

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Gasphasenpolymerisation von Ethylen mit neuen, heterogenisierten α -Diimin-Ni(II)-Komplexen

Marcus Martin Wegner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 21.11.2008 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 28.01.2009 angenommen.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger für das herausfordernde Thema und für die Möglichkeit, an zwei Universitäten zu forschen, bedanken.

Herrn Univ.-Prof. Dr. K. Köhler danke ich für die Erstellung des zweiten Gutachtens.

Bei allen Mitgliedern des Instituts Anorganische Chemie II der Universität Ulm und des WACKER-Lehrstuhles für Makromolekulare Chemie der TU München möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders erwähnen möchte ich Dipl.-Chem. Anna Ott, die mir in Ulm und München durch ihre freundliche Art stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Der größte Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt, gefordert und mir dadurch dies alles erst ermöglicht hat.

Meinen Eltern gewidmet,
ohne die weder ich noch diese Dissertation existieren würden.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 Die Erfolgsstory des Polyethylens – Vom Zufallsexperiment zum Blockbuster der Kunststoffindustrie	1
2 Motivation und Zielsetzung	11
3 Allgemeiner Teil	13
3.1 Mechanismus der Ethylenpolymerisation mit α -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren	13
3.2 Die Heterogenisierung von Single-Site-Katalysatoren	17
3.2.1 Technische Verfahren zur Polyethylensynthese	18
3.2.2 Kieselgele als Trägermaterialien	20
3.2.3 Immobilisierungsstrategien	23
3.2.4 Vom Trägerkatalysator zum Polymerpartikel	25
4 Liganden- und Komplexsynthese	31
4.1 Ligandensynthese	31
4.1.1 Boronsäuren	32
4.1.2 Terphenylamine	34
4.1.3 Polyaromatische α -Diimine	39
4.1.4 Polyaromatische 1,4-dithianverbrückte α -Diimine	45
4.2 Nickel(II)-Komplexsynthese	47
5 Heterogenisierung der α-Diimin-Nickel(II)-Komplexe	59
5.1 Trägermaterialien	59
5.2 Trägerung der α -Diimin-Ni(II)-Komplexe	61

6	Gasphasenpolymerisation von Ethylen	71
6.1	Rektoraufbau	71
6.2	Trägerkatalysatoren für die Gasphasenpolymerisation	72
6.3	Polymerisationsbedingungen	74
6.4	Übersicht über die Polymerisationsergebnisse	75
6.5	Aktivierung der Präkatalysatoren	76
6.6	Katalysatoraktivität	77
6.6.1	Katalysatoraktivität der direkt heterogenisierten 2,6-Komplexe	79
6.6.2	Katalysatoraktivität der indirekt heterogenisierten 2,6-Komplexe	84
6.6.3	Katalysatoraktivität der direkt heterogenisierten 2,4- und 2,5-Komplexe	85
6.7	Molmassen der Polyethylene	88
6.7.1	Molmassen der mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene	90
6.7.2	Molmassen der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene	92
6.8	Mikrostruktur der Polyethylene	95
6.8.1	Mikrostruktur der mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene	96
6.8.2	Mikrostruktur der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene	98
6.9	Thermisches Verhalten der Polyethylene	104
6.9.1	Thermisches Verhalten der mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene	104
6.9.2	Thermisches Verhalten der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene	106
7	Video- und Elektronenmikroskopie	109
7.1	Polymerpartikel aus den Horizontalautoklavexperimenten	109
7.2	Videomikroskopie zur Analyse der Gasphasenpolymerisation mit geträgerten Nickel(II)diiminokomplexen	111
7.2.1	Aufbau	111
7.2.2	Versuchsbedingungen und Auswertung	113
7.2.3	Videomikroskopische Analyse der Gasphasenpolymerisation von Ethylen mit Katalysator 1	115
7.2.4	Videomikroskopische Analyse der Gasphasenpolymerisation von Ethylen mit Katalysator 1a	121
7.3	Partikelmorphologie	122

8 Zusammenfassung	127
9 Summary	133
10 Experimenteller Teil	137
10.1 Allgemeines	137
10.2 Synthese der Boronsäuren	139
10.3 Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	141
10.4 Synthese der Bromaniline	141
10.5 Synthese der Terphenylamine	143
10.6 Synthese der unverbrückten α -Diimine	149
10.7 Synthese der Oxalyldiamide	156
10.8 Synthese der Bis-Imidoylchloride	157
10.9 Synthese der 1,4-dithianverbrückten Diimine	159
10.10 Synthese von Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat	161
10.11 Synthese der Nickel(II)komplexe	162
10.12 Silanolgruppenbestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$	168
10.13 Synthese des Trägers SiO_2/TMA	172
10.14 Volumetrische Bestimmung der aktiven Zentren auf dem SiO_2/TMA -Träger	172
10.15 Synthese der geträgerten Präkatalysatoren	173
10.16 Polymerisationsexperimente	175
10.17 Videomikroskopieexperimente	176
11 Literaturverzeichnis	177
Curriculum Vitae	183

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ängström
acac	Acetylacetonat
α -Diimin	1,4-Diaza-1,3-butadien
br.	breit
BuLi	Butyllithium
°C	Grad Celsius
cal	Kalorie
CI	Chemical Ionization
COD	1,4-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
δ	Chemische Verschiebung
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECD	Equivalent Circle Diameter
ESV	Equivalent Sphere Volume
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HDPE	High Density Polyethylene
HT-GPC	High Temperature Gel Permeations Chromatography
I	Integral
ICI	Imperial Chemistry Industries
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy
IR	Infrarotspektroskopie
J	Joule
L	Ligand
L	Liter
LDPE	Low Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization

MAO	Methylaluminoxan
M	Molarität [mol/L]
M	Mega, 10^6
MDPE	Medium Density Polyethylene
Me	Methyl
m	Milli, 10^{-3}
m	Multipllett
min	Minute
m-LLDPE	Metallocen-LLDPE
M_n	Number Average Molecular Weight
MSC	Multi-Site Catalysts
M_w	Weight Average Molecular Weight
m/z	Masse/Ladung
n	Nano, 10^{-9}
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P	Polymerkette
Pa	Pascal
PE	Polyethylen
ppm	Parts Per Million
p-Xylol	para-Xylol
q	Quartett
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SEM	Scanning Electron Microscopy
SSC	Single-Site Catalysts
t	Tripllett
t-Butyl	tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Melting Temperature
TMA	Trimethylaluminium
U	Umdrehung

1 Einleitung

„Ich habe angefangen wie der Wanderer, der in ein unbekanntes Land eindringt und der wohl ahnt, dass vor ihm viel Schönes und Interessantes liegen mag, der auch hin und wieder ein Stück des Weges überschauen kann, der aber doch nicht weiß, wohin die Reise schließlich führt. Die Triebfeder war dabei allzeit nur die wissenschaftliche Neugier, der unbändige Spaß, den es macht, wenn man irgendetwas entdeckt, was noch niemandem vorher bekannt war.“

Karl Ziegler, 1966

1.1 Die Erfolgsstory des Polyethylens – Vom Zufallsexperiment zum Blockbuster der Kunststoffindustrie

Kunststoffe zählen zu den wichtigsten Erfindungen der Menschheit. Synthetisch hergestellte Werkstoffe prägen sichtbar und unsichtbar den Alltag im 21. Jahrhundert. Vom Handy bis hin zu CDs, Verpackungsmaterialien, Zahnfüllungen, Kleidung, Elektrogeräten und vielem mehr – Kunststoffe sind unsere stetigen Begleiter. Längst befinden wir uns mitten im Kunststoffzeitalter.¹ Der deutsche Chemiker Hermann Staudinger entdeckte in den 1920er Jahren, dass hochmolekulare Substanzen in Natur und Technik aus Makromolekülen bestehen, die aus kleinen Monomereinheiten durch kovalente Verknüpfungen aufgebaut sind. Dafür wurde ihm 1953 der Nobelpreis verliehen. Mit diesem grundlegenden Verständnis begann die gezielte Herstellung von neuartigen Werkstoffen, die in der Natur keinen Vergleich finden. Das Kunststoffzeitalter war eingeläutet. Die Eigenschaftskombination dieser neuen Stoffe ist konkurrenzlos. Sie können stahlartig fest oder flexibel, durchlässig oder undurchlässig, leitend oder isolierend, stabil oder biologisch abbaubar, transparent oder opak, wasserdicht oder wasserlöslich sein.² Dies ist ein Grund dafür, dass die Weltjahresproduktion mit Beginn der 1950er Jahren von 1,5 Mio. Tonnen bis auf 245 Mio. Tonnen in 2006 stieg. Experten rechnen weiterhin mit jährlichen Wachstumsraten um 5%. Polyethylen, welches aus der Grundchemikalie der petrochemischen Industrie, Ethylen, hergestellt wird, bildet mit einem Anteil von 30% das mengenmäßig am meisten produzierte

synthetische Polymer.³ Gründe hierfür sind in der guten Verfügbarkeit des Ethylens, den kostengünstigen und umweltfreundlichen Herstellungsverfahren sowie den vielseitigen Materialeigenschaften wie gute Chemikalienbeständigkeit, physiologische Unbedenklichkeit, leichte Verarbeitbarkeit, hohe Steifigkeit und Zähigkeit, Geruchs- und Geschmacksneutralität – um einige zu nennen - zu suchen.⁴ Daneben besitzt es eine in der heutigen klima- und umweltbewußten Welt immer wichtiger werdende gute Ökobilanz. Zur Herstellung von PE wird nur 1,5% des jährlichen geförderten Erdöls benötigt. Anders als bei der Heiz- bzw. Treibstoffanwendung wird das Erdöl bei der Verarbeitung zu Polyethylenen zu einem wiederverwertbaren Material, da diese aufgrund ihres Aufbaus aus Wasserstoff und Kohlenstoff eine dem Erdöl äquivalente chemische Struktur aufweisen (schnittfestes Erdöl).⁵ Polyethylenprodukte verhalten sich neutral und verschmutzen weder die Luft, das Wasser noch den Boden. Ein Teil der Abfälle wird heute werkstofflich wiederverwertet, indem es gesammelt und zu Granulat für neues Polyethylen verarbeitet wird. Ein anderer wird in Müllverbrennungsanlagen, Zementwerken oder in der Stahlindustrie thermisch und energetisch verwertet, da PEs einen hohen Heizwert besitzen und rückstandsfrei zu Kohlendioxid und Wasser verbrennen. Eine bislang untergeordnete Rolle spielt das rohstoffliche Recycling. Die als schnittfestes Erdöl bezeichneten Polyolefine lassen sich über Pyrolyseverfahren wieder zu petrochemischen Grundstoffen abbauen. Aufgrund der immer knapper werdenden fossilen Rohstoffe und der damit einhergehenden gesetzlichen Bestimmungen besteht ein großes wirtschaftliches Interesse an der Rückgewinnung von Grundprodukten.⁶ Polyethylen erfüllt damit die Anforderungen, welche an einen energie- und ressourcensparenden Stoff gestellt werden. Dieser so einzigartige Kunststoff wurde bereits vor über 100 Jahren entdeckt. Durch die Zersetzung von Diazomethan erhielten von Pechmann 1898⁷ sowie Bamberger und Tschirner 1900⁸ kristallines Polyethylen (Polymethylen). Die Bedeutung dieser Entdeckung und die makromolekulare Struktur des Stoffes wurden damals noch nicht erkannt.



Schema 1: *Polymethylenbildung durch thermische Zersetzung von Diazomethan*

Wie so oft in der Geschichte der Chemie war auch die Entdeckung der Polymerisation von Ethylen von Zufälligkeiten begleitet. Am Freitag, den 24. März 1933, versuchten die Forscher der Imperial Chemical Industries (ICI), Eric William Fawcett und Reginald Gibson, Ethylen und Benzaldehyd bei 170 °C und 200 MPa umzusetzen, um Phenyl-Ethyl-Keton bzw. Phenyl-Allyl-Alkohol herzustellen. Nach dem Öffnen des Autoklaven am darauf folgenden Montag fanden sie geringe Mengen eines weißen Pulvers, welches sich als Polyethylen

herausstellte. Vermutlich vergaß ein Techniker, das Einlassventil für den Aldehyd zu öffnen. Zudem waren wohl noch Sauerstoffreste im Autoklaven, welche die Polymerisation radikalisch initiiert haben.^{9,10} Der Siegeszug des Polyethylens war nach dieser Entdeckung nicht mehr aufzuhalten. Bereits 1938 entwickelte die ICI ein wirtschaftlich rentables Verfahren.¹¹ Bei den heutigen industriellen Hochdruckpolymerisationen kommen sowohl Rührautoklaven bei Drücken von 130 bis 250 MPa als auch Rohrreaktoren bei Drücken von 200 bis 300 MPa vor. Die Reaktionstemperaturen liegen beim Autoklavenverfahren zwischen 230 und 280 °C und beim Rohrreaktorverfahren zwischen 130 und 330 °C. Unter diesen Bedingungen liegt Ethylen im überkritischen Zustand vor, und das entstehende Polymer ist im Monomer vollständig löslich. Die Temperatur hängt unter anderem von den eingesetzten Initiatoren ab. Sauerstoff benötigt für die Initiierung eine Mindesttemperatur von 160 – 180 °C, wohingegen organische Peroxide wie Di(cyclohexyl)peroxydicarbonat schon bei tieferen Temperaturen die Polymerisation starten.¹² Jenes durch diesen radikalischen Prozess hergestellte Low Density Polyethylene (LDPE) ist ein stark verzweigtes Polymer. Neben Kurzkettenverzweigungen, die für die Polymereigenschaften wie Kristallinität, Schmelzpunkt und der Senkung der Dichte auf 0,90 – 0,925 g/cm³ verantwortlich sind, weist es auch Langkettenverzweigungen auf (Abbildung 1). Letztere sorgen für die guten rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelzen.¹³ LDPE ist ein zähes und flexibles Polymer, welches sich daher besonders gut zur Herstellung von Folienprodukten eignet.

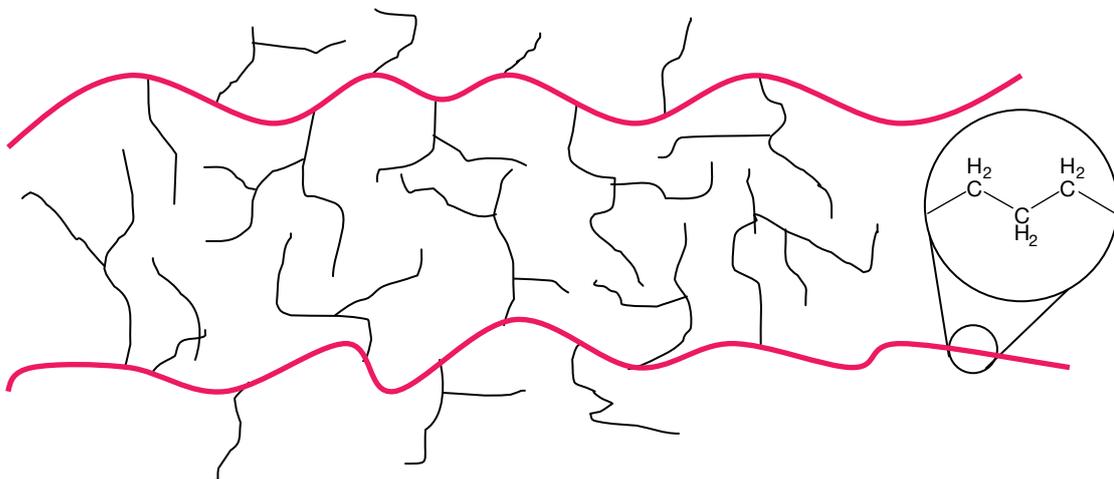


Abbildung 1: *Low Density Polyethylene (LDPE)*

Auch der nächste Meilenstein der Polyethylenherstellung war von Zufällen geprägt. 1949 entdeckte die Forschergruppe um Karl Ziegler am Mühlheimer Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, dass Aluminiumalkyle Ethylen zu α -Olefinen, maximal aber zu Oligomeren bis zu einem Molekulargewicht von 3000 g/mol aufbauen. Abbruchreaktionen verhindern hier die Bildung von Polymeren. Zu Beginn des Jahres 1953 kam es zu einem

überraschenden Ereignis. Bei der obigen Reaktion fielen keine höheren α -Olefine mehr an, sondern lediglich eine Dimerisierung zu Butylen wurde beobachtet. Ursächlich dafür waren Nickelverbindungen, die beim Reinigen des Edstahlautoklavens mit Salpetersäure entstanden. Dieser „Dreckeffekt“, der später als Nickel-Effekt bekannt wurde, führte zur Suche nach Verbindungen, die ähnlich wie Nickel den Aufbau von Ethylen zurückdrängen. Stattdessen fand man Ende 1953, dass Titan(IV)tetrachlorid (TiCl_4) mit Aluminiumalkylen schon bei Normaldruck und Raumtemperatur in einem Kohlenwasserstoffgemisch Ethylen polymerisiert. Bei dem Zusammenfügen der beiden Komponenten fällt TiCl_3 aus, an dessen Oberfläche die Polymerkette aufgebaut wird.^{14,15,16} Das durch dieses neue Niederdruckverfahren erhaltene High Density Polyethylene (HDPE) unterscheidet sich deutlich in seinen Eigenschaften vom dem durch das Hochdruckverfahren gewonnene. Es entsteht ein lineares Polyethylen (Abbildung 2) mit einer Dichte zwischen $0,94$ und $0,97 \text{ g/cm}^3$, einer höheren Kristallinität von 60 bis 80% und damit höherer Härte und Steifigkeit sowie einem höheren Schmelzpunkt ($>130 \text{ }^\circ\text{C}$). HDPE eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Produkten, die einer größeren Belastung ausgesetzt sind (Rohre, Mülltonnen, Fasern). HDPE spielt eine bedeutende Rolle bei der Trinkwasser- und Gasversorgung. Viele der langlebigen Rohrnetzwerke bestehen heutzutage aus diesem robusten PE-Typ.¹⁷

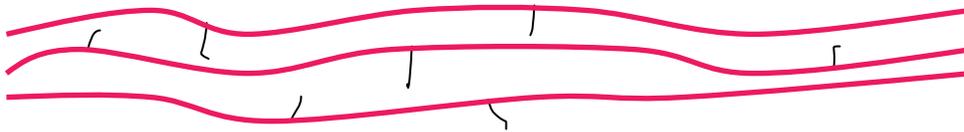


Abbildung 2: *High Density Polyethylene (HDPE)*

Giulio Natta gelang es ein Jahr später, mit diesen Katalysatoren Propylen stereoselektiv zu polymerisieren. Für ihre Arbeiten erhielten die beiden Wissenschaftler Karl Ziegler und Giulio Natta 1963 den Nobelpreis für Chemie.

Die Aktivitäten des kristallinen TiCl_3 waren zunächst sehr niedrig, da nur die an der Oberfläche sitzenden Zentren für das Ethylen erreichbar waren. Erst mit der Trägerfixierung von TiCl_4 auf anorganischen Materialien, vor allem Magnesiumchlorid, gelang der entscheidende Durchbruch zu hochaktiven Katalysatoren. Zeitgleich zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren entwickelten die Forscher Hogan und Banks der Phillips Petroleum Company geträgerte CrO_3 -Katalysatoren (Phillips-Katalysatoren).^{18,19} Siliciumdioxid- bzw. Alumosilicat-Partikel werden mit einer CrO_3 -haltigen Lösung behandelt und bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ calciniert. Die polymerisationsaktive Spezies entsteht erst in Anwesenheit von Ethylen, welches das Chrom vermutlich in die Oxidationsstufe $+2$ überführt.²⁰ Mit diesen gelang die

Polypropylenherstellung bereits vor den Ziegler-Natta-Katalysatoren.^{21,22} Ein von der Firma Standard Oil of Indiana entwickelter Katalysator auf Basis von auf Al_2O_3 geträgertem Molybdänoxid konnte sich gegen die Chrom- und Titankatalysatoren nicht durchsetzen.²³ Durch die Copolymerisation von Ethylen und höheren α -Olefinen, vor allem 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen, mit diesen heterogenen Katalysatoren erhält man einen weiteren PE-Typ, das Linear Low Density Polyethylene (LLDPE), welches sich durch einen geringen Verzweigungsgrad auszeichnet (Abbildung 3). Über die Konzentration des Monomers lässt sich die Anzahl der Verzweigungen steuern. Diese Kurzkettenverzweigungen reduzieren den Kristallisationsgrad und damit auch die Dichte, die im Bereich von LDPE liegt. LLDPE besitzt eine engere Molekulargewichtsverteilung, eine höhere Zug- und Schlagfestigkeit sowie einen höheren Durchstoßwiderstand als LDPE.

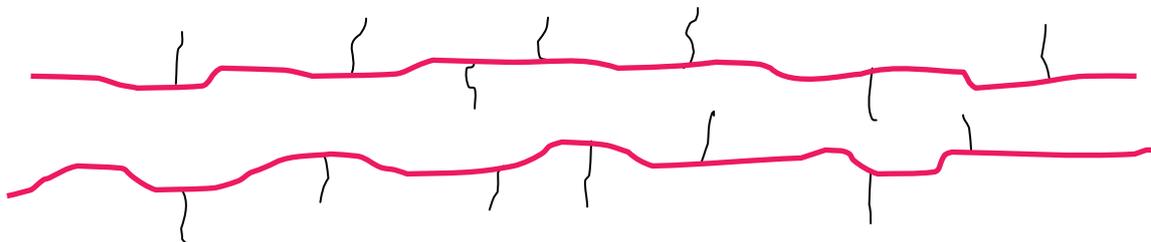
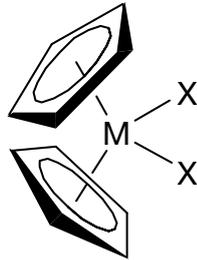


Abbildung 3: *Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)*

Aufgrund seiner Eigenschaften verdrängt LLDPE in vielen Bereichen wie bei der Herstellung von Verpackungen, Deckeln und Behältern das LDPE. Die Ziegler-Natta- und die Phillips-Katalysatoren gehören zu den heterogenen Multi-Site-Katalysatoren (MSCs), auf deren Oberfläche sich uneinheitliche aktive Zentren befinden. Eine daraus resultierende Problematik besteht in den großen Polydispersitäten zwischen 5 und 10 der erhaltenen Polymere.²⁴ Bereits 1957 untersuchten Natta und Breslow Mischungen von Titanocendichlorid (Cp_2TiCl_2) und Aluminiumalkylen für die Polymerisation von Ethylen.^{25,26} Das eingesetzte Dichloro-bis(cyclopentadienyl)titan mit Et_2AlCl wies nur eine geringe Aktivität gegenüber Ethylen auf. Für die Polymerisation von Propylen war es gänzlich inaktiv. In den 1970er Jahren beobachteten Reichert und Meinhard überraschenderweise eine Aktivitätssteigerung durch die Zugabe von Wasser,²⁷ was Long und Breslow durch die Hydrolyse der Aluminiumalkyle zu Aluminiumoxanen erklärten.²⁸ Sinn und Kaminsky konnten durch die Verwendung von Methylaluminiumoxan (MAO) die Polymerisationsaktivität von Ethylen mit Cp_2ZrMe_2 deutlich steigern.²⁹ Die Verbindungen mit der allgemeinen Formel Cp_2MX_n werden als Metallocene bezeichnet. Im Gegensatz zu den heterogenen Systemen weisen diese Katalysatoren nur ein einziges, aktives Polymerisationszentrum auf. Sie werden daher als Single-Site-Katalysatoren (SSCs) bezeichnet. Die Metallocene produzieren Polymere mit einer engeren Molekulargewichtsverteilung als die klassischen Ziegler-Natta-

Katalysatoren und bauen Comonomere einheitlicher ein. LLDPE, welches mit Metallocenen hergestellt wird, erhält das Präfix m: m-LLDPE.

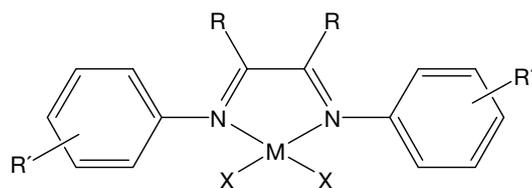


M = Ti, Zr, Hf

X = Cl

Abbildung 4: Grundstruktur von Metallocenkatalysatoren

Die Metallocene finden seit den späten 90iger Jahren immer mehr den Weg in kommerzielle Prozesse. Jedoch ist damit die Suche nach neuen Katalysatoren nicht beendet. Getrieben von dem Wunsch, die makromolekularen Parameter noch besser kontrollieren und steuern zu können und das Produktportfolio auf neue Kombinationen von Monomeren auszudehnen, suchten Forscher in Industrie und akademischem Bereich nach neuen hochaktiven SSCs jenseits der Metallocene der IV. Nebengruppe. Eine große Zahl aktiver Systeme fand sich bei den späten Übergangsmetallen.³⁰ Insbesondere Eisen, Palladium und Nickel spielen hier eine entscheidende Rolle. Brookhart et al. berichteten 1995 über die Umsetzung von Ethylen und α -Olefinen zu höhermolekularen Produkten³¹ mit bereits bekannten Nickel(II)- und Palladium(II)komplexen, die substituierte α -Diiminliganden tragen.^{32,33,34} Es sind die ersten Beispiele von Spätübergangsmetallkatalysatoren, die aus Ethylen Polymere bilden können. Mit den bis dahin bekannten Komplexen gelang lediglich die Darstellung von Dimeren und Oligomeren.^{35,36}



R = H, Alkyl, Aryl

R' = Alkyl

M = Pd, Ni

X = Halogene

Abbildung 5: Katalysatorsystem von Brookhart

Die Nickelkatalysatoren erreichen mit Aktivitäten von über 10.000 kg PE pro mol Ni und Stunde den Bereich von Metallocenen.³⁷ Der Insertionsprozess bei den analogen Palladiumkomplexen ist dagegen deutlich langsamer, und die Komplexe sind weniger aktiv. Die elektronenreichen späten Übergangsmetallionen sind schwächere Lewis Säuren als die der IV. Nebengruppe. Daher tolerieren sie funktionelle Gruppen besser und sind in Copolymerisationen von Ethylen mit polaren Monomeren einsetzbar. Im Gegensatz zu den

Metallocenen produzieren diese Spätübergangsmetallkatalysatoren über Kettenisomerisierungsschritte, dem chain walking (siehe Kapitel 3), neben hochlinearem auch verzweigtes Polyethylen. Die Palladium(II)katalysatoren erzeugen nahezu unabhängig von der Ethylenkonzentration hoch- und hypervverzweigtes, amorphes Polyethylen (~100 Verzweigungen pro 1000 C-Atome), welches eine geringere Dichte als LDPE aufweist. Der Verzweigungsgrad des Polymerstranges bei den Nickel(II)komplexen lässt sich durch verschiedene Parameter beeinflussen. Er ist abhängig von Temperatur und Druck. Die größte Anzahl an Verzweigungen wird bei sehr niedrigem Ethylen- und bei höheren Temperaturen erreicht. Die Polymere der Nickel(II)komplexe weisen vor allem Methylverzweigungen auf, aber auch Amyl-, Hexyl- und längere Verzweigungen werden gebildet. Dieses Polyethylen ähnelt in seinen Eigenschaften dem LLDPE (Linear Low Density Polyethylene), welches zuvor nur durch Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen zugänglich war.³⁸ Allerdings besitzen die von Brookhart vorgestellten Katalysatoren einen für den industriellen Einsatz entscheidenden Nachteil. Die Zugabe des Molmassenregulators Wasserstoff führt zur vollständigen Deaktivierung der Komplexe **1** und **1a**. Zusätzlich produzieren sie bei erhöhten Temperaturen Polymere mit einem hohen Verzweigungsgrad. Dadurch besitzen die Polymere einen sehr niedrigen Schmelzbereich, was eine kommerzielle Anwendung ebenfalls behindert.

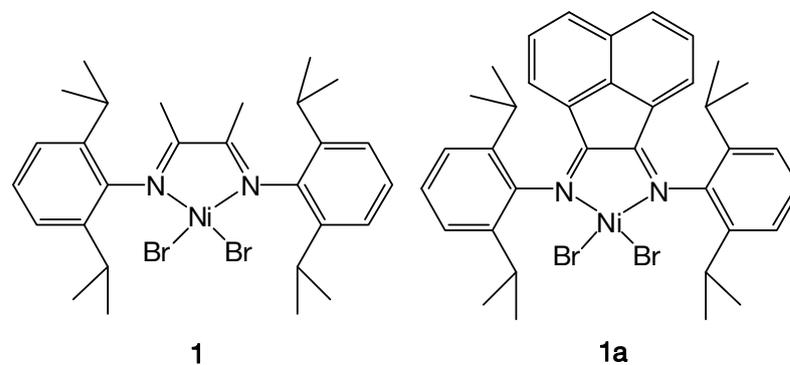


Abbildung 6: Brookhart-Katalysatoren

Der Ansatz nach Rieger et al. ersetzte die Alkylgruppen in den 2,6-Positionen der Anilinringe durch substituierte Phenylringe. Dadurch wurde 2001 ein neuer Typ von Diimin-Liganden, die polyaromatischen α -Diimine, eingeführt (Abbildung 7). Diese ortho-Aryl Nickel(II)dibromo-Katalysatoren zeichnen sich gegenüber den Brookhart'schen durch höhere Aktivitäten, bessere Temperatur- und Druckstabilität und vor allem durch ihre Wasserstofftoleranz aus. Allerdings erzeugen sie ausschließlich High Density Polyethylene mit einem Schmelzpunkt von über 130 °C.^{39,40}

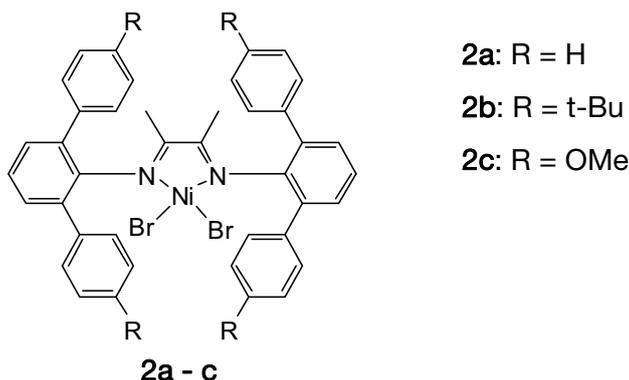
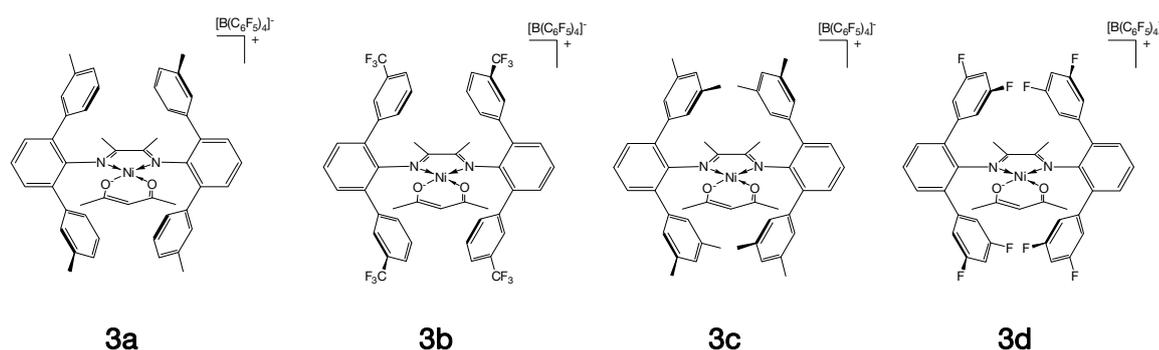


Abbildung 7: Polyaromatische α -Diimin-Ni(II)-Komplexe der ersten Generation

Die Umsetzung der polyaromatischen Liganden mit (DME)NiBr₂, wasserfreiem NiBr₂ oder (MeCN)₂NiBr₂ zu den entsprechenden neutralen Nickel(II)dibromokomplexen gelang nur unvollständig. Zudem stören die schlechten Lösungseigenschaften eine Isolierung der reinen Komplexe. Daher wurde zu den sehr gut löslichen, ionischen Nickel(II)acetylacetonat-Verbindungen übergegangen.⁴¹ Aufgrund ihrer quadratisch-planaren Komplexgeometrie sind diese diamagnetisch und können anders als die tetraedrischen NiBr₂-Analoga durch NMR-Messungen untersucht werden. Der Verzweigungsgrad des Polyethylens hängt neben der Monomerkonzentration und Temperatur auch von der Katalysatorstruktur ab (Abbildung 8). Über die Einführung von Substituenten in den meta-Positionen der Seitenringe konnten Polyethylene mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden synthetisiert werden. Damit gelang es, die druck- und wasserstoffstabilen ortho-Aryl-Komplexe mit den positiven Eigenschaften der Brookhart-Katalysatoren zu verknüpfen.^{42,43}



zunehmender Verzweigungsgrad

Abbildung 8: Mikrostrukturkontrolle durch Ligandendesign

Ausgehend von den 2,6-Komplexen wurden die 2,5-substituierten Analoga synthetisiert (Abbildung 9). Ihre offenere Struktur führte erwartungsgemäß zu Polyethylenen mit kleineren Molekulargewichten im Bereich zwischen 2000 g/mol und 45 000 g/mol.⁴⁴

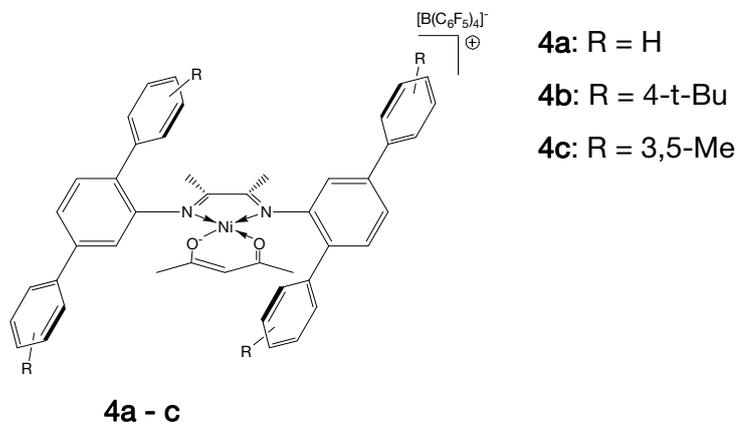


Abbildung 9: 2,5-substituierte polyaromatische α -Diimin-Ni(II)-Komplexe

2 Motivation und Zielsetzung

Die große wirtschaftliche Bedeutung der Kunststoffe nimmt weltweit stetig zu. Dabei werden immer detailliertere Ansprüche an ihre Eigenschaften gestellt. Dies bedeutet allerdings nicht, dass zwangsläufig neue Polymere entwickelt werden müssen. Die Standardpolymere wie zum Beispiel Polyethylen können oft schnell, kostengünstig und umweltfreundlich an neue Anforderungen angepasst werden.⁴⁵ Dazu bedarf es innovativer Katalysatoren, die Polyethylene mit unterschiedlichsten Eigenschaftsprofilen herstellen vermögen. Die von Rieger et al. entwickelten ortho-Aryl-Diimin-Ni(II)-Komplexe sind in der Lage über das Ligandendesign die Mikrostruktur des Polyethylens und somit dessen Eigenschaften maßzuschneidern.^{43,42} Vor diesem Hintergrund sollte in der vorliegenden Arbeit die Ligandenbibliothek erweitert werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die Einführung eines neuen rigiden Ligandenbackbones (1,4-Dithian), auf funktionalisierte Ligandensysteme (Alkylhydroxygruppen) und auf die Synthese von 2,4- sowie 2,5-substituierten polyaromatischen α -Diimine gelegt. Die Struktur-Wirkungsbeziehung der polyaromatischen Nickel(II)komplexe hat diese in das industrielle Interesse gerückt. Um die in Lösungspolymerisationen optimierte Katalysatorklasse in bestehenden Slurry- und Gasphasenprozessen als Drop-In-Katalysatoren einsetzen zu können, ist eine Heterogenisierung unumgänglich. Daher sollten ausgewählte 2,4-, 2,5- und 2,6-Ni(II)-Komplexe auf kommerziell erhältliche Kieselgele aufgebracht werden.

Über 60% der Polymerisationsanlagen, die heute neu gebaut werden, basieren auf der Gasphasentechnologie. Daher sollten die Trägerkatalysatoren in simulierten Gasphasenpolymerisationen hinsichtlich ihrer Aktivität getestet werden. Die damit gewonnenen Polymere sollten mit modernen Analyseverfahren charakterisiert werden. Dieser Teil der Arbeit entstand in Kooperation mit der E. I. du Pont de Nemours and Company in Wilmington, Delaware.

Neben der Aktivität spielen bei heterogenen Katalysatoren ebenso das Wachstumsverhalten und die Morphologie der Polymerpartikel eine entscheidende Rolle. Daher bestand eine weitere Aufgabe darin, das Wachstum von Polyethylen auf Einzelpartikeln mittels Videomikroskopie zu verfolgen. Anschließend sollten durch elektronenmikroskopische Untersuchungen der Polyethylenpartikel Erkenntnisse bezüglich ihrer Beschaffenheit gewonnen werden.

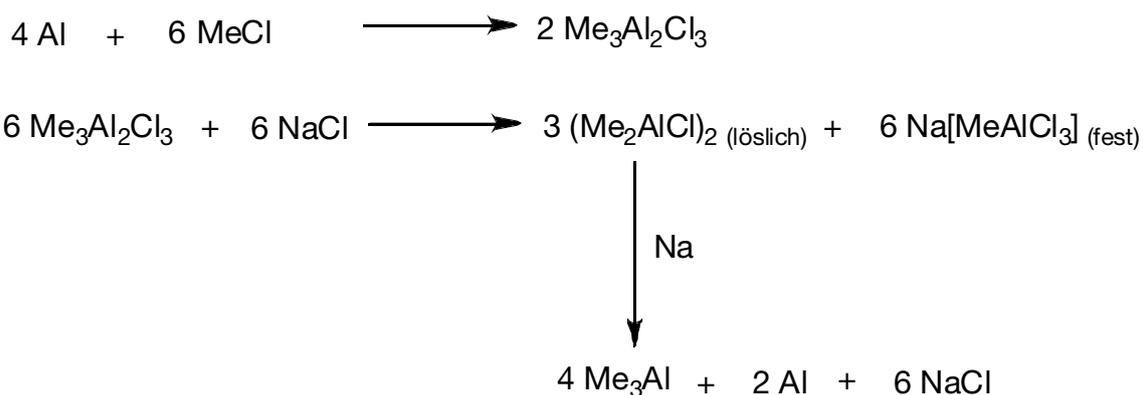
3 Allgemeiner Teil

3.1 Mechanismus der Ethylenpolymerisation mit α -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren

Vier Prozessschritte dominieren den Mechanismus der Ethylenpolymerisation mit Spätübergangsmetallkatalysatoren:

1. Aktivierung
2. Kettenwachstum
3. Chain walking
4. Kettenabbruch

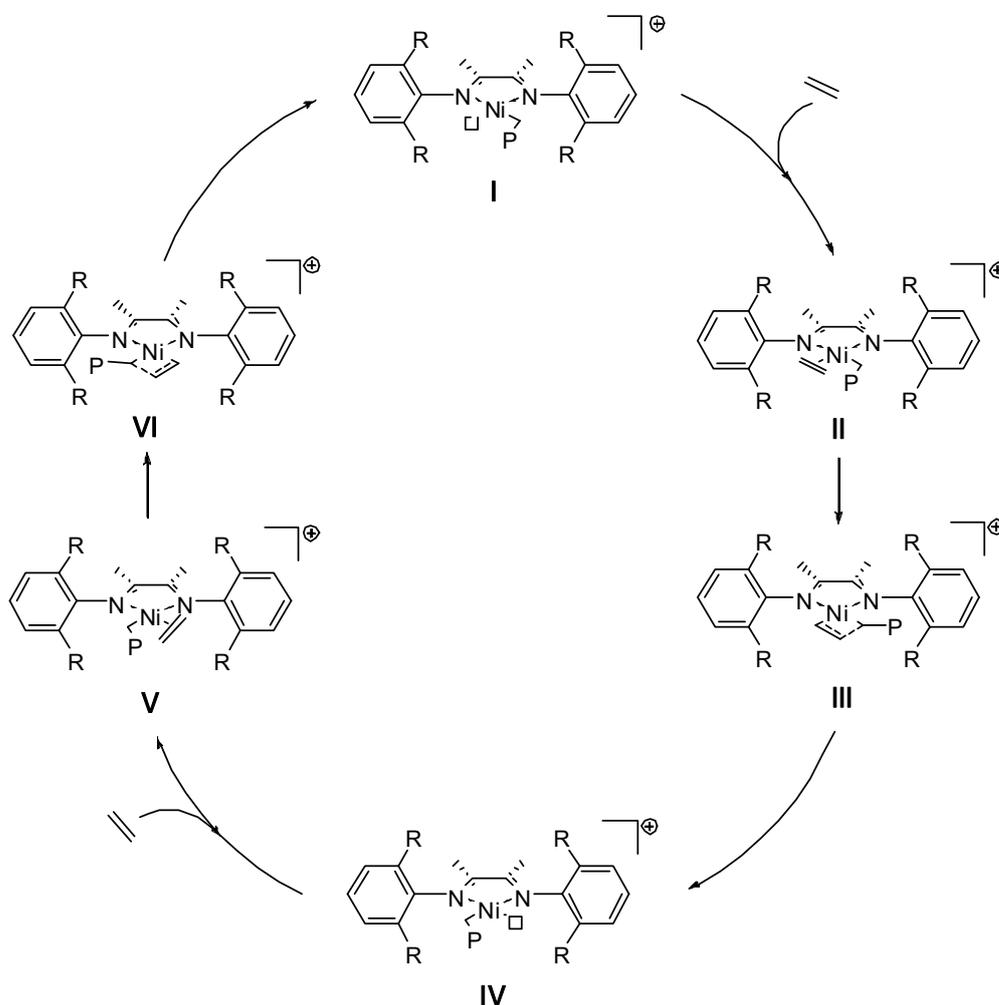
Die α -Diimin-Ni(II)-Komplexe liegen nicht in ihrer polymerisationsaktiven Form vor. Sie bedürfen analog den Metallocenen einer Aktivierung mittels Cokatalysatoren. Hierzu werden vornehmlich Aluminiumalkyle eingesetzt, wobei Trimethylaluminium (TMA) bei den ionischen α -Diimin-Ni(II)-Katalysatoren zu den höchsten Aktivitäten führt.⁴³ Zur Darstellung von TMA wird elementares Aluminium mit Methylenchlorid zum Aluminiumsesquichlorid $\text{Me}_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$ umgesetzt. Durch Reaktion mit Natriumchlorid entsteht ein lösliches Dimer $(\text{Me}_2\text{AlCl})_2$, welches mit Natrium zum Trimethylaluminium reduziert wird.^{46,47}



Schema 2: Darstellung von TMA

Aus Trimethylaluminium kann durch partielle Hydrolyse in einem organischen Lösungsmittel ein weiterer oft genutzter Aktivator, das Methylaluminoxan (MAO), erzeugt werden. Das lewissaure Trimethylaluminium entfernt die Halogeno- bzw. den Oxoliganden und überträgt eine Methylgruppe auf das Nickelzentrum. Der so gebildete Monomethylkomplex, eine $14e^-$

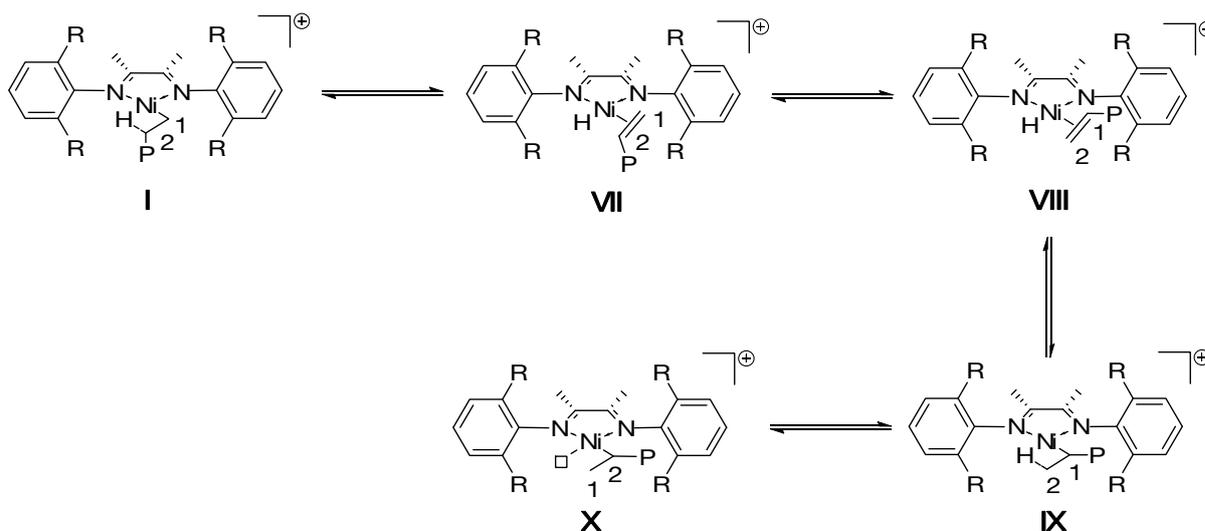
Verbindung, weist eine freie Koordinationsstelle auf. Berechnungen zeigen, dass der Komplex durch die Ausbildung einer agostischen Wechselwirkung, d.h. 2-Elektronen/3-Zentren-Bindung zwischen der C-H-Bindung des Liganden und der unbesetzten Stelle am Metallzentrum, stabilisiert wird. Drei Merkmale zeichnen die aktive Katalysatorspezies aus. Sie besitzt ein elektrophiles, kationisches Nickelzentrum, sterisch anspruchsvolle Diiminliganden und ein nichtkoordinierendes Gegenion. Aus der Elektrophilie des Zentrums resultiert eine schnelle Olefininsertion. Sterisch anspruchsvolle Liganden hindern den Kettenabbruch, und nichtkoordinierende Anionen ermöglichen eine gute und schnelle Komplexierung des Olefins.³⁸ Der von Cossée und Arlman vorgeschlagene Mechanismus (Schema 3) für die heterogene Ziegler-Natta-Katalyse stellt die mechanistische Grundlage für die Polymerisation von Ethylen mit Spätübergangsmetallkatalysatoren dar.^{48,49,50}



Schema 3: Kettenwachstum nach Cossée und Arlman

Rechnungen deuten darauf hin, dass das Ethylenmolekül axial und lateral an dem Nickelzentrum angreift und es zur Bildung eines trigonal-pyramidalen Ethylen- π -Komplexes kommt. Das Ethylenmolekül sitzt dabei oberhalb und die β -agostische Bindung unterhalb

des Metallzentrums. Das Ethylenmolekül bewegt sich dann in die quadratisch planare Ebene (Schema 3). Der cis-ständige Alkyligand wandert über einen viergliedrigen Übergangszustand **III** zu dem nickelgebundenen Olefin, wobei wieder eine freie Koordinationsstelle entsteht, welche mit dem Alkylrest den Platz getauscht hat (migratory insertion). Durch wiederholte Koordination und Insertion erfolgt ein kontinuierliches Wachsen der Polymerkette (chain propagation).^{51,52} Mit diesem Polymerisationsmodell ist es allerdings ausschließlich möglich, den Aufbau von linearen Ketten zu erklären. Neben den oben angeführten Reaktionen laufen noch andere ab. Die wichtigste ist die β -Hydrideliminierung. Ein β -Wasserstoffatom der Polymerkette bildet über die freie Koordinationsstelle mit dem Metallzentrum eine agostische Wechselwirkung aus. Nach Bindungsumgruppierungen erhält man die Metallhydridspezies **VII** (Schema 4). Die vinylterminierte Polymerkette kann nun wieder reinsertieren, was zum Ausgangsprodukt führt, oder in die 2,1-Stellung rotieren. Anschließende Hydridübertragung in die Position 1 führt zur Verbindung **X** (Schema 4), die nach weiterem Einbau eines Ethylenmoleküls eine Methylverzweigung aufweist.

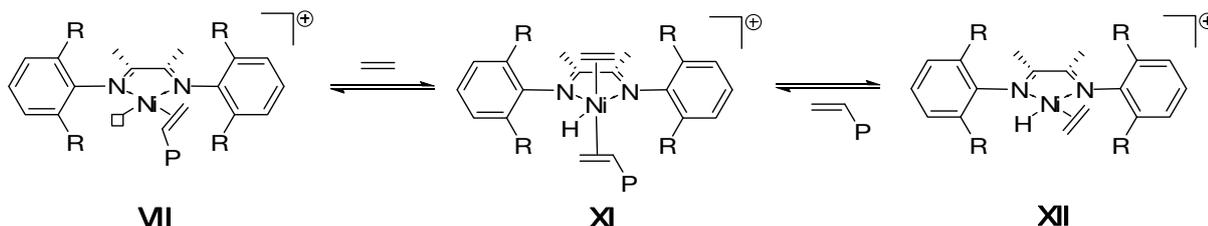


Schema 4: Entstehung von Verzweigungen durch Kettenisomerisierungen

Höhere Verzweigungsgrade entstehen durch wiederholte β -Hydrideliminierungen und 2,1-Insertionen. Das Metallzentrum wandert regelrecht entlang der Polymerkette (chain walking oder chain running).^{35,53} Dieses Kettenisomerisierungsmodell ist mit der von Fink beschriebenen $2,\omega$ -Polymerisation vergleichbar.⁵⁴ Bei den Nickelkomplexen ist der Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie der Insertion (13,7 kcal/mol) und der der β -Hydrideliminierung (14 kcal/mol) sehr gering. Bei niedrigen Temperaturen wird daher hauptsächlich lineares Polyethylen erhalten. Bei Temperaturerhöhung wächst die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung der β -Hydrideliminierung stärker als die der

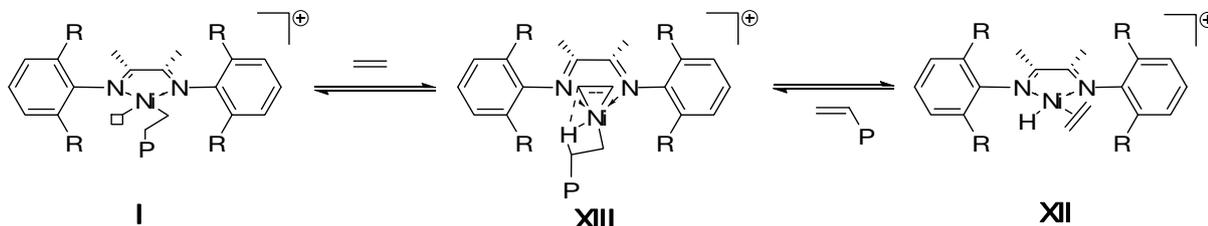
zweiten Ordnung des Ethyleneinbaus. Zudem nimmt das Verhältnis von $(\text{Diimin})\text{NiR}^+ / (\text{Diimin})\text{Ni}(\text{R})(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ zu. Durch das Zusammenspiel dieser Faktoren wird das chain walking gegenüber der Ethyleninsertion begünstigt.⁵⁵

Für den Kettenabbruch werden in der Literatur mehrere Vorschläge diskutiert. Nach der Bildung der Hydridspezies **VII** (Schema 5) durch eine β -Hydrideliminierung verdrängt ein Ethylenmolekül die Polymerkette. Das koordinierte Ethylen insertiert in die Metall-H-Bindung und erzeugt den für die Initiierung einer neuen Kette notwendigen Platz. Diesen Typ von Abbruchreaktion bezeichnet man als Kettenübertragung durch assoziativen Austausch (associative displacement).



Schema 5: Kettenabbruch durch assoziativen Austausch

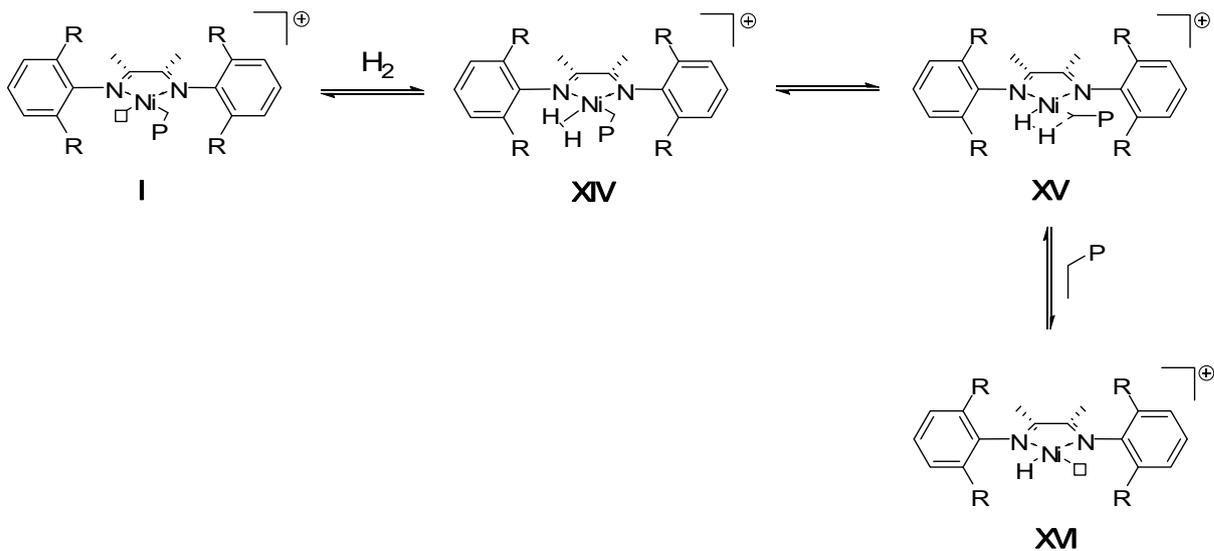
Theoretische Berechnungen weisen darauf hin, dass ebenfalls, wie in Schema 6 dargestellt, eine direkte β -Wasserstoff-Übertragung auf ein ankoordiniertes Monomer möglich ist (chain transfer to monomer).^{51,52,56}



Schema 6: Kettenabbruch durch Transfer zum Monomer

Bisher gibt es kein stichhaltiges Experiment, welches zwischen den beiden Abbruchmöglichkeiten unterscheiden bzw. eine Variante eindeutig beweisen kann. Zudem sind die Übergangszustände beider Vorschläge energetisch und sterisch relativ ähnlich. Die beiden axialen Positionen des Komplexes werden besetzt. Die sperrigen ortho-Substituenten behindern diese Anordnung der Liganden und drängen damit die Termination zurück, was sich wiederum in hochmolekularen Polymeren äußert.³⁸

Zur Molmassenregulierung der Kette wird von außen molekularer Wasserstoff als Abbruchreagenz zugeführt. Nach Koordination des Wasserstoffmoleküls erfolgt über einen viergliedrigen Übergangszustand die Eliminierung der Polymerkette (sigma-bond metathesis).⁵⁷ Die dabei generierte Nickelhydridspezies kann erneut einen Kettenwachstumszyklus starten.



Schema 7: Kettenübertrag zum Wasserstoff

3.2 Die Heterogenisierung von Single-Site-Katalysatoren

Die Intension der Heterogenisierung von Single-Site-Katalysatoren auf inerten Trägern besteht darin, sie in bereits bestehende Slurry- und Gasphasenprozesse zu integrieren (drop-in catalysts), die die Hauptprozesstechnologien für die Polyolefinproduktion darstellen. Dabei müssen die neuen Trägerkatalysatoren die Vorteile der klassischen heterogenen Katalyse wie gute Morphologie, geringe Anlagerung des Polymers an den Reaktorwänden (Reaktor fouling) und hohe Schüttdichte mit denen der homogenen wie hohe Aktivität, Kontrolle der Polymerstruktur und enge Molekulargewichtsverteilung kombinieren. Die Realisierung dieser Forderungen ist eine schwierige und komplexe Aufgabe.⁵⁸ Dennoch gelang es bereits, Metallocene zu trägern und erfolgreich zu kommerzialisieren: MPACT (Chevron Phillips), BORECENE (Borealis), EXXPOL (ExxonMobil).⁵⁹ In Abbildung 10 erkennt man, dass die Aktivität und die Polymereigenschaften von vielzähligen Kenngrößen abhängen.⁶⁰ Einige dieser Einflüsse werden im Folgenden näher beleuchtet.

