

Scheiben; ^{31}P -NMR: Bruker AM-400, 161.975 MHz, 85proz. H_3PO_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 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 cm^{-1} (vw); ^{31}P -NMR (THF, 25°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 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 NaO_3SCF_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 cm^{-1} (vw); ^{31}P -NMR (THF, 25°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 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, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -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, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -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 ψ -isobalen Bindungsmodi **B** und **C**.^[4]
- [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.^[1] Dennoch gibt es erst wenige Ansätze, diese Fortschritte in der Polymerforschung einzusetzen.^[2] Hier beschreiben wir einen neuen Ansatz: markierte Träger zum Testen und für den direkten Vergleich von silica-^[3] 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**.

polymergeträgerten^[4] Katalysatoren für industrielle Olefinpolymerisationen.^[5] Im Unterschied zu einem literaturbekannten Verfahren,^[2c] das zur Identifizierung eine chemische Umwandlung erfordert, werden die unterschiedlichen Produkte, erzeugt durch die verschiedenen Katalysatoren, hierbei direkt mittels Fluoreszenz unterscheidbar gemacht. Dies beschleunigt die Optimierung und Standardisierung von geträgerten Katalysatorsystemen, ihren Polymerisationsbedingungen (z.B. Temperatur, Druck und Comonomerkonzentrationen) sowie den Produkteigenschaften durch die Verwendung bereits existierender Anlagen.

Diese rein kombinatorische Methode beginnt mit der Markierung verschiedener Katalysatoren mit Fluoreszenzfarbstoffen, die über unterschiedliche Emissionswellenlängen verfügen. Die markierten Katalysatoren werden gemischt und in einem einzigen Polymerisationsreaktor eingesetzt. Während der Olefinpolymerisation erzeugt jedes einzelne Katalysatorpartikel nach dem Partikelwachstumsmechanismus^[6] ein einziges Produktpartikel.

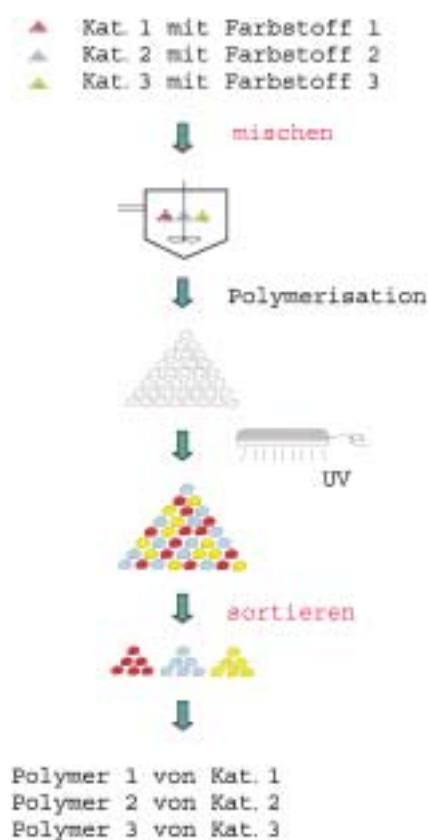


Abbildung 1. Das kombinatorische Verfahren.

Um die unterschiedlichen Komponenten der Produktmischung den eingesetzten Katalysatoren zuzuordnen, wird das Polymergranulat UV-Licht ausgesetzt. Durch die unterschiedlichen Emissionen der Farbstoffe, die in den Produktpartikeln enthalten sind, können diese direkt identifiziert werden. Dies erlaubt eine manuelle Trennung für die Charakterisierung. Somit können die Eigenschaften der einzelnen Polymerprodukte direkt den eingesetzten Katalysatoren zugeordnet werden (Abbildung 1).

Für die Markierung der Katalysatoren wählten wir Rylenfarbstoffe (Abbildung 2) aufgrund ihrer chemischen Stabilität, ihrer hohen Tendenz zur Physisorption auf Silica sowie ihrer hohen Fluoreszenzquantenausbeute.^[7] Es konnte gezeigt werden, dass diese Farbstoffe keinen Einfluss auf die Polymerisation haben und unter den Polymerisationsbedingungen stabil sind (Tabelle 1).

