

异戊二烯稀土催化聚合过程中配合物 结构及其转化的 ^{13}C -NMR 研究*

张喜田 裴奉奎 李兴民 金鹰泰

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

丁继贞 张水珍

(中国科学院生物物理研究所, 北京)

摘 要

本文用 ^{13}C -NMR 研究了异戊二烯 (IP) 在均相催化剂 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{LnCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})\text{AlH}-o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ 作用下的聚合过程。单体首先被活化同稀土配位生成 η^4 -IP 稀土配合物(反式和顺式), 然后 η^4 -IP 的 C-3 和 C-4 插入 Ln-H 键生成 η^3 -烯丙基稀土配合物—— η^3 -(2-甲基)丁烯基稀土配合物(同式和对式)。二维 ^{13}C -NMR 交换谱表明 η^4 -IP 和 η^3 -烯丙基的每对异构体在常温下分别进行慢交换反应(互变异构), 这一过程使插入反应在常温下得以进行。

关键词 ^{13}C -NMR、 η^4 -IP 稀土配合物、 η^3 -烯丙基稀土配合物、互变异构

在钴催化丁二烯 (BD) 聚合体系中已分离出带有 η^4 -顺式-BD 和 η^3 -同式-烯丙基的配合物 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Co}^{[1,2]}$, 因此 3d 过渡金属催化共轭双烯聚合的主要反应过程已比较清楚。在 Ziegler-Natta 催化体系中是否经历 η^4 -反式-双烯和 η^3 -对式-烯丙基这种反应步骤还不清楚。用 ^{13}C -NMR 跟踪 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{LnCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ 催化丁二烯聚合过程时, 已得到 η^3 -烯丙基配合物存在的 ^{13}C 化学位移数据^[3,4]。文献^[5-9]指出聚合物链节结构同 η^3 -烯丙基(同式和对式)异构化有关, 但还未经实验证实。异戊二烯 (IP) 是否能同稀土配位并进而生成 η^3 -烯丙基及其异构化问题还未见有关报道。本文在用 ^{13}C -NMR 跟踪 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{LnCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ 催化异戊二烯聚合过程中得到了这方面的 NMR 信息。

实 验 部 分

本文样品是在隔绝空气条件下制备的。有关试剂也经除氧气和除水处理。催化剂由 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{LnCl} \cdot \text{EtOH}$ 和 $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ 组成, $\text{Al}/\text{Ln} = 20$ (摩尔比), $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Ho}$ 。催化剂在甲苯中经室温陈化后, 取其清液于 NMR 样品管 ($\phi 10$ 或 $\phi 5$) 中并经减压抽出甲苯和副产物后, 加入 $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ($\delta_{\text{C}-1} = 132.7\text{ppm}$ 做为参考峰)

* 本文部分内容在第 25 届国际配位化学会议(1987 年, 7 月, 南京)上发表; 本刊 1988 年 11 月 11 日收到。

和适量异戊二烯,然后熔封样品管并在室温条件下保存。控制单体加入量,可使聚合反应较长时间停留在单体配位或链引发状态,以便测定该状态下的 ^{13}C -NMR 谱。记录了“Attached Proton Test”脉冲谱 (APT 谱),带有 NOE 效应的偶合谱,仅观测季碳和仲碳的全去偶谱和偶合谱,以及为了提高信噪比或者增加分辨率而经过不同窗函数处理的 ^{13}C -NMR 谱。因篇幅所限,一般略去谱图,有关数据列于表中。一维 ^{13}C -NMR (25.00 MHz) 谱在 JNM-FX 100 FT NMR 谱仪上测定,二维 ^{13}C -NMR (100.57 MHz) 交换谱在 XL-400 FT NMR 谱仪上测定。 ^{13}C -NMR 谱均在室温下测定。

结 果 与 讨 论

1. 单体活化过程——单体配合物生成

本文研究的 Ziegler-Natta 型稀土均相催化剂属于配位催化剂,它的重要作用之一在

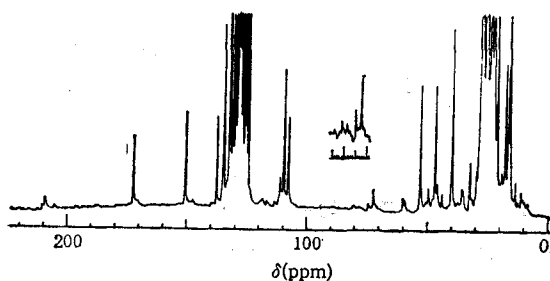
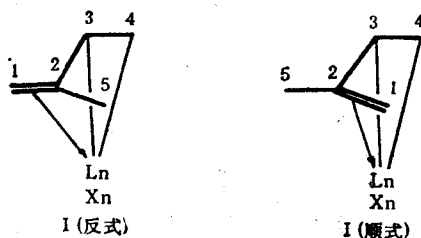


