

Stereoselektive Polymerisationen

**Die Chemie von Ca^{II} und Yb^{II} :
erstaunlich ähnlich, aber nicht identisch*****Sjoerd Harder**

Komplexe der schwereren Erdalkalimetalle (Ca , Sr , Ba)^[1] ähneln hinsichtlich Struktur und Reaktivität oft den Komplexen früher Übergangsmetalle des d- und f-Blocks.^[2–11] Vor allem wurde eine starke Ähnlichkeit mit Lanthanoid(III)-Komplexen beobachtet.^[12] Die f-Orbitale von Lanthanoiden weisen nur eine geringe radiale Ausdehnung auf, sodass ihre Chemie, anders als die der Übergangsmetalle, wenig von Orbitalfaktoren geprägt ist. Ihre Bindungs- und Struktureigenschaften werden, ähnlich wie bei Komplexen der schwereren Erdalkalimetalle, hauptsächlich von elektrostatischen und sterischen Faktoren bestimmt.

Es gibt zahlreiche Beispiele für ein chemisch ähnliches Verhalten von Ca^{II} und Yb^{II} : 1) Die Kristallstrukturen analoger Ca- und Yb-Komplexe sind immer isomorph und zeigen fast immer gleiche Zelldimensionen.^[7,8,10] 2) Analoge Ca- und Yb-Verbindungen haben fast identische IR-Spektren, was auf

[*] Priv.-Doz. Dr. S. Harder⁺
 Fachbereich Chemie
 Universität Konstanz
 Postfach 5560, M738, 78457 Konstanz (Deutschland)
 Fax: (+49) 7531-88-3137
 E-mail: harder@chemie.uni-konstanz.de

[⁺] Neue Adresse:
 Institut für Anorganische Chemie
 Universität Duisburg-Essen
 45117 Essen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. Ich danke Prof. H.-H. Brintzinger (Universität Konstanz), Dr. K. Knoll (BASF AG) und Dr. M. Ishaque (BASF AG) für wertvolle Diskussionen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich A. Friemel und U. Haunz.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

sehr ähnliche Bindungsverhältnisse hindeutet.^[2] 3) Auch in der Gasphase wird ähnliches Verhalten beobachtet: Elektronenbeugungsstudien an $[\text{Cp}^*\text{Ca}]$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) und $[\text{Cp}^*\text{Yb}]$ lassen eine ähnliche Abwinkelung der Cp^* -Liganden von $154(3)^\circ$ bzw. $158(4)^\circ$ erkennen.^[13] 4) Die Reaktivitäten analoger Ca- und Yb-Komplexe ähneln sich.^[8,9]

Diese Parallelen in der Ca- und Yb-Chemie waren für uns der Anlass, unsere Forschungen zur Calciumchemie mit Ytterbiumverbindungen zu wiederholen. Der Ersatz von Ca durch Yb in den von uns entwickelten Initiatoren für die stereoselektive Styrolpolymerisation^[15,20] und die Untersuchung der Polymerisationschemie der Yb-Komplexe waren hier von besonderer Bedeutung.

Die Synthese und Kristallisation der Yb-Komplexe war durch die Ähnlichkeit zu den Ca-Analoga stark erleichtert, denn in allen Fällen konnte genau die gleiche Syntheseprozedur wie für die Ca-Analoga angewendet werden. Die Yb^{II}-Komplexe **1(Yb)**–**5(Yb)** wurden synthetisiert, und von den Komplexen **1(Yb)**–**4(Yb)** konnten Kristallstrukturen

bestimmt werden. Ein Vergleich mit den Ca-Analoga zeigt, dass nicht nur die Zelldimensionen (Tabelle 1), sondern auch die Molekülstrukturen sehr ähnlich sind. Die große Ähnlichkeit in den Molekülgeometrien kann durch die sehr ähnlichen Ionenradien von Ca^{2+} (1.00 Å) und Yb^{2+} (1.02 Å) erklärt werden.^[14]

