

Abb. 5. Perspektivischer Blick auf die  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ -Struktur in  $\vec{c}$ -Richtung, der die tunnelartigen Hohlräume zeigt. Große dunkle Kugeln, kleine dunkle Kugeln und helle Kugeln stellen Nb-, O- bzw. Cl-Atome dar.  $[\text{TiCl}_4\text{O}_2]$ -Oktaeder sind in Polyederdarstellung wiedergegeben.

worden (> 90%). Das Gemenge wurde unter trockenem Schutzgas in eine Quarzampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wurde 60 h auf 720 °C erhitzt und dann in 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Verbindung kristallisiert in Form von schwarzen, säulenförmigen Kristallen (dunkelbraun beim Verreiben). Das Produkt wurde anhand des Röntgenpulverdiagramms identifiziert, das mit dem auf der Grundlage der Kristallstrukturdaten von  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$  berechneten Diagramm übereinstimmte. Die Kristalle zersetzen sich an Luft nicht.

Eingegangen am 12. Mai,  
veränderte Fassung am 30. Oktober 1997 [Z 10430]

**Stichwörter:** Cluster · Niob · Titan

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159–183.
- [2] a) H. Schäfer, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849; b) C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 933–948.
- [3] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1463–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1437–1456.
- [4] S. Ihmaïne, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 323–332.
- [5] A. Lachgar, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 15–19.
- [6] M. J. Geselbracht, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 1–5.
- [7] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Wöhrlé, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 150–170.
- [8] M. E. Sägebarth, A. Simon, H. Imoto, W. Weppner, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1589–1596.
- [9] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 908–912.
- [10] J. Xu, T. Emge, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 21–29.
- [11] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
- [12] a) S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 1049–1060; b) S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 43–48; c) C. Perrin, S. Cordier, S. Ihmaïne, M. Sergent, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 123–133.
- [13] Kristallstrukturanalyse von  $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4$ : monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 12.729(3)$ ,  $b = 14.570(3)$ ,  $c = 12.586(3)$  Å,  $\beta = 95.38(3)$ °,  $V = 2323.9(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.469$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2240$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.116$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 298$  K. 11197 Reflexe (davon 5132 unabhängige) wurden gemessen im Bereich

$2.1 \leq 2\theta \leq 53.1$ ° im  $\theta$ -2θ-Scan-Modus. Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ( $T_{\min} = 0.252$ ,  $T_{\max} = 0.317$ ), Strukturlösung und -verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXS-86 und SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) mit 5131 Reflexen (außer einem Reflex, der einen stark negativen  $F^2$ -Wert aufwies, wurden alle unabhängigen Reflexe berücksichtigt). Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.  $R_1 = 0.058$ ,  $wR_2 = 0.063$  für 121 Parameter. Max./min. Restelektronendichte 1.444/−0.924 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406839 angefordert werden.

- [14] K.-H. Lii, P. F. Shin, T.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4373–4377.
- [15] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.

## Methylalumoxan-MCM-41 als Cokatalysator bei der Cooligomerisierung von Ethen und Propen mit $\{\text{C}_2\text{H}_4(1\text{-indenyl})_2\}\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ \*\*

Lieven K. Van Looveren,\* Daneel F. M. C. Geysen, Karen A. L. Vercruyse, Bart H. J. Wouters, Piet J. Grobet und Pierre A. Jacobs

Die Entdeckung von Metallocenkatalysatoren mit einer aktiven Stelle hat zu drastischen Veränderungen bei Polymerisationen von  $\alpha$ -Olefinen geführt.<sup>[1]</sup> Neben Strukturveränderungen am Metallocengerüst, die stereochemisch eindeutig verlaufende Polymerisationen ermöglichen sollten, hat sich die Substitution und Reduktion des überschüssigen Methylalumoxans (MAO) als wichtige Herausforderung erwiesen. MAO dient als schwach koordinierendes Anion und aktiviert das Metallocen. Der MAO-Gehalt kann durch Heterogenisieren auf Trägermaterialien wie Silicium- oder Aluminiumoxid minimiert werden. Leider müssen nach dem Imprägnieren mit MAO oder Trimethylaluminium (TMA) diese Reagentien weiterhin zugesetzt werden, um katalytische Aktivität zu erzielen. Außerdem weist das mit diesen Katalysatoren erhaltene Polymer eine breitere Verteilung des Molekulargewichts auf.<sup>[2]</sup>

