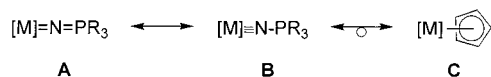


- [11] G. R. Zimmerman, R. D. Jenison, C. L. Wick, J.-P. Simorre, A. Paroli, *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 644–649.  
 [12] J. Tang, R. R. Breaker, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 453–459.  
 [13] M. Araki, Y. Okuno, Y. Hara, Y. Sugiura, *Nucleic Acids Res.* **1998**, *26*, 3379–3384.  
 [14] G. A. Soukup, R. R. Breaker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 3584–3589.  
 [15] M. P. Robertson, A. D. Ellington, *Nat. Biotechnol.* **1999**, *17*, 62–66.  
 [16] M. Kurz, R. R. Breaker, *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **1999**, *243*, 137–158.  
 [17] G. A. Soukup, R. R. Breaker, *Trends Biotechnol.* **1999**, *17*, 469–476.  
 [18] D. M. Long, O. C. Uhlenbeck, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 6977–6981.  
 [19] R. C. Cadwell, G. F. Joyce, *PCR Methods Appl.* **1994**, *3*, S136–S140.  
 [20] R. C. Cadwell, G. F. Joyce, *PCR Methods Appl.* **1992**, *2*, 28–33.  
 [21] M. Famulok, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, *9*, 324–329.  
 [22] D. H. Mathews, J. Sabina, M. Zuker, D. H. Turner, *J. Mol. Biol.* **1999**, *288*, 911–940.  
 [23] K. J. Hertel, D. Herschlag, O. C. Uhlenbeck, *Biochemistry* **1994**, *33*, 3374–3385.  
 [24] M. Koizumi, G. A. Soukup, J. N. Kerr, R. R. Breaker, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 1062–1071.  
 [25] P. J. Unrau, D. P. Bartel, *Nature* **1998**, *395*, 260–263.

## Homoleptische Phosphanimato-Komplexe von Seltenerdelementen als Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation von Lactonen\*\*

Thorsten Gröb, Gert Seybert, Werner Massa, Frank Weller, Ravi Palaniswami, Andreas Greiner und Kurt Dehnicke\*

Phosphanimato-Komplexe von Übergangsmetallen mit der Ligandengruppe  $\text{NPR}_3^-$  sind als Folge ihrer verschiedenen Bindungsmodi in vielen koordinationschemischen Varianten bekannt.<sup>[1]</sup> In Komplexen mit Metallionen in niedrigen Oxidationsstufen (+I, +II) tritt die  $\text{NPR}_3^-$ -Gruppe als  $\mu_3$ -N-Ligand, in mittleren Oxidationsstufen (+III, +IV) bevorzugt als  $\mu_2$ -N-Brückenligand und in hohen Oxidationsstufen (+V bis +VIII) ausschließlich als terminaler Ligand auf. In diesem Bindungszustand beobachtet man kurze Metall-Stickstoff-Abstände und lineare oder nahezu gestreckte Achsen M–N–P, die sich mit den Resonanzstrukturen **A** und **B** beschreiben lassen. Die Schreibweise **B** erfordert für die



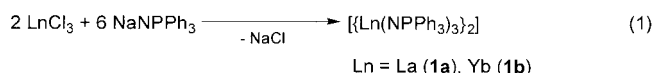
[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. T. Gröb, Dipl.-Chem. G. Seybert, Prof. Dr. W. Massa, Dr. F. Weller, Dr. R. Palaniswami  
 Fachbereich Chemie der Philipps-Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
 Fax: (+49) 6421-282-8917  
 Prof. Dr. A. Greiner  
 Institut für Organische Chemie  
 Johannes Gutenberg-Universität  
 Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

$\text{M}=\text{N}$ -Bindung, wie zuerst für Imido-Komplexe ( $\text{NR}^{2-}$ ) abgeleitet wurde,<sup>[2]</sup> einen  $\sigma, 2\pi$ -Orbitalsatz, der den  $\text{NPR}_3^-$ -Liganden bei gleicher Ladung als  $\psi$ -isolobal mit dem  $\eta^5$ -Cyclopentadienid(Cp)-Liganden **C** ausweist.<sup>[3]</sup> Kürzlich ausgeführte Ab-initio-Rechnungen bestätigen diese Auffassung.<sup>[4]</sup>