Die Übereinstimmung der Molekülstrukturen von **1(Yb)** und **1(Ca)** ist in Abbildung 1a verdeutlicht. Die Strukturen sind nahezu deckungsgleich und weisen fast gleiche Bindungslängen und Winkel auf. Sogar die *envelope*-Konformationen der normalerweise stark fehlgeordneten THF-Liganden sind identisch. Die Komplexe **1(Yb)** und **1(Ca)** liegen in Lösung beide als Diastereomerenpaar vor und zeigen sehr ähnliche ¹H-NMR- und IR-Spektren (siehe Hintergrundinformationen).^[15]

Kristalle des solvensgetrennten Ionenpaares **2(Yb)** wurden mit einer für das Ca-Analogon beschriebenen Prozedur erhalten.^[16] Die Zugabe von wenig THF zu einer Lösung von Bis(9-trimethylsilylfluorenyl)ytterbium·(THF)₂ in Benzol führt zur Kristallisation von **2(Yb)**. Die Struktur von **2(Yb)** im Kristall ist identisch mit der Struktur des Ca-Analogons und kann wie diese durch ein „metal in a box“-Modell beschrieben werden: Das $[\text{Yb}^{2+}(\text{THF})_6]$ -Ion ist in einen „Kasten“ aus Fluorenyl-Liganden und kokristallisierten Benzolmolekülen eingeschlossen.^[16]

Die beiden (dipp-nacnac)-Komplexe **3(Yb)** und **3(Ca)** kristallisieren als C₂-symmetrische Moleküle, die durch CH⋯π-Wechselwirkungen zwischen den dipp-nacnac-Liganden stabilisiert werden.^[17] Nicht nur ihre Festkörperstrukturen,^[18] sondern auch ihr dynamisches Verhalten in Lösung ist sehr ähnlich: Die Aktivierungsenergie für die Konformationsänderung des Metall-N-C-C-C-N-Rings, die vom Metall abhängt,^[17] beträgt bei beiden Komplexen 17.6(1) kcal mol^{−1}.

Ein Ligandenaustausch zwischen den homoleptischen Komplexen **1(Ca)** und **3(Ca)** führte zu einem heteroleptischen Komplex, der durch eine C-H-Aktivierung zum Komplex **4(Ca)** reagierte.^[11] Die Yb-Analoga reagieren unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wobei **4(Yb)** in ähnlicher Ausbeute in Form dunkelroter bis schwarzer Kristalle isoliert

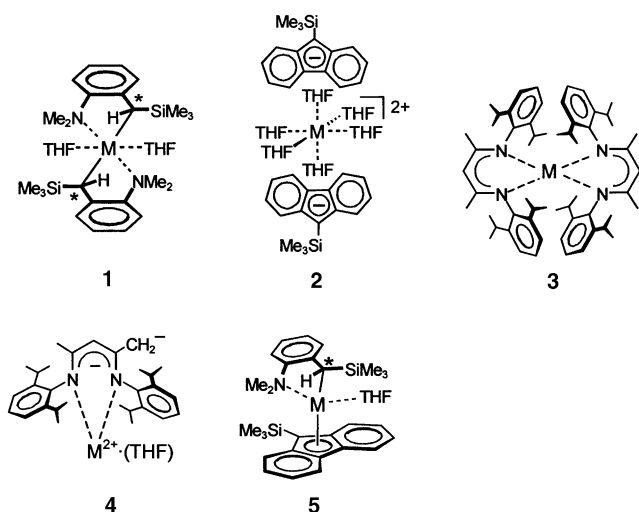


Tabelle 1: Kristalldaten der Yb/Ca-Paare **1**–**4** und des Sm/Sr-Paares **1**.