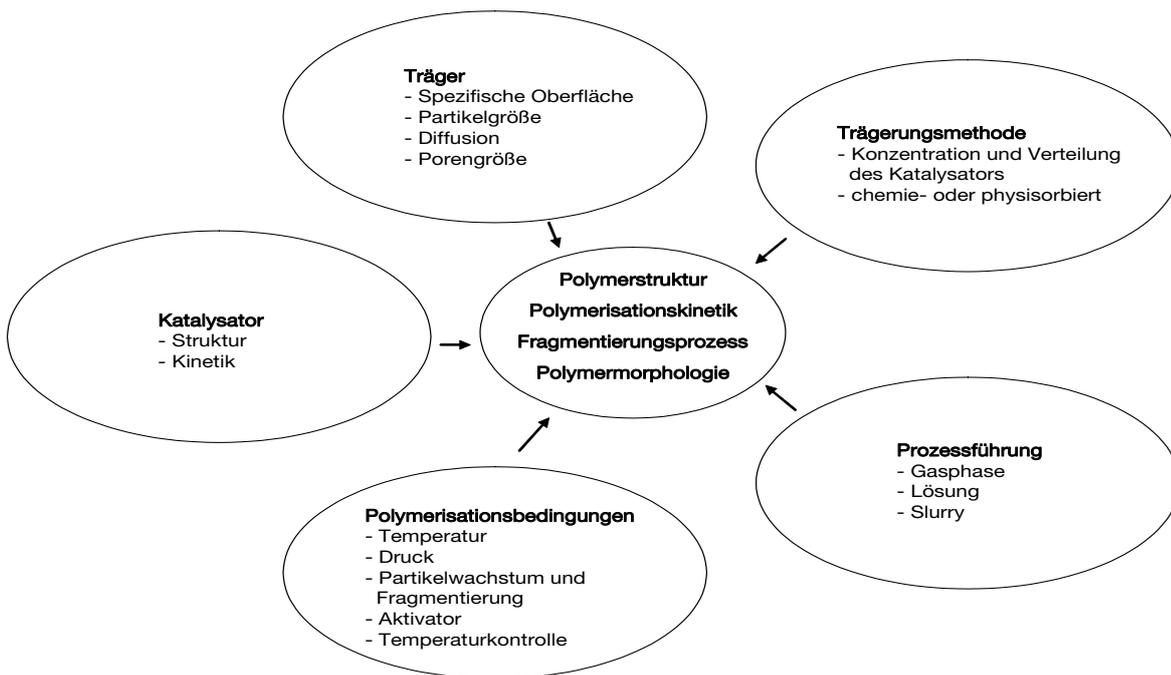


Abbildung 10: Parameter, die die Polymerstruktur, Fragmentierungsprozess, Polymerisationskinetik und Polymorphologie beeinflussen

3.2.1 Technische Verfahren zur Polyethylensynthese

Um die Notwendigkeit der Heterogenisierung näher zu beleuchten, ist es wichtig, sich einen Überblick über die technischen Prozesse der Polyethylenherstellung zu verschaffen. Kommerziell kommen vier Verfahren zum Einsatz: Hochdruckpolymerisation (siehe Kapitel 1), Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation (Slurry-Polymerisation) und Gasphasenpolymerisation.⁶¹

a) Lösungspolymerisation

Bei der Lösungspolymerisation liegen das Monomer und das Polymer in einem Kohlenwasserstoff, z.B. Cyclohexan, gelöst vor. Üblicherweise findet die Polymerisation in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel statt. Die Reaktionstemperatur liegt mit 200 bis 300 °C deutlich über der Schmelztemperatur der Polyethylene, um ein Ausfallen während der Polymerisation zu verhindern. Das Ethylen wird mit einem Druck von 10 – 20 MPa in den Reaktor gepresst. Die Verweilzeit des Polyethylens im Prozess beträgt zwischen 10 und 30 Minuten. Nach Abkühlung der Reaktion auf 150 °C erfolgt die Abtrennung der Polymerphase

von dem Lösungsmittel. Die Viskosität der Lösung nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Polymere stark zu. Daher werden mit diesem Prozess vor allem weniger kristalline Polyethylene hergestellt. Die meisten Lösungspolymerisationen werden durch Slurry- und Gasphasenpolymerisationen ersetzt.^{62,63}

b) Suspensionspolymerisation (Slurry-Polymerisation)

Im Suspensionsverfahren werden vor allem Rührautoklaven oder Loop-Reaktoren eingesetzt. Das Ethylen wird in einem niedrig siedenden gesättigten Kohlenwasserstoff wie Hexan, Isobutan oder Benzine bei Drücken zwischen 5 und 40 bar und Temperaturen zwischen 60 und 110 °C, die unterhalb des Erweichungspunktes des Polyethylens liegen, polymerisiert. Der unlösliche, heterogene Katalysator wird als Suspension in dem Kohlenwasserstoff in den Reaktor eingespeist. Das Polyethylen ist bei diesen Reaktionsbedingungen im Suspensionsmittel unlöslich. Es fällt daher während der Polymerisation aus und wird mittels Zentrifuge abgetrennt, getrocknet, mit Additiven versehen und im Extruder granuliert. Mit diesem Prozess können Polyethylene von niederer (LLDPE) über mittlerer (MDPE) bis hin zu hoher Dichte (HDPE) hergestellt werden.^{64,62}

c) Gasphasenpolymerisation

Der Name Gasphasenpolymerisation ist etwas irreführend, da die eigentliche Polymerisation auf einem festen Katalysatorpartikel stattfindet. Nur das Monomer liegt gasförmig vor. Bei der Gasphasenpolymerisation ist der Wirbelschichtprozess üblich. Der Katalysator und Cokatalysator werden direkt in den Reaktor dosiert. Über einen Verteilerboden zugeführtes Ethylen wirbelt die Katalysatorpartikel auf und hält sie in der Schwebelage. Zusätzlich lassen sich noch Comonomere, Wasserstoff als Regler, Stickstoff und niedrig siedende Kohlenwasserstoffe zur besseren Temperaturkontrolle in den Reaktor einspeisen. In der Gasphase ist die Kühlung deutlich weniger effektiv als in Flüssigkeiten. Daher ist die Kapazität pro Volumen geringer als in der Slurry-Polymerisation. Dies führt zu längeren Verweilzeiten. Nach 1 bis 2 Stunden werden die Polymerpartikel portionsweise aus dem Reaktor ausgeschleust, von dem Ethylen entfernt, mit Additiven versetzt und granuliert. Bereits 1968 entwickelte die Union Carbide Corporation ein Polymerisationsverfahren in Fließbettreaktoren, den Unipol-Prozess, zur Herstellung von HDPE, der 1975 auf die Synthese von LLDPE erweitert wurde und mit dem mittlerweile sämtliche Polyethylen-Typen hergestellt werden können (Abbildung 10).⁶⁵ Über 100 Reaktoren in 25 Ländern produzieren mehr als 18 Millionen Tonnen Polyethylen pro Jahr. Die Reaktionstemperatur beträgt abhängig von der Dichte des entstehenden Polymers zwischen 80 und 120 °C. Höhere

Temperaturen führen zum Schmelzen des Polyethylens, welches sich dann an der Reaktorwand ablagert. Der Druckbereich erstreckt sich von 7 bis 25 bar.⁶³

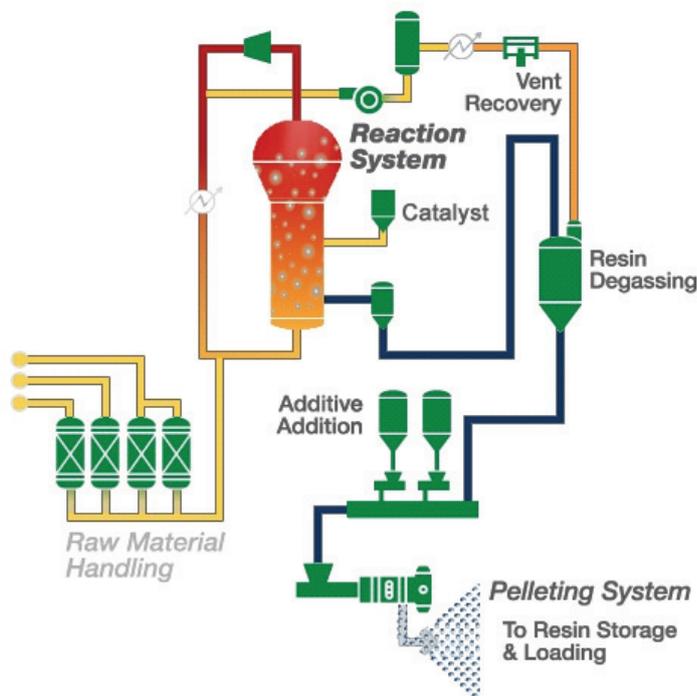


Abbildung 10: UNIPOL™ Gasphasenprozess⁶⁶ (links), UNIPOL-Reaktor (Univation Technologies 2002)⁶⁷ (rechts)

Nebenbei existieren noch Gasphasenprozesse, die auf gerührten Gasphasenreaktoren basieren. Hierbei wird in vertikalen Reaktoren das Partikelbett mittels Rührer fluidisiert.

3.2.2 Kieselgele als Trägermaterialien

Ein entscheidender Einfluss auf die Aktivität und das Partikelwachstum kommt dem Träger zu. Er muß einerseits fest genug sein, um seine Form während der Handhabung, der Katalysatorsynthese und der Aktivierung beizubehalten, andererseits muß der hydraulische Druck, den das Polymer in den Poren aufbaut, ausreichen, um das Partikel zu fragmentieren. Dadurch erreicht das Monomer neue aktive Zentren und die Aktivität steigt an.⁶⁸ Die Verkleinerung der Partikel dient auch der besseren Verarbeitbarkeit des Polymers. Verbleiben größere Bruchstücke im Polymer, so ist es von minderer Qualität und kann nicht zu Produkten wie Folien verarbeitet werden.⁶⁰ Industriell werden vor allem drei anorganische, poröse Trägermaterialien eingesetzt. Für die klassischen Ziegler-Natta-

Katalysatoren ist MgCl_2 die Substanz der Wahl. Dies folgt aus der gleichen Kristallstruktur von $\delta\text{-MgCl}_2$ und $\delta\text{-TiCl}_3$ und den beinahe übereinstimmenden Ionenradien und Gitterabständen.⁴ Für die chromhaltigen Phillips-Katalysatoren ist Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid gebräuchlich. Für Single-Site-Katalysatoren eignet sich amorphes und poröses Kieselgel aufgrund seiner großen Oberfläche (250 – 1000 m^2/g), Porosität, guten mechanischen Eigenschaften und Stabilität während des Polymerisationsprozesse am besten.^{60,69,70} Kieselgel, auch als Silicagel bezeichnet, ist ein Sammelbegriff, der eine Vielzahl von Kondensationsaggregaten der Orthosiliciumsäure mit der allgemeinen Formel $(\text{SiO}_2)_n \cdot \text{H}_2\text{O}_m$ umfasst. Industriell werden sie durch Flammenhydrolyse oder durch Fällung aus wässrigen Lösungen hergestellt. Für die pyrogen erzeugte Kieselsäure wird Chlorsilan in eine Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme eingeleitet, wobei in der Flamme zunächst hochviskose, ca. 5 bis 30 Nanometer große Primärteilchen entstehen. Die Oberfläche dieser Teilchen ist glatt und nicht mikroporös. In der Flamme verschmelzen die Primärteilchen fest zu größeren Einheiten, den Aggregaten (100 bis 1000 Nanometer). Beim Abkühlen bilden diese Aggregate flockige Agglomerate. Diese sind ca. 1 bis 250 Mikrometer groß.⁷¹ Die Kieselgelherstellung mittels Flammenhydrolyse spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Fällungskieselgele werden über einen Sol-Gel-Prozess erzeugt. Die Herstellung verläuft zweistufig. Basische Alkalimetallsilicatlösungen (Wasserglas) werden mit einer Mineralsäure wie HCl , H_2SO_4 und andere umgesetzt. Dabei bildet sich entweder ein saures oder ein basisches Hydrosol, eine kolloidale Lösung, in der Partikel im unteren Nanometerbereich dispergiert vorliegen und nur kleine interpartikuläre Wechselwirkungen auftreten.⁷² Die Silanolgruppen an der Oberfläche dieser Primärteilchen erlauben die Kondensation zu dreidimensionalen Netzwerken. Es entsteht ein Hydrogel, das sich durch hohe Viskosität und Elastizität auszeichnet. Über mehrere Waschschrte werden die ausgefallenen anorganischen Salze entfernt. Das gereinigte Hydrogel wird anschließend zum Fällungskieselgel getrocknet. Dieser Prozessschritt spielt eine entscheidende Rolle. Er bestimmt die Oberflächensilanolgruppenkonzentration und den Restwassergehalt. Man erhält ein unregelmäßig geformtes Granulat, welches durch Zermahlen zerkleinert wird. Um zu sphärischen Kieselgelpartikeln zu gelangen, wird das gesiebte Fällungskieselgel mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol sowie entsprechend saurer Primärpartikelsuspension vermischt und anschließend sprühgetrocknet. Über die Tröpfchengröße lässt sich die Partikelgröße steuern. Eine zweite Methode besteht in der Emulgierung des Kieselgelsols in einem nichtpolaren Lösemittel durch Rühren oder Zutropfen. Dabei wandeln sich die Tröpfchen in das Hydrogel um. Die Partikelgröße wird über die Tropfengröße und über die Viskosität kontrolliert.^{60,73} Die Oberfläche des damit produzierten amorphen

Kieselgels besteht aus geminalen, vicinalen und isolierten Silanolgruppen. Es finden sich bis zu 8 OH-Gruppen pro nm^2 (Abbildung 11).

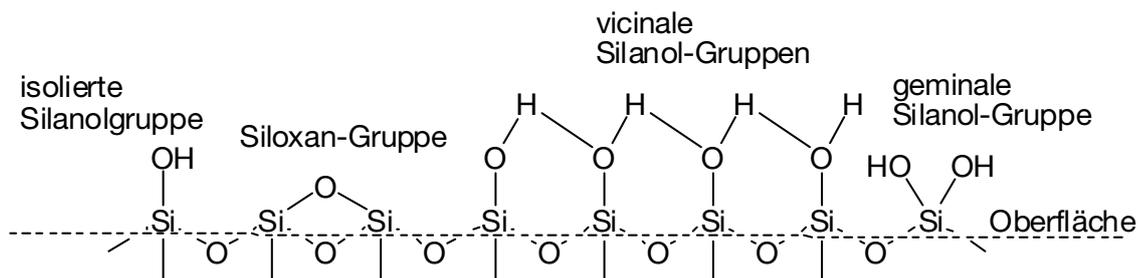


Abbildung 11: Chemischer Aufbau von Kieselgel

Die Oberfläche ist dadurch hydrophil und adsorbiert sehr leicht Wasser. Eine Temperatur von knapp über $100\text{ }^\circ\text{C}$ ist nötig, um physikalisch gebundenes Wasser zu entfernen. Über Wasserstoffbrücken mit den Silanolgruppen verankertes Wasser desorbiert zwischen $105 - 180\text{ }^\circ\text{C}$. Dabei reduziert sich die Anzahl der Silanolgruppen, die zu einer Hälfte vicinal und zur anderen geminal sind, auf 5 OH-Gruppen pro nm^2 . Bei diesen Bedingungen beginnen die Silanolgruppen unter Bildung von Siloxan-Gruppen zu kondensieren. Erhöht man die Temperatur immer weiter, vereinigen sich mehr und mehr Silanolgruppen unter Wasserabspaltung. Bei über $600\text{ }^\circ\text{C}$ findet man hauptsächlich Siloxan und etwa eine isolierte Silanolgruppe pro nm^2 , die Oberfläche wird hydrophob. Oberhalb von $800\text{ }^\circ\text{C}$ sintern die Poren zusammen, die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen verringert sich deutlich und es finden sich keine Oberflächensilanolgruppen mehr.⁷⁴ Typische Kieselgele für die Polymerisation von Olefinen haben Oberflächen im Bereich von 250 bis $800\text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von 1,0 bis $3,0\text{ mL/g}$.⁷⁵ Die beiden Größen können unabhängig voneinander über den Sol-Gel-Prozess eingestellt werden. Die Porengröße allerdings ist über die Kombination von Oberfläche und Porenvolumen festgelegt. Daher kann der Porendurchmesser nicht unabhängig variiert werden. Bei einem festgesetzten Porenvolumen besitzt ein Kieselgel mit großer Oberfläche einen geringen Porendurchmesser, wohingegen eine Trägersubstanz mit kleinerer Oberfläche einen größeren Porendurchmesser aufweist. Für die Trägerung von Metallocenen und anderen Single-Site-Katalysatoren ist die Kombination von Porenvolumen und Oberfläche sehr wichtig. Sie beeinflusst die homogene Verteilung des Katalysators und dessen Aktivität. Ein großer Porendurchmesser, der mit einer gleichmäßigen Belegung einhergeht, bedeutet aber gleichzeitig kleine Oberfläche und damit geringe Aktivität. Daher muß ein Kompromiss zwischen den Einflußgrößen gefunden werden. Ein Beispiel hierfür zeigt das von Weist et al untersuchte Polymerisationsverhalten von Phillips-Katalysatoren in Wirbelschichtreaktoren, die auf Kieselgelen mit unterschiedlichem Porenvolumen geträgert waren (1,1 mL, 1,7 mL,

2,3 mL; je 1 Gew.-% Cr). Nur der Katalysator mit einem Porenvolumen von 1,7 mL fragmentierte sehr früh in 0,1 -1 μm große Bruchstücke, setzte neue aktive Zentren frei und wies damit die beste Aktivität auf. Die anderen fragmentierten kaum, und das Polymer verstopfte die Poren und die Reaktion kam zum Erliegen.⁷⁶

3.2.3 Immobilisierungsstrategien

In der Literatur finden sich mehrere Verfahren zur Immobilisierung von Single-Site-Katalysatoren. Grundsätzlich existieren zwei unterschiedliche Möglichkeiten bezüglich der Anbindung auf der Oberfläche:⁷⁷

1. Kovalente Fixierung des Katalysators über funktionelle Gruppen
2. Physi- und Chemisorption des Katalysators

Im Falle der gut untersuchten Metallocen/MAO-Systeme werden für die Trägerung auf Kieselgelen drei Verfahren beschrieben:^{59,60,78}

1. Direkte Heterogenisierung

Diese Methode beinhaltet die direkte Reaktion des Metallocens mit dem Träger. Eine Abwandlung besteht in der in-Situ-Synthese des Katalysators auf dem Träger. Dabei wird zuerst der Ligand immobilisiert und dann erfolgt die Komplexierung.

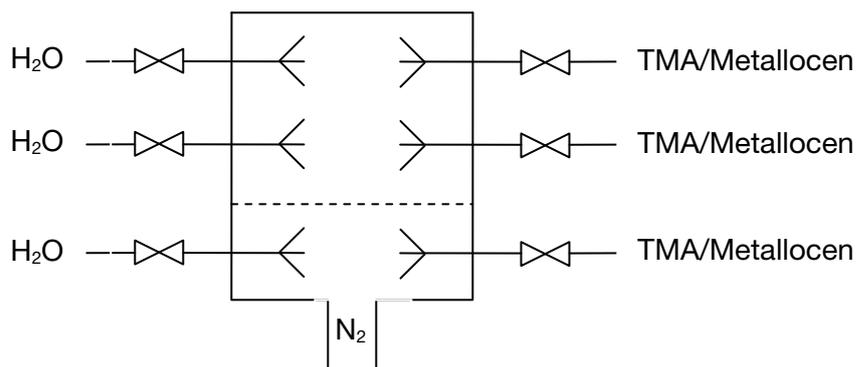
2. Indirekte Heterogenisierung

Bei der zweiten Methode wird das Kieselgel mit MAO behandelt. Dieses reagiert mit den Silanolgruppen. Danach erfolgt das Aufbringen des Metallocens.

3. Eintopfimmobilisierung

Dies ist die neueste Methode. Im ersten Schritt wird das Metallocen mit MAO umgesetzt, um dann das Kieselgel hinzuzufügen. Hierbei entstehen gegenüber den anderen Verfahren weniger Nebenprodukte und die Aktivierung wird verbessert.

Das Aufbringen des Katalysators und des Cokatalysators auf das Trägermaterial erfolgt hauptsächlich in Slurry-Verfahren, wobei das Metallocen und die Alkylaluminiumkomponente löslich sind und der Träger als Feststoff vorliegt.⁶⁰ Alternativ zum Suspensionsprozess entwickelte die Witco GmbH 1995 eine Technik, die die Immobilisierung der Katalysatorkomponente auf einem Kieselgel in einem Gasphasenfließbettreaktor erlaubt.^{79,80}



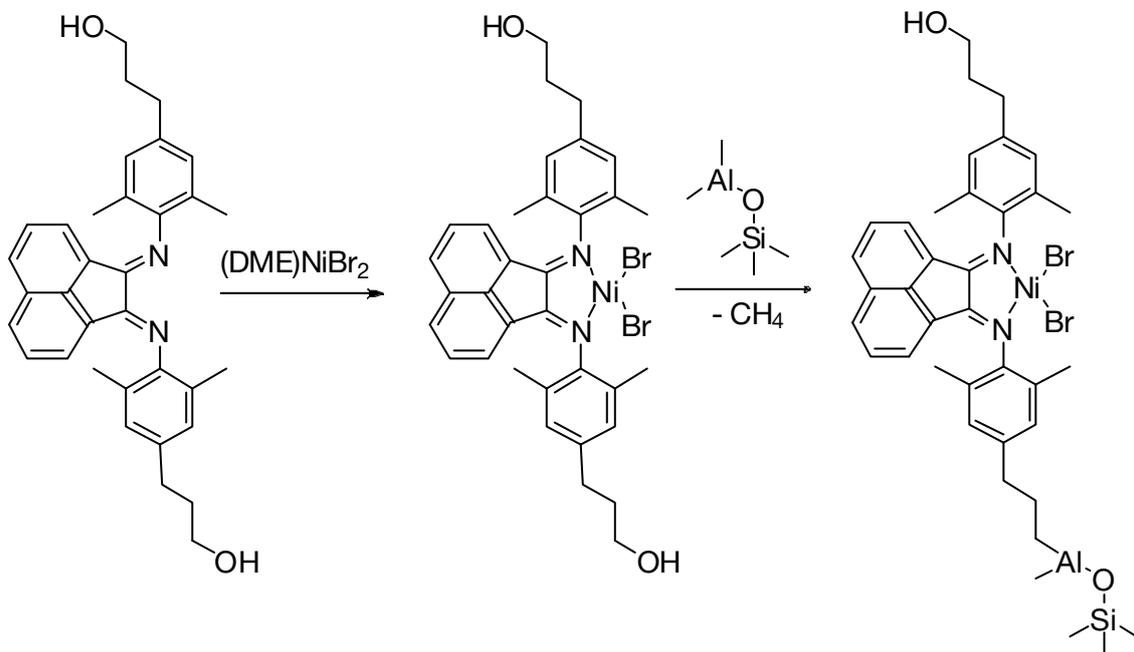
Schema 8: Immobilisierung mittels Gasphasenprozess⁸¹

Über die Kontrolle der Zugabe von TMA und Wasser in verschiedenen Reaktorbereichen können Träger mit homogener und inhomogener MAO-Verteilung bzw. homogener und inhomogener Katalysatorverteilung hergestellt werden.

Die generellen Methoden der Heterogenisierung wurden ebenso bei den neutralen α -Diimin-Nickel(II)dibromokomplexen von Brookhart angewandt. Als Trägermaterial wird hauptsächlich Kieselgel verwendet. Daneben finden sich aber auch Berichte von Heterogenisierungen auf $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_n(\text{OEt})_{3-n}$ ⁸² und auf $\text{MgCl}_2 \cdot 2,56\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ⁸³. Die Trägerung der neutralen Brookhart'schen Nickel(II)dibromokomplexe auf mit MAO vorbehandeltes Kieselgel^{84,85,86} und die Immobilisierung von mit MAO voraktivierten Nickel(II)dibromokomplexen⁸⁷ führen zu unzureichenden Ergebnissen. In Slurry-Polymerisationen treten sehr niedrige Aktivitäten verglichen mit der Homopolymerisation und teilweise ein starkes Reaktorfouling, welches aus dem Ablösen des Katalysators resultiert, auf. Die Immobilisierung von Liganden, gefolgt von der Komplexbildung auf dem Träger zeigt ebenfalls unbefriedigende Resultate.^{88,89,90,91,92} Ein genereller Nachteil letzterer Methode besteht darin, dass die Komplexbildung teilweise unvollständig abläuft und Nebenprodukte auf dem Träger verbleiben, die die Polymerisation beeinflussen können. Dadurch sind die genaue Anzahl und die Art der katalysierenden Spezies nicht exakt definierbar.

Eine Möglichkeit, das unerwünschte Ausbluten zu verhindern, liegt in der kovalenten Anbindung der Komplexe an den Träger (Schema 9). Brookhart et al. behandelten dazu Kieselgel mit Trimethylaluminium, welches mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche reagiert. In einem zweiten Reaktionsschritt wurde der neutrale Nickel(II)dibromokomplex, der an den Anilinringen eine Alkylhydroxyfunktionalität trägt, zugegeben. Die Alkoholgruppe reagiert mit dem an die Silicaoberfläche gebundenen Trimethylaluminium unter Abspaltung von Methan, welches keine Nebenreaktionen eingehen kann und verdampft. Hierbei

entsteht ein kovalent verankerter heterogener Präkatalysator. Dieser liefert in Pentan unter Zusatz des Cokatalysators Aluminiumsesquichlorid Ausbeuten von bis zu 4,5 kg Polyethylen pro Gramm Katalysator.^{93,94}



Schema 9: *Synthese des kovalent an das Kieselgel gebundenen Nickel(II)dibromokomplexes*

Über die Heterogenisierung der ionischen Acetylacetonatkomplexe der polyaromatischen α -Diimine existieren bis jetzt keine Artikel in wissenschaftlichen Fachzeitschriften. Experimente zur Trägerung sind lediglich in Patentvorschriften beschrieben.^{95,96} Hier findet vor allem die direkte Heterogenisierung auf Kieselgel Anwendung.

3.2.4 Vom Trägerkatalysator zum Polymerpartikel

Der Katalysatorpartikel ist das Herz des Polymerisationsprozesses. Er ist neben den Polymerisationsbedingungen für die späteren Eigenschaften des Polymers verantwortlich. Er bestimmt maßgeblich die spätere Partikelmorphologie.

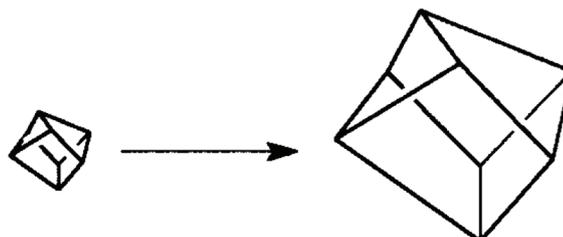
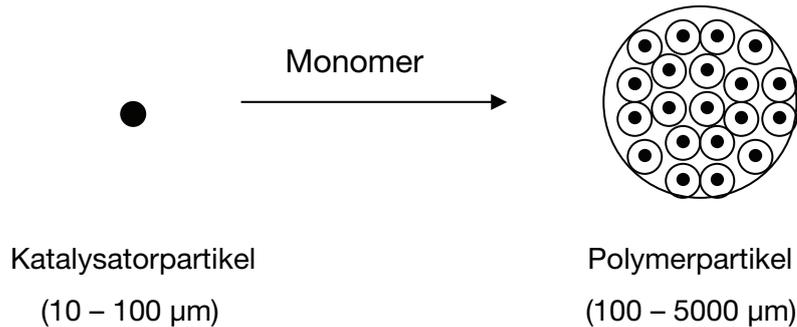


Abbildung 12: *Repliziereffekt: Katalysatorpartikel (links) und Polymerpartikel (rechts)⁹⁷*

Der Teilchenbildungsprozess ist ein sehr komplexer Vorgang. Schema 10 zeigt die generellen Vorgänge des Polymerwachstums. Zu Beginn wächst das Polymer auf der Oberfläche auf. Dann füllen sich die Poren des Partikels. Durch den hydraulischen Druck beginnt die Fragmentierung in einzelne Bruchstücke, die durch das sich bildende Polymer zusammenhalten und so die Morphologie des Trägers replizieren. Der Fragmentierungsprozess ist essentiell für die Polymerisation, um einen effizienten Zugang des Monomers zu den aktiven Zentren im Inneren des Katalysatorpartikels zu gewährleisten.



Schema 10: Schematische Darstellung des Polymerwachstums

Das Einzelpartikel kann als Mikroreaktor, in dem Hitze- und Massentransport, die Polymerisationsreaktion und viele andere Prozesse wie Polymerkristallisation stattfinden, aufgefasst werden. Viele Vorstellungen und Theorien wurden zu den Vorgängen in und auf den Katalysatorpartikeln entwickelt. Das einfachste Modell ist das Solid-Core-Modell. Hier wird von einem kompakten Partikel ausgegangen, auf dem das Polymer außen aufwächst. Diese Annahme steht allerdings im Widerspruch zu der in Experimenten beobachteten Fragmentenbildung. Dennoch wird es zur einfachen Berechnung von Wärme- und Massentransport angewandt. Bei dem Polymeric-Flow-Modell, welches von Schmeel und Street⁹⁸ und Singh und Merrill⁹⁹ entwickelt wurde, nimmt man an, dass das Polymer und die Katalysatorpartikel gleichmäßig verteilt sind und eine einheitliche pseudohomogene Phase, in der die Diffusion des Monomers und die Wärmeabfuhr erfolgen, bilden. Dieses Modell ist eine Verbesserung gegenüber dem Solid-Core-Modell. Mit ihm lässt sich die breite Molekulargewichtsverteilung bei den Ziegler-Natta-Katalysatoren erklären. Es beschreibt aber oftmals die Partikelmorphologie ungenügend. Das Multigrain-Modell, von Yermakov¹⁰⁰ und Ray¹⁰¹ konzipiert, erklärt die Vorgänge während der Polymerisation genauer. Im Gegensatz zur pseudohomogenen Annäherung des Polymeric Flow-Modells berücksichtigt es die heterogene Natur des Polymerpartikels. Es geht von einer spontanen und vollständigen Fragmentierung in viele Bruchstücke zu Beginn der Polymerisation aus. Um jedes Mikropartikel herum, welches als Mikroreaktor mit eigener Stoff- und Wärmebilanz

betrachtet werden kann, entsteht eine Polymerphase. Die einzelnen Fragmente werden über das wachsende Polymer zusammengehalten. Sie bilden die Bausteine des Makropartikels, welches schließlich die ursprüngliche Form des Trägers annimmt. Das Modell berücksichtigt und simuliert die Diffusion des Monomers zwischen den Poren des Makropartikels und die durch das Polymer zum Katalysatorzentrum. Das Modell wurde durch mehrere REM- und TEM-Analysen experimentell bestätigt.^{102,103} Die Annahme der schlagartigen Fragmentierung trifft für die auf $MgCl_2$ -geträgerten Ziegler-Natta-Katalysatoren sehr gut zu. Magnesiumchlorid besteht aus Agglomeraten von Subpartikeln (< 10 nm), die über van-der-Waals-Kräfte zusammenhalten. Kieselgel dagegen besitzt ein verzweigtes Porennetzwerk in einem kontinuierlichen Gel. Im Unterschied zum $MgCl_2$ findet eine sukzessive Zerkleinerung des Trägers während der Polymerisation statt. Die größeren Poren sind für den Beginn der Fragmentierung verantwortlich, wohingegen die kleineren darauffolgend in den Prozess eingebunden werden.

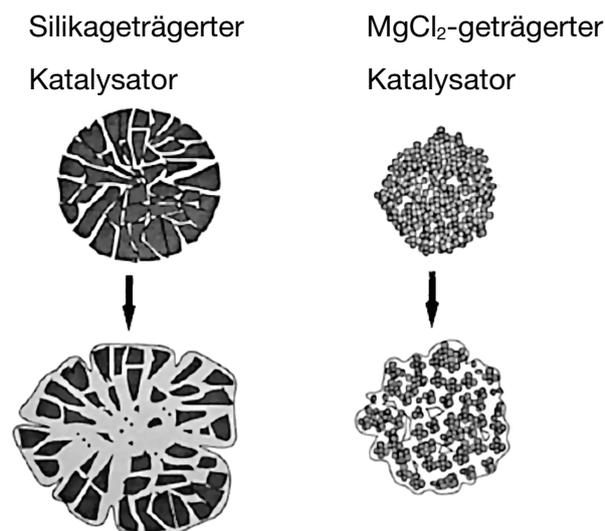


Abbildung 13: Fragmentierungsverhalten von SiO_2 und $MgCl_2$ ¹⁰⁴

In Abbildung 14 sind die drei grundlegenden Modelle noch einmal graphisch zusammengefasst.

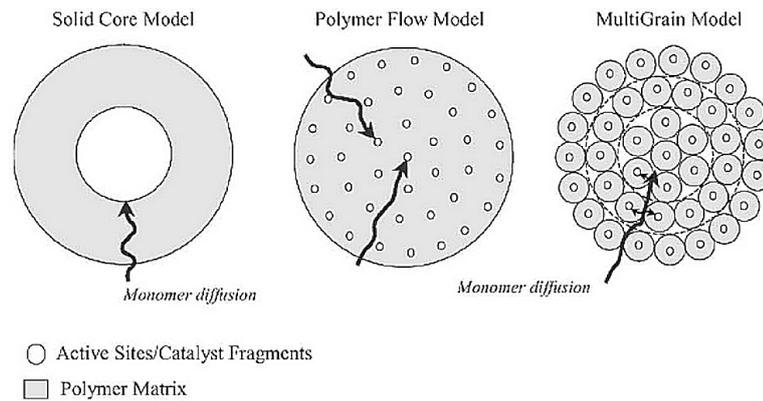


Abbildung 14: Übersicht über die grundlegenden Partikelwachstumsmodelle¹⁰⁵

Eine Weiterentwicklung des Multigrain-Modells stellt das Particle-Growth-Modell für die Polymerisation von Propylen mit auf Silica geträgerten Metallocenkatalysatoren von Bonini und Fink dar.^{106,107,108,109} Es berücksichtigt die sukzessive Fragmentierung des Kieselgels während der Polymerisation und kann damit die beobachteten Aktivitätsverläufe erklären. Hierbei wird das Partikel in mehrere Schichten eingeteilt. Zu Beginn der Polymerisation sind nur die ersten externen Schichten für das Monomer zugänglich. Während dieser Induktionsperiode bildet sich eine Polymerhülle um das Partikel. In der darauf folgenden Diffusionsphase füllen sich die Poren mit Polymer. Dieses besteht zu 70% aus kristallinem Polypropylen, welches eine Diffusion des Monomers behindert, was sich in einem Aktivitätsabfall äußert. Zu diesem Zeitpunkt reicht die hydraulische Kraft des Polymers noch nicht aus, die Zersplitterung des Kieselgels einzuleiten. Mit zunehmender Polymerisationszeit setzt die Fragmentierung ein. Dabei werden neue aktive Zentren für das Monomer zugänglich und die Aktivität steigt an. Am Geschwindigkeitsmaximum ist die Fragmentierung abgeschlossen und das Kieselgel ist homogen im Polymer verteilt. Die Bruchstücke weisen eine Größe zwischen 30 und 200 nm auf und bestehen aus 10 nm großen Primärpartikeln. Auch nach längerer Polymerisationszeit zerfallen die Fragmente nicht weiter. Danach verlangsamt sich die Partikelexpansion. Die Anzahl der aktiven Zentren nimmt nicht weiter zu und die Diffusionswege für das Monomer durch das wachsende Polymer werden immer länger.

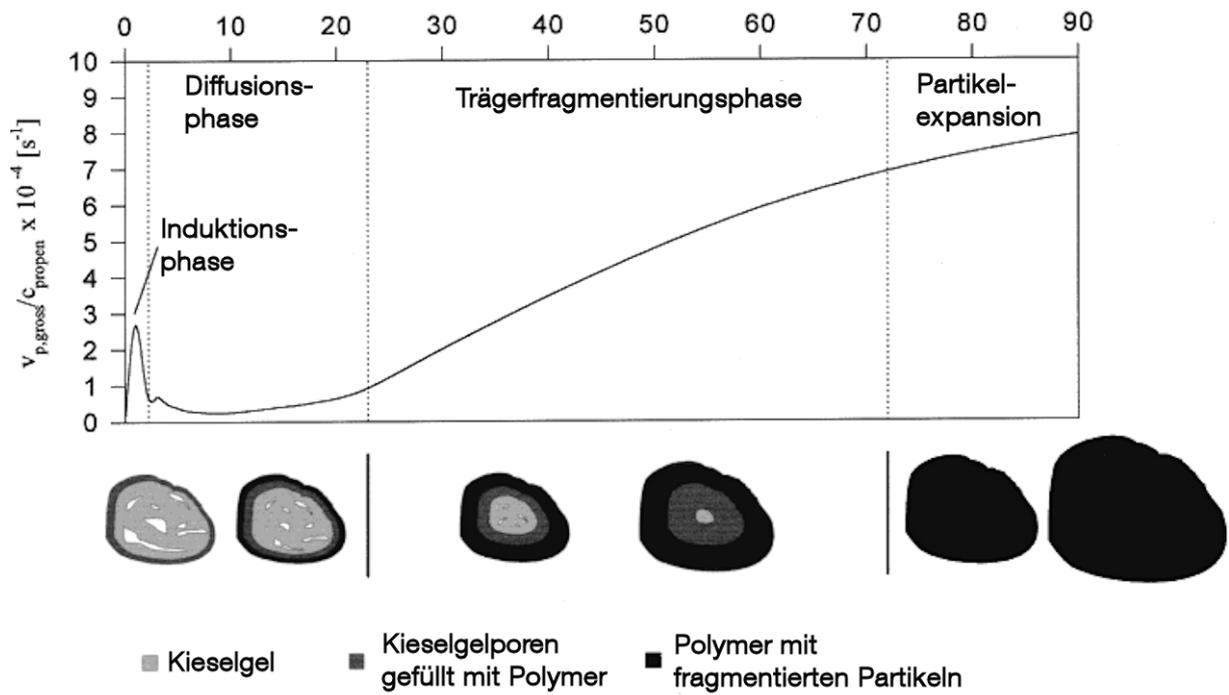
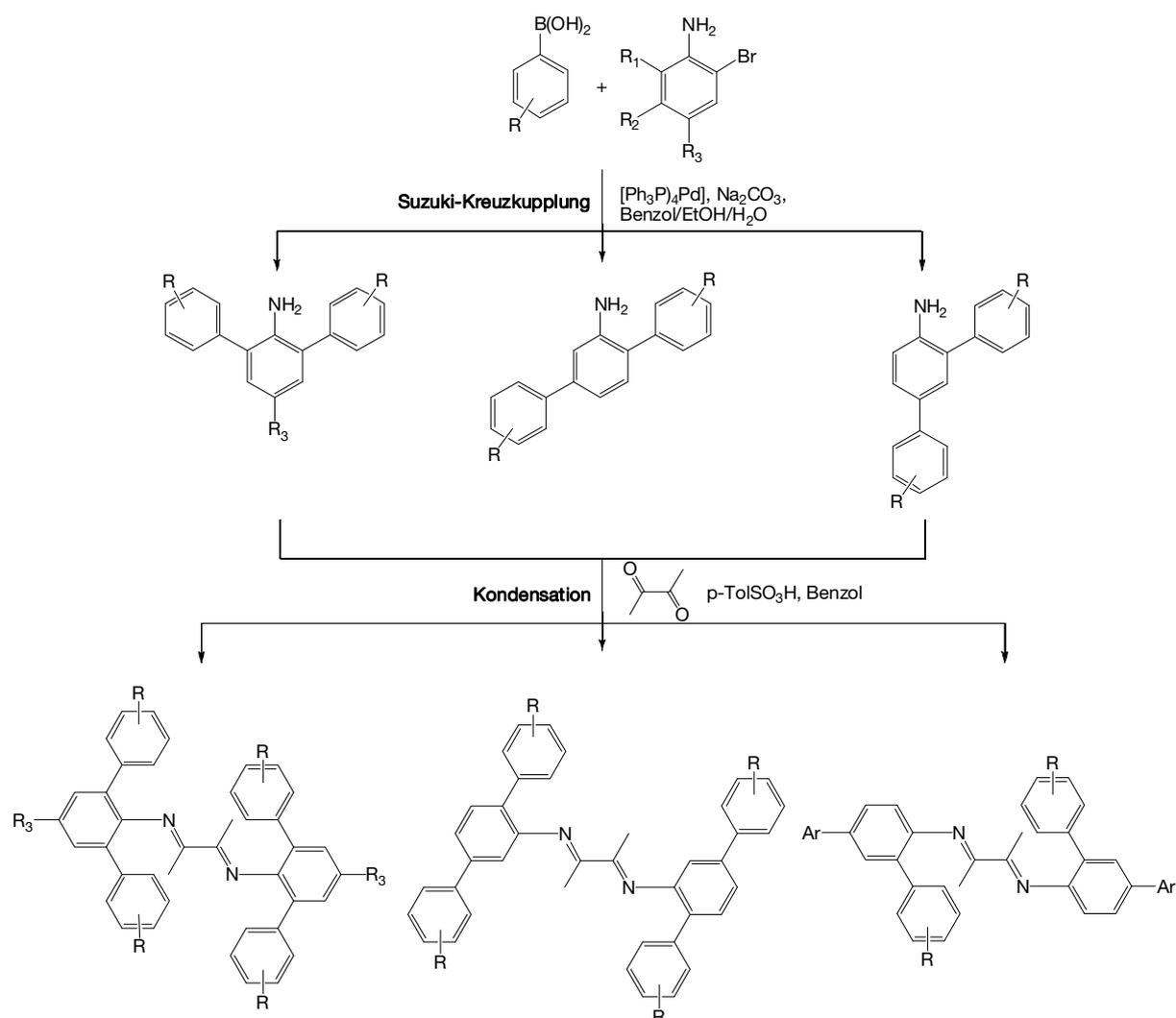


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Particle-Growth-Modells für die Propylenpolymerisation mit auf SiO_2 geträgerten Metallocenkomplexen⁶⁰

4 Liganden- und Komplexsynthese

4.1 Ligandensynthese

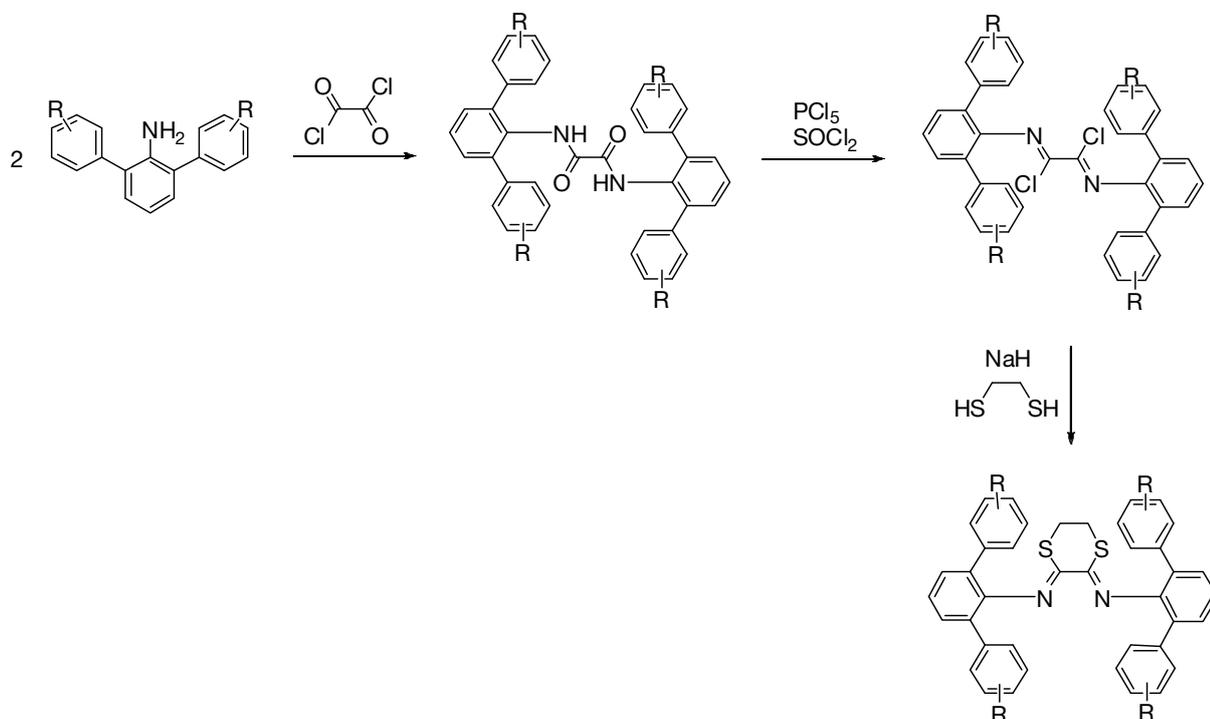
Die Synthese der 2,4-, 2,5- und 2,6- α -Diimin-Liganden mit flexiblem Rückgrat erfolgte nach einer leicht modifizierten, literaturbekannten Vorschrift von Rieger et al.^{39,40,41,42,43}



Schema 11: Syntheseroute zu den polyaromatischen α -Diiminen

Der erste Schritt umfasste die Synthese von aromatischen Boronsäuren aus den entsprechenden Brombenzolen. Über palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplungen der Dibromaniline mit den Boronsäuren erhielt man die Terphenylamine. Diese wiederum wurden über eine säurekatalysierte Kondensation mit 2,3-Butandion zu den

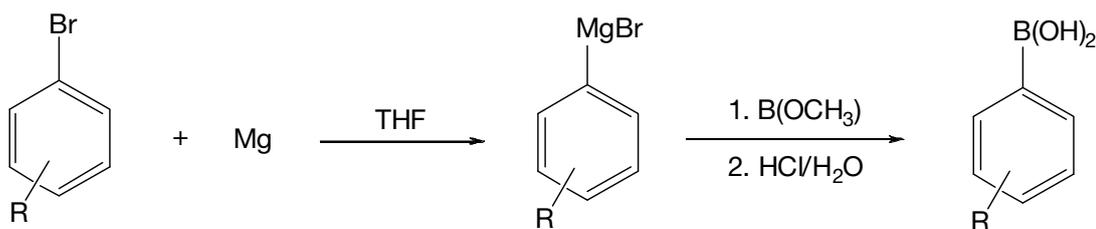
polyaromatischen α -Diiminen umgesetzt. Zur Darstellung der 1,4-dithianverbrückten Liganden wurde eine Patentvorschrift modifiziert und verbessert.⁹⁶ Die Synthese begann mit der Kondensation der Terphenylamine mit Oxalylchlorid. Die gebildeten, weißen Oxalamide setzte man mit Chlorierungsreagenzien zu den gelben Bis-Imidoylchloriden um. Abschließend wurde der Schwefelring durch nukleophile Substitution der Chloratome mit 1,2-Ethandithiol aufgebaut.



Schema 12: Syntheseroute zu den 1,4-dithianverbrückten α -Diiminen

4.1.1 Boronsäuren

Die Boronsäuren finden ihre hauptsächliche Anwendung in palladiumkatalysierten C-C-Kreuzkupplungen mit organischen Halogeniden oder Triflaten. Generell lassen sie sich durch die Umsetzung von Trialkylboraten mit Grignard- oder Lithiumverbindungen herstellen. Boronsäuren sind leicht zu handhaben, da sie thermisch stabil und luftunempfindlich sind.^{110,111}



Schema 13: *Synthese der Phenylboronsäuren*

Die substituierten Brombenzole wurden nach Standardvorschrift in die Grignard-Verbindungen ArMgBr überführt (Schema 13). Diese tropfte man zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlten etherischen Lösung von Trimethylborat. Nach Hydrolyse des Boronsäureesters und Digestation in n-Hexan erhielt man die entsprechenden Boronsäuren in Ausbeuten zwischen 52 und 77%.

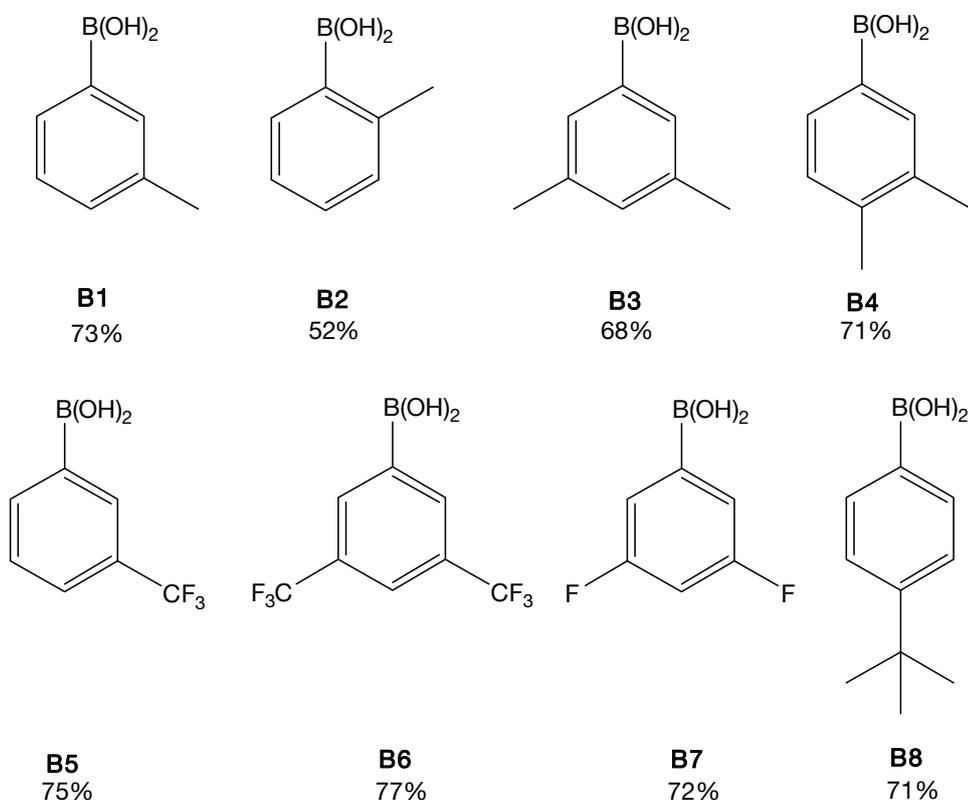
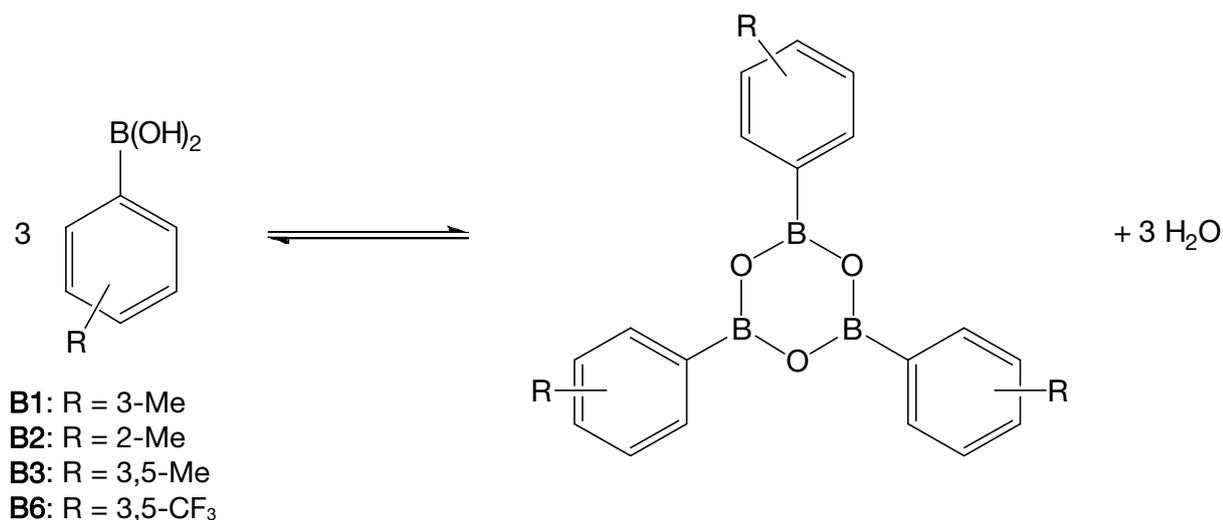


Abbildung 16: *Synthetisierte Boronsäuren*

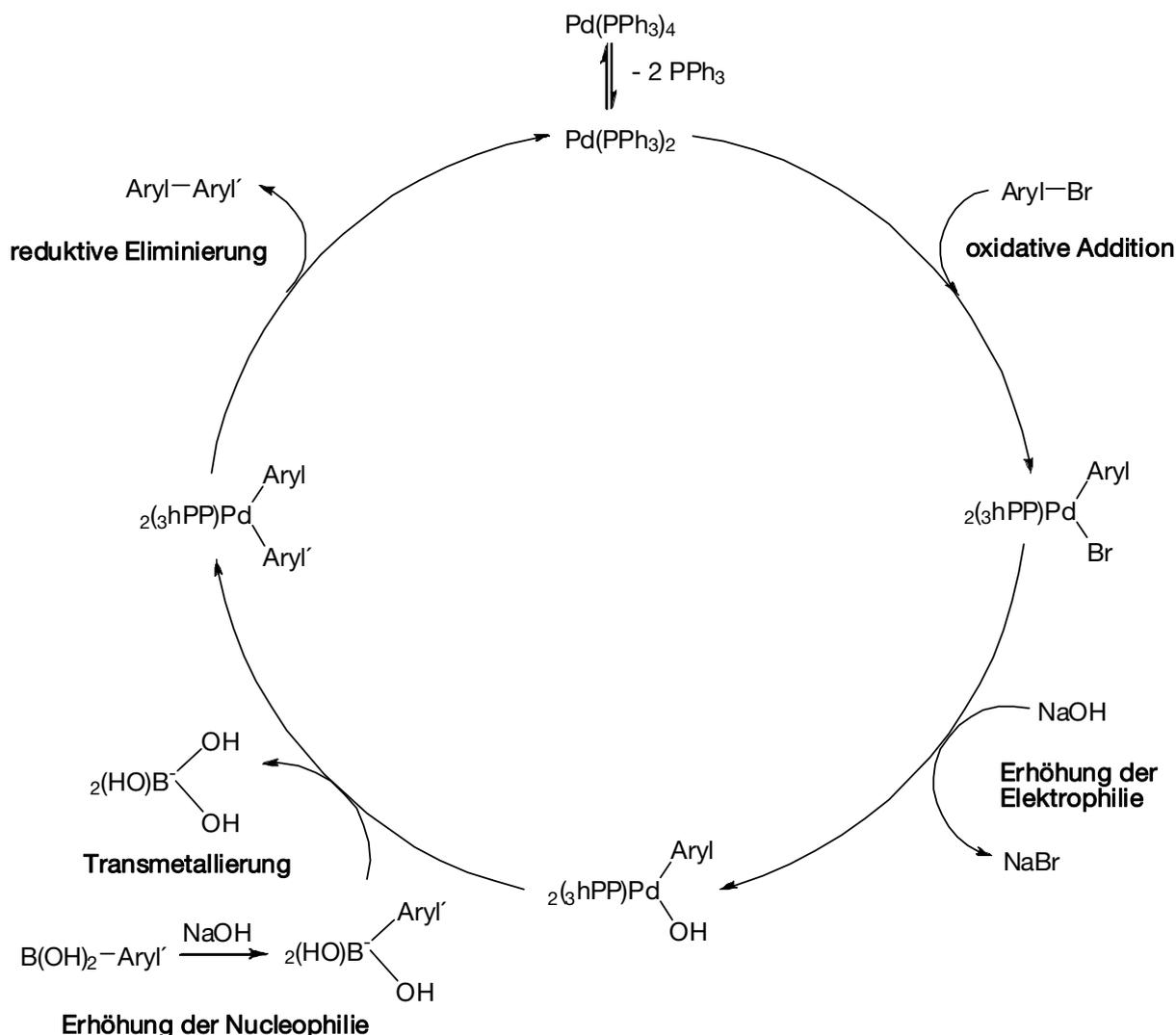
Die Boronsäuren kondensieren sehr leicht zu Cyclotrimeren, den sogenannten Boroxinen (Schema 14).¹¹² Dies sind typische Vertreter anorganischer Benzole. An den Boronsäuren **B1**, **B2**, **B3** und **B6** konnte exemplarisch diese Anhydridbildung mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Generell fielen die Boronsäure als ein Gemisch von Monomer und Trimer an. Auf die Suzuki-Kupplung hat dies keine Auswirkung, da die Cyclotrimere in dem basischen Medium wieder in ihre Monomere zerfallen.



Schema 14: *Boronsäure/Boroxin-Gleichgewicht*

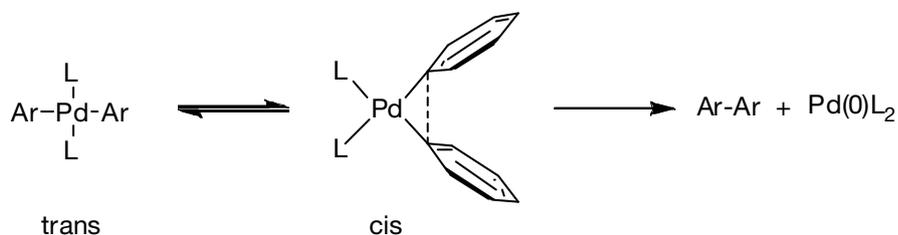
4.1.2 Terphenylamine

Suzuki veröffentlichte 1981 die palladiumkatalysierte Aryl-Aryl-Bindungsknüpfungsreaktion, bei der ein Arylhalogenid mit einer Boronsäure umgesetzt wird.¹¹³ Die Boronsäuren bieten gegenüber anderen organometallischen Derivaten viele Vorteile. Sie tolerieren eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, wie z.B. die Aminfunktion. Des Weiteren besitzen sie nur eine geringe Toxizität besonders im Vergleich zu den Zinnverbindungen der Stille-Reaktion.¹¹⁴ Über spektroskopische Methoden konnten mehrere Zwischenprodukte der Suzuki-Reaktion identifiziert werden.^{115,116} Daraus wurde ein Mechanismus abgeleitet, der sich durch den in Schema 15 abgebildeten Katalysezyklus beschreiben lässt. Die C-C-Kreuzkupplung beginnt mit der oxidativen Addition des Arylhalogenids an den Palladium(0)komplex unter Bildung einer Aryl-Palladium(II)-Br-Spezies. Häufig ist die oxidative Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt dabei in Abhängigkeit vom Halogenid in der Reihenfolge I > Br >> Cl. In einem zweiten Schritt wird das Halogenid in einer metathetischen Substitution gegen eine Hydroxygruppe ausgetauscht, was zu einer Erhöhung der Elektrophilie führt. Die Boronsäuren reagieren unter basischen Bedingungen zu einem Borat-Anion, welches den nukleophilen Charakter des Arylrestes erhöht. Danach erfolgt die Transmetallierung, eine nukleophile Substitution, bei der der Arylrest des Borat-Anions gegen die Hydroxygruppe ausgetauscht wird.



Schema 15: Postulierter Katalysezyklus der Suzuki-Reaktion

Zum Schluss wird das Kreuzkupplungsprodukt reaktiv eliminiert, wobei sich der Katalysator zurückbildet. Hierbei findet die Bindungsknüpfung aus der cis-Position der Arylringe heraus statt. Trans-Produkte müssen vor der Eliminierung durch einen Isomerisierungsschritt in ihre cis-Analoga umgewandelt werden (Schema16).¹¹⁰



Schema 16: Isomerisierung des trans-Pd(II)-Diaryl-Komplexes und reductive Eliminierung

Die Reaktivität nimmt in der folgenden Reihenfolge ab: Diaryl > AlkylAryl > Dialkyl. Daher ist die Kupplung von Aromaten bevorzugt. Die Suzuki-Reaktion verläuft unter milden

Bedingungen, ist unempfindlich gegenüber Wasser, toleriert eine große Anzahl funktioneller Gruppen wie Amine, Alkohole und bildet ungiftige Nebenprodukte. Außerdem können Bihalogenaryle und Trihogenaryle zur Zweifach- bzw. Dreifachkupplung eingesetzt werden. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde die Suzuki-Kreuzkupplung zur Herstellung der 2,4-, 2,5- und 2,6-Terphenylamine in dieser Arbeit verwendet (Abbildung 17).

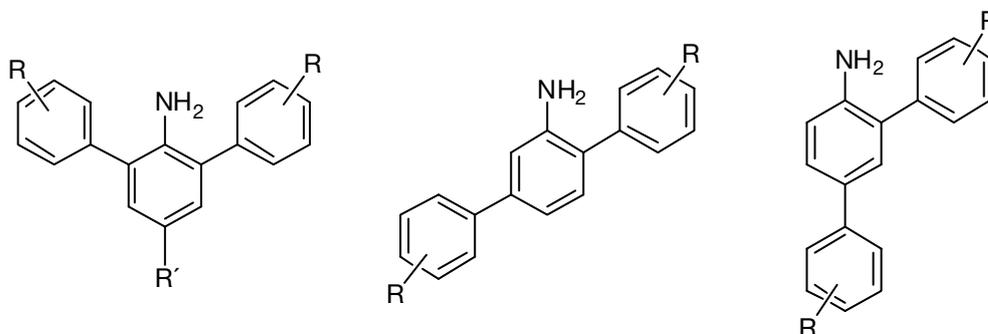
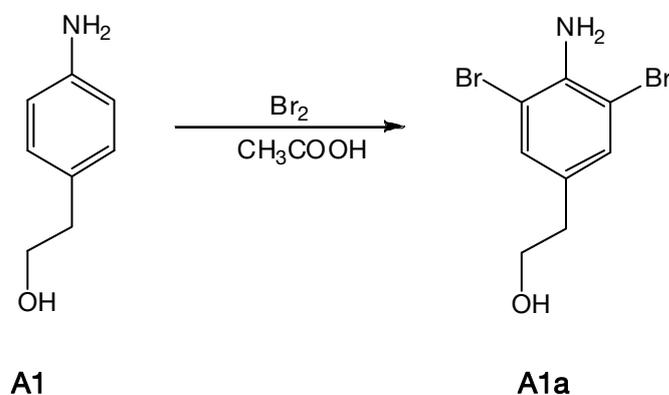


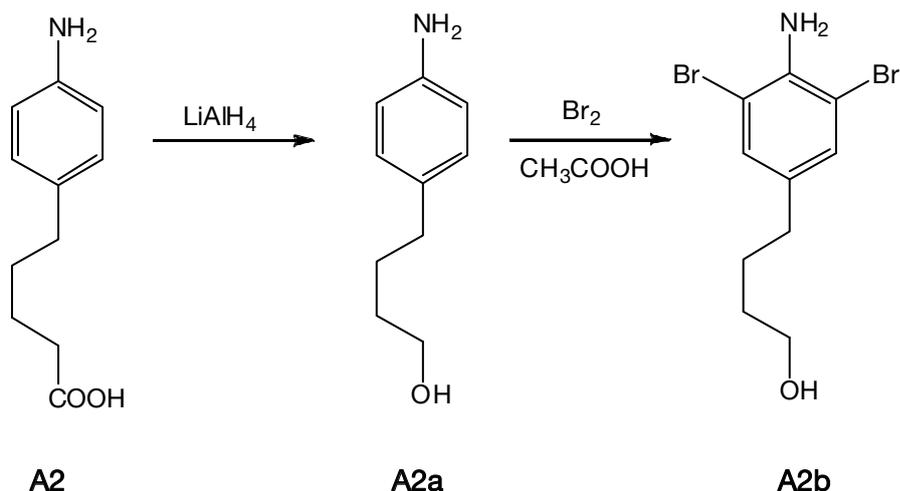
Abbildung 17: Allgemeine Struktur der synthetisierten Terphenylamine

Neben der Variation der Seitenringe wurden bei den 2,6-substituierten Terphenylaminen zusätzlich in der para-Position des Anilinringes eine Ethyl- bzw. eine Butylhydroxy-Gruppe eingeführt. Die Ausgangskomponente **A1** enthielt bereits eine Alkoholgruppe. Sie wurde in Eisessig mit Brom umgesetzt,^{117,118} wobei das weiße Produkt **A1a** in nahezu quantitativer Ausbeute anfiel (Schema 17).



