

Kationische Halbsandwichkomplexe der Seltenerdmetalle für die lebende *trans*-1,4-Isoprenpolymerisation**

Melanie Zimmermann, Karl W. Törnroos und Reiner Anwander*

Professor William J. Evans zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Natur erzeugt Polyterpene (Polymere des Isoprens) von außerordentlich hoher Stereoregularität, die sich durch sehr spezifische Eigenschaften auszeichnen.^[1] Naturkautschuk (NR, caoutchouc oder *cis*-1,4-Polyisopren [cPIP]; > 99 % *cis*-Gehalt, M_n = ca. 2×10^6 g mol⁻¹) ist das wichtigste Polymer pflanzlichen Ursprungs und ist Ausgangsstoff zahlreicher Kautschukanwendungen. Unlängst wurde ein carbokationischer Polymerisationsmechanismus für die NR-Biosynthese postuliert.^[2] Guttapercha aus *Palaquium gutta* und anderen immergrünen Bäumen Ostasiens ist ein Isomer des NR, das eine all-*trans*-Konfiguration (> 99 %) und erheblich niedrigere Molekulargewichte aufweist (M_n = 1.4–1.7 $\times 10^5$ g mol⁻¹).^[1] Anders als NR ist es ein thermoplastisches, kristallines Polymer mit einem Schmelzpunkt (T_m) von 62 °C. Zwar wurde Guttapercha aus den meisten seiner Anwendungsgebiete von hoch entwickelten funktionellen Polymeren verdrängt, allerdings könnte die kontrollierte Vernetzung von synthetischem *trans*-1,4-Polyisopren oder seinen Mischungen (z.B. mit Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Butadienkautschuk) und die Herstellung von Block-Copolymeren (z.B. mit α -Olefinen) den Zugang zu neuen Hochleistungsmaterialien eröffnen.^[3]

Die Synthese von hoch stereoregulärem cPIP durch Ziegler-Katalysatoren ist ein etabliertes Verfahren.^[4,5] Katalysatormischungen, die Seltenerdmetallkomponenten wie Neodym enthalten, sind eine wichtige Klasse von Hochleistungskatalysatoren bei der industriellen, stereospezifischen 1,3-Dienpolymerisation (> 98 % *cis*-1,4), auch wenn die Kontrolle der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen noch immer Schwierigkeiten bereitet.^[6] Mithilfe von Lanthanoidocenen und Postmetallocenen konnten dagegen hoch stereoreguläre Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.^[7–10] Die Mischung aus [(C₅Me₅)₂Ln(AlMe₄)]/Al(*i*Bu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (Ln = Sm, Gd) lieferte *cis*-1,4-Polybutadien mit sehr hohem

cis-Anteil (bis zu 99.9 %) und engen Molekulargewichtsverteilungen (M_w/M_n = 1.20–1.23); eine lebende Isoprenpolymerisation wurde jedoch nicht beobachtet.^[7] cPIP mit vergleichbaren Eigenschaften (95–99 % *cis*-1,4; M_w/M_n = 1.3–1.7) konnte bei der Verwendung von Allyl-Nd-Komplexen in Gegenwart aktivierender Alkylaluminiumverbindungen erhalten werden,^[8,9] ebenso wie bei der Verwendung trägerfixierter Katalysatoren (Et₂AlCl@Nd(AlMe₄)₃@MCM-48).^[10] Kürzlich wurde von kationischen Alkylanthanoidinitiatoren [(PNP^{Ph})Ln(CH₂SiMe₃)(thf)₂]⁺ (PNP^{Ph} = [[2-(Ph₂P)C₆H₄]₂N], Ln = Sc, Y, Lu) berichtet, die sich durch hohe *cis*-1,4-Selektivität und eine lebende Polymerisation von Isopren und Butadien auszeichnen. Dies gelang ohne die Verwendung von Aluminiumadditiven (> 99 % *cis*-1,4; M_w/M_n = 1.05).^[11] Die Herstellung von synthetischem Guttapercha oder Balatagummi gelingt mithilfe gemischter Organo-Ln/Mg-Initiatoren, darunter [(CMe₂C₃H₄)₂Sm(C₃H₅)MgCl₂(OEt)₂LiCl(OEt₂)] (> 95 % *trans*-1,4; M_w/M_n = 1.32)^[12] und der Halbsandwichkomplex [(C₅Me₄nPr)Nd(BH₄)₂(thf)₂]/Mg(*n*Bu)₂ (Mg/Nd = 0.9; 98.5 % *trans*-1,4, M_w/M_n = 1.15).^[13–16]

