

Polymerisationskatalysatoren

DOI: 10.1002/ange.200502915

Kationische Yttrium-Methyl-Komplexe als funktionale Modelle für Katalysatoren zur Polymerisation von 1,3-Dienen**

Stefan Arndt, Klaus Beckerle, Peter M. Zeimentz,
Thomas P. Spaniol und Jun Okuda*

Als strukturell definierte Katalysator-Vorstufen ermöglichen isolierte Seltenerdmetall-Komplexe die Untersuchung von Faktoren, die Aktivität und Stereoselektivität bei der Polymerisation von konjugierten Dienen beeinflussen.^[1] Lanthanoidocene beispielsweise ergeben lebende stereospezifische Polymerisationskatalysatoren.^[2] Obwohl Ziegler-Katalysatoren auf Basis von Neodymcarboxylat/Ethylaluminiumchlorid schon seit längerem industriell für stereospezifische 1,3-Dien-Polymerisationen eingesetzt werden,^[3] ließ sich erst kürzlich zeigen, dass Alkylspezies der Seltenerdmetalle eine entscheidende Rolle spielen.^[4a-c] Chloridzusätze in diesen Neodym-Katalysatoren wurden als entscheidend für die Bildung 1,4-*cis*-konfigurierter Polymere angenommen,^[4d] während Taube et al. Seltenerdmetall-Allyl-Dikationen $[\text{Ln}(\text{Allyl})]^{2+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$) als aktive Spezies während der 1,4-*cis*-selektiven Polymerisation von 1,3-Butadien vorschlugen.^[5]

Wir berichten hier über kationische Alkyl-Komplexe des Yttriums, $[\text{YMe}_{2-n}(\text{solv})_x]^{n+1}$ ($n = 0, 1$), die aus gut zugänglichen Vorstufen herstellbar sind und als funktionale Modelle

[*] Dr. S. Arndt, Dr. K. Beckerle, Dipl.-Chem. P. M. Zeimentz, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92644
E-mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

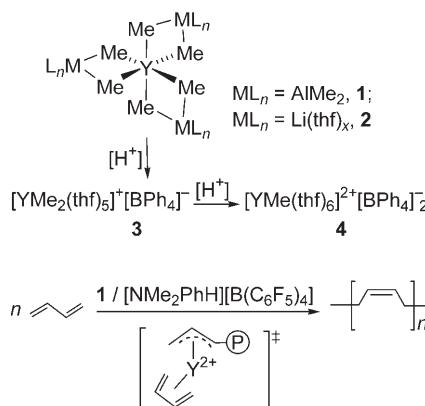
[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. U. Englert für die Aufnahme der kristallographischen Daten.



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

für die industriell eingesetzten Polymerisationskatalysatoren von 1,3-Dienen dienen. Insbesondere lassen sich Yttrium-Komplexkationen mit Tetraphenylborat als Gegenion isolieren und aufgrund ihres Diamagnetismus und des Kernspins $I = 1/2$ NMR-spektroskopisch in Lösung charakterisieren. Mit perfluoriertem Tetraphenylborat als Gegenion katalysieren sie die Polymerisation von 1,3-Butadien und Isopren.^[6] Diese Ergebnisse stützen die Hypothese, dass die 1,4-*cis*-selektive Polymerisation von 1,3-Butadien über dikationische Allyl-Komplexe der Seltenerdmetalle $[\text{Ln}(\text{Allyl})]^2+$ verläuft.

Vor kurzem berichteten wir über $[\text{YMe}(\text{thf})_6]^{2+}[\text{BPh}_4]^-$ (**4**), das durch Protonolyse des Aluminats $[\text{Y}(\{\mu\text{-Me}_2\}_2\text{-AlMe}_2\}_3]$ (**1**) mit $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ erhalten und durch Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Schema 1).^[6b] Wegen der aufwändigen Herstellung des



Schema 1. Synthese der mono- und dikationischen Yttrium-Methyl-Komplexe **3** und **4** ausgehend von Yttriumaluminat **1** oder Yttrium-hexamethylat **2** sowie Polymerisation von 1,3-Butadien durch in situ erzeugte Methyl-Kationen. \textcircled{P} = Polymerkette.