Wir berichten über ein neues heterogenes Alumoxanderivat, das durch In-situ-Hydrolyse von TMA im mesoporösen

[\*] Ir. L. K. M. Van Looveren, Ir. D. F. M. C. Geysen, Ir. K. A. L. Vercruyse, Ir. B. H. J. Wouters, Prof. Dr. P. J. Grobet, Prof. Dr. Ir. P. A. Jacobs  
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse  
Departement Interfasechemie, K.U. Leuven  
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)  
Telefax: Int. +16/321998  
E-mail: lieven.vanlooveren@agr.kuleuven.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der belgischen Regierung gefördert (IUAP-PAI-Stipendium). L. K. V. L. und P. J. G. wurden durch das IWT bzw. das FWO unterstützt. Für hilfreiche Diskussionen danken wir D. De Vos.

silicatischen Wirt MCM-41 hergestellt wird. Spektroskopische und physikalisch-chemische Untersuchungen dieser neuartigen Festkörper weisen auf eine MAO-Phase hin, die chemisch an die Porenwände des Trägers gebunden ist. Diese MAO-Phase ist für Zirconocen zugänglich, so daß kein weiteres Alumoxan zugesetzt werden muß, um die Cooligomerisierung von Ethen und Propen zu katalysieren. Besonders bei niedrigen Konzentrationen ist der MAO-MCM-41-Katalysator aktiver als das sonst gleiche, auf amorphem Siliciumdioxid beruhende System und als das homogene System. Das Molekulargewicht und die physikalischen Eigenschaften der Cooligomere sind von der Porengröße des MCM-41-Trägers abhängig. Dies deutet auf eine formselektive Oligomerisierung hin. Der Hauptvorteil der In-situ-Alumoxan-Synthese gegenüber der Physisorption liegt in der Vermeidung der Clusterbildung. Das empfindliche Gleichgewicht zwischen Verankerung an der Oberfläche von MCM-41 und der Delokalisierung der negativen Ladung bestimmt die Koordinationsfähigkeit des Alumoxans.

Unterschiedliche MCM-41-Träger wurden auf bekannte Weise mit Tensiden verschiedener Kettenlänge hergestellt.<sup>[3, 4]</sup> Verwendet man die quartären Ammoniumverbindungen  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+X^-$  ( $n = 10, 14$  und  $16$ ) als Template, weisen die MCM-41-Träger  $d_{100}$ -Abstände von  $2.89$ ,  $3.50$  bzw.  $3.99$  nm auf. Verschiedene Siliciumquellen (Ludox, Cab-O-Sil und TEOS) wurden für die Synthesen verwendet. Die Alumoxanmaterialien wurden durch kontrollierte In-situ-Hydrolyse von TMA in einem kontinuierlich gerührten und auf  $273\text{ K}$  gekühlten Reaktor hergestellt. Während der Behandlung mit TMA verschwanden die Banden der O-H-Oberschwingung bei  $6900\text{ cm}^{-1}$  und die der Kombinationsschwingung des wasserhaltigen MCM-41 bei  $5208\text{ cm}^{-1}$ , und es traten Banden einer C-H-Oberschwingung und einer Kombinationsschwingung bei  $5952$  bzw.  $4386\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[5]</sup> Im in diffuser Reflexion aufgenommenen UV/Vis-Spektrum entsteht bei  $300\text{ nm}$  eine breite Bande, die auf einen für Alumoxan typischen Ladungsübergang zwischen Aluminium und Sauerstoff hindeutet.<sup>[6]</sup> Das  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von MAO-MCM-41 enthält ein breites Signal bei  $\delta = -7.4$ , das den Methylgruppen des Alumoxans zugeordnet wird. Das Fehlen eines scharfen überlagerten Signals von angelagertem TMA ( $\delta = -5.3$ ) erlaubt den Schluß, daß TMA vollständig zu Alumoxan umgesetzt wurde.<sup>[7]</sup> Das Schicksal der Silanolfunktionen wurde  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 1). Im CP-Modus lassen sich selektiv Siliciumatome mit Hydroxygruppen, wie  $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$  ( $Q_2$ ,  $\delta = -91.6$ ) und  $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$  ( $Q_3$ ,  $\delta = -100.6$ ), nachweisen.<sup>[8]</sup> Siliciumatome mit vier benachbarten Tetraederzentren ( $Q_4$ ) werden mit dieser Methode nicht erfaßt. Nach der TMA-Behandlung enthielten die Spektren keine  $Q_2$ - und  $Q_3$ -Signale mehr, was ein Beleg dafür ist, daß das Alumoxan kovalent an die Silanolgruppen des MCM-41-Trägers gebunden ist. Das  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum des MAO-MCM-41 enthält ein breites Signal zwischen  $\delta = 0$  und  $80$  (Abb. 2), was auf die Wechselwirkung des Lewis-sauren Aluminiumzentrums des Alumoxans mit den Brückensauerstoffatomen des mesoporösen Trägers zurückgeführt wird. Aluminiumatome, die 3-, 4-, 5- oder 6fach umgeben sind, können zu diesem Signal beitragen. Physisorbiertes und reines MAO sind nicht derartig