图 1 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{YCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH}-\text{IP}$
($\text{IP}/\text{Y} \approx 4$) 全去偶 ^{13}C -NMR 谱

于单体同金属配位降低反应活化能,因而使聚合反应可在较温和条件下进行。单体配合物是通过配位键连结单体与稀土的,因而很不稳定。但在跟踪催化活性比较低的钪聚合体系时获得了它的 NMR 数据。当 IP 加入含钪催化剂样品管后,及时测定可观察到未发生任何变化的 IP 谱峰(化学位移见表 1)。经过一段时间后,IP 峰逐渐消失,同时出现一些新峰并逐渐增强;经过较长一段时间后,这些新峰又逐渐减弱,同时又出现一些新峰并逐渐增强。若适当加热样品可使后一过程加速进行。IP 在聚合过程中首先经历的中间状态 ^{13}C -NMR 谱显示在图 1 上。

从图 1 上可得到五对比较强的新峰化学位移值,根据“APT”谱及偶合谱可得到 CH_n 的数目 n 及 $^1J_{\text{CH}}$ 偶合常数(见表 1)。根据这些数据,判断 IP 同 Ln 配位后生成的配合物具有如下结构特点(其中 $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ 等配体),



对于烃类化合物,含 sp^3 杂化轨道的 $^1J_{\text{CH}} = 125\text{Hz}$, 含 sp^2 杂化轨道的 $^1J_{\text{CH}} = 155\text{Hz}$ 左右。表 1 $^1J_{\text{CH}}$ 数据表明 C-1 与 C-2 之间仍有双键特征, C-3 与 C-4 之间双键特征明显消失并有显著的单键特征。只有 C-3 与 C-4 分别同 Ln 之间有 σ 键关系,才能满足其 4 价电子结构。因而 C-3, C-4 和 Ln 三者生成了金属环丙烷结构,这是一种很不稳定的具有

表 1 配合物 I ^{13}C 化学位移 (δ , ppm) 和偶合常数 ($^1J_{\text{CH}}$, Hz)*

Ln	配合物	C-1 (CH_2)		C-2 (C)	C-3 (CH)		C-4 (CH_2)		C-5 (CH_3)	
		δ	$^1J_{\text{CH}}$	δ	δ	$^1J_{\text{CH}}$	δ	$^1J_{\text{CH}}$	δ	$^1J_{\text{CH}}$
	IP	116.5	156	142.2	139.7	151	113.2	154	17.6	125
Sc	I_t	108.0	—	172.1	47.3	—	16.2	—	18.0	—
	I_c	109.8	—	150.5	53.1	—	—	—	17.0	—
Y	I_t	108.0	155	172.5	47.3	126	16.3	112	18.2	125
	I_c	109.9	154	150.7	53.3	126	24.5	111	17.0	125
Tb	I_t	108.1	—	171.3	—	—	—	—	18.2	—
	I_c	109.9	—	150.8	53.1	—	—	—	17.1	—
Ho	I_t	108.1	—	172.5	47.3	—	16.4	—	18.2	—
	I_c	109.9	—	150.8	53.4	—	24.5	—	17.0	—

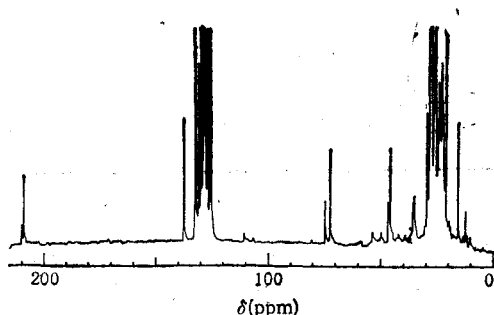
* δ 误差 0.1 ppm, $^1J_{\text{CH}}$ 误差 0.3 Hz. t, 反式; c, 顺式 “—” 表示未测 $^1J_{\text{CH}}$ 以及因峰太弱和峰重迭未能归属的化学位移。