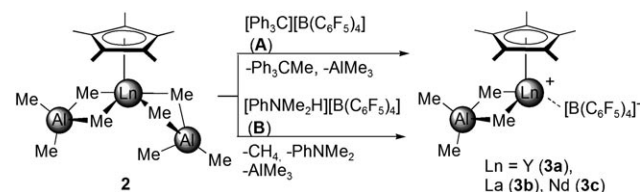
Die außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften der kationischen Monocyclopentadienylkomplexe [(C₅Me₄(SiMe₃))Ln(CH₂SiMe₃)(thf)][B(C₆F₅)₄] von Hou et al.^[17] veranlassten uns nun, die entsprechende Kationisierung unserer Halbsandwich-Bis(tetramethylaluminat)-Komplexe [(C₅Me₅)Ln(AlMe₄)₂] zu untersuchen. Wir berichten hier über die Reaktivität dieser Halbsandwichkomplexe gegen fluoridierte Borat- und Boranaktivatoren und über ihre katalytischen Eigenschaften bei der Polymerisation von Isopren.

[(C₅Me₅)Ln(AlMe₄)₂] (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Nd (**2c**)) wurde mithilfe durch Alkaneliminierung aus [Ln(AlMe₄)₃] (**1**) und H(C₅Me₅) hergestellt.^[6b,18] Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionen von **2** mit einem Äquivalent [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (**A**) oder [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] (**B**) in C₆D₆ belegte das sofortige Verschwinden der Signale von **2** sowie die quantitative Bildung von Ph₃CMe und einem Äquivalent AlMe₃ bzw. von PhNMe₂ sowie je einem Äquivalent AlMe₃ und CH₄ (Schema 1). Neue Signale für die C₅Me₅-Liganden waren leicht hochfeldverschoben, in Ein-

[*] M. Zimmermann, Prof. K. W. Törnroos, Prof. R. Anwander
Department of Chemistry
University of Bergen
Allégaten 41, 5007 Bergen (Norwegen)
Fax: (+47) 5558-9490
E-Mail: reiner.anwander@kj.uib.no

[**] Diese Arbeit wurde vom Norwegian Research Council (Projekt-Nr. 182547/I30) und dem Programm Nanoscience@UiB unterstützt. Ferner danken wir Till Diesing (bei Dr. Markus Klapper, MPI für Polymerforschung, Mainz) für GPC-Analysen.

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

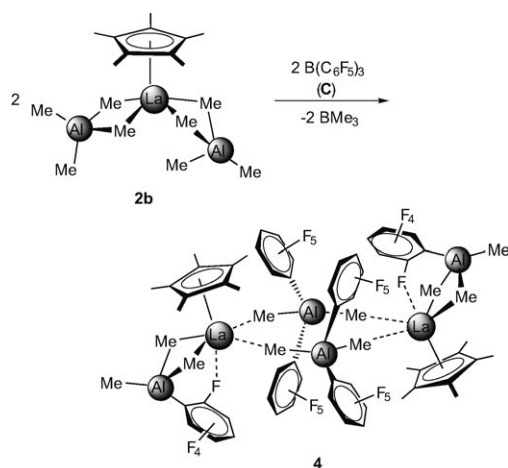


Schema 1. Kationisierung von **2** mit den Boratreagentien **A** und **B**.

klung mit einer stärkeren Koordination an das ausgeprägt elektronenarme Seltenerdmetallkation. Auch die Signale des verbleibenden $[\text{AlMe}_4]$ -Liganden waren hochfeldverschoben. Die Stabilität der kationischen Spezies **3** hängt signifikant von der Größe des Lanthanoidkations ab ($\text{La} \gg \text{Nd} > \text{Y}$).