Parameter	1(Yb) [1(Ca)]	2(Yb) [2(Ca)]	3(Yb) [3(Ca)]	4(Yb) [4(Ca)]	1(Sm) [1(Sr)]
<i>a</i> [Å]	16.3290(8) [16.302(2)]	12.593(1) [12.569(2)]	19.475(1) [19.483(2)]	13.667(2) [13.617(1)]	9.9406(8) [10.0146(5)]
<i>b</i> [Å]	12.7720(7) [12.761(2)]	16.552(2) [16.550(2)]	12.451(1) [12.491(1)]	21.245(2) [21.267(2)]	10.3050(8) [10.3125(5)]
<i>c</i> [Å]	17.780(1) [17.772(2)]	18.095(2) [18.121(2)]	22.091(2) [22.082(2)]	21.376(3) [21.456(2)]	20.189(2) [20.208(1)]
α [°]	90 [90]	90 [90]	90 [90]	90 [90]	85.935(7) [85.290(5)]
β [°]	107.62(4) [107.52(5)]	128.570(8) [128.555(7)]	100.42(1) [100.302(8)]	90 [90]	89.237(7) [89.994(5)]
γ [°]	90 [90]	90 [90]	90 [90]	90 [90]	75.335(6) [74.878(4)]
<i>V</i> [Å ³]	3534.1(8) [3525.7(8)]	2948.9(6) [2947.8(7)]	5270.3(7) [5287.2(9)]	6206.6(14) [6213.5(8)]	1995.7(3) [2007.4(2)]
Farbe ^[33]	orange [hellgelb]	rot [orange-rot]	schwarz/dunkelrot [hellgelb]	schwarz/dunkelrot [hellgelb]	schwarz/dunkelrot [gelb]

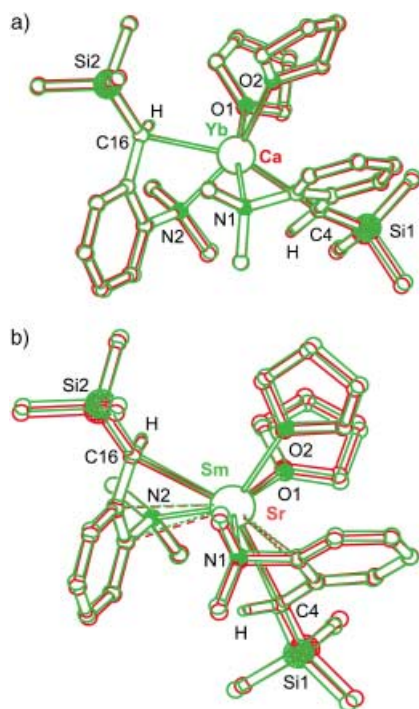


Abbildung 1. a) Strukturen von **1(Yb)** (grün) und **1(Ca)** (rot) im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°]; Werte für **1(Ca)** sind in eckigen Klammern angegeben: M-C4 2.661(3) [2.638(3)], M-C16 2.640(3) [2.618(3)], M-O1 2.491(2) [2.441(2)], M-O2 2.417(3) [2.373(2)], M-N1 2.577(3) [2.567(2)], M-N2 2.652(3) [2.632(2)]; C4-M-C16 157.3(1) [157.5(1)], O1-M-O2 79.9(1) [80.8(6)], N1-M-N2 102.7(1) [102.2(1)]. b) Strukturen von **1(Sm)** (grün) und **1(Sr)** (rot) mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°]; Werte für **1(Sr)** sind in eckigen Klammern angegeben: M-C4 2.768(3) [2.770(2)], M-C16 2.789(3) [2.798(2)], M-O1 2.578(2) [2.532(2)], M-O2 2.550(2) [2.560(2)], M-N1 2.756(2) [2.759(2)], M-N2 2.771(2) [2.783(2)]; C4-M-C16 142.48(9) [143.46(6)], O1-M-O2 75.68(8) [76.08(6)], N1-M-N2 127.76(6) [127.07(5)].

wurde. Die Molekülstrukturen von **4(Ca)** und **4(Yb)** weisen wiederum starke Ähnlichkeit auf.^[19]