很高反应活性的结构形式。当 C-1 和 C-2 同 Ln 生成 π 配位键时才会使其电子云屏蔽变小, 化学位移也就比未配位前大些; 同时使 C-2—C-3 键轴不能自由旋转而出现两种构型。从化学位移范围看, $\delta_{\text{C-1}}$, $\delta_{\text{C-2}}$ 出现在双键位移区域, 而 $\delta_{\text{C-3}}$, $\delta_{\text{C-4}}$, $\delta_{\text{C-5}}$ 出现在单键位移区域。通过上述分析也就清楚了配体与稀土的键结构关系。

由于配合物 I 尚未从聚合体系中分离出来做进一步的研究, 并且目前尚缺乏这类模型配合物有关数据做为参考, 因此还难以严格鉴别反式或顺式构型。考虑到反式比顺式结构电子云屏蔽小, ^{13}C 化学位移也较大, 因此将含 $\delta_{\text{C-2}} = 172.5\text{ ppm}$ 的一组峰归属为反式峰, 另一组则为顺式峰。用 NMR 方法可以严格区分两种异构体的两组等强度的峰, 但相当费时间, 对于多组份的聚合体系就更为困难。本文用脉冲重复时间的改变使两组峰强度(与 T_1 有关)不等而区分它们。配合物 I 谱峰归属结果见表 1。含 Sc, Tb, Ho 的配合物同含 Y 的配合物几乎有相同的化学位移值(表 1)。

2. 链引发过程—— η^3 -烯丙基配合物生成

当样品 IP/Y=2, 62°C 反应 10 小时, 然后 70°C 反应 72 小时, 这时配合物 I 的谱峰基本消失, 同时出现相应的五对新峰(图 2)。

图 2 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{YCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH}-\text{IP}$ 的全去偶 ^{13}C -NMR 谱

根据图 2 的五对新峰化学位移以及偶合谱 CH_n 的数目 n 和 $^1J_{\text{CH}}$ 偶合常数(表 2), 可以

判断 η^4 -IP 的 C-3 和 C-4 插入 Y—H 键生成具有 η^3 -烯丙基结构的稀土配合物,

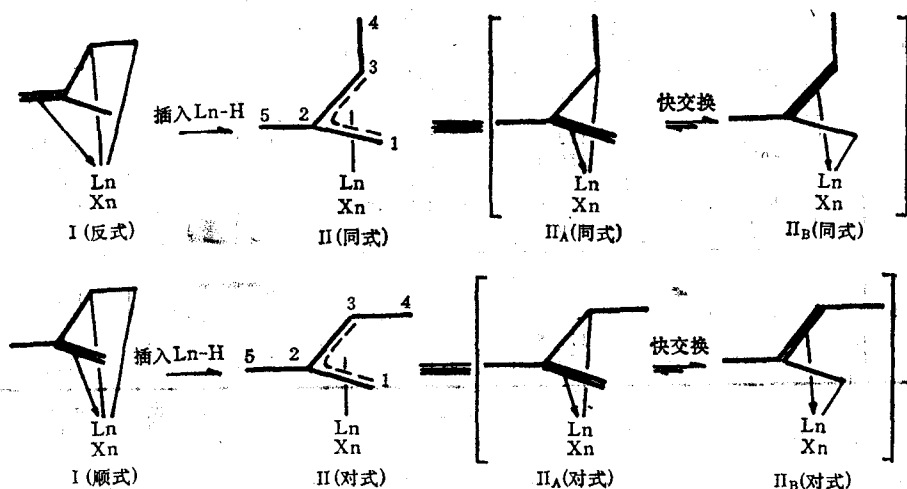


表 2 η^3 -烯丙基 ^{13}C 化学位移 (δ , ppm) 和偶合常数 ($^1J_{\text{CH}}$, Hz)