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{La}(\text{AlMe}_4)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**3b**), entstanden bei der Reaktion von **2b** mit **A**, löst sich in C_6D_6 oder $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$. Diese Lösungen sind mehrere Tage lang stabil, was eine genauere NMR-spektroskopische Untersuchung ermöglicht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **3b** in C_6D_6 zeigt ein breites Signal bei $\delta = -16.2$ ppm, das in Kombination mit einem Abstand des p - und m -F-Signals von $\delta = 4.2$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) auf die Bildung eines Kontaktionenpaares hindeutet.^[19] Ein breites Singulett bei $\delta = -0.30$ ppm (12H) im ^1H -NMR-Spektrum kann eindeutig dem verbleibenden $[\text{AlMe}_4]$ -Liganden zugeordnet werden.^[20]

Die Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$ (**2b**) mit einem Äquivalent des Lewis-sauren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**C**) in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bei Raumtemperatur führte zur sofortigen, quantitativen Bildung von $[\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{La}\{\mu\text{-}(\text{Me})_2\text{AlMe}(\text{C}_6\text{F}_5)\}][\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\}_2]$ (**4**) als Produkt sehr schneller, sequenzieller $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{F}_5$ -Austauschprozesse (Schema 2; **Vorsicht**: Wegen der Bildung von hitze- und schlagempfindlichem $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ sollte mit besonderer Vorsicht gearbeitet werden, speziell bei höheren Konzentrationen).^[21,22]



Schema 2. Synthese von **4**.

Bei Unterschichten einer Reaktionsmischung aus **2b** und **C** mit Hexan bildeten sich hellgelbe Einkristalle von **4**.^[23] Die Kristallstrukturanalyse ergab ein dimeres Kontaktionenpaar aus zwei La-haltigen kationischen Einheiten, die über zwei $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ -Ionen verbrückt sind (Abbildung 1). Relativ kurze Bindungen $\text{La}\cdots\text{C}1$ (2.78(1) Å) und $\text{La}\cdots\text{C}2'$ (2.79(1) Å) weisen auf eine starke Wechselwirkung des elektronenarmen Lanthankations und des Gegenions hin.^[24,25] (Alle Wasserstoffatome an den sp^3 -hybridisierten C1- und C2-Kohlenstoffatomen wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.) Der Elektronenmangel zeigt sich des Weiteren an signifikant verkürzten $\text{La}-\text{C}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -Bindungen (durchschnittlich 2.66 Å gegenüber 2.78 Å in **2b**).

Ferner ermöglicht ein $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{F}_5$ -Austausch am ehemaligen Tetramethylaluminatliganden einen nahen $\text{La}\cdots\text{F}$ -Kon-

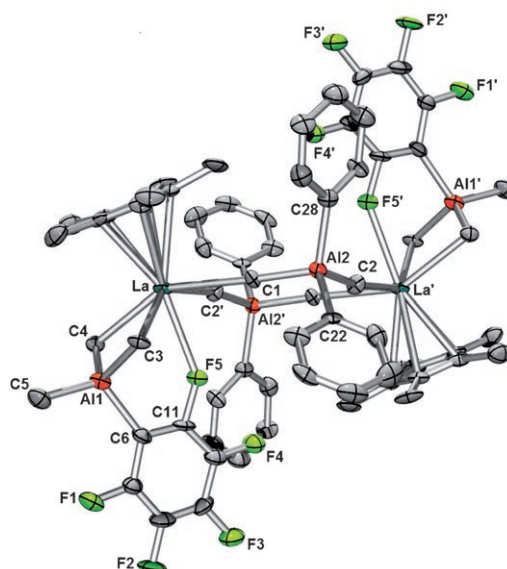


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%).