Der Halbsandwichkomplex **5(Ca)** war von uns als Initiator für die lebende syndiotaktische Styrolpolymerisation eingeführt worden.^[20] Leider waren die Kristalle der analogen Yb-Verbindung von schlechter Qualität, sodass lediglich die Zelldimensionen und eine ungefähre Struktur von **5(Yb)** bestimmt werden konnten.^[21] Die ¹H-NMR-Spektren von **5(Yb)** und **5(Ca)** zeigen fast identische chemische Verschiebungen (Abbildung 2). Dies ist umso bemerkenswerter, als das Metall in Metallbenzylkomplexen einen merklichen Einfluss auf die Ladungsdelokalisierung und somit auf die chemische Verschiebung von *ortho*- und *para*-Protonen hat.^[22] Die ähnliche Ladungsdelokalisierung in **5(Yb)** und **5(Ca)** wird durch eine übereinstimmende Hybridisierung am benzyllischen Kohlenstoffatom bestätigt: Beide Komplexe zeigen identische ¹J(¹³C_α,¹H)-Kopplungen von 118.7 Hz, was einer pyramidalen sp³-Geometrie entspricht. Durch die Asymmetrie am benzyllischen Kohlenstoffatom weist der Fluorenyl-Ligand zwei enantiotopie Hälften auf, d.h., alle Wasserstoffatome haben unterschiedliche chemische Verschiebungen. Bei einer Temperaturerhöhung zeigen beide

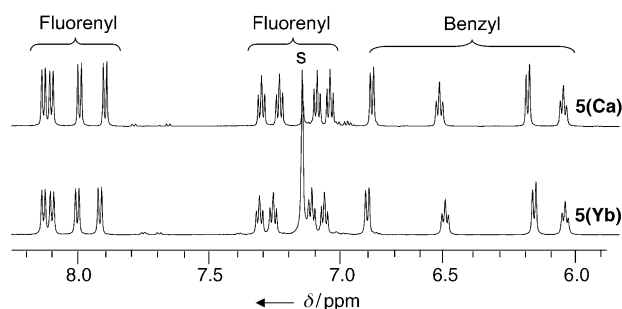


Abbildung 2. Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren (600 MHz, [D₆]Benzol) von **5(Yb)** und **5(Ca)**; s = Restsignal des Lösungsmittels.

Komplexe, **5(Yb)** und **5(Ca)**, schnelle Inversion am benzyllischen Kohlenstoffatom unter Koaleszenz der Fluorenylsignale. Interessanterweise unterscheiden sich die konzentrationsunabhängigen Koaleszenztemperaturen und die Aktivierungsenergien deutlich: $T_{\text{Koal}} = 55(1)^\circ\text{C}$ und $\Delta G^\ddagger = 17.0(1) \text{ kcal mol}^{-1}$ für **5(Yb)**, $T_{\text{Koal}} = 90(1)^\circ\text{C}$ und $\Delta G^\ddagger = 18.8(1) \text{ kcal mol}^{-1}$ für **5(Ca)**.

Die beiden Benzylcalciumkomplexe **1(Ca)** und **5(Ca)** wurden bereits als Initiatoren für die Styrolpolymerisation untersucht.^[15,20] Unter Standardpolymerisationsbedingungen (10% Styrol in Cyclohexan, 50°C) ergibt der homoleptische Komplex **1(Ca)** ein ataktisches Polystyrol (Abbildung 3a), während bei Polymerisationen in reinem Styrol bei 20°C ein Polymer mit geringfügig höherer Syndiotaktizität erhalten wird (Abbildung 3b). Der heteroleptische Initiator **5(Ca)** erzeugt in reinem Styrol ein Polymer mit einer beträchtlichen Syndioregularität (Abbildung 3c; $r = 91.2\%$, $rr = 83.1\%$),^[23] die durch Senken der Polymerisationstemperatur auf -20°C noch leicht erhöht werden kann ($r = 92.6\%$, $rr = 85.7\%$).