Ln	配合物	C-1 (CH_2)		C-2 (C)		C-3 (CH)		C-4 (CH_2)	C-5 (CH_2)
		δ	$^1J_{\text{CH}}$	δ	$^1J_{\text{CH}}$	δ	$^1J_{\text{CH}}$	δ	δ
Sc	II _s	46.2	—	209.2	—	72.4	—	16.2	29.9
	II _a	46.9	—	210.0	—	74.8	—	12.8	24.5
Y	II _s	46.1	131	209.2	—	72.6	144	16.2	30.0
	II _a	47.1	131	210.5	—	74.8	142	12.8	24.7
La	II _s	46.1	—	209.2	—	72.3	—	16.0	29.7
	II _a	46.8	—	210.0	—	74.5	—	12.7	—
Pr	II _s	46.2	—	209.3	—	72.4	—	16.2	29.7
	II _a	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd	II _s	46.2	—	209.6	—	72.6	—	16.2	30.0
	II _a	47.1	—	210.6	—	74.8	—	12.8	24.7
Sm	II _s	46.1	—	209.2	—	72.3	—	16.0	29.7
	II _a	46.8	—	210.0	—	74.7	—	12.7	—
Tb	II _s	46.4	—	209.6	—	72.6	—	16.3	30.1
	II _a	47.1	—	210.4	—	74.9	—	12.9	—
Ho	II _s	46.1	—	209.5	—	72.4	—	16.1	29.9
	II _a	46.9	—	210.3	—	74.8	—	12.7	24.5
Y	III _s	36.49	134	183.38 (CH)	144	84.45	142	13.59	—

* s, 同式; a, 对式

从化学位移范围和偶合常数看, C-1, C-2, C-3 三者之间的 π 键是不均匀的, C-1 和 C-2 之间 π 键成份较少, C-2 和 C-3 之间 π 键成份较多, 而配合物 II 的 ^{13}C -NMR 谱是 II_A 和 II_B 快速交换的结果, 并且 II_B 比 II_A 含量显著多。根据 NMR 数据和价键理论, 应有一个 σ 共价键和一个 π 配位键存在于配体和稀土之间。此外, 从与配合物 II, 即 η^3 -(2-甲基)丁烯基钇配合物具有相同结构类型的 η^3 -丁烯基钇配合物(III)^[3] 中可得到 C-2 的 $^1J_{\text{CH}}$ 偶

合常数(表 2), 它进一步证明了 C-2 和 C-3 之间有很强的 π 键特征。

基于上述分析便得到了配合 II 的键结构关系。

归属配合物 II 的谱峰是比较容易的。两种构型的谱峰强度明显不同而被区分。同式结构比对式结构较为稳定, 含量也就多一些。同式的 C-4 离稀土较远, 受稀土电子云影响较小, 化学位移应较大。由此便归属了配合物 II 的两种异构体谱峰。含其它稀土的配合物 II 化学位移也列入表 2 中。

3. 链增长过程—— η^3 -烯丙基链增长

如果同一稀土上的 η^4 -IP, η^3 -烯丙基某些键断裂, η^4 -IP 的 C-4 就可能同 η^3 -烯丙基的 C-1 或 C-3 成键生成配合物 IV。下式中以 Pn 表示聚合物链,

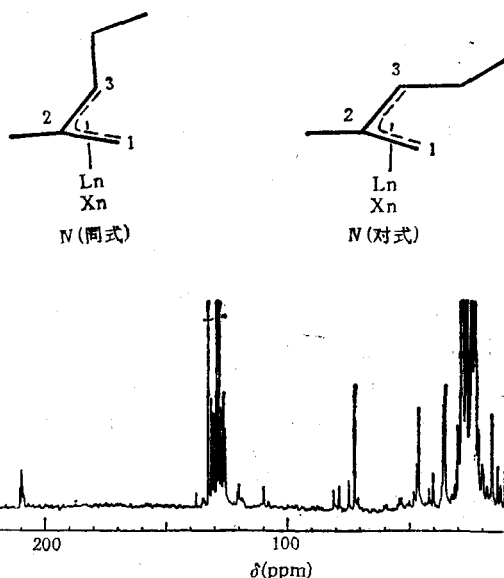
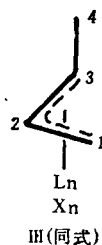
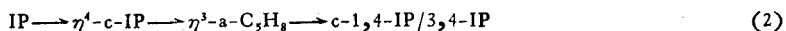
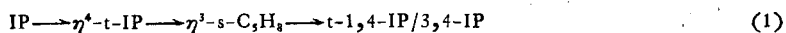


图3 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{TbCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH-IP}$ 的全去偶 ^{13}C -NMR 谱