Nachdem wir den Bindungsmodus **A/B** überraschenderweise auch in den Gemischt-Ligand-Komplexen  $[\text{Ln}_2\text{Cp}_3(\text{NPPH}_3)_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) mit  $\text{Ln}^{3+}$  angetroffen haben,<sup>[5]</sup> bestand Aussicht, auch die homoleptischen Vertreter  $[\text{Ln}(\text{NPPH}_3)_3]$  herzustellen und sie mit den  $\psi$ -isolobalen Komplexen  $[\text{LnCp}_3^*]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) zu vergleichen, die als Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation (ROP) von Lactonen bekannt sind.<sup>[6–8]</sup>

Die Komplexe **1** entstehen in praktisch quantitativen Ausbeuten nach Gleichung (1) aus den Alkalimetall-Phos-



phaniminaten  $\text{MNPPH}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )<sup>[9]</sup> und den wasserfreien Metalltrichloriden oder -triflats in THF. Interessant ist, dass nur die Lanthanverbindung als THF-Solvat **1a**·2 THF kristallisiert, während die Ytterbiumverbindung **1b** wegen des im Vergleich mit  $\text{La}^{3+}$  um 16 pm kleineren Ionenradius des  $\text{Yb}^{3+}$ -Ions<sup>[10]</sup> solvutfrei kristallisiert.

Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[11]</sup> hat **1a**·2 THF die in Abbildung 1 wiedergegebene Molekülstruktur, in der die beiden Lanthanatome über die N-Atome zweier  $\text{NPPH}_3^-$ -Gruppen zu einem nichtebenen  $\text{La}_2\text{N}_2$ -Vierring mit Butterfly-Anordnung verknüpft sind. Dies ist eine Folge des die beiden La-Atome zusätzlich  $\mu$ -O-überbrückenden THF-Moleküls,

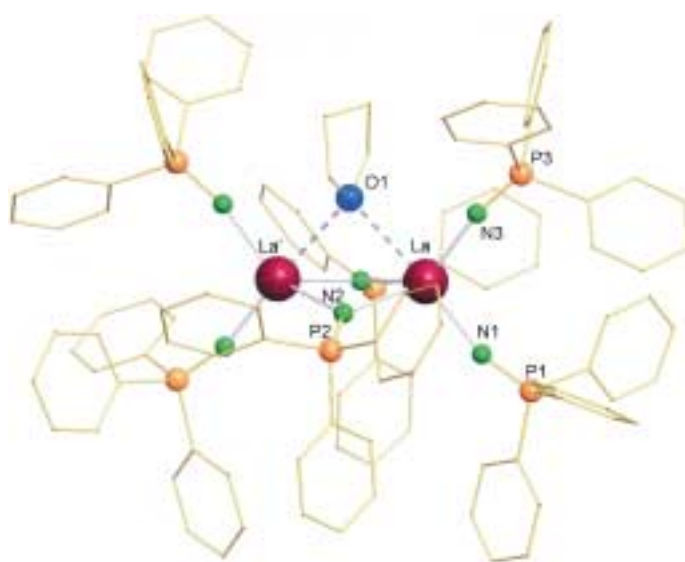


Abbildung 1. Struktur von  $[\text{La}(\text{NPPH}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{THF}$  (**1a**·2 THF) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : La–N1 228.3(6), La–N3 231.9(6), La–N2 245.4(7), La–N2A 252.3(7), La–O1 282.5(6); N1–La–O1 174.9(2), N1–La–N3 105.0(3), N1–La–N2 105.7(2), N2–La–N2A 79.9(3), N2–La–N3 120.5(3), N2A–La–N3 130.7(2), La–N1–P1 163.9(4), La–N3–P3 168.1(5).