Wasserstoffatome und Fluoratome an $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{La}-\text{C}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 2.63(1)–2.67(1), $\text{La}\cdots\text{C}1$ 2.78(1), $\text{La}\cdots\text{C}2'$ 2.79(1), $\text{La}-\text{C}3$ 2.62(1), $\text{La}-\text{C}4$ 2.65(1), $\text{La}\cdots\text{Al}1$ 3.16(1), $\text{Al}1-\text{C}3$ 1.99(1), $\text{Al}1-\text{C}4$ 1.98(1), $\text{Al}1-\text{C}5$ 1.88(1), $\text{Al}1-\text{C}6$ 1.95(1), $\text{Al}2-\text{C}1$ 1.96(1), $\text{Al}2-\text{C}2$ 1.95(1), $\text{Al}2-\text{C}22$ 1.95(1), $\text{Al}2-\text{C}28$ 1.96(1), $\text{La}\cdots\text{F}5$ 2.62(1); $\text{C}1\cdots\text{La}\cdots\text{C}2'$ 82.2(3), $\text{C}3-\text{La}-\text{C}4$ 76.8(4), $\text{La}-\text{C}3-\text{Al}1$ 85.1(4), $\text{La}-\text{C}4-\text{Al}1$ 84.5(4), $\text{C}3-\text{Al}1-\text{C}5$ 111.7(6), $\text{C}3-\text{Al}1-\text{C}6$ 101.2(5), $\text{La}-\text{C}1-\text{Al}2$ 169.3(6), $\text{La}-\text{C}2'-\text{Al}2'$ 176.8(5), $\text{La}\cdots\text{F}5-\text{C}11$ 139.8(7), $\text{C}3-\text{Al}1-\text{C}4$ 111.0(5), $\text{C}1-\text{Al}2-\text{C}22$ 108.9(5), $\text{C}1-\text{Al}2-\text{C}28$ 112.1(5), $\text{C}2-\text{Al}2-\text{C}22$ 109.6(5), $\text{C}2-\text{Al}2-\text{C}28$ 110.2(5), $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Zentroid})-\text{La}\cdots\text{F}5$ 177.2(2) [Symmetriebedingung: $1-x, 1-y, 1-z$].

takt ($\text{La}\cdots\text{F}5$ 2.62(1) Å) in der Festkörperstruktur,^[26] der offensichtlich gegenüber einer $\{\text{La}(\mu\text{-}(\text{Me})_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5))\}$ -Koordination bevorzugt ist.^[27] Die $\text{La}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkung führt zu einem nahezu linearen Bindungswinkel zwischen dem (C_5Me_5) -Zentroid, dem Lanthanzentrum und dem benachbarten Fluoratom ($(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Zentroid})-\text{La}\cdots\text{F}5$ 177.2(2)°) und zu einer erheblichen Verlängerung der C11-F5-Bindung auf 1.35(1) Å. (Die Längen von C-F-Bindungen mit nichtkoordinierendem Fluoratom betragen im Durchschnitt 1.30 Å.)