Aluminats wandten wir uns den trianionischen Hexamethyl-Komplexen $[\text{LnMe}_6]^{3-}$ zu, die früher bereits mit $[\text{Li}(\text{tmida})]^+$ -Gegenionen ($\text{tmida} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylenediamin) durch Schumann et al. beschrieben wurden.^[7] YCl_3 reagiert mit sechs Äquivalenten LiMe zu mehreren im Gleichgewicht befindlichen Methylspezies. Ein THF-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Li}_3\text{YMe}_6(\text{thf})]$ (**2**) konnte als thermisch stabiler Feststoff isoliert werden. Diese Verbindung wurde mit fünf Äquivalenten $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ protoniert und das Methyl-Dikation **4** in 65 % Ausbeute erhalten (vgl. Schema 1). In analoger Weise ergaben Hexamethyl-Lanthanat-Komplexe $[\text{Li}_3\text{LnMe}_6(\text{thf})]$ (**5**, $\text{Ln} = \text{Sc}$; **6**, $\text{Ln} = \text{Lu}$; **7**, $\text{Ln} = \text{Yb}$; **8**, $\text{Ln} = \text{Ho}$) die entsprechenden dikationischen Methyl-Komplexe $[\text{LnMe}(\text{thf})_x]^{2+}[\text{BPh}_4]^-$ (**9**, $\text{Ln} = \text{Sc}$, $x = 5$; **10**, $\text{Ln} = \text{Lu}$, $x = 6$; **11**, $\text{Ln} = \text{Yb}$, $x = 6$; **12**, $\text{Ln} = \text{Ho}$, $x = 6$). Die NMR-spektroskopischen Daten der diamagnetischen Scandium- und Lutetium-Komplexe **9** und **10** bestätigen diese Strukturen. Die Holmium-Verbindung **12** ist im Festkörper isotyp zum Yttrium-Komplex **4**.^[8]

Die Isolierung des kationischen Dimethyl-Komplexes $[\text{YMe}_2(\text{thf})_x]^+$ ausgehend von **2** schlug fehl, da das Monokation nicht vom anfallenden LiBPh_4 abgetrennt werden konnte. Nach Zusatz von [12]Krone-4 erhielten wir das Kronenether-Addukt $[\text{YMe}_2([12]\text{Krone-4})(\text{thf})_2]^+[\text{BPh}_4]^-$ (**3**) in 80 %

Ausbeute in Form thermisch robuster Kristalle. Das THF-Addukt $[\text{YMe}_2(\text{thf})_5]^+[\text{BPh}_4]^-$ (**3**) war durch Protonolyse des Aluminats **1** mit einem Äquivalent $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ in mäßiger Ausbeute zugänglich.^[9]

Das koordinierte THF in **3** wird durch Pyridin verdrängt, wie die NMR-Spektren in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ zeigen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint die YMe -Gruppe als Dublett bei $\delta = 0.01$ ppm ($^2J(\text{Y},\text{H}) = 1.2$ Hz); das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta = 17.7$ ppm ($^1J(\text{Y},\text{C}) = 39.3$ Hz). Der koordinierte Kronenether von **3** wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ bei -20°C als breite Resonanz bei $\delta = 3.75$ ppm neben den Resonanzen von $[\text{YMe}_2([\text{D}_5]\text{Pyridin})_x]^+[\text{BPh}_4]^-$ und freiem [12]Krone-4 beobachtet.^[10] Diese Ergebnisse deuten auf eine labile Koordination des Kronenethers in **3** hin.

Die Kristallstrukturanalyse von **3** (Abbildung 1) zeigt ein pentagonal-bipyramidal koordiniertes Yttrium-Zentrum mit

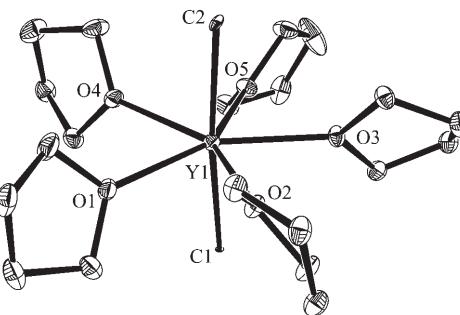


Abbildung 1. Molekülstruktur des kationischen Teils in **3**. Eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle ist dargestellt. Thermische Ellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersicht ausgelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Y1-C1} 2.526(2)$, $\text{Y1-C2} 2.508(2)$, $\text{Y1-O1} 2.397(2)$, $\text{Y1-O2} 2.399(2)$, $\text{Y1-O3} 2.406(2)$, $\text{Y1-O4} 2.395(2)$, $\text{Y1-O5} 2.418(2)$; $\text{C1-Y1-C2} 174.03(8)$.