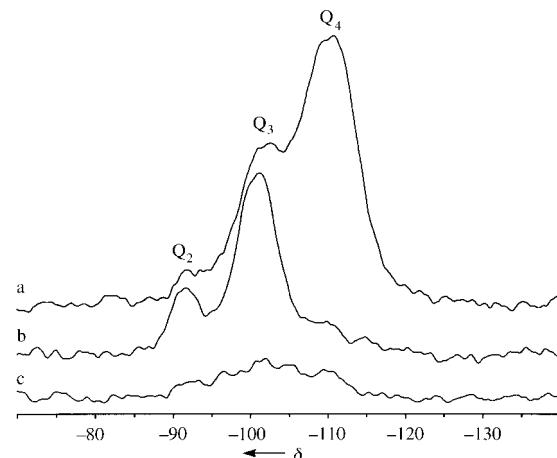


Abb. 1. a)  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von hydratisiertem MCM-41, hergestellt mit Ludox. b)  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von hydratisiertem MCM-41 und c) von MAO-MCM-41.

umgeben, d.h., daß sich in den MAO-Agglomeraten Sauerstoff- und Aluminiumatome nicht nahe genug kommen, um miteinander wechselwirken zu können, und Wechselwirkungen mit dem MCM-41-Gerüst sind ebenfalls nicht möglich (Abb. 2).

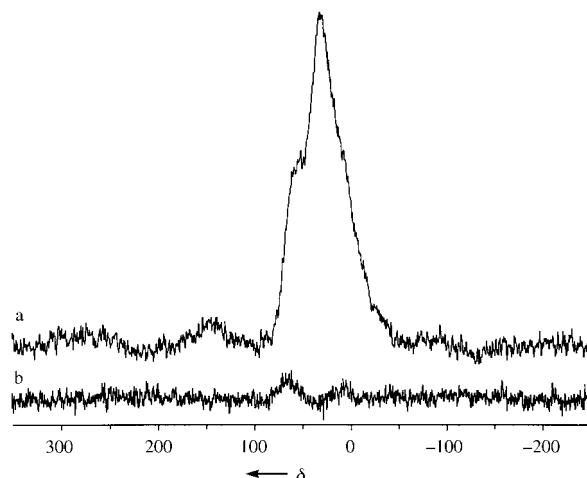


Abb. 2.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum a) von MAO-MCM-41 (3000 Akkumulationen) und b) von MAO, physisorbiert auf MCM-41 (10000 Akkumulationen).