在图 1 和图 3 中均可看到 η^3 -烯丙基链的谱峰, 尤其 C-3 峰更为明显。 η^3 -烯丙基链峰归属见下式和表 3,

		CH_3					CH_3			
$\text{XnLn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$	t-CH_2	$\text{C}=\text{CH}$	$\text{-CH}_2\text{-}$	t-CH_2	$\text{C}=\text{CH}$	-CH_3				
反式	40.3	134.9	125.6	—	—	—	118.7	13.7		
顺式	32.7	135.2	125.7	—	—	—	119.2	13.7		

链增长时, 每个单体经历如下反应步骤成为聚合物的链节,

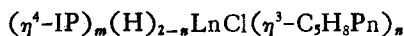


其中, t, 反式; C, 顺式; S, 同式; a, 对式。 η^4 -IP 的 C-4 插入 η^3 - C_3H_5 的 C-1—Ln 键 (C-1 插入) 得 1.4-IP 链节, 插入 C-3—Ln 键 (C-3 插入) 得 3.4-IP 链节。

图 1, 2 是比较特殊的情况, 实际上每个稀土可以同时具有 η^4 -IP 和 η^3 -烯丙基配体。稀土的最大配位数是 12, 可用下式代表一般状态,

表 3 活性链的 η^3 -烯丙基化学位移 (δ , ppm)

Ln	C-1		C-2		C-3	
	同式	对式	同式	对式	同式	对式
Sc	46.2	46.9	208.6	210.0	78.6	81.1
Y	46.1	47.1	208.6	210.4	78.8	81.1
La	46.1	46.8	208.4	210.0	78.5	80.9
Nd	46.2	47.1	209.0	210.4	78.8	81.1
Sm	46.1	46.8	—	210.0	78.8	80.9
Tb ¹	46.4	47.1	208.9	210.4	78.8	81.1



其中 $m = 0, 1, 2, 3, 4$; $n = 0, 1, 2$; $0 \leq 2m + n \leq 9$; Pn, H 为聚合物链。配体的化学位移不仅决定于配体本身的键结构, 也与配体周围环境有关。在图 1 中, 在 $\eta^4\text{-IP}$ 强峰附近有若干弱峰, 如 49.7ppm, 111.4ppm 等峰。这些弱峰与强峰的周围环境不尽相同导致了化学位移有几个 ppm 的变化。11.4ppm 与 108.0ppm 峰强度之和等于 109.8ppm 峰强度, 因此 111.4ppm 峰属于反式 C-1 峰。49.7ppm(CH) 峰属于 C-3 峰。这里不再做进一步讨论。

由表 1, 2, 3 知, 每类配合物都有几乎相同的化学位移。实验表明它们的化学位移与温度无关, 即化学位移是抗磁性的。其原因有待于进一步研究。

4. 互变异构化——配体的慢交换反应

根据 ^{13}C -NMR 测定, 配体以及链节含量为, $\eta^4\text{-t-IP}/\eta^4\text{-c-IP} = 1$; $\eta^3\text{-s-C}_5\text{H}_5/\eta^3\text{-a-C}_5\text{H}_5 = 2.7$; $\eta^3\text{-s-C}_5\text{H}_5\text{Pn}/\eta^3\text{-a-C}_5\text{H}_5\text{Pn} \approx 1$; $\text{c-1, 4-IP}/\text{t-1, 4-IP} \gg 1$ 。

这里 Pn 为聚合物链。大约 10% 的 $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ 能进行链增长成为 $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5\text{Pn}$ 。链增长的反应历程 1, 2 还不能满意地解释上述实验事实。在常温下发生插入反应时, 配体的某些键怎样断裂的也还不清楚。如果异构体能发生互变异构反应, 对 ^{13}C -NMR 来说, 即发生慢交换反应,