trans-ständigen Methylgruppen; die Liganden am achtfach koordinierten Metallzentrum in **3** sind quadratisch antiprä-matisch mit *cis*-ständigen Methylgruppen angeordnet.^[8a] Die Yttrium-Kohlenstoff-Bindungslängen zwischen 2.508(2) und 2.526(2) Å bei **3** sind etwas länger als im Dikation **4**,^[6b] die Yttrium-Sauerstoff-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen anderer kationischer Yttrium-Komplexe.^[6b, 11]

Beide Vorstufen **1** und **2** katalysieren nach Aktivierung mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ die Polymerisation von 1,3-Dienen (Tabelle 1), während bei „Aktivierung“ von **1** und **2** mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{BPh}_4]$ die Polymerisation nicht beobachtet wird.^[12] Mit dem in situ erzeugten Dikation $[\text{YMe}(\text{solv})_x]^{2+}$ (**4a**, $\text{solv} = \text{Toluol}$) erhielten wir nach 14 h 1,4-*cis*-Polybutadien mit bis zu 97 % Selektivität bei 100 % Umsatz (Versuch 7). Das in situ erzeugte Monokation $[\text{YMe}_2(\text{solv})_x]^+$ (**3a**, Versuch 3) lieferte 1,4-*cis*-Polybutadien mit nur 90 % Selektivität und zeigte eine signifikant niedrigere Polymerisationsaktivität (nach 30 min wurde kein Polybutadien erhalten, Versuch 2) als die Dikationen (18–26 % Umsatz, Versuche 4 und 6). Diese Ergebnisse zeigen, dass die in situ erzeugten Mono- und Dikationen $[\text{YMe}_2(\text{solv})_x]^+$ und $[\text{YMe}(\text{solv})_x]^{2+}$ mit unterschiedlichen Aktivitäten Polybutadiene mit unter-

Tabelle 1: 1,3-Dien-Polymerisation durch **1** nach Aktivierung mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.^[a]

Versuch	B/Y	t [min]	Umsatz [%]	Selektivität ^[b]	M_n ^[c]	M_w/M_n	
1,3-Butadien-Polymerisation							
1 ^[d]	1:1	30	<5				
2 ^[e]	1:1	240	73		186	4.4	
3	1:1	Al <i>i</i> Bu ₃	840	100	90:8:2	50	2.6
4	2:1		30	26	95:3:2	140	2.0
5 ^[e]	2:1		240	93		312	2.6
6	2:1	Al <i>i</i> Bu ₃	30	18	95:3:2	61	1.7
7	2:1	Al <i>i</i> Bu ₃	840	100	97:2:1	100	2.1
Isopren-Polymerisation							
8	1:1		10	56	60:26:14	117	1.6
9	1:1	Al <i>i</i> Bu ₃	10	86	89:0:11	315	2.1
10	2:1		10	65	67:13:20	260	1.5
11	2:1	Al <i>i</i> Bu ₃	10	78	90:0:10	133	2.9

[a] Bedingungen: 5 μmol Y; $T=25^\circ\text{C}$. 1,3-Butadien-Polymerisation: $V_{\text{Butadien}}=7.5$ mL (14 Gew.-% in Toluol); $V_{\text{total}}=30$ mL. Isopren-Polymerisation: $V_{\text{Isopren}}=1$ mL; $V_{\text{total}}=30$ mL. [b] Verhältnis *cis/trans*/1,2 für 1,3-Butadien; Verhältnis *cis/trans*/3,4 für Isopren. [c] $\times 10^3$ [g mol^{-1}]. [d] Molekulargewichte und Mikrostruktur wurden aufgrund des geringen Umsatzes nicht bestimmt. [e] Mikrostruktur wurde aufgrund von Vernetzung nicht bestimmt; Bestimmung der Molekulargewichte anhand des löslichen Anteils.