Elektronenstrahl-Mikroanalysen (EPMA) ergaben ein mittleres Si/Al-Verhältnis von  $0.88$  mit der sehr kleinen Abweichung von  $0.11$ . Demzufolge liegen  $72\text{ Mol-}\%$  des zugesetzten TMAs als Alumoxan vor und sind gleichmäßig auf dem Träger verteilt. Die mittleren Porendurchmesser von MCM-41 sind wegen des Alumoxans von  $2.75$  auf  $2.40\text{ nm}$  verringert, und die Oberfläche nimmt von  $880$  auf  $470\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  ab. In diesen Poren tritt keine Kapillarkondensation auf, d.h., die Kanäle sind nicht mehr meso-, sondern mikroporös.

Um den einsatzbereiten Katalysator zu erhalten, wurde *rac,meso*-Ethylenglycidyletherbis(1-indenyl)dimethylzirconium  $[(\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind}))_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$  in verschiedenen Al/Zr-Verhältnissen unter kräftigem Rühren zu einer Suspension des MAO-MCM-41 in Toluol gegeben. In Tabelle 1 sind repräsentative Aktivitäten für die Cooligomerisierung von Ethen und Propen mit

Tabelle 1. Cooligomerisierung von Ethen und Propen mit dem *ansa*-Metallocen  $[(C_2H_4(ind)_2)Zr(CH_3)_2]$  auf MAO-MCM-41 bei 343 K in Toluol.

Nr.	Träger <sup>[a]</sup>	Al/Zr <sup>[b]</sup>	Aktivität <sup>[c]</sup>	$M_n^{[d]}$	$M_w/M_n^{[d]}$	WE [Mol-%] <sup>[e]</sup>
1	Ludox, C <sub>16</sub>	180	4.12	1280	1.99	55.8
2	Ludox, C <sub>14</sub>	180	3.85	1730	1.94	54.6
3	Ludox, C <sub>16</sub>	360	4.37	830	1.97	58.0
4	Cab-O-Sil, C <sub>10</sub>	360	4.32	880	2.00	57.9
5	Ludox, C <sub>16</sub>	90	3.55	1890	1.99	53.5
6	TEOS, C <sub>16</sub>	360	4.45	790	1.87	56.4
7	TEOS, C <sub>16</sub>	180	4.34	830	2.08	55.9
8	TEOS, C <sub>16</sub>	90	4.30	940	2.13	55.8
9	TEOS, C <sub>16</sub>	40	3.88	1280	1.94	55.3
10	Ludox, C <sub>16</sub> <sup>[f]</sup>	90	2.43	5590	—	56.7
11	Ludox, C <sub>16</sub> <sup>[f]</sup>	90	2.43	960	2.46	45.1

[a] Die Siliciumquellen waren Ludox, Cab-O-Sil und TEOS und die Template Hexadecyltrimethylammoniumchlorid C<sub>16</sub>TMACl (C<sub>16</sub>), Tetradecyltrimethylammoniumbromid C<sub>14</sub>TMABr (C<sub>14</sub>) oder Decyltrimethylammoniumbromid C<sub>10</sub>TMABr (C<sub>10</sub>). [b] Das Al/Zr-Verhältnis wurde basierend auf dem Al-Gehalt des MAO-MCM-41 bestimmt. [c] Cooligomerisierungsaktivitäten ( $10^6 \text{ g h}^{-1}$  pro mol Zr) des Zirconocens nach 75 min Reaktionszeit. [d] Das numerische Mittel des Molekulargewichtes ( $M_n [\text{g mol}^{-1}]$ ) und die Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) des Cooligomers wurden auf Polystyrolstandards bezogen und auf einer GPC-Chrompack-Microgel-3-Mix-Säule mit einem Brechungssindexdetektor bestimmt. [e] WE = Wiederholungseinheiten von Propen. Gaschromatographisch bestimmter Propenanteil am Cooligomer nach 75 min. [f] Die Reaktionen 10 und 11 wurden bei 308 bzw. 373 K durchgeführt.

$[(C_2H_4(ind)_2)Zr(CH_3)_2]$ /MAO-MCM-41 angegeben. Die Polydispersität des Cooligomers weist stets Werte um 2 auf, was darauf hinweist, daß der Katalysator nur eine aktive Stelle enthält.