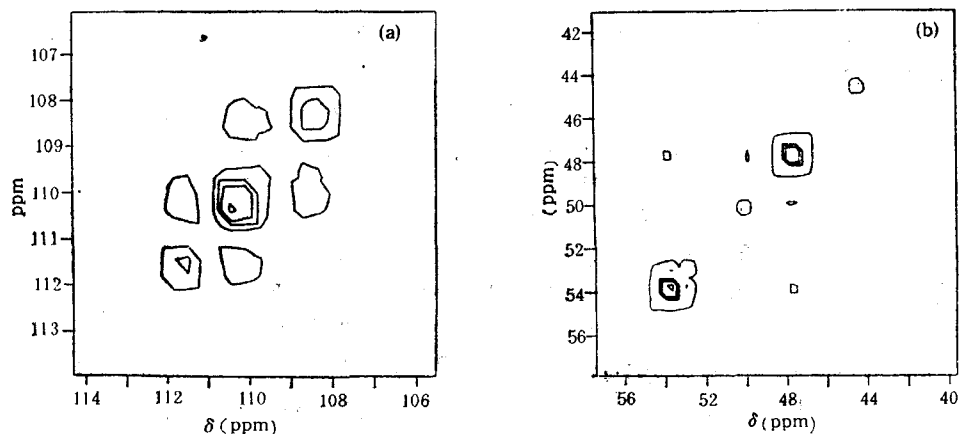
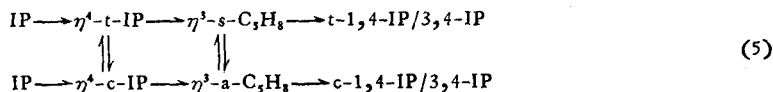


图 4 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{YCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH-IP}$ 的二维 ^{13}C -NMR 交换谱(一维 ^{13}C -NMR 谱见图 1)的局部谱, 脉冲延迟 3s, $\tau_m = 1.5\text{s}$, $t_1 = 0-7.5\text{ms}$, 取 128 点, 变换后为 1024×1024 点阵, 累加 33 小时。



就使反应历程 1,2 之间发生了交叉而成为,



反应历程 5 不但可以解释上述数量关系,而且可以解释稀土的催化活性和聚合的定向性。

二维 ^{13}C -NMR 交换谱是证明配体存在慢交换的有效方法^[10]。如果异构体间的交叉峰出现,就表明异构体间有慢交换(互变异构)反应发生。图 4 显示了 $\eta^4\text{-t-IP}$ 与 $\eta^4\text{-c-IP}$ 之间有交叉峰存在,由于测定参数 $\tau_m = 1.5\text{s}$ 还不是最佳值(选取适当的 τ_m 是很费时间的),还未观察到配合物 I 的 C-2 交叉峰; C-4, C-5 峰在众多的谱峰之中难于辨认是否存在交叉峰。在图 4 中可以看到 C-1 峰出现交叉峰,不但较强的 108.0ppm 峰而且较弱的 111.4ppm 峰也同 109.9ppm 峰有交叉峰。对于 C-3,较弱的 49.7ppm 峰同 47.3ppm 峰也有交叉峰,因此它应属于顺式 C-3 峰。图 5 显示了配合物 II 的 C-3 存在交叉峰,由于配合物 II 的每对峰比较接近,测定全谱消耗时间太长,故仅测定了 C-3 这对峰。配合物 III 同配合物 II 有相同结构,没有测定它的二维谱。关于其它稀土,交换反应也是存在的,但交换频率是不会相同的,其催化活性也不会相同。

二维 ^{13}C -NMR 谱证明了聚合过程中存在互变异构反应,其意义不仅仅在于存在反应历程 5,而且使聚合反应可在常温条件下进行。当异构体存在时,异构体的一种构型键断裂和另一种构型键生成就不断重复发生;若在不同的两类异构体之间有成键反应时,就发生了插入反应。如果没有异构体键断裂过程,显然在常温下难以进行 C-1 或 C-3 插入反应。

5. 聚合机理

本文研究的仅是一种催化体系和一种共轭双烯单体,观察到的中间体也有一定的特殊性。由于中间体的不稳定性和仪器灵敏度的限制,许多中间体的 NMR 数据还未得到。但是每个单体所经历的反应过程, $\text{IP} \longrightarrow \eta^4\text{-t-IP} \rightleftharpoons \eta^4\text{-c-IP} \longrightarrow \eta^3\text{-s-C}_5\text{H}_8 \rightleftharpoons \eta^3\text{-a-C}_5\text{H}_8 \longrightarrow \text{t-1,4-IP/c-1,4-IP (C-1 插入) 或 3,4-IP (C-3 插入)}$ 链节,可满意地解释稀土催化共轭双烯聚合的催化活性和定向性。

