungen wurde bereits in einer früheren Publikation detailliert beschrieben [6]. Die Ermittlung der absoluten Molmassenverteilung erfolgte mit einer modular zusammengesetzten GPC-Apparatur der Firma Dr H. Knauer GmbH (HPLC-Pumpe mit Mikro-Pumpenkopf), die mit einem Vielwinkel-Laser-Lichtstreuungsdetektor mit Durchflußzelle (Modell DAWN DSP-F) und einem Viskositätsdetektor (Viscotek Modell 200) als zusätzliche molmassenspezifische Sonde ausgerüstet war. Als mobile Phase diente Tetrahydrofuran reinst, stabilisiert mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol. Zur Trennung der Polymerhomologen nach dem hydrodynamischen Volumen wurde eine Trennsäule der Firma WATERS (Styragelsäule HMW 6E) verwendet.

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Bundesministerium für Bildung, Wis-

senschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- [1] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 1446.
- [2] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, *Macromol. Symp.* 89 (1995) 393.
- [3] R. Taube, Catalytic reaction mechanisms and structure–reactivity relationships in the stereospecific butadiene polymerization, in: W. Kaminsky (Ed.), *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin, 1999, pp. 531–547.
- [4] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 513 (1996) 49.
- [5] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* 621 (2001) 327.
- [6] S. Maiwald, H. Weissenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem.* 198 (1997) 3305.
- [7] S. Maiwald, R. Taube, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 195.
- [8] H. Landmesser, H. Berndt, D. Kunath, B. Lücke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 162 (2000) 257.
- [9] S. Tobisch, persönliche Mitteilung, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [10] S. Tobisch, R. Taube, *Organometallics* 18 (1999) 3045.
- [11] R. Taube, G. Sylvester, Stereospecific polymerization of butadiene and isoprene, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, vol. 1, VCH, Weinheim, 1996, pp. 280–318.
- [12] S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* 4 (1964) 1.
- [13] M. Kraft, *Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe*, VCH, Weinheim, 1973, S. 93.
- [14] E.O. Schmalz, W. Kimmer, *Z. Anal. Chem.* 181 (1961) 229.