Die ^1H -, ^{19}F - und ^{27}Al -NMR-Spektren von **4** lassen auf eine Struktur in Lösung schließen, die in Einklang mit der Festkörperstruktur ist. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist bei 25°C zwei C_6F_5 -Signalsätze mit $\Delta\delta_{m,p} = 5.5$ und 4.1 ppm auf, die der $\{\text{Me}_2\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$ - und der $\{\text{AlMe}_3(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ -Einheit zugeordnet werden können. Dem Fehlen von ^{19}F -Signalen bei hohem Feld zufolge scheint die $\text{La}\cdots\text{F}5$ -Wechselwirkung in Lösung jedoch weniger stark ausgeprägt zu sein.^[28] Einen weiteren Hinweis auf zwei Aluminium-haltige Einheiten liefert das ^{27}Al -NMR-Spektrum in Form zweier klar getrennter Signale bei $\delta = 142$ und 157 ppm (**2b**: $\delta = 166$ ppm).^[29] Der leichte Austausch von Alkyl- und C_6F_5 -Gruppen ist eine Reaktion, die in Katalysatorsystemen mit Methylaluminoxan-(MAO)/ AlR_3 - und $\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Aktivatoren ($\text{M} = \text{Al}, \text{B}$) beobachtet wurde und als unerwünschter Katalysator-Desaktivierungsweg gilt.^[21,22,30]

Dagegen zeigten die in situ aus **2** und einem Äquivalent **A**, **B** oder **C** gebildeten kationischen Spezies gute bis exzel-

lente Aktivitäten bei der Isoprenpolymerisation (Tabelle 1).^[31] Die Stereoregularität des hergestellten Polyisoprens ist in guter Übereinstimmung mit der Stabilität der kationischen Spezies (siehe oben) und hängt von der Größe des Seltenerdmetallkations und dem verwendeten Borreagens ab. Während die bisherigen Katalysatormischungen mit Tetramethylaluminat (z. B. $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$ (**1**)/ Et_2AlCl und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{AlMe}_4)]/\text{Al}(\text{iBu})_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,^[6,7,10] eine hohe *cis*-1,4-Selektivität ergaben, wurde mit den hier vorgestellten Katalysatorsystemen streng reguläres *trans*-1,4-PIP erhalten.^[12–14] Die *trans*-1,4-Selektivität erhöht sich maßgeblich mit größer werdendem Seltenerdmetallzentrum und durch die Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Aktivator (Tabelle 1, Nr. 1–9). Mit der Katalysatormischung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde Polyisopren mit sehr hohem *trans*-1,4-Gehalt (99.5 %) und sehr engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.18$) erhalten (Tabelle 1, Nr. 9). Die Mischung lieferte damit ein Polymer mit dem bisher höchsten für einen homogenen Single-Site-Katalysator berichteten *trans*-1,4-Gehalt.^[12–14] Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält keine Signale, die auf *cis*-1,4-PIP-Einheiten hindeuten. Die Verwendung des isolierten kationischen Komplexes **4** unter denselben Reaktionsbedingungen lieferte *trans*-1,4-PIP mit nahezu gleichen Polymereigenschaften (Tabelle 1, Nr. 16), was die Vermutung stützt, dass es sich bei der definierten Verbindung **4** um die aktive Spezies der in situ hergestellten Katalysatormischung handelt.

In Einklang mit einem andersartigen Aktivierungsmechanismus führte die Verwendung von **A** und **B** als Aktivatoren für $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2]$ zu einer sehr hohen Aktivität der lebenden Polymerisation. Die *trans*-1,4-Selektivität fiel jedoch niedriger aus als bei der Verwendung von **C** (bis zu

89.4 %, Tabelle 1, Nr. 10). Wiederum wurden die höchste Zahl an *trans*-1,4-Verknüpfungen und sehr enge Molekulargewichtsverteilungen im Falle der kationischen Derivate der Lanthanvorstufe **2b** gefunden (Tabelle 1, Nr. 7 und 8).