致谢 本文在撰写过程中同王佛松教授,龚志,杨继华,谢德民,赵晓江,周子南,李振祥,詹瑞云副教授探讨了有关问题,在此致谢。

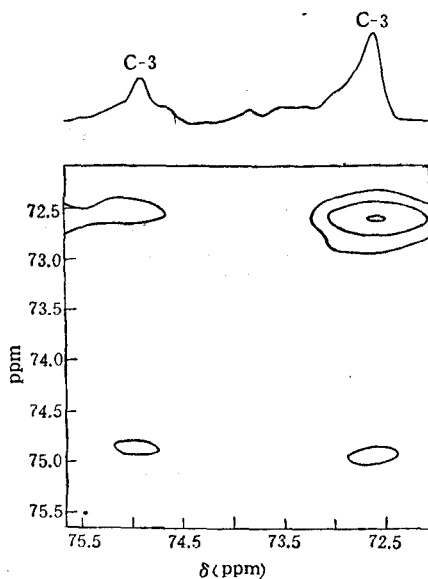


图5 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{YCl} \cdot \text{EtOH} - (\text{i-Bu})_2\text{AlH-IP}$ 的二维 ^{13}C -NMR 交换谱(一维 ^{13}C -NMR 谱见图2),脉冲延迟 2s, $\tau_m = 0.5\text{s}$, $t_1 = 0-44.4\text{ms}$, 取 16 个点(其中零填充 8 个点,交换后为 256×256 点阵,累加 4 小时)。

参 考 文 献

- [1] Allegra, G., et al., *Chem. Commun.*, **1967**, 1263.
 [2] Ashitaka, H., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1983**, 21 1951.
 [3] 张喜田, 李兴民, 金鹰泰, 裴奉奎, 科学通报, **1986**, 31, 939.
 [4] Zhang Xitian, Li Xingmin, Pei Fengkui and Jin Yingtai, "Proceeding of Conference and Exhibition on Instrumental Analysis", Vol. 2, Beijing, **1985**, 2612.
 [5] Долгоплов, Б. А., *Высокомолек. Соеб.*, **1974**, 16, 1171.
 [6] Wang, F., et al., *Makromol. Chem.*, **1981**, 182, 3617.
 [7] 赵晓江, 王佛松, 科学通报, **1982**, 27, 731.
 [8] 王佛松, 仲崇祺, 谢德民, 赵晓江, 杨国洁, 科学通报, **1983**, 28, 1176.
 [9] 金鹰泰, 孙玉芳, 刘晓暄, 李兴民, 欧阳均, 分子科学与化学研究, **1984**, 247.
 [10] Huang, Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5327.

¹³C-NMR STUDIES ON η^4 -IP, η^3 -ALLYL RARE EARTH COMPLEXES AND THEIR TAUTOMERIZATION IN THE POLYMERIZATION PROCESSES OF ISOPRENE BASED ON $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{LnCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ HOMOGENEOUS CATALYSTS

ZHANG Xitian, PEI Fengkui, LI Xingmin and JIN Yingtai
 (Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

DING Jizhen and ZHANG Shuizhen
 (Biophysical Institute, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The polymerization processes of isoprene (IP) based on $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{LnCl} \cdot \text{EtOH}-(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ homogeneous catalysts were traced out by ¹³C-NMR. First, IP coordinated to rare earth to become η^4 -IP rare earth complexes (trans and cis). Then C-3 and C-4 of η^4 -IP inserted into Ln—H bond to form η^3 -allyl rare earth complexes (syn and anti). ¹³C chemical shifts and ¹J_{CH} coupling constants of η^4 -IP indicated that C-1 and C-2 of η^4 -IP coordinated to rare earth with π coordination bond, while the double bond between C-3 and C-4 transformed to σ bond to form a metal cyclopropane structure with rare earth, i.e. a activated structure.

2D ¹³C-NMR exchange spectra showed that the slow exchange (tautomerism) reaction between every pair of η^4 -IP and η^3 -allyl isomers could take place at ambient temperature. These reactions underwent the processes of bond breaking and reforming, which enable insert reaction to take place at room temperature. The suggested polymerization mechanism is $\text{IP} \longrightarrow \eta^4\text{-trans-IP} \rightleftharpoons \eta^4\text{-cis-IP} \longrightarrow \eta^3\text{-syn-allyl} \rightleftharpoons \eta^3\text{-anti-allyl} \longrightarrow \text{trans-1,4-IP/cis-1,4-IP (C-1 insert) or 3,4-IP (C-3 insert) unit.}$

Key words ¹³C-NMR, η^4 -IP rare earth complex, η^3 -allyl rare earth complex, tautomerization