Allerdings hat die Porengröße einen erheblichen Einfluß. Eine Verkleinerung des Porenradius durch Variation der Kettenlänge des Tensides bei der MCM-41-Synthese (Nr. 1–4) führt zu einer Vergrößerung des Molekulargewichts und verändert die physikalischen Eigenschaften des Produktes von flüssig (Fließpunkt 253 K) zu wachsartig (Fließpunkt 265 K). Der Einfluß der Porengröße ist bei niedrigen Al/Zr-Verhältnissen noch deutlicher (Nr. 1, 2). Kleine Porendurchmesser sollten den Eintritt des Metallocens in die Kanäle des Wirtes behindern, was sich in einer geringeren Oligomerisierungseffizienz widerspiegelt. Bei kleineren Al/Zr-Verhältnissen hingegen sind die katalytischen Aktivitäten im allgemeinen niedriger und das Molekulargewicht höher, weil der Einbau von Propen in das Oligomer verringert wird (Nr. 1, 3, 5). Die Temperaturerhöhung von 308 (Nr. 10) auf 343 K (Nr. 5) bedingt höhere Aktivitäten und niedrigere Molekulargewichte. Weiteres Steigern der Temperatur auf 373 K (Nr. 11) verringert jedoch die Aktivität und vergrößert das Molekulargewicht. Bei diesen hohen Temperaturen wird die geringe Löslichkeit von Propen in Toluol zum limitierenden Faktor.

Verwendet man zur MCM-41-Synthese anstelle von Ludox Tetraethylorthosilicat (TEOS) als Siliciumquelle, steigt sich die Aktivität des Katalysators, während sich das Molekulargewicht des Produktes verringert. Dies gilt für alle untersuchten Al/Zr-Verhältnisse (vgl. Nr. 3, 1 und 5 mit 6, 7 und 8). Bei der Synthese der MCM-41-Träger mit Ludox und TEOS wurden Template gleicher Kettenlänge eingesetzt. Verwendete man TEOS enthielt die Verbindung dem <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum zufolge jedoch wesentlich weniger Silanolgruppen. Dies wird durch den Vergleich der niedrigen Q<sub>2</sub>/Q<sub>4</sub>- und Q<sub>3</sub>/Q<sub>4</sub>-Verhältnisse von  $6.6 \times 10^{-2}$  und  $4.2 \times 10^{-1}$  mit den Ludox-Proben mit Q<sub>2</sub>/Q<sub>4</sub>= $9.2 \times 10^{-2}$  und Q<sub>3</sub>/Q<sub>4</sub>= $4.4 \times 10^{-1}$  belegt. Geringere Q<sub>2</sub>- und Q<sub>3</sub>-Konzentrationen sollten zu weniger Reaktionsstellen für Alumoxan führen, woraus eine stärkere Delokalisierung der negativen Ladung und damit

bessere katalytische Eigenschaften resultieren sollten, da die sehr geringe Ligandenstärke des Alumoxans noch weiter gesenkt wird.

In Tabelle 2 wird MAO-MCM-41 mit dem homogenen MAO-haltigen System und auf anderen Trägern befindlichen MAO-Systemen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen verglichen. Die katalytische Aktivität für die Oligomerisierung der optimierten MAO-MCM-41-Materialien (Tabelle 1, Nr. 6–8) übersteigt die des homogenen Systems (Tabelle 2, Nr. 1–3) bei allen untersuchten Al/Zr-Verhältnissen. Selbst bei sehr

Tabelle 2. Vergleich der Cooligomerisierung von Ethen und Propen mit dem homogenen MAO-System und verschiedenen MAO-haltigen Trägern bei 343 K in Toluol.

