2,4-Dimethylpentadienyl-Komplexe des Neodyms, Lanthans und Yttriums als Präkatalysatoren für die stereoselektive Butadienpolymerisation

Michael Kunze

► To cite this version:

Michael Kunze. 2,4-Dimethylpentadienyl-Komplexe des Neodyms, Lanthans und Yttriums als Präkatalysatoren für die stereoselektive Butadienpolymerisation. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (13-14), pp.2454. 10.1002/zaac.201000179 . hal-00569389

HAL Id: hal-00569389

<https://hal.science/hal-00569389>

Submitted on 25 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**2,4-Dimethylpentadienyl-Komplexe des Neodyms, Lanthans
und Yttriums als Präkatalysatoren für die stereoselektive
Butadienpolymerisation**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000179.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	03-Jul-2010
Complete List of Authors:	Kunze, Michael; Universität Koblenz-Landau, Abteilung Chemie
Keywords:	Butadiene polymerization, Catalysis, Neodymium, Lanthanum, Yttrium
Note: The following files were submitted by the author for peer review, but cannot be converted to PDF. You must view these files (e.g. movies) online.	
Abbildung_1.cdx Abbildung_2.cdx Reaktionsgleichung_1.cdx Reaktionsgleichung_2.cdx

2,4-Dimethylpentadienyl-Komplexe des Neodyms, Lanthans und Yttriums als Präkatalysatoren für die stereoselektive Butadienpolymerisation

2,4-Dimethylpentadienyl Complexes of Neodymium, Lanthanum and Yttrium as Precatalysts for the Stereoselective Polymerization of Butadiene

Michael R. Kunze^{a)}, Rudolf Taube^{*,b)}

^{a)} Koblenz, Institut für Integrierte Naturwissenschaften, Abteilung Chemie der Universität Koblenz-Landau

^{*, b)} Halle (Saale), Fuchsienweg 17

Eingegangen:

* Prof. Dr. Rudolf Taube
Fuchsienweg 17
D-06118 Halle (Saale)
Telefax: (+)49 0345 5230858
e-mail: cur.taube@web.de

Abstract. To extend the investigation of the applicability of 2,4-dimethylpentadienyl rare earth metal complexes as pre-catalysts for stereoselective butadiene polymerization, a selection of new neodymium, lanthanum and yttrium complexes were previously supplied with detailed structural characterization. We report herein our observations on the catalytic nature of 2,4-dimethylpentadienyl rare earth metal complexes. Under standard conditions the complexes are catalytically inactive. In order to successfully activate the coordinatively saturated complexes aluminium trialkyls AlMe_3 , AlEt_3 , and $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, aluminoxanes methylaluminoxane (MAO), hexaisobuthylaluminoxane (HiBAO) and modified methylaluminoxane with an $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ additive (MMAO) and diethylaluminium bromide were employed as cocatalysts. The actual catalyst is believed to be a soluble mono(2,4-dimethylpentadienyl)neodymium(III) dianion complex, through which an insertion of 1,3-butadiene in the pentadienyl-neodymium(III) bond causes the catalysis of the chain growth to be initiated. From these investigations a substantial further insight into the chemistry of (2,4-dimethylpentadienyl)lanthanide(III) complexes was gained and the special applicability of the neodymium complexes for the preparation of highly active catalyst for the 1,4-*cis*-polymerization of 1,3-butadienes was demonstrated.

Keywords: Butadiene polymerization, Catalysis, η^5 -2,4-Dimethylpentadienyl complexes, Lanthanum, Neodymium, Yttrium

1 Einleitung

Die Katalysatorentwicklung zur stereoselektiven Butadienpolymerisation ist ein wissenschaftlich nach wie vor hochaktuelles Gebiet und auch industriell von besonderem Interesse [1–5]. Zur Erzeugung des industriell vor allem für die Reifenproduktion in größerem Maßstab produzierten naturkautschukähnlichen 1,4-*cis*-Polybutadiens werden bereits seit Anfang der 80er Jahre verstärkt auch neodymhaltige ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren eingesetzt [6]. Das hat weitere Untersuchungen zur lanthanoidkomplexe-katalysierten Butadienpolymerisation außerordentlich stimuliert [7].

In jüngster Zeit sind verschiedene neue Katalysatorkombinationen hoher Aktivität und Selektivität, wie z. B.

unter breiter Variation des Lanthanoid(III)-Ions beschrieben worden. Offen bleiben bei diesen und anderen Kombinationen die Bildung und Struktur des eigentlichen Katalysatorkomplexes und damit auch die ursächliche, d. h. mechanistische Begründung der gefundenen katalytischen Eigenschaften hinsichtlich Aktivität und Selektivität. Wie wir gezeigt haben [12, 13], bilden Allyllanthanoid(III)-Komplexe die eigentlichen Katalysatoren, die ohne weitere Zusätze das Kettenwachstum durch Butadienkoordination nach dem Allyleinschubmechanismus katalysieren und die von uns unter Klärung des katalytischen Reaktionsablaufs und der Struktur-Wirkungsbeziehungen umfassend untersucht wurden [14–16].