Reine, wohldefinierte Alkyl-Yb^{II}-Komplexe wurden in der Styrolpolymerisation bislang nicht eingesetzt^[24] (über den ersten heteroleptischen Yb^{II}-Halbsandwichkomplex wurde erst kürzlich berichtet).^[25] Die Styrolpolymerisation mit dem Initiator **5(Yb)** ergibt ein Polymer mit wesentlich niedrigerer Syndiotaktizität als mit dem Ca-Analogen (Abbildung 3d; $r \approx 82$, $rr \approx 67\%$). Grund könnte sein, dass die Inversion des asymmetrischen Kettenendes, die zu einem Stereofehler führt, mit **5(Yb)** schneller abläuft (Schema 1).^[20] Die niedrigere Aktivierungsenergie für die Inversion am benzyllischen Kohlenstoffatom in **5(Yb)** (siehe oben) ist hiermit im Einklang.

Überraschenderweise ergibt die Polymerisation mit dem homoleptischen Komplex **1(Yb)** in reinem Styrol bei 20°C ein Polymer hoher Syndiotaktizität (Abbildung 3e; $r = 93.1\%$, $rr = 86.6\%$). Ein Absenken der Polymerisationstemperatur auf -20°C führt zu einer noch besseren Syndiotaktizität (Abbildung 3f; $r = 94.9\%$, $rr = 90.0\%$). Die Molekulargewichtsanalyse von in Lösung hergestelltem Polymer deutet auf zwei wachsende Ketten pro Metallzentrum hin.^[26] Diese Beobachtung widerspricht der Auffassung, dass eine stereoselektive Polymerisation einen Single-Site-Katalysator der allgemeinen Formel $[L_nM(\text{Alkyl})]$ benötigt (L = „Spectator“-Ligand). Es ist daher wahrscheinlich, dass die Stereoselektivität nicht von einer stereoselektiven Monomerkoordination bestimmt wird (zwei chirale Kettenenden führen zu vier

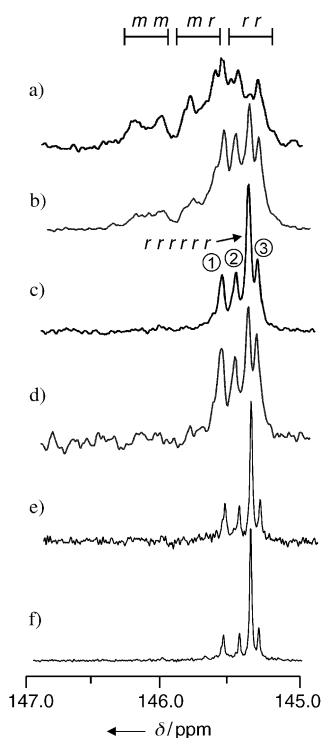
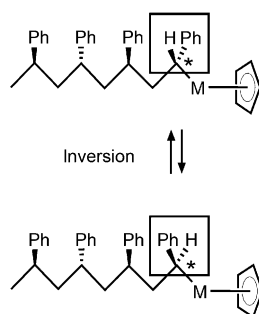


Abbildung 3. ^{13}C -Signal des Phenyl- C_{ipso} -Atoms in Polystyrol (600 MHz, 100°C , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): a) Initiator **1(Ca)**, 10% Styrol in Cyclohexan, 50°C , $M_n = 1.09 \times 10^5$, $D = 1.37$; b) Initiator **1(Ca)**, 100% Styrol, 20°C , $M_n = 3.77 \times 10^4$, $D = 2.47$; c) Initiator **5(Ca)**, 100% Styrol, 20°C , $M_n = 9.60 \times 10^4$, $D = 2.35$; d) Initiator **5(Yb)**, 100% Styrol, 20°C , $M_n = 2.01 \times 10^5$, $D = 2.30$; e) Initiator **1(Yb)**, 100% Styrol, 20°C , $M_n = 1.68 \times 10^5$, $D = 1.78$; f) Initiator **1(Yb)**, 100% Styrol, -20°C , $M_n = 5.1 \times 10^4$, $D = 2.04$. Die folgenden Heptaden wurden zugeordnet: Hauptsignal = rrrrrr, 1 = rrrrrr, 2 = rrrrrr, 3 = mrrrrr.^[23]