Nr.	Träger	Al/Zr	Aktivität $M_n$	$M_w/M_n$	WE [Mol-%]
1	— <sup>[a]</sup>	360	4.34	840	2.05
2	— <sup>[a]</sup>	180	4.14	1110	2.14
3	— <sup>[a]</sup>	90	4.15	1150	2.06
4	Aerosil <sup>[b]</sup>	360	2.81	2170	1.91
5	MCM-41 <sup>[c]</sup>	90	—	—	—

[a] Referenzexperiment unter homogenen Bedingungen. [b] MAO-Aerosil wurde durch In-situ-Hydrolyse von TMA hergestellt. [c] MAO physisorbiert auf MCM-41, der mit Ludox und C<sub>16</sub>TMACl hergestellt wurde. WE = Wiederholungseinheit (näheres siehe Legende von Tabelle 1).

kleinen Al/Zr-Verhältnissen von 40 ist MAO-MCM-41 noch katalytisch aktiv (Tabelle 1, Nr. 9), das homogene System dagegen nicht. Auch mit amorphem, pyrogenem, MAO-haltigen SiO<sub>2</sub> (Aerosil, Tabelle 2, Nr. 4) wurden geringere Aktivitäten erhalten. Die sehr große für das Metallocen zugängliche Oberfläche in MAO-MCM-41 erschwert die Desaktivierung durch Bildung zweikerniger Komplexe, was als wahrscheinlichster Desaktivierungsmechanismus bei Trägermaterialien angenommen wird.<sup>[9]</sup> Die Physisorption von kommerziellem MAO auf MCM-41 ergibt im Vergleich zur In-situ-Alumoxan-Synthese in MCM-41 heterogene Träger mit einem sehr viel höheren Si/Al-Verhältnis von  $3.27 \pm 0.42$  (EPMA-Messung). Diese Katalysatoren waren bei der isotaktischen Polymerisation von Propen mit *rac*- $[(C_2H_4(ind)_2)$ –

$\text{ZrCl}_2$ ] weniger aktiv als das homogene System.<sup>[10]</sup> Zudem waren Katalysatoren mit auf MCM-41 physisorbiertem MAO bei einem Al/Zr-Verhältnis von 90 unter unseren Reaktionsbedingungen nicht aktiv (Tabelle 2, Nr. 5). Daher erscheint es aussichtsreicher, die Alumoxanzentren durch In-situ-Hydrolyse von TMA feinst verteilt an den Silanolgruppen des mesoporösen Trägers zu verankern.

### Experimentelles

MCM-41 wurde mit einem Gel folgender Zusammensetzung synthetisiert:  $\text{SiO}_2:\text{TEAOH:C}_{16}\text{TMACl:H}_2\text{O} = 1.00:0.21:0.30:44.81$ . Hierbei diente Ludox-AS-40 als Siliciumquelle und Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) und Hexadecyltrimethylammoniumchlorid ( $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ ) als Templat. Nach 24 h Reaktionszeit bei 383 K in einem Autoklaven wurde das Produkt mit Wasser und Ethanol gewaschen, getrocknet und bei 813 K 10 h calciniert. Röntgenpulverdiffraktogramme (Siemens-D5000,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) zeigen vier MCM-41-Reflexe zwischen 1 und  $12^\circ$  ( $2\theta$ ). Nach dem Calcinieren betrug der  $d_{100}$ -Abstand 3.99 nm. Eine ähnliche Gelzusammensetzung diente zur Herstellung des Wirtes mit  $\text{C}_{14}\text{TMABr}$ . Der  $d_{100}$ -Abstand des calcinierten Materials betrug 3.50 nm. Mit  $\text{C}_{10}\text{TMABr}$  als Templat mußte mit veränderter Gelzusammensetzung gearbeitet werden:  $\text{SiO}_2:\text{TMAOH:C}_{10}\text{TMABr:Na}_2\text{O:H}_2\text{O} = 1.00:0.09:0.32:0.09:63.45$ . Dieses Produkt wies  $d_{100}$ -Abstände von 3.03 nm auf.

MCM-41-Synthesen mit TEOS als Siliciumquelle wurden analog mit folgender Gelzusammensetzung durchgeführt:  $\text{TEOS:C}_{16}\text{TMACl:NaOH:H}_2\text{O} = 1.00:0.11:0.49:54.09$ .