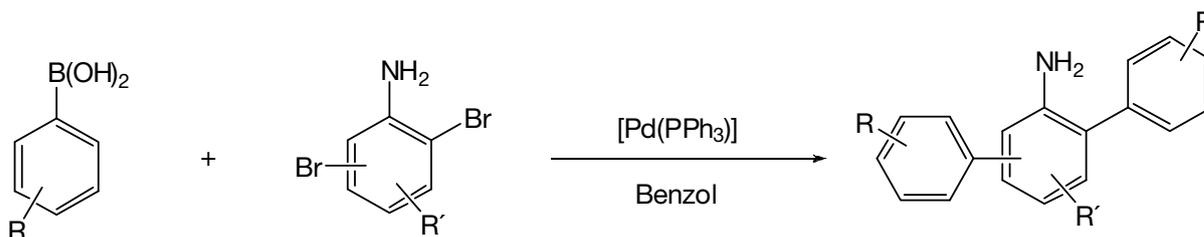
Schema 17: Synthese von 2-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)ethanol

Zur Herstellung des butylhydroxyfunktionalisierten Dibromanilins **A2b** musste vor der Bromierung eine Reduktion der Carbonsäure **A2** mit Lithiumaluminiumhydrid zur Alkoholgruppe durchgeführt werden.¹¹⁹ Die Bromierung verlief dann analog der obigen mit ähnlichen Ausbeuten.



Schema 18: *Synthese von 4-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)butan-1-ol*

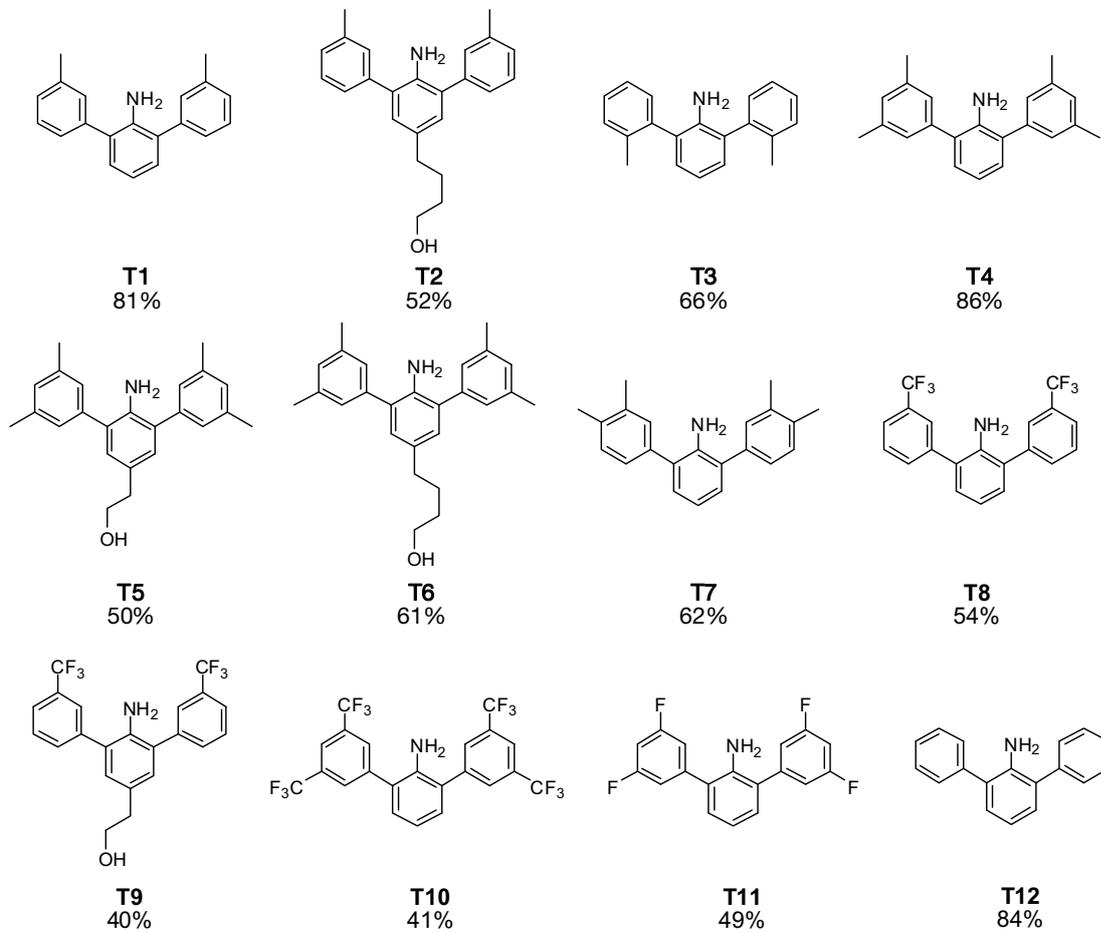
Die Suzuki-Reaktion selber erfolgte in einem heterogenen Benzol/Wasser/Ethanol-Gemisch. Der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift selbst hergestellt.¹²⁰ Als Base wurde Natriumcarbonat eingesetzt. Die Reaktionsdauer variierte zwischen 36 Stunden bei den 2,4- und 2,5-substituierten Systemen und 72 Stunden bei den 2,6-Terphenylaminen.



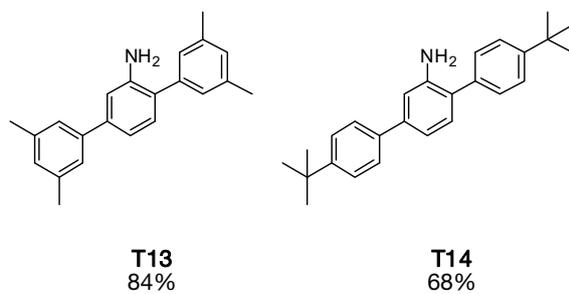
Schema 19: *Synthese der Terphenylamine*

Die Aufreinigung der Produkte geschah durch Umkristallisation bzw. bei den hydroxyfunktionalisierten Verbindungen via Säulenchromatographie. **T8**, **T10** und **T11** zeigten im Vergleich zu den ähnlich sterisch anspruchsvollen Terphenylaminen **T1**, **T3**, **T4** und **T7** deutlich geringere Ausbeuten. Dies resultiert aus dem elektronenziehenden Effekt der Fluoratome, wodurch die Nukleophilie der korrespondierenden Boronsäuren in der Suzuki-Reaktion deutlich reduziert wird. Ebenfalls negativ auf den Reaktionsumsatz wirken sich die Alkoholgruppen aus. Die Ausbeuten lagen gegenüber den Verbindungen ohne Hydroxygruppe zum Teil bis zu 30 Prozentpunkte niedriger. Überraschenderweise wurde bei dem 2,4-Terphenylamin **T15** eine relativ geringe Ausbeute von 55% gefunden, die sich 30 Prozentpunkte unter der der analogen 2,5- und 2,6-Verbindungen befand.

2,6-Terphenylamine



2,5-Terphenylamine



2,4-Terphenylamin

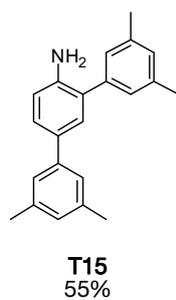
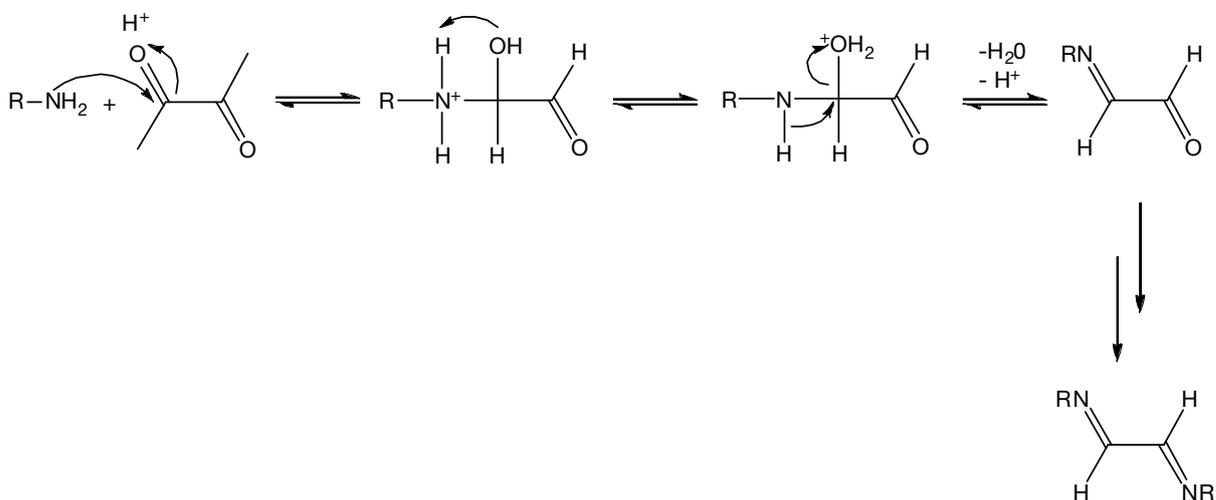


Abbildung 18: Synthetisierte Terphenylamine

4.1.3 Polyaromatische α -Diimine

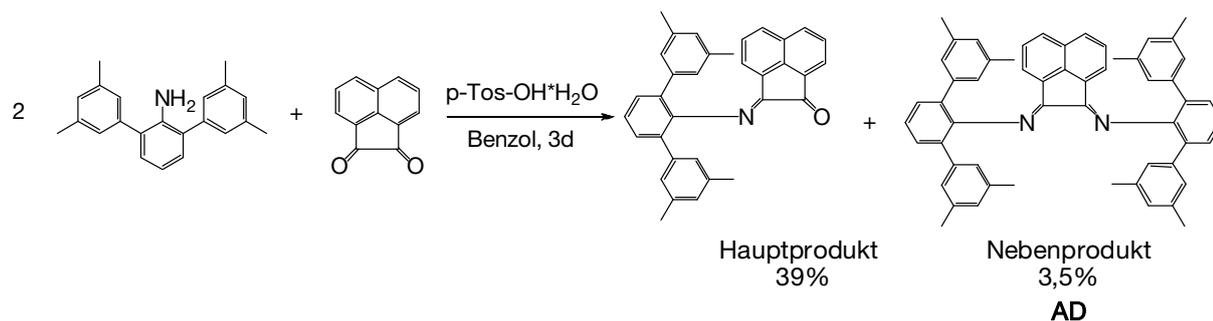
Die Verbindungskategorie der Imine bzw. Diimine wird nach ihrem Entdecker auch als Schiff'sche Basen bezeichnet.^{121,122}



Schema 20: Mechanismus der α -Diiminbildung

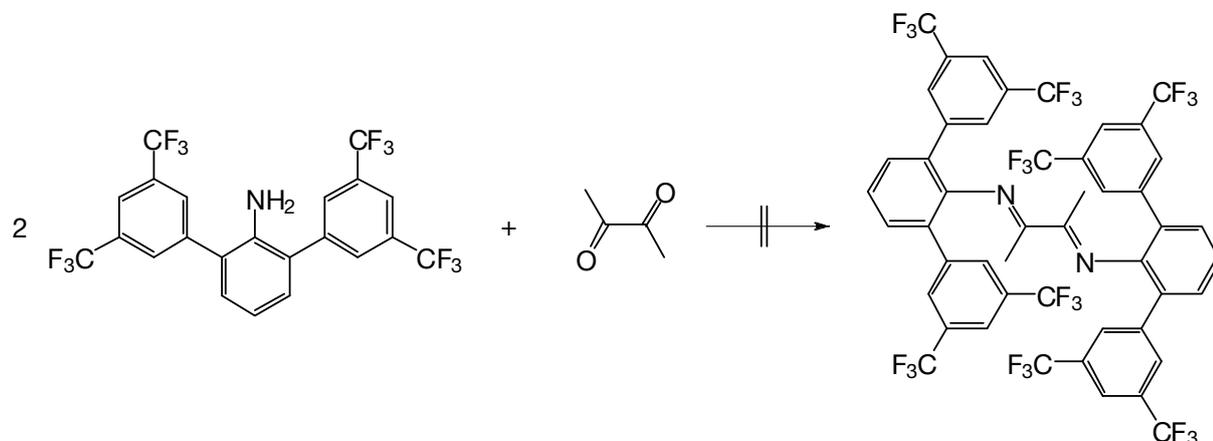
Imine werden durch säurekatalysierte Reaktion von Carbonylverbindungen mit primären Aminen hergestellt (Schema 20). Der Carbonylsauerstoff wird hierbei zuerst durch den sauren Katalysator protoniert. Durch Addition des Amins an das Keton entsteht ein Halbaminol, welches nach Abspaltung von Wasser zum Imin weiterreagiert. Die aromatischen α -Diimine oder 1,4-Diazabutadiene werden ähnlich wie die Monoimine durch eine doppelte Kondensationsreaktion von aromatischen Aminen mit Diketonen erhalten.¹²³ Alle Reaktionsschritte sind reversible Gleichgewichtsreaktionen. Um das Gleichgewicht in Richtung des Produkts zu verschieben, wurde Benzol als Wasserschepper eingesetzt und die Reaktion am Wasserabscheider durchgeführt. Als Protonierungsreagenz wurde p-Toluolsulfonsäure verwendet. 2,2 Äquivalente des Terphenylamins wurden zur Reaktion eingesetzt, um ein Auftreten von monokondensierten Produkten zu vermeiden. Aufgrund des sterischen Anspruchs der eingesetzten 2,6-Terphenylamine wurde drei Tage am Wasserabscheider erhitzt. Die sterisch weniger raumerfüllenden 2,5- und 2,4-Terphenylamine waren schon nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden komplett kondensiert. Neben der Wasserentfernung trägt die Sterik sowohl des Terphenylamins als auch des Diketons zur erfolgreichen Synthese bei. Die Umsetzung des Terphenylamins **T4** mit Acenaphtenquinon erfolgte nur mit einer sehr geringen Ausbeute von 3,5% (Schema 21). Aufgrund der erhaltenen Peaks und Aufspaltungen im 1H -NMR-Spektrum muß bei dem Diimin **AD** von einer gespannten und verdrillten Struktur ausgegangen werden. Als

Hauptprodukt fiel die monokondensierte Verbindung an. Sterisch anspruchsvolle Ketone behindern bzw. verhindern die Diiminbildung.



Schema 21: α -Diimin-Bildung mit Acenaphtenchinon

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich das 2,3-Butandion verwendet. Die Synthese der 1,4-dithianverbrückten Diimine erfolgte auf anderem Wege (siehe unten). Die in guten bis sehr guten Ausbeuten anfallenden gelben Diimine sind luft- und bei Abwesenheit von Säuren auch wasserstabil. Dabei lieferte die Darstellung der sterisch am wenigsten anspruchsvollen Diimine **D1** und **D5** mit 80% die höchsten Ausbeuten. Eine zusätzliche Methylgruppe in der para- bzw. meta-Position verringerte die Umsetzung um 30 Prozentpunkte gegenüber **D1** und **D5**. Offenbar scheint bei **T11** neben der Sterik der elektronische Einfluß der Fluorsubstituenten die Kondensationsrate zusätzlich zu verkleinern. Wie bereits oben erwähnt, hängt der Erfolg der Kondensation ebenso von der Sterik des Amins ab. Die Verschiebung der Methylgruppe von der meta- in die ortho-Stellung schirmt die Aminogruppe sehr gut ab und reduziert dadurch die Diiminbildung von **D2**. Größere Substituenten in den beiden meta-Positionen der Seitenringe als Methylgruppen unterdrücken sogar die Überführung in die Diimine. **T10** bildete auch nach fünf Tagen Reaktionszeit nur das monokondensierte Imino-Keton (Schema 22).



Schema 22: Unterbliebene Kondensation von **T10** mit 2,3-Butandion

Die Alkylhydroxygruppen in der para-Position der Anilinringe üben auf die Ausbeuten, die im Bereich der Analoga ohne funktionelle Gruppe liegen, keinen nennenswerten Einfluß aus. Eine Ausnahme stellt das Diimin **D7** dar, dessen Ausbeute 30 Prozentpunkte geringer ausfällt als im Fall von **D3**.

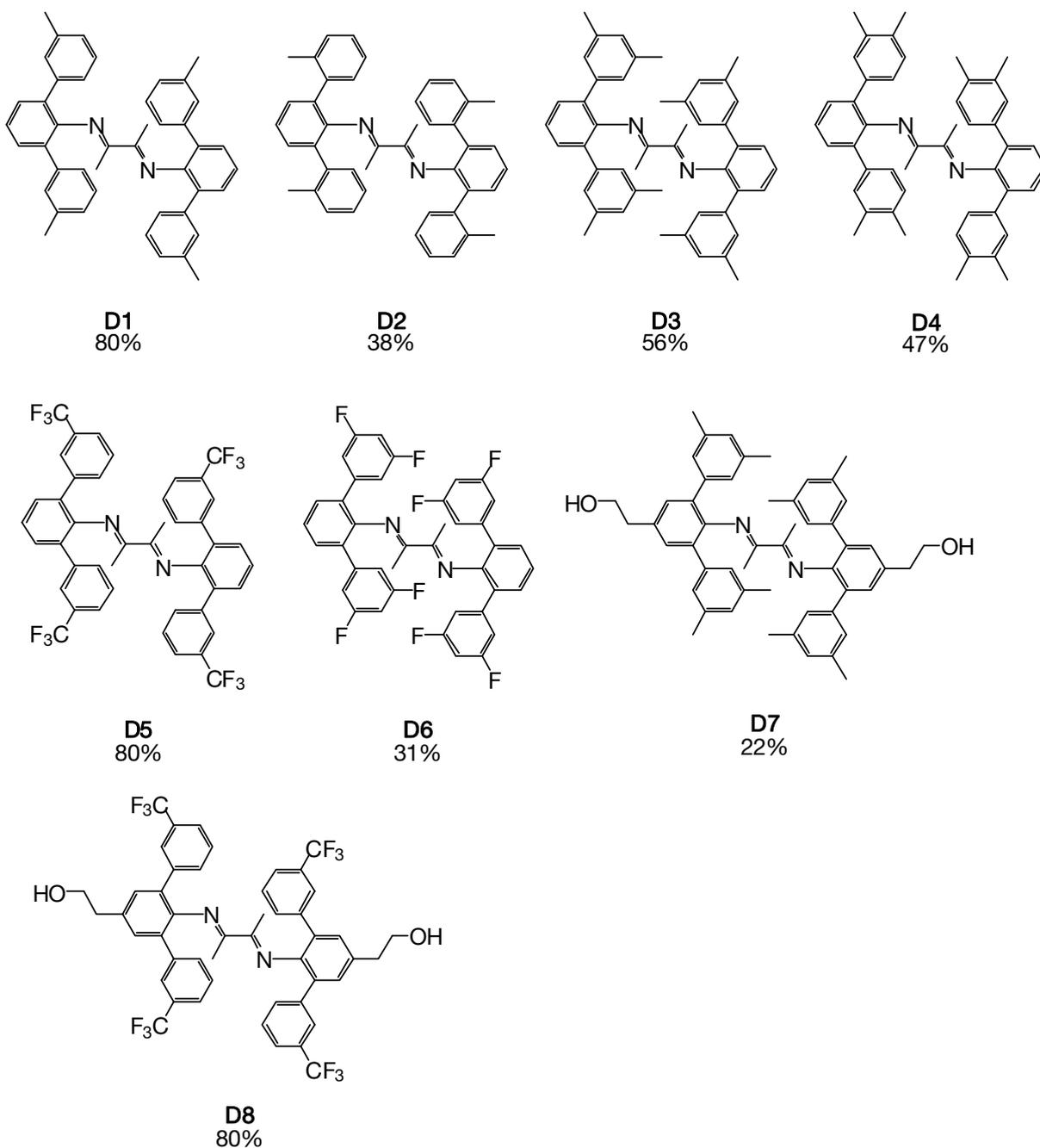


Abbildung 19: Synthetisierte symmetrische 2,6- α -Diimine

Die unsymmetrischen 2,6-Diimine mit nur einer Alkylhydroxygruppe lassen sich aus jeweils 1,05 Äquivalenten des Terphenylamins ohne und mit Alkoholgruppe erzeugen. Hierbei entstehen drei Produkte. Das gewünschte α -Diimin wurde mittels Säulenchromatographie

isoliert. Als Laufmittel verwendete man ein Gemisch aus Hexan und Ethylacetat. Die Fraktion befand sich zwischen dem unsubstituierten und dem disubstituierten Produkt.

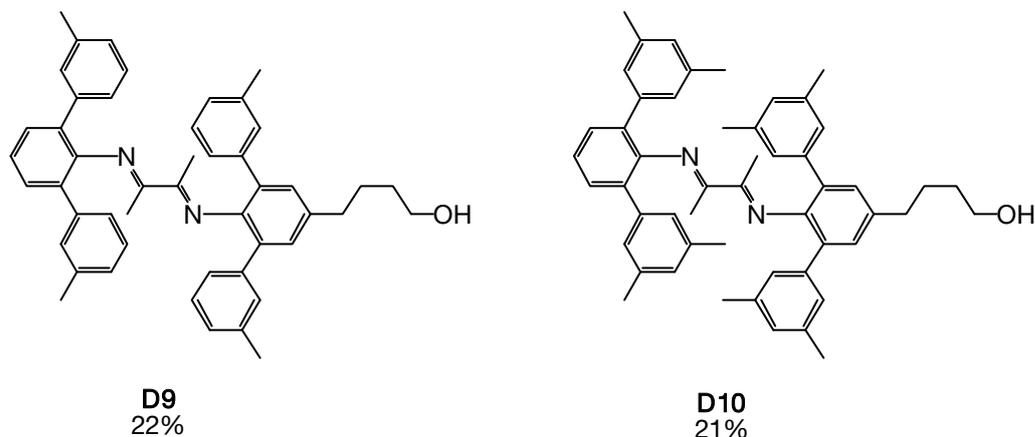


Abbildung 20: Synthetisierte unsymmetrische 2,6- α -Diimine

Dadurch, dass bei der Kondensation mehrere Produkte entstanden, fielen die Ausbeuten mit etwas mehr als 20% sehr gering aus.

Die 2,4- und die 2,5-Substitution reduziert die Sterik und damit sollten auch die Ausbeuten verglichen mit den 2,6-Diimininen höher ausfallen. Dies war bei **D11** auch der Fall. Allerdings war die Umsatzrate bei der Synthese von **D13**, wie schon bei der 2,4-Terphenylaminherstellung beobachtet, deutlich reduziert.

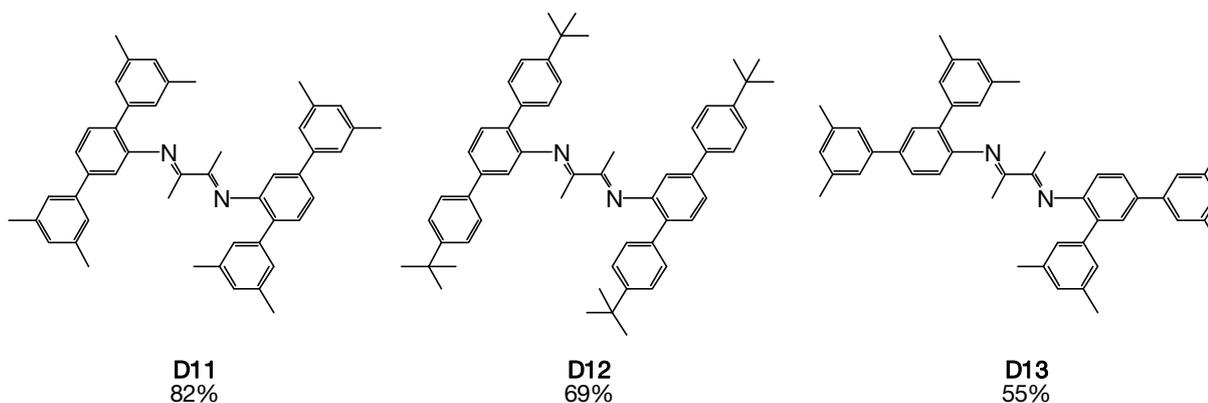


Abbildung 21: Synthetisierte 2,4- und 2,5- α -Diimine

Bei den tetrasubstituierten 1,4-Diaza-2,3-butadienen existieren 6 verschiedene Konformere, die sich aus der Doppelbindungsisomerie ergeben (Abbildung 22).¹²⁴

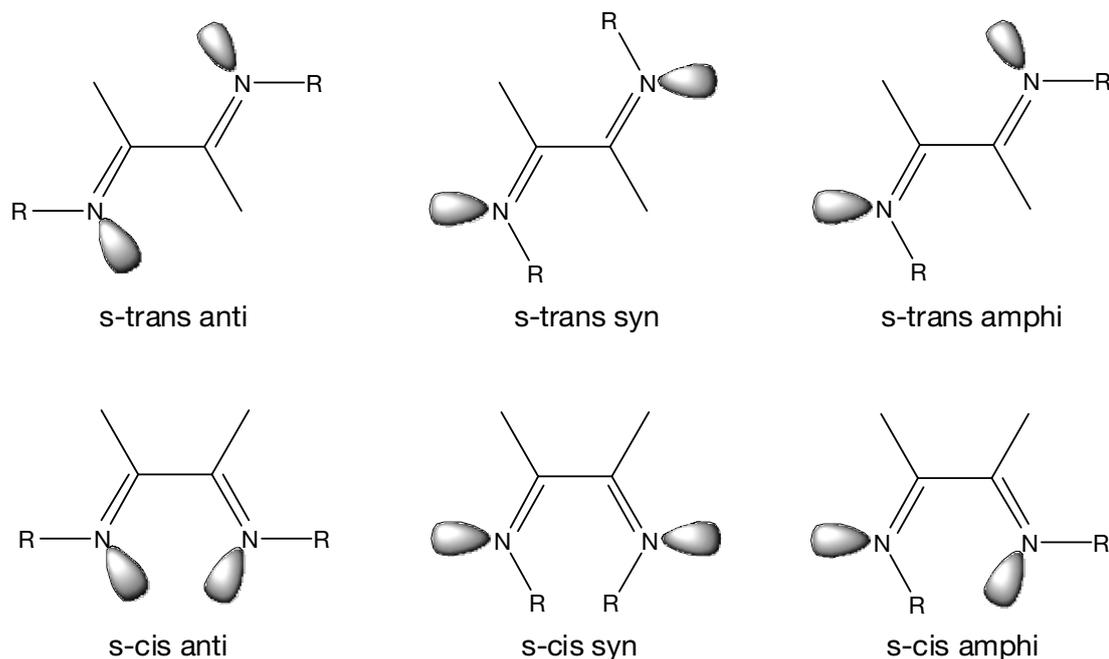


Abbildung 22: Mögliche Konformere von α -Diimininen

Werden die α -Diimine nicht über cyclische Backbone-Strukturen wie Acenaphtenquinon oder 1,4-Dithian in die s-cis-anti Konformation gezwungen (Abbildung 23), liegen sie in der s-trans-anti Konformation vor.^{39,125}

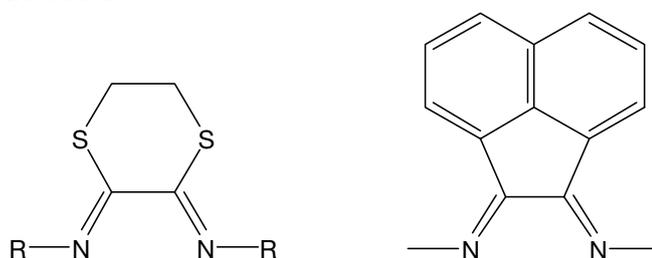


Abbildung 23: In die cis-Konformation gezwungene α -Diimine

Durch Eindampfen einer Acetonlösung des unsubstituierten 2,6- α -Diiminliganden konnte der Arbeitskreis von Prof. Rieger Einkristalle züchten und eine Röntgenstruktur bestimmen (Abbildung 24). Der Ligand kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die beiden Stickstoffatome nehmen die sterisch günstigere trans-Konformation ein.¹²⁶

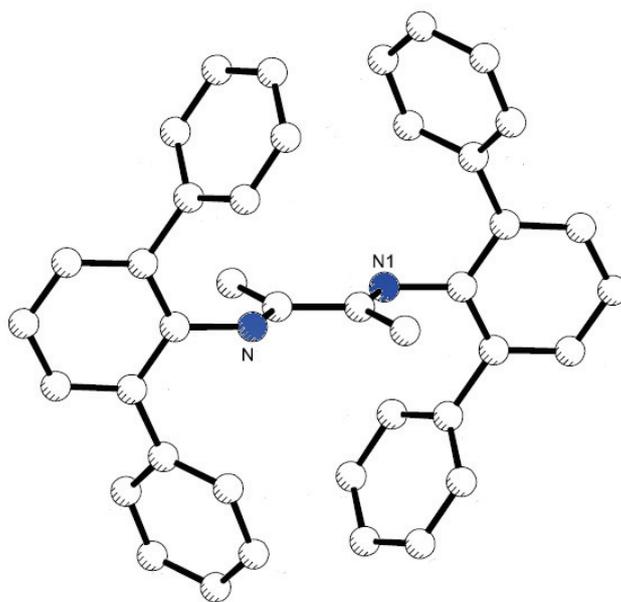


Abbildung 24: Darstellung der Röntgenstruktur des unsubstituierten α -Diiminliganden

Ist die Rotation um die $C_{\text{Arom}}\text{-N}$ -Bindung eingeschränkt oder unterbunden, sollte dies bei unsymmetrischen Substitutionen, wie sie bei den 2,4- und 2,5-Diiminen auftreten, zur Bildung von drei Stereoisomeren führen (Abbildung 25).

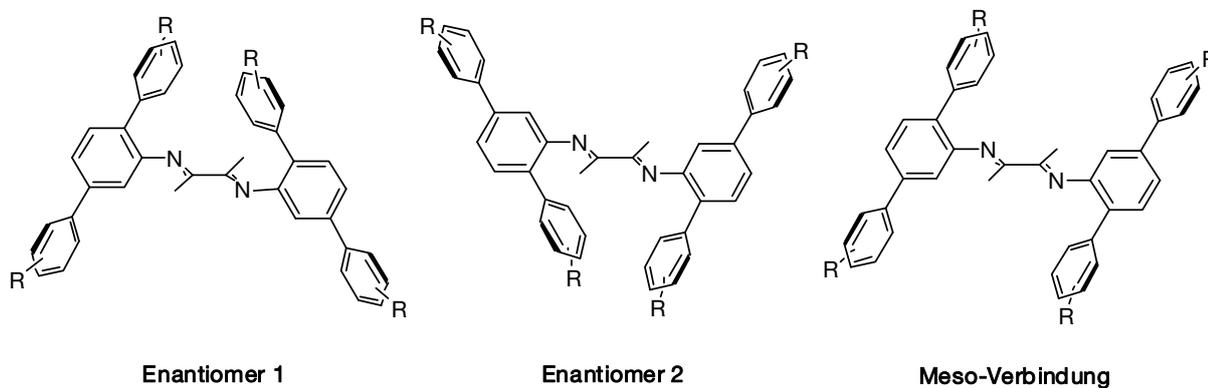
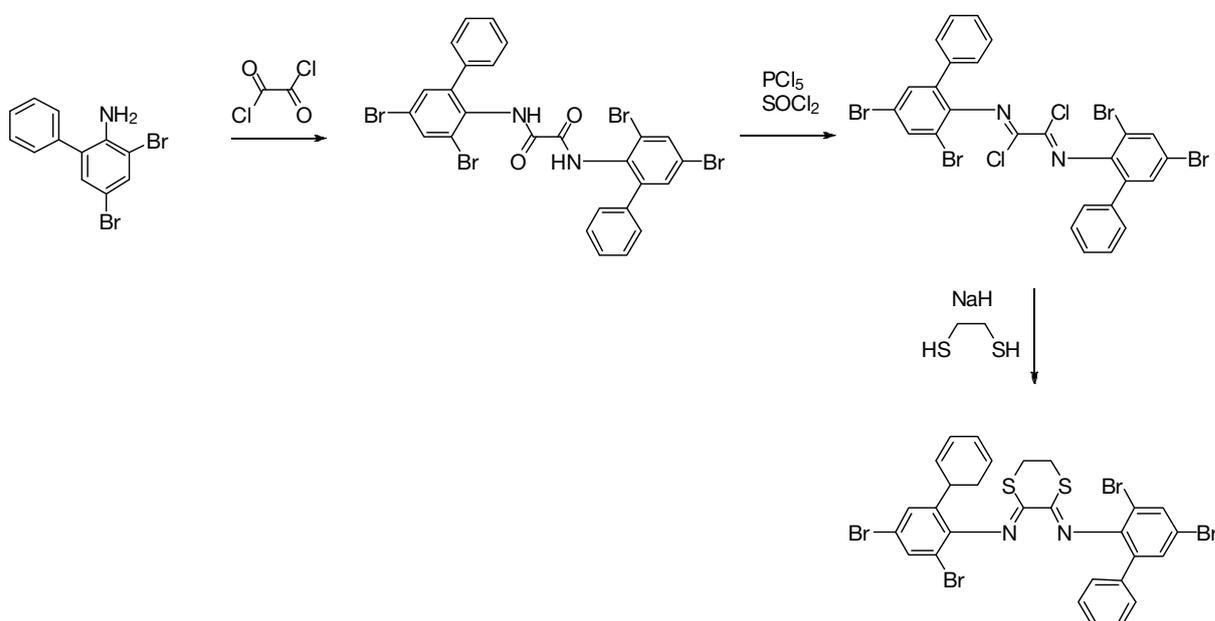


Abbildung 25: Atropisomere bei den 2,5- α -Diiminen bei gehinderter Rotation um die $C_{\text{Arom}}\text{-N}$ -Bindung

Diese besitzen kein Chiralitätszentrum, sondern eine Chiralitätsachse. Daher spricht man von axialer Chiralität bzw. Atropisomerie. Allerdings zeigten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei den 2,4- und 2,5-Diiminen jeweils nur einfache Signalsätze. Daher scheinen diese bei Raumtemperatur völlig frei um die $C_{\text{Arom}}\text{-N}$ -Bindung rotieren zu können.

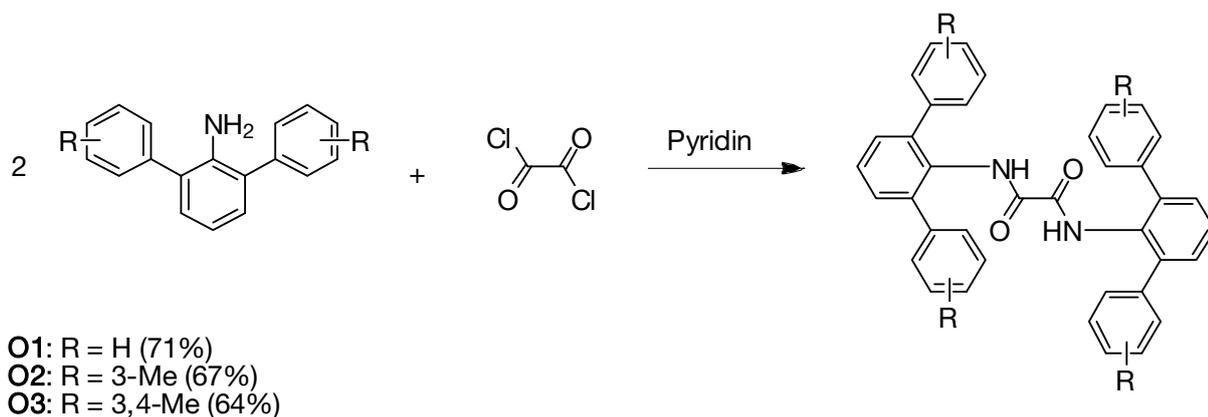
4.1.4 Polyaromatische 1,4-dithianverbrückte α -Diimine

Die Einführung cyclischer Strukturen in das Rückgrat der Diimine über sterisch anspruchsvolle Diketone gelingt nicht oder nur sehr schlecht (siehe 4.1.3). Da aber Komplexe mit verbrückten Diiminen eine erhöhte Sterik, eine andere Elektronik am Metallzentrum und eine größere Rigidität aufweisen und damit andere Eigenschaften im Polymerisationsprozess zeigen, wurde versucht, das Rückgrat sukzessive aufzubauen. Eine in der Literatur bestehende Synthesestrategie zur Darstellung 1,4-dithianverbrückter Diimine⁹⁶ wurde modifiziert und zuerst an dem Biphenyl 3,5-Dibrom-biphenyl-2-ylamin getestet und dann auf die Terphenylamine übertragen (Schema 23).



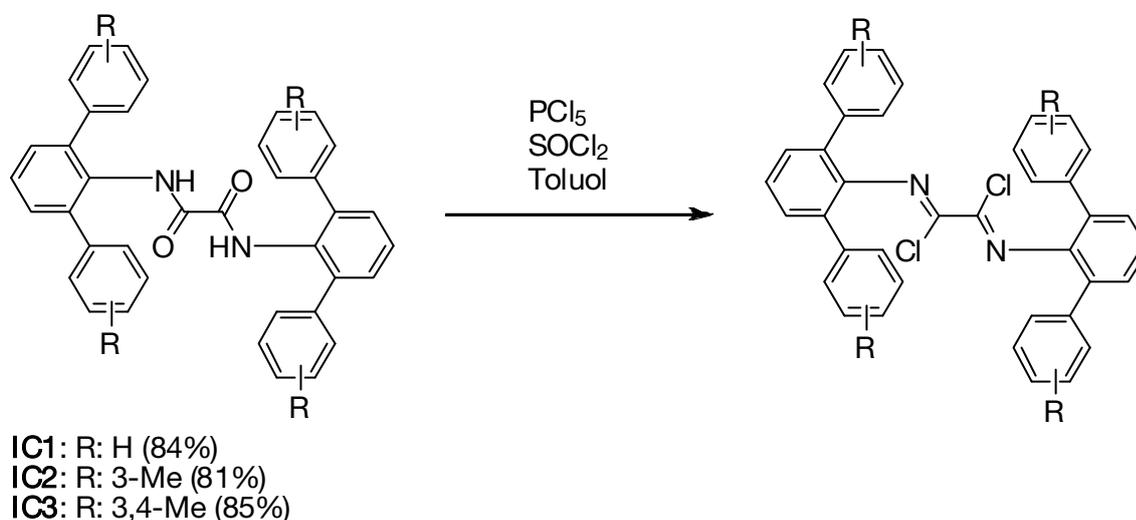
Schema 23: Synthese des 1,4-dithianverbrückten Biphenylliganden

Im ersten Schritt wurden die 2,6-Terphenylamine mit Oxalylchlorid in Pyridin zuerst bei 0 °C, dann bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 24). Nach anschließender Umkristallisation in iso-Propanol erhielt man die weißen Oxaloyldiamide. Je größer die Sterik des Terphenylamins war, desto geringer waren die Ausbeuten, die zwischen 64 und 71% lagen.



Schema 24: *Synthese der Oxalyldiamide*

Die Brookhart'schen Oxalyldiamide (2,6-Diisopropyl- und 2,5-Dimethylphenyl-Oxalyldiamid) lassen sich bei erhöhter Temperatur in Toluol mit PCl_5 in die Bis-Imidoylchloride überführen, die in der *s-trans*-Anordnung vorliegen.¹²⁷ Im Gegensatz dazu waren die sterisch anspruchsvolleren polyaromatischen Oxalyldiamide mit dieser Reaktion nicht zugänglich. PCl_5 mußte in Kombination mit dem stärkeren Chlorierungsganz SOCl_2 eingesetzt werden (Schema 25).¹²⁸ Das Erhitzen der Edukte in Toluol lieferte die gelben Bis-Imidoylchloride in sehr guten Ausbeuten zwischen 81 und 85%.

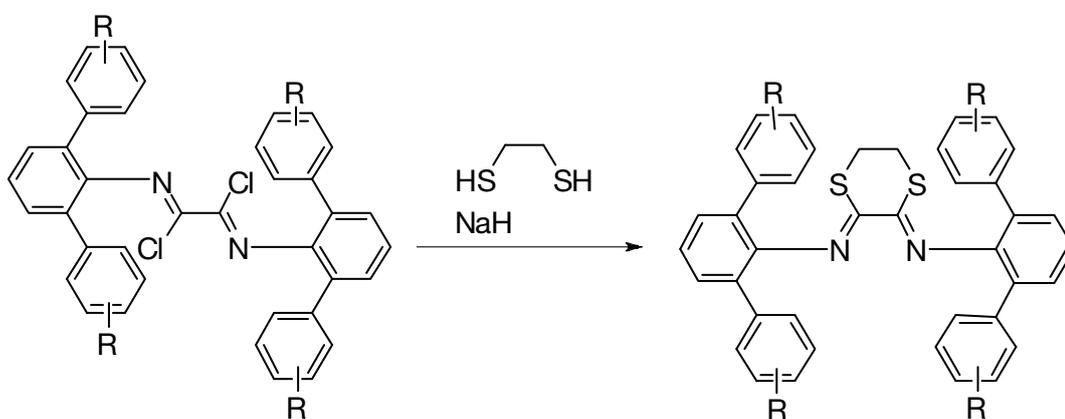


Schema 25: *Synthese der Bis-Imidoylchloride*

Die polyaromatischen Bis-Imidoylchloride sind unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit, d.h. die Reaktivität gegenüber nukleophilen Reaktionen wird durch die sperrigen Substituenten stark zurückgedrängt. Bei der Reaktion mit 1,2-Ethandithiol zu den verbrückten Diiminen müssen sich die Imidoylchloride zusätzlich noch in die *cis*-Konfiguration drehen. Zu fünf Äquivalenten des Dithiols in THF wurde die äquimolare Menge an NaH zugegeben. Dadurch

wird nur ein Wasserstoffproton pro Molekül Ethandithiol abgespalten. Das negativ geladene Sulfidanion besitzt eine größere Nucleophilie als das Schwefelatom der Thionylgruppe. Nach Zugabe des Bis-Imidoylchlorids wurde 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zuerst greift das negativ geladene Sulfidanion an einem chlortragenden C-Atom nucleophil an. Die zweite Thionylgruppe verdrängt aufgrund der thermischen Wärme und der räumlichen Nähe das zweite Chloratom. Die Deprotonierung nur einer Thionylgruppe reicht zum Gelingen der Reaktion aus. Nebenreaktionen, die das reaktivere Dianion eingehen könnte, werden so vermieden.

Bei dieser Reaktion spiegelte sich die Sterik deutlich in den Ausbeuten wider. Das sperrigste Bis-Imidoylchlorid **IC3** lieferte mit 42% nur die Hälfte an 1,4-dithianverbrücktem Diimin als das unsubstituierte **IC1**. Die Ausbeute von **SD2** lag mit 60% genau zwischen den beiden anderen.



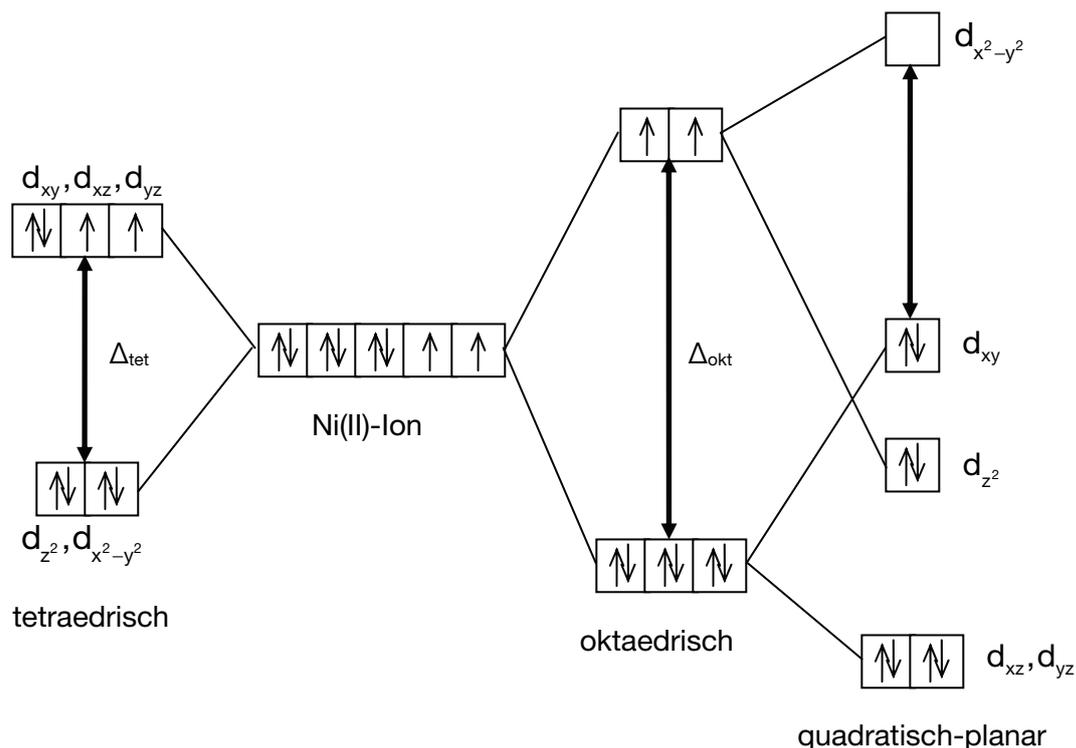
SD1: R: H (81%)
SD2: R: 3-Me (60%)
SD3: R: 3,4-Me (42%)

Schema 26: *Synthese der 1,4-dithianverbrückten Diimine*

4.2 Nickel(II)-Komplexsynthese

Nickel kommt hauptsächlich in seiner stabilsten Oxidationsstufe +II vor. Es bildet Komplexe mit vierfach, fünffach und sechsfach koordinierten Ligandensphären. Zusätzlich existieren oft komplizierte Gleichgewichte zwischen den einzelnen Koordinationspolyedern.¹²⁹ Bei quadratisch-planarem Ligandenfeld in d^8 -Komplexen erhält man eine die Geometrie stabilisierende Orbitalbesetzung, die sich durch zwei Faktoren auszeichnet. Zum einen

verhindert die doppelte Besetzung des d_{z^2} -Orbitals, d.h. dass sich die Elektronendichte ober- und unterhalb der Z-Ebene konzentriert, durch abstoßende Wechselwirkungen mit den Metall-Ligand-Elektronen Verzerrungen aus der Ebene heraus. Zum anderen liegen quadratisch-planare d^8 -Komplexe fast ausschließlich in der low-spin-Konfiguration vor. Die damit verbundene Nichtbesetzung des $d_{x^2-y^2}$ reduziert die Abstoßungskäfte zwischen Metall und Ligand.¹³⁰



Schema 27: Aufspaltung in einem tetraedrischen, oktaedrischen und quadratisch-planaren Ligandenfeld

Low-Spin-Komplexe werden nur bei starken oder mehrzähligen Liganden wie dem Acetylacetonat (acac) beobachtet, da die Energie der Ligandenfeldaufspaltung größer sein muß als die Spinpaarungsenergie, um insgesamt eine positive Ligandenfeldstabilisierungsenergie zu erhalten. Im Falle des reinen $Ni(acac)_2$ -Komplexes treten sogar variable Geometrien auf. Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen dem roten, diamagnetischen $Ni(acac)_2$ -Monomer (quadratisch planar) und seinem grünen, paramagnetischen Polymerisationsisomer (oktaedrisch).

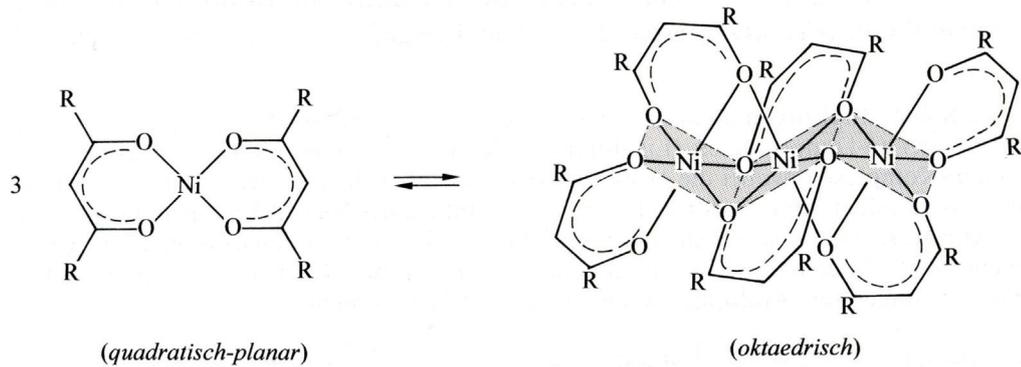
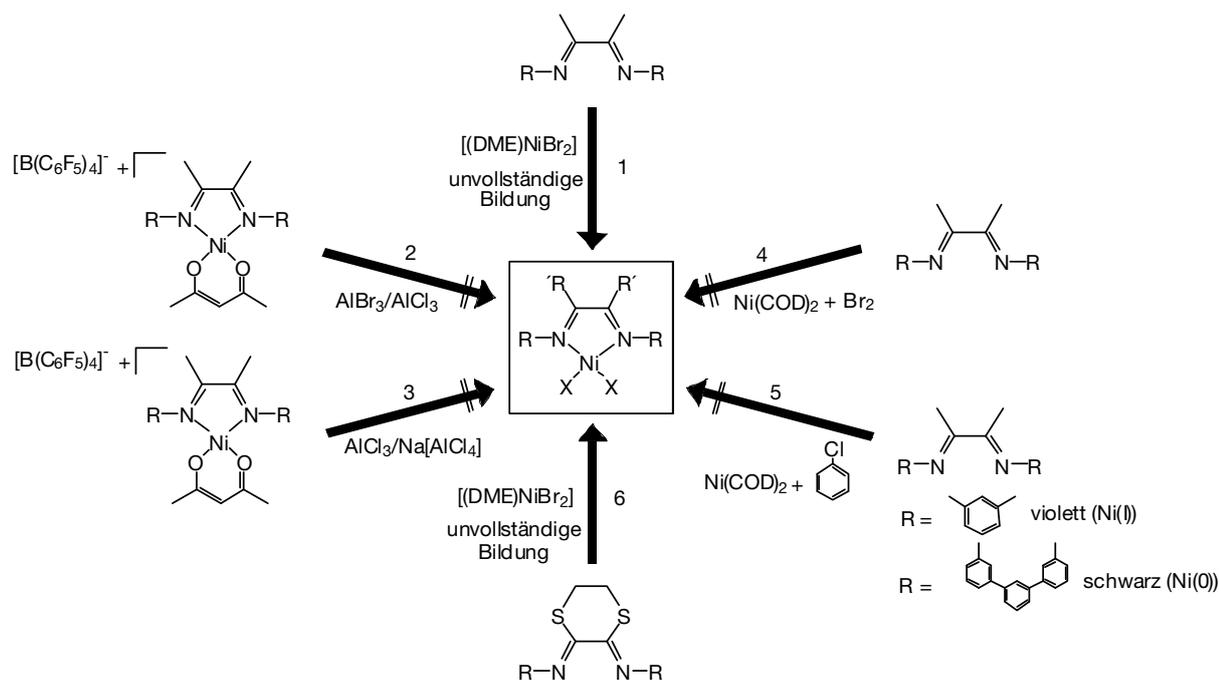


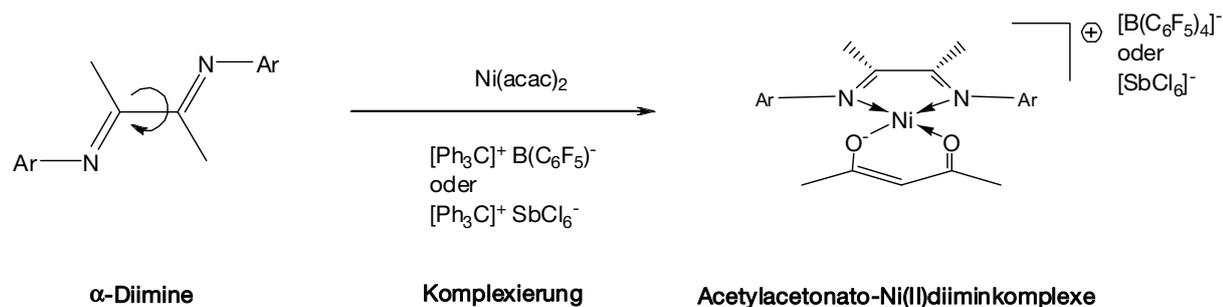
Abbildung 26: Gleichgewicht zwischen Monomer und Trimer bei $Ni(acac)_2$ ($R = Me$)¹³¹

Bromid ist ein schwacher Ligand. Er bewirkt nur eine geringe Ligandenfeldaufspaltung. Die resultierenden Nickel(II)dibromokomplexe liegen daher als tetraedrische Koordinationspolyeder vor.⁵⁶ Daneben werden in der Literatur auch noch die Bildung von quadratisch-pyramidalen dimeren¹³² und oktaedrischen trimeren¹³³ Strukturen beschrieben. Die Umsetzung der polyaromatischen α -Diimine mit $(DME)NiBr_2$ führt zu einer unvollständigen Bildung der neutralen Ni(II)-dibromokomplexe. Die Ursache hierfür liegt einerseits in der s-trans-trans-Konfiguration der Liganden. Dadurch muss sich das α -Diimin zuerst in die cis-Konfiguration umlagern, um an das Ni(II)-Kation zu koordinieren. Andererseits verzerrt vermutlich die tetraedrische Geometrie bzw. die Geometrie von Koordinationspolyedern den Komplex so stark, dass gespannte Strukturen entstehen. Zudem ist die Löslichkeit der Nickel(II)dibromokomplexe und des Nickel(II)bromids sehr gering und eine Isolierung der reinen Komplexe nicht möglich. Es wurde versucht, neue Synthesestrategien zu entwickeln, um einen Zugang zu den neutralen polyaromatischen α -Diimin-Ni(II)-dihalogenokomplexen zu erhalten. Ein Ansatz ging von $Ni(0)(COD)_2$ aus, welches mit einer äquimolaren Menge an polyaromatischem α -Diimin umgesetzt wurde. Hierbei verdrängt dieses eine Cyclooctadieneinheit. Anschließend wurde Brom zugegeben, um das Nickel von der Oxidationsstufe 0 nach +II zu überführen. Allerdings zersetzte sich der Komplex, und es bildete sich schwarzes, feinverteiltes Nickel(0). Die Oxidation mit Chlorbenzol führte ebenfalls zum gleichen Ergebnis. Im Falle der Brookhart'schen 2,6-dimethylsubstituierten Diimine erhielt man eine violette Lösung, die vermutlich von einer Nickel(I)-Spezies herrührte. Eine andere Syntheseidee startete von den ionischen Acetylacetonatokomplexen. Diese wurden mit den Halogenierungsreagenzien $AlBr_3$, $AlCl_3$, $Na[AlCl_4]$ bei Raumtemperatur und bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Der gewünschte Halogenokomplex entstand jedoch nicht.



Schema 28: Synthesestrategien zu den neutralen Dihalogenokomplexen

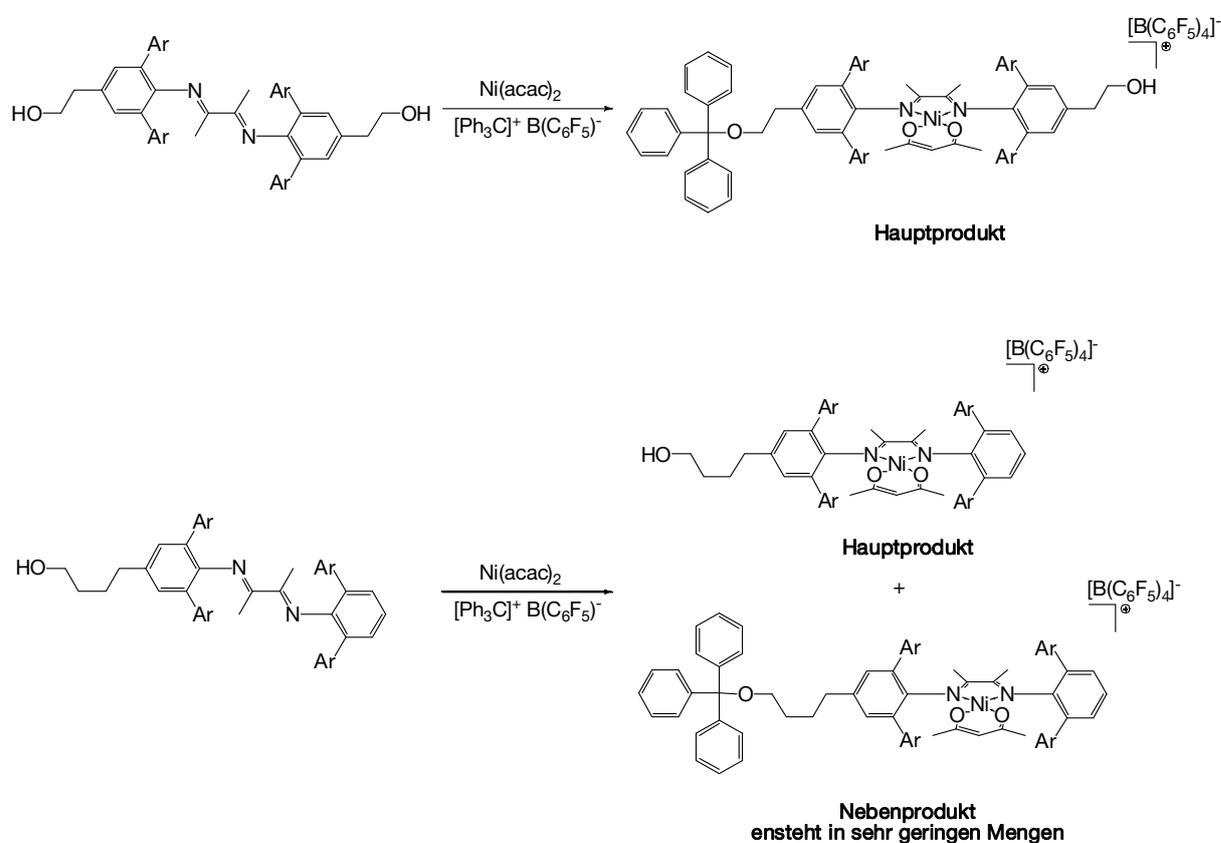
Daher wurden für die Polymerisationsversuche ausschließlich die ionischen Acetylacetonatokomplexe verwendet. Letztere wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.^{41,96} Die OH-Gruppen-freien Liganden wurden mit dem grünen Nickel(II)acetylacetonat in absolutem Dichlormethan mit Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, welches selbst hergestellt wurde,^{134,135} umgesetzt, wobei die roten Nickel(II)diiminkomplexe in sehr guten Ausbeuten entstanden (Schema 29). Damit die polyaromatischen α -Diimine als Ligand an das Nickel(II)-Kation binden können, müssen sie in die *s-cis* Konformation übergehen, sie müssen also um die C-C-Bindung des Rückgrats rotieren. Die benötigte Energie wird dabei durch die Entropie der Chelatbildung kompensiert. Das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist ein gängiges nicht-koordinierendes Anion. Die sterisch anspruchsvollen Pentafluorphenyl-Einheiten schirmen die negative Ladung ab und die elektronenziehende Wirkung der Phenylringe delokalisiert und stabilisiert die Ladung.



Schema 29: Komplexierung der α -Diimine

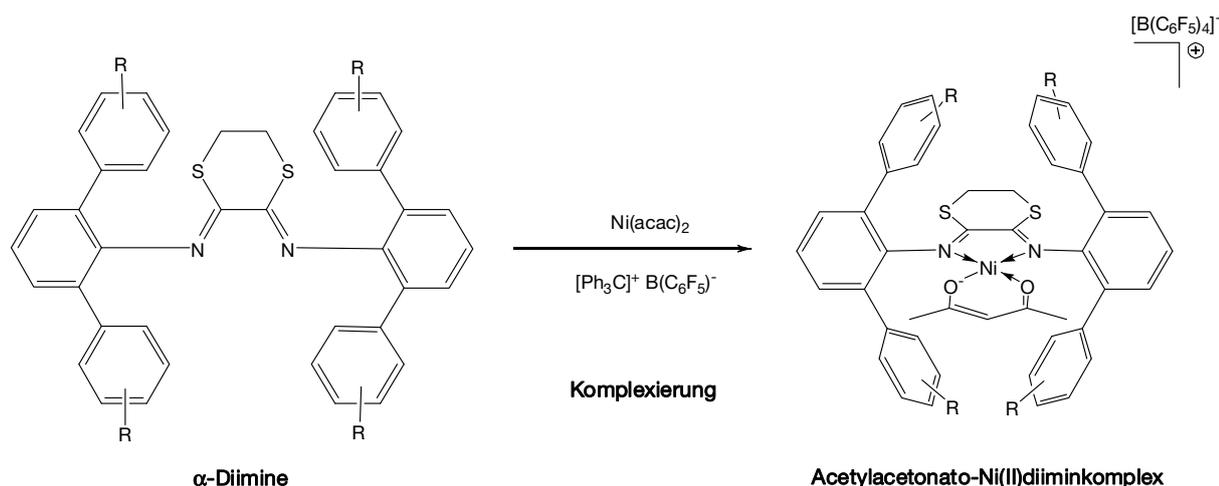
Für die Züchtung von Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse wurde ebenso Hexachloroantimonat als Gegenion eingesetzt, um eine bessere Tendenz zur Kristallisation zu gewährleisten.