schiedlichen Mikrostrukturen erzeugen. Im Vergleich zum Monokation (Versuch 3) lieferte das Dikation (Versuch 7) ein Polybutadien mit doppelt so hohem Molekulargewicht (M_n). Unter der Annahme, dass die aktive Spezies je nach experimentellen Bedingungen entweder aus einem Dikation mit einer wachsenden Kette oder einem Monokation mit zwei wachsenden Ketten besteht, ist dies mit einem Insertionsmechanismus vereinbar.^[3b,13] Vernetzte Polybutadiene wurden bei Abwesenheit von Al*i*Bu₃ isoliert (Versuche 1, 2 und 5).

Das *in situ* erzeugte Monokation $[\text{YMe}_2(\text{solv})_x]^+$ polymerisierte Isopren zu 1,4-*cis*-angereichertem Polyisopren (Versuche 8 und 9). In Polymerisationsexperimenten mit dem aktivierte Yttriumaluminat **1** (Versuch 9) sowie dem aktivierte Hexamethyllytrat **2** wurden Polyisoprene gleicher Mikrostruktur und ähnlicher Molekulargewichte erhalten.^[12b] Beide Katalysator-Vorstufen bilden somit die gleiche THF-freie monokationische Spezies $[\text{YMe}_2(\text{solv})_x]^+$.^[12,14]

Ohne Zugabe von Al*i*Bu₃ lieferte das Dikation (Versuch 10) ein Polyisopren mit doppelt so hohem M_n wie das Monokation (Versuch 8), analog zur Polymerisation von 1,3-Butadien. Hier beobachten wir jedoch einen beachtlichen Einfluss des Aluminiumalkyls. In Gegenwart von Al*i*Bu₃ lieferte das Dikation (Versuch 11) ein Polyisopren mit deutlich niedrigerem Molekulargewicht als das Monokation (Versuch 9). Der Zusatz führte in beiden Fällen zu einer höheren *cis*-Selektivität. Diese Effekte in der Polymerisation von Isopren werden wir künftig genauer untersuchen.

Laut ¹H-NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ sind die Yttrium-Methyl-Kationen mit perfluorierten Anionen **3a** und **4a** identisch mit den isolierten Modellverbindungen **3** und **4** (siehe Hintergrundinformation). Die Unterschiede in der Polymerisationsaktivität zwischen den Modellverbindungen und den aktiven Verbindungen sind zum einen auf unterschiedliche Anionen und zum anderen auf die Anwesenheit von THF zurückzuführen. THF inhibiert zwar prinzipiell die Polymerisation, kann jedoch in einigen Fällen mit Al*i*Bu₃

abgefangen werden.^[6b,12b] In THF-freien kationischen Organolanthanoid-Verbindungen mit Tetraphenylborat-Anionen wird im Kristall typischerweise eine starke η^6 -Koordination mindestens einer Phenylgruppe an das Metallzentrum beobachtet.^[15] Diese Verbindungen liegen auch in aromatischen Lösungsmitteln als Kontaktionenpaare vor und lassen sich erst durch starke Lewis-Basen wie THF in solvensseparierte Ionen überführen.^[15b] Dies legt für die Tetraphenylborat-Komplexe **3** und **4** den Schluss nahe, dass in Toluol inaktive Kontaktionenpaare vorliegen.^[16] Dagegen koordinieren Kationen mit perfluorierten Anionen nur sehr schwach,^[17] sodass sie in aromatischen Kohlenwasserstoffen solvenssepariert vorliegen und anders als die Tetraphenylborat-Verbindungen die 1,3-Dien-Polymerisation katalysieren.^[16,18]

Wir konnten zeigen, dass die kationischen Yttrium-Methyl-Komplexe $[\text{YMe}_2(\text{solv})_x]^+$ und $[\text{YMe}(\text{solv})_x]^{2+}$ gezielt synthetisiert werden können und bei entsprechender Wahl des Anions die homogene Polymerisation von 1,3-Butadien und Isopren katalysieren. Weitere Untersuchungen zur systematischen Bestimmung der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen dieses Katalysatorsystems und zum Polymerisationsverhalten der kationischen Methyl-Komplexe sind im Gange.