was zu einer trigonal-bipyramidalen Koordination an den Lanthanatomen mit N1 (bzw. N1A) und O1 in den axialen Positionen führt. Die  $\mu$ -O-Brückenfunktion von THF ist nicht ungewöhnlich, sie wurde bereits gelegentlich in lithiumorganischen Verbindungen<sup>[12]</sup> und in Übergangsmetallkomplexen beobachtet.<sup>[13]</sup> Die La-N-Abstände des  $\text{La}_2\text{N}_2$ -Ringes sind mit 246.0 und 252.4 pm naturgemäß viel länger als die La-N-Abstände zu den beiden terminal gebundenen  $\text{NPPH}_3^-$ -Gruppen, die mit 228.4 und 231.6 pm zu den kürzesten bisher beobachteten La-N-Bindungen gehören. Zusammen mit den großen Bindungswinkeln an N1 von  $163.9^\circ$  und an N3 von  $168.1^\circ$  entspricht das dem Bindungsmodus **A/B**.<sup>[14]</sup>

Der aus THF/Toluol solvolfrei kristallisierende Ytterbiumkomplex **1b** hat nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[11]</sup> die in Abbildung 2 gezeigte zentrosymmetrische dimere Molekül-

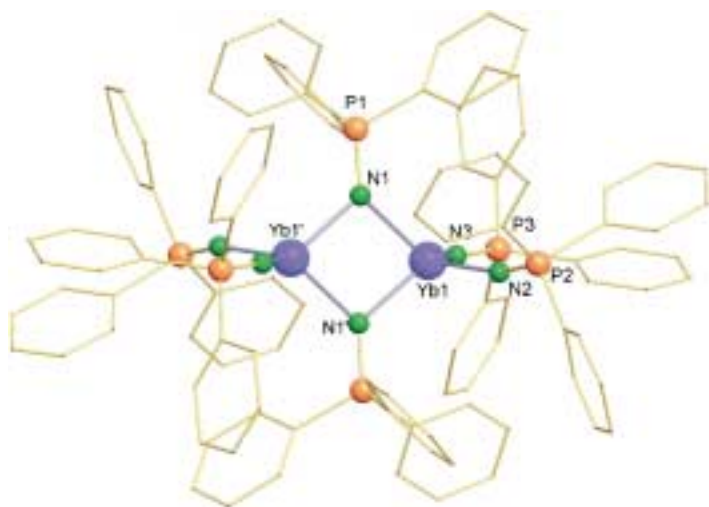


Abbildung 2. Struktur von  $[\text{Yb}(\text{NPPH}_3)_3]_2$  **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Yb1-N1 225.0(4), Yb1-N1A 226.2(4), Yb1-N2 210.7(4), Yb1-N3 213.7(4); Yb1-N1-Yb1A 97.7(2), N1-Yb1-N1A 82.3(2), N1-Yb1-N2 108.4(2), N1-Yb1-N3 120.8(2), N2-Yb1-N1A 117.7(2), N2-Yb1-N3 110.2(2), N1A-Yb1-N3 115.3(2), Yb1-N2-P2 158.0(3), Yb1-N3-P3 158.5(3).

struktur mit tetraedrisch koordinierten Yb-Atomen. Die  $\text{Yb}_2\text{N}_2$ -Abstände des planaren Vierrings sind mit 225.0 und 226.2 pm nur sehr wenig voneinander verschieden und wieder viel länger als die Yb-N-Abstände zu den terminalen  $\text{NPPH}_3^-$ -Gruppen mit 210.7 und 213.7 pm. Beide Sorten von Yb-N-Bindungen sind im Vergleich mit den La-N-Bindungen in **1a**  $\cdot 2\text{THF}$  noch etwas kürzer, als es nach der Kontraktion der Ionenradien nach Shannon<sup>[10]</sup> zu erwarten ist, was vermutlich vor allem mit der kleineren Koordinationszahl in **1b** zusammenhängt.