2b wurde deshalb im Detail untersucht. Die Mischungen **2b/A** und **2b/B** führten binnen einer Stunde zur quantitativen Bildung von Polyisopren (Tabelle 1, Nr. 10 und 11). Die Aktivitäten liegen mit $68 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ in beiden Fällen um einen Faktor 2 höher als diejenigen, die für analoge *trans*-spezifische Polymerisationen angegeben wurden.^[12–14] Wegen einer langen Induktionsperiode sind die Aktivitäten für **2b/C** relativ niedrig (Tabelle 1, Nr. 12). Die Polymerisationsrate erhöht sich jedoch langsam mit fortschreitender Reaktionszeit (Tabelle 1, Nr. 12, siehe auch die Hintergrundinformationen). Die erste Insertion eines Isoprenmonomers in die La-Me-Bindung des äußerst stabilen Kations **4** scheint kinetisch benachteiligt zu sein, was auch die niedrige Initiatoreffizienz (28 %) erklärt. Theoretische Studien zu permethylierten Lanthanoidocenkatalysatoren deuten auf eine Abhängigkeit der Monomerkoordination vom Ausmaß der sterischen Hinderung am Metallzentrum hin. Folglich wird angenommen, dass der sterisch überfrachtete Komplex **4** eine einfache η^2 -Koordination des Diens gegenüber einer η^4 -Koordination bevorzugt, was in einer *trans*-spezifischen Polymerisation resultiert.^[32] In allen untersuchten Fällen nahm das Molekulargewicht des hergestellten Polymers linear mit dem Isoprenumsatz zu. Die Zugabe von weiteren 1000 Äquivalenten des Monomers zu einem abgeschlossenen Polymerisationsdurchlauf ergab PIP mit nahezu doppelt so hohem Molekulargewicht, unter Beibehaltung der hohen *trans*-1,4-Selektivität und der engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.19$ – 1.23 , Tabelle 1, Nr. 13–15).

Die Kationisierung der Donorlösungsmittel-freien Halbsandwichkomplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2]$ durch fluorierte Borat- oder Boranokatalysatoren hat den Zugang zu neuartigen Initiatoren für die kontrollierte Isoprenpolymerisation eröffnet. Die systematische Untersuchung des Einflusses der Metallgröße und der Wechselwirkung mit dem Katalysator führte zu hochaktiven, *trans*-1,4-selektiven (99.5 %) Katalysatoren für die lebende Isoprenpolymerisation. Die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des kationischen Komplexes **4** gibt einen Einblick in den Aktivierungsmechanismus und liefert einen Einkomponentenkatalysator für die Synthese von Polyisopren mit sehr hohem *trans*-1,4-Gehalt. Unsere Befunde deuten auf einen stabilisierenden Effekt von Organoaluminiumreagentien auf kationische Halbsandwichkomplexe hin, der die Bildung eines poly-

Tabelle 1: Auswirkung der Ln-Größe und des Kokatalysators auf die Polymerisation von Isopren.^[a]

Nr.	Präkat.	Cokat. ^[b]	t [h]	Ausb. [%]	Struktur ^[c]			$M_n^{[d]} (\times 10^5)$	M_w/M_n	Eff. ^[e]
					<i>trans</i> -1,4-	<i>cis</i> -1,4-	3,4-			
1	2a (Y)	A	24	>99	20.6	60.5	18.9	0.2	8.95	3.98
2	2a (Y)	B	24	>99	28.7	43.5	27.8	0.6	1.59	1.06
3	2a (Y)	C	24	>99	93.6	1.9	4.5	0.9	1.78	0.82
4	2c (Nd)	A	24	>99	69.7	14.0	16.3	0.3	2.87	2.11
5	2c (Nd)	B	24	>99	79.9	6.9	13.2	0.4	1.16	1.73
6	2c (Nd)	C	24	>99	92.4	3.8	3.8	1.3	1.35	0.52
7	2b (La)	A	24	>99	87.0	3.5	9.5	0.7	1.28	1.98
8	2b (La)	B	24	>99	79.5	3.4	17.1	0.6	1.22	1.08
9	2b (La)	C	24	>99	99.5	–	0.5	2.4	1.18	0.28
10	2b (La)	A	1	>99	89.4	1.2	9.4	0.7	1.28	1.04
11	2b (La)	B	1	>99	87.5	2.9	9.6	0.7	1.23	1.04
12	2b (La)	C	18	>99	99.5	–	0.5	2.4	1.18	0.28
13 ^[f]	2b (La)	A	2	>99	92.5	0.7	6.8	1.3	1.22	1.03
14 ^[f]	2b (La)	B	2	>99	89.7	1.5	8.8	1.2	1.23	1.17
15 ^[g]	2b (La)	C	24	>99	99.4	–	0.6	4.4	1.19	0.31
16	4	–	24	>99	99.0	0.2	0.8	2.3	1.19	0.30
17 ^[h]	2b (La)	C	24	>99	98.7	–	1.3	n.b. ^[i]	n.b. ^[i]	–