Experimentelles

Synthese von **4** und $[\text{YMe}([\text{D}_5]\text{Pyridin})_x]^{2+}[\text{BPh}_4]^-$: Eine Mischung von **2** (1.50 g, 5.51 mmol) und $[\text{NEt}_3]\text{H}][\text{BPh}_4]$ (11.6 g, 27.6 mmol) wurde bei 25°C mit THF (150 mL) versetzt, wobei eine Gasentwicklung auftrat. Nach 30 min Rühren der farblosen Suspension bei 25°C wurde die überstehende Lösung abgehoben. Trocknen im Vakuum ergab farblose Mikrokristalle von **4** (4.24 g, 65%). ¹H-NMR (200 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, 25°C): $\delta=0.67$ (d, $^2J(\text{Y},\text{H})=2.0$ Hz, 3 H, YCH₃), 1.61 (m, 6×4 H, β -CH₂, THF), 3.65 (m, 6×4 H, α -CH₂, THF), 7.08 (t, $^3J(\text{H},\text{H})=7.0$ Hz, 2×4 H, Ph-4), 7.25 (t, $^3J(\text{H},\text{H})=7.4$ Hz, 2×8 H, Ph-3), 8.02 ppm (br, 2×8 H, Ph-2).

Polymerisation von 1,3-Butadien mit $[\text{YMe}(\text{solv})_x]^{2+}$: 19.5 mL Toluol – und bei Bedarf Al*i*Bu₃ (125 μL , 0.5 mmol) – wurden in einem Schlenk-Kolben (50 mL) vorgelegt und unter Rühren mit 1 mL einer Lösung von **1** in Toluol (5 mmol L^{-1}) und 2 mL einer Lösung von $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (5 mmol L^{-1}) versetzt. Nach 10 min Rühren bei 25°C wurde 1,3-Butadien (7.5 mL einer 14 Gew.-% Lösung in Toluol) zugegeben, und die gelbe Reaktionslösung wurde 30 min gerührt. Anschließend wurde die Polymerisation mit Methanol abgebrochen und die Reaktionslösung in mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol versetztes, angesäuertes Methanol (300 mL) gegeben. Nach Filtration wurde das Polymer mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 25°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eingegangen am 16. August 2005
Online veröffentlicht am 25. Oktober 2005

Stichwörter: Kationen · Koordinationschemie · Polymerisationen · Seltenerdmetalle · Yttrium