Bei Anwendung eines über die Stöchiometrie von Gleichung (1) hinausgehenden Überschusses an Alkalimetallphosphaniminat erhält man homoleptische „at-Komplexe“  $[\text{Ln}(\text{NPPH}_3)_4]^-$ , die jedoch katalytisch inaktiv sind, obwohl sich verschiedene at-Komplexe von Seltenerdelementen mit geringerer Abschirmung der Metallatome als sehr effiziente Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation von Lactonen erwiesen haben.<sup>[15]</sup>

Trotz der im Vergleich mit dem  $\eta^5\text{-Cp}^-$ -Liganden weitaus schlankeren Gestalt der Phosphaniminato-Liganden bewah-

ren die Seltenerdmetallatome in den Komplexen **1a** und **1b** auffällig niedrige Koordinationszahlen (4 bzw. 4+1). Diese mit den besonderen Bindungsmodi der  $\text{NPPH}_3^-$ -Gruppen zusammenhängenden Strukturen erlauben einen erfolgversprechenden Einsatz als Initiatoren bei Polymerisationsreaktionen.

Tatsächlich initiieren **1a** und **1b** die ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton (CL) zu Poly- $\epsilon$ -caprolacton (PCL) innerhalb sehr kurzer Reaktionszeiten mit Ausbeuten von  $>90\%$ . So werden bei Verhältnissen von **1a**:CL = 1:150 bei  $20^\circ\text{C}$  in Toluol auf den dimeren Komplex **1a** bezogene Molekulargewichte von PCL erhalten, die nur wenig niedriger sind als die theoretisch erwarteten (Tabelle 1). Offenbar initiiert nur der dimere Komplex mit einer polymerisationsaktiven Position die Polymerisation von CL, während die Dissoziation von **1a** nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Tabelle 1. Ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton (CL), initiiert durch **1a**, **1b**, **2** und **3** bei  $20^\circ\text{C}$ .

	CL:1 (molar)	<i>t</i> [min]	Ausb.(PCL) [%]	$M_n \times 10^{-4}$ (exp.)	$M_w/M_n^{[a]}$
<b>1a</b>	150	< 1	91	1.303	1.77
<b>1a</b>	250	< 1	90	3.507	1.47
<b>1b</b>	150	3	98	1.266	1.32
<b>1b</b>	250	3	91	2.612	1.38
<b>2</b>	150	80	98	3.265	1.70
<b>2</b>	250	120	80	2.358	1.53
<b>3</b>	150	120	80	0.969	1.14
<b>3</b>	250	200	54	0.751	1.47

[a]  $M_n$  = Zahlenmittel des Molekulargewichts,  $M_w$  = Gewichtsmittel des Molekulargewichts,  $M_w/M_n$  = Molekulargewichtsverteilung.

Die Verwendung des Ytterbiumkomplexes **1b** als Katalysator führt mit abnehmendem Verhältnis **1b**:CL zu einer zunehmend besseren Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Molekulargewichten, wiederum bezogen auf den dimeren Komplex.

Als Beitrag zum  $\psi$ -Isolobalprinzip zwischen dem  $\text{Cp}^-$ - und dem  $\text{NPPH}_3^-$ -Liganden haben wir auch die Polymerisationsaktivitäten von  $[\text{LaCp}_3]$  **2** und  $[\text{YbCp}_3]$  **3** unter analogen Bedingungen getestet. Hierbei ergaben sich insgesamt weit aus schlechtere und zugleich uneinheitlichere Resultate hinsichtlich Ausbeuten, Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen. Allerdings erreichen die mit den Initiatoren **1a** und **1b** erzielten Ergebnisse nicht ganz die mit heteroleptischen Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen  $[\text{LnCp}_2^*\text{X}]$  von Seltenerdelementen möglichen Polymerisationsqualitäten.<sup>[6, 16]</sup>

Die künftige Bedeutung von Katalysatoren auf der Basis von Phosphaniminato-Komplexen liegt in der nahezu unbegrenzten Fülle der Möglichkeiten, die Reste R am Phosphoratom zu variieren, einschließlich der Einführung chiraler Gruppen. Damit ergeben sich völlig neue Möglichkeiten zur Steuerung von Polymerisationen von Monomeren mit funktionellen Gruppen.