[a] Reaktionsbedingungen: 0.02 mmol Präkatalysator, $[\text{Ln}]/[\text{Cokat.}] = 1:1$, 8 mL Toluol, 20 mmol Isopren, 24 h, 40 °C. [b] Bildung des Katalysators binnen 20 min bei 40 °C. [c] Bestimmt durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in CDCl_3 . [d] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards. [e] Initiatoreffizienz = $M_n(\text{ber.})/M_n(\text{gef.})$. [f] 12 mL Toluol; nach einstündiger Polymerisation von 20 mmol Isopren wurden weitere 20 mmol Isopren zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde gerührt. [g] 12 mL Toluol; nach der Polymerisation von 20 mmol Isopren innerhalb von 18 h wurden weitere 20 mmol Isopren zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde weitere 6 h gerührt. [h] 8 mL Hexan. [i] Nicht bestimmt.

merisationsaktiven (fluorierten) Tetraalkylaluminatliganden umfasst.

Eingegangen am 2. August 2007,
veränderte Fassung am 5. September 2007
Online veröffentlicht am 13. Dezember 2007

Stichwörter: Aluminium · Isopren · Kationen · Lanthanoide · Polymerisationen

- [1] *Biopolymers, polyisoprenoids*, Vol. 2 (Hrsg.: E. Koyama, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [2] J. E. Puskas, E. Gautriaud, A. Deffieux, J. P. Kennedy, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 533.
- [3] J.-S. Song, B.-C. Huang, D.-S. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 81.
- [4] a) R. Taube, G. Sylvester in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 280–318; b) L. Porri, A. Giarrusso in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4 (Hrsg.: G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 53–108.
- [5] S. K.-H. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macromol. Sci., Part C* **2003**, *43*, 581.
- [6] a) L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 1; b) A. Fischbach, R. Anwender, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 155.
- [7] a) S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **1999**, *32*, 9078; b) S. Kaita, Z. Hou, M. Nishiura, Y. Y. Doi, J. Kurazumi, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 179; c) S. Kaita, Y. Doi, K. Kaneko, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5860.
- [8] N. Ajellal, L. Furlan, C. M. Thomas, O. L. Casagrande Jr., J.-F. Carpentier, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 338.
- [9] a) S. Maiwald, H. Weissenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3305; b) S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1446; c) S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1029.
- [10] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234.
- [11] L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1909.
- [12] D. Barbier-Baudry, F. Bonnet, B. Domenichini, A. Dormond, M. Visseaux, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 167.
- [13] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3162, zit. Lit.
- [14] *trans*-1,4-Polymerisation von Isopren mit NdCl_3 -Katalysatoren: a) J. H. Yang, M. Tsutsui, Z. Chen, D. E. Bergbreiter, *Macromolecules* **1982**, *15*, 230; b) Y. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, V. P. Efimov, *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 310.
- [15] *trans*-1,4-Polymerisation von Butadien mit Allyl-Ln-Katalysatoren: a) S. Maiwald, H. Weissenborn, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 1, zit. Lit.; b) D. Baudry-Barbier, N. Andre, A. Dormond, C. Pardes, P. Richard, M. Visseaux, C. J. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1721.
- [16] *trans*-1,4-Polymerisation von Butadien mit Carboxylat/Alkoxid-(Aryloxid)-Nd- und Alkylmagnesiumkomponenten: a) D. K. Jenkins, *Polymer* **1985**, *26*, 147; b) J. Gromada, L. le Pichon, A. Montreux, F. Leising, J.-F. Carpentier, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 44.
- [17] Übersichtsartikel: Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114.
- [18] H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwender, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767.