Kürzlich sind Struktur und katalytische Eigenschaften der von uns erstmalig beschriebenen kationischen Bis(allyl)lanthanoid-Komplexe $[\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{L}_4]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [14] auch von anderer Seite bestätigt worden [17, 18]. Erstmals haben wir auch die Eignung der 2,4-Dimethylpentadienylkomplexe $\text{Nd}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ [19] und $\text{Nd}_6(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2$ [20] als wirksame Präkatalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens nachgewiesen [21]. Um zu prüfen, ob (2,4-Dimethylpentadienyl)-Komplexe als vinylhomologe Allyl-Verbindungen möglicherweise einen günstigeren direkten Zugang zum katalytisch aktiven Komplex eröffnen könnten, haben wir Tris- Bis- und Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)-Komplexe des Neodyms, Lanthans und Yttriums dargestellt, strukturell umfassend charakterisiert [22] und auf ihre Eignung als Präkatalysatoren für die stereoselektive Butadienpolymerisation eingehend untersucht [23]. Über die Ergebnisse der Katalyseversuche und die daraus ableitbaren Schlussfolgerungen zur katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung und zum mechanistischen Reaktionsablauf der Katalyse wird im Folgenden berichtet.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Struktur und Reaktivität der Tris- Bis- und Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)-Komplexe

Durch Röntgenkristallstrukturanalyse und NMR-spektroskopisch ist für alle Komplextypen eine praktisch planare η^5 -Koordination der 2,4-Dimethylpentadienylanionen nachgewiesen. Daraus ergibt sich für die Ln^{3+} -Ionen in den Tris-Komplexen $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Nd, La, Y}$) die Koordinationszahl neun. Die Bis-Komplexe liegen als Halogenide $[\text{Ln}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{X}_2]$ ($\text{Ln, X: Nd, Cl, Br, I; La, Br, I; Y, Br}$) dimer mit der Koordinationszahl acht vor. Durch Donorliganden L, wie Pyridin oder Tetrahydrofuran, erfolgt eine Spaltung der Halogenidbrücken und Bildung der monomeren Bis-Komplexe $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X(L)}]$ unter Erhalt der Koordinationszahl acht. Die Mono-Komplexe, die als Dihalogenide dargestellt wurden, besitzen eine hexamere Struktur $[\text{Ln}_6(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{X}_{12}(\text{thf})_m]$ ($\text{Ln, X: Nd, Cl, Br, m} = 2; \text{La, Br, m} = 4$), in der die Ln(III) -Ionen durch Halogenidbrückenbildung ebenfalls, die offenbar bevorzugte Koordinationszahl acht erreichen. In Einklang mit dem stark elektropositiven Charakter der Lanthanoide, folgt aus den ermittelten Strukturdaten ein weitgehend ionogener Aufbau der 2,4-Dimethylpentadienylkomplexe [22]. Die damit gegebene hohe Carbanionenaktivität bedingt die extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Komplexe, so dass alle katalytischen Untersuchungen unter sorgfältigem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt wurden. Als Lösungsmittel dienten Toluol und das koordinativ praktisch inerte Cyclohexan.

Die Tris- und Bis-Komplexe sind in beiden Lösungsmitteln ausreichend gut löslich, bei den hexamer aufgebauten Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)-Komplexen konnten infolge deren Schwerlöslichkeit erst durch die Wechselwirkung mit den Lewis-aciden Cokatalysatoren homogene Reaktionslösungen erhalten werden. Für die Katalyseversuche unter Standardbedingungen, bei einer Reaktionstemperatur von 50°C , betrug die Lanthanoidkonzentration $5\text{--}10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, die Butadienkonzentration 2 mol/l , entsprechend einem Verhältnis von $[\text{BD}]/[\text{Nd}] = 2000\text{--}4000$ und die eingesetzte Butadienmenge $5\text{--}10 \text{ g}$. Unter diesen Reaktionsbedingungen erwiesen sich alle 2,4-Dimethylpentadienyllanthanoid(III)-Komplexe, offensichtlich infolge hinreichend stabiler koordinativer Absättigung gegen die für die Allyleinschubreaktion erforderliche Butadienkoordination, als katalytisch inaktiv. Zur Aktivierung

wurden außer Aluminiumorganylen AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Bu}$), verschiedene halogenidhaltige Lewis-Säuren und die Alumoxane Hexaisobutylalumoxan (HiBAO) und Methylalumoxan (MAO) eingesetzt.

2.2 Aktivierung der Tris-Komplexe $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$

Wie bereits in unseren Untersuchungen mit M. Geitner [21, 24] festgestellt worden war, kann das erstmalig 1982 von ERNST beschriebene $[\text{Nd}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ [19] unter Standardbedingungen durch Aluminiumorganyle wie AlEt_3 , $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ oder auch $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ für eine Reaktion mit Butadien nicht aktiviert werden. In Toluol war bei einem Molverhältnis $\text{Al}/\text{Nd} = 0,5\text{--}50$ und in einem Temperaturbereich von $20\text{--}70^\circ\text{C}$ über eine Reaktionszeit von bis zu 15 Stunden keine Polymerisation nachweisbar.

Dagegen wurden mit den stärker Lewis-aciden halogenidhaltigen Lewis-Säuren AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , AlBr_3 , SnPh_2Cl_2 und SnCl_4 bei einem optimalen Verhältnis 2 Halogenid/Neodym hochaktive Katalysatorsysteme für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens erhalten, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 1.

Tabelle 1: Polymerisationsergebnisse der Kombination $[\text{Nd}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]/\text{Lewis-Säure}$ in Toluol mit 8–10 g Butadien unter Standardbedingungen bei 25°C in vier Stunden.

Cokat	Cokat/Nd	PBD (%)	TOF ^{a)}	cis/trans/1,2 (%)
AlEt ₂ Cl	2	83	620	98/1,5/0,5
AlEtCl ₂	1	90	680	97/1,5/1,5
AlBr ₃	2/3	49	380	97/2/1
SnPh ₂ Cl ₂	1	71	680	98/1/1
SnCl ₄	1/2	90	690	98/1/1

^{a)} Turn over frequency (Umsatzfrequenz) = $TOF = \text{mol Butadien}/(\text{mol Ln} \cdot \text{h})$; PBD = Ausbeute Polybutadien

Nach geeigneter Katalysatorvorbereitung unter Butadienzusatz resultierte ein brauner Niederschlag in einer gelben Lösung. Vermutlich wird das relativ schwerlösliche Mono(2,4-dimethylpenta-dienyl)neodym(III)-dichlorid gebildet, vgl. Abschnitt 2.4.

Damit konnten unter Standardbedingungen bei 25°C in vier Stunden mit einer Selektivität von 97–98% 1,4-*cis*-Polybutadien in einer Ausbeute von bis zu 90% gewonnen werden.