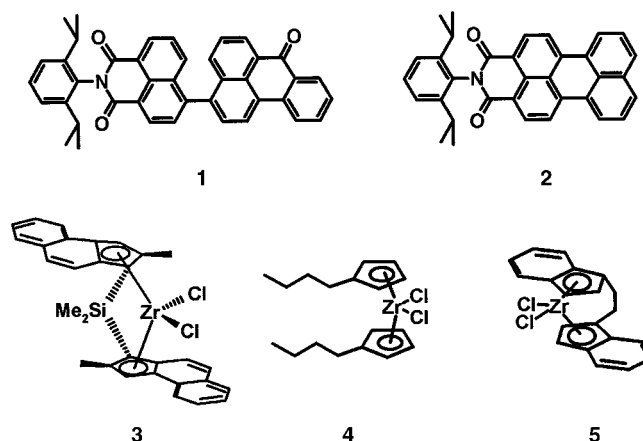


Abbildung 2. Farbstoffe und Metallocene.

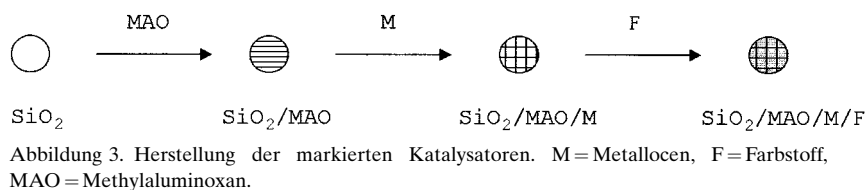
Tabelle 1. Vergleich des Polymerisationsverhaltens markierter und nicht markierter Katalysatoren **A**.^[a]

	Farbstoff	<i>P</i> [bar]	<i>T</i> [°C]	Produktivität [g(PE)g(Kat) ⁻¹ h ⁻¹]	<i>M</i> _n
1	–	40	70	1180	180 000
2	2	40	70	1220	177 000
3	–	40	50	320	188 000
4	2	40	50	320	194 000
5	–	40	30	60	277 000
6	2	40	30	60	318 000
7	–	20	70	200	78 000
8	2	20	70	200	82 000

[a] *P*: Druck, *T*: Polymerisationstemperatur. 5 mL Triisobutylaluminium (TIBA).

Katalysator **A**, bestehend aus dem Metallocen **3** (Dimethylsilylbis(2-methylbenzindenyl)zirkonumdichlorid, Abbildung 2), silicageträger und aktiviert mit MAO (Methylaluminoxan), wurde mit dem Perylenmonoimid **2** eingefärbt und mit dem entsprechenden ungefärbten Katalysator bei unterschiedlichen Polymerisationsdrücken und -temperaturen verglichen (Tabelle 1). In allen Fällen wurden für die korrespondierenden Experimente mit und ohne Farbstoff ähnliche Produktivitäten gefunden. Die entsprechenden Polyethylenprodukte hatten ähnliche Molekulargewichte, Polydispersitäten sowie Morphologien.

Die Katalysatoren wurden nach der unter *Experimentelles* beschriebenen Imprägnierungsmethode hergestellt (Abbildung 3).^[8]



Zur Untermauerung unseres Konzeptes eines kombinatorischen Verfahrens wurde ein Satz zweier Katalysatoren simultan eingesetzt. Katalysator **B** enthielt Bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid **4** mit dem Benzanthronyl-naphthalinimid **1** als Markierungsfarbstoff (Abbildung 2). Katalysator **C** enthielt Ethylen-bis(indenyl)zirconiumdichlorid **5** und das Perylenmonoimid **2** (Abbildung 2). Das Zirconocen **4** und das Ansazirconocen **5** wurden wegen ihrer ähnlichen Aktivitäten ausgewählt. Sie erzeugen Partikel ähnlicher Größe, wobei das Polyethen jedoch ein unterschiedliches Molekulargewicht sowie eine unterschiedliche Polydispersität aufweist, und demonstrieren die Effizienz unserer Methode.