- [19] a) A. D. Horton, *Organometallics* **1996**, *15*, 2675; b) A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.
- [20] a) Das von **2b** und **B** gebildete Ionenpaar zeigt leicht veränderte chemische ^1H -Verschiebungen für die $[\text{AlMe}_4]$ -Einheit und AlMe_3 , vermutlich wegen einer Wechselwirkung mit $[\text{PhNMe}_2]$. b) Das ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}(\text{AlMe}_4)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**3a**) zeigt nahezu identische Signale und chemische Verschiebungen. Die Lebensdauer des kationischen Komplexes in C_6D_6 bei 25°C ist jedoch begrenzt, was weitere spektroskopische Untersuchungen erschwerte.
- [21] Reaktionen von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit AlR_3 : a) J. S. Kim, L. M. Wojcinski II, S. Liu, J. C. Sworen, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5668; b) J. Klosin, G. R. Roof, E. Y.-X. Chen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4684.
- [22] Reaktionen von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit AlR_3 : M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908.
- [23] **4** ($\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{Al}_4\text{F}_{30}\text{La}_2$, $M_r = 1808.88$) kristallisiert aus einer Hexan/Chlorbenzol-Mischung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 12.0679(11)$, $b = 13.0408(12)$, $c = 13.2763(12)$ Å, $\alpha = 61.189(1)$, $\beta = 66.538(1)$, $\gamma = 89.390(2)^\circ$, $V = 1636.1(3)$ Å³ und $d_{\text{ber.}} = 1.836 \text{ g cm}^{-3}$ für $Z = 1$. Die Daten wurden bei 103 K auf einem BRUKER-AXS-2K-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einbeziehung von 5750 (vollständige Daten) und 4388 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) verfeinert; endgültige Werte: $wR2 = 0.1924$ und $R1 = 0.0903$. CCDC 653206 enthält 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.
- [24] Beispiele ähnlicher Kontaktionenpaare: a) $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)_2\text{Y}\{\mu\text{-FC}_6\text{F}_4(\mu\text{-CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$, X. Song, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 1004; b) $[(\text{nacnac})\text{-Sc}(\text{CH}_3)_3\{\text{H}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ ($\text{nacnac} = \beta$ -Diketiminato), P. G. Hayes, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2132.
- [25] $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$ (**2b**): La-CH_3 durchschnittlich 2.75 Å; $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$: La-CH_3 durchschnittlich 2.83 Å, H. M. Dietrich, E. Herdtweck, K. W. Törnroos, R. Anwender, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] Beispiel sekundärer $\text{La}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen in metallorganischen Verbindungen: $[(\text{dme})_3\text{Ln}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2][\text{Hg}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ (2.80(1) Å; $\text{dme} = 1,2$ -Dimethoxyethan); S. Banerjee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6307.
- [27] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784.
- [28] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755.
- [29] Die Bildung von BMe_3 konnte durch ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ bei 25°C in einem Young-Teflonventil-NMR-Röhrchen nachgewiesen werden. Signale wurden bei $\delta = 0.88$ bzw. 86.3 ppm gefunden.
- [30] P. G. Hayes, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1173.
- [31] Ohne Boratkokatalysator oder mit 1 Äquiv. und 2 Äquiv. Me_2AlCl zeigte **2** keine Aktivität bei der Isoprenpolymerisation.
- [32] a) A. Peluso, R. Improta, A. Zambelli, *Organometallics* **2000**, *19*, 411; b) L. Friebe, O. Nuyken, H. Windisch, W. Obrecht, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1055; c) R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 327; d) S. Kaita, N. Koga, Z. Hou, Y. Doi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2003**, *22*, 3077; e) S. Tobisch, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 96.