- [1] a) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1–22; b) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284–2289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234–2239; c) J. Gromada, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397–410; d) Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4489–4498; e) W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 570–579; f) S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 339–354.
- [2] a) S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **1999**, *32*, 9078–9079; b) S. Kaita, Z. Hou, M. Nishiura, Y. Doi, J. Kuzumi, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 179–184; c) S. Kaita, N. Koga, Z. Hou, Y. Doi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2003**, *22*, 3077–3082; d) S. Kaita, Y. Doi, K. Kaneko, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5860–5862.
- [3] a) A. Porri, A. Giarusso in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II (Hrsg.: G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, B. Sigwalt), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 53–108; b) R. Taube, G. Sylvester in *Applied Homogeneous Catalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 280–318.
- [4] a) A. Fischbach, F. Perdih, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4569–4571; b) J. Gromada, A. Mortreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising, J. F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3773–3788; c) J. Gromada, A. Mortreux, G. Nowogrocki, F. Leising, T. Mathivet, J. F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3247–3253; d) siehe Lit. [1b], [1e] und [3a] sowie die dort angeführte Literatur.
- [5] R. Taube in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, Berlin, **1999**, S. 531–547.
- [6] a) Wir konnten zeigen, dass dikationische Alkyl-Komplexe $[\text{LnR}(\text{solv})_x]^{2+}$ und monokationische Dialkyl-Komplexe $[\text{LnR}_2(\text{solv})_x]^{+}$ an der homogenen Ethylen-Polymerisation beteiligt sind ($\text{Ln} = \text{Lu, Tm, Er, Y, Ho, Dy, Tb}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$), siehe Lit. [6b]; b) S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5229–5233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5075–5079; c) kürzlich berichteten Gade et al. über die isospezifische Polymerisation von 1-Hexen durch $[\text{Sc}(\text{iPr-trisox})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ nach Aktivierung mit 2 Äquivalenten $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, vgl. Lit. [6d]; d) B. D. Ward, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1696–1699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1668–1671; e) Versuche zur Isolierung analoger kationischer Allyl-Komplexe schlugen fehl, obwohl $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bei der Protonolyse des at-Komplexes $[\text{Mg}(\text{thf})_6]^{2+}[\text{Y}(\text{Allyl})_4]^-$ mit $[\text{NEt}_3]\text{H}[\text{BPh}_4]$ eine kationische Verbindung $[\text{Y}(\text{Allyl})_2(\text{thf})_x]^{+}[\text{BPh}_4]^-$ nachgewiesen werden konnte, unveröffentlichte Ergebnisse: Y. Sato, S. Arndt, J. Okuda.
- [7] a) H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 307–308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 276; b) H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 127–128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 120–121; c) H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69–74; d) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 29–35.
- [8] a) CCDC 268899, 268900, 268901 und 268902 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich; b) $[\text{NdMe}(\text{thf})_7]^{2+}[\text{BPh}_4]^-$ wurde aus dem Aluminat $[\text{Nd}(\mu\text{-Me})_2(\text{AlMe}_2)_3]$ und 2 Äquivalenten $[\text{NEt}_3]\text{H}[\text{BPh}_4]$ in THF in Form thermisch robuster, grünlicher Mikrokristalle erhalten (siehe Hintergrundinformation).
- [9] a) Die Protonierung von $[\text{Nd}(\mu\text{-Me})_2(\text{AlMe}_2)_3]$ mit 1 Äquivalent $[\text{NEt}_3]\text{H}[\text{BPh}_4]$ ergab eine dikationische Verbindung $[\text{Nd}(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Me})(\text{thf})_6]^{2+}[\text{BPh}_4]^-$ die laut Röntgenstrukturanalyse einen geöffneten THF-Ring enthält. Zu ähnlichen Reaktionen vgl. Lit. [9b]; b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, Jr., *Organometallics* **1990**, *9*, 2124–2130.
- [10] Ein Singulett bei $\delta = 0.02$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und ein Dublett bei $\delta = 17.2$ ppm ($^1\text{J}(\text{Y},\text{C}) = 38.9$ Hz) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurden ebenfalls für die YMe -Gruppe von **3** in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ beobachtet (siehe Hintergrundinformation).
- [11] a) W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2308–2314; b) P. Sobota, J. Utko, S. Szafert, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5203–5206; c) K. Y. Chiu, Z. Y. Zhang, T. C. W. Mak, Z. W. Xie, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 107–112.
- [12] a) „Aktivierung“ von **4** mit AliBu_3 führt nicht zur 1,3-Dien-Polymerisation; b) Butadien-Polymerisation von **2**, aktiviert durch $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; Bedingungen: $5 \mu\text{mol} \text{ Y, B/Y/Al} = 4:1:100$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 840$ min, $V_{\text{Butadien}} = 7.5 \text{ mL}$, 15.8 Gew.-%, Lösung in Toluol, $V_{\text{total}} = 30 \text{ mL}$, Umsatz 30 %, $M_n = 39 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.4$; Isopren-Polymerisation von **2**, aktiviert durch $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; Bedingungen: $5 \mu\text{mol} \text{ Y, B/Y/Al} = 4:1:100$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10$ min, $V_{\text{Isopren}} = 1 \text{ mL}$, $V_{\text{total}} = 30 \text{ mL}$, Umsatz 15 %, *cis/trans* = 90:0:10, $M_n = 323 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.4$, AliBu_3 wird wahrscheinlich als Abfangreagens für THF benötigt; Experimentelles siehe Hintergrundinformation.
- [13] a) Bei neutralen Allyl-Komplexen der Seltenerdmetalle wurde über bis zu drei wachsende Ketten pro Metallzentrum berichtet, vgl. Lit. [3b] und [13b]; b) R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 327–336.
- [14] a) Das Neodymium-System $[\text{Nd}(\eta\text{-Me})(\text{AlMe}_2)_3][\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ katalysiert unter Bedingungen analog zu den Versuchen 8–11 in Tabelle 1 nicht die Polymerisation von Isopren. Eine Gelbfärbung des Reaktionsgemisches deutet auf die Bildung einer allylischen Spezies infolge von CH-Aktivierung von Toluol hin; b) während $[\text{LnCp}_2^*(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ keine CH-Aktivierung eingeht, reagiert $[\text{LnCp}_2^*\text{Me}]$ mit SiMe_4 , Benzol und Toluol, vgl. Lit. [14c] sowie die dort angeführte Literatur; c) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894–3909.
- [15] a) Zur η^6 -Koordination von Phenylgruppen des Borat-Gegenions an kationische Lanthanoid-Verbindungen vgl. u.a. Lit. [15b–e] sowie die dort angeführte Literatur; b) J. Schaverein, *Organometallics* **1992**, *11*, 3476–3478; c) W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6745–6752; d) L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, *18*, 2947–2949; e) W. J. Evans, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, T. M. Champagne, B. L. Davis, G. W. Nyce, C. H. Fujimoto, R. D. Clark, M. A. Johnston, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 3916–3931.
- [16] a) Polymerisationsaktive Kontaktionenpaare sind in der Lanthanoid-Chemie unbekannt, das Vorliegen von nicht- oder schwach koordinierenden Anionen wird allgemein als entscheidend für die Polymerisationsaktivität angenommen, vgl. Lit. [16b,c]; b) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434; c) A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2039–2071.
- [17] a) Zu Ln-F -Wechselwirkungen bei kationischen Lanthanoid-Verbindungen mit perfluorierten Borat-Gegenionen vgl. u.a. Lit. [2b] und [17b,c] sowie die dort angeführte Literatur; b) X. J. Song, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 1004–1006; c) P. G. Hayes, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2132–2133; d) zur η^6 -Koordination des Solvens an kationische Scandium-Komplexe vgl. Lit. [18e]; e) P. G. Hayes, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5622–5623.
- [18] a) Bei kationischen Alkylchrom-Komplexen wurden ähnliche Reaktivitätsunterschiede zwischen Verbindungen mit protonierten und perfluorierten Gegenionen beobachtet, vgl.