Das Trityl-Kation wird in der organischen Chemie als Schutzgruppe für primäre Alkohole verwendet. Daher ist eine Etherbildung bei der Komplexierung der alkyhydroxyfunktionalisierten Diimine mit Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat zu erwarten. Bei den Bisethylhydroxy-Liganden wird eine OH-Gruppe fast vollständig verethert. Bei den Butylhydroxydiimininen ist die Etherbildung stark zurückgedrängt, da die Reaktivität der OH-Gruppe bei der Butyleinheit deutlich geringer ausfällt als bei der Ethyleinheit.



Schema 30: *Bildung von Tritylethern*

Um die Etherbildung bei den hydroxyfunktionalisierten Diimininen gänzlich zu vermeiden, wurde als Ausgangssubstanz N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat eingesetzt, welches keine Reaktion mit den Hydroxygruppen eingeht.



Schema 31: Komplexierung der *cis*-vordefinierten α -Diimine

Bei den *cis*-vordefinierten Liganden ist keine Rotation notwendig und die Bildung verläuft einfacher (Schema 31). Daher lagen die Ausbeuten mit über 90% auch etwas höher als bei den unverbrückten Diimin-Komplexen, die sich zwischen 80 und 90% befanden.

Bei den symmetrischen 2,6-Komplexen treten keine Isomere auf. Anders sieht das bei den 2,4- und 2,5-Komplexen aus. Bei ihnen können aufgrund der eingeschränkten Rotation um die $C_{\text{Arom}}\text{-N}$ -Bindung zwei verschiedene Isomere vorkommen, eine chirale C_2 -symmetrische Form und eine Meso-Verbindung (Abbildung 27). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der 3,5-substituierten Komplexe **K7** und **K9** zeigt nur einen einfachen Signalsatz, d.h. in Lösung befindet sich nur ein Isomer. Anders verhält es sich bei Komplex **K8**. Dort treten beide Isomere auf. Über die Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ lässt sich das Verhältnis ermitteln. Ein Isomer, vermutlich das C_2 -symmetrische, überwiegt mit einem Anteil von 66%.

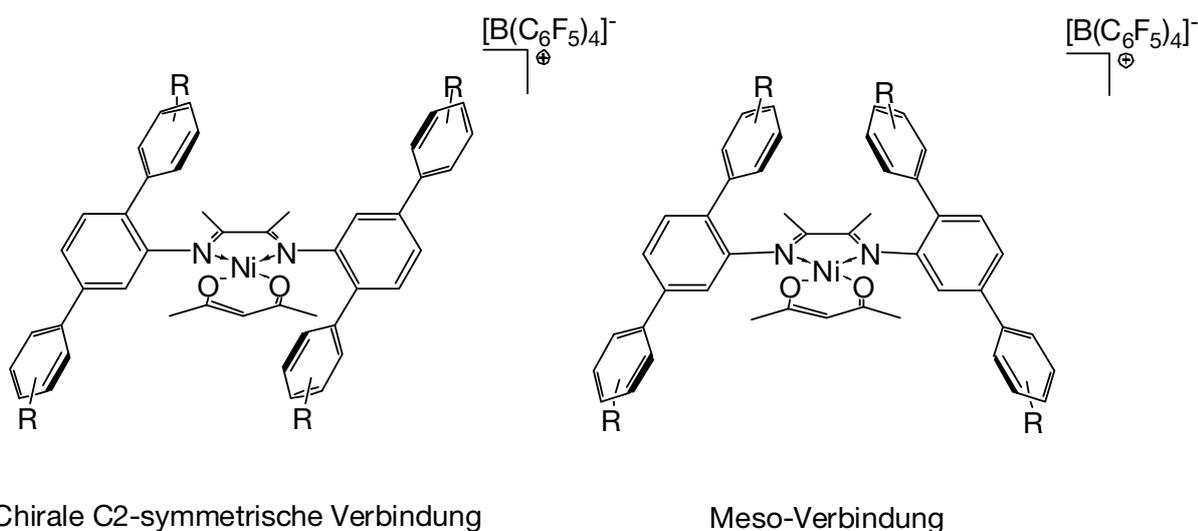


Abbildung 27: Isomere bei den 2,5-Nickel(II)komplexen

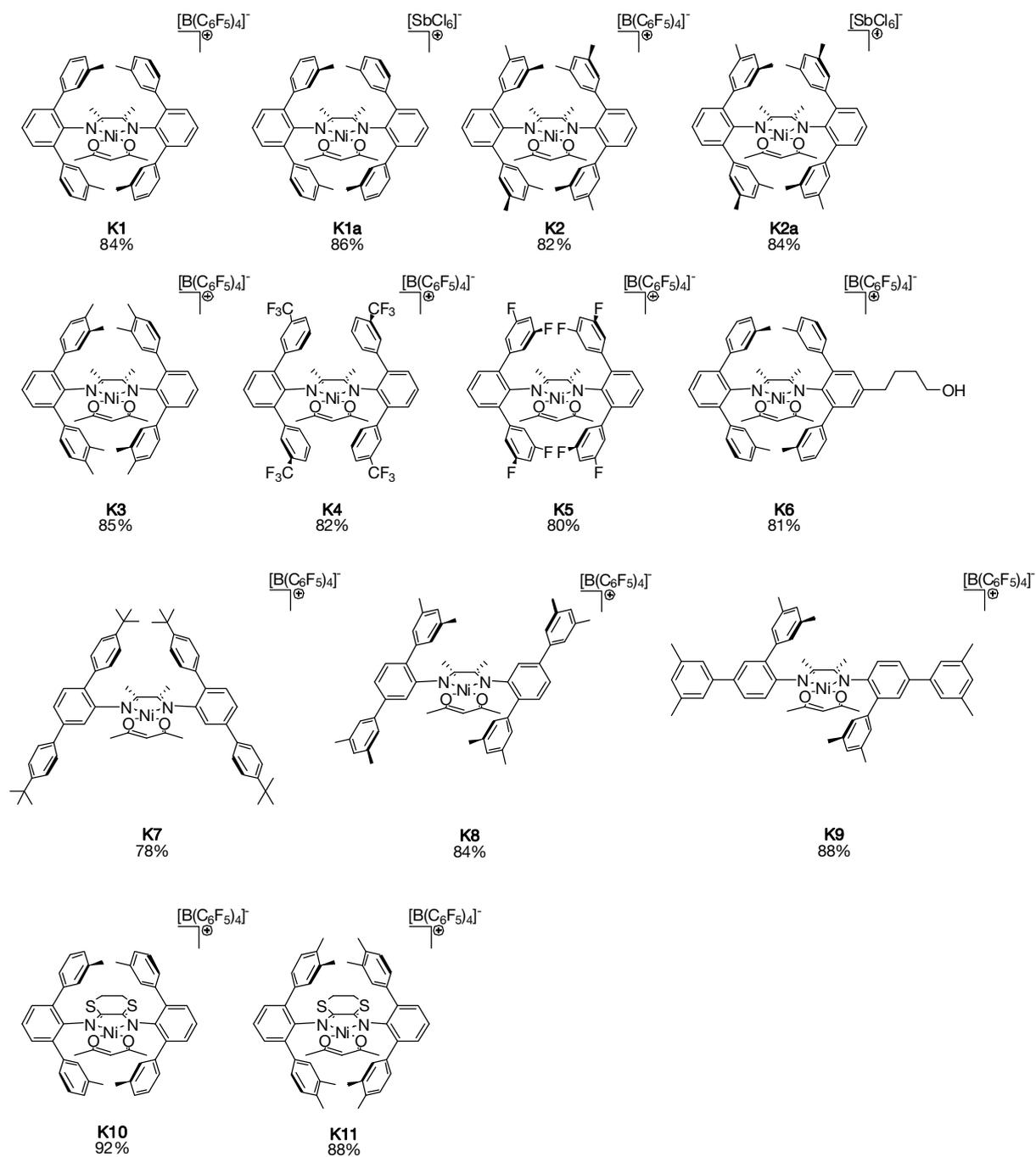


Abbildung 28: Synthetisierte Ni(II)-Komplexe

Langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes **K2a** in Dichlormethan bei 4 °C führte zur Bildung von roten, dünnen Plättchen, deren Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten und zwei Lösungsmittelmolekülen Dichlormethan pro Elementarzelle. Das Nickelzentrum ist quadratisch-planar von zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Flächen der Phenylringe in 2,6-Position stehen sich gegenüber und schirmen die apikalen Positionen ober- und unterhalb des Nickelzentrums ab.

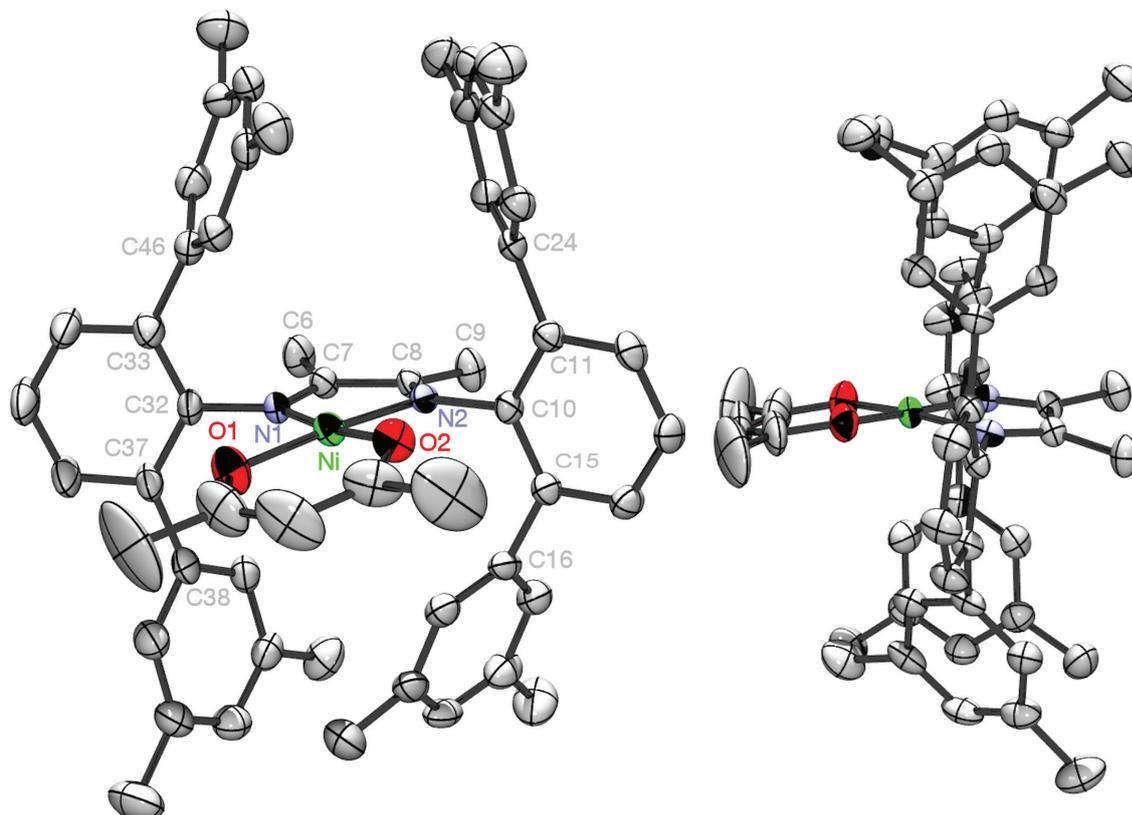


Abbildung 29: Pov-Ray Abbildungen des Octamethyl-Komplexes K2a. Zur besseren Übersicht sind das Gegenion, das Lösungsmittelmolekül und die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Atome sind als 50% Ellipsoide wiedergegeben.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K2a**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C(6)-C(7)	1,491 (5)	C(9)-C(8)-C(7)	120,8 (3)
C(7)-C(8)	1,494 (4)	C(10)-C(11)-C(24)	126,4 (3)
C(8)-C(9)	1,486 (5)	C(10)-C(15)-C(16)	124,0 (3)
C(10)-C(11)	1,406 (4)	C(32)-C(33)-C(46)	123,8 (3)
C(11)-C(24)	1,487 (5)	C(32)-C(37)-C(38)	126,9 (3)
C(7)-N(1)	1,289 (5)	N(1)-C(7)-C(8)	113,5 (3)
C(8)-N(2)	1,292 (4)	N(1)-C(7)-C(6)	125,8 (3)
C(32)-N(1)	1,456 (4)	N(2)-C(8)-C(7)	113,0 (3)
C(10)-N(2)	1,465 (4)	N(2)-C(8)-C(9)	126,1 (3)
N(1)-N(2)	1,893 (3)	O(1)-Ni-O(2)	95,61 (13)
		O(1)-Ni-N(1)	91,48 (13)
		O(1)-Ni-N(2)	171,92 (12)
		O(2)-Ni-N(2)	89,85 (12)
		O(2)-Ni-N(1)	172,43 (13)
		N(2)-Ni-N(1)	83,39 (12)
		C(7)-N(1)-C(32)	120,4 (3)
		C(32)-N(1)-Ni	124,2 (2)
		C(10)-N(2)-Ni	122,1 (2)
		C(8)-N(2)-C(10)	122,1 (3)
		C(8)-N(2)-Ni	115,0 (2)

Von dem Komplex **K5** konnten ebenso wie von **K2a** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Eindiffusion von Pentan in eine Dichlormethanolösung des Komplexes erhalten werden.

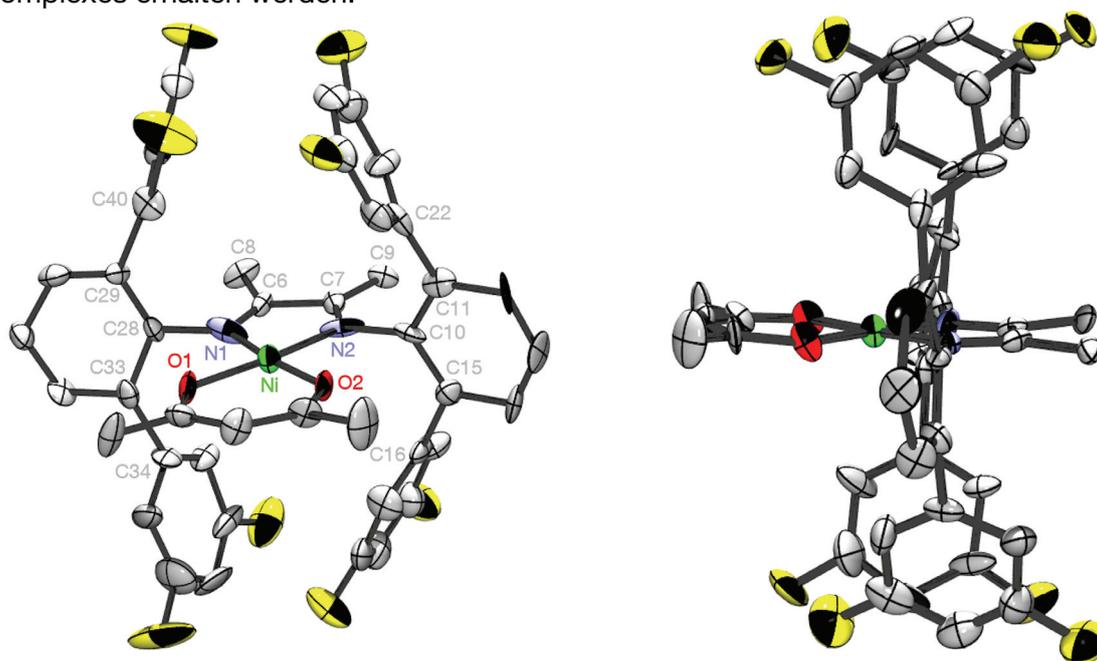


Abbildung 30: Pov-Ray Abbildungen des Octafluoro-Komplexes **K5**. Zur besseren Übersicht sind das Gegenion, das Lösungsmittelmolekül und die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Atome sind als 50% Ellipsoide wiedergegeben.

Der Komplex kristallisiert wie **K2a** in der triklinen Raumgruppe P1. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten und zwei Dichlormethanmoleküle.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K5**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C(6)-C(7)	1,523 (18)	C(9)-C(7)-C(6)	122,3 (11)
C(6)-C(8)	1,567 (16)	C(10)-C(11)-C(22)	121,0 (12)
C(7)-C(9)	1,495 (17)	C(10)-C(15)-C(16)	121,8 (12)
C(10)-C(11)	1,397 (16)	C(28)-C(29)-C(40)	122,3 (11)
C(11)-C(22)	1,496 (18)	C(28)-C(33)-C(34)	126,0 (11)
C(28)-C(29)	1,323 (18)	N(1)-C(6)-C(7)	112,1 (10)
C(29)-C(40)	1,541 (16)	N(1)-C(6)-C(8)	130,1 (12)
C(6)-N(1)	1,276 (15)	N(2)-C(7)-C(6)	108,5 (11)
C(7)-N(2)	1,252 (15)	N(2)-C(7)-C(9)	129,3 (13)
C(28)-N(1)	1,523 (17)	O(1)-Ni-O(2)	97,3 (4)
C(10)-N(2)	1,459 (15)	O(1)-Ni-N(1)	90,7 (4)
Ni(1)-N(1)	1,823 (10)	O(1)-Ni-O(2)	172,4 (4)
Ni(1)-N(2)	1,845 (10)	O(2)-Ni-N(2)	90,3 (4)
Ni(1)-O(1)	1,849 (9)	O(2)-Ni-N(1)	172,0 (4)
Ni(1)-O(2)	1,819 (8)	N(1)-Ni-N(2)	81,7 (5)
		C(6)-N(1)-C(28)	114,7 (10)
		C(28)-N(1)-Ni	127,5 (7)
		C(10)-N(2)-Ni	121,0 (7)
		C(7)-N(2)-C(10)	118,8 (11)
		C(7)-N(2)-Ni	120,1 (10)

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine Dichlormethanlösung des Komplexes **K8** konnten im Arbeitskreis von Prof. Rieger Kristalle zur Strukturanalyse erhalten werden.⁴⁴ Die Verbindung kristallisiert wie das 2,6-Analogon **K2a** ebenfalls in der triklinen Raumgruppe P1. Sie weist eine nicht ganz exakte C₂-symmetrische Form auf. Vergleicht man diese Struktur mit dem 2,6-Komplex, erkennt man, dass diese oberhalb und unterhalb des Metallzentrums deutlich offener ist, was Abbruchreaktionen begünstigt. Daher erzeugen die 2,5-Verbindungen in der homogenen Lösungspolymerisation von Ethylen nur niedermolekulare Polyethylene.⁴⁴

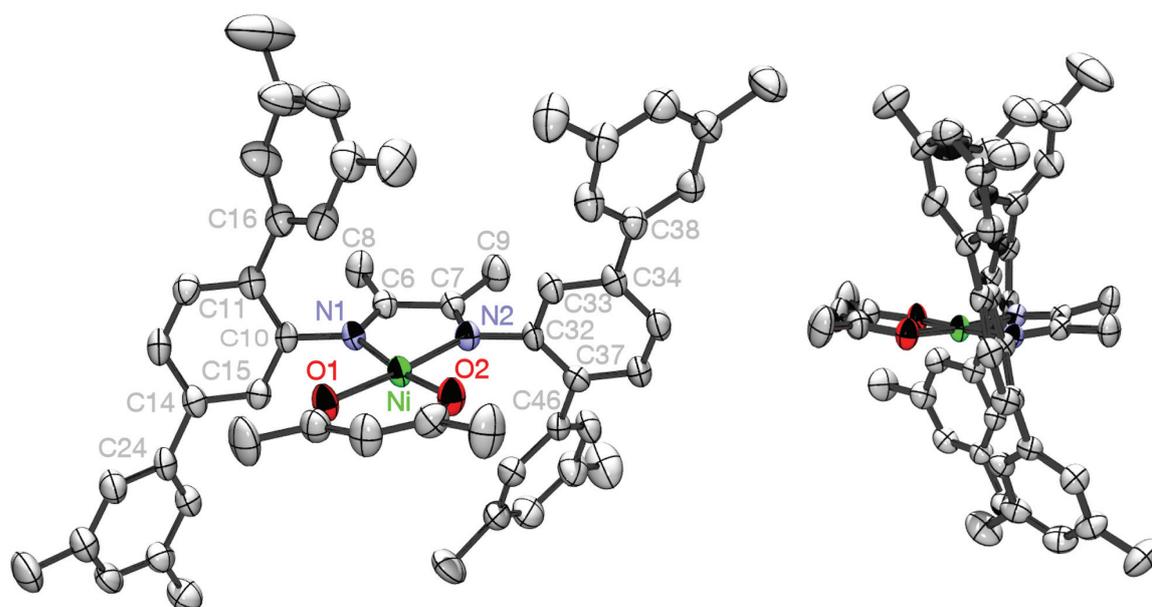


Abbildung 31: Pov-Ray Abbildungen des Octamethyl-Komplexes K8. Zur besseren Übersicht sind das Gegenion, das Lösungsmittelmolekül und die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Atome sind als 50% Ellipsoide wiedergegeben

5 Heterogenisierung der α -Diimin-Nickel(II)-Komplexe

5.1 Trägermaterialien

Als Trägermaterialien wurden zwei kommerziell erhältliche Kieselgele der Firma GRACE Davison GmbH & Co. KG eingesetzt. In Tabelle 3 sind ihre physikalischen Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 3: *Eigenschaften der verwendeten Kieselgele*

SP9-496		Sylopol 2056 PI
314	Oberfläche [m ² /g]	315
1,43	Porenvolumen [mL/g]	1,56
Partikelgrößenverteilung		
12	10. Perzentil [μm]	12
36	50. Perzentil [μm]	44
77	90. Perzentil [μm]	84

Die Kieselgele besitzen die für Trägermaterialien typischen Oberflächen von 300 m²/g und Porenvolumina von 1,5 mL/g. Die Partikelgrößenverteilung entspricht einer Normalverteilung. Die beiden Kieselgele unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Morphologie. SP9 weist eine sphärische Form auf, wohingegen Sylopol eine irreguläre Struktur besitzt (Abbildung 32).

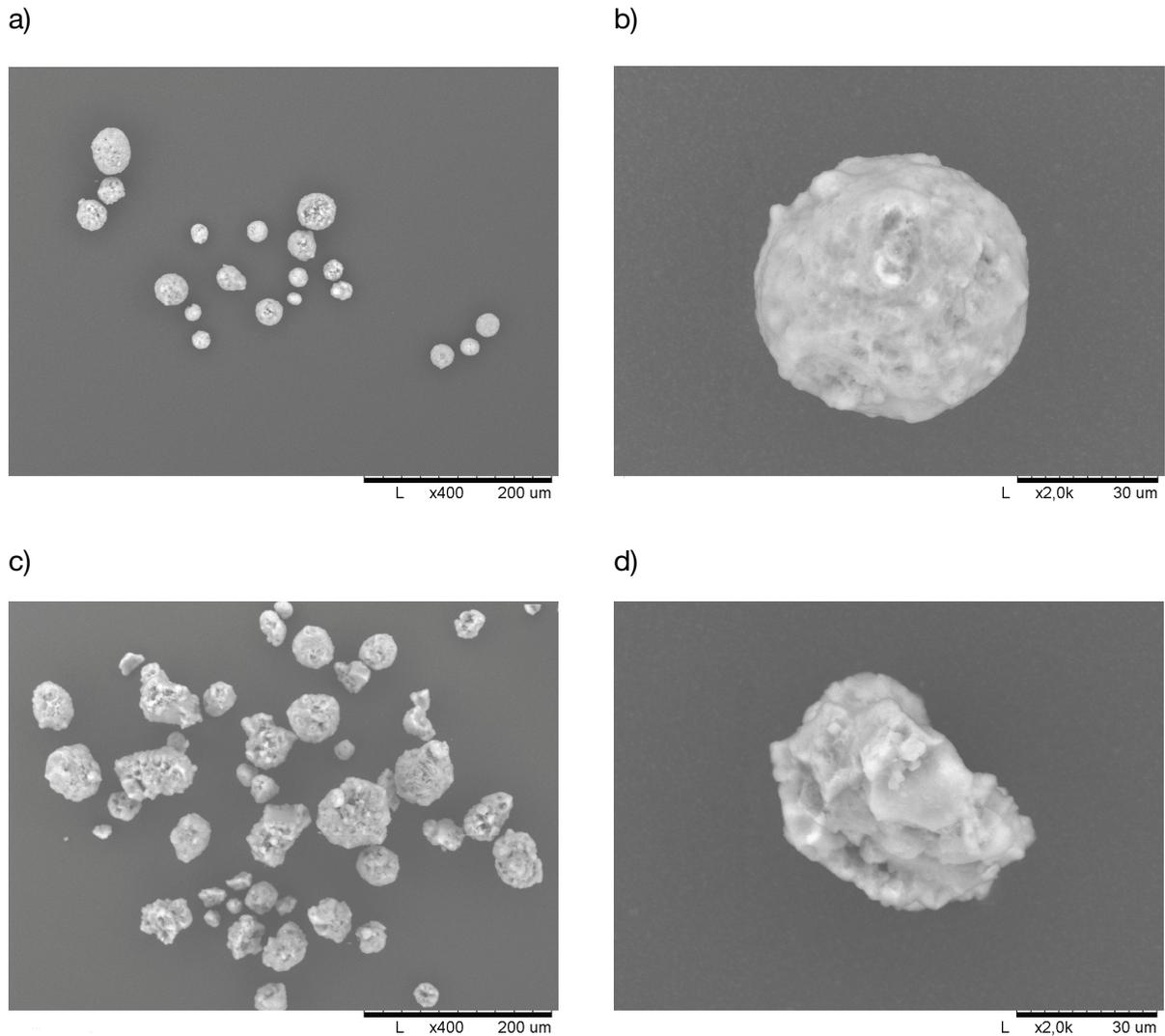


Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Kieselgele SP9 (a, b) und Sylopol (c, d)

Im Querschnitt weist das Kieselgel SP9 deutlich mehr makroskopische Hohlräume auf (Abbildung 33). Die Verteilung der kleineren Poren und Kanäle konnte aufgrund der begrenzten Auflösung nicht ermittelt werden.

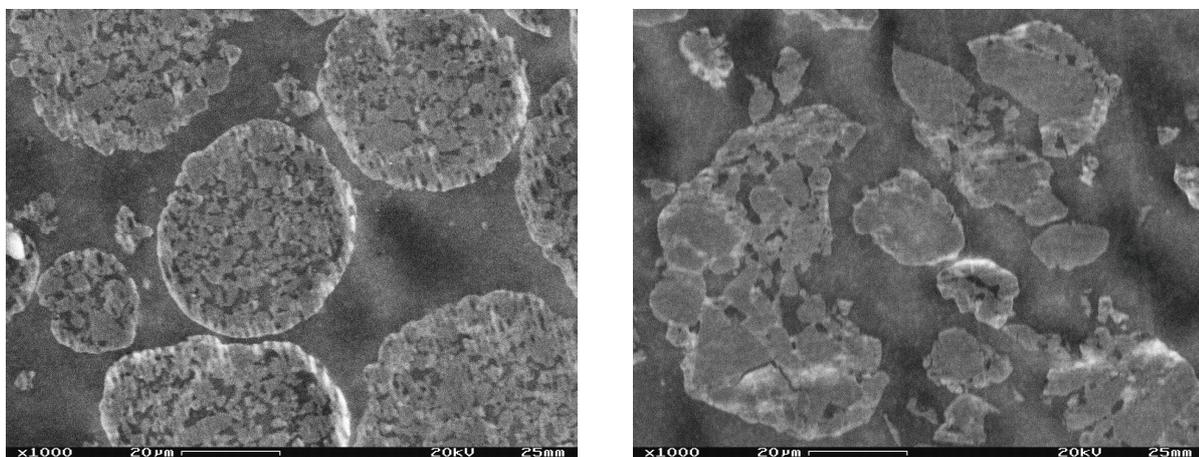


Abbildung 33: Querschnitt der Kieselgele SP9 (links) und Sylopol (rechts)

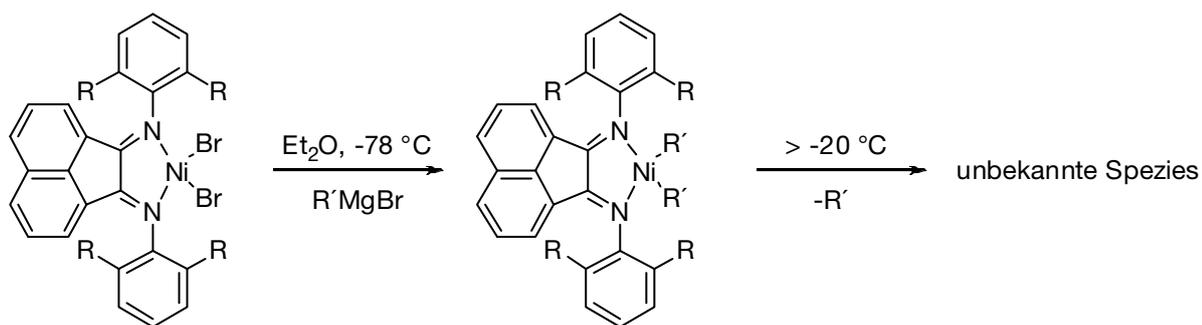
Die Silanolgruppen auf der Oberfläche üben einen starken Einfluß auf die Trägerung aus. Sie adsorbieren die katalytische Spezies bzw. reagieren mit dieser und sind für deren Verteilung im späteren Trägerpartikel verantwortlich. Daher ist es wichtig, deren Anzahl zu kennen. Die Silanolgruppenkonzentration wurde für beide Kieselgele mittels einer von Holík und Matějková entwickelten $^1\text{H-NMR}$ -Methode ermittelt.¹³⁶ Sie erlaubt die gleichzeitige Erfassung der adsorbierten Wassermenge und der Silanolgruppen (siehe Kapitel 10). Als Vergleich wurde ein handelsübliches Kieselgel für die Chromatographie von Merck herangezogen. Alle Kieselgelträger wurden vor der Messung im Vakuum bei 150 °C vier Stunden erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Untersuchungen zeigten keine signifikanten Unterschiede für die beiden Trägermaterialien. Die Anzahl von etwa 4 Silanolgruppen pro nm^2 ist für so temperierte Kieselgele normal.

Tabelle 4: *Silanolgruppenkonzentration der eingesetzten Träger*

	SP9-496	Sylopol 2056 PI	Merck
Oberfläche [m^2/g]	314	315	480 - 540
Silanolgruppenkonzentration [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	6,70	6,82	6,00
Silanolgruppenkonzentration [mmol/g]	2,1	2,15	3,06
Silanolgruppen/ nm^2	4,0	4,1	3,6

5.2 Trägerung der α -Diimin-Ni(II)-Komplexe

Zur Immobilisierung der ionischen α -Diimin-Nickel(II)-Komplexe stehen grundsätzlich die direkte und die indirekte Heterogenisierung zur Verfügung. Die Eintopfimmobilisierung ist für diesen Komplextyp gänzlich ungeeignet, da dieser in Lösung durch die Aluminiumalkyle deaktiviert wird. Zuerst bildet sich die Dialkylverbindung, die allerdings bei Abwesenheit von Ethylen selbst bei tiefen Temperaturen nicht stabil ist, sondern unter Bildung von Ni(0) zerfällt. Untersuchungen an den neutralen Dibromokomplexen von Brookhart zeigten, dass dort die alkylierte Spezies bei tiefen Temperaturen stabil ist. In Lösung zersetzt sich diese aber ebenfalls bei Temperaturen oberhalb von -20 °C in unbekannte Verbindungen.¹³⁷



Schema 32: Zersetzung der alkylierten Brookhart-Katalysatoren

Die Nickel(II)komplexe können prinzipiell an die Oberfläche physisorbiert, chemisorbiert und kovalent gebunden werden. Die Eignung eines Immobilisierungsverfahrens hängt sowohl vom angestrebten Polymerisationsprozess als auch vom Katalysator selber ab. Das Suspensionsmittel bei der Slurry-Polymerisation kann während der Reaktion den Katalysator vom Träger ablösen (leaching). Um dies zu verhindern, ist entweder eine feste chemische Anbindung an das Kieselgel oder eine absolute Unlöslichkeit des Katalysators, der aktiven Spezies bzw. des Polymers im Suspensionsmittel notwendig. Die Katalysatorablösung, welche mit einer schlechten Polymormorphologie einhergeht, ist in der Gasphase minimal bzw. nicht existent.¹³⁸ Dadurch sind Trägerungsmethoden, bei der der Katalysator nur adsorbiert und nicht chemisch verankert wird, besser für die Gasphasenpolymerisation geeignet.

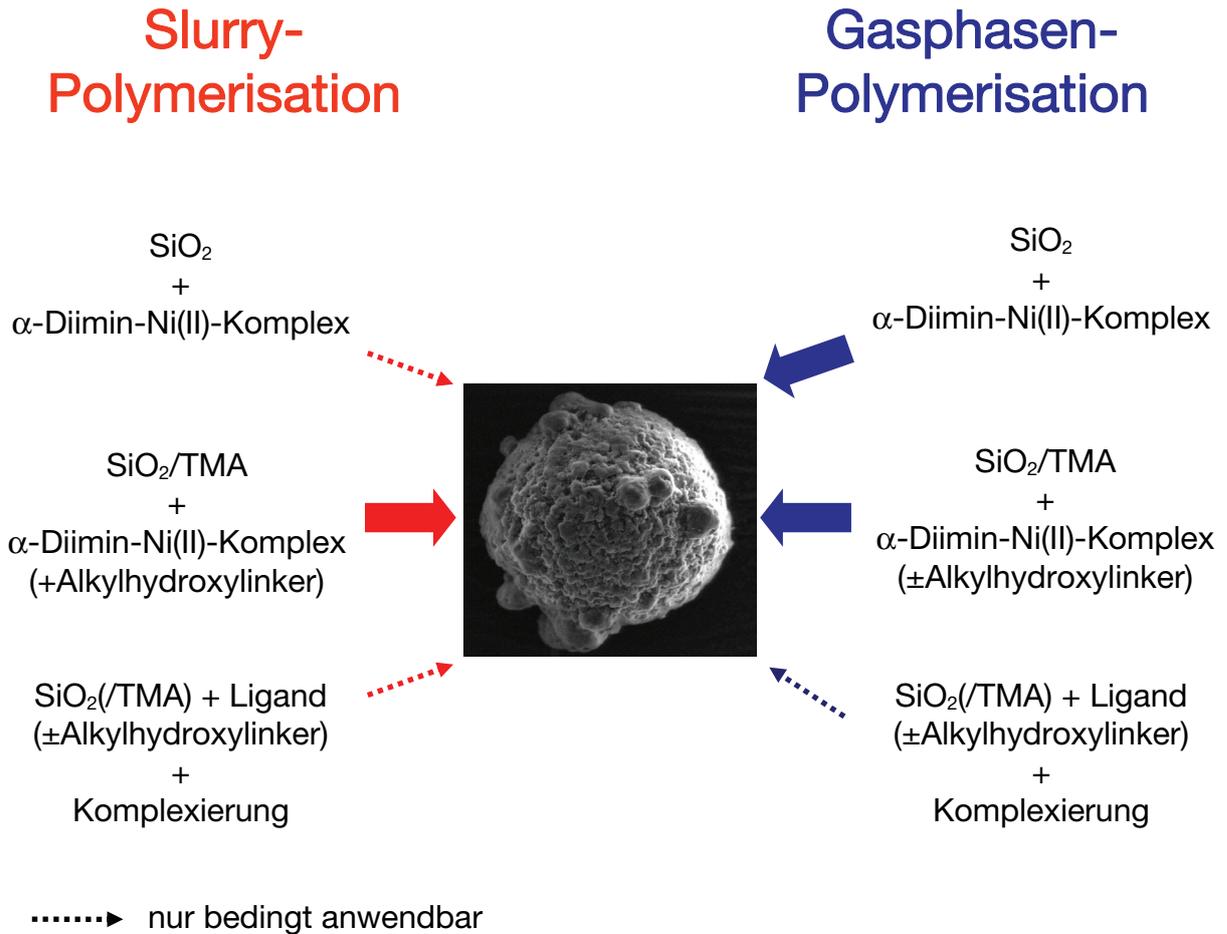
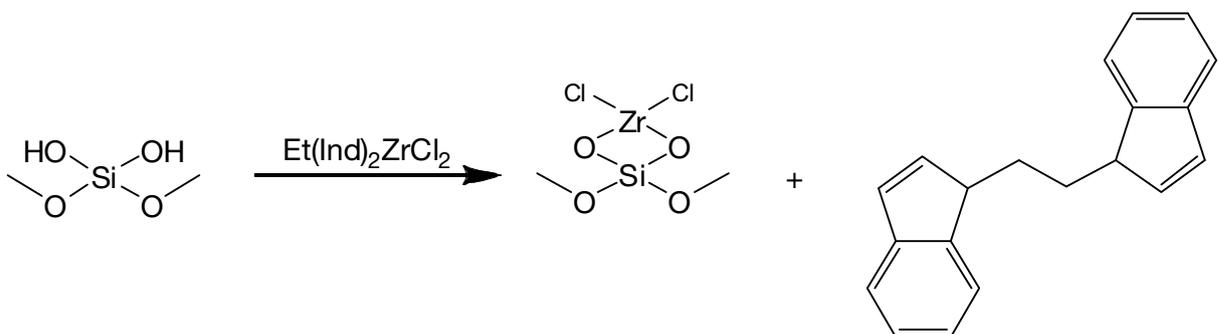


Abbildung 34: Prinzipielle Trägerungsstrategien für die α -Diimin-Ni(II)-Komplexe und ihre Eignung bezüglich der Prozessführung

Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich mit der synthetischen Umsetzung der einzelnen Immobilisierungsmethoden sowie der Charakterisierung der Trägerkatalysatoren. Die direkte Heterogenisierung auf unbehandeltem Kieselgel führt bei den elektronenarmen, stark oxophilen Metallocenen zu einer teilweisen bzw. vollständigen Zerstörung der Komplexe (Schema 33). Die Silanolgruppen komplexieren an das Metallzentrum und über eine Ligandenaustauschreaktion verdrängen sie den Liganden.¹³⁹



Schema 33: Zersetzung des Metallocens $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ durch Reaktion mit der Kieselgeloberfläche

Im Gegensatz dazu zeigen die elektronenreichen Nickelkomplexe eine deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber nukleophilen Gruppen. Für die direkte Heterogenisierung der Nickel(II)komplexe wurden die Kieselgele vier Stunden im Vakuum bei 350 °C erhitzt, um sämtlich anhaftendes Wasser zu entfernen. Eine genau abgewogene Menge des Trägers und des Komplexes wurden in wenig Dichlormethan gegeben und über vier Stunden in regelmäßigen Abständen geschüttelt. Während der Trägerung darf nicht mechanisch gerührt werden, da der Rührer die Morphologie des Trägers zerstört und so dieser als Templat für das Polymer wertlos wird. In Abbildung 35 ist ein zermahlenes Kieselgel des Typs SP9 im Vergleich zu intaktem zu sehen. Deutlich fallen die zerkleinerten Partikel auf.

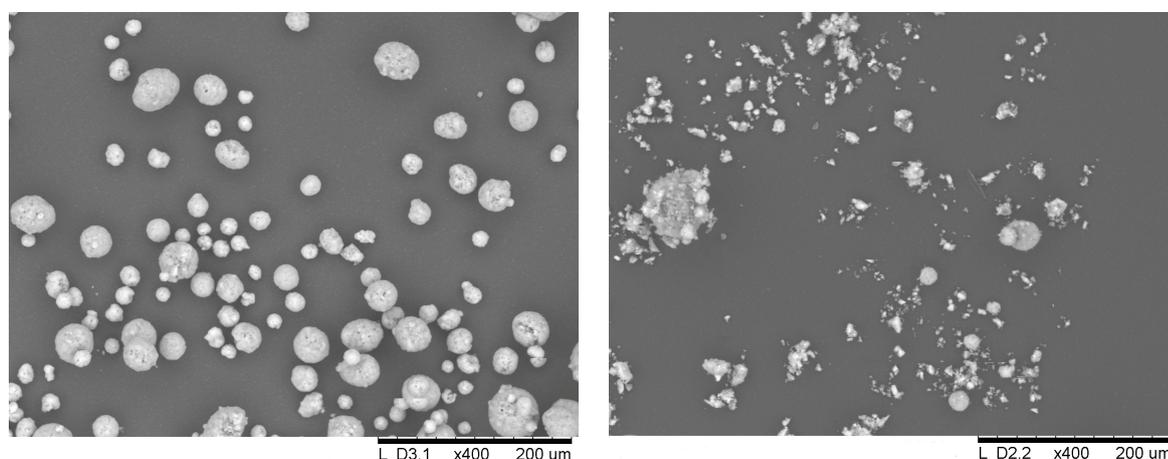


Abbildung 35: *SP9 (links), zermahlenes SP9-Kieselgel (rechts)*

Das Lösemittel wurde im Vakuum abgezogen, der Feststoff mit einem Überschuss an Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Trägerkatalysator besitzt eine orange Farbe, die durch die roten α -Diimin-Ni(II)-Komplexe verursacht wird.

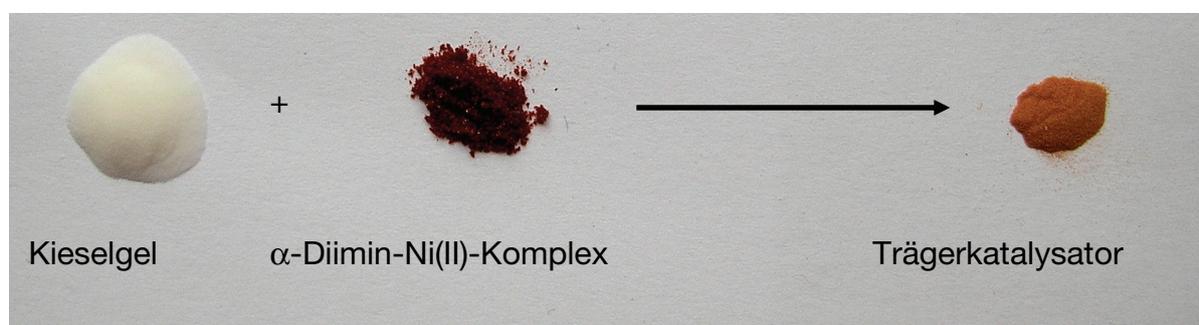


Abbildung 36: *Trägerung der α -Diimin-Ni(II)-Komplexe auf Kieselgel*

Die Katalysatoren wurden unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Auch nach einer Lagerungszeit von einem halben Jahr war äußerlich keine Zersetzung der Komplexe durch

die Oberflächensilanolgruppen, die sich in einer Farbänderung ins Grüne (aquatisierte Ni(II)-Ionen oder Nickelhydroxy-Verbindungen) bzw. ins Schwarze (Ni(0)) äußern würde, feststellbar. Der Nickelgehalt betrug 1 Gew.-%. Bestimmt wurde er mittels Elementaranalyse. Über die C-Werte des Trägerkatalysators konnte auf den Nickelanteil zurückgeschlossen werden. Die Daten stimmen mit den theoretisch berechneten sehr gut überein. Über stichprobenartige Atomemissionsspektroskopiemessungen konnten die ermittelten Nickelwerte der Elementaranalysen bestätigt werden. Durch das Eindampfen des Lösemittels wird die gesamte abgewogene Katalysatormenge auf den Träger aufgebracht. Daneben ist die Frage interessant, wie viel eines Komplexes nach Filtration des Lösemittels auf dem Träger verbleibt. Hier wurden Beladungen von 0,2 – 0,3 Gew.-% Nickel je nach verwendetem Komplex beobachtet.

Für die indirekte Heterogenisierung wurde der Träger mit Aluminiumalkylen, hier TMA, vorbehandelt. Im ersten Schritt wurden die Kieselgele wie bei der direkten Heterogenisierung vier Stunden im Vakuum bei 350 °C erhitzt, um eine Bildung von MAO-ähnlichen Strukturen mittels Hydrolyse des TMAs durch anhaftendes Wasser auf der Oberfläche zu verhindern. Anschließend wurde das Kieselgel in Toluol aufgeschlämmt und mit TMA umgesetzt. Nach 4 Stunden filtrierte man die Kieselgele, wusch mit Pentan und trocknete im Vakuum. Eine homogene Verteilung des Komplexes auf dem Träger ist nur dann gewährleistet, wenn ebenso das Aluminiumalkyl gleichmäßig über das gesamte Partikel verteilt ist. In elektronenmikroskopischen Analysen konnte sowohl auf als auch im Partikel eine homogene Verteilung des Aluminiums nachgewiesen werden (Abbildung 37).

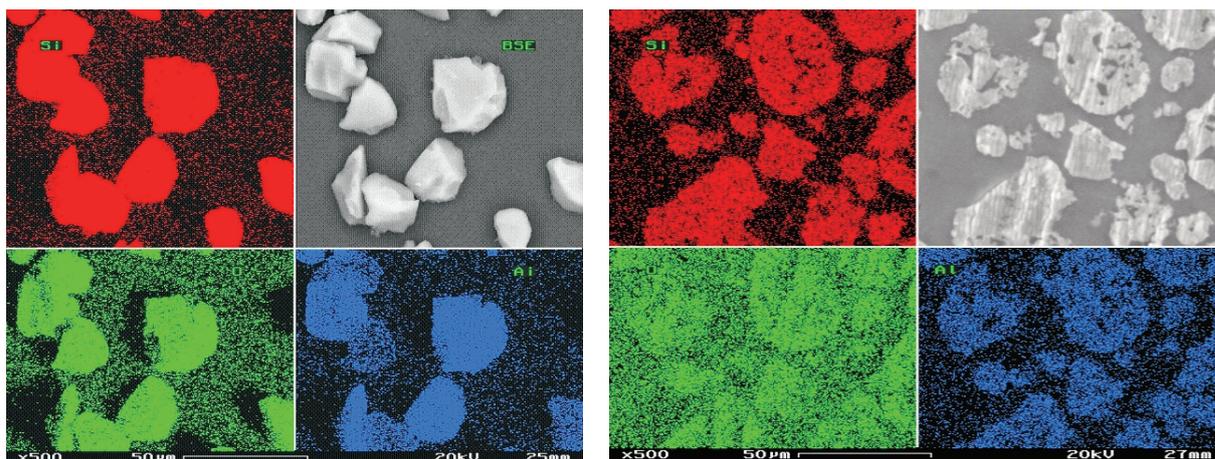
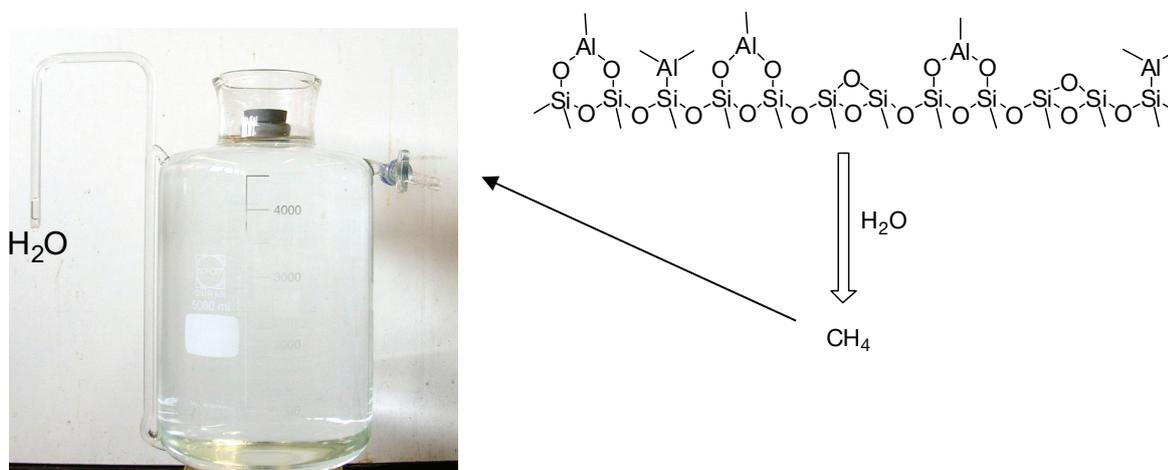


Abbildung 37: Al-Verteilung auf und in Sylopol-Partikel

Neben der Homogenität des Aluminiumalkyls auf dem gesamten Träger ist die Zahl der aktiven, d.h. der Stellen, die potentiell mit dem Komplex reagieren können, für die Immobilisierung entscheidend. Mit zwei unterschiedlichen Methoden wurde deren Anzahl

bestimmt. Bei der ersten gab man eine definierte Menge des TMA-behandelten Kieselgels in absolutes Toluol und fügte tropfenweise Wasser zu. Das entstandene Methan wurde durch eine Flasche, die mit Wasser gefüllt war, geleitet (Schema 34). Über das verdrängte Volumen berechnete man mittels der Gasgleichung für ideale Gase die Molalität der aktiven Stellen. Für das Kieselgel SP9 ergaben sich 2,8 mmol/g und für Sylopol 2,9 mmol/g aktive Stellen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das TMA unterschiedlich an die Oberfläche binden kann. Ein Trimethylaluminiummolekül reagiert entweder mit einer, zwei oder drei Silanolgruppen. Bei der zweiten Methode wurde der Aluminiumgehalt der Partikel durch atomemissionsspektroskopische Untersuchungen ermittelt. Hierbei wurden für SP9 1,9 mmol/g und für Sylopol 1,97 mmol/g erhalten.



Schema 34: Volumetrische Bestimmung der aktiven Stellen

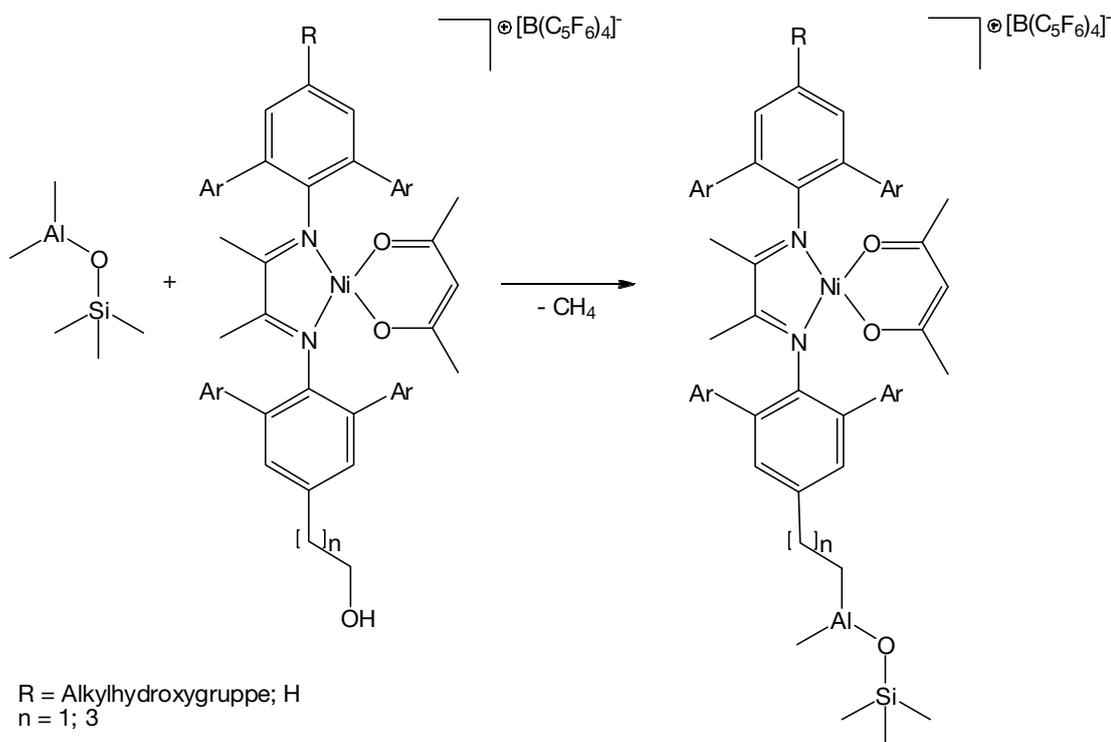
Berücksichtigt man die Fehlerraten der einzelnen Methoden und vergleicht die ermittelten Werte mit denen aus der Silanolgruppenbestimmung, kann man davon ausgehen, dass der größte Teil des Trimethylaluminiums mit nur einer Silanolgruppe reagiert.

Eine definierte Menge des Ni(II)-Komplexes wurde mit einer ebenfalls abgewogenen Menge des vorbehandelten Kieselgels in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach vier Stunden wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Trägerkatalysator mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Während des Aufbringens reagiert das Nickelzentrum nicht mit dem TMA auf der Oberfläche, was zur Alkylierung und damit zur Zersetzung führen würde. Dennoch altern die Proben. Einige verfärbten sich nach einer Lagerungszeit von vier Monaten schwarz wie Abbildung 38 zeigt. Die Komplexe werden auf der Oberfläche alkyliert. Die damit einhergehende reduktive Eliminierung führt zur Bildung von schwarzem Ni(0). Der Nickelgehalt wurde mittels Atomemissionsspektroskopie ermittelt. Die Werte stimmten sehr gut mit den theoretisch berechneten überein.



Abbildung 38: Schwarzer, zersetzter Ni(II)-Komplex auf mit TMA-vorbehandeltem Kieselgel

Eine weitere Möglichkeit der indirekten Heterogenisierung besteht in der kovalenten Anbindung des Komplexes über eine funktionelle Gruppe an dem TMA-vorbehandelten Kieselgel. Zur chemischen Verankerung wurde ein bereits in der Literatur für neutrale Diimin-Ni(II)-Dibromokomplexe beschriebenes Verfahren angewandt.^{93,94} Ein α -Diimin-Ni(II)-Komplex mit einer Alkylhydroxyfunktion am zentralen Anilinring wurde in einer Suspension aus Dichlormethan und TMA-vorbehandeltem Kieselgel vier Stunden geschüttelt. Danach wurde im Vakuum getrocknet. Hierbei soll das freie Elektronenpaar am Sauerstoffatom nukleophil am Aluminium angreifen und Methan verdrängen. So entsteht eine kovalente Aluminiumsauerstoffverbindung. Durch mehrmaliges Waschen mit Dichlormethan konnte aber ein beträchtlicher Teil des Komplexes wieder von der Oberfläche gespült werden. Vermutlich verhindern die ionische Struktur und das große Gegenion eine effiziente Reaktion mit dem oberflächengebundenen TMA.



Schema 35: Synthese des kovalent an das Kieselgel gebundenen Katalysators

Ein Lösungsweg bestand in der Verwendung kleinerer Gegenionen. Allerdings ist dabei zu beachten, dass diese stärker an den positiven Nickelrest koordinieren und damit die Ethyleninsertionsrate, d.h. die Aktivität, verringern. Daher wurde der Einfluß von unterschiedlichen Gegenionen auf die Aktivität beispielhaft mit **K5** in homogenen Lösungspolymerisationen untersucht. Die Polymerisation fand in einem 2L-Autoklaven, der mit 800 mL Toluol beschickt war, statt. Die Aktivierung erfolgte mit TMA, wobei das Verhältnis von Aluminium zu Nickel 500:1 betrug. Der Ethylenruck wurde konstant bei 10 bar gehalten. Wie Abbildung 39 veranschaulicht, nimmt die Aktivität korrelierend mit der Größe der Gegenionen deutlich ab. Mit dem zweitgrößten Ion beobachtet man eine um das zehnfach geringere Polymerisationsgeschwindigkeit. Der Katalysator mit dem kleinsten Gegenion, BF_4^- , besitzt bereits eine um das zwanzigfach niedrigere. Single-Site-Katalysatoren verlieren im Allgemeinen an Aktivität, wenn sie geträgert werden. Daher können kleinere Gegenionen für eine effektive Polymerisation von Ethylen nicht verwendet werden.

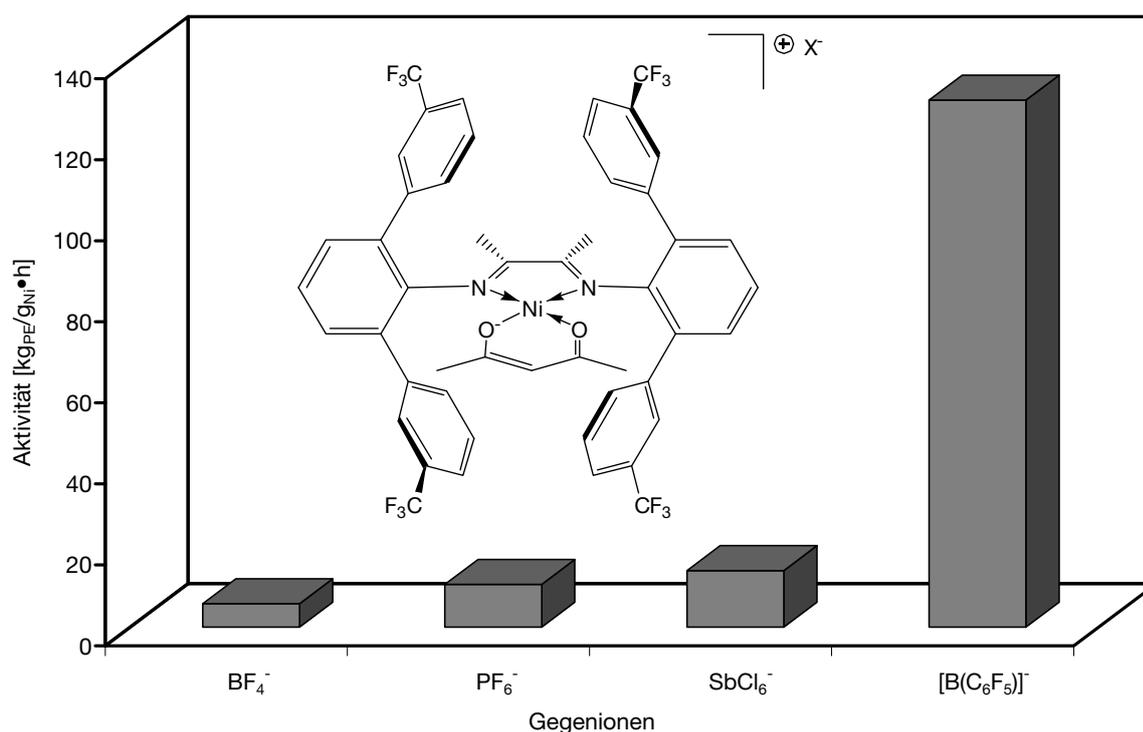


Abbildung 39: Aktivitäten von K5 mit unterschiedlichen Gegenionen

Die Möglichkeit zuerst den Alkylhydroxyliganden zu tragen und diesen auf der Oberfläche zu komplexieren, führt zur Bildung von Nebenprodukten, da Nickel(II)acetylacetonat und das Gegenion des Borats ebenso mit dem TMA Reaktionen eingehen können. Dadurch entstehen auf der Oberfläche undefinierte Spezies.

Als Fazit lässt sich feststellen, dass die direkte Heterogenisierung sehr gut bezüglich Katalysatorstabilität und Herstellungsprozess geeignet ist. Daher wurde für die Immobilisierung der Ni(II)-Komplexe hauptsächlich die Methode der direkten Heterogenisierung verwendet.

Im nächsten Kapitel wird das Polymerisationsverhalten der so synthetisierten Katalysatoren untersucht.