Beim gleichzeitigen Einsatz der Katalysatoren **B** und **C** wurden Polyethenpartikel (siehe *Experimentelles*) in Form von kugelförmigen Partikeln eines Durchmessers zwischen 0.5 und 2 mm erhalten. Setzt man diese Partikel UV-Licht aus, fluoreszieren sie mit unterschiedlicher Farbe. Das fluoreszenzmikroskopische Bild (Abbildung 4) lässt deutlich zwei unterschiedliche Arten von Teilchen erkennen: fluoreszierende

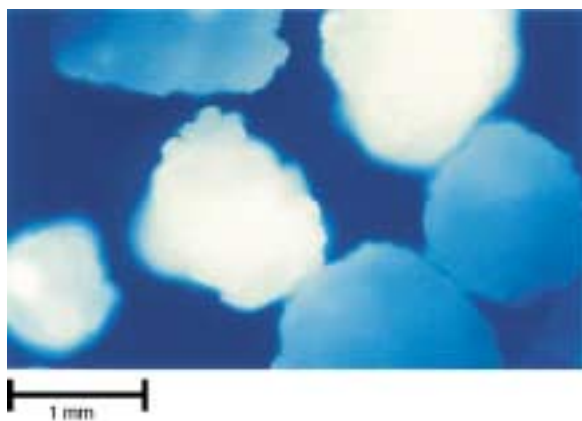


Abbildung 4. Fluoreszenzmikroskopisches Bild der Polyethenpartikel, die mit den markierten Katalysatoren **B** und **C** erzeugt wurden.

und nicht fluoreszierende. Durch die unterschiedlichen Absorptionsmaxima und die Wahl entsprechender optischer Filter konnte jeder Farbstoff getrennt angeregt werden: Licht einer Wellenlänge von 436 nm regt ausschließlich **2** an, während **1** dunkel bleibt. Das unterschiedliche Fluoreszenzverhalten der Farbstoffe ermöglichte eine exakte Zuordnung der Partikel zu den eingesetzten Katalysatoren **B** und **C**.

Zur Separation wurden die Teilchen UV-Licht von 354 nm ausgesetzt und etwa 15 Teilchen (ca. 15 mg) der einzelnen Farben aussortiert. Diese Menge war ausreichend für eine Standardcharakterisierung. Damit waren wir in der Lage, die Copolymerzusammensetzung (durch NMR-Spektroskopie), die Schmelzpunkte (durch DSC-Messungen), Molekulargewichte und Polydispersitäten (durch GPC) sowie den Kristallinitätsgrad (durch Pulverdiffraktometrie) zu bestimmen.

Die Emissionsspektren sowie die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen der Polyethenpartikel lassen keinerlei Migration der Farbstoffe zwischen den einzelnen Partikeln erkennen. Darüber hinaus konnte die Stabilität der Farbstoffe

unter den aggressiven Polymerisationsbedingungen mit starken Lewis-Säuren und alkylierenden Agentien gezeigt werden.

Für jede Probe zeigt der Verlauf der GPC-Kurve eine monomodale Verteilung. Katalysator **B** erzeugte Polyethen mit einem Molekulargewicht M_n von 207 000 Da und einer Molekulargewichtsverteilung D von 2.24. Polyethen von Katalysator **C** hat ein etwa halb so hohes Molekulargewicht M_n von 124 000 Da und einer breiteren Verteilung D von 3.47. Diese Ergebnisse stimmen exakt mit den GPC-Daten überein, die aus Einzelversuchen mit den beiden Katalysatoren erhalten wurden. Weiterhin zeigt die Form der Kurven, dass kein Austausch der Metallocene zwischen den Partikeln stattgefunden hat.

Um einen Austausch von Farbstoff auf der einen und Metallocen auf der anderen Seite zwischen den Trägerteilchen ausschließen zu können, wurden zwei unterschiedliche Katalysatoren mit stark abweichenden Copolymerisationseigenschaften eingesetzt. Mittels DSC-Messungen wurden die Schmelzpunkte als Maß für den Comonomereinbau herangezogen. Eine Migration der Metallocene wäre leicht anhand einer Abweichung vom erwarteten Schmelzpunkt festzustellen.