Wie wir fanden ist eine Aktivierung der Tris-Komplexe $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (Ln = La, Nd) auch mit den Alumoxanen HiBAO und MAO möglich, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 2.

Tabelle 2: Polymerisationsergebnisse mit den Tris-Komplexen $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (Ln = Nd, La) in Kombination mit MAO bzw. HiBAO (Al/Nd = 30) in Toluol unter Standardbedingungen bei 50°C ohne Katalysatorvorformierung.

Komplex	Cokat	t_{R} [min] ^{a)}	PBD [g] (%)	TOF	<i>cis/trans/1,2</i> (%)
$[\text{La}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$	HiBAO	95	0,8 (8)	160	80/11/9
$[\text{La}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$	MAO	70	6,9 (56)	2000	77/18/5
$[\text{Nd}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$	HiBAO	11	0,2 (7)	1700	80/13/7
$[\text{Nd}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$	MAO	8	7,0 (41)	11300	69/28/3

^{a)} t_{R} Reaktionszeit in Minuten.

Methylalumoxan zeigt die deutlich stärkere aktivierende Wirkung. Die damit bei den Tris(2,4-Dimethylpentadienyl)-Komplexen erhaltenen Ergebnisse sind sowohl in der erreichten Aktivität als auch in deren Abstufung vom Nd zum La direkt mit den für die entsprechenden Tris(allyl)-Komplexe vorliegenden Ergebnisse [12] vergleichbar. Als Aktivierungsmechanismus kommt eine Pentadienylanion-Abspaltung durch den Lewis-aciden, carbanionaffinen Cokatalysator in Betracht. Dadurch wird die Butadienkoordination am Ln(III)-Zentrum möglich und durch Einschubreaktion mit einem verbleibenden Pentadienylanion kann die Katalyse des Kettenwachstums gestartet werden.

Für die Initiatorfunktion des Pentadienylanions spricht die mit den organylgruppenfreien bzw. nicht organylierend wirkenden Cokatalysatoren (AlBr₃, SnCl₄, Ph₂SnCl₂) erzielte gleichwertige Aktivierung, da in diesen Fällen eine Initiatorbildung durch eine Reorganylierung des Lanthanoid(III)-Ions ausgeschlossen ist.

2.3 Aktivierung der Bis-Komplexe $[Ln_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{X}_2]$

Im Gegensatz zu den Tris-Komplexen $[Ln(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ lassen sich die halogenidhaltigen Bis-Komplexe auch durch Aluminiumorganyle aktivieren, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 3.

Tabelle 3: Polymerisationsergebnisse mit dem Bis-Komplex $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ in Kombination mit Aluminiumalkylen in Toluol unter Standardbedingungen bei 50°C nach 24 Stunden Katalysatorbildung bei Raumtemperatur.

Cokat	Al/Nd	t_R [min]	PBD [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
AlMe ₃	5	50	1,1 (42)	2500	81/18/1
AlMe ₃	10	40	1,4 (47)	3500	79/20/1
AlEt ₃	5	90	1,2 (56)	1900	76/23/1
AlEt ₃	10	170	0,6 (39)	770	78/21/1
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	5	95	0,6 (34)	1100	84/15/1
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	10	110	0,9 (31)	850	77/20/3

Über die Halogenidanionen ist eine stärkere Wechselwirkung mit den Aluminiumalkylen möglich, so dass gleichgewichtsmäßig eine Aufspaltung des dimeren Bis-Komplexes erreicht wird. Damit kann die für die Polymerisationskatalyse erforderliche Butadienkoordination eintreten. Von den eingesetzten Aluminiumalkylen hat sich das AlMe₃ als wirksamster Aktivator erwiesen. Die Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 4, mit der Kombination $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{AlMe}_3$ führt zu einer etwas niedrigeren Aktivität bei praktisch unveränderter *cis*-Selektivität.

Tabelle 4: Vergleich der Polymerisationsergebnisse in Toluol und Cyclohexan unter Standardbedingungen mit der Katalysatorkombination $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{AlMe}_3$ bei 50°C.

LM	Al/Nd	$t_{\text{KV}}^{\text{a)}$ [h]	t_{R} [min]	PBD [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2(%)
Toluol	5	24	50	1,1 (42)	2500	81/18/1
	5	48	60	1,0 (50)	2500	88/11/1
	10	168	40	1,5 (43)	3200	81/18/1
Cyclohexan	5	30	90	1,2 (46)	1500	84/15/1
	5	36	60	0,9 (36)	1800	83/16/1
	10	36	45	0,7 (30)	2000	84/15/1

^{a)} t_{KV} = Katalysatorvorbereitungszeit.

Für die Kombination $[\text{Ln}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{AlMe}_3$ wurde der Einfluss der Variation des Ln(III)-Ions (Ln = Nd, La, Y) auf die katalytische Wirkung untersucht. Die unter Standardbedingungen in Toluol bei 50°C erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 gegenübergestellt.

Tabelle 5: Polymerisationsergebnisse mit den Katalysatorkombinationen $[\text{Ln}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{AlMe}_3$ (Ln = Nd, La, Y) unter Standardbedingungen in Toluol bei 50°C.

Ln	Al/Ln	t_{KV} [h]	t_{R} [h]	PBD (%)	TOF	cis/trans/1,2(%)
Nd	5	48	1	50	2500	88/11/1
	10	168	0,66	43	3200	81/18/1
La	5	24	4	34	400	77/22/1
	10	168	72	30	21	52/46/2
Y	5	48	72	6	4	63/32/5
	10	168	72	4	3	72/23/5

Wie bei den Tris-Komplexen in Kombination mit MAO (Al/Nd = 30), vgl. Tabelle 2, zeigt auch in der Bis-Komplex-Kombination $[\text{Ln}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{AlMe}_3$ bei Al/Ln = 5 der La-Komplex gegenüber den Nd-Komplex eine etwa um den Faktor fünf geringere Aktivität. Für den Y-Komplex ergibt sich unter diesen Reaktionsbedingungen nur eine außerordentlich geringe, gegenüber dem Nd-Komplex etwa

um den Faktor 500 niedrigere, Aktivität. Die weiteren Untersuchungen konzentrieren sich deshalb auf das Studium der neodymhaltigen Katalysatorsysteme.