6 Gasphasenpolymerisation von Ethylen

6.1 Reaktoraufbau

Die Gasphasenpolymerisationsversuche wurden in einem 450 mL Horizontalautoklav aus Edelstahl der Firma Parr durchgeführt. Der Rührautoklav erlaubte es unter einfachen Bedingungen Gasphasenversuche zu simulieren, da der Durchmesser der Katalysatorpartikel und die Gasgeschwindigkeit nicht berücksichtigt werden mußten. Der Ethylenfluss wurde während der Reaktion konstant gehalten und mittels Druck- und Flussmesser der Firma Bronkhorst kontrolliert. Temperiert wurde über einen externen Mantel aus Edelstahl. Die Kühlung des Reaktors geschah ebenfalls über den Mantel. Als Kühlmittel diente Wasser. Die Temperaturmessung erfolgte in der Gasphase über ein Innenthermometer.

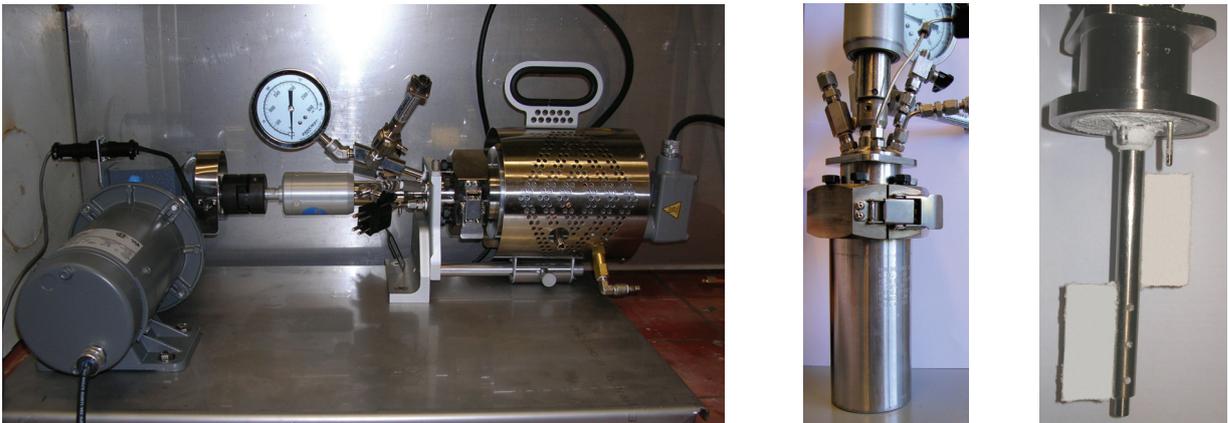


Abbildung 40: 450 mL Horizontalautoklav von Parr

Der Ethylen- und Wasserstofffluss sowie der Druck wurden während der Polymerisation computergestützt erfasst und mit dem Programm Genie V 3.0 der Firma Advantech aufgezeichnet. Die Zugabe von Wasserstoff wurde über eine Master-Slave-Steuerung der Firma Bronkhorst geregelt. Dabei wurde das Ethylensignal auf 100% gesetzt und die zugeführte Wasserstoffmenge über die Signalhöhe des Ethylens berechnet. Eine schematische Skizze des Reaktoraufbaus zeigt Abbildung 41.

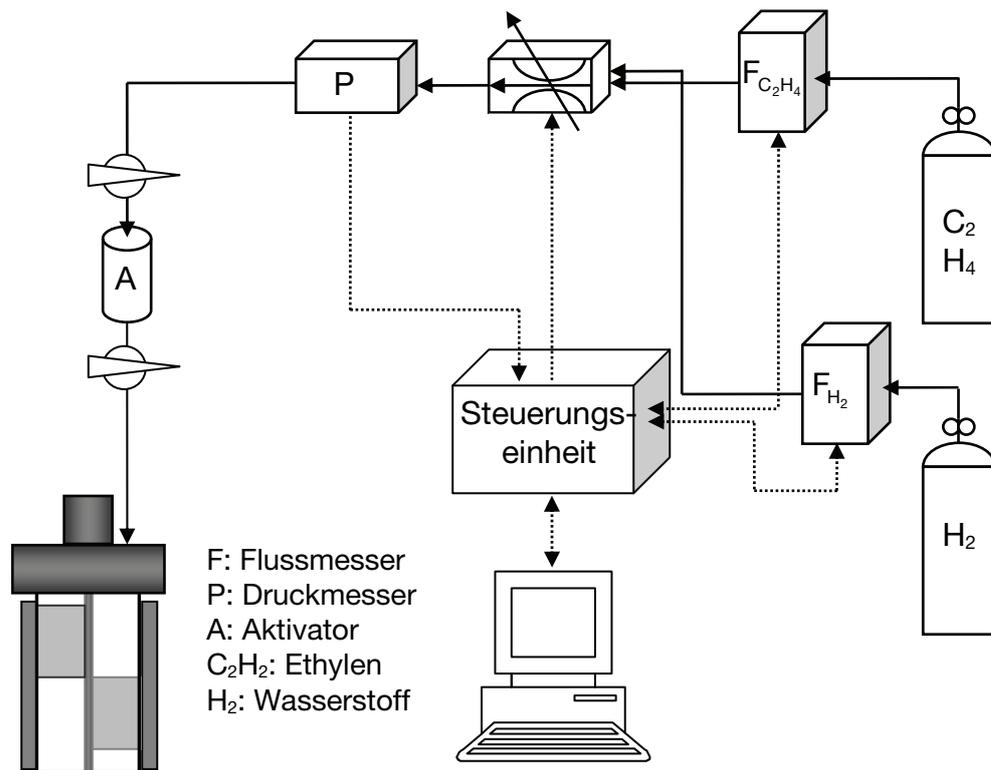


Abbildung 41: Schematischer Reaktoraufbau

6.2 Trägerkatalysatoren für die Gasphasenpolymerisation

Abbildung 42 zeigt eine Übersicht über die in den Gasphasenpolymerisationen eingesetzten Katalysatoren. Sie wurden wie in Kapitel 5 beschrieben geträgert. Genauer gesagt, handelt es sich bei den dargestellten Verbindungen um Präkatalysatoren, da sie noch der Aktivierung bedürfen. Der Einfachheit halber wird aber im Folgenden von Katalysatoren gesprochen. Die Komplexe **K1**, **K2**, **K4**, **K5**, **K7** und **K8** wurden im Rahmen des Projekts mit der E. I. du Pont de Nemours and Company in homogenen Lösungspolymerisationen von Ethylen im Arbeitskreis von Prof. Rieger getestet.^{43,44}

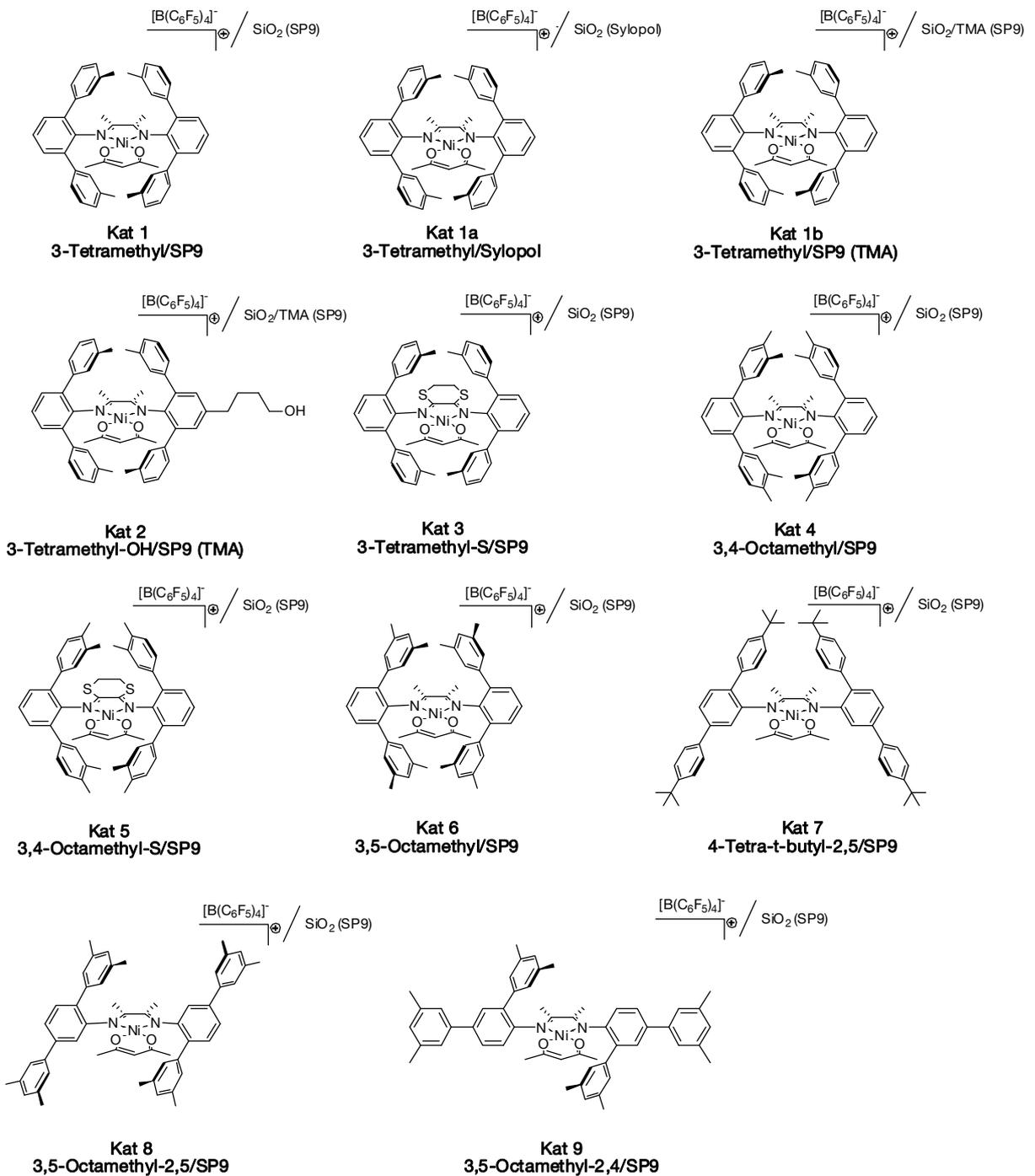


Abbildung 42: Trägerkatalysatoren für die Gasphasenpolymerisationsversuche

6.3 Polymerisationsbedingungen

Ethylen wurde in der Gasphase bei einem Druck von 10 bar und bei den Temperaturen 30 und 60 °C sowohl mit als auch ohne Wasserstoff polymerisiert. Um eine gleichmäßige Verteilung der Katalysatorpartikel im Autoklav zu gewährleisten und ein Verkleben sowie ein Anhaften der Teilchen an der Reaktorwand zu verhindern, wurde Natriumchlorid als Trennmittel eingesetzt. Es eignet sich besonders gut, da es inert und leicht durch Rühren in Wasser vom Polymer abzutrennen ist. Zusammen mit dem Katalysator wurde das Bettmaterial unter Schutzgas in den Autoklav gegeben und unter Ethylen-Druck auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Dann evakuierte man und speiste den Aktivator unter Rühren mit dem Ethylen in den Reaktor ein. Die Versuchsdauer betrug eine Stunde. Die Polymerisation von Ethylen ist eine stark exotherme Reaktion, bei der pro Mol Ethylen 100 kJ an Energie in Form von Wärme frei wird, die über die Oberfläche des Partikels an die Umgebung abgegeben werden muss. Die größte Herausforderung bei Polymerisationen in der Gasphase besteht in einem guten Wärmemanagement. Der Überhitzung wird in industriellen Prozessen unterschiedlich entgegengewirkt. In den technischen Wirbelschichtreaktoren wird das erwärmte Ethylen abgeführt, in einem Kühler abgekühlt und wieder in den Reaktor eingebracht. Über die Kreisgasgeschwindigkeit kann die Wärmeabfuhr zusätzlich gesteuert werden. Desweiteren besteht die Möglichkeit der Zugabe von Kohlenwasserstoffen, die über ihre Verdampfung kühlen bzw. von Stickstoff als Inertgas, um die Ethylenkonzentration zu verringern. In dem hier für die Polymerisationen eingesetzten Parr-Rührautoklaven wird die erzeugte Wärme über das Natriumchlorid und das Ethylen an die Reaktorwand abgegeben. Die Wärmeabfuhr ist dabei über die Wärmeleitfähigkeit des Gases, die bekanntlich sehr niedrig sind, limitiert. Durch intensives Rühren konnte jedoch der Wärmeaustausch zwischen Ethylen und Autoklavenwand verbessert werden.

6.4 Übersicht über die Polymerisationsergebnisse

Tabelle 5: Polymerisationsergebnisse

^aCokatalysator: TMA, Al/Ni = 1000. ^bBei den homogenen Lösungspolymerisationen ist die Menge des ungeträgerten Präkatalysators angegeben. ^cMolekulargewichte und Polydispersitäten wurden mittels GPC bestimmt. ^dDer Verzweigungsgrad wurde mittels ¹H-NMR bestimmt. ^eSchmelzpunkte wurden mittels DSC bestimmt. ^f800 mL Toluol, Cokatalysator: TMA, Al/Ni = 500.

Nr.	Kat ^a	Gew.-% Ni	Träger	Geträgerter Präkatalysator ^b [mg]	Temp. [°C]	Zeit [min]	Druck [bar]	X [mmol H ₂ /n mol C ₂ H ₄]	Ausbeute [g]	g _{PE} /g _{het Kat}	kg _{PE} /g _{Ni} /h	M _w ^c × 10 ⁻³ [g/mol]	PDI ^c	Verzweigungen/1000 C ^d	T _m ^e [°C]
1	1	1	SP9	7	30	60	10	0	9,5	1357	136	2220	1,7	8	126,7
2	1	1	SP9	8,5	30	60	10	1,92	9,9	1165	117	2300	1,7	8	126,8
3	1	1	SP9	6,6	30	60	10	3,84	4	606	61	1570	1,8	6	129,4
4	1	1	SP9	9,5	60	60	10	0	7,2	758	76	2510	2	12	120,2
5	1	1	SP9	7,9	60	60	10	1,92	2,8	354	35	2460	1,9	12	121,7
6	1	1	SP9	6,5	60	60	10	3,84	3	462	46	1260	1,8	13	119,9
7	1	0,24	SP9	18,9	30	60	10	0	5,8	307	127	3600	1,6	7	128,4
8	1	0,24	SP9	19,6	30	60	10	1,92	4,8	245	101	2240	1,9	8	128,7
9	1	0,24	SP9	19,3	60	60	10	0	4,4	228	94	3460	1,7	13	117,6
10	1	0,24	SP9	20,5	60	60	10	1,92	1,9	93	38	2910	2	12	119,9
11	1a	1	Sylopol	6,9	30	60	10	0	7,8	1130	113	4240	1,7	7	128
12	1a	1	Sylopol	8,2	60	60	10	1,92	8,1	988	99	3230	1,9	8	120,2
13	1a	1	Sylopol	8,4	60	60	10	0	5,4	643	64	3200	2	13	118,9
14	1a	1	Sylopol	8,2	60	60	10	1,92	3,5	427	43	1500	2	15	118,7
15	1b	0,25	SP9/TMA	17,9	30	60	10	0	4,5	251	101	3200	1,9	7	117,7
16	1b	0,25	SP9/TMA	18,2	60	60	10	1,92	3,1	170	71	1230	1,7	6	113,8
17	1b	0,25	SP9/TMA	18,6	30	60	10	0	4,2	226	93	2220	1,7	11	118,9
Vergleich mit der homogenen Lösungspolymerisation ^f															
18	1	-	-	14,3	30	6	10	3,84	37,19	-	634	345	3,4	8	130,7
19	1	-	-	14,3	60	10	10	3,84	36,05	-	369	153	2,2	11	129
20	1	-	-	14,3	80	20	10	3,84	32,26	-	165	140	2,1	9	118,4
21	1	-	-	14,3	80	15	30	3,84	82,85	-	565	99	2	6	121,5
21	2	0,25	SP9/TMA	18,5	30	60	10	0	3,6	195	78	3310	1,7	8	129
22	2	0,25	SP9/TMA	18,8	30	60	10	1,92	2,7	144	58	2830	2	9	125,9
23	2	0,25	SP9/TMA	18,5	30	60	10	3,84	1,9	103	41	1950	1,9	9	128,7
24	2	0,25	SP9/TMA	17,8	60	60	10	0	2,3	129	52	2170	2,2	18	111,8
25	2	0,25	SP9/TMA	19	60	60	10	1,92	1,5	79	32	1470	1,9	19	112,7
26	2	0,25	SP9/TMA	18,7	60	60	10	3,84	0,9	48	19	1570	2,1	18	110,1
27	3	1	SP9	7,7	30	60	10	0	3,1	403	40	2410	1,8	7	125,2
28	3	1	SP9	7,6	30	60	10	1,92	8,1	1066	107	2690	1,8	8	126
29	3	1	SP9	6,8	30	60	10	3,84	3,9	574	58	2700	1,8	8	129,4
30	3	1	SP9	6,7	60	60	10	0	3,5	522	52	2100	1,8	16	117,7
31	3	1	SP9	6,4	60	60	10	1,92	2,5	391	39	3700	1,9	14	118,5
32	3	1	SP9	7	60	60	10	3,84	3,9	557	56	1800	1,8	15	118,7
33	3	0,27	SP9	28	30	60	10	0	5,2	186	69	3050	1,7	8	125,5
34	3	0,27	SP9	34	60	60	10	1,92	7,3	215	79	2810	1,9	8	125,3
35	3	0,27	SP9	31	60	60	10	0	6,5	210	77	2710	1,7	16	177,7
36	3	0,27	SP9	32	60	60	10	1,92	4,1	128	47	2060	1,9	15	118,2
37	4	1	SP9	7,4	30	60	10	0	6,5	878	88	2310	1,8	9	124,1
38	4	1	SP9	8,2	30	60	10	1,92	10,9	1329	133	1990	1,8	9	126,8
39	4	1	SP9	8	30	60	10	3,84	5,8	725	73	1920	1,8	9	126,8
40	4	1	SP9	8,9	60	60	10	0	2,5	281	28	2080	2,1	14	116,1
41	4	1	SP9	7,2	60	60	10	1,92	1	139	14	2440	2,2	16	116,5
42	4	1	SP9	7,4	60	60	10	3,84	0,4	54	5	1900	2,1	16	117,2
43	5	1	SP9	8,4	30	60	10	0	2,1	250	25	2900	2,1	9	126,7
44	5	1	SP9	7,9	30	60	10	1,92	3,9	494	49	3820	1,6	8	123,3
45	5	1	SP9	10,2	30	60	10	3,84	5,2	510	51	3300	1,8	9	124,4
46	5	1	SP9	15,4	60	60	10	0	3,1	201	20	2980	2	18	107,2
47	5	1	SP9	10,5	60	60	10	1,92	2,2	210	21	3420	1,7	16	111,9
48	5	1	SP9	7,3	60	60	10	3,84	0,7	96	10	2650	1,9	19	109,2

6 Gasphasenpolymerisation von Ethylen

49	6	1	SP9	8,8	30	60	10	0	3,8	432	43	1900	2,2	9	125,3
50	6	1	SP9	8,5	30	60	10	1,92	3,5	412	41	1100	2,1	9	123,7
51	6	1	SP9	8,1	30	60	10	0	2	247	25	690	2,2	25	br. 88,7
52	6	1	SP9	9,5	60	60	10	1,9	1,1	116	12	650	2,1	28	br. 85
53	7	1	SP9	10,3	30	60	10	0	0,5	49	5	36,20	2,1	10	128,8
54	7	1	SP9	8,8	30	60	10	1,92	1,9	216	22	44,30	3,8	13	130,3
55	7	1	SP9	8,9	30	60	10	3,84	0,4	45	5	53,40	4,1	15	129,7
56	7	1	SP9	8,2	60	60	10	0	1,1	134	13	11,40	3,2	31	117,3
57	7	1	SP9	8	60	60	10	1,92	0,7	88	9	12,90	2,8	34	117,6
58	7	1	SP9	9,2	60	60	10	3,84	0,4	43	4	11,80	2,9	28	116,8
Vergleich mit der homogenen Lösungspolymerisation ^f															
59	7	-	-	15,2	30	60	10	0	80,4	-	137	8,10	2,8	8	125,3
60	7	-	-	15,2	30	60	10	3,84	81,3	-	139	7,85	2,9	10	126,3
61	7	-	-	15,2	60	60	10	0	46,8	-	80	2,60	2,4	31	107,13
62	7	-	-	15,2	60	60	30	3,84	41,9	-	71	2,57	2,4	29	107,6
63	8	1	SP9	8,7	30	60	10	0	1,6	184	18	80,60	3,6	18	129,6
64	8	1	SP9	8,3	30	60	10	1,92	2,4	289	29	93,00	3,1	17	130,4
65	8	1	SP9	8,3	30	60	10	3,84	2,2	265	27	86,90	2,9	17	132,5
66	8	1	SP9	8,9	60	60	10	0	4,9	551	55	34,10	4,4	22	119,9
67	8	1	SP9	8,2	60	60	10	1,92	7,3	890	89	33,70	3,5	19	121,8
68	8	1	SP9	7	60	60	10	3,84	5,8	829	83	35,80	3,4	30	120,8
Vergleich mit der homogenen Lösungspolymerisation ^f															
69	8	-	-	14,9	30	60	10	0	88,7	-	302	14,10	3,3	6	133
70	8	-	-	14,9	30	60	10	3,84	58,8	-	201	14,40	2,3	20	130,4
71	8	-	-	14,9	60	60	10	0	39,2	-	134	3,50	2,1	25	111,8
72	8	-	-	14,9	60	60	30	3,84	58,4	-	199	3,20	2,3	23	111,7
73	9	1	SP9	11	30	60	10	0	2,5	227	23	40,7	3,9	9	127,7
74	9	1	SP9	11,9	30	60	10	1,92	3,3	277	28	38,9	4	15	127,2
75	9	1	SP9	9,4	60	60	10	0	4,1	436	44	25,6	4	18	119,5
76	9	1	SP9	7,2	60	60	10	1,92	3,5	486	49	24,9	4,3	17	117,9

6.5 Aktivierung der Präkatalysatoren

Die eingesetzten α -Diimin-Ni(II)-Komplexe sind nicht von selbst katalytisch aktiv. Sie müssen mittels eines Cokatalysators aktiviert werden. Dazu wurde Trimethylaluminium, welches für diesen Katalysatortyp die höchste Aktivität liefert, eingesetzt. Die Wirkung des Cokatalysators beruht auf der Abstraktion des zweizähligen Acetylacetonatoliganden und der Methylierung des Nickelzentrums. Die dialkylierte Spezies steht dabei im Gleichgewicht mit der monomethylierten. Die letztgenannte, koordinativ ungesättigte Verbindung stellt die aktive Form des Katalysators dar. Die alkylierten polyaromatischen α -Diimin-Komplexe sind wie oben erwähnt selbst bei tiefen Temperaturen nicht stabil. Daher ist eine Voraktivierung der Trägerkatalysatoren durch Rühren in einem TMA/Toluol-Gemisch nicht möglich. Der Aktivator wurde aufgrund dessen über eine Druckburette, die zwischen Autoklav und Ethylenleitung geschaltet war, mit dem Monomer zugegeben. Neben der Art des Aluminiumalkyls hängt die Aktivität der Katalysatoren von dem Verhältnis Aluminium zu Nickel ab. Mit einem Verhältnis von Aluminium zu Nickel von 500:1 wurden in den Lösungspolymerisationen die höchsten Aktivitäten erzielt.⁴³ Zusätzlich dazu beeinflussen in

der Gasphasenpolymerisation die Menge des Trennmittels Natriumchlorid und die Verteilung des Aluminiumalkyls im Katalysatorbett die Aktivierung. Bei der Zugabe des Aktivators wurde stets mit höchster Geschwindigkeit (200 U/min) gerührt, um eine effiziente und homogene Verteilung zu gewährleisten. Das Verhältnis wurde auf 1000:1 heraufgesetzt, um eventuelle Reaktionen des Aluminiumalkyls mit den Silanolgruppen zu berücksichtigen. Versuche mit dem eingesetzten Autoklavensystem und der verwendeten Menge an Natriumchlorid haben gezeigt, dass deutlich höhere und niedrigere Verhältnisse zu einem Rückgang an Aktivität führen (Abbildung 43).

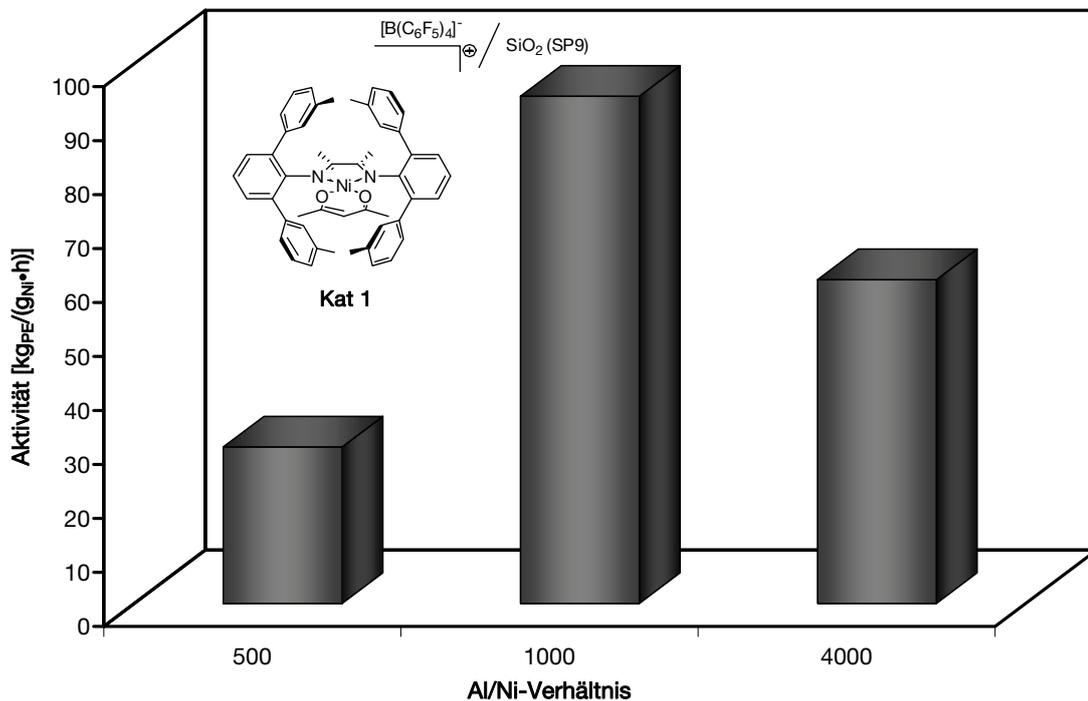


Abbildung 43: Aktivität von Kat 1 bei unterschiedlichen Al/Ni-Verhältnissen

6.6 Katalysatoraktivität

Die Leistungsfähigkeit eines Katalysators hängt sehr stark von dem Reaktortyp und den genauen Reaktionsbedingungen ab. Ebenso entscheidend ist die betrachtete Polymerisationsdauer bzw. die Beständigkeit der Systeme. Ein Katalysator, der nach kurzer Zeit inaktiv wird, besitzt in dieser Spanne verglichen mit einer längeren Polymerisationszeit eine deutlich höhere Aktivität. Daher wurden sämtliche Polymerisationen eine Stunde durchgeführt, um aussagekräftige Aktivitätswerte von den Trägerkatalysatoren zu erhalten.

In Abbildung 44 sind zwei repräsentative Ethylenfluß-Zeit-Diagramme dargestellt. Sie zeigen die Nachdosierung bzw. den Verbrauch an Monomer während der Polymerisation an. Deutlich geht daraus hervor, dass bis zum Polymerisationsabbruch Ethylen in den Reaktor nachgespeist wurde. Generell waren alle Katalysatoren während der gesamten Polymerisationszeit sowohl bei den 30 °C- als auch bei den 60 °C-Experimenten aktiv.

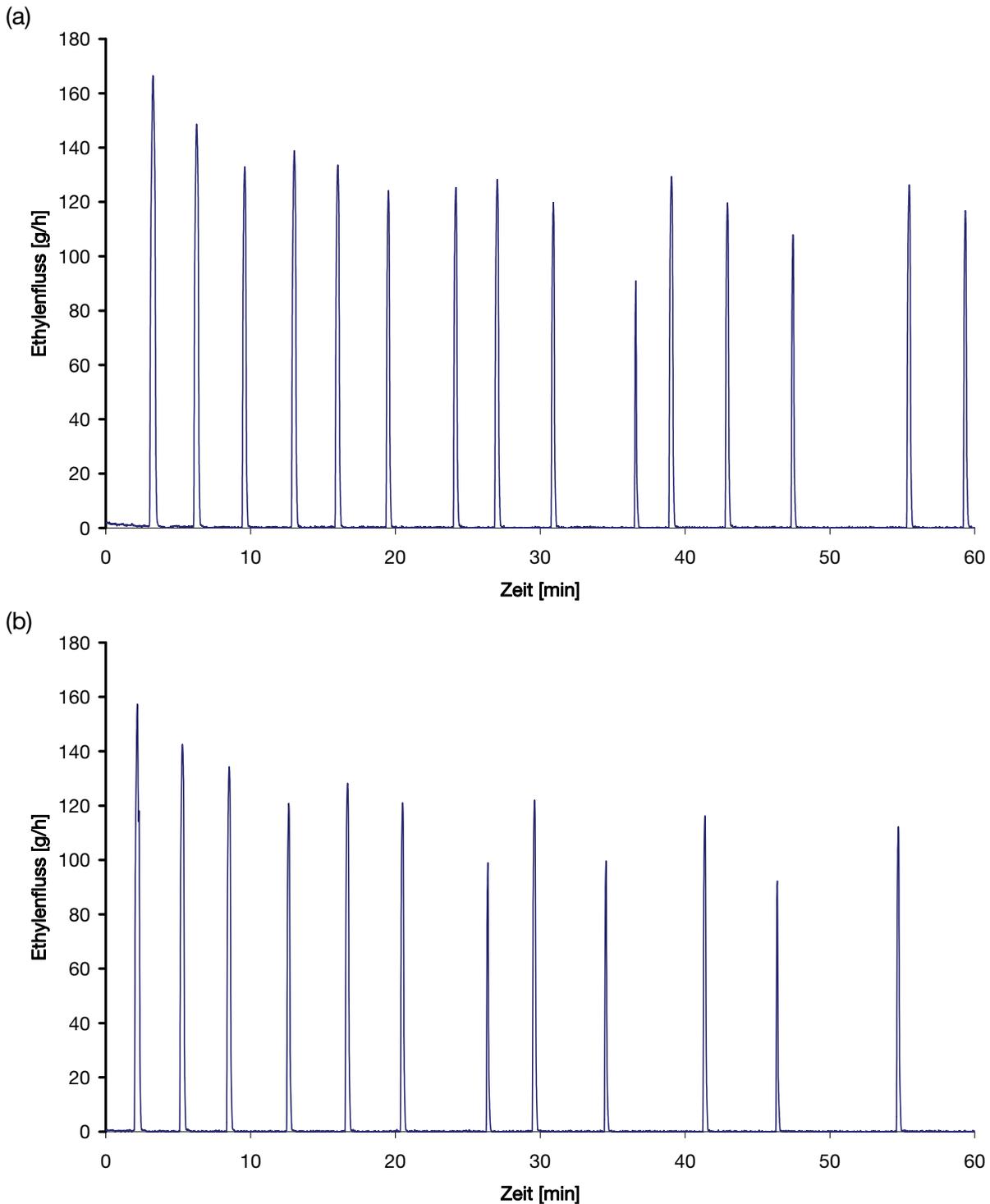


Abbildung 44: Repräsentative Ethylenfluß-Zeit-Diagramme des Katalysators 1 (a: 30 °C, 10 bar Ethylen, 1 Gew.-% Ni; b: 60 °C, 10 bar Ethylen, 1 Gew.-% Ni)

Zu Beginn verbrauchen die Katalysatoren mehr Ethylen, sind also aktiver, als gegen Ende der Polymerisationszeit. Dieser Aktivitätsverlauf deckt sich mit den theoretischen Modellen der Partikelbildung. Am Anfang setzt die Fragmentierung ein und für das Ethylen entstehen neue aktive Zentren. Nachdem diese abgeschlossen ist, muß das Monomer durch das immer größer werdende Partikel diffundieren. Durch die stetig längeren Wege nimmt die Aktivität kontinuierlich ab.

Die Leistung eines Katalysators kann auf unterschiedlichste Weisen angegeben werden. In dieser Arbeit wird die Effizienz auf zwei verschiedene Arten aufgeführt. Zum einem wird sie durch den Bezug der Polymermenge auf die Trägerkatalysatormenge und auf die Zeit ($g_{PE}/(g_{het\ Kat} \cdot h)$) ermittelt. Um die Ergebnisse aus den Gasphasenpolymerisationen mit denen aus den Lösungspolymerisationen und um Katalysatoren mit unterschiedlichen Belegungsgraden vergleichen zu können, wird die Aktivität noch in $g_{PE}/(g_{Ni} \cdot h)$ angegeben.

6.6.1 Katalysatoraktivität der direkt heterogenisierten 2,6-Komplexe

Für einen optimalen Partikelbildungsprozess sind zum einem eine homogene Temperaturverteilung und zum anderen eine gleichmäßige Verteilung des Ethylens im sich bildenden Polymerpartikel notwendig.⁴ Die 2,6-Diimin-Ni(II)-Katalysatoren zeigen in der Lösungspolymerisation von Ethylen hohe bzw. sehr hohe Aktivitäten. Dadurch wird eine erhebliche Reaktionswärme erzeugt. Bei den 30 °C-Gasphasenversuchen beobachtete man teilweise eine schnelle Temperaturerhöhung der Gasphase von bis zu 5 °C zu Beginn der Polymerisation. Da der Wärmeabführung durch die Wärmeleitfähigkeit des Ethylens Grenzen gesetzt sind, ist die Temperatur auf und im Polymerpartikel deutlich höher als die in der Gasphase gemessene, was zum Auftreten von hot spots führt. Bei einigen Experimenten schmolz ein Teil des Polymers auf und lagerte sich an der Reaktorwand und am Rührer ab. Dadurch waren bei diesen Versuchen, zumindest zu Polymerisationsbeginn, keine homogenen Bedingungen vorhanden, was sich negativ auf die Aktivität auswirkt.

Die unverbrückten 2,6-Diimin-Katalysatoren sind bei 30 °C aktiver als bei 60 °C. Dies ist auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Temperaturerhöhungen können zur Deaktivierung bzw. Zersetzung der Katalysatoren führen. Allerdings sind auf Träger aufgebrachte Komplexe in der Gasphase meist deutlich thermisch stabiler als in Lösung. Viel maßgebender für die Aktivität sind Stofftransportvorgänge im Polymer. Je höher die Polymerisationstemperatur, desto weniger Ethylen adsorbiert auf der Oberfläche des Polyethylenpartikels.¹⁴⁰

Desweiteren müssen Diffusionseffekte durch das Polymer und die Wärmeabfuhr berücksichtigt werden.¹⁴¹ Die Einführung des raumerfüllenden 1,4-Dithian-Rückgrats zeigt keine signifikante Auswirkung. Nur bei den 30 °C-Versuchen ohne Wasserstoff fällt die Aktivität gegenüber den unverbrückten Komplexen geringer aus. Die octamethylsubstituierten **Katalysatoren 4, 5 und 6** setzen bei 60 °C weniger Ethylen um als die tetramethylsubstituierten **Kat 1 und Kat 3**. Die sterisch anspruchsvolleren Katalysatoren produzieren bei höheren Polymerisationstemperaturen mehr Verzweigungen (siehe unten). Jeder Isomerisierungsschritt und damit jede Verzweigung verringert die Ethyleninsertionsrate und damit die Aktivität.

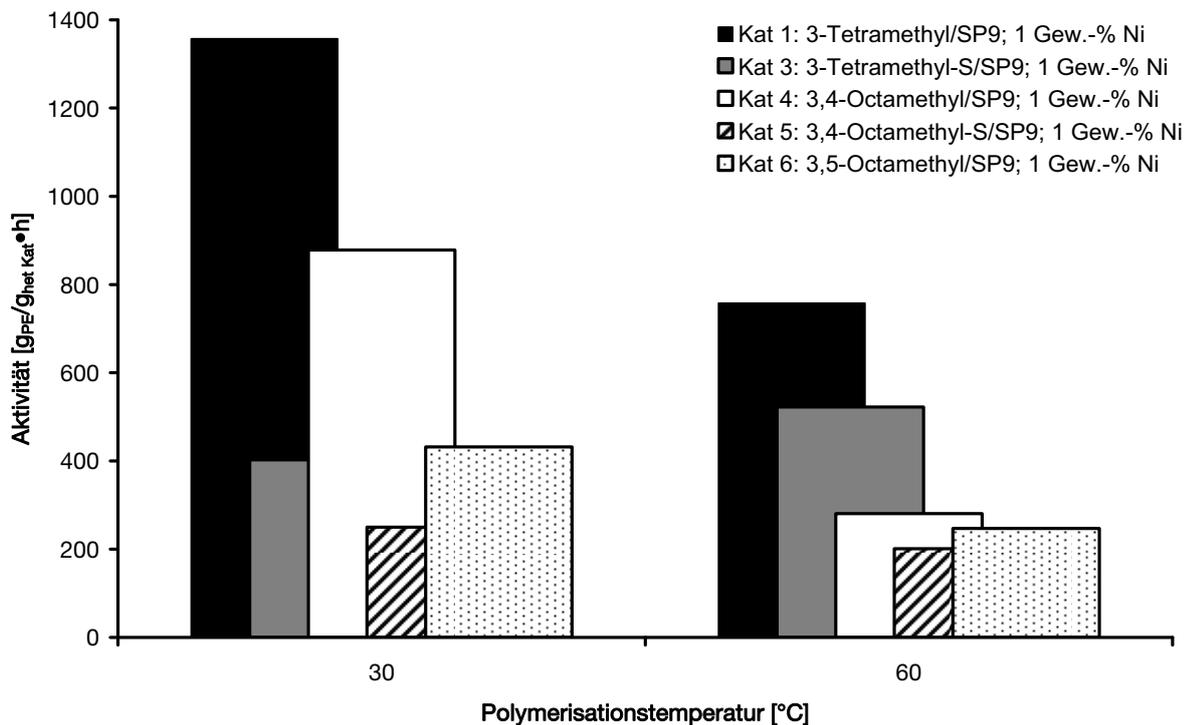


Abbildung 45: Aktivitäten der Katalysatoren 1, 3, 4, 5 und 6 bei 30 und 60 °C

Dosiert man Wasserstoff zum Ethylen hinzu, beobachtet man bei den **Katalysatoren 3 und 5** gleichbleibende oder leicht höhere Aktivitäten. Ebenso tritt bei **Kat 4** ein Anstieg bei den 30 °C-Versuchen auf (Abbildung 46). Dasselbe Phänomen wurde bereits von Rieger et al. bei der homogenen Lösungspolymerisation von Ethylen beschrieben.³⁹ Wasserstoff greift auf mindestens drei unterschiedliche Arten in das Polymerisationsgeschehen ein:

1. als Übertragungsreagenz
2. Kompetitive Hemmung des aktiven Zentrums
3. Reduktion und damit Zerstörung des Katalysators

Dies führt im Regelfall bei der Ethylenpolymerisation immer zu einem Rückgang an Aktivität.¹⁴² Das Zusammenspiel von Verdünnung der Ethylenkonzentration, der Konkurrenz

um das aktive Zentrum und der Dekomposition einiger aktiver Zentren bedingt bei niedrigen Wasserstoffanteilen eine Verringerung von lokalen Überhitzungen und sorgt damit für homogenere Bedingungen im Polymerpartikel. Dies würde die beobachtete Steigerung der Aktivität bei den **Katalysatoren 3, 4 und 5** in Anwesenheit von 7,5% Wasserstoff erklären.

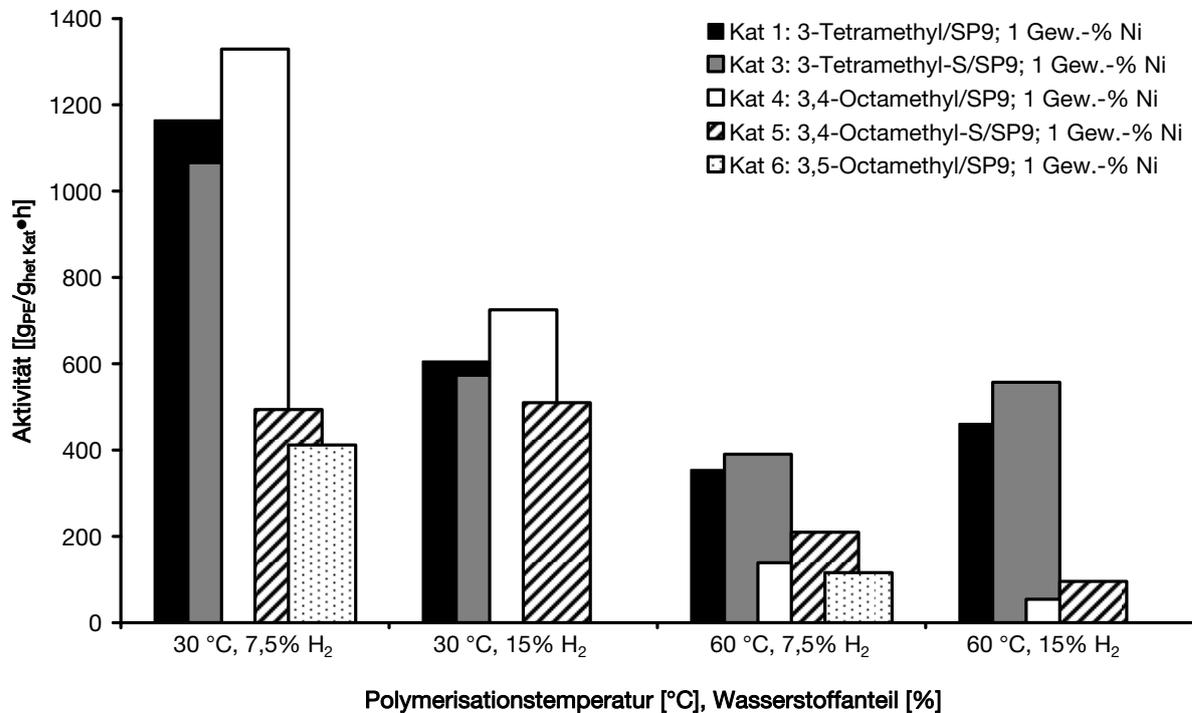


Abbildung 46: Aktivitäten der 2,6-Katalysatoren bei 30 und 60 °C in Anwesenheit von Wasserstoff

In technischen Verfahren erreichen Ziegler-Natta-Katalysatoren Produktivitäten von 100 kg PE pro Gramm Titan und mehr, was bei einer Belegung von 1 bis 4 Gew.-% Titan einer Mindestaktivität von 1 kg Polyethylen bezogen auf ein Gramm heterogenen Katalysator entspricht.⁴ Die **Katalysatoren 1, 3 und 4** erreichen bei 30 °C die für eine angestrebte, industrielle Nutzung gewünschte Mindestpolymermenge. **Katalysator 1** liegt bei der technisch interessanteren Temperatur von 60 °C mit fast 800 g_{PE}/g_{het Kat} sehr nahe an der 1 kg Marke. Die Aktivitäten können bei einer optimalen Temperaturkontrolle und Wärmeabführung sicherlich noch einmal deutlich gesteigert werden.

Zum Vergleich der Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten werden nur die Polymerisationsaktivitäten der 60 °C-Experimente herangezogen, da dort das Auftreten von lokalen Überhitzungen geringer ist. Die Katalysatoren mit 0,24 Gew.-% bzw. 0,27 Gew.-% Nickel weisen eine leicht höhere Aktivität bezogen auf ein Gramm Nickel auf als im Fall der höherbeladenen (Abbildung 47). Als Begründung werden zwei Ursachen vorgeschlagen. Eine größere Anzahl von Nicklezentren erzeugt mehr Wärme, die sich bei unzureichender Abführung inhibierend auf die Aktivität auswirkt. Zusätzlich lässt sich diese Steigerung

dadurch erklären, dass bei höheren Nickelgehalten nicht alle Katalysatoren aktiviert werden bzw. dem Ethylen zugänglich sind. Generell beobachtet man bei trägerfixierten Katalysatoren, dass diese bei zunehmendem Belegungsgrad einen Grenzwert an Aktivität erreichen.

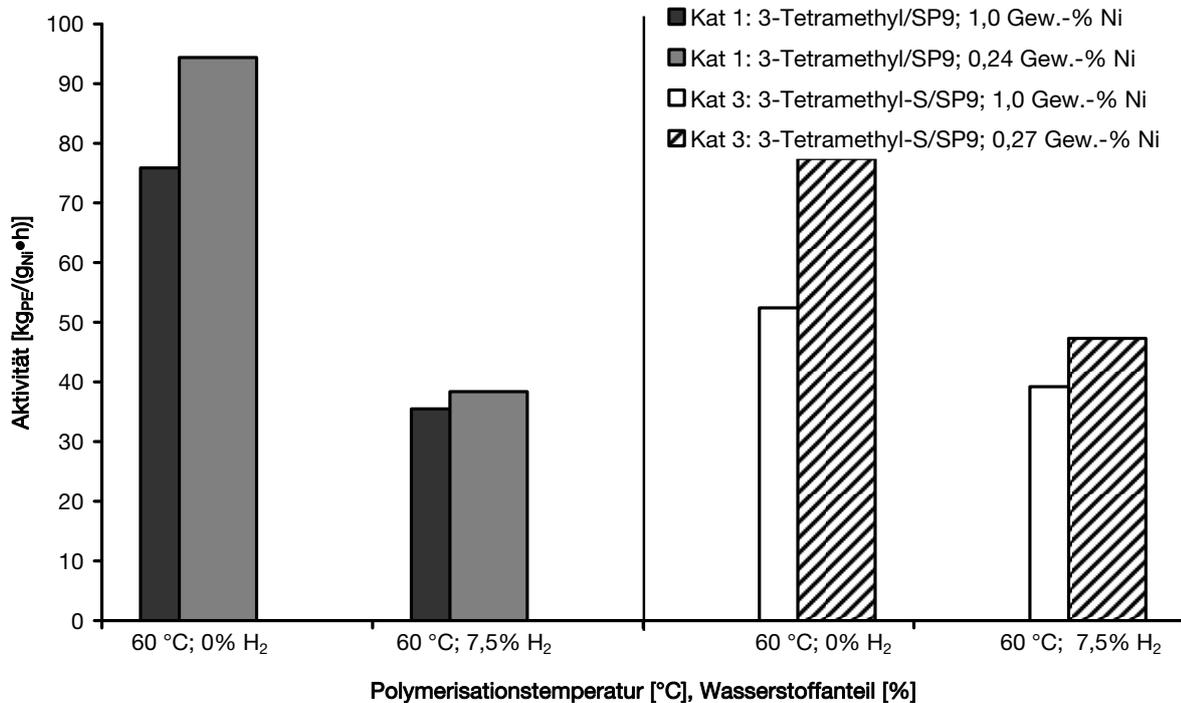


Abbildung 47: Aktivitäten von 2,6-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten

Der Vergleich mit den Ergebnissen aus den homogenen Lösungspolymerisationen in Toluol zeigt, dass die Aktivitäten in der Gasphase sowohl bei 30 °C als auch bei 60 °C um den Faktor 10 niedriger liegen (Abbildung 48). Die Lösungspolymerisationen wurden nur bei einem Wasserstoffanteil von 15% durchgeführt. Selbst bei diesen Bedingungen war der 2L-Autoklav bei 30 °C nach 6 Minuten komplett mit Polymer gefüllt und bei 60 °C nach 10 Minuten, d.h. der ungeträgerte **Katalysator 1** ist in der homogenen Lösungspolymerisation von Ethylen hoch aktiv. Daher ist davon auszugehen, dass wie oben bereits angeführt in der Gasphase auf und im Partikel eine starke Wärmeentwicklung stattfindet, die die katalytische Aktivität beeinträchtigt. Zusätzlich müssen die Ethylenkonzentrationen im jeweiligen Reaktionsmedium berücksichtigt werden. In der Gasphase befinden sich bei 10 bar Ethylendruck je nach Polymerisationstemperatur zwischen 0,16 und 0,18 mol/L Ethylen (ermittelt aus der Zustandsgleichung für ideale Gase). In Toluol sind dagegen unter identischen Reaktionsbedingungen zwischen 0,7 und etwa 1,0 mol/L Ethylen gelöst.¹⁴³ Viel entscheidender aber als die Menge des Monomers im Reaktionsmedium ist die

Konzentration im Polymer und damit am aktiven Zentrum. Hier spielen die Kristallinität des Polyethylens, die Wärmeentwicklung und Stofftransportvorgänge eine wichtige Rolle, so dass über die genaue Ethylenkonzentration am aktiven Zentrum keine Aussagen getroffen werden können.

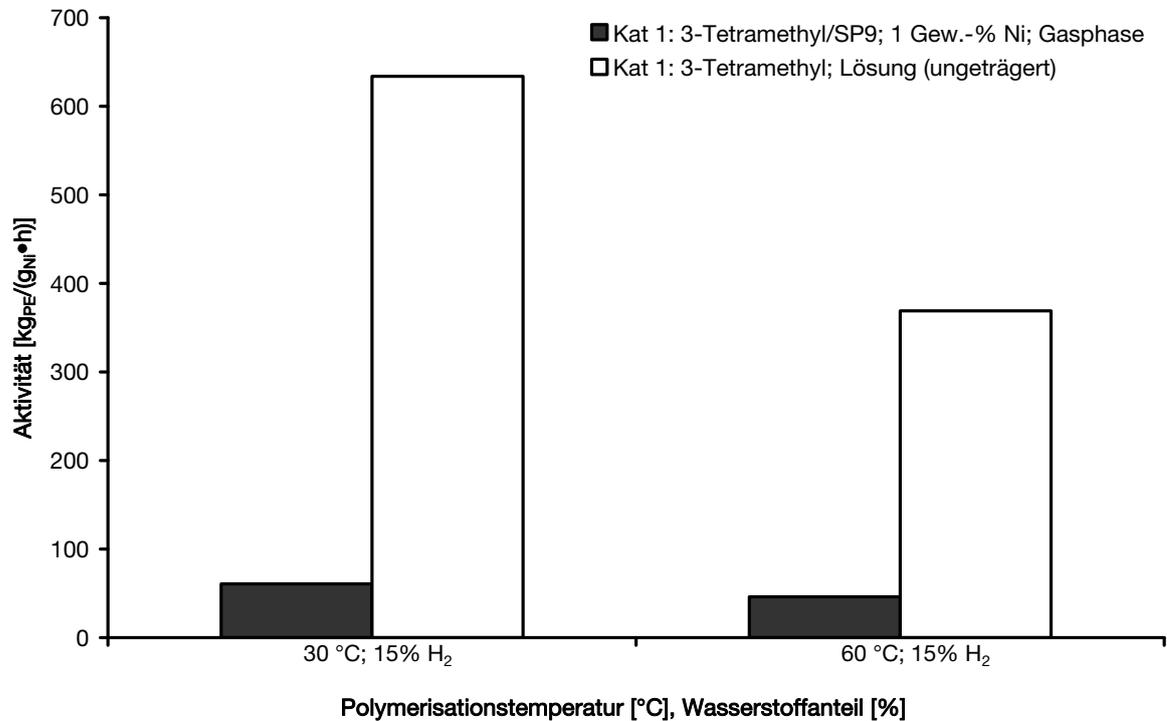


Abbildung 48: *Aktivität des Katalysators 1 in Gasphase und Lösung (ungetragen)*

Die beiden Kieselgele SP9 und Sylopol stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften relativ gut überein. Konsistent dazu sind die Aktivitäten des geträgerten Komplexes **K1** auf den beiden Trägern vergleichbar (Abbildung 49). Die übrigen Komplexe wurden alle auf dem Kieselgeltyp SP9 aufgrund seiner sphärischen Morphologie geträgert.

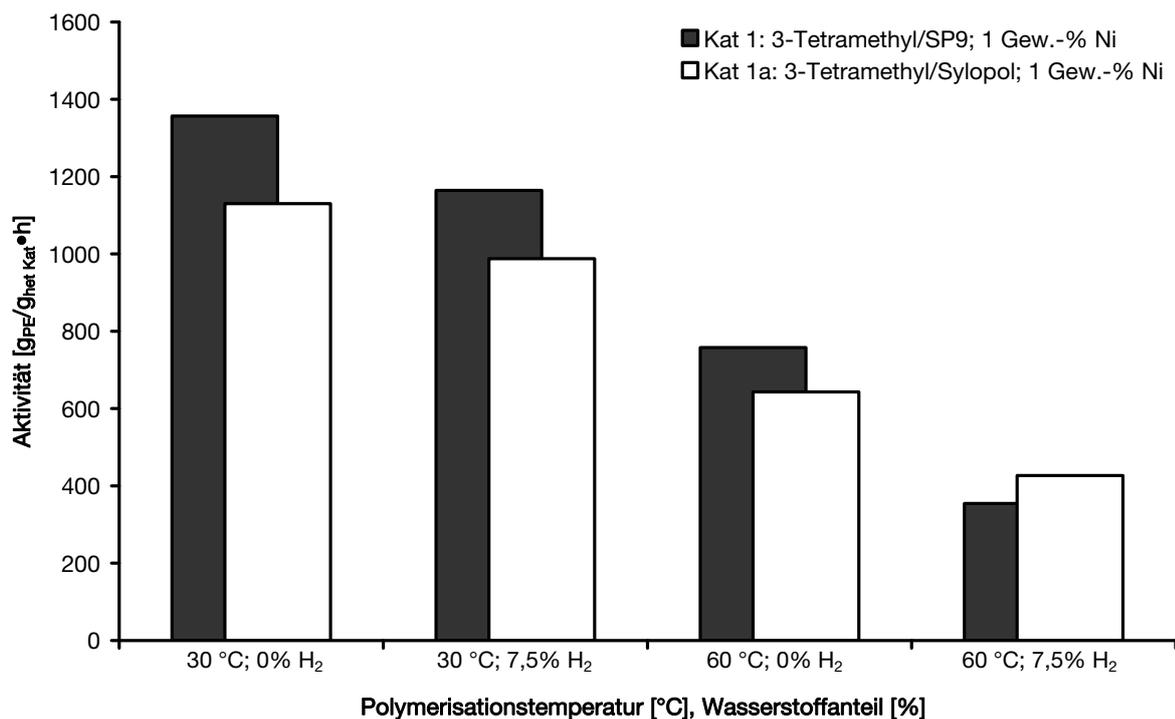


Abbildung 49: Aktivitäten der Katalysatoren 1 und 1a

6.6.2 Katalysatoraktivität der indirekt heterogenisierten 2,6-Komplexe

Die indirekte Heterogenisierung wurde mit den Komplexen **K1** und **K6** durchgeführt. Zu Beginn wiesen die geträgerten Verbindungen eine intensiv rote Farbe auf, die aber, wie in Kapitel 5 angeführt, bei einigen Proben allmählich schwarz wurde. Die Vorbehandlung des Trägers mit TMA zeigt keine Vorteile bezüglich Aktivierung und Aktivität. Ganz im Gegenteil **Kat 1b** ist gegenüber dem direkt geträgerten **Kat 1** geringer aktiv. Der **Katalysator 2** mit der Butylhydroxyfunktionalität weist noch einmal einen Aktivitätsverlust auf. Angesichts dieser Aktivitätsminderung und der mangelnden Langzeitstabilität der Trägerkatalysatoren wurden die übrigen Komplexe alle direkt heterogenisiert.

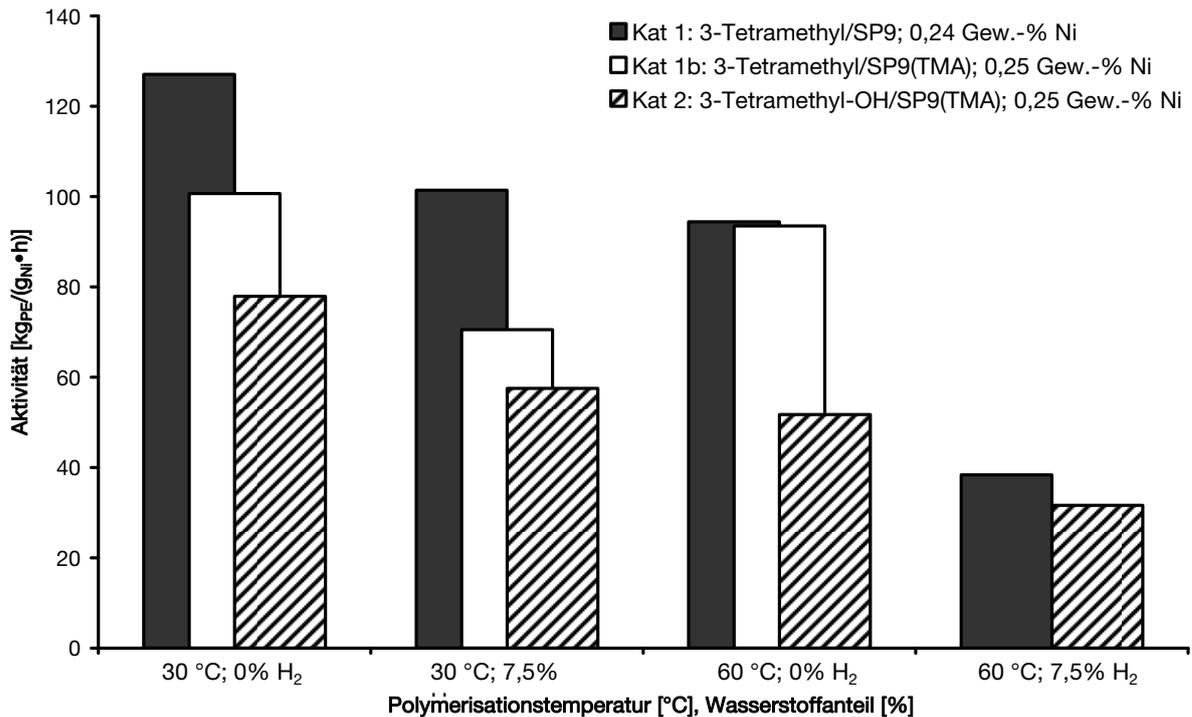


Abbildung 50: Aktivitäten der indirekt heterogenisierten 2,6-Komplexe im Vergleich zum Katalysator 1

6.6.3 Katalysatoraktivität der direkt heterogenisierten 2,4- und 2,5-Komplexe

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren 8 und 9 steigt mit wachsender Polymerisationstemperatur. Ursächlich für diese Aktivitätssteigerung ist die Tatsache, dass Ethylen besser durch die niedermolekularen Polymere, die bei 60 °C gebildet werden (siehe unten), transportiert wird. Katalysator 7 zeigt bei den beiden Polymerisationstemperaturen ähnliche Aktivitäten, die von den drei Katalysatoren allesamt die geringsten sind. Katalysator 8 weist die höchste Aktivität auf. Bei 60 °C wird mit fast 900 g_{PE}/g_{het Kat} die industriell interessante Marke von 1 kg geknackt. Katalysator 9 liegt bei 30 °C im Bereich seines 2,5-Pendats Kat 8, bei 60 °C sind die Aktivitäten geringer (Abbildung 51).