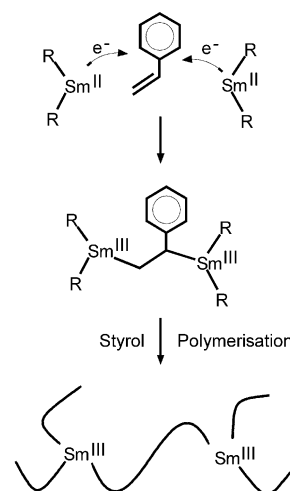


Schema 1. Stereofehler durch Inversion des asymmetrischen carbanionischen Kettenendes.

energetisch unterschiedlichen Koordinationsverbindungen), sondern im Übergangszustand der Insertion festgelegt wird. Die unerwartet hohe Stereoselektivität der Styrolpolymerisation mit **1(Yb)** könnte auf eine höhere Insertionsgeschwindigkeit zurückzuführen sein.^[27] Die Geschwindigkeit für die Inversion des chiralen Kettenendes ist derzeit zwar unbekannt, wir geben aber zu bedenken, dass die Konkurrenz zwischen dieser Inversion und der stereoselektiven Insertion die Syndiotaktizität des Polymers bestimmt.^[20]

Die bemerkenswert hohe Syndioselektivität bei der Styrolpolymerisation mit **1(Yb)** war Anlass für eine Unter-

suchung der Polymerisationschemie des Samarium-Analogons **1(Sm)**. Die Struktur von **1(Sm)** im Kristall ähnelt der des Sr-Analogons (Tabelle 1; Abbildung 1 b).^[28] Eine Ähnlichkeit zwischen Sm und Sr wurde bereits beschrieben^[8] und ist auf fast identische Ionenradien zurückzuführen (Sr^{2+} 1.21 Å, Sm^{2+} 1.22 Å).^[13] Abgesehen von einer erweiterten Koordination der Benzylgruppen am etwas größeren Sm^{II} , ähneln beide Molekülstrukturen den Strukturen des Ca/Yb-Paares. Die Styrolpolymerisation (10% Styrol in Cyclohexan, 50°C) mit **1(Sm)** ergibt ein Polymer mit einer bimodalen Molekülmassenverteilung. Die Molekülmasse der kleineren Fraktion (ca. 20%) ist ungefähr doppelt so groß wie die der Hauptfraktion (ca. 80%).^[29] Es ist daher wahrscheinlich, dass **1(Sm)** durch Styrol zu einer katalytisch aktiven Sm^{III} -Spezies oxidiert wird (Schema 2; ein Zwischenprodukt mit einer



Schema 2. Bildung eines verbrückten Dimetall- Sm^{III} -Initiators durch zweifachen Elektronentransfer.

derartig verbrückenden Styroleinheit wurde bereits durch Röntgenbeugung charakterisiert).^[30] Dies würde, wie beobachtet, zu einem Polymer mit einer bimodalen Molekülmassenverteilung von 80:20 führen (die verbrückende Polymerkette wächst doppelt so schnell wie die terminalen Ketten). Für die Styrolpolymerisation mit **1(Yb)** kann ein ähnlicher Mechanismus ausgeschlossen werden, weil 1) ein Polymer mit einer unimodalen Molekülmassenverteilung gebildet wird, 2) das Oxidationspotential $E^0(\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+})$ von Ytterbium(II) (+1.15 V) niedriger ist als das von Samarium(II) (+1.55 V)^[31] und 3) die Polymerisation NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann (paramagnetische Yb^{III} -Spezies würden zu einer Störung der Feldhomogenität führen).