Die calcinierten MCM-41-Proben und das Aerosil 380 (Degussa) wurden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 79.3% bei Raumtemperatur äquilibriert; danach enthielten die Proben 16–27 Gew.-% adsorbiertes Wasser. Diese Proben wurden in jeweils 270 mL Toluol in einem mit Stickstoff gefluteten und auf 273 K gekühlten Reaktor suspendiert und 1 h kontinuierlich gerührt. TMA (2.0 M Lösung in Toluol) wurde mit 20 mL Toluol verdünnt und langsam zu der Suspension gegeben. Das resultierende Wasser/Al-Verhältnis betrug dabei 1:1. Das MAO-MCM-41 wurde filtriert, mit Toluol gewaschen und unter Schutzgas getrocknet. In diffuser Reflexion aufgenommene UV/Vis-Spektren wurden an einem Varian-Cary-05-UV-VIS-NIR-Spektrometer erhalten. Stickstoffsorptionsisothermen wurden bei 77 K mit einem Omnisorp-100-CX-Gerät von Coulter aufgenommen. EPMA-Untersuchungen wurden mit einem JEOL-JXA-733-Rasterelektronenmikroskop vorgenommen. Reines  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dienten dabei als Standard.  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AMX-300-Spektrometer aufgenommen (59.62 MHz). Die Anregungspulse hatten eine Dauer von 3.5  $\mu\text{s}$  bei einer Rotationsfrequenz von 4 kHz.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-MSL-400-Spektrometer bei einer Resonanzfrequenz von 104.26 MHz für Al durchgeführt. Die Rotationsfrequenz betrug 12 kHz bei Kontaktzeiten von 0.61  $\mu\text{s}$ .

Um den einsatzbereiten Katalysator zu erhalten, wurden 0.036 mmol  $[(\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2)\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$ , erhalten durch Methylierung des Dichlorids  $[(\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2)\text{ZrCl}_2]$  mit TMA, unter Stickstoff zu der Suspension des in

situ hergestellten MAO-MCM-41 gefügt. Hierbei wurden Al/Zr-Verhältnisse von 360, 180, 90 und 40 gewählt.

Zur Physisorption von MAO wurden 85 g einer Toluollösung (10 Gew.-%, Witco) mit 0.77 g des calcinierten MCM-41 3 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Die Suspension wurde filtriert und mehrmals mit Toluol gewaschen. Die chemische Analyse des Trägers ergab, daß nur 2.5 Mol-% der zugegebenen Aluminiummenge auf der MCM-Struktur vorhanden waren.

Die Cooligomerisierungen wurden in einem wassergekühlten 600-mL-Reaktor (Parr) durchgeführt. Die Reaktionszeit war jeweils 75 min. Der kontinuierlich zugeführte Gasstrom setzte sich bei einem Gesamtdruck von 0.7 MPa aus Methan (491  $\text{mL min}^{-1}$ ), Ethen (700  $\text{mL min}^{-1}$ ), Propen (1400  $\text{mL min}^{-1}$ ), Stickstoff (40  $\text{mL min}^{-1}$ ) und Wasserstoff (500  $\text{mL min}^{-1}$ ) zusammen. Alle Gase und Lösungsmittel wurden sorgfältig über Molekularsieb (5 Å, Merck) getrocknet. Die Zusammensetzung des aus dem Reaktor austretenden Gasstroms wurde gaschromatographisch analysiert, wobei Methan als interner Standard diente.

Eingegangen am 28. August 1997 [Z 10866]

**Stichwörter:** Aluminium • Heterogene Katalyse • Metallocene • Oligomere • Zeolithanaloga

- [1] a) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 390; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233; c) W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.
- [2] a) J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci.* **1991**, 12, 367; b) M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13, 221; c) M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1992**, 194, 1745; d) W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 239; e) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907.
- [3] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [4] a) J. S. Beck, C. T.-W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli (Mobil Oil Corporation), WO-B 91/11390, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 139158u]; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, C. T. Kresge, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1816.
- [5] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6525.
- [6] E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci.* **1985**, 23, 2117.
- [7] D.-H. Lee, S.-Y. Shin, *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 195.
- [8] G. Engelhardt, D. Michel, *High-resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, **1987**.
- [9] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.
- [10] a) J. Tudor, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 603; b) Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park, S. I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 749.