So lässt sich der Bis-Komplex $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{X}_2]$ wesentlich stärker durch HiBAO aktivieren, wobei wir den Einfluss des Halogenidions $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ untersucht haben.

Die unter Standardbedingungen mit dem optimierten Verhältnis $\text{Al/Nd} = 30$ in Toluol bei 50°C erhaltenen Polymerisationsergebnisse zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6: Polymerisationsergebnisse mit den Katalysatorkombinationen $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)/HiBAO ($\text{Al/Nd} = 30$) unter Standardbedingungen in Toluol bei 50°C .

X	t_{R} [min]	PBD [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
Cl	4,0	3,2 (61)	17200	95/4/1
	5,0	4,1 (56)	12500	94/5/1
Br	3,5	3,5 (59)	20100	88/11/1
	3,0	2,6 (55)	18200	92/7/1
I	70,0	2,4 (48)	1000	79/18/3
	70,0	2,7 (41)	900	82/17/1

Bei einer Katalysatorkonzentration $[\text{Nd}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ erreicht der Bromid-Komplex mit einer Umsatzfrequenz von 20000 mol BD/(mol Nd · h) die höchste Aktivität und der Chlorid-Komplex bei nur etwas geringerer Aktivität mit 95% die höchste *cis*-Selektivität. Als deutlich weniger aktiv und auch weniger *cis*-selektiv erweist sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen der Iodid-Komplex. Um den Konzentrationseinfluss auf die katalytische Wirkung zu klären, wurde mit der Katalysatorkombination $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ /HiBAO ($\text{Al/Nd} = 30$) in zwei Versuchsreihen A und B die Neodym- bzw. die Butadienkonzentration variiert. Die Polymerisationsergebnisse der in Toluol bei $41,5^\circ\text{C}$ als Doppelversuche durchgeführten beiden Reihen zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7: Ergebnisse der Butadienpolymerisation, in Doppelversuchen, mit der Katalysatorkombination $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{HiBAO}$ ($\text{Al}/\text{Nd} = 30$) in Toluol bei $41,5^\circ\text{C}$ unter Variation der Neodymkonzentration (**A**) und der Butadienkonzentration (**B**).

	$[\text{BD}]_0$ [mol/l]	$[\text{Nd}]$ [mol/l]	$\frac{[\text{BD}]_0}{[\text{Nd}]}$	t_R [min]	PBD [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
A	1,9	$1,9 \cdot 10^{-4}$	10000	10,0	4,1 (57)	34200	96/3/1
	2,0	$1,9 \cdot 10^{-4}$	10500	10,0	3,2 (53)	33400	96/3/1
	2,1	$4,1 \cdot 10^{-4}$	5100	6,00	7,1 (60)	30600	93/6/1
	2,1	$4,3 \cdot 10^{-4}$	4900	6,00	4,4 (63)	30900	89/10/1
	2,0	$5,8 \cdot 10^{-4}$	3400	4,50	4,2 (51)	23100	90/9/1
	2,1	$6,1 \cdot 10^{-4}$	3400	4,50	5,0 (47)	21300	94/5/1
	2,0	$7,4 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,6 (49)	21200	88/11/1
	2,1	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,3 (57)	24600	88/11/1
	2,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2100	3,50	3,5 (59)	21200	88/11/1
	2,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2000	3,00	2,6 (55)	22000	92/7/1
B	0,6	$8,4 \cdot 10^{-4}$	710	30,0	1,2 (50)	710	82/17/1
	0,5	$8,0 \cdot 10^{-4}$	625	35,0	0,9 (40)	430	82/17/1
	1,1	$7,9 \cdot 10^{-4}$	1400	20,0	4,4 (77)	3200	88/11/1
	0,9	$7,6 \cdot 10^{-4}$	1200	20,0	3,9 (89)	3200	85/14/1
	2,1	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,3 (57)	24600	88/11/1
	2,0	$7,4 \cdot 10^{-4}$	2700	3,75	3,7 (49)	21200	88/11/1
	3,6	$7,9 \cdot 10^{-4}$	4600	3,00	15,5 (67)	61600	85/13/2
	3,8	$7,9 \cdot 10^{-4}$	4800	3,00	10,3 (69)	66200	85/13/2

Die Reproduzierbarkeit in den TOF-Werten schwankte bis zu $\pm 10\%$. Diese Schwankungsbreite ist vermutlich auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen, die mit der angewendeten Schlenk-Technik nicht zu vermeiden waren. Im Variationsbereich der Neodymkonzentration von $5,8 \cdot 10^{-4}$ bis $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l bleibt die Aktivität mit $\text{TOF} \approx 22000 \text{ h}^{-1}$ praktisch konstant. Das spricht für eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Neodymkonzentration nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Der *TOF*-Anstieg bis auf 34000 h⁻¹ und die Zunahme der *cis*-Selektivität von ca. 90 % auf ca. 96 % bei Erniedrigung der Neodymkonzentration bis auf 1,9 · 10⁻⁴ mol/l zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit der Katalysatorbildungsreaktion an. Dies folgt vermutlich aus einer, mit steigender Verdünnung eintretenden, Gleichgewichtsverschiebung der Assoziation des durch Wechselwirkung mit dem HiBAO gebildeten Anions im Katalysatorkomplex. Die Erhöhung der Butadienkonzentration von 0,5 bis auf 3,8 mol/l bei konstanter Neodymkonzentration bewirkt einen überproportionalen Aktivitätsanstieg von *TOF* = 500 bis auf 65000 h⁻¹ um über zwei Größenordnungen. Das deutet auf eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Butadienkonzentration annähernd nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung. Möglicherweise wird, wie bei dem direkt vergleichbaren Allyl-Komplex-System [Nd(C₃H₅)₂Cl(thf)_{1,5}]/HiBAO [15], ein Mono(butenyl)-bis(butadien)neodym(III)-dianion-Komplex als eigentlicher Katalysatorkomplex gebildet. Dafür sprechen auch die Polymerisationsergebnisse, die mit den Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)-Komplexen gefunden wurden.