Die großen Unterschiede zwischen Benzylcalcium- und Benzylytterbium-Initiatoren in der Styrolpolymerisation stehen in starkem Kontrast zu ihren ähnlichen Molekülstrukturen sowie NMR- und IR-Spektren. Zum jetzigen Zeitpunkt ist unklar, welche Faktoren das unterschiedliche Verhalten der analogen Ca- und Yb-Komplexe bei der Polymerisation bestimmen. Es ist unwahrscheinlich, dass Rückbindung der f-Elektronen im intermediären Yb-Styrol-Komplex eine Rolle spielt.^[32] Dass die Ligand-Ca- und Ligand-Yb-Bindungen etwa gleich lang sind (die Ligand-Yb-Bindungen sind im

Allgemeinen nur wenig länger als die entsprechenden Ligand-Ca-Bindungen), bedeutet nicht, dass sie auch gleich stark sind und eine ähnliche Potentialenergiefunktion, d.h. ähnliche Reaktivitäten, zeigen. Es wäre möglich, dass Elektron-Elektron-Abstoßung in der vollbesetzten f-Schale ($4f^{14}$) die Ligand-Yb-Bindung maßgeblich schwächt, wie es etwa beim Komplex $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{CO})]$ beobachtet wurde, der eine ungewöhnliche Yb-OC-Bindung aufweist.^[32] Eine schwächere Ligand-Yb-Bindung ist auch in Einklang mit der niedrigeren Aktivierungsenergie für die Inversion des benzyliischen Kohlenstoffatoms in **5(Yb)**. Es ist durchaus möglich, dass kleine Unterschiede in der Ligand-Metall-Bindung große Auswirkungen auf die Stereoselektivität der Polymerisation haben.

Experimentelles

Alle präparativen Methoden und die Charakterisierung der Yb-Komplexe (einschließlich Kristalldaten) sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. Die Standardpolymerisationsprozeduren wurden in einer früheren Arbeit beschrieben.^[28]

CCDC 217554–217558 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 17. Dezember 2003 [Z53557]

Stichwörter: Erdalkalimetalle · Lanthanoide · Polystyrol · Stereoselektive Polymerisationen