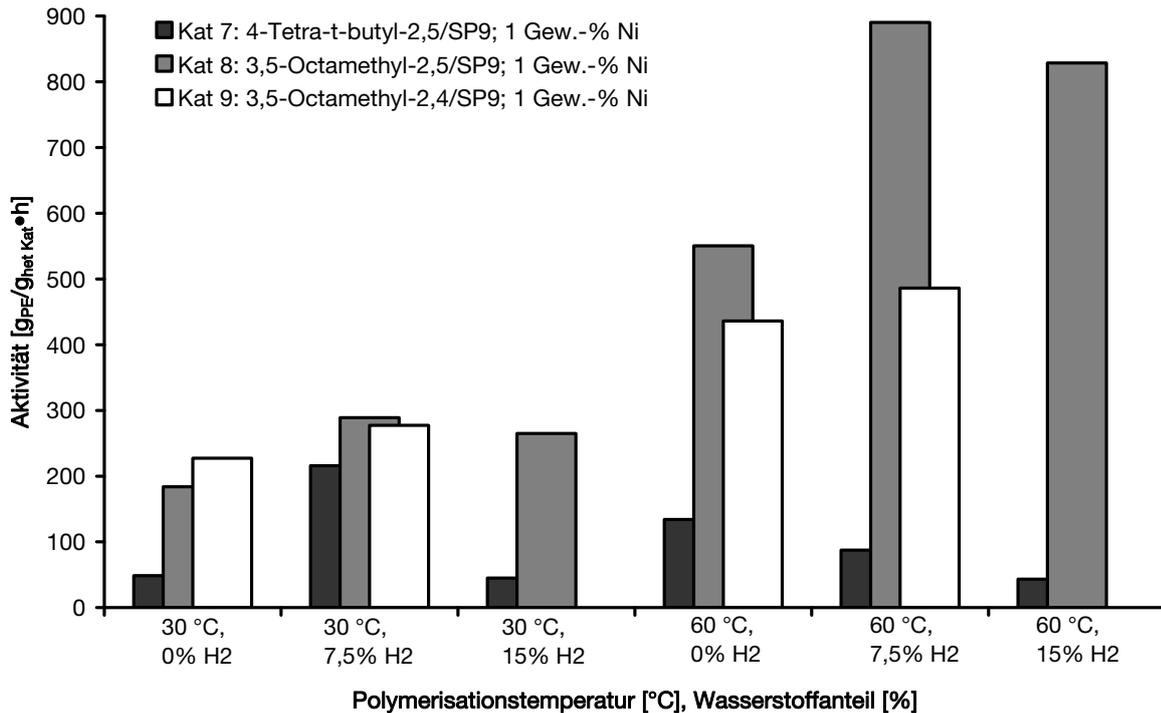
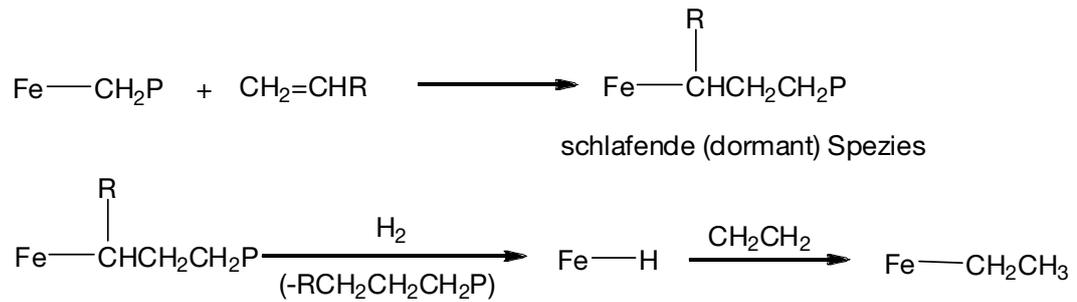


Abbildung 51: Aktivitäten der 2,4- und 2,5-Katalysatoren

Auffallend ist besonders, dass in Gegenwart von Wasserstoff die Aktivitäten der Katalysatoren sowohl bei 30 °C als auch bei 60 °C gleich bleiben bzw. teilweise sogar zunehmen (Abbildung 51). Normalerweise sinken diese durch die oben bereits genannten Wirkungsweisen des Wasserstoffs. Ein ähnliches Verhalten wird bei geträgerten LFeCl_2 -Systemen beschrieben.^{144,145,146} Dort nimmt überraschenderweise die Aktivität in Gegenwart von Wasserstoff zu. Zakharov et al. führten diesen Wasserstoffaktivierungseffekt auf die Reaktivierung schlafender Spezies zurück. Dies kann wie folgt erklärt werden. Die Polymere der Eisenkomplexe zeichnen sich durch eine breite Molekulargewichtsverteilung und einen hohen Anteil von terminalen Vinylgruppen aus. Eine geringe Menge von niedermolekularen Produkten mit ungesättigten Endgruppen wird vermutlich gebildet. Diese Oligomere können durch eine 2,1-Insertion in die wachsende Polymerkette eingebaut werden, wobei das aktive Zentrum in einen untätigen Zustand überführt wird (dormant species). Wasserstoff wandelt diese Spezies über eine Kettentransferreaktion wieder in eine polymerisationsaktive Hydridspezies um. Dadurch erhöht sich die Gesamtkonzentration an aktiven Katalysatoren und damit die Aktivität.^{147,148,149} Ein ähnlicher Effekt wird ebenso in der Propylenpolymerisation mit MgCl_2 -geträgerten Titanchloridkatalysatoren beobachtet. Dort bilden sich schlafende Spezies aufgrund einer 2,1-Insertion von Propylen in die Polymerkette, die ebenfalls durch Wasserstoff wieder reaktiviert werden.^{150,151}



Schema 36: Deaktivierung der aktiven Zentren über 2,1-Insertion von α -Olefinen und Reaktivierung der schlafenden Spezies mittels Wasserstoff

Die 2,4- und 2,5-Katalysatoren liefern Polymere, die ähnlich wie die der Eisenkomplexe breite Molekulargewichtsverteilungen sowie vinylterminierte Endgruppen aufweisen (siehe unten).

In der Gasphase ist die Katalysatorleistung der 2,5-Trägerkatalysatoren um den Faktor 2 bis 37 geringer als bei der homogenen Lösungspolymerisation, wobei der Unterschied bei **Kat 8** geringer ausfällt als bei **Kat 7**. Bei den 30 °C-Versuchen ist die Differenz am größten, da sich die Aktivitäten in Lösung und Gasphase in Bezug auf die Polymerisationstemperatur konträr verhalten. In Lösung nimmt die Aktivität bei 60 °C ab, in der Gasphase liegt ein umgekehrtes Verhalten vor. Wasserstoff übt in beiden Reaktionsmedien keinen erkennbaren Einfluß auf die Aktivität aus.

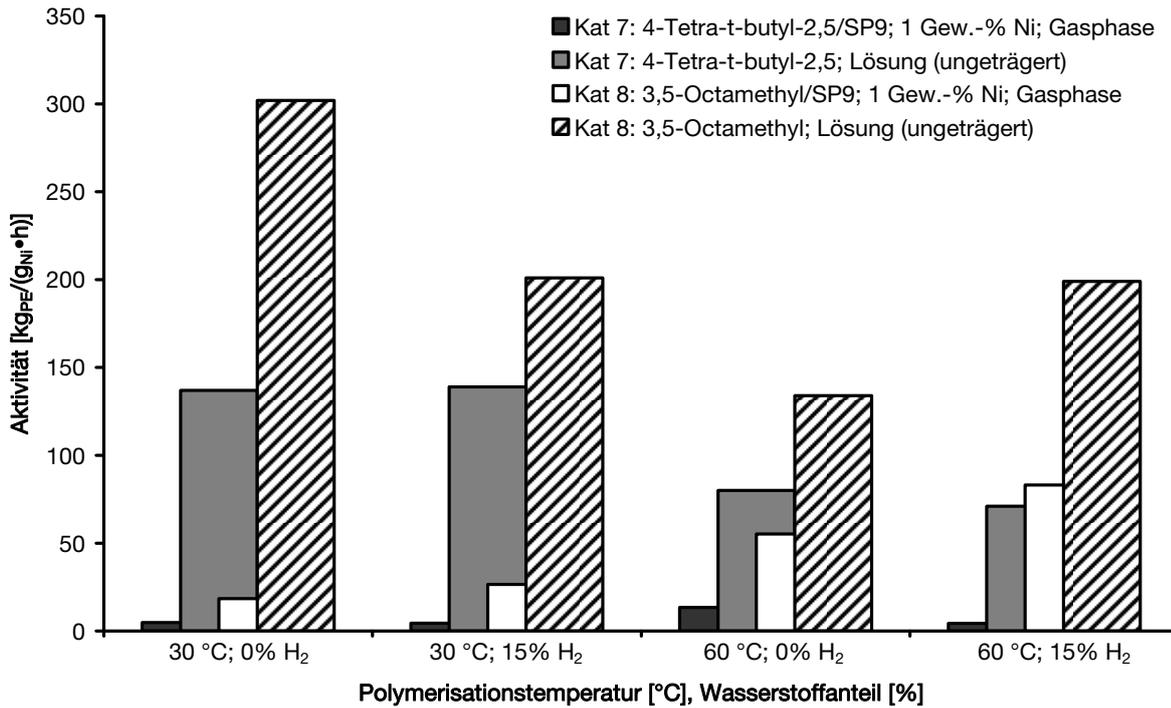


Abbildung 52: Aktivitäten der 2,5-Katalysatoren in Gasphase und Lösung (ungeträgert)

6.7 Molmassen der Polyethylene

Polymere enthalten unterschiedlich lange Molekülketten, deren Massenanteil bzw. -verteilung sich nur über die Statistik erfassen läßt. In dieser Arbeit werden das Zahlenmittel M_n und das Massenmittel M_w verwendet, die wie folgt definiert sind:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k N_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad \text{mit } N_i = n_i \cdot N_A \quad (6.1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^k m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} = \sum_{i=1}^k w_i \cdot M_i \quad \text{mit } \sum_{i=1}^k w_i = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} = 1 \quad (6.2)$$

N_i ist die Anzahl der Makromoleküle in der Polymerprobe, die die Molmasse M_i besitzen. M_n ist somit das arithmetische Mittel der Molmassen. Die Gesamtmasse der Makromoleküle mit der Molmasse M_i entspricht $m_i = n_i \cdot M_i$. Die Summe aller Massen m_i bildet die Gesamtmasse der Polymerprobe. Das Verhältnis einer Masse m_i zur Gesamtmasse bestimmt den Massenbruch w_i der Makromoleküle mit der Molmasse M_i in der

Polymerprobe. Beim Massenmittel M_w gehen die Molmassenwerte M_i gemäß ihrer Massenanteile ein.¹⁵² Ist das Polymer uniform in Bezug auf die molaren Massen der Einzelmoleküle, so beträgt das Verhältnis von M_w und M_n , der Polydispersitätsindex, eins. Dieser gibt die Güte der Molekulargewichtsverteilung an. Ziegler-Natta-Systeme produzieren Polyethylene mit breiten Molekulargewichtsverteilungen von $M_w/M_n \approx 5 - 10$, Single-Site-Katalysatoren bilden Polymere mit engen Polydispersitäten von $M_w/M_n \approx 2$.²⁴ Die 2,6-Katalysatoren zeigen sehr enge Verteilungen im Bereich von 2, d.h. sie besitzen einheitliche aktive Zentren und verhalten sich auch auf dem Träger wie Single-Site-Katalysatoren. Die 2,4- und 2,5-Katalysatoren erzeugen Polymere mit Polydispersitäten zwischen 3 und 4. Letztere können Konfigurationsisomere aufweisen und damit mindestens zwei unterschiedliche Arten von aktiven Zentren ausbilden. Allerdings wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische und röntgenkristallographische Analysen bei den Octamethylkomplexen **K8** und **K9** nur ein Isomer nachgewiesen. Lediglich bei dem t-Butyl-substituierten Komplex lag ein Isomergemisch vor. Die breiteren Molmassenverteilungen können ebenso von Chain-Shuttling-Polymerisationen auf der Oberfläche stammen (siehe unten). Alle Polymere zeigen eine monomodale Verteilung. Treten mehrere uneinheitliche aktive Zentren auf, so müssen diese ein sehr ähnliches Polymerisationsverhalten zeigen.

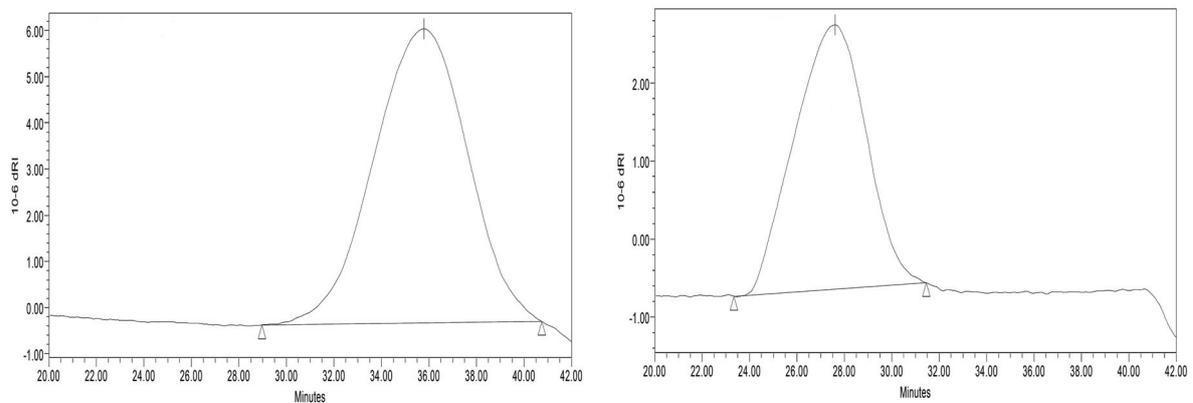


Abbildung 53: Repräsentative GPC-Spektren von Polyethylenen produziert von einem 2,5-Katalysator (links) und einem 2,6-Katalysator (rechts)

6.7.1 Molmassen der mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Bis auf **Kat 6** erzeugen die 2,6-Katalysatoren Polyethylene mit ultrahohen Molekulargewichten von über 1000 000 g/mol. Mit **Kat 1**, **Kat 3** und **Kat 4** erreicht man Werte um $M_w = 2000\ 000\ \text{g/mol}$. Der 1,4-dithianverbrückte **Kat 5** liefert Polyethylene mit leicht höheren Molmassen. Im Rahmen der Schwankungen von GPC-Messungen, die im Bereich von 10 bis 20% liegen, sind keine Einflüsse der Polymerisationstemperatur auf das Molekulargewicht erkennbar.

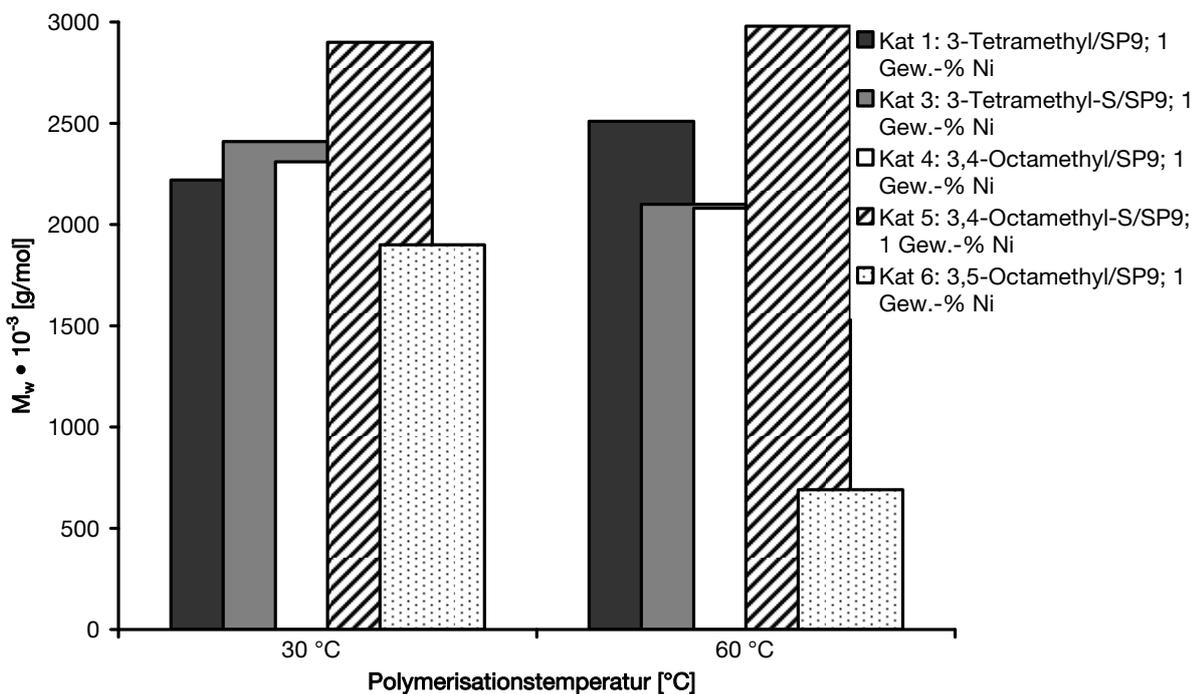


Abbildung 54: Molmassen der mit 2,6-Katalysatoren bei 30 und 60 °C hergestellten Polyethylene

Überraschenderweise hat der Molmassenregler Wasserstoff bei den eingesetzten Konzentrationen keinen Effekt auf die Molekulargewichte der Polymere. Ganz im Gegenteil es werden teilweise sogar leicht höhere Massen erhalten.

Hier stellt sich die Frage, wie viel Wasserstoffmoleküle tatsächlich durch Stofftransporte am aktiven Zentrum ankommen.

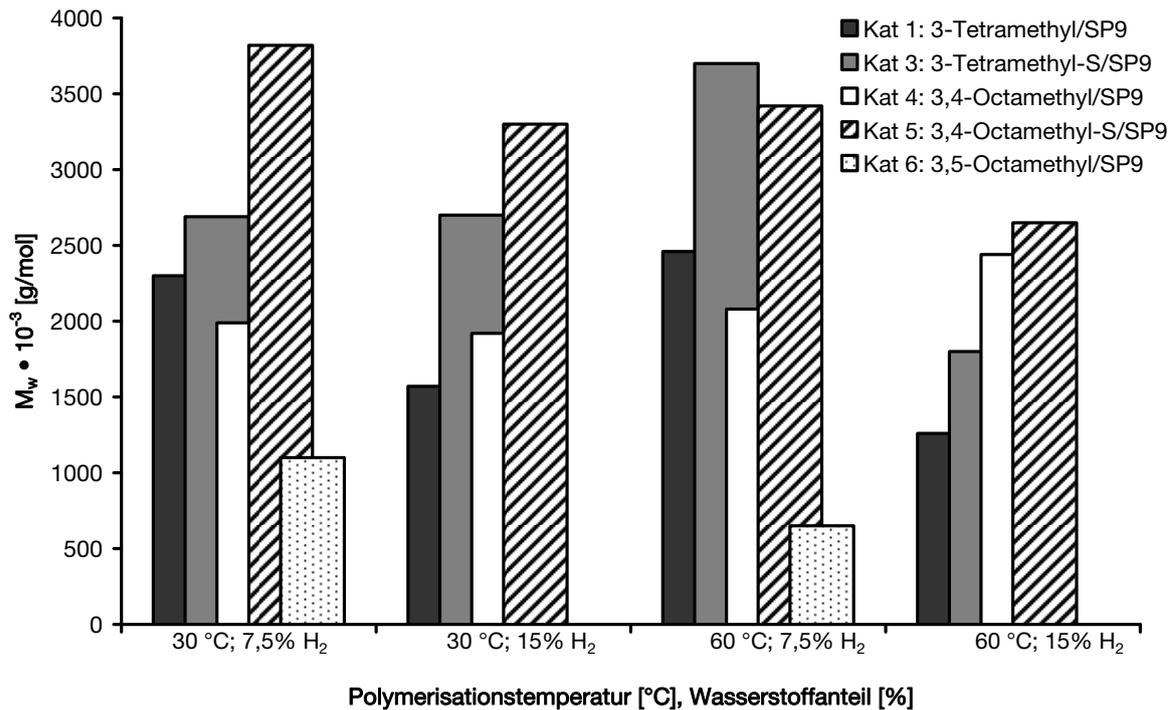


Abbildung 55: Molmassen der mit 2,6-Katalysatoren in Anwesenheit von Wasserstoff bei 30 und 60 °C hergestellten Polyethylene

Ungleich anders sieht es bei den Lösungspolymerisationen aus. Dort reicht bereits ein geringerer Anteil als 15% Wasserstoff aus, um die Molmassen deutlich zu reduzieren. Daher gestaltet sich der Vergleich der Gasphasenpolymerisationen mit den nur in Wasserstoffanwesenheit durchgeführten Lösungspolymerisationen schwierig. Schaut man sich dennoch die von **Katalysator 1** gebildeten Molmassen an, so erkennt man eine deutliche Steigerung des Molekulargewichts in der Gasphase.

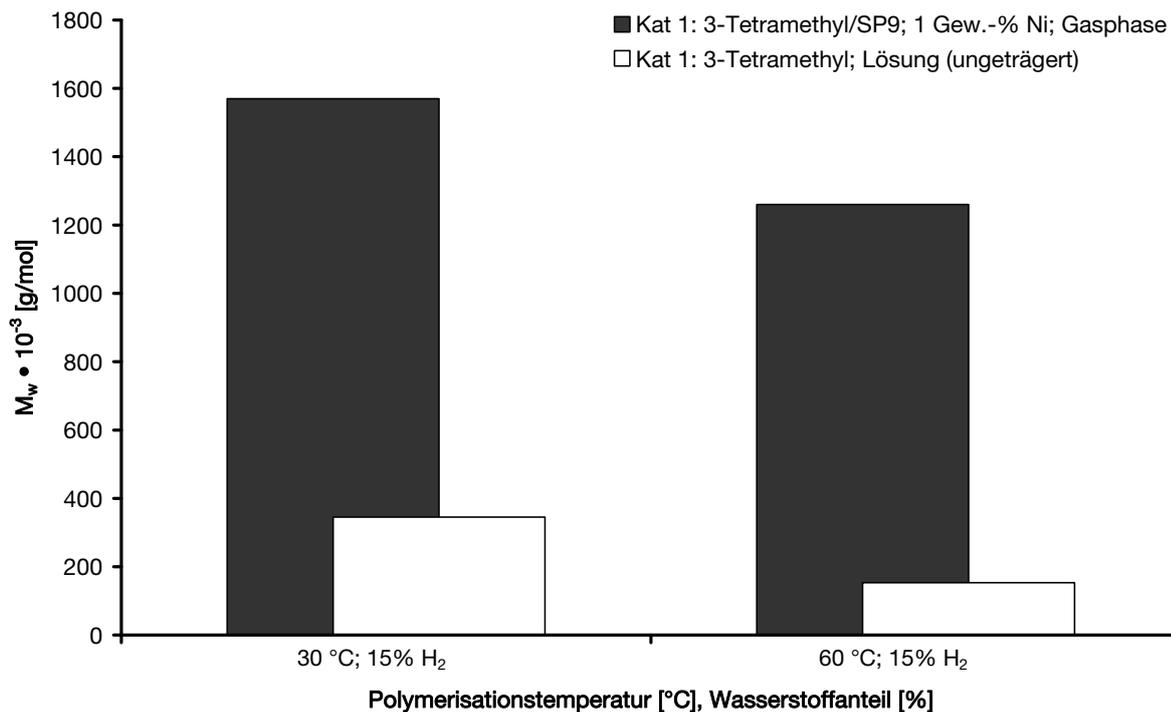


Abbildung 56: Molmassen der mit Katalysator 1 in Gasphase und Lösung (ungeträgert) hergestellten Polyethylene

6.7.2 Molmassen der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Die Molmassen der Polyethylene der 2,4- und 2,5-substituierten Katalysatoren variieren stark mit der Polymerisationstemperatur. Eine Erhöhung auf 60 °C führt sowohl bei den octamethylsubstituierten Trägerkatalysatoren als auch bei dem t-Butyl-Katalysator zur Abnahme des Molekulargewichts. Bei höheren Temperaturen nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine β -Hydrideliminierung und des sich anschließenden Kettenabbruchs zu. Von den drei Katalysatoren liefert **Kat 8** mit knapp unter 100 000 g/mol die höchsten Molmassen. Die Anwesenheit von Wasserstoff hat, wie schon bei der Aktivität, keine Auswirkung auf das Molekulargewicht. Bei den Polymerisationen mit **Kat 7** und **Kat 9** entstehen Polyethylene mit ähnlichen Molekulargewichten. Das 3,5-Substitutionsmuster wirkt sich bei den mit den 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polymeren steigernd auf das Molekulargewicht aus. Die raumerfüllenden Methylgruppen schirmen das Nickelzentrum ab und unterbinden so Abbruchreaktionen. Generell zeichnet sich aber ein eindeutiger Trend der Molekulargewichte ab. Durch die Verschiebung eines Phenylringes von der ortho- in die

meta- bzw. para-Position des Anilinringes wird der Platz um das Metallzentrum größer. Dadurch bilden sich leichter Übergangszustände, die zum Kettenabbruch führen. Deshalb erzeugen die 2,6-Katalysatoren Polyethylene mit den höchsten Molmassen, dann folgten die 2,5-Katalysatoren und schließlich der 2,4-Katalysator.

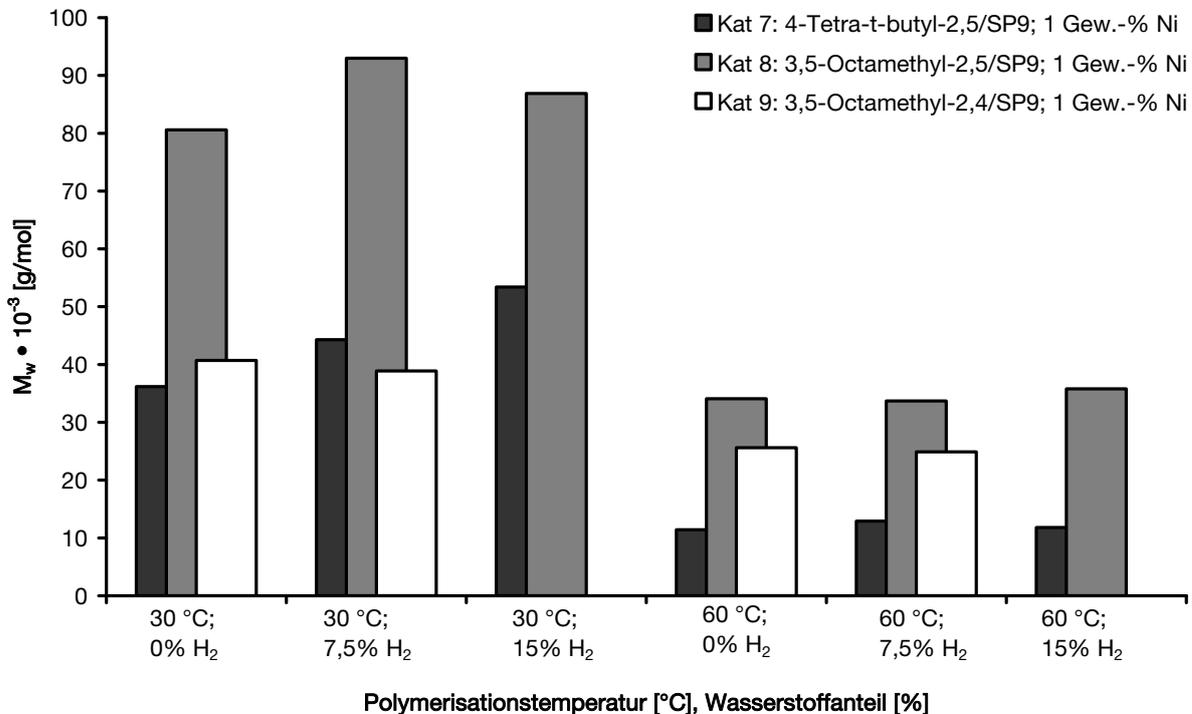


Abbildung 57: Molmassen der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Gegenüber den Molekulargewichten, die in den Lösungspolymerisationen beobachtet werden, steigen die Molmassen um bis zum Zehnfachen in der Gasphase an. Eine Erhöhung um den Faktor 5 gegenüber der Lösungspolymerisation beschreibt Kaminsky bei der Slurry-Polymerisation von Ethylen mit dem geträgerten Metallocen $\text{En}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$.¹⁵³ Ebenso berichten Janiak und Rieger von einer Steigerung der Polymermassen bei der Polymerisation mit heterogenisierten Metallocenen.⁷⁰ Der durchschnittliche Polymerisationsgrad und damit das Molekulargewicht hängen in etwa von dem Verhältnis der Kettenwachstums- und Kettenabbruchgeschwindigkeiten ab.²⁴ Die höheren Molekulargewichte können von geringen Kettenabbruch- oder hohen Kettenwachstumsgeschwindigkeiten (oder von beidem) herrühren. Die Oberfläche des Trägers verkleinert den Raum am Zentrum zusätzlich und reduziert damit die Wahrscheinlichkeit für einen assoziativen Austausch bzw. Kettenabbruch durch Transfer zum Monomer.

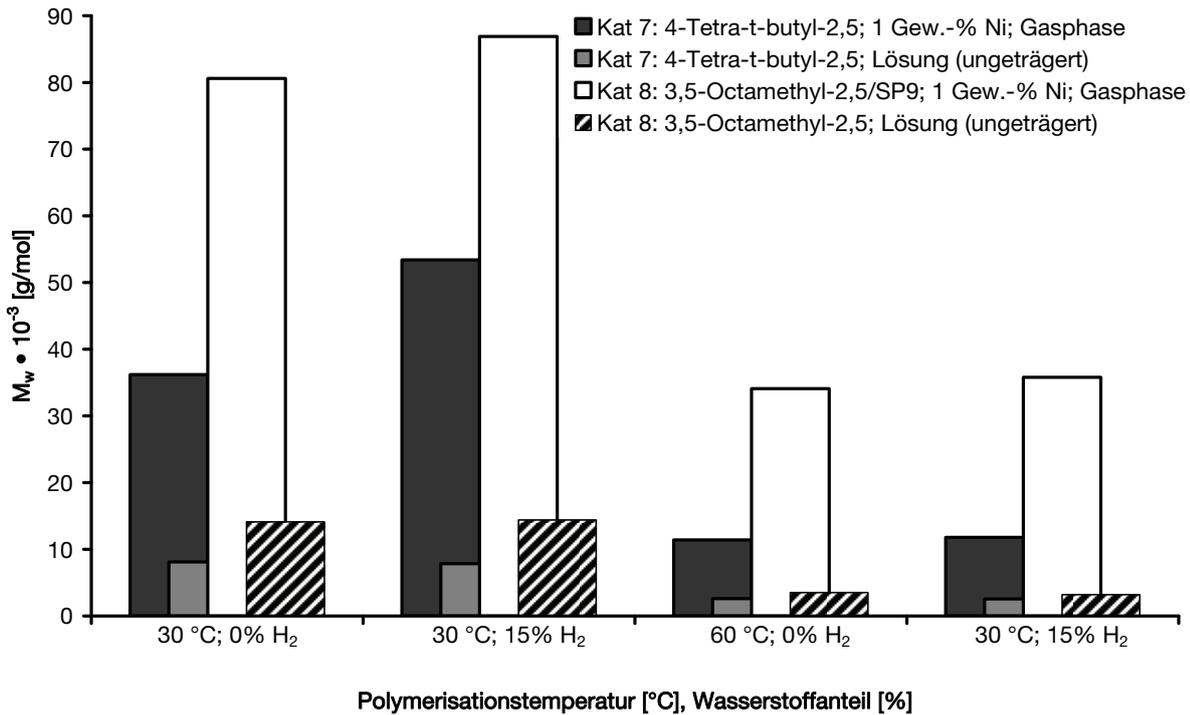
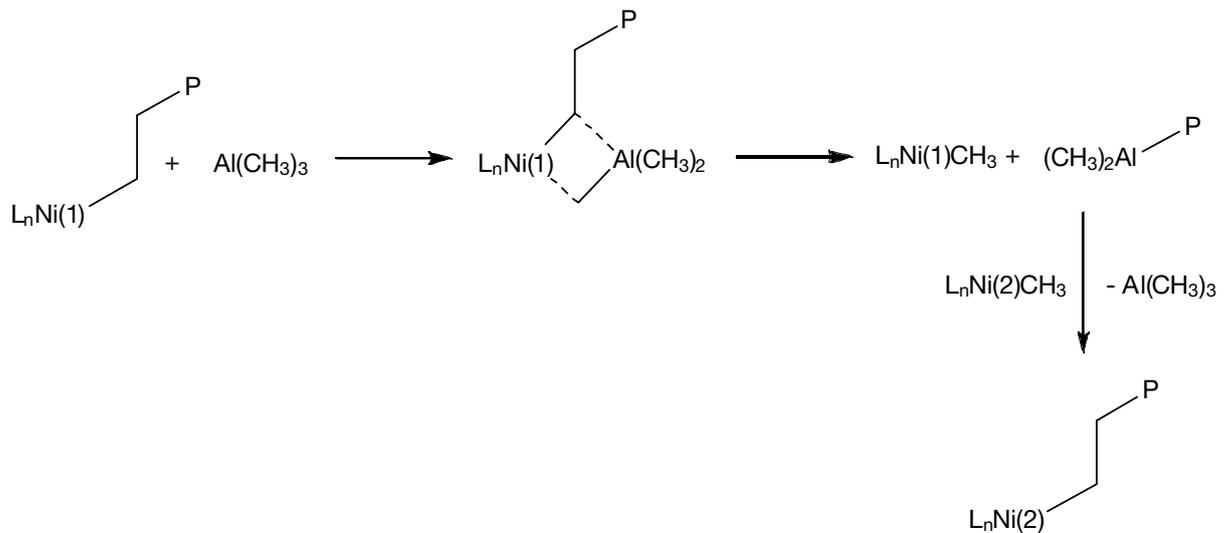


Abbildung 58: Molmassen der mit den Katalysatoren 7 und 8 in Gasphase und Lösung (ungeträgert) hergestellten Polyethylene

Unabhängig von den obigen Effekten müssen ebenfalls Chain-Shuttling-Polymerisationen auf der Oberfläche berücksichtigt werden.^{154,155,156} Hierbei wird eine Polymerkette von einem Katalysatorzentrum auf eine Hauptgruppenmetallspezies übertragen und von dort auf ein anderes aktives Zentrum transferiert. Eine reversible Kettenübertragung auf Aluminiumalkylen mit auf Kieselgel geträgerten Katalysatoren ist bekannt.¹⁵⁷ Gerade bei den Polymeren der 2,4- und 2,5-Katalysatoren, die sich durch terminierte Vinylgruppen auszeichnen (siehe unten), könnte diese Möglichkeit der Molmassensteigerung eine Rolle spielen. Bei den Chain-Shuttling-Polymerisationen werden ebenfalls relativ enge und unimodale Molmassenverteilungen erhalten.¹⁵³



Schema 37: Prinzip der Chain-Shuttling-Polymerisation (*P*: Polymerkette, *L*: Ligand)

6.8 Mikrostruktur der Polyethylene

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden die Anzahl und die Länge der Verzweigungen durch NMR-spektroskopische Analysen bestimmt. Die Verzweigungsdichte wurde aus den Integralen der Methyl-, Methylen- und Methin-Signale im 1H -NMR wie folgt berechnet:

$$\text{Verzweigungsdichte (VD)} = \frac{\frac{1}{3} I_{CH_3}}{\left(\frac{I_{CH_2/CH} - \frac{1}{3} I_{CH_3}}{2} \right) + \frac{1}{3} I_{CH_3}} \cdot 1000 \quad (6.3)$$

Enthalten die Polymere noch vinylterminierte und interne Doppelbindungen erweitert sich die obige Formel und man erhält nachstehende Gleichung:

$$\text{VD} = \frac{\frac{1}{3} I_{CH_3}}{\left(\frac{I_{CH_2/CH} - \frac{1}{3} I_{CH_3}}{2} \right) + \frac{1}{3} I_{CH_3} + \frac{1}{2} I_{CH_2, \text{nebenDB}} + I_{CH, \text{interneDB}} + \frac{1}{2} I_{CH_2, \text{Ende}} + I_{CH, \text{Ende}}} \cdot 1000 \quad (6.4)$$

6.8.1 Mikrostruktur der mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Abbildung 59 zeigt ein typisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines mit den 2,6-substituierten Katalysatoren hergestellten Polyethylens.

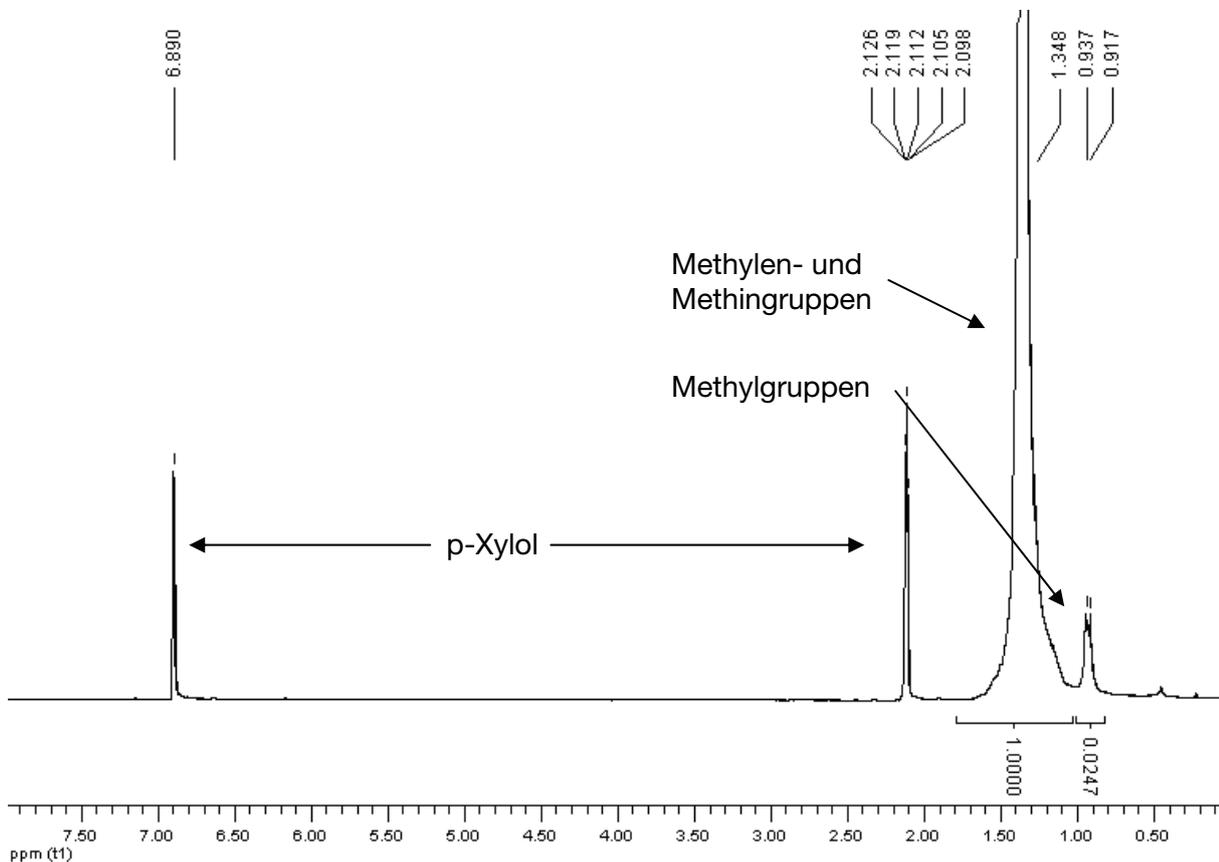


Abbildung 59: Repräsentatives $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines mit einem 2,6-Katalysator hergestellten Polyethylens

Die Methylen- und die Methin-Gruppen der Hauptkette liefern ein breites Signal bei 1,35 ppm. Die Methylgruppen der Verzweigungen ergeben ein Dublett bei 0,92 ppm. Vinylterminierte Endgruppen sind aufgrund des hohen Molekulargewichts nicht nachweisbar.

Bei 30 °C ist der Verzweigungsgrad bei allen Polyethylenen unabhängig von der Ligandenstruktur der Komplexe. Die Verzweigungsdichte liegt unter 1% (Abbildung 60). Es entstehen nahezu lineare Polyethylene. Die größere exotherme Reaktionsenthalpie und die geringere Aktivierungsbarriere der bimolekularen Kettenaufbaureaktion drängen den zu den Verzweigungen führenden unimolekularen Kettenisomerisierungsschritt bei niedrigen Temperaturen zurück.

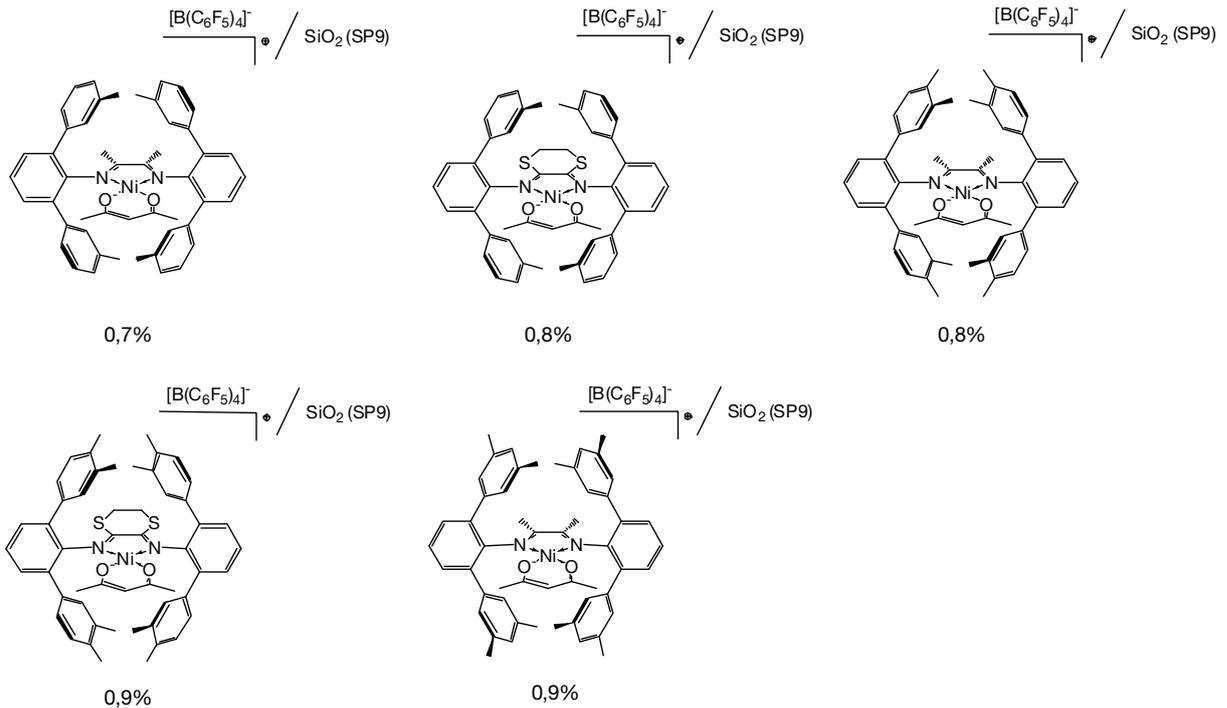


Abbildung 60: Verweigungsgrade der bei 30 °C mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Anders verhält es sich bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C. Dort wird der Isomerisierungsschritt zunehmend günstiger und der Verzweigungsgrad steigt merklich an. Hierbei hängt die Mikrostruktur des Polyethylens stark von der Ligandenstruktur ab. Je größer der sterische Anspruch, desto mehr Verzweigungen finden sich im Polymer. Wie aus Abbildung 61 zu entnehmen, weisen die Polyethylene des **Katalysators 1** mit 12 Verzweigungen pro 1000 C-Atomen den geringsten Verzweigungsgrad auf, gefolgt von **Katalysator 3**, der Polyethylene mit 15 Verzweigungen pro 1000 C-Atome produziert. Im Gegensatz dazu werden bei den octamethylsubstituierten **Katalysatoren 4** und **5** Verzweigungsgrade von 1,6% und 1,8% beobachtet. Eine Sonderstellung nimmt das 3,5-Substitutionsmuster ein, da es Polymere mit höherer Verzweigungszahl (2,5%) liefert. Die Oberfläche des Trägers übt keinen nennenswerten Einfluß auf das Chain-Walking-Verhalten der Katalysatoren aus. **Katalysator 1** erzeugt sowohl in Lösung als auch in Gasphase Verzweigungswerte in derselben Größenordnung. Neben der Anzahl spielt auch die Länge der Verzweigungen eine Rolle. Nach dem Chain-Walking-Mechanismus treten Methylverzweigungen am häufigsten auf. Die Wahrscheinlichkeit für längere Verzweigungen nimmt deutlich ab, da dort die β -H-Eliminierung, die Rotation und die 2,1-Insertion mehrmals hintereinander auftreten müssen, ohne dass ein neues Ethylen in die Kette eingebaut wird. Bei den Polyethylenen aus den 2,6-substituierten Katalysatoren wurden nur Methylverzweigungen nachgewiesen. Ein eventuell geringer Anteil an längeren

Verzweigungen konnte aufgrund des hohen Molekulargewichts und der damit geringen Löslichkeit im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

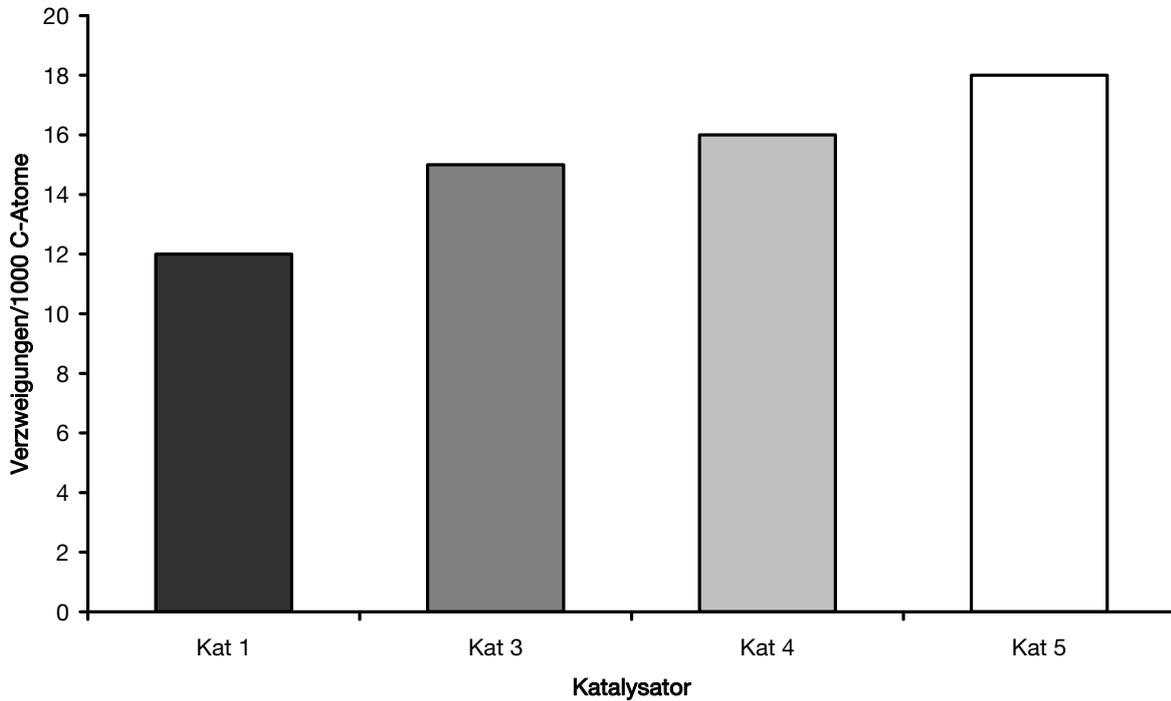


Abbildung 61: Verzweigungsgrad der bei 60 °C mit den Katalysatoren 1, 3, 4, 5 hergestellten Polyethylene

6.8.2 Mikrostruktur der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Zusätzlich sind bei den Polymeren der 2,4- und 2,5-Katalysatoren Doppelbindungen nachweisbar. In Abbildung 62 ist ein repräsentatives ^1H -NMR-Spektrum eines Polymers, welches mit dem 2,4-Katalysator hergestellt wurde, dargestellt. Die Spektren der mit den **Katalysatoren 7 und 8** hergestellten Polyethylene sehen analog aus.

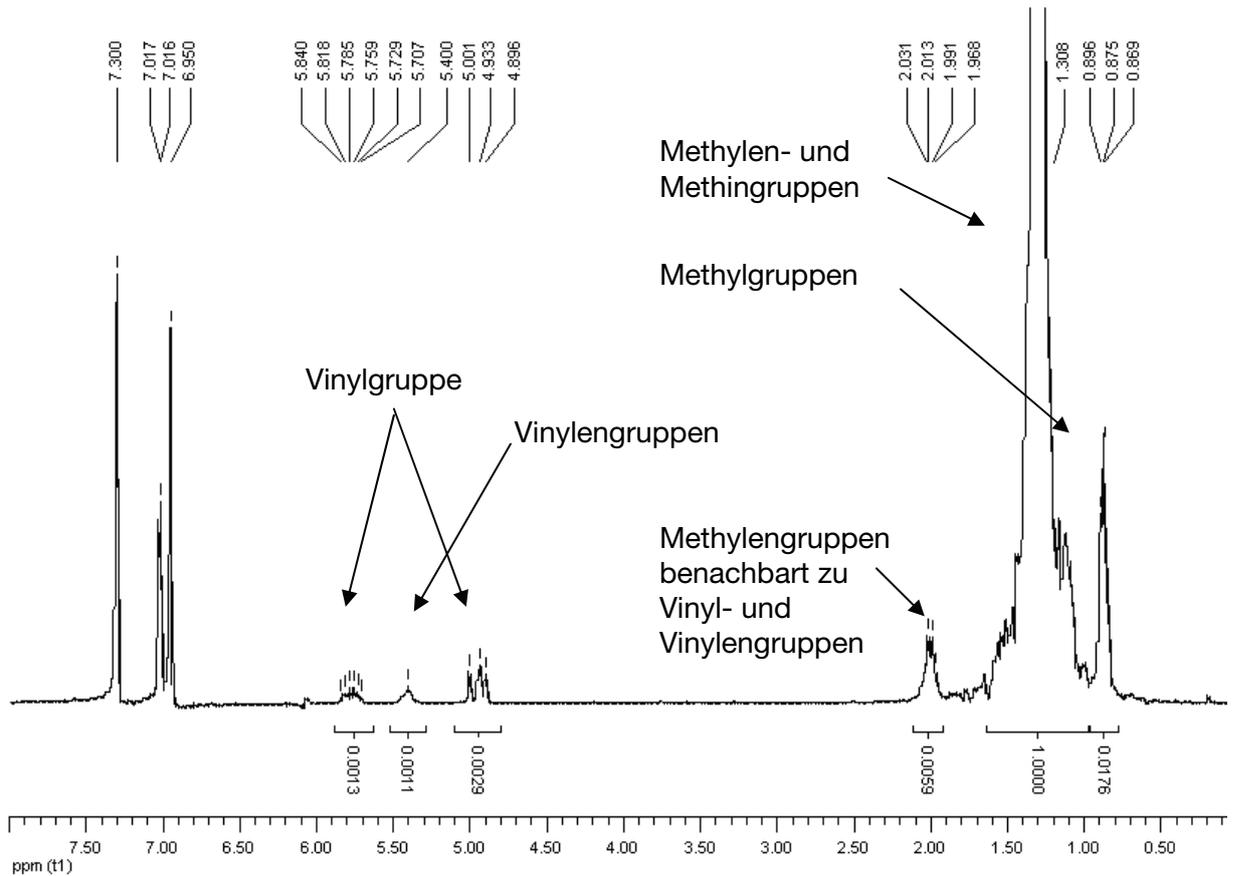


Abbildung 62: Repräsentatives $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines mit dem 2,4-substituierten α -Diiminkomplex hergestellten Polyethylens

Im olefinischen Bereich finden sich zusätzlich drei Signalbereiche, die sowohl terminalen Vinylgruppen als auch internen Vinylengruppen angehören. Das Zustandekommen des Kopplungsmusters soll im Folgenden näher erläutert werden. Das H^1 in Abbildung 63 koppelt geminal mit H^2 und trans mit H^3 , woraus ein Dublett vom Dublett resultiert. Analoges gilt für H^2 , wobei die trans durch eine cis-Kopplung ersetzt wird.

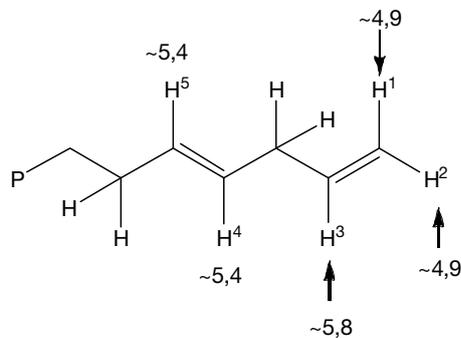


Abbildung 63: Fiktiver Polymerstrang mit interner und terminaler Doppelbindung

Beim H^3 kommen neben der cis- und trans-Kopplung noch die Wechselwirkungen mit der benachbarten Methylenheit hinzu, woraus ein Multiplett resultiert. Die interne Vinylengruppe erzeugt einen Signalsatz bei 5,40 ppm. Die Protonen an den Doppelbindungskohlenstoffatomen wechselwirken gegenseitig über trans-Kopplungen und mit den benachbarten Methylengruppen bzw. mit einer Methyl- und einer Methylengruppe, je nach dem, wo sich die Doppelbindung in der Polymerkette befindet. Die direkt zu den Vinylgruppierungen benachbarten Methylengruppen liefern ein eigenes Multiplett-Signal bei 2,01 ppm. Interne Doppelbindungen entstehen durch das Wandern des Nickels, dem chain walking, entlang der Polymerkette (Abbildung 64). Eine β -H-Eliminierung erzeugt ein vinylgruppenterminiertes Polyethylen. Durch eine 2,1-Insertion und nochmalige β -H-Eliminierung wandert die Doppelbindung bereits ein C-Atom weiter. Mehrmaliges Wiederholen dieser Isomerisierungsschritte bewirkt eine Wanderung der Doppelbindung weg vom Kettenende.

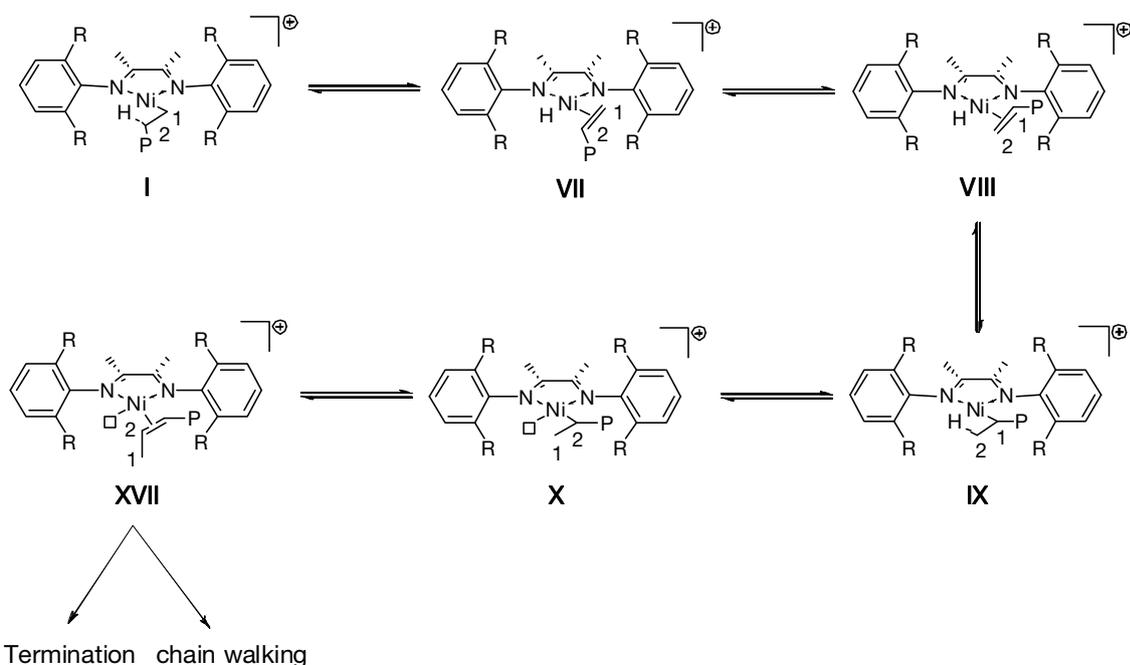


Abbildung 64: Entstehung von internen Doppelbindungen durch chain walking

Die Vinylgruppen sind ebenso mit IR-Messungen bestimmbar. Polyethylen liefert vor allem drei Hauptbanden, und zwar zwischen 2800 und 2900 cm^{-1} , bei ca. 1460 cm^{-1} und eine im Bereich um 720 cm^{-1} . Die zwei zusätzlichen Banden bei 906 cm^{-1} und 987 cm^{-1} werden von den vinyllischen Gruppen verursacht. An der Intensität der CH_3 -Deformationsschwingung bei 1367 cm^{-1} läßt sich das Maß an Kurzkettenverzweigungen bestimmen.¹⁵⁸

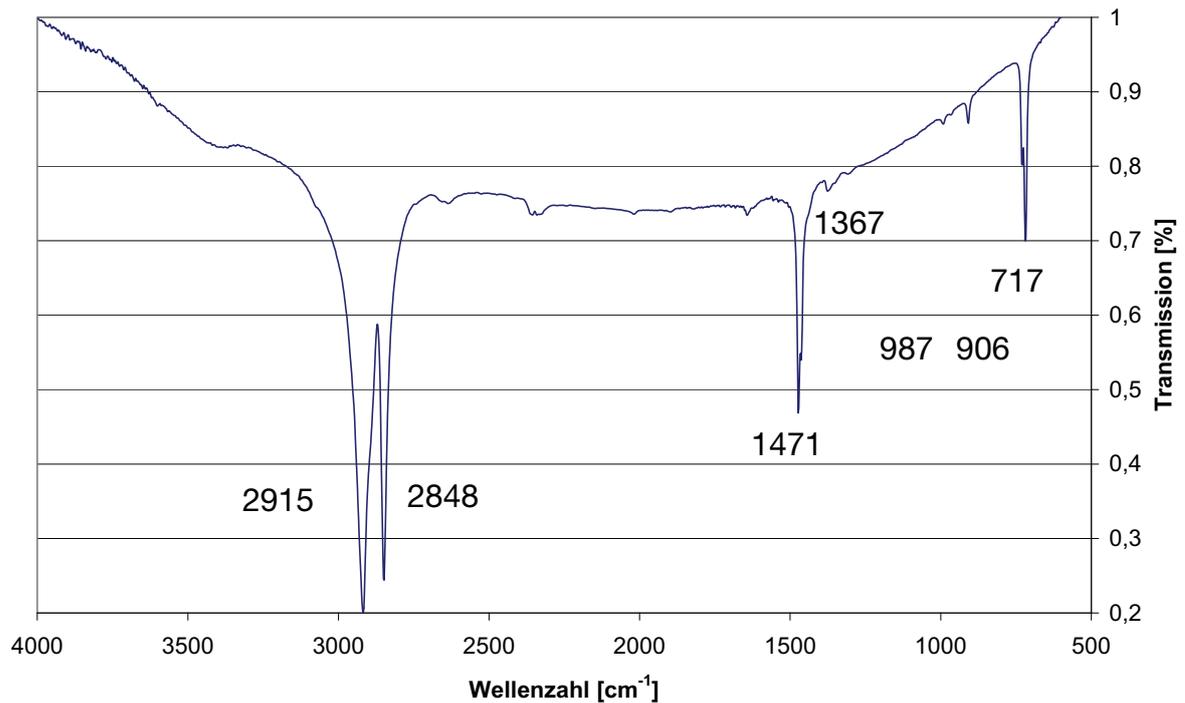


Abbildung 65: Repräsentatives IR-Spektrum eines mit dem 2,4-Katalysator hergestellten Polyethylens

Die **Katalysatoren 7, 8 und 9** produzieren Polyethylene mit ähnlichen Verzweigungszahlen zwischen 10 und 30 Verzweigungen pro 1000 C-Atome. Mit zunehmender Polymerisationstemperatur steigt durch die Begünstigung von Kettenisomerisierungsschritten der Verzweigungsgrad.

Gemäß Abbildung 66 zeigen sich wie bei den oben besprochenen 2,6-Katalysatoren keine signifikanten Unterschiede bezüglich des Verzweigungsgrades im Vergleich zur Lösungspolymerisation.