2.4 Aktivierung der Mono-Komplexe [Nd₆(η⁵-Me₂C₅H₅)₆X₁₂(thf)₂] (X = Cl, Br)

Ebenso wie der Bis-Komplex [Nd₂(η⁵-Me₂C₅H₅)₄Br₂] kann auch der Mono-Komplex [Nd₆(η⁵-Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₂] durch Aluminiumalkyle aktiviert werden. Dabei wird unter gleichen Reaktionsbedingungen jedoch eine bedeutend höhere Aktivität erreicht, vgl. die Polymerisationsergebnisse in Tabelle 8 und Tabelle 3.

Tabelle 8: Polymerisationsergebnisse mit dem Mono-Komplex [Nd₆(η⁵-Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₂] in Kombination mit Aluminiumalkylen unter Standardbedingungen in Toluol bei 50°C.

Cokat	Al/Nd	t _{KV} [h]	t _R [min]	PBD [g] (%)	TOF	cis/trans/1,2 (%)
AlMe ₃	5	24	7	0,8 (35)	15100	85/13/2
AlEt ₃	5	240	14	1,5 (46)	9900	82/17/1
Al(<i>i</i> -Bu) ₃	5	24	85	2,9 (38)	1300	84/12/4

Völlig analog liefert der Chlorid-Komplex $[\text{Nd}_6(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Cl}_{12}(\text{thf})_2]$ [20, 24] in Kombination mit den halogenidhaltigen Lewis-Säuren AlEtCl_2 und SnPh_2Cl_2 im Molverhältnis 0,5/Nd unter den in Tabelle 1 genannten Reaktionsbedingungen bei 25°C mit $\text{TOF} = 600\text{--}700 \text{ h}^{-1}$ und einem 1,4-*cis*-Gehalt von 97–98% die gleiche Aktivität und Selektivität wie der Tris-Komplex $[\text{Nd}(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ in Kombination mit diesen Lewis-Säuren im Verhältnis 2 Cl/Nd. Alle Befunde sprechen für die Bildung und Funktion eines Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)-Komplexes als Initiator der Polymerisationskatalyse. Die dafür aus dem Tris- und Bis-Komplex anzunehmende 2,4- $\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5$ -Abspaltung durch die Lewis-aciden Cokatalysatoren haben wir für das Katalysatorsystem $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{Al}_2(i\text{-Bu})_4\text{Br}_2/10 \text{ AlMe}_3$ direkt nachgewiesen. Versetzt man den Bis-Komplex in Toluol mit einer Lösung von $\text{Al}_2(i\text{-Bu})_4\text{Br}_2$ in Toluol im Verhältnis $\text{Al}/\text{Nd} = 1$, so scheidet sich aus der roten Reaktionslösung ein braunorange gefärbter Niederschlag ab, für den nach Abfiltrieren, Waschen und Trocknen durch Elementaranalyse ein Verhältnis $\text{Br}/\text{Nd} = 1,96$ gefunden wurde. Das spricht für eine 2,4- $\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5$ -Abspaltung und Bildung des Mono-Komplexes gemäß Reaktionsgleichung (1):

>>>einfügen Reaktionsgleichung 1<<<

Im gelben Filtrat konnte entsprechend als weiteres Reaktionsprodukt die 2,4-Dimethylpenta-1,3-dienylaluminium-diorganyl Verbindung ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [23]. Fügt man als dritte Komponente noch AlMe_3 im Molverhältnis $\text{Al}/\text{Nd} = 5$ zum Reaktionsgemisch zu, so unterbleibt die Niederschlagsbildung vermutlich infolge Komplexbildung mit dem AlMe_3 über die Bromidionen. Es entsteht dann gleichgewichtsmäßig nach Reaktionsgleichung (2) der monomere 2,4-Dimethylpentadienyl-Komplex als Initiator der Polymerisationskatalyse.

>>>einfügen Reaktionsgleichung 2<<<

Damit übereinstimmend zeigt die Kombination $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{Al}_2(i\text{-Bu})_4\text{Br}_2/10 \text{ AlMe}_3$ unter Standardbedingungen in Toluol bei 50°C mit $\text{TOF} = 20000 \text{ h}^{-1}$ und der *cis*-Selektivität von 83% praktisch die gleiche Aktivität und Selektivität wie die Kombination $[\text{Nd}_6(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_2]/\text{AlMe}_3$ (vgl. Tab. 8). Abschließend wurde noch die Eignung der Nd-Komplexe

[Nd₆(η^5 -Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₂] und [Nd₂(η^5 -Me₂C₅H₅)₄Br₂] als Präkatalysatoren für die selektive 1,4-*cis*-Polymerisation unter praxisrelevanten Bedingungen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9: Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den Komplexen [Nd₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₂] (**M**) und [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] (**D**) in Kombination mit MMAO (Al/Nd = 500) und zum Vergleich von [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂]/HiBAO (Al/Nd = 30).