- [1] a) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329; b) M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3063; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2975; c) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761.
- [2] Die Paare $[(\text{MeCp})_2\text{Ca}]\cdot\text{DME}/[(\text{MeCp})_2\text{Yb}]\cdot\text{DME}$ und $[(\text{cot})\text{Ca}]/[(\text{cot})\text{Yb}]$ (cot = Cyclooctatetraen) haben bemerkenswert ähnliche IR-Spektren (Gerüstschwingungen unter Beteiligung des Metalls ausgenommen): A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 347.
- [3] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128.
- [4] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2454.
- [5] M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1079.
- [6] D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168.
- [7] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 4783.
- [8] K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, *19*, 3640.
- [9] I. L. Fedushkin, T. V. Petrovskaya, M. N. Bochkarev, S. Dechert, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2474.
- [10] F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 3139.
- [11] S. Harder, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3430.
- [12] Übersichten: a) T. J. Marks, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 51–107; b) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803; c) R. Anwander, W. A. Herrmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 1–32; d) R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 1–61; e) F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schuhmann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1861; auch Verbindungen von Sc^{II} , La^{II} , Nd^{II} , Dy^{II} und Tm^{II} wurden hergestellt: f) P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7630; g) M. Cassani, D. J. Duncalf, M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12958; h) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2990; i) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 133.
- [13] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8202.
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [15] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044.
- [16] S. Harder, F. Feil, T. Repo, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1992.
- [17] S. Harder, *Organometallics* **2002**, *21*, 3782.
- [18] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in **3(Yb)** und **3(Ca)** (Werte für **3(Ca)** in eckigen Klammern): M-N1 2.382(2) [2.374(1)], M-N2 2.398(2) [2.384(1)]; N1-M-N2 83.11(7) [83.09(4)].^[17]
- [19] Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **4(Yb)** und **4(Ca)** (Werte für **4(Ca)** in eckigen Klammern): M-C1 2.564(4) [2.594(3)], M-C2 2.862(4) [2.824(2)], M-C3 2.798(4) [2.777(3)], M-C4 2.856(4) [2.832(4)], M-N1' 2.385(3) [2.361(2)], M-N2 2.451(3) [2.418(2)]; Atomnummerierung wie in Lit. [11].
- [20] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261.
- [21] Auch Einkristalle von **5(Yb)** und **5(Ca)** (Werte für **5(Ca)** in eckigen Klammern) sind ähnlich: $a = 13.42(6)$ [13.598(1)], $b = 16.87(5)$ [16.824(1)], $c = 18.45(8)$ [18.203(2)] Å; $\alpha = 68.7(2)$ [70.779(6)], $\beta = 69.9(2)$ [77.084(7)], $\gamma = 82.5(4)$ [82.671(7)]°; $V = 3656(26)$ [3826.1(6)] Å³. Eine grobe Strukturbestimmung von **5(Yb)** zeigt, dass es sich um eine Verbindung gleicher Zusammensetzung und gleichartiger Struktur handelt.
- [22] a) D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528; b) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010.
- [23] Früher angegebene Taktizitäten ($r = 84\%$, $rr = 76\%$)^[20] basierten auf einer falschen, aber damals allgemein akzeptierten Pentadenzuordnung. Die richtige Zuordnung nach Heptaden ergibt eine höhere Syndiotaktizität: F. Feil, S. Harder, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3446. Die hier angegebenen Werte wurden mit dem Programm Gaussian erhalten.
- [24] Vor kurzem wurde über das Zweikomponentensystem $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}]/\text{KSiH}_3$ berichtet, das ein ataktisches Polystyrol liefert: Z. Hou, Y. Zhang, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2003**, *22*, 129.
- [25] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, *Organometallics* **2003**, *22*, 1351.
- [26] Eine Lösung von 0.05 mmol **1(Yb)** und 100 mmol Styrol in 90 mL Cyclohexan ergibt bei 50°C ein Polymer mit unimodaler Molekülmassenverteilung: $M_w = 111\,000$ (erwartet: ca. 103\,000), $D = 1.50$. Ähnlich wie für **1(Ca)** führt eine langsame Initiierung zu einem „Tailing“ im Bereich niedriger Molekulargewichte.^[15,20] Die Polymerisation mit **1(Yb)** zeigt die Eigenschaften einer lebenden Polymerisation (z. B. eine lineare Beziehung zwischen $\ln(M_n)$ und der Polymerisationszeit). Gegenwärtig untersuchen wir die Erzeugung von Blockcopolymeren mit **1(Yb)**.
- [27] Die Polymerisation ist pseudo-erster Ordnung bezüglich der Styrolkonzentration. Bei 50°C (1M Styrol in Cyclohexan)

wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation ermittelt: **1(Yb)**: $k = 8.2(2) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; **1(Ca)**: $k = 2.5(1) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- [28] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, 20, 4616.
- [29] Spuren von Luftsauerstoff könnten auch zur partiellen oxidativen Kupplung der Polymerketten führen und eine ähnliche bimodale Verteilung verursachen. Der Einsatz sorgfältig getrockneter und entgaster Lösungsmittel macht diese Reaktion aber unwahrscheinlich.
- [30] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 219.
- [31] N. B. Mikheev, L. N. Aurmann, I. A. Rumer, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 109, 217.
- [32] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5614.
- [33] Die Farben der Ln^{II} -Verbindungen sind im Allgemeinen intensiver (aufgrund von $4f \rightarrow 5d$ -Laporte-Übergängen): W. T. Carnall in *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Hrsg: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland, Amsterdam, **1979**, Kap. 24.