Katalysator **D** enthielt **4** und als Farbstoff **2**. Katalysator **E** enthielt **3** und wurde mit **1** markiert. Jedes Katalysatorsystem wurde separat ohne sowie mit Farbstoffmarkierung und dann markiert als Mischung zur Polymerisation eingesetzt. Tabelle 2 zeigt, dass der Farbstoff keinen Einfluss auf Schmelzpunkt und Molekulargewicht hat. Dies verdeutlicht die Unabhängigkeit des Copolymerisationsverhaltens vom Vorhandensein des Farbstoffes. Wichtiger noch: Die Polymere, die mit den isoliert eingesetzten Katalysatoren hergestellt wurden, zeigten die gleichen Eigenschaften wie bei der Polymerisation als Katalysatormischung.

Tabelle 2. Copolymerisation von Ethen/Hexen (40 bar, 70 °C, 5 mL TIBA).

	Farbstoff	Zirconocen	T_m	M_n
D	–	4	129.3	113 000
	1	4	129.9	107 000
E	–	3	119.5	227 000
	2	3	119.0	234 000
Mischung D + E				
Teilchen von D	1	4	129.3	117 000
Teilchen von E	2	3	120.3	221 000

Das hier beschriebene Konzept lässt sich in bestehenden Polymerisationsanlagen etablieren. Der Satz von zwei Katalysatoren kann auf einfache Art erweitert werden, da die verwendeten Rylene Farbstoffe in ausreichender Vielfalt mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen zur Verfügung stehen, die das gesamte sichtbare Spektrum abdecken.^[9] Unsere schnelle Testmethode zum Vergleich von Trägerkatalysatoren unter identischen Bedingungen ist auch für andere heterogene Polymerisationsprozesse verwendbar. Um größere Bibliotheken heterogener Katalysatoren herzustellen, ist es selbstverständlich notwendig, automatische Methoden zur Auswahl und Charakterisierung der Partikel einzusetzen.

Experimentelles

Verfahren zur Trägerung und Markierung von Zirconocenen: Alle Experimente wurden unter Argon mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Katalystor **B**: 2.50 g SiO₂/MAO (25% MAO auf Silica, TA 02794/HL, Witco GmbH, Bergkamen) wurden in 100 mL Toluol suspendiert, dann wurden 7 mg **4** in 50 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben. Diese Mischung wurde 2 h gerührt. Nachfolgend wurde eine Lösung von 60 mg **1** in 50 mL Toluol tropfenweise zugegeben und die Mischung eine weitere Stunde gerührt. Die nahezu farblose überstehende Lösung wurde abfiltriert, das erhaltene Silica/MAO/Zirconocen/Farbstoff-System zweimal mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Katalysatoren **C–E** wurden auf die gleiche Weise hergestellt.

Polymerisationen: Allgemeines Verfahren: Zwei Katalysatoren wurden gemischt und gleichzeitig in einem Reaktorbehälter zur Ethenpolymerisation eingesetzt. 400 mL Isobutan und 5 mL TIBA (10% in *n*-Hexan) wurden in einen 1-L-Stahlautoklaven (Büchi) gegeben und mit Ethen gesättigt (Standardbedingungen: 40 bar, 70 °C). Die Mischung der Katalysatoren wurde durch eine Schleuse mittels Argon in den Reaktor gebracht. Nach 90 min wurde die Reaktion durch Ablassen des Druckes beendet.^[10]

Eingegangen am 17. November 1999,
veränderte Fassung am 9. August 2000 [Z 14287]

- [1] a) S. M. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350; b) P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484; c) A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644; d) M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2791; M. T. Reetz, M. H. Becker, H.-W. Klein, D. Stöckigt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1758; e) B. Jandeleit, D. J. Schäfer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2495.
- [2] a) S. Brocchini, K. James, V. Tangpasuthadol, J. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4553; b) X.-D. Xiang, X. Sung, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schulz, *Science* **1995**, *268*, 1738; c) T. R. Boussie, C. Coutard, H. Turner, V. Murphy, T. S. Powers, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3272; d) C. Hinderling, P. Chen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2253.
- [3] a) H.-H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143 Berichtigung: *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1368; b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.-M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; c) G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer, Berlin, **1995**.
- [4] a) S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. W. Walzer, A. J. Dias, *Science* **1998**, *280*, 270; b) M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 210.
- [5] M. Stork, A. Herrmann, M. Klapper, K. Müllen, DE-B 199 27 483, **1999**.
- [6] a) G. Fink, B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 392; b) E. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. Part A* **1995**, *3*, 2393.
- [7] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. DeFeyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [8] A. Herrmann, M. Stork, K. Müllen, DE-B 199 27 482, **1999**.
- [9] a) Übersicht: H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477; b) L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229; c) H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323; d) F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, J. Uebe, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6847; e) U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434.
- [10] Alle hier vorgestellten Polymerisationsexperimente wurden mindestens zweimal reproduziert.