Komplex	(M)	(D)	(D)	(D)
Cokat	500 MMAO	500 MMAO	500 MMAO	30 HiBAO
LM	Cyclohexan	Cyclohexan	Toluol	Toluol
<i>T</i> [°C]	65	65	65	42
[Nd] [mol/l]	2,5·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵	4–6·10 ⁻⁴
[BD] ₀ [mol/l]	1,25	1,25	1,25	2,00
[BD] ₀ /[Nd]	50000	50000	25000	4000
<i>t_R</i> [min], (PBD (%))	15 (67)	15 (75)	15 (24)	–
<i>t_R</i> [min], (PBD (%))	60 (> 78)	60 (> 82)	60 (> 42)	6 (60)
<i>TOF</i> [h ⁻¹], (nach 15 min)	134000	150000	24000	24000 (6 min)
<i>TOF</i> [h ⁻¹], (nach 60 min)	39000	41000	10500	–
<i>M_w</i> [g/mol]	1040000	905000	280000	–
<i>M_n</i> [g/mol]	460000	392000	117000	–
<i>PD</i>	2,3	2,3	2,4	–
<i>M_n^{ber.} / M_n^{exp.}</i>	4,6	5,5	4,8	–
Glastemp. [°C]	–107,7	–107,8	–107,9	–
Schmelztemp. [°C]	–7,4	–9,0	–17,1	–
Gelgehalt (%)	16	17	3	–
<i>cis/trans/1,2</i> (%)	97,6/1,9/0,5	95,7/3,7/0,6	91,1/8,2/0,7	94/5/1

LM = Lösungsmittel, *M_w* = Massemittel, *M_n* = Zahlenmittel der Molmasse, *PD* = Polydispersität

Unter den gewählten Bedingungen zeigen beide Komplexe [Nd₆(Me₂C₅H₅)₆Br₁₂(thf)₂] und [Nd₂(Me₂C₅H₅)₄Br₂] in Cyclohexan praktisch identische katalytische Eigenschaften. In Cyclohexan wird

mit einem Zusatz von 500 Äquivalenten MMAO bei 65°C nach über 80%igem Umsatz jeweils eine Aktivität von $TOF = 40000 \text{ h}^{-1}$ erreicht. Die *cis*-Selektivität beträgt dabei 98 bzw. 96%. In Toluol wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen bei Einsatz von $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]$ eine um den Faktor vier niedrigere Aktivität ($TOF = 10500 \text{ h}^{-1}$) sowie eine etwas geringere *cis*-Selektivität von 91% erhalten. Im Vergleich zu der selbst untersuchten Kombination $[\text{Nd}_2(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{HiBAO}$ ergibt sich bei Berücksichtigung der um den Faktor 10 höheren Katalysatorkonzentration eine gute Übereinstimmung in den Aktivitätswerten. Die vergleichbare Ausbeute von 60 % wird dementsprechend in einer um den Faktor zehn niedrigeren Reaktionszeit von sechs Minuten erreicht. Vergleicht man die experimentell bestimmten mittleren Molmassen M_n mit dem aus dem 1,3-Butadienumsatz pro Neodym berechneten Molmasse, so folgt aus dem jeweils gefundenen Verhältnis $M_n^{\text{ber.}}/M_n^{\text{exp.}} \approx 5$, dass offensichtlich infolge einer Übertragungsreaktion mit dem MMAO ca. fünf Polymerketten pro Neodym gebildet werden. Der Wert der Polydispersität liegt entsprechend bei $PD \approx 2,3$.

2.5 Vorstellung zur Katalysatorbildungsreaktion und katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung

Die für die 2,4-Dimethylpentadienylneodym(III)-Komplexe nachgewiesene Abhängigkeit der katalytischen Aktivität und 1,4-*cis*-Selektivität von der Natur des Cokatalysators lässt sich qualitativ verstehen, wenn man davon ausgeht, dass zur Aktivierung der mit der Koordinationszahl acht koordinativ gesättigt vorliegenden Neodymkomplexe eine Anion-Abspaltung bzw. Brückenspaltung durch die koordinative Wechselwirkung mit dem Lewis-aciden Cokatalysator notwendig ist, um die für die Einschubreaktion erforderliche Butadienkoordination am Nd(III)-Zentrum zu ermöglichen. Für die Aluminiumorganyle AlR_3 ist das Akzeptorvermögen gegenüber Halogenid- und Carbanionen gut bekannt [25], und auch für die Alumoxane kann man, wie BARRON für das strukturell definierte Hexa(*t*-butyl)-alumoxan gezeigt hat [26], von einem starken Akzeptorvermögen insbesondere auch für Carbanionen ausgehen. Die daraus resultierenden Bildungsmöglichkeiten, für einen Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)neodym(III)-dianion-Komplex als eigentlichen Komplexkatalysator für die Butadienpolymerisation sind aus dem in Abbildung 1 formulierten Reaktionsschema ersichtlich.

>>>einfügen Abbildung 1<<<

Abb. 1: Möglicher Reaktionsablauf für die Bildung eines Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)neodym(III)-Komplexes als eigentlicher Polymerisationskatalysator, ausgehend von den verschiedenen Neodym(III)-Komplexen als Präkatalysatoren und den eingesetzten Lewis-aciden Aluminiumorganylen als Cokatalysatoren.

Die Bildung des katalytisch aktiven Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)neodym(III)-Komplexes erfolgt gleichgewichtsmäßig und hängt von der Reaktivität des Präkatalysators mit dem Cokatalysator ab. Für die Aluminiumtriorganyle AlR_3 bieten offenbar nur die halogenidhaltigen Ausgangskomplexe eine ausreichende Wechselwirkungsmöglichkeit und für die Aktivierung ist offensichtlich die Vorformierung des Mono(pentadienyl)-Komplexes vorteilhaft, wobei mit AlMe_3 der beste katalytische Effekt erreicht wird. Mit den bedeutend wirksameren Alumoxanen erfolgt generell eine stärkere Aktivierung, die mit abnehmender Neodymkonzentration durch Gleichgewichtsverschiebung noch ansteigen kann. Im katalytisch aktiven Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)neodym(III)-dianion-Komplex können die aus der Reaktion mit dem Cokatalysator gebildeten komplexen Aluminat-Anionen durch entsprechende Brückenbildung zweizählig am Nd(III) koordiniert sein¹⁾, so dass dann das Nd(III) mit der Koordinationszahl (KZ) sieben vorliegt. Die nun mögliche Butadienkoordination kann gleichgewichtsmäßig einzählig in der η^2 -*trans*- oder unter Verdrängung der Anionen in eine einzählige Koordination auch zweizählig in η^4 -*cis*-Konfiguration erfolgen, vgl. Abbildung 2.