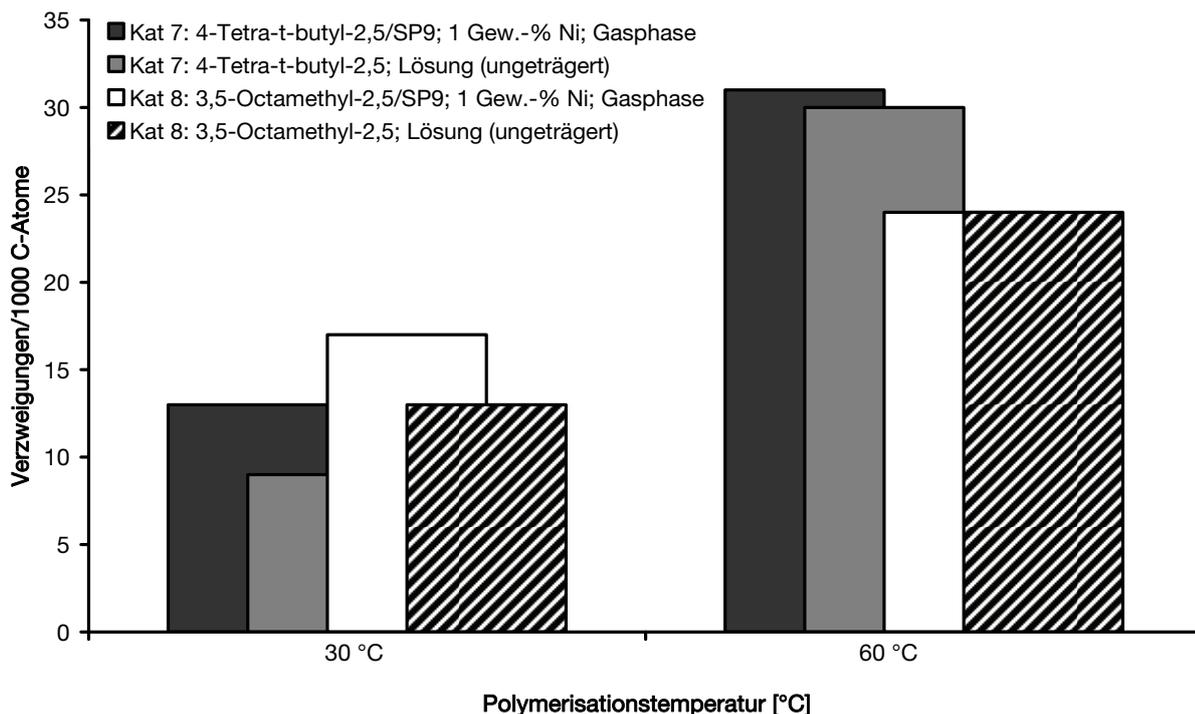


Abbildung 66: Verzweigungsgrad der mit den Katalysatoren 7 und 8 in Gasphase und Lösung (ungeträgert) hergestellten Polyethylene

Im Gegensatz zu den Polyethylenen der 2,6-Katalysatoren lassen sich bei den Polymeren der 2,4- und 2,5-Katalysatoren über DEPT-NMR-Messungen längere Verzweigungen nachweisen. Bei dem in Abbildung 67 dargestellten Spektrum eines exemplarisch ausgewählten Polyethylens liegen neben den Methylverzweigungen (20,09 ppm) hauptsächlich längere Seitenketten vor. Der intensive Peak bei 14,24 ist typisch für Butyl- und längere Verzweigungen. Die Abwesenheit eines Peaks bei 23,4 ppm ($2B_4$), welcher charakteristisch für eine Butylverzweigung ist, deutet auf längere Verzweigungen hin. Die Signale bei 22,89, 29,57 und 32,15 ppm sind den α , β , und γ -Methylengruppen in Hexyl- und längeren Ketten zuzuordnen.¹⁵⁹ Allerdings zeigt das Fehlen eines Signals um 11 ppm ($1B_2$), dass keine Ethyl- und Propylverzweigungen vorhanden sind.

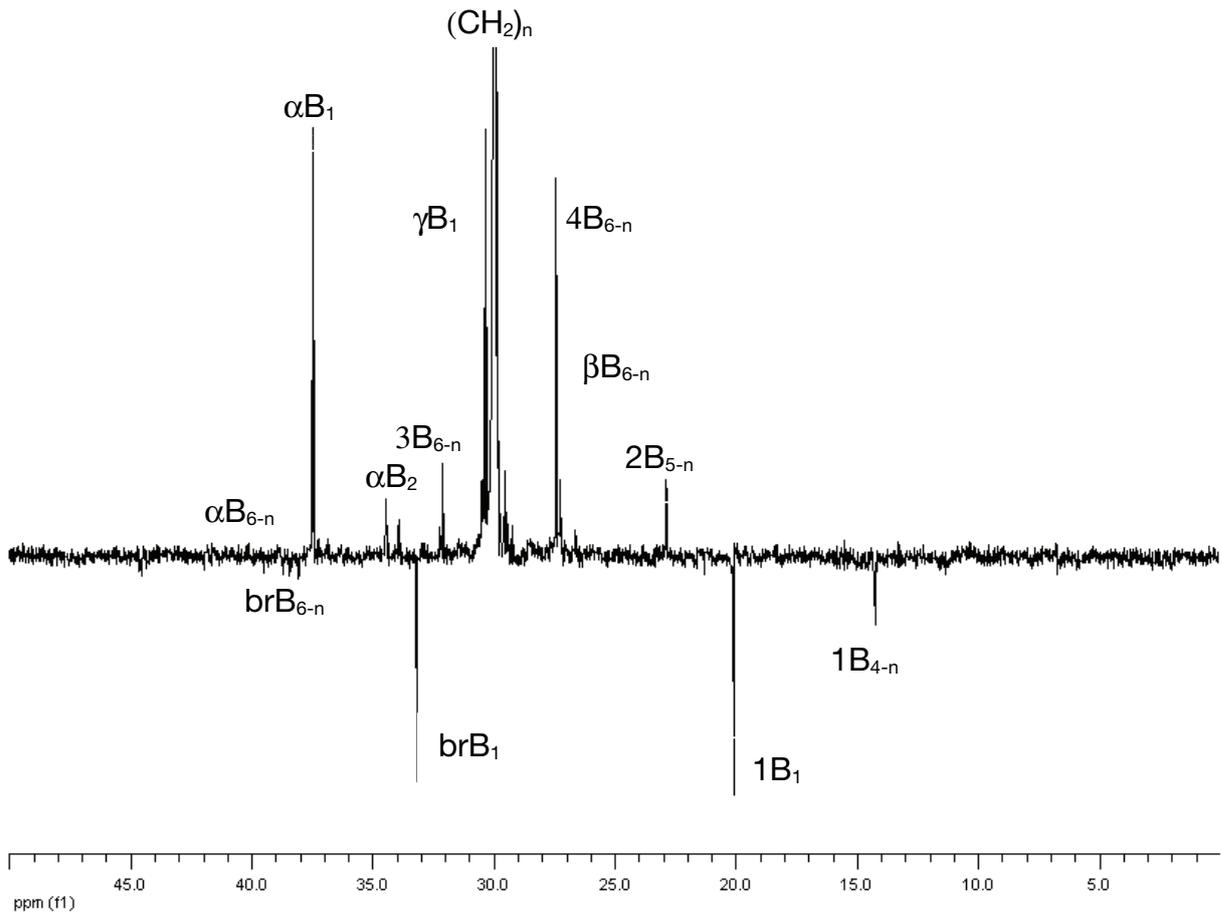


Abbildung 67: Repräsentatives DEPT-Spektrum eines mit einem 2,5-Trägerkatalysator hergestellten Polyethylens. Zur Kennzeichnung der C-Atome wird folgende Nomenklatur verwendet: mB_n . m gibt die Position des C-Atoms in einer Verzweigung der Länge n an. Ein griechischer Buchstabe zeigt die Entfernung eines Kohlenstoffatoms in der Hauptkette von einer Verzweigung der Länge n an. Mit br wird das C-Atom direkt an der Verzweigungsstelle bezeichnet.^{159,160,161,162}

6.9 Thermisches Verhalten der Polyethylene

Zum Abschluss werden die Auswirkungen der Polymerisationstemperatur und der Katalysatorstruktur auf das Schmelzverhalten der Polymere erörtert. In den folgenden Abbildungen sind immer die Peakmaxima der Schmelzübergänge (T_m) aufgetragen. Das Schmelzverhalten von Polyethylenen wird von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Je höher der Ordnungsgrad, d.h. die Kristallinität der Polymere, desto höher auch ihre Schmelztemperatur. Die Anzahl von Verzweigungen wirkt sich auf die Kristallisationsfähigkeit des Polyethylenes aus. Kurzkettenverzweigungen stören die Kristallisation stärker als Langkettenverzweigungen. Dort kommt es zur Seitenkettenkristallisation. Polyethylene liegen stets teilkristallin vor, d.h. nur bestimmte Bereiche des Polymers befinden sich im kristallinen Zustand, der andere ist amorph. Da Schmelzwärme und Kristallinität zusammenhängen, lassen sich aus der Größe der Schmelzwärme Aussagen über die Kristallinität machen. Unter der Annahme, dass 100% kristallines Polyethylen eine Schmelzwärme von 290 J/g und eine Schmelztemperatur von 142 °C aufweist, berechnet sich die Kristallinität aus dem Verhältnis der gemessenen Schmelzwärme zum Literaturwert. Um den Einfluß der thermischen Vorbehandlung auszuschließen, wurde zur Auswertung die Wiederholungsmessung aus der DSC-Analyse herangezogen.

6.9.1 Thermisches Verhalten der mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Bereits bei den 30 °C-Versuchen ist ein eindeutiger Einfluß der Ligandenstruktur auf die Schmelztemperaturen der Polyethylene erkennbar. Abbildung 68 zeigt, dass mit größer werdender Sterik die Schmelztemperatur abnimmt. Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 60 °C senkt die Schmelztemperaturen weiter ab. Aufgrund des statistisch ungeordneten Auftretens der Verzweigungen in der Polymerkette findet eine Abnahme des Kristallisationsgrades und damit der Schmelztemperatur statt. Der größere Verzweigungsgrad hindert die Polymerketten in ihrer Kristallisation. Die Wechselwirkungen zwischen den Ketten werden geringer und damit auch der Schmelzpunkt. Analog dazu nimmt die Kristallinität ab. Bei 30 °C weisen alle Polymere eine Kristallinität von ca. 35% auf.

Diese nimmt um 10 Prozentpunkte auf 25% bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C ab.

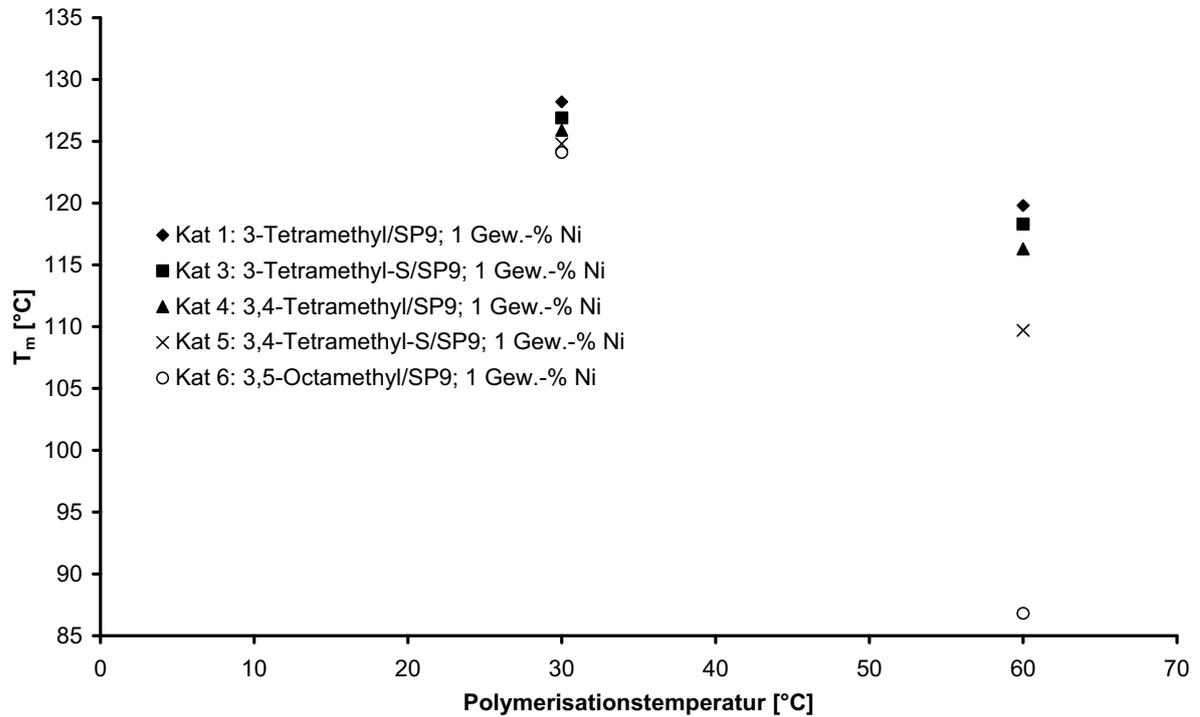


Abbildung 68: Schmelztemperaturen der mit 2,6-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

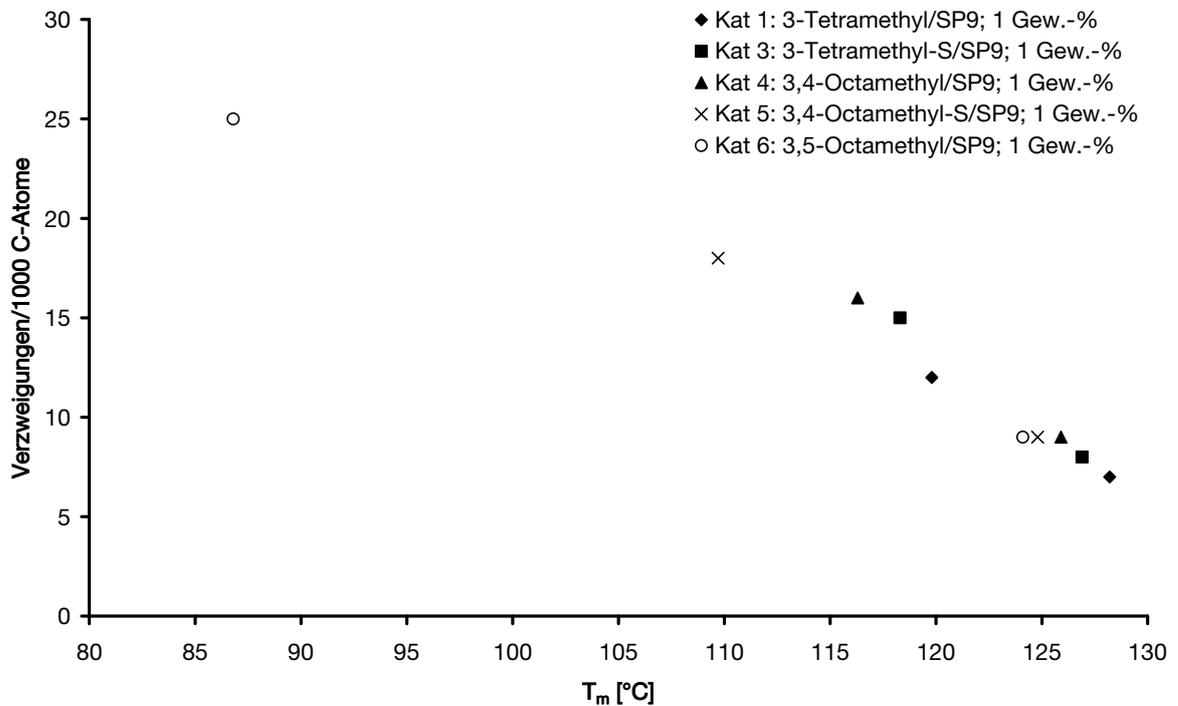


Abbildung 69: Verzweigungsgrad versus Schmelztemperatur

6.9.2 Thermisches Verhalten der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Die Polyethylene, die bei den 30 °C-Versuchen erhalten werden, besitzen Schmelztemperaturen von ungefähr 130 °C. Letztere nimmt bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C um 10 °C ab. Zusätzlich verbreitern sich die Schmelzbereiche. Dies erschwert die Bestimmung des T_m -Wertes.

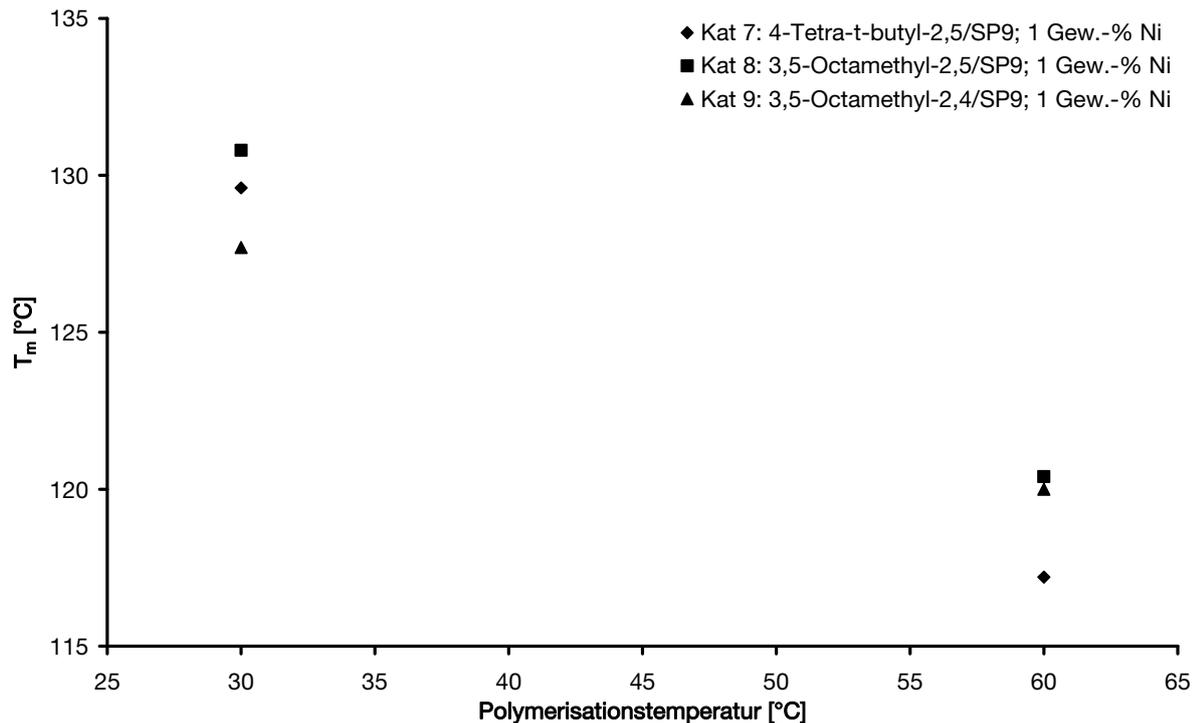


Abbildung 70: Schmelztemperaturen der mit 2,4- und 2,5-Katalysatoren hergestellten Polyethylene

Die Polymere der Gasphasenpolymerisationen besitzen bei 60 °C Schmelztemperaturen, die 10 °C über denen aus den Lösungspolymerisationen liegen. Der Grund hierfür ist in dem deutlich höheren Molekulargewicht der Polyethylene zu suchen, die in der Gasphase erzeugt werden. Höhermolekulare Polymere weisen im Verhältnis zu niedermolekularen Polymeren weniger Endgruppen auf, die die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten stören. Dadurch steigt die Schmelztemperatur mit steigendem Molekulargewicht.

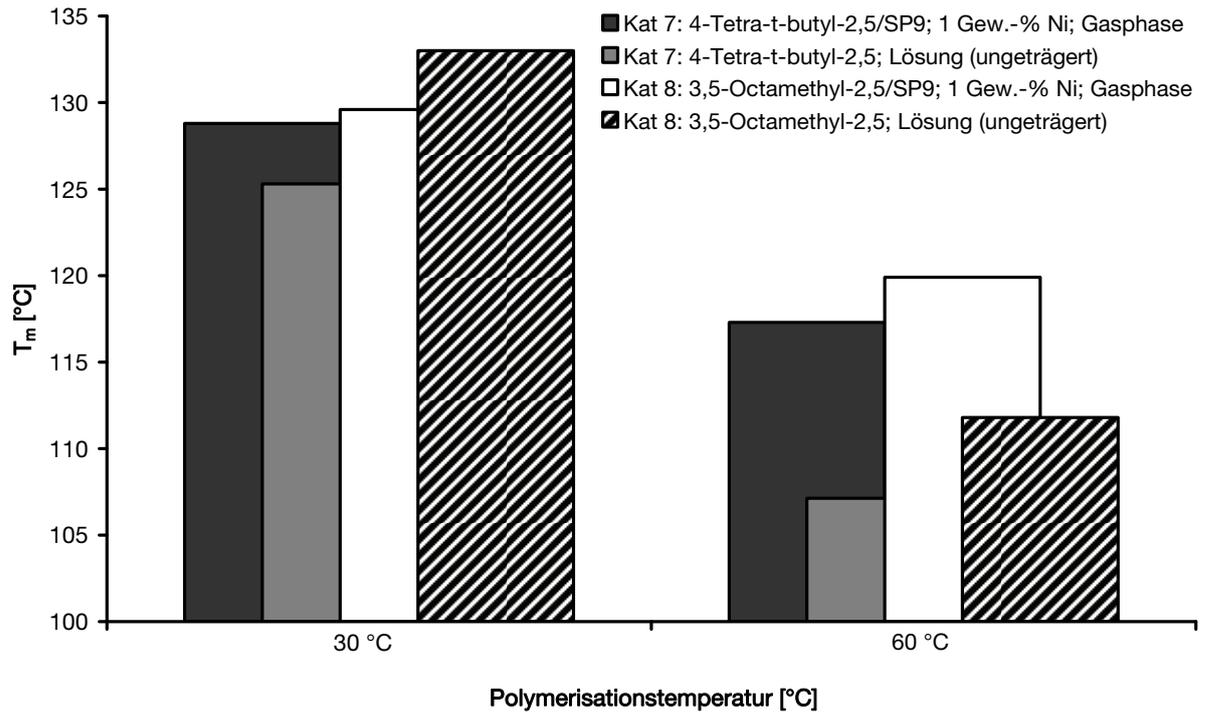


Abbildung 71: Schmelztemperaturen der mit den Katalysatoren 7 und 8 in Gasphase und Lösung (ungeträgert) hergestellten Polyethylene

7 Video- und Elektronenmikroskopie

7.1 Polymerpartikel aus den Horizontalautoklavexperimenten

Ein wesentlicher Grund für die Heterogenisierung eines Katalysators ist die Replikation des Trägers im Polymerpartikel. Abbildung 72 zeigt Polyethylenpartikel aus den Horizontalautoklavexperimenten. Die Morphologie des Trägers ist teilweise gut wiederzuerkennen. Dennoch wird die Replikation durch das Rühren in Natriumchlorid beeinträchtigt.



Abbildung 72: *Polyethylenpartikel aus den Horizontalautoklavexperimenten*

Um genauere Erkenntnisse über die Partikelmorphologie zu bekommen, wurden die Polymerpartikel elektronenmikroskopisch erfasst. Abbildung 73 zeigt sphärische Partikel, deren Morphologie dem Trägermaterial SP9 entspricht. Allerdings verlieren die Partikel teilweise durch das Rühren in Natriumchlorid ihre Beschaffenheit. Der Zermahlungseffekt des Trennmittels wirkt sich umso deutlicher aus, je aktiver der Katalysator und damit umso größer die Polymerpartikel sind. Dadurch ist die Partikelmorphologie der Polyethylene, die bei 60 °C erzeugt wurden, besser erhalten. Darüberhinaus hat das Abtrennen des Natriumchlorids durch Rühren in Wasser Einfluß auf die Beschaffenheit.

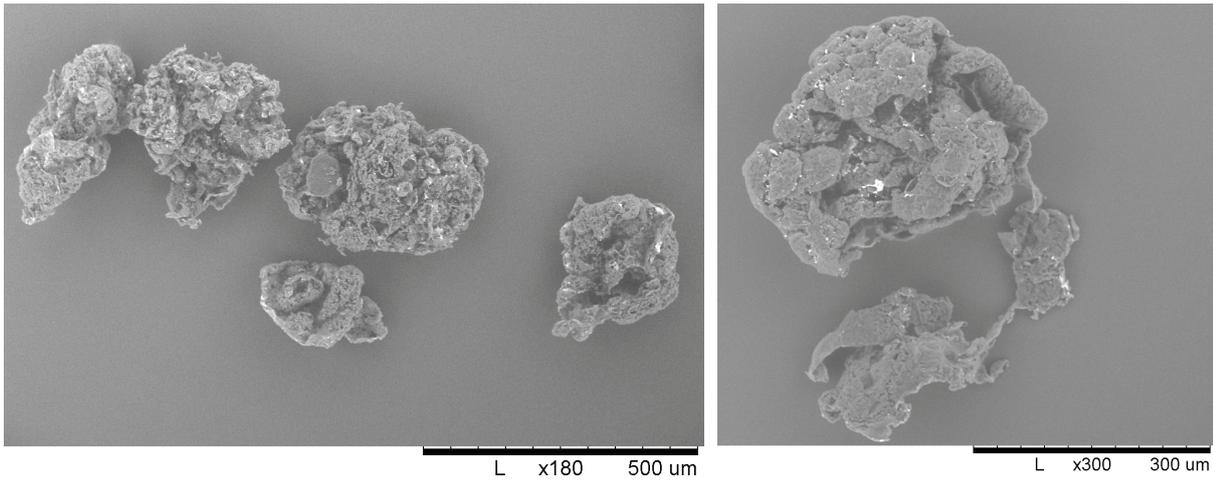


Abbildung 73: *Polymerpartikel aus den Horizontalautoklavexperimenten (60 °C, 10 bar Ethylen, 60 Min., Kieselgel SP9)*

In Abbildung 74 wurde ein Partikel mit einem Skalpell zerteilt, um Einblicke in die innere Struktur zu erhalten. Die anfallenden Polyethylene sind nicht kompakt aufgebaut. Vielmehr sind deutlich Hohlräume und Subpartikel zu erkennen.

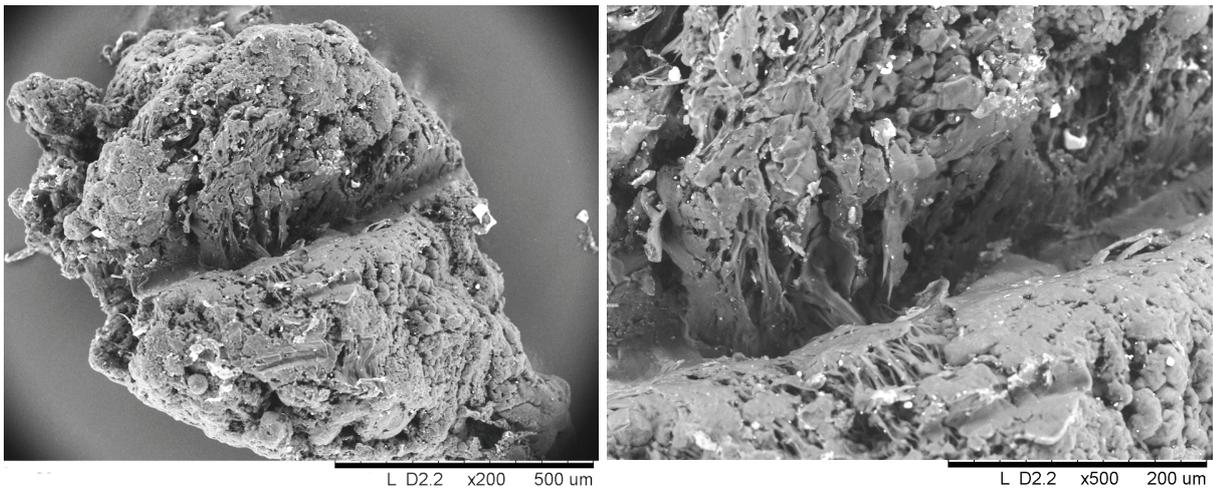


Abbildung 74: *Schnitt durch einen PE-Partikel*

7.2 Videomikroskopie zur Analyse der Gasphasenpolymerisation mit geträgerten Nickel(II)diiminokomplexen

Die im vorherigen Kapitel durchgeführten Gasphasenpolymerisationen lieferten Ergebnisse zur integralen Aktivität und über die Eigenschaften der Polyethylene. Um Information über das Wachstum und die Morphologie von Einzelpartikel zu bekommen, wurde die Videomikroskopie, ein Lichtmikroskop mit einer Kamera, eingesetzt. Mit dieser optischen Methode werden einzelne, ruhende Partikel während ihres Wachstums beobachtet. Erstmals berichtete die Gruppe von Reichert über videomikroskopische Analysen von Butadienpolymerisationen.^{163,164,165,166} Weickert et al. und Fink et al. untersuchten ebenfalls Olefinpolymerisationen mit Hilfe der Videomikroskopie.^{167,168}

7.2.1 Aufbau

Das Videomikroskop bestand aus einem Lichtmikroskop, an dessen Ende eine Digitalkamera der Firma QImaging angeschlossen war, mit der in regelmäßigen Abständen Bilder aufgenommen wurden. Die Polymerisationsexperimente wurde in einer 200 mL Autoklavenkammer, in der sich ein Metallzylinder befand, durchgeführt. Über ein Sichtfenster auf der Oberseite konnte der Polymerisationsverlauf verfolgt werden. Beleuchtet wurde der Reaktor mittels einer Kaltlichtquelle. Um den Kontrast zu erhöhen, wurden die Katalysatorpartikel auf mehrere übereinander liegende Glasplättchen auf dem Zylinder platziert. Die Temperatur steuerte man über eine Heizplatte, wobei die Temperatur an dem Metallzylinder gemessen wurde. Abbildung 76 skizziert den Aufbau der Videomikroskopieanlage.



Abbildung 75: Videomikroskopieanlage (links) und Reaktor (rechts)

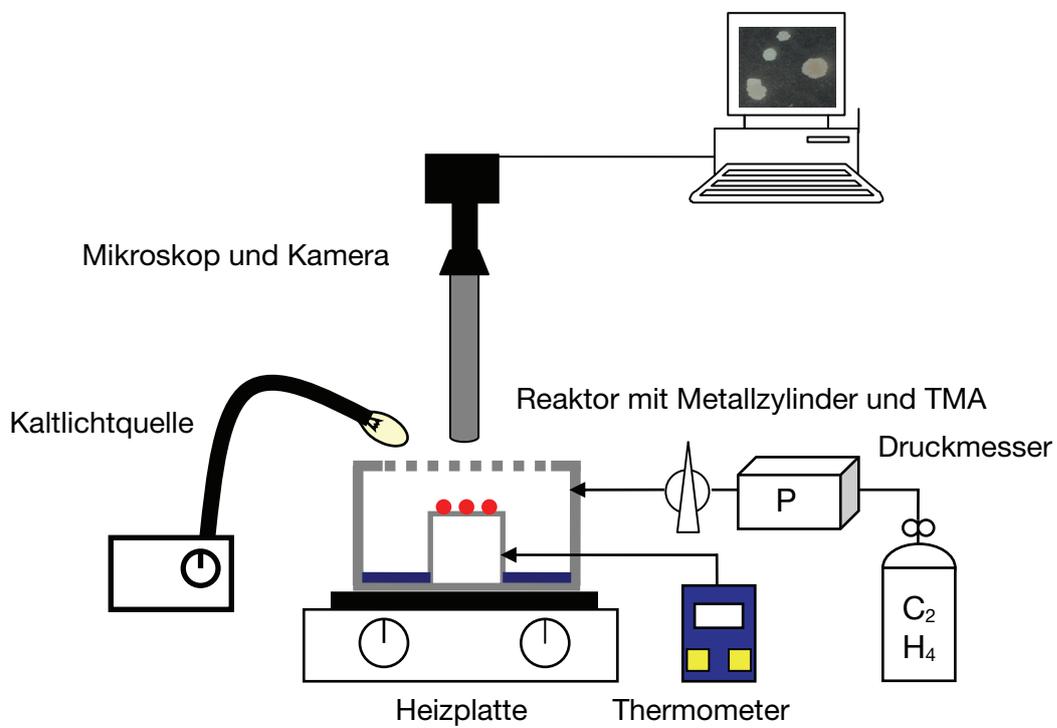


Abbildung 76: Schema der Videomikroskopieanlage

7.2.2 Versuchsbedingungen und Auswertung

Die Polymerisationsexperimente wurden mit den **Katalysatoren 1** (0,25 Gew.-% Ni) und **1a** (0,25 Gew.-% Ni) durchgeführt. Als Polymerisationstemperatur wurde 30 °C und 60 °C gewählt. Unter Schutzgas verteilte man eine Spatelspitze des Katalysators auf dem Metallzylinder. Auf den Boden der Reaktorkammer wurden 0,1 ml einer 2M TMA-Lösung gegeben. Der Reaktor wurde mit 4 bar Ethylen aufgepresst. Der Druck wurde während des Polymerisationszeitraums konstant gehalten. Über den Kreuztisch wählte man den entsprechenden Bildbereich auf dem Zylinder aus und heizte den Reaktor auf die gewünschte Polymerisationstemperatur. Das Trimethylaluminium verteilte sich aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks gleichmäßig im Gasraum. Um diesen Vorgang bei den 30 °C-Experimenten zu beschleunigen, wurde die Heizplatte zu Beginn für 30 Sekunden auf 100 °C erhitzt. Die Bildung von einigen Kondensationsströpfchen des TMAs an der Glasscheibe definierte den Polymerisationsstart. In regelmäßigen Abständen wurden Bilder von den Partikeln aufgenommen. Beendet wurde die Polymerisation durch Ablassen des Ethylens.

Über den Gasraum ist der Aktivator jedem Partikel zugänglich. Dadurch waren während den Polymerisationen alle Partikel aktiv. Inaktive Katalysatorpartikelchen wurden nicht beobachtet. Abbildung 77 zeigt exemplarisch den Zylinder mit den Katalysatorpartikeln (links) und mit den Polymerpartikeln nach zweistündiger Polymerisation (rechts).



Abbildung 77: Katalysatorpartikel (links) und Polymerpartikel (rechts)

Unterschiede bestanden nur in dem Größenwachstum, d.h. in der Höhe der Polymerisationsaktivität der Einzelpartikel. Ursächlich hierfür sind mehrere Faktoren. Das für die Effizienz eines Katalysators wichtige Verhältnis von Aktivator zum Metallzentrum lässt sich über die Gasphase nicht exakt einstellen. Zusätzlich wirkt sich die Wärmebildung

während der Polymerisation, die in dem stationären System schlecht abgeführt wird, und die lokale Bildung von hot spots negativ auf die Aktivität aus. Daneben müssen auch inhomogene Katalysatorverteilungen in und auf den Partikeln in Betracht gezogen werden.

Zur Auswertung wurde für jede Polymerisationsminute eine Aufnahme herangezogen. Die Analyse der Bildserie erfolgte mit dem Programm Realtime Inspect® (Sonderentwicklung für unsere Abteilung). Dazu mussten die Farbbilder in Schwarzweissbilder umgewandelt, und der Kontrast optimiert werden. Die Partikelerkennung erfolgte anhand des Kontrastunterschiedes und konnte über entsprechende Feineinstellungen geregelt werden.

Zur Ermittlung der Wachstumsrate der mit **Kat 1** hergestellten Polymerpartikel wurden die Partikelflächen auf den Mikroskopiebildern als Kreisflächen interpretiert und der Durchmesser (equivalent circle diameter, ECD) bestimmt. Aus diesem wiederum wurde das äquivalente Volumen einer Kugel (equivalent sphere volume, ESV) ermittelt:

$$ESV = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} ECD \right)^3 \quad (7.1)$$

Um das Wachstum einzelner Partikel miteinander vergleichen zu können, wurde der Durchmesser bzw. das Volumen auf die Ausgangswerte ECD_0 bzw. ESV_0 der Katalysatorpartikel bezogen.

Bei den nicht sphärischen Polymerpartikeln, die mit **Katalysator 1a** erzeugt wurden, wertete man nur die Partikelflächen aus.

7.2.3 Videomikroskopische Analyse der Gasphasenpolymerisation von Ethylen mit Katalysator 1

Ethylen wurde bei 30 sowie 60 °C und 4 bar zwei Stunden polymerisiert. In Abbildung 78 sind sechs Bilder von unterschiedlichen Polymerisationszeitpunkten des 30 °C-Experiments dargestellt.

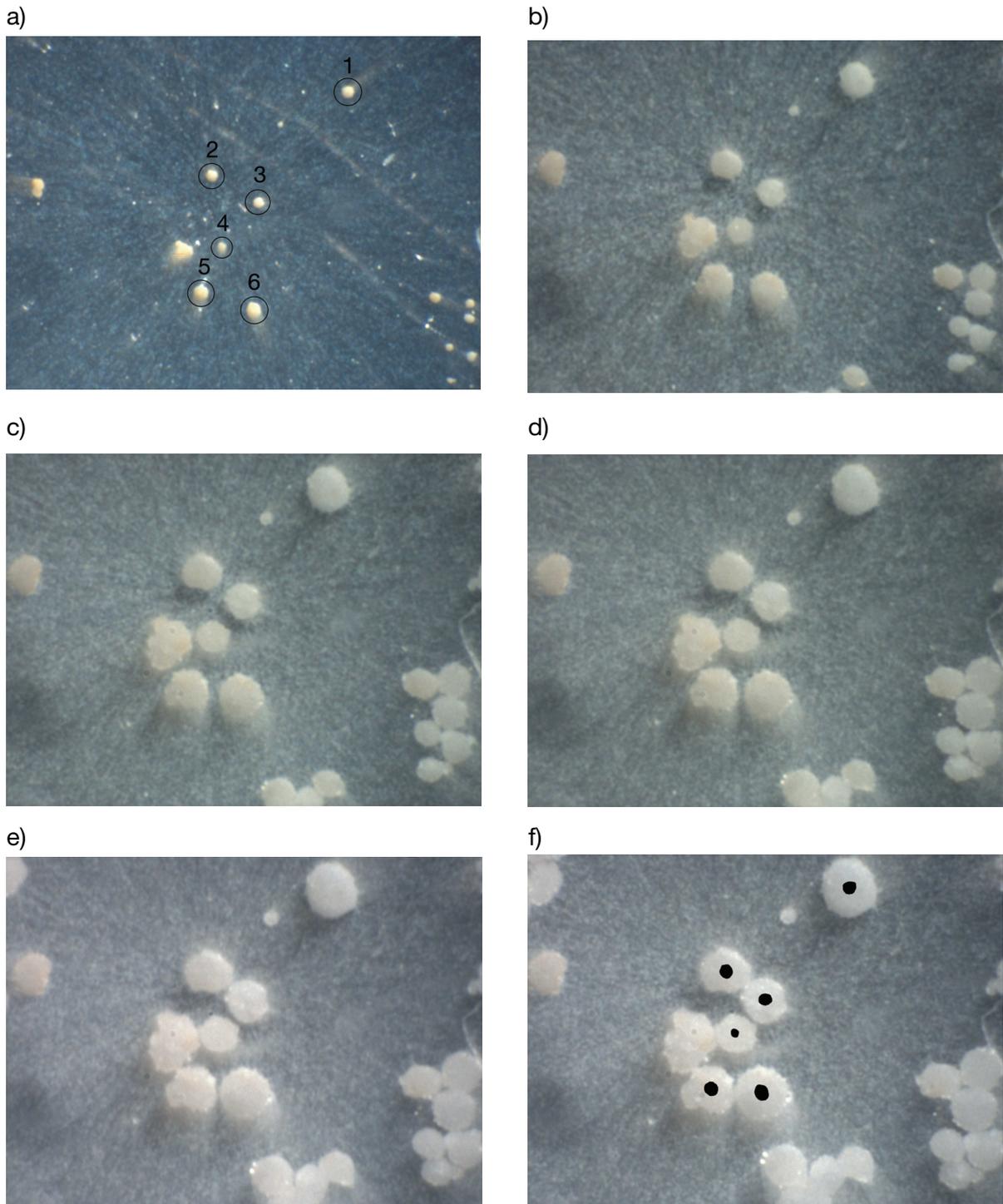


Abbildung 78: Katalysator- bzw. Polymerpartikel nach 0 (a), 20 (b), 40 (c), 60 (d), 90 (e) und 120 Minuten (f) bei 30 °C und 4 bar Ethylen

Die Aufnahmen verdeutlichen, dass sich im stationären Zustand die Morphologie des Trägers im Polymerpartikel wiederfindet. Ohne den zermahlenden Effekt des Natriumchlorids wird die Struktur der Teilchen nicht zerstört und es bilden sich annähernd sphärische Partikel.

Zu Beginn wird das Ethylen nur von den Metallzentren auf der äußeren Oberfläche polymerisiert. Es bildet sich eine Polymerschicht um den geträgerten Katalysator. Das Polyethylen dringt in die Poren ein und durch den hydraulischen Druck setzt die Fragmentierung ein. Neue polymerisationsaktive Zentren werden für das Ethylen zugänglich und die Aktivität steigt an, bis die Fragmentierung abgeschlossen ist. In Abbildung 79 ist das relative Wachstum des Durchmessers der sechs ausgewählten Partikel dargestellt. In den ersten 20 Minuten steigt der äquivalente Kreisdurchmesser auf das 2,5fache des Ausgangswertes. Danach flacht die Kurve ab. Die Anzahl polymerisationsaktiver Partikel nimmt nicht weiter zu, so dass die Polymerhülle um die fragmentierten Partikel immer größer wird. Dadurch werden die Diffusionswege des Ethylens zu den aktiven Katalysatorzentren immer länger. Die letzten 40 Minuten wachsen die Polymerpartikel nur noch sehr langsam. Die Größe der Polymerpartikel nimmt insgesamt um den Faktor 3 bis 4,5 zu.

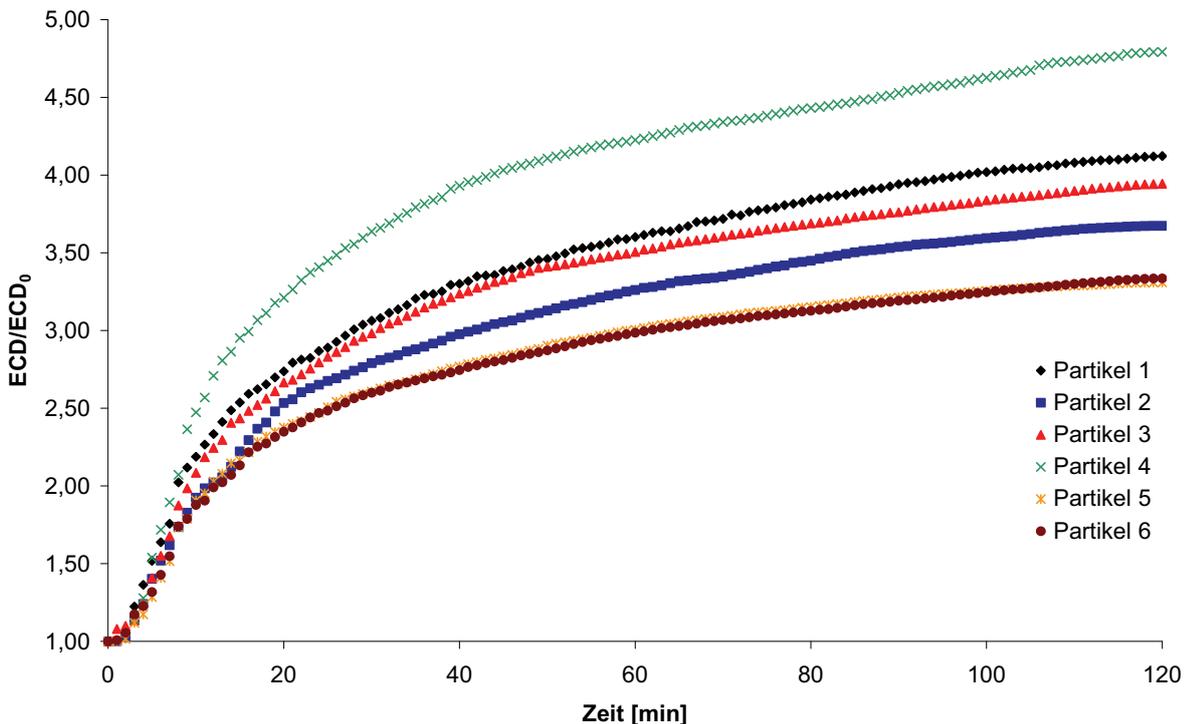


Abbildung 79: Relative Partikelexpansion bei 30 °C und 4 bar Ethylen

Aus dem Diagramm geht hervor, dass die einzelnen Polymerpartikel unterschiedlich schnell wachsen. Jedes Teilchen ist ein separater Minireaktor mit eigener Stoff- und Wärmebilanz. Die Katalysatorpartikel zeigen die höchste Aktivität zu Beginn der Polymerisation, was sich mit den Ergebnissen aus dem Horizontalautoklav deckt. Analog zum Durchmesser nimmt

die Kreisfläche um den Faktor 7 bis 20 bzw. das äquivalente Kugelvolumen um den Faktor 20 bis 100 zu.

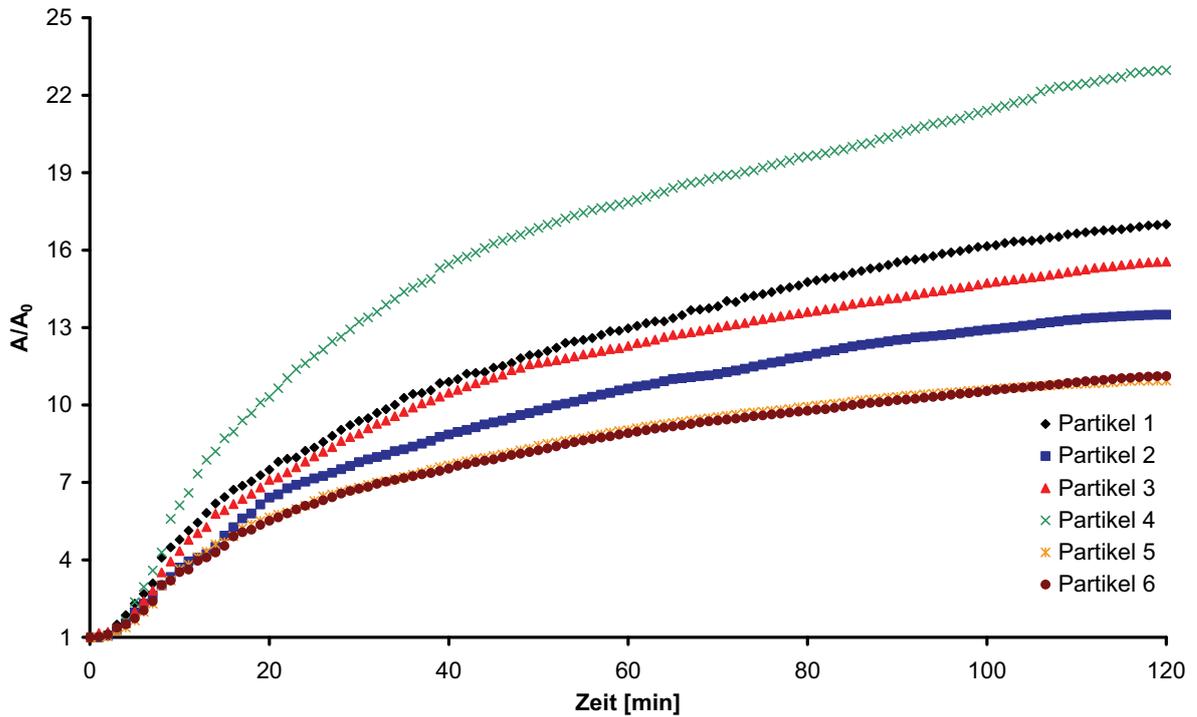


Abbildung 80: Relatives Flächenwachstum der PE-Partikel bei 30 °C und 4 bar Ethylen

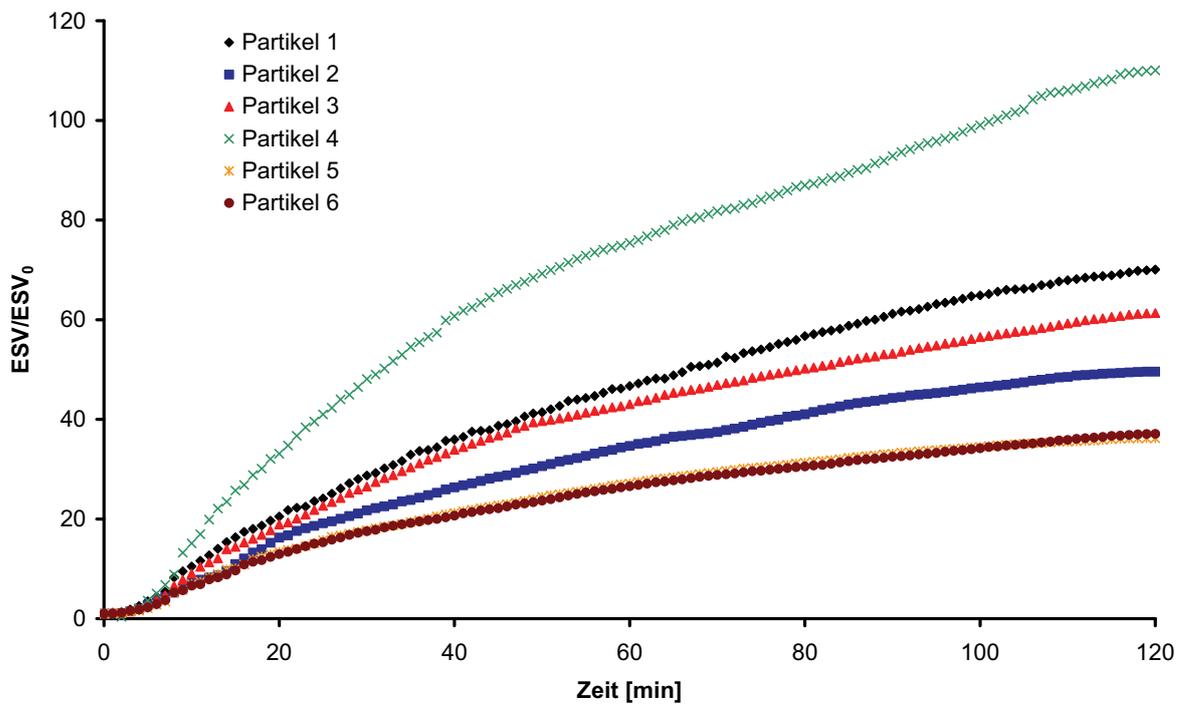


Abbildung 81: Relatives Volumenwachstum der PE-Partikel bei 30 °C und 4 bar Ethylen

Die Polymerisation bei 60 °C wurde ebenso bei 4 bar Ethylen und 2 Stunden durchgeführt. Der optische Verlauf des Polymerwachstums ist in Abbildung 82 zusammengefasst.

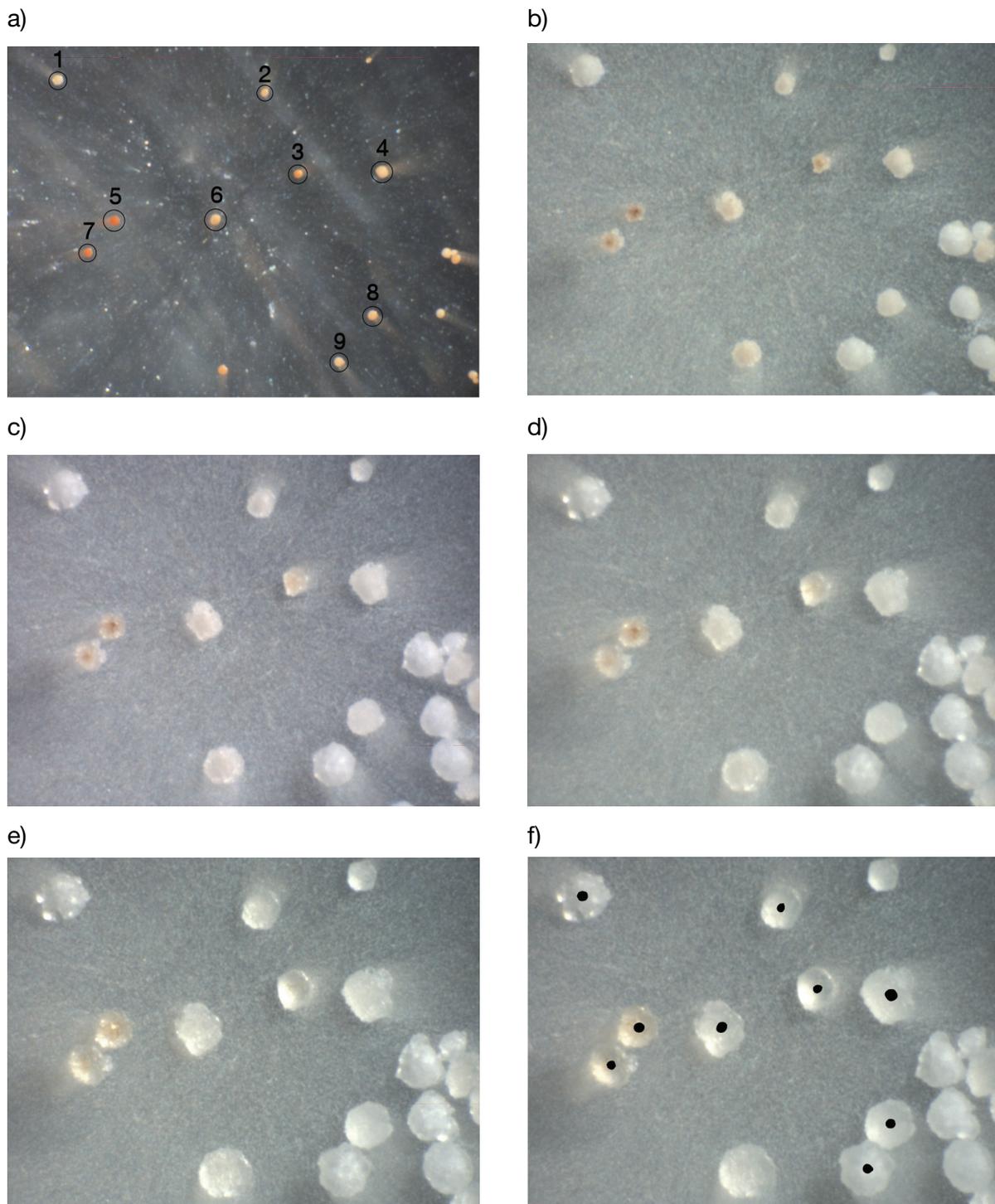


Abbildung 82: Katalysator- bzw. Polymerpartikel nach 0 (a), 20 (b), 40 (c), 60 (d), 90 (e) und 120 Minuten (f) bei 60 °C und 4 bar Ethylen.

Qualitativ verläuft das Wachstum der Partikel wie bei 30 °C (Abbildung 83). Nach 20 Minuten besitzen die Partikel mehr als 50% ihrer Endgröße. Die Werte des relativen Durchmessers liegen etwas höher als bei 30 °C. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Zu Beginn der Polymerisation waren die 60 °C noch nicht ganz erreicht. Zudem kann sich mehr TMA in der Gasphase befunden haben, was wiederum zu einem besseren Nickel:Aluminium-Verhältnis geführt haben kann.

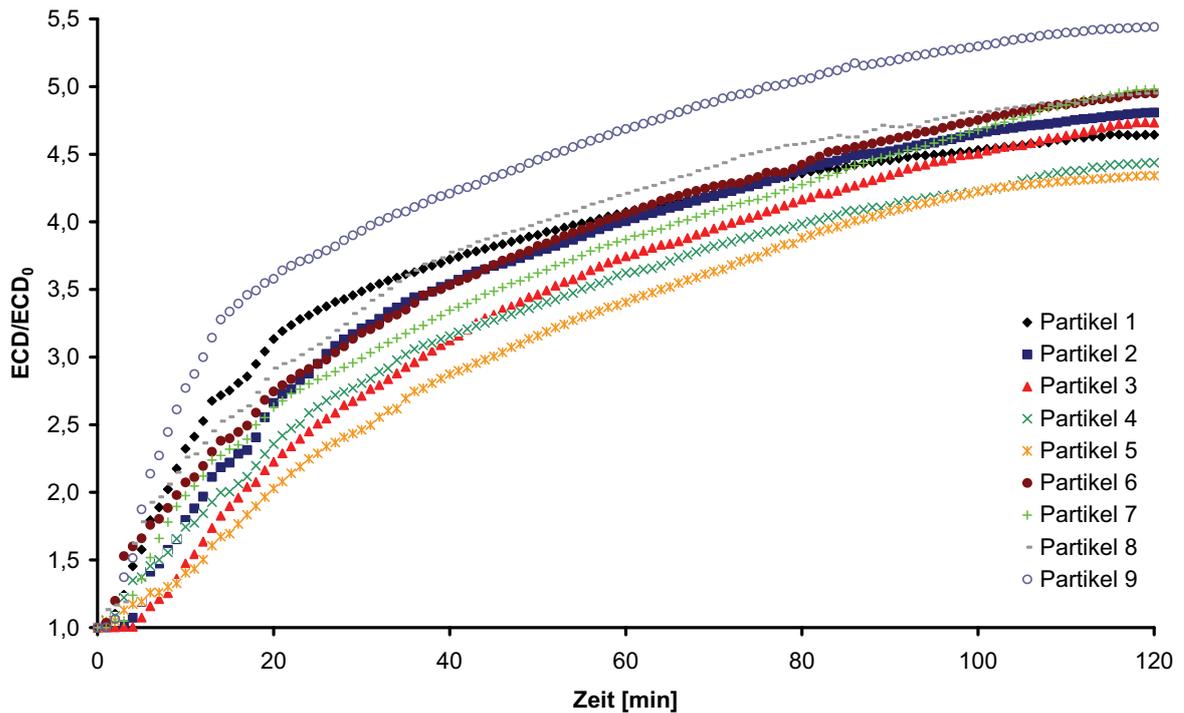


Abbildung 83: Relative Partikelexpansion bei 60 °C und 4 bar Ethylen

In Abbildung 84 und 85 zeigt die Zunahme der äquivalenten Partikelkreisfläche und des äquivalenten Kugelvolumens.