### Experimentelles

Arbeitsweise: Standard-Schlenk-Techniken; entgaste und getrocknete Lösungsmittel unter Argon; IR: Bruker FT-IR IFS88, Nujol, CsI/PE-

Scheiben;  $^{31}\text{P}$ -NMR: Bruker AM-400, 161.975 MHz, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Polymeranalytik: Knauer GPC (Polystyrolstandard (PSS),  $600 \times 8 \text{ mm}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ), Knauer-Differential-Refrakto-/Viskosimeter K 200, Polystyrolstandard, THF-Lösung.

**1a:** 0.66 g  $\text{LaCl}_3 \cdot 1.5 \text{ THF}$  (1.87 mmol) werden in 5 mL THF suspendiert, die Suspension wird mit einer Lösung von 1.75 g  $\text{NaNPPH}_3$  (5.60 mmol) in 15 mL THF tropfenweise versetzt und 24 h gerührt. Nach weitgehendem Entfernen von THF im Vakuum wird mit 20 mL Toluol heiß extrahierend filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 mL eingengt und mit 20 mL Diethylether 0.55 g **1a** als beiger Feststoff gefällt (31 % d.Th.). Einkristalle von **1a**·2THF werden beim Abkühlen einer heißgesättigten Lösung in Toluol/THF (10/1) erhalten. Im Vakuum wird THF abgegeben. Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{La}_2\text{N}_6\text{P}_6$  ( $M = 1935.60 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 67.02, H 4.69, N 4.34; gef.: C 62.49, H 4.57, N 4.36; IR:  $\tilde{\nu} = 1195$  (vs), 1163 (vs), 1141 (vs), 1101 (s), 1089 (m), 1067 (w), 1042 (vw), 1025 (w), 998 (w), 919 (vw), 875 (w), 748 (m), 706 (vs), 695 (vs), 552 (s), 534 (vs), 465 (m), 447 (m), 428 (w), 412 (w), 378 (m), 351 (vw), 321 (vw), 308 (m), 288 (m), 254 (m), 212 (m), 194 (m), 177 (m), 146 (m), 122  $\text{cm}^{-1}$  (vw);  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -17.3$  (s).

**1b:** 1.24 g  $[\text{Yb}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3]$  (2.00 mmol) werden in 35 mL THF gelöst, und eine Lösung von 1.79 g  $\text{NaNPPH}_3$  (6.00 mmol) in THF wird zupipettiert. Unter Rühren fallen innerhalb von 24 h 1.10 g **1b** (55 % d.Th.) als schwerlösliches farbloses Pulver aus, welches abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet wird, während Natriumtriflat in Lösung bleibt. Kristalle von **1b** werden durch Ausfällen von  $\text{NaO}_3\text{SCF}_3$  aus dem stark eingengten Filtrat mit Toluol, Filtration und Ruhigstellen des Filtrats innerhalb von 12 h in Form farbloser Rauten erhalten. Die Verbindungen sind auch in der Hitze nur mäßig in Toluol und THF löslich. Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{P}_6\text{Yb}_2$  ( $M = 2003.87 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 64.73, H 4.53, N 4.19; gef.: C 62.57, H 4.21, N 4.24; IR:  $\tilde{\nu} = 1308$  (w), 1221 (s), 1200 (vs), 1178 (s), 1155 (m), 1134 (s), 1103 (s), 1084 (s), 1069 (m), 1026 (m), 997 (m), 746 (m), 712 (s), 694 (vs), 568 (m), 542 (s), 534 (vs), 472 (m), 447 (m), 424 (m), 317 (w), 294 (w), 253 (vw), 215 (vw), 191 (vw), 156 (vw), 131  $\text{cm}^{-1}$  (vw);  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 17.0$  (s),  $-256.8$  (s).