Lit. [18b]; b) L. A. MacAdams, G. P. Buffone, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1082–1083. c) Versuche, die aktiven Katalysatoren NMR-spektroskopisch in $[D_8]Toluol$ zu untersuchen, schlugen fehl. Wegen der erforderlichen, vergleichsweise hohen Konzentrationen bildeten sich zersetzbare ölige Zweiphasensysteme. d) Aus Löslichkeitsgründen arbeiteten wir bei der Isolierung der

Modellverbindungen in THF als Lösungsmittel. Wir beobachteten in THF eine analoge Reaktion zu der von Hou et al. in Toluol beschriebenen Umsetzung von Lanthanoiidocenaluminat-Komplexen mit $[\text{Ph}_3\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, bei der die resultierende kationische Verbindung kristallographisch untersucht wurde, siehe Lit. [2b].

Morsch, O.

Sandburgen, Staus und Seifenblasen

2005. 224 S., 74 Abb. Geb.
€ 24,90/sFr 40,- ISBN 3-527-31093-2

Warum bilden sich Staus aus dem Nichts, warum lösen sie sich genau so unverhofft wieder auf? Warum fließt Sand, und warum kann er dennoch hart wie Beton sein? Was hat der Transport von Nahrungsmittel in Pflanzen mit der Verkehrsplanung in Städten zu tun? All diese Beispiele basieren auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten, deren Parallelen unheimlich spannend nachzuspüren sind.

Zankl, H.

Nobelpreise

Brisante Affären, umstrittene Entscheidungen

2005. 274 S., 30 Abb. Geb.

Der Nobelpreis ist die wichtigste Ehrung weltweit. Dass bei der Auswahl und Vergabe vielleicht nicht immer alles mit richtigen Dingen zugeht, ist nur menschlich - und dazu kann man viele interessante, witzige und prekäre Geschichten erzählen. Z. B. was hinter der Verleihung des Literaturnobelpreises an Winston Churchill steckte oder warum Mahatma Gandhi keinen Friedensnobelpreis erhielt.

Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

www.wiley-vch.de

WILEY-VCH·Postfach 101161·D-69451 Weinheim
Fax: +49 (0) 6201-60 6184·service@wiley-vch.de

WILEY-VCH