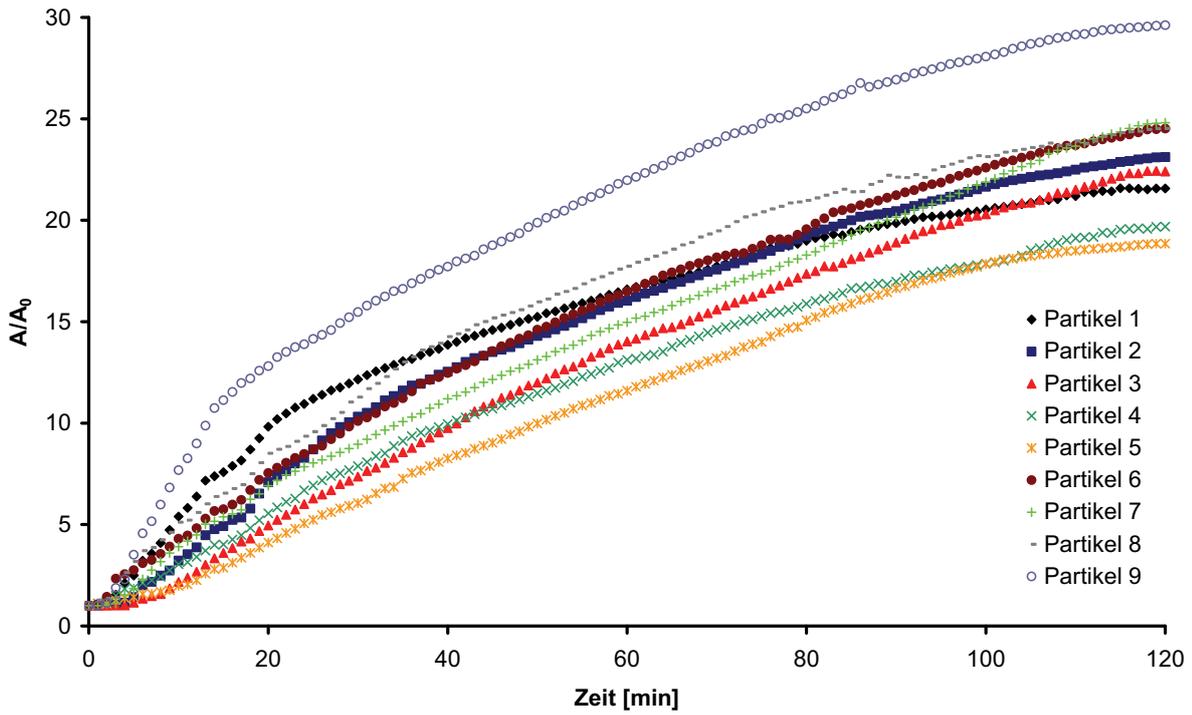


Abbildung 84: Relatives Flächenwachstum der PE-Partikel bei 60 °C und 4 bar Ethylen

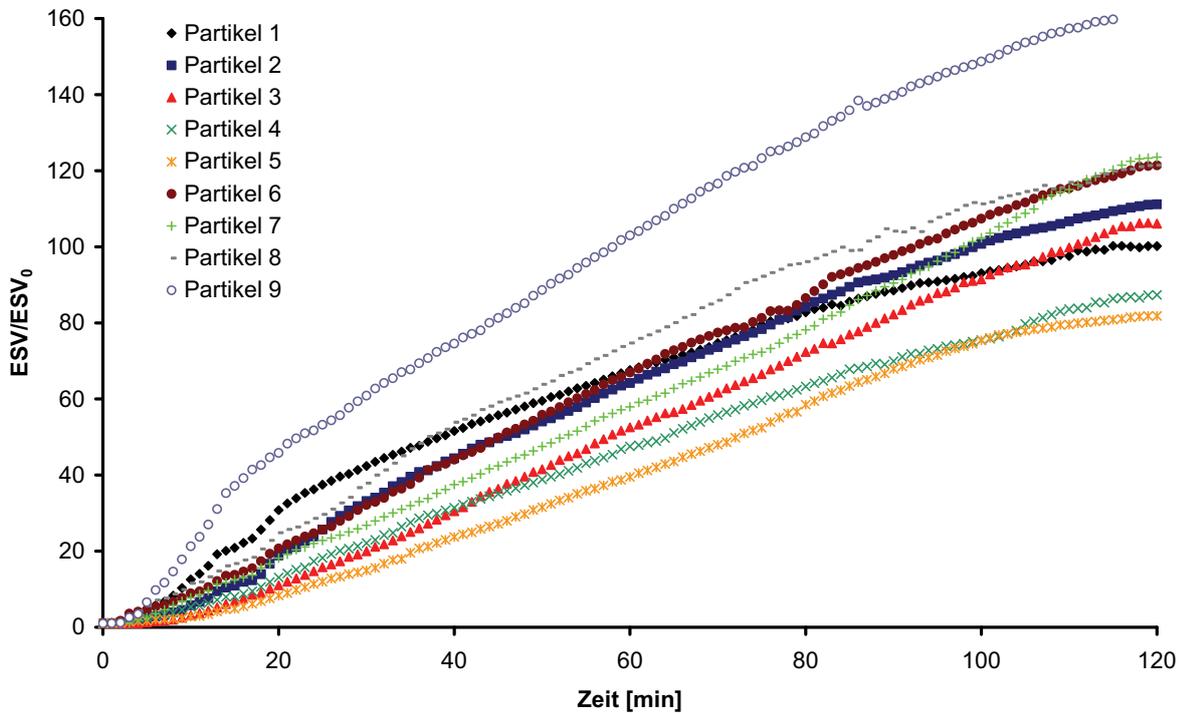


Abbildung 85: Relatives Volumenwachstum der PE-Partikel bei 60 °C und 4 bar Ethylen

7.2.4 Videomikroskopische Analyse der Gasphasenpolymerisation von Ethylen mit Katalysator 1a

Mit dem Katalysator 1a (0,25 Gew.-% Ni) wurde bei 30 °C und 4 bar Ethylen eine Stunde polymerisiert. Die in Abbildung 86 dargestellten Aufnahmen veranschaulichen sehr gut, dass sich auch das Kieselgel Sylopol unter Erhalt der Morphologie in das Polymerpartikel umwandelt. Die Katalysatorpartikel 1 und 5 beispielsweise haben eine ovale Struktur, die sich in den Polymerpartikeln wiederfindet.

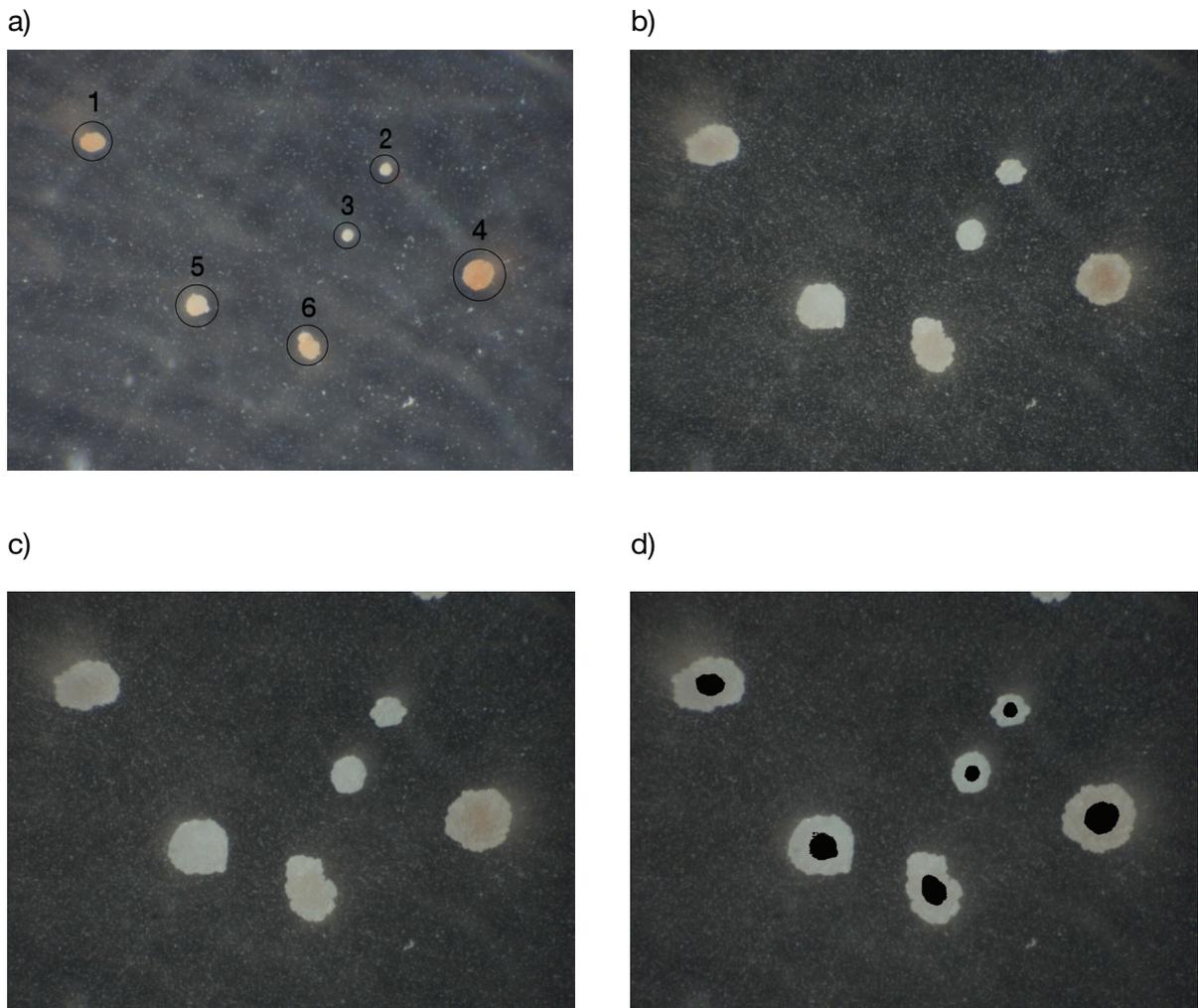


Abbildung 86: Katalysator- bzw. Polymerpartikel nach 0 (a), 20 (b), 40 (c), 60 Minuten (d) bei 30 °C und 4 bar Ethylen

Das Trägermaterial hatte bei den Polymerisationen im Horizontalautoklav keinen Einfluß auf die Aktivität. Das in Abbildung 87 dargestellte Flächenwachstum ist etwas geringer als bei der Polymerisation mit Kat 1. Diese Abweichung kann auf das nicht genau einstellbare Nickel:Aluminium-Verhältnis und auf lokale Überhitzungen zurückgeführt werden.

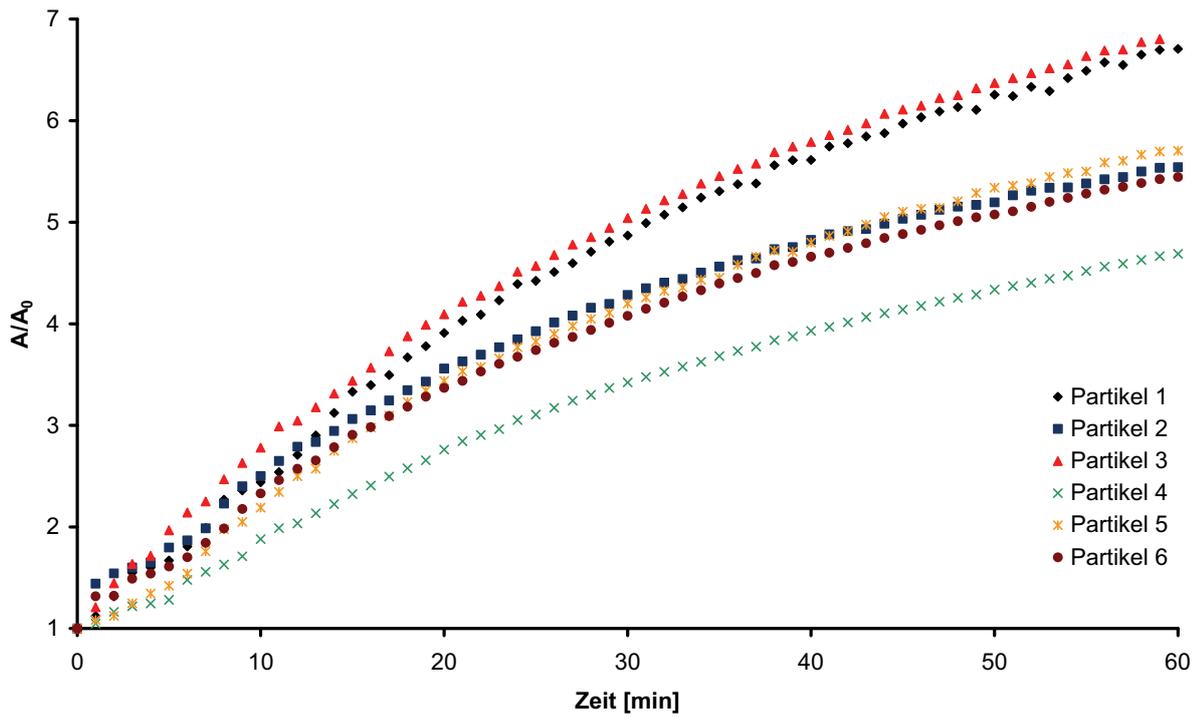


Abbildung 87: Relatives Flächenwachstum der PE-Partikel bei 30 °C und 4 bar Ethylen

7.3 Partikelmorphologie

Die aus den Videomikroskopieexperimenten mit **Kat 1** erhaltenen Polymerpartikel wurden im Elektronenmikroskop näher auf ihre Struktur hin untersucht. Abbildung 88 zeigt die mit **Kat 1** hergestellten Polymerpartikel. Diese besitzen die sphärische Form des Kieselgels SP-9.

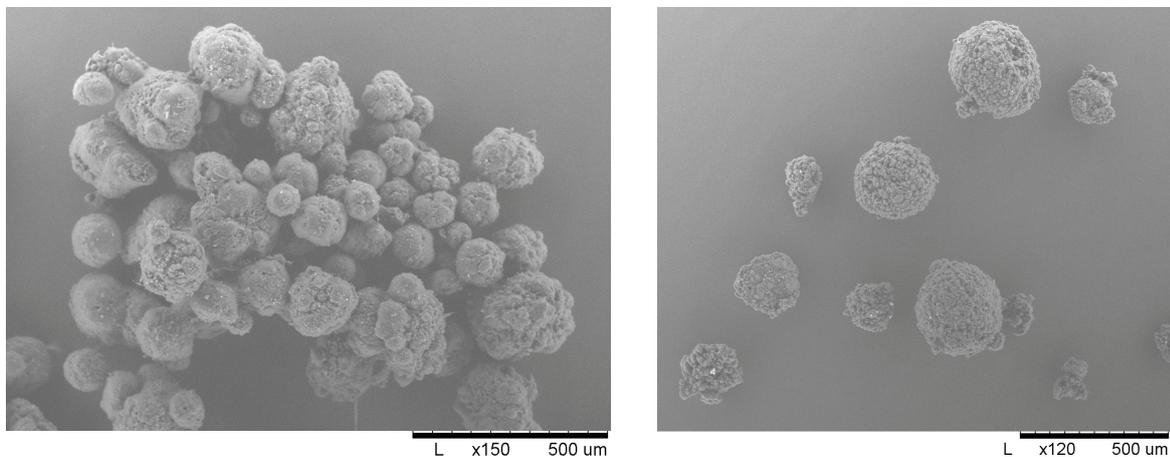


Abbildung 88: REM-Aufnahmen der mit Kat 1 hergestellten Polymerpartikel

In der Vergrößerung wird ersichtlich, dass die Oberfläche eine blumenkohlartige Struktur aufweist, die aus Untereinheiten, welche über Polymerfäden zusammengehalten werden, aufgebaut ist. Zu Beginn ist das Wachstum auf den äußeren Schichten des Partikels größer als im Inneren. Durch sukzessive Fragmentierung von außen nach innen, nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit im Inneren kontinuierlich zu. Dadurch wird das Polyethylen zwischen den Subpartikel auseinandergezogen und es bilden sich Polyethylenfäden zwischen den Untereinheiten (Abbildung 89).

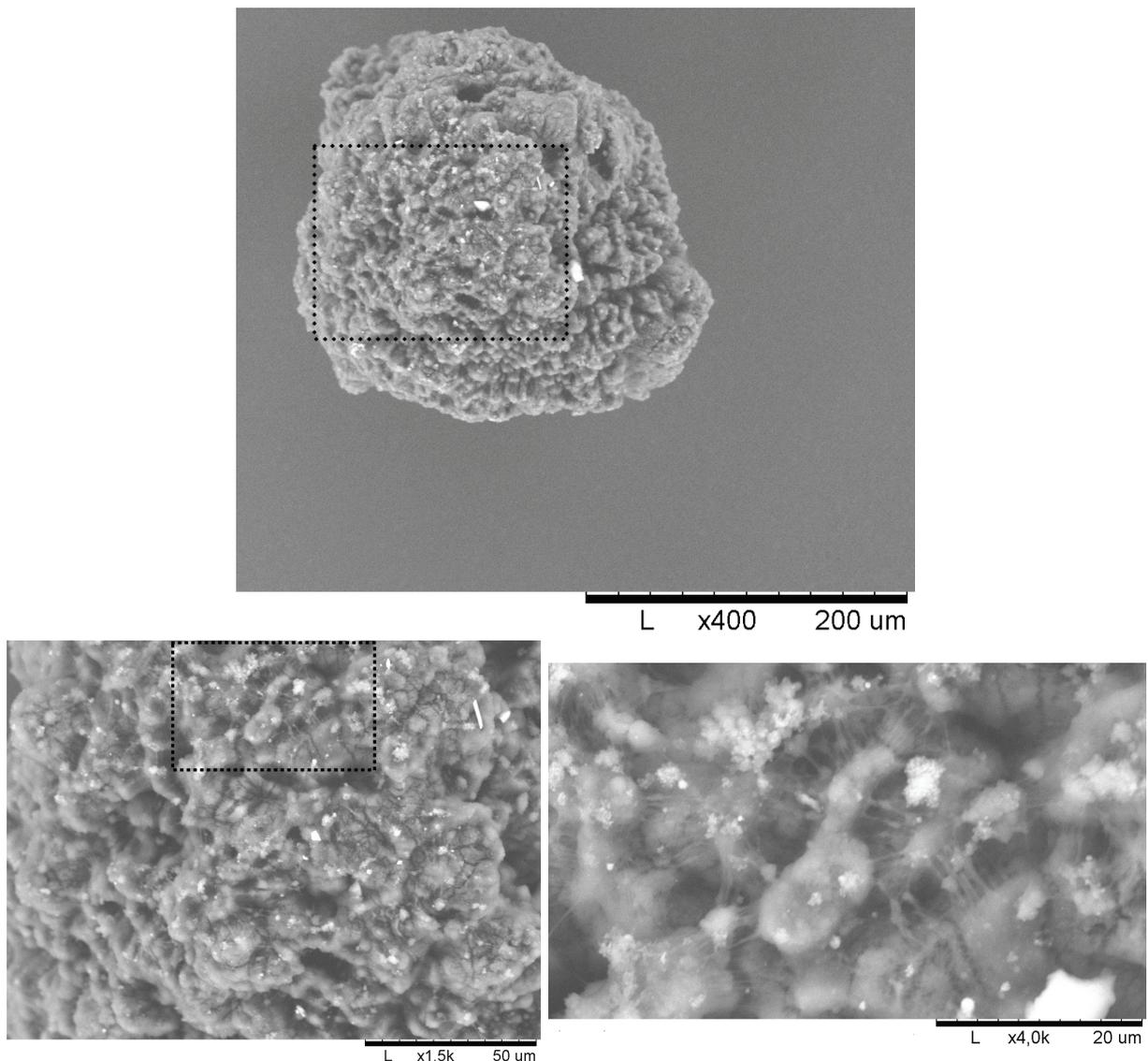


Abbildung 89: REM-Aufnahmen eines repräsentativen Polymerpartikels bei 400-, 1500- und 4000facher Vergrößerung

Um die innere Beschaffenheit zu untersuchen, wurden Polymerpartikel mit einem Skalpell aufgeschnitten bzw. auseinandergebrochen (Abbildung 90 und 91). Das Polymerteilchen ist kein kompaktes Material. Das Innere der Partikel zeigt ebenfalls den gleichen

blumenkohllartigen Aufbau wie die äußere Oberfläche. Es weist Poren auf, die die Diffusion des Ethylens an die im Inneren befindlichen aktiven Zentren erlaubt und erleichtert. Dieser Aufbau kann nur realisiert werden, wenn der Träger selbst porös und aus vielen Subeinheiten zusammengesetzt ist. Abbildung 92 zeigt Bereiche des Kieselgels SP9, die in ihrer Morphologie dem Polymerpartikel ähneln.

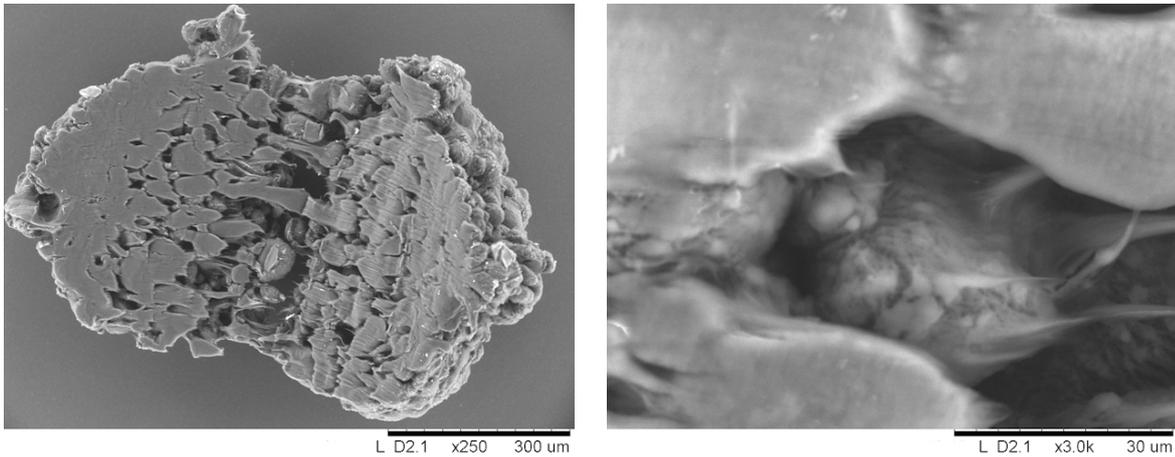


Abbildung 90: REM-Aufnahmen eines zerteilten PE-Partikels

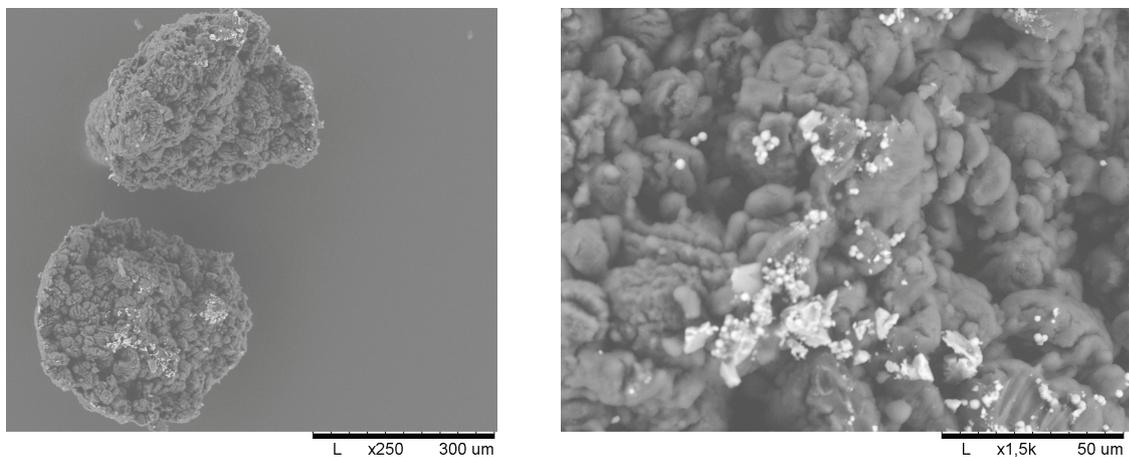


Abbildung 91: REM-Aufnahmen eines auseinandergebrochenen PE-Partikels

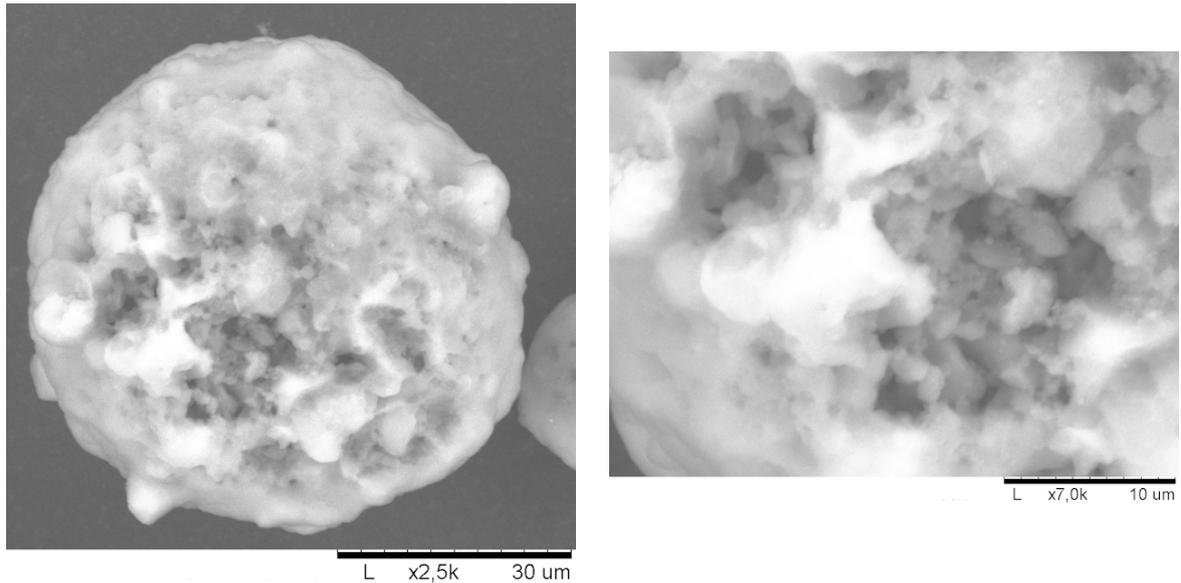


Abbildung 92: *SP9-Kieselgelpartikel*

Auf den REM-Aufnahmen finden sich optisch keine Kieselgelbruchstücke, was darauf schließen lässt, dass die Fragmentierung zu Trägerpartikeln geführt hat, die kleiner als ein Mikrometer (Auflösungsgrenze des Hitachi TM 1000) sind. Um genauere Informationen zu bekommen, wurden mehrere Partikel aufgeschmolzen und zu dünnen Folien gepresst. Abbildung 93 zeigt links eine solche Folie. Rechts ist ein Polymer zu sehen, in das anorganische Partikel gemischt wurden. Im linken Bild sind keine sichtbaren Bruchstücke detektierbar. Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine Fragmentierung stattgefunden haben muss und dabei Partikel kleiner einem Mikrometer entstanden sind.

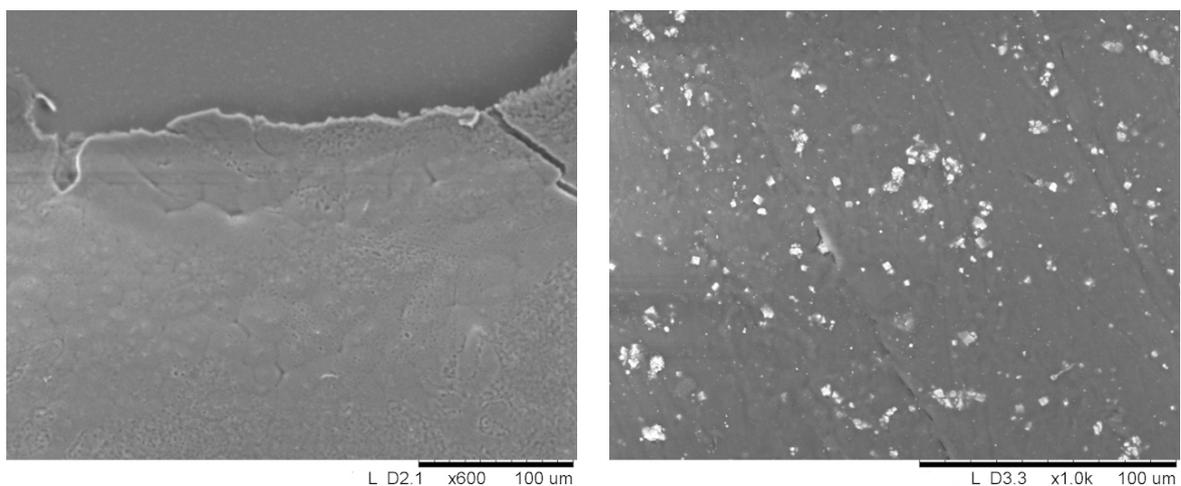


Abbildung 93: *PE-Folie (links) und Polymer-Folie mit anorganischen Partikeln (rechts)*

8 Zusammenfassung

In einem Trendbericht zur Makromolekularen Chemie 2007 heißt es: „Katalysatoren zur besseren Steuerung der Kettenstruktur von Polyolefinen sind von industrieller Bedeutung.“¹⁶⁹ Polyethylen-Spezialitäten mit herausragenden Eigenschaften werden immer stärker nachgefragt. Die von Rieger et al. 2001 eingeführte Katalysatorklasse der wasserstoffstabilen, polyaromatischen Nickel(II)diiminkomplexe ist in der Lage, diese Anforderungen zu erfüllen. In der homogenen Lösungspolymerisation von Ethylen lassen sich über die Katalysator- bzw. Ligandenarchitektur die Mikrostruktur und somit die Eigenschaften der gebildeten Polyethylene maßschneidern. Mittels Isomerisierungsreaktionen (chain walking) werden verzweigte, LLDPE-ähnliche Homopolymere erhalten, die vergleichbar mit denen aus der Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen sind. Vor diesem Hintergrund war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Ligandenbibliothek zu erweitern und die Nickel(II)diiminkomplexe auf ihre Einsatzfähigkeit in Gasphasenpolymerisationen hin zu überprüfen. Das Gasphasenverfahren nimmt eine bedeutende Stellung in der großtechnischen Herstellung von Polyethylenen ein. Das gesamte Spektrum der Polyethylenherstellung mit geträgerten Nickel(II)katalysatoren, beginnend mit der Synthese der Nickel(II)diiminkomplexe aus Grundchemikalien, gefolgt von der Heterogenisierung dieser und schließlich der Gasphasenpolymerisation von Ethylen wurde umfassend untersucht. Darüber hinaus wurde mit Hilfe von Video- und Elektronenmikroskopie ein näherer Einblick in das Wachstum und die Morphologie der Polyethylene gegeben.

Die Darstellung neuer, unverbrückter Diimine erfolgte in einer dreistufigen Synthese. Die Grignard-Reaktion mit den entsprechend substituierten Brombenzolen und die anschließende Umsetzung mit Trimethylborat lieferte die Boronsäuren in sehr guten Ausbeuten. Letztere wurden über palladiumkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen nach Suzuki mit 2,4-, 2,5- und 2,6-Dibromanilinen in die korrespondierenden Terphenylamine überführt. Im dritten Schritt erfolgte die Darstellung der polyaromatischen Diimine durch säurekatalysierte Kondensation mit 2,3-Butandion. Dabei konnten Substituenten in die meta- und para-Positionen der Seitenringe eingeführt werden. Des Weiteren gelang es, Diimine mit Hydroxyalkylgruppen in der para-Position der Anilinringe zu synthetisieren.

Durch Modifikation und Verbesserung einer Patentvorschrift wurde erfolgreich eine Synthesestrategie für den Einbau eines rigiden Backbones entwickelt. Die

2,6-Terphenylamine wurden zunächst mit Oxalylchlorid zu den Oxalaldiamiden umgesetzt, um im Folgenden einer Chlorierung mit $\text{PCl}_5/\text{SOCl}_2$ unterworfen zu werden. Die Reaktion mit 1,2-Ethandithiol führte schließlich zu den 1,4-dithianverbrückten Diiminen.

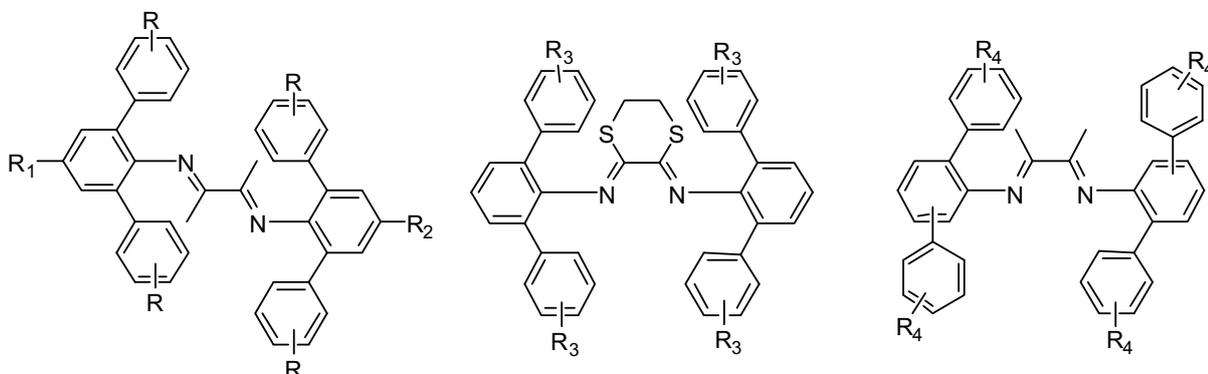


Abbildung I: Synthetisierte, polyaromatische α -Diimin-Liganden

Verschiedene, neuartige Ansätze zur Darstellung und Isolierung der neutralen Nickel(II)dibromokomplexe warfen einige Schwierigkeiten auf. Alternativ wurden daher die in sehr guten Ausbeuten anfallenden ionischen Acetylacetonato-Nickel(II)komplexe hergestellt. Mit der Strukturaufklärung der Komplexe **K2a** und **K5** konnte der große sterische Anspruch der substituierten Diiminliganden belegt werden, der als Ursache für den erhöhten Verzweigungsgrad der erhaltenen Polyethylene angenommen wird (Abbildung II).

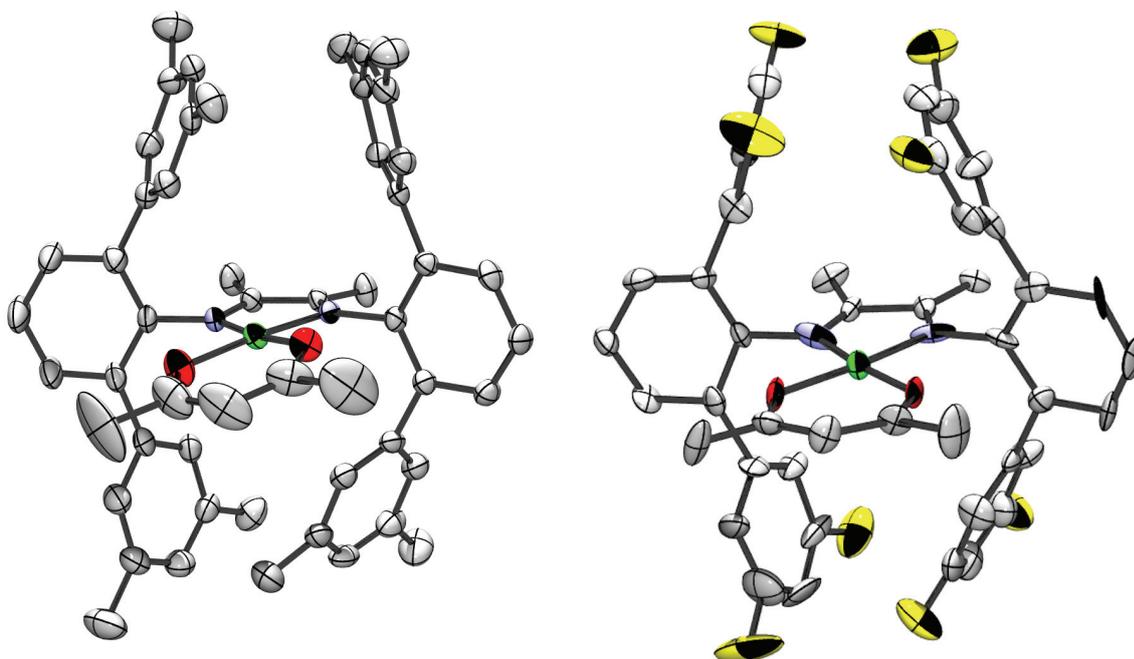


Abbildung II: Pov-Ray Abbildungen des Octamethyl-Komplexes **K2a** (links) und des Octafluorkomplexes **K5** (rechts). Zur besseren Übersicht sind die Gegenionen, die Lösungsmittelmoleküle und die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Atome sind als 50% Ellipsoide wiedergegeben.

Im zweiten Abschnitt wurden die ionischen Nickel(II)komplexe auf kommerziell erhältliche Kieselgele aufgebracht. Die unterschiedlichen Trägerungsmethoden wurden bezüglich ihres Potentials für diese Katalysatorklasse getestet. Die indirekt heterogenisierten Komplexe zersetzten sich nach längerer Lagerungszeit (vier Monate). Diese wurden mit der Zeit durch Trimethylaluminium alkyliert, wodurch eine reduktive Eliminierung induziert wurde. Zerstörungsfrei dagegen lassen sich die Nickel(II)komplexe direkt auf ausgeheiztes Kieselgel aufbringen. Die geringe Oxophilie der späten Übergangsmetalle bedingt die Toleranz gegenüber Oberflächensilanolgruppen.

Im dritten Teil wurden die Trägerkatalysatoren bezüglich ihres Polymerisationsverhaltens in der Gasphase getestet. Die Versuche fanden bei dem für technische Anwendungen interessanten Druck von 10 bar Ethylen sowohl bei 30 °C als auch bei 60 °C statt. Zusätzlich wurden Experimente in Anwesenheit von Wasserstoff durchgeführt. Einige der 2,6-Katalysatoren zeigten Aktivitäten mit über einem Kilogramm Polyethylen pro Gramm des geträgerten Katalysators, was als Mindestaktivität für einen Einsatz in industriellen Prozessen gilt. Die katalytische Aktivität nimmt verglichen mit der homogenen Polymerisation um den Faktor 10 ab. Ursächlich für diese Beobachtung ist unter anderem die Tatsache, dass die Reaktionswärme von den Partikeln nicht schnell genug abgeführt werden kann. Die 2,4- und 2,5-Katalysatoren besaßen eine etwas geringere katalytische Aktivität. Unabhängig dieser Problematik erreichte **Kat 8** mit ungefähr 900 g_{PE}/g_{het Kat} fast die 1 kg-Marke. Abgesehen von **Kat 6** produzierten die untersuchten 2,6-Katalysatoren ultrahochmolekulare Polyethylene mit Molmassen von über 1 Mio. g/mol. Es konnte weder ein Einfluß von Wasserstoff noch der Temperatur auf das Molekulargewicht detektiert werden. Demgegenüber lieferten die 2,4- und 2,5-Trägerkatalysatoren aufgrund ihrer offeneren Struktur geringere Molmassen bis knapp unter 100 000 g/mol. Im Vergleich zur homogenen Lösungspolymerisation erhält man in der Gasphase mit letzteren höhermolekulare Polyethylene. Diese Steigerung lässt sich damit erklären, dass durch die Oberfläche des Trägers der Raum am Zentrum verkleinert und so Kettenabbruchreaktionen zurückgedrängt werden. Ebenso denkbar sind Chain-Shuttling-Polymerisationen auf der Oberfläche. Die Übertragung eines Polymerstranges von einem Katalysator über das Trimethylaluminium auf ein anderes aktives Zentrum kann ebenso längere Polyethylenketten bewirken. Die Polydispersitäten lagen bei den mit 2,6-Katalysatoren erzeugten Polymeren im für Single-Site-Katalysatoren üblichen Bereich von $M_w/M_n \approx 2$. Mit den 2,4- und 2,5-Katalysatoren wurden etwas breitere Molekulargewichtsverteilungen zwischen drei und vier erhalten. Die Wanderung des Nickelzentrums entlang der Polymerkette (chain walking) lieferte in der Gasphase verzweigte Polyethylene. Bei der Mikrostrukturanalyse kristallisierte

sich ein eindeutiger Trend hin zu höheren Verzweigungsdichten und geringeren Schmelztemperaturen mit zunehmendem sterischen Anspruch des Liganden heraus. Der Verzweigungsgrad variierte zwischen 0,7 und 2,5%. Die Trägerspezies übte keinen signifikanten Einfluß auf Art und Anzahl der Verzweigungen aus. Zusätzlich war es möglich, interne und terminale Doppelbindungen sowie längere Verzweigungen in den Polyethylenen durch Verwendung der 2,4- und 2,5-Katalysatoren zu realisieren.

Um Informationen über das Wachstum und die Bildung von Polymerpartikeln zu erhalten, wurden Einzelpartikelanalysen unter Zuhilfenahme videomikroskopischer Untersuchungen durchgeführt. Die Katalysatorpartikel wandelten sich unter Beibehaltung der ursprünglichen Morphologie in Polymerpartikel um. Zu Beginn nehmen die Polymerpartikel schnell an Größe zu, was auf die einsetzende Fragmentierung und die damit freigesetzten aktiven Zentren zurückzuführen ist. Nach etwa 20 bis 30 Minuten flacht dieses Wachstum ab. Ist der Fragmentierungsprozess abgeschlossen, entstehen keine weiteren aktiven Zentren mehr und das Monomer Ethylen muss durch die größer werdenden Polymerpartikel immer längere Wegstrecken zu den Katalysatorzentren zurücklegen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung III) der Polymerpartikel bestätigten die Replikation der Morphologie. Die poröse Struktur des Kieselgels findet sich im Polymer wieder. Die blumenkohlartig aufgebauten Partikel bestehen aus einzelnen Unterstrukturen, die über Polymerfäden zusammengehalten werden.

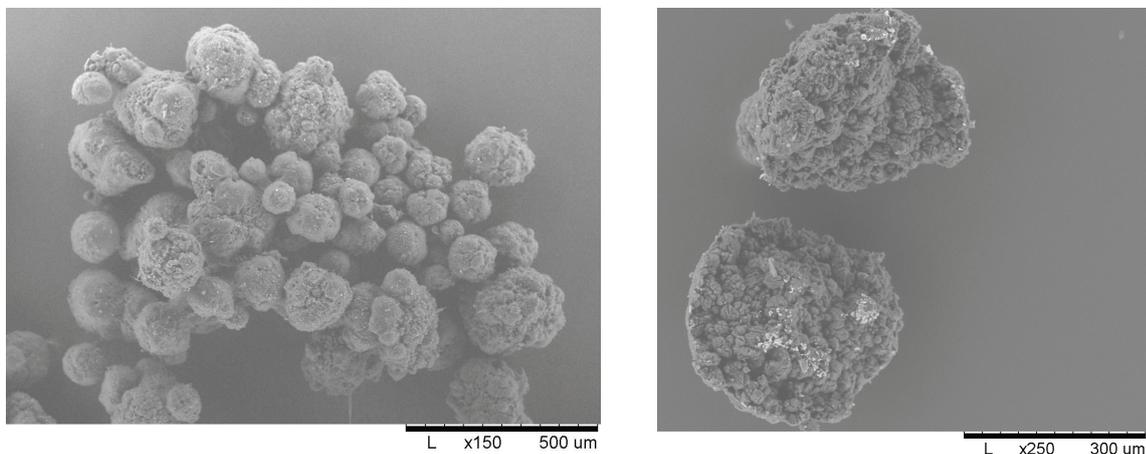


Abbildung III: REM-Aufnahmen von Polyethylenpartikeln (links) und dem Partikelinneren (rechts)

Die Forschungsergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen: Es konnten effizient eine Vielzahl neuer, polyaromatischer Nickel(II)komplexe synthetisiert, diese auf Kieselgelen heterogenisiert und erfolgreich als neuer Katalysatortyp in der Gasphasenpolymerisation von Ethylen eingesetzt werden. Über das Ligandendesign

konnten sowohl die Mikrostruktur als auch das Schmelzverhalten der Polymere gesteuert und kontrolliert werden.

Die polyaromatischen α -Diimin-Nickel(II)komplexe haben ihr Potential längst noch nicht ausgeschöpft. Besonders die Polyethylene, die durch die 2,4- und 2,5-Katalysatoren erhalten werden, zeichnen sich durch interne und terminale Doppelbindungen aus. Hierdurch lassen sie sich weiter chemisch modifizieren und funktionalisieren. Die Chain-Shuttling-Polymerisation mit den 2,4- und 2,5-Katalysatoren in Kombination mit anderen effizienten Katalysatoren könnte Blockcopolymere mit gänzlich neuem und einzigartigem Eigenschaftsprofil liefern.

9 Summary

A trend report on macromolecular chemistry 2007 states: „Catalysts which offer a better control over the chain structure of polyolefins are of industrial interest.”¹⁶⁹ Polyethylene products with extraordinary properties are in great demand. The polyaromatic, hydrogen-stable complexes, which were first reported by Rieger et al. in 2001, are able to fulfill these requirements. In homogeneous solution polymerization of ethylene the microstructure and therefore the properties of the resulting polyethylenes can be controlled and tailor-made by the architecture of the catalysts and ligands, respectively. Isomerization reactions of the growing polymer chain end (chain walking) produce LLDPE-like ethylene homopolymers, which are comparable to polymers produced by copolymerization of ethylene and higher α -olefins.

In this context, the aim of the work reported here was to extend the ligand library and to study the behavior of the corresponding Ni(II) complexes in gas-phase polymerization. The gas-phase process is one of the most important commercial methods to produce polyethylenes. The whole spectrum of the polyethylene synthesis with supported nickel(II) catalysts was comprehensively investigated, beginning with the synthesis of (α -diimine)nickel(II) complexes from basic chemicals, followed by immobilisation and finally gas-phase polymerization of ethylene. Additionally, electron and video microscopy allowed a deeper insight into particle composition and morphology.

The new unbridged diimines were prepared efficiently by a three step synthesis. The Grignard reaction with variable substituted bromobenzenes, followed by reaction with trimethylborate gave boronic acids in very good yields. The latter compounds were converted to the corresponding terphenylamines by palladium-catalyzed Suzuki cross coupling reactions with 2,4-, 2,5- and 2,6-dibromoanilines. The third step involved the formation of polyaromatic diimines by acid-catalyzed condensation with 2,3-butanedione. Substituents could be successfully introduced in both meta- and para-positions of the side rings. Moreover, diimines containing hydroxyalkyl groups in the para-position of the aniline rings were synthesized.

A synthesis route to diimines with rigid backbone was successfully developed by modifying and improving of a patent instruction. First of all, oxalyldiamides were obtained from reaction of 2,6-terphenylamines with oxalylchloride, followed by chlorination with PCl_5 and SOCl_2 . The desired 1,4-dithiane-bridged diimines were subsequently obtained by reaction of bis-imidoylchlorides with 1,2-ethanedithiol.

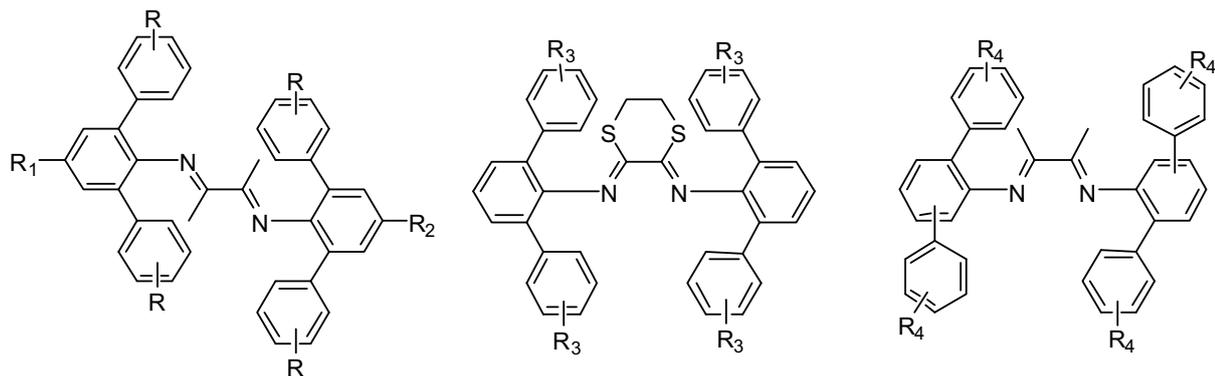


Figure I: Synthesized polyaromatic α -diimine ligands

Different new approaches to synthesize and isolate neutral nickel(II) dibromide complexes appeared to be challenging. Therefore the ionic acetylacetonato-nickel(II) complexes were prepared in very good yields. The single crystal structures of complexes **K2a** and **K5** showed the high steric demand of the substituted diimine ligands, which is the reason for the increased branching degree of the resulting polymers (figure II).

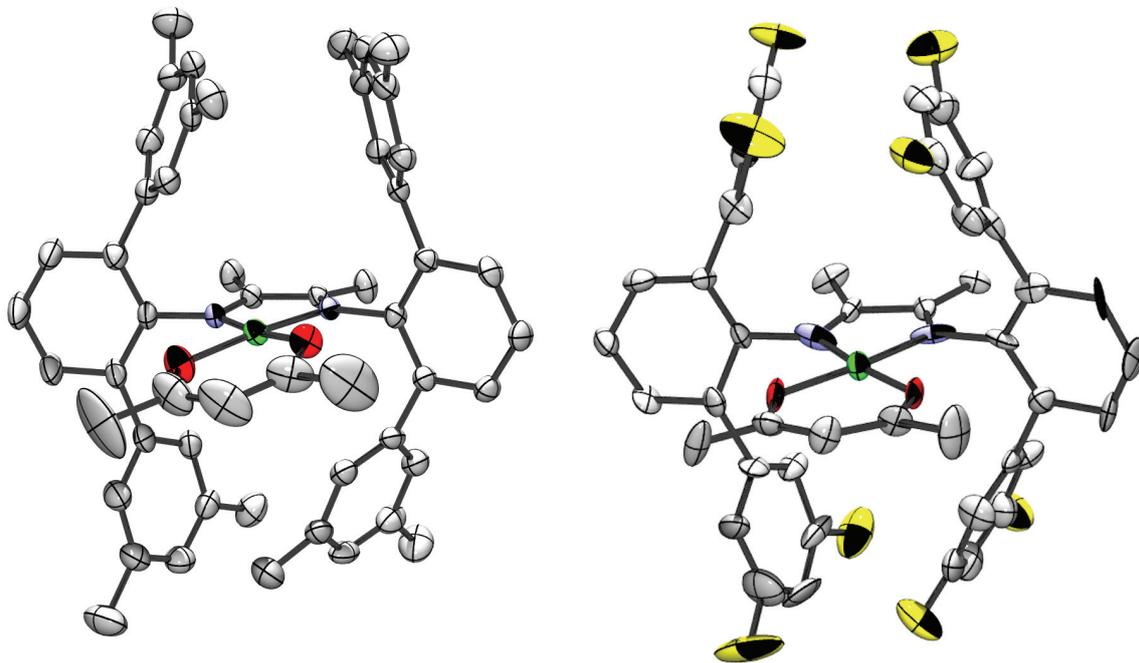


Figure II: Pov-Ray images of octamethyl complex **K2a** (left) and octafluoro complex **K5** (right). Solvent molecules, hydrogen atoms, and the counterion are omitted for clarity. The atoms are drawn as 50% thermal ellipsoids.

In the second part of this thesis, the ionic nickel(II) complexes were supported on commercial silica gels. Different supporting methods were tested and studied. The indirect heterogenized complexes slowly decomposed after several months of storage. The complexes were alkylated by trimethylaluminum which initiated a reductive elimination. Without any destruction, the nickel(II) complexes could be supported directly on silica gel. The tolerance towards silanol groups is due to low oxophilicity of late transition metals.

In the third part of this work, the behavior of the supported catalysts in gas-phase polymerization reactions was investigated. All experiments were performed at a technically interesting pressure of 10 bar ethylene and at temperatures of 30 and 60 °C. In addition, polymerization reactions were carried out in the presence of hydrogen. Some of the 2,6-catalysts exhibited activities of more than 1 kg of PE per gram of heterogeneous catalyst, which is a minimum activity for an application in industrial processes. The activities were ten times lower compared to solution polymerization of the unsupported catalysts. Insufficient removal of the heat of polymerization reaction from the particles is one of the reasons for this decrease. The catalytic activities of the 2,4- and 2,5-catalysts were slightly lower than those of the 2,6-catalysts. Nevertheless, Cat 8 achieved an activity of 0,9 kg PE/g_{het cat.}. Except Cat 6, the investigated 2,6-catalysts produced high molecular weight polyethylenes with molecular weights over 1 million g/mol. Presence of hydrogen and change in temperature did not show any effect. In contrast, the polyethylenes obtained with the 2,4- and 2,5-catalysts possessed lower molecular weights up to 100 000 g/mol. The molecular weights of the produced polyethylenes in gas-phase were higher than those obtained in homogeneous solution polymerization. The surface of the carrier reduces the space around the active center and decreases the chain transfer rate. Chain shuttling polymerization reactions on the surface should be considered as well. The transfer of the polymer chain from one catalyst via trimethylaluminum to another active center could also cause longer polymer chains. The polydispersity index of the polyethylenes produced by the 2,6-catalysts was around two, which is typical for single-site-catalysts. The 2,4- and 2,5-catalysts produced polymers with broader molecular weight distribution ranging between three and four. The migration of the nickel center along the polymer chain led to branched polymers in the gas-phase as well. Microstructural analysis showed a trend towards a higher degree of branching and lower melting temperatures with increase in steric demand of the ligand. The extent of branching ranged from 0,7 to 2,5%. However, the carrier did not have any influence on the branching degree. Internal and terminal double bonds as well as longer branches could be realized by using 2,4- and 2,5-catalysts.

To gain information on the growth and the formation of polymer particles, single particles were analyzed by video microscopy. It was found that the morphology of polymer particles

was a replicate of the starting catalyst particles. At the beginning, the particles grew relatively fast since the fragmentation of the carrier started and new active centers were released. After about 20 to 30 minutes the growth of the particles became slower. As soon as the fragmentation was complete, no new active centers were generated and the distance for the monomer to the active centers increased. Electron microscopical images confirmed the replication of the morphology. The porous structure of the silica gel occurs in the polymer particles as well. The cauliflower-like particles consist of subparticles which are held together by polymer fibres (figure III).

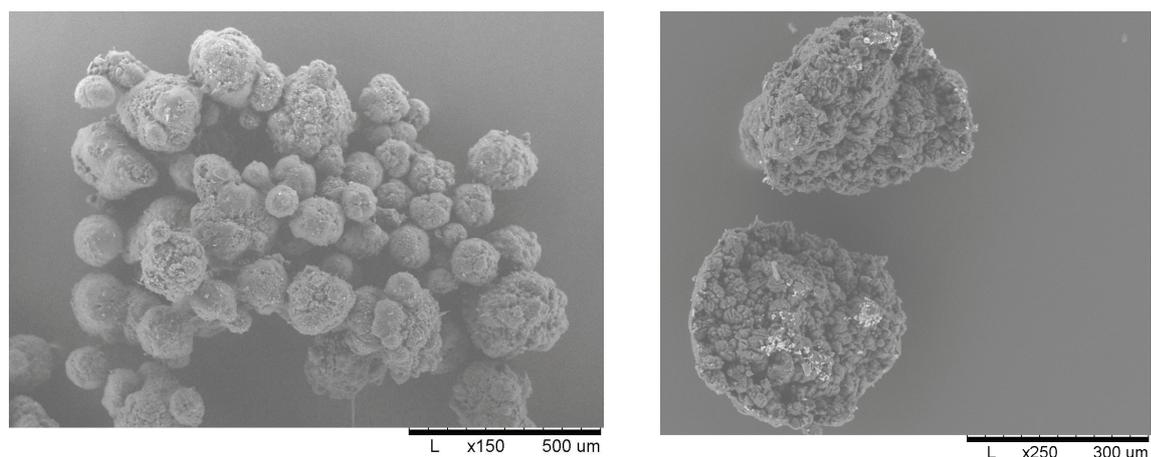


Figure III: SEM images of polyethylene particles (left) and a particle inside (right)

The research results of the presented work can be summarized as follows:

A lot of new polyaromatic nickel(II) complexes were efficiently synthesized, supported on silica gels and successfully used as a new catalyst type to perform polymerization of ethylene in gas-phase. The microstructure as well as the melting behavior of the polyethylenes could be controlled and tailor-made by ligand design.

The polyaromatic α -diimine nickel(II) complexes have not yet reached their full potential. Especially the polyethylenes of the 2,4- and 2,5-catalysts are characterized by internal and terminal double bonds. Therefore, the polymers can be chemically modified and functionalized. Chain shuttling polymerization using a combination of nickel(II) diimine complexes and other efficient catalysts can lead to block copolymers with new and extraordinary properties.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeines

Alle luft- und wasserempfindlichen Synthesen wurden unter Argonatmosphäre mittels Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien stammten von den Firmen Merck, Aldrich, Fluka, Acros und Lancaster. Sie wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Ethylen wurde von der Firma BASF erhalten. Die verwendeten Lösemittel wurden entgast und wie folgt absolutiert: Diethylether wurde über Natrium, Dichlormethan über Calciumhydrid, Tetrahydrofuran, Pentan und Toluol über Lithiumaluminiumhydrid und Pyridin über Aluminiumoxid getrocknet.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

- $^1\text{H-NMR}$: Fa. Bruker AMX 400 (400,1 MHz)
Fa. Bruker AMX 500 (500,14 MHz)
Fa. Bruker ARX-300 (300,13 MHz)
- $^{13}\text{C-NMR}$: Fa. Bruker AMX 400 (100,6 MHz)
Fa. Bruker AMX 500 (125,77 MHz)
Fa. Bruker ARX-300 (75,48 MHz)
- $^{19}\text{F-NMR}$: Bruker AMX 400 (376 MHz)

Als internen Standard wurden folgende Lösemittel verwendet:

- $^1\text{H-NMR}$: Methanol- d_4 ($\delta = 3,35$ ppm), Tetrachlorethan- d_2 ($\delta = 6,0$ ppm), p-Xylol- d_{10} ($\delta = 6,89$ ppm), Brombenzol- d_5 ($\delta = 7,30$ ppm)
- $^{13}\text{C-NMR}$: Methanol- d_4 ($\delta = 49,3$ ppm), Tetrachlorethan- d_2 ($\delta = 77,0$ ppm), p-Xylol- d_{10} ($\delta = 134,35$ ppm), Brombenzol- d_5 ($\delta = 122,18$ ppm)
- $^{19}\text{F-NMR}$: CCl_3F ($\delta = 0,0$ ppm), C_6F_6 ($\delta = 162,9$ ppm)

Die Kernresonanzsignale werden wie folgt abgekürzt:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br. = breit

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden in der Abteilung Analytik und Höchstreinigung der Universität Ulm und in dem Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts Anorganische Chemie der Technischen Universität München mit einem CHNO-Rapid Gerät der Firma Heraeus bzw. einer Elementar Vario EL Anlage bestimmt.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm an den Spektrometern Finnigan MAT, TSQ-7000 und Bruker Daltonics Reflex III (MALDI-TOF) bzw. an der TU-München im Mikroanalytischen Laboratorium des Lehrbereichs Anorganische Chemie auf einem Bruker Biflex III (MALDI-TOF) durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden am WACKER-Lehrstuhl der TU-München mit einem Bruker IFS 55 aufgenommen.

Einkristallstruktur

Die Einkristallstrukturanalysen wurden in der Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm auf einem Rigaku AFC7S Diffraktometer mit einer Mo-K_α-Quelle (Graphitmonochromator) durchgeführt.

DSC

Die DSC Messungen wurden an einem Perkin-Elmer DSC-7 vorgenommen.

HT-GPC

Die Molekulargewichte wurden mit der GPC-Anlage Waters Alliance 2000 bestimmt.

Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopiebilder wurden in Ulm in der Sektion Elektronenmikroskopie und am WACKER-Lehrstuhl der TU München an einem Hitachi Tischmikroskop TM-1000 aufgenommen.

10.2 Synthese der Boronsäuren

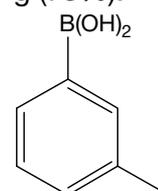
Allgemeine Arbeitsvorschrift

Unter Rühren erfolgte die tropfenweise Zugabe von einem Äquivalent der Bromkomponente, gelöst in 80 mL absolutem THF, zu 1,2 Äquivalenten gut gemörserter Magnesiumspänen in 120 mL getrocknetem THF. Nach kurzer Zeit setzte die Reaktion ein, was sich durch eine leichte Trübung (bei den fluorhaltigen Verbindungen durch Braunfärbung) und Sieden des Tetrahydrofurans bemerkbar machte. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Grignard-Lösung wurde filtriert und so zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlten Lösung von 1,3 Äquivalenten Trimethylborat in 200 mL absolutem Diethylether getropft, dass die Temperatur nicht über $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ stieg. Das Gemisch ließ man langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Dann erfolgte die Zugabe von 200 ml Eiswasser und 20 mL konzentrierter Salzsäure. Nach 15minütigem Rühren trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wässrige Phase zweimal mit Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Hexan digeriert. Nach Trocknung erhielt man einen weißen (bei den fluorhaltigen Verbindungen braunen) Feststoff.

Synthese von 3-Methylphenylboronsäure (B1)

1-Brom-3-methylbenzol (65,0 g, 380,0 mmol), Magnesium (11,1 g, 456,7 mmol), Trimethylborat (33,9 mL, 494,2 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 37,7 g (73%).

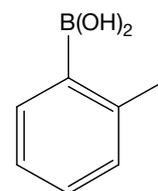
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400,13 MHz): $\delta = 2,37$ (s, 3H, CH_3), 7,23 – 7,27 (m, 2H, H_{arom}) 7,40 – 7,44 (m, 1H, H_{arom}), 7,55 – 7,60 (m, 1H, H_{arom}). - Massenspektrum (CI): m/z : 119 (M-OH Monomer), 355 (MH^+ Cyclotrimer).