Polymerisationen: Zu dem in Toluol suspendierten Katalysator wird die entsprechende Menge Lacton zugespritzt, worauf die Viskosität der Lösung spontan zunimmt. Das Produkt wird in Methanol/HCl ausgefällt, zweimal aus THF umgefällt und 24 h im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 24. Mai 2000 [Z15163]

- [1] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19.
- [2] D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6728; D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5480.
- [3] T. Rübenstahl, F. Weller, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 953.
- [4] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 892.
- [5] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lueken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 159; S. Anfang, T. Gröb, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1853.
- [6] Übersicht: S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 195.
- [7] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865.
- [8] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9273.
- [9] T. Gröb, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1065.
- [10] Die Zahlenwerte für die Ionenradien  $\text{Ln}^{3+}$  gelten für die Koordinationszahl sechs. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 925; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [11] Kristallstrukturanalysen: **1a**·2THF: Vierkreisdiffraktometer Siemens P4,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scans, Direkte Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$ , Absorptionskorrektur DIFABS,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9.61 \text{ cm}^{-1}$ , H-Atomlagen in berechneten Positionen. Rechenprogramme SHELXS-97, SHELXL-97, SHELXTL. Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1761.3(5)$ ,  $b = 2046.7(6)$ ,  $c = 2870.2(8) \text{ pm}$ ,  $V =$

$10347(5) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.345 \text{ g cm}^{-3}$ , 223(2) K, 10507 gemessene Reflexe, davon 7334 unabhängige [ $R_{\text{int.}} = 0.0368$ ], 3819 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 490 Parameter,  $R = 0.0592$ ,  $wR_2$ (alle Daten) = 0.1879. **1b**: Vierkreisdiffraktometer Siemens P4,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scans, Patterson-Methode, Verfeinerung gegen  $F^2$ , empirische Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 21.74 \text{ cm}^{-1}$ , H-Atomlagen in berechneten Positionen. Rechenprogramme SHELXS-97, SHELXL-97, SHELXTL-5.03. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 1355.8(4)$ ,  $b = 1410.2(2)$ ,  $c = 1413.4(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 74.298(14)$ ,  $\beta = 62.337(14)$ ,  $\gamma = 81.37(2)^\circ$ ,  $V = 2303.1(9) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.445 \text{ g cm}^{-3}$ , 223(2) K, 7596 gemessene Reflexe, davon 7231 symmetrieunabhängige [ $R_{\text{int.}} = 0.0562$ ], 6595 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 550 Parameter,  $R = 0.0397$ ,  $wR_2$ (alle Daten) = 0.1093. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-143722 (**1a**) und -142589 (**1b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [12] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H.-J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 978; H. Zhang, Y. Wang, A. K. Saxena, A. R. Oki, J. A. Maguire, N. S. Homane, *Organometallics* **1993**, 12, 3933; G. Boche, C. Boie, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 115; A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1647.
- [13] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, S.-E. Stiriba, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4877.
- [14] Die gewählte Schreibweise enthält keine Aussage zum elektrostatischen Anteil an der  $\text{Ln}\equiv\text{N}$ -Bindung. Sie entspricht aber den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen der  $\psi$ -isobalen Bindungsmodi **B** und **C**.<sup>[4]</sup>
- [15] K. C. Hultsch, J. Okuda, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 809; K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, 16, 4845; H. Noss, M. Oberthür, C. Fischer, W. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2283.
- [16] M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1996**, 29, 1798; H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1745; W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2492.

## Ein kombinatorisches Testverfahren für Trägerkatalysatoren für die heterogene Olefinpolymerisation\*\*

Martin Stork, Andreas Herrmann, Tanja Nemnich, Markus Klapper und Klaus Müllen\*

Die kombinatorische Chemie, die bereits einen großen Einfluss auf die pharmazeutische und biologische Forschung ausgeübt hat, fand in der letzten Zeit auch Anwendung in der Katalysatorforschung, insbesondere bei High-Throughput-Methoden.<sup>[1]</sup> Dennoch gibt es erst wenige Ansätze, diese Fortschritte in der Polymerforschung einzusetzen.<sup>[2]</sup> Hier beschreiben wir einen neuen Ansatz: markierte Träger zum Testen und für den direkten Vergleich von silica-<sup>[3]</sup> und

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, M. Stork, A. Herrmann, T. Nemnich, M. Klapper Max-Planck-Institut für Polymerforschung Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland) Fax: (+49) 6131-379-350 E-mail: Muellen@mpip-mainz.mpg.de

[\*\*] Wir danken der BASF AG, Ludwigshafen, für das zur Verfügung gestellte Methylaluminloxan und den Katalysator **A**.