>>>einfügen Abbildung 2<<<

Abb. 2: Formelbildmäßige Darstellung der angenommenen Bildung des Mono(η^3 -butenyl)-bis(η^4 -butadien)neodym(III)-dianion-Komplexes als eigentlichen Katalysator der 1,4-*cis*-Polymerisation des 1,3-Butadiens durch Einschubreaktion, d. h. C–C-Verknüpfung mit dem Pentadienylanion im Mono(2,4-Dimethyl-pentadienyl)neodym(III)-dianion-Komplex.

¹⁾ Kombinierte Alkyl- und Halogenid-Brückenbindungen zwischen Al(III) und Ln(III) sind für $\text{Bis}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}$ -Komplexe nachgewiesen [27].

Durch Butadieneinschub in die Pentadienylneodym(III)-Gruppierung entsteht ein η^3 -Butenyl- η^4 -dien-Komplex, der dann in den Bis(butadien)-Komplex als eigentlichen Katalysatorkomplex für das weitere Kettenwachstum übergehen kann.

Mit der Bildung des Mono(η^3 -butenyl)-bis(η^4 -butadien)neodym(III)-dianion-Komplexes in dem das Nd(III) die optimale Koordinationszahl acht aufweist, die Butenylgruppe in der anti-Form und das Butadien in der *cis*-Konfiguration vorliegt, wird die höchste Aktivität und 1,4-*cis*-Selektivität erreicht.

In dem Maße wie durch Lösungsmittelmoleküle (Toluol) oder mehrzählige Anion-Koordination, gegebenenfalls unter Brückenbildung, die zweizählige η^4 -*cis*-Koordination des 1,3-Butadiens zu Gunsten einer η^2 -*trans*-Koordination des 1,3-Butadiens erschwert wird, sinkt die 1,4-*cis*- und steigt infolge *syn*-Einschub die 1,4-*trans*-Selektivität [15, 16].

2.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die in einer vorangegangenen Publikation eingehend beschriebenen Tris-, Bis- und Mono(2,4-Dimethylpentadienyl)lanthanoid(III)-Komplexe des Neodyms, Lanthans und Yttriums bilden in Kombination mit geeigneten Lewis-aciden Cokatalysatoren unterschiedlich aktive Katalysatorsysteme für die stereoselektive Polymerisation des 1,3-Butadiens. Unter den gewählten Standardbedingungen, d. h. bei einer Lanthanoidkonzentration von $4\text{--}10 \cdot 10^{-4}$ mol/l und einer Butadienkonzentration von 2 mol/l wurde in Toluol bei 50°C mit den Kombinationen $[\text{Nd}_2(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Br}_2]/\text{HiBAO}$ und $[\text{Nd}_6(\eta^5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_6\text{Br}_{12}(\text{thf})_2]/\text{Al}_2\text{Me}_6$ eine Umsatzfrequenz von ca. 20000 mol Butadien pro mol Nd und Stunde und eine 1,4-*cis*-Selektivität von 85–90% als beste Ergebnisse erreicht. Unter praxisrelevanten Bedingungen ergaben sich für die beiden Bromid-Komplexe in Kombination mit MMAO als Cokatalysator bei einer Neodymkonzentration von $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Cyclohexan und 65°C nach 80%igen Umsatz eine Umsatzfrequenz von 40000 [BD]/([Nd] · h) und eine 1,4-*cis*-Selektivität von 97%. Mit diesen Ergebnissen findet die Eignung der 2,4-Dimethylpentadienylneodym(III)-Komplexe zur Gewinnung hochaktiver Katalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des 1,3-Butadiens eine wesentliche Bestätigung. Als Initiator für die Butadienpolymerisation kommt ein Mono(2,4-

Dimethylpentadienyl)neodym(III)-dianion-Komplex in Betracht, der durch Butadien-Einschub in den η^3 -Butenyl-dien-Komplex übergeht, der dann als Bis(η^4 -*cis*-butadien)-Komplex unter fortlaufendem *anti*-Butadien-Einschub die 1,4-*cis*-Polymerisation katalysiert. Das Cp-analoge Koordinationsvermögen des 2,4-Dimethylpentadienylanions gegenüber Lanthanoid(III)-ionen kombiniert mit der durch die vinylhomologe Allylstruktur bedingte Initiatorfunktion für die Butadienpolymerisation könnte über entsprechende Mono(2,4-dimethylpentadienyl)-Komplexe (DMP)LnX₂ mit flexibel koordinierenden zweizähligen Anionen wie z. B. AlMe₄⁻ oder BH₄⁻ einen direkten präparativen Zugang zum Katalysatorkomplex und damit einen neuen aussichtsreichen Ansatz zur weiteren Klärung des katalytischen Reaktionsablaufs in der lanthanoidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation eröffnen.