Maßgeschneiderte Alken-Oligomerisierung mit Zeolith H-ZSM-57**

Johan A. Martens,* Raman Ravishankar,
Igor E. Mishin und Pierre A. Jacobs

Die Oligomerisierung kurzer Alkene dient in der chemischen Industrie zur Herstellung von C₆- bis C₁₂-Alkenen, die ihrerseits zu Weichmachern und Tensidalkoholen hydroformyliert werden.^[1] Industrielle Alken-Oligomerisierungen in flüssiger Phase liefern mit Übergangsmetallkatalysatoren unverzweigte 1-Alkene.^[1–3] Für die Synthese verzweigter höherer Alkene werden die Ausgangsalke in flüssiger, gasförmiger, flüssig-gasförmiger oder überkritischer Phase mit heterogenen sauren Katalysatoren umgesetzt.^[1, 4, 5]

Der 1935 von Ipatieff und Egloff^[6] entwickelte Katalysator phosphorige Säure auf Kieselgur wird in der Oligomerisierung von verdünntem Propen und Buten bei Temperaturen und Drücken von bis zu 520 K bzw. 8.5 MPa eingesetzt.^[7] Der Katalysator ist unselektiv, die Betriebsbedingungen sind kritisch. Saure Zeolithe, insbesondere H-ZSM-5, werden für die Umwandlung leichter Alkene in Kohlenwasserstoff-Treibstoffe und -Schmiermittel genutzt.^[8] Prozesstemperaturen oberhalb von 473 K sind hierbei erforderlich, um ein Verstopfen der Kanäle durch Ablagerung höherer Oligomere zu vermeiden.^[9] In ZSM-5 müssen die Oligomerisierungsprodukte zunächst in ihre linearen Isomere umgelagert werden, damit sie aus dem Kanalsystem diffundieren können.^[10] Des Weiteren katalysiert H-ZSM-5 neben der Oligomerisierung auch Cyclisierungen und Wasserstoffübertragungsreaktionen, die zu komplexen Reaktionsgemischen führen, welche auch Arene, Cycloalkane und Alkane enthalten.^[11]

Bei der sauer katalysierten Alken-Oligomerisierung sind Alkylcarbeniumionen beteiligt: Die Einzelschritte der Reaktion sind 1) die Protonierung des Alkens unter Bildung eines Alkylcarbeniumions, 2) die Addition eines weiteren Alkens an das Alkylcarbeniumion, 3) eine mögliche Gerüstumlagerung und 4) die Deprotonierung. Ist im Schritt 2) die Annäherung der Doppelbindung an das positiv geladene Kohlenstoffatom erschwert, so wandert ein allylisches Wasserstoffatom unter Bildung eines Alkans und eines Allylkations. Letzteres ist eine Vorstufe von den Katalysator deaktivierenden Verbindungen.^[12] Der ideale Zeolith-Katalysator sollte demnach eine kreuzweise Anordnung des Alkens und des Alkylcarbeniumkations gegenüber einer parallelen begünstigen, um die Wasserstoffübertragung zu unterdrücken (Abbildung 1).

Beim Durchforsten der bekannten Zeolithstrukturen^[13] nach einem passenden Porensystem stießen wir auf Zeolith ZSM-57 mit MFS-Topologie. Dieser kaum untersuchte Zeo-

[*] Prof. J. A. Martens, Dr. R. Ravishankar, Dr. I. E. Mishin, Prof. P. A. Jacobs
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse
Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, 3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32) 16-321998
E-mail: johan.martens@agr.kuleuven.ac.be

[**] J.A.M. und P.A.J. danken der flämischen Regierung für die finanzielle Unterstützung (G.O.A.) dieser Arbeit.