3 Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen 2,4-Dimethylpentadienyllanthanoid(III)-Komplexe erfolgte mittels Schlenk-Technik [28] bzw. in einer Glove-Box unter reinstem Argon als Schutzgas. Ausgangsstoffe und die experimentellen Arbeitsmethodik sind in [22, 23] umfassend beschrieben. Das verwendete Butadien wurde von der Firma Aldrich GmbH bezogen und für die Polymerisationsversuche nochmals unter Verwendung von Natriumtetraethylaluminat gereinigt [23]. Die Polymerisationsversuche bei Raumtemperatur wurden in Schlenkgefäßen und Versuche bei 50°C in Doppelmantel-Schlenkgefäßen durchgeführt. Zur Durchführung der Polymerisationsversuche wurde ein mit der erforderlichen Komplexmenge gefülltes und anaerob abgeschmolzenes Kugelhörnchen und die entsprechende Menge Toluol, in dem sich die vorausberechnete Menge 1,3-Butadien befand, vorgelegt. Bei den Versuchen mit Zusätzen wurde der entsprechende Zusatz mittels einer Injektionsspritze zugegeben. Nach Temperieren des Reaktionsansatzes auf die gewünschte Temperatur wurde die Polymerisation durch Zerschlagen des Kugelhörnchens gestartet. Bei Verwendung einer Glovebox wurden die entsprechenden Katalysatorlösungen in der Glovebox in kleinen verschließbaren Glasgefäßen vorbereitet, anschließend wurde die benötigte Menge Katalysatorlösung mit einer Injektionsspritze entnommen. Die sich auf der Spritze befindende Kanüle wurde mit ein Teflonstopfen verschlossen und kann so aus der Glovebox

ausgeschleust werden. Nach dem Start des Versuches wurden die Polymerisationsgefäße in eine Laborschüttelmaschine eingespannt und während der gesamten Reaktionszeit geschüttelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Eingießen der Mischung in ca. 200 mL Methanol, dem als Antioxidans ca. 0,5 g Ionol zugesetzt wurden, abgebrochen. Das dabei ausfallende Polymer wurde abdekantiert, im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet und anschließend ausgewogen.

Die Mikrostruktur wurde IR-spektroskopisch bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem FTIR-Infrarotspektralphotometer der Firma PERKIN ELMER. Die Polybutadienproben wurden mit Schwefelkohlenstoff angequollen und zwischen KBr-Scheiben im Bereich von 500-1200 cm⁻¹ vermessen. Folgende Banden konnten den Produkten zugeordnet und mit den empirischen Faktoren für die Extinktionskoeffizienten der Auswertung zugrunde gelegt werden (rel. Extinktionskoeffizient) [29, 30]:

735 cm⁻¹ = 1,4-cis-PBD (0,173)

910 cm⁻¹ = 1,2-PBD (1,000)

965 cm⁻¹ = 1,4-trans-PBD (0,633).

Die Durchführung der Versuche, unter praxisrelevanten Bedingungen, erfolgte unter der Leitung von Dr. S. K.-H. Thiele in der Firma *Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH*¹⁾, Werk Schkopau. Die gewählten Versuchsbedingungen entsprachen den betrieblichen Testbedingungen. Als Co-Katalysator wurde ein durch Triisobutylaluminium modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO) eingesetzt. Die Polymerisation erfolgte in einem zwei Liter Autoklav in 800 mL Cyclohexan oder Toluol bei jeweils 65°C. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist durch Doppelversuche gesichert. Die angeführte Eigenschaftscharakteristik der erhaltenen Polybutadiene wurde nach werksinternen Standardmethoden ermittelt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. D. Steinborn sowie Prof. Dr. J. Scholz für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Besonders haben wir Herrn Dr. S. K.-H. Thiele für die Durchführung der Polymerisationsversuche unter betrieblichen Testbedingungen zu danken.

¹⁾ Eine Tochtergesellschaft der *Dow Chemical Company, Michigan USA*.

Literatur

- [1] L. Porri, A. A. Giarrusso, "Conjugated Diene Polymerization", In *Comprehensive Polymer Science, Vol. 4 Part II*, Pergamon Press, Oxford **1989**, pp. 53.
- [2] R. Taube und G. Sylvester, "Stereospecific Polymerization of Butadiene or Isoprene" in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. I*, Eds., B. Cornils, W. A. Herrmann, 2nd Edition, Wiley-VCH Weinheim, Germany **2002**, pp. 285.
- [3] S. K.-H. Thiele, D. R. Wilson, *Journal of Makromolecular Science* **2003**, Vol. C43, No. 4, 581.
- [4] K. Osakada, D. Takeuchi, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, 171, 137.
- [5] Chen Wen Qi, Wang Fo Song, *Sci. China Ser. B-Chem.* **2009**, 52, 1520.
- [6] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 204, 1.
- [7] A. Fischbach, R. Anwender, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 204, 155.
- [8] S. Kaita, M. Yamanaka, A. C. Horiuchi, Y. Wakatzuki, *Macromolecules* **2006**, 39, 1359.
- [9] L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura and Z. Hou, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1941.
- [10] D. Robert, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2801.
- [11] W. Gao, D. Cui, *J. Amer. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4984.
- [12] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 49.
- [13] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 1.
- [14] R. Taube, „Catalytic Reaction Mechanisms and Structure–Reactivity Relationships in the Stereospecific Butadiene Polymerization”, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Ed. W. Kaminsky, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg **1999**, pp. 531.
- [15] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1446.
- [16] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1029.
- [17] P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge und J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2404.
- [18] D. Robert, E. Abinet, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11937.
- [19] R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* **1982**, 1, 708.
- [20] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube und M. Geitner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 297.
- [21] R. Taube, M. Geitner, J. Dunkel, H.-J. Neupert, J. Stricker, W. Zill, VEB Chemische Werke Buna, Patentschrift DD 243034 A1 (18. 2. 1987) [C. A. **1987**, 107, 199099].

- [22] M. R. Kunze, D. Steinborn, K. Merzweiler, C. Wagner, J. Sieler, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1451.
- [23] M. R. Kunze, *Dissertation*, Universität Halle **2006**.
- [24] M. Geitner, *Dissertation*, Tech. Hochschule Carl Schorlemmer, Merseburg **1985**.
- [25] Chr. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Stuttgart **2003**, S. 108.
- [26] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6465.
- [27] W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, 24, 570.
- [28] S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, 4, 1.
- [29] E. O. Schmalz und W. Kimmer, *Z. Anal. Chem.* **1961**, 181, 229.
- [30] M. Kraft, „*Struktur- und Absorbtionsspektroskopie der Kunststoffe*“, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstrasse) **1973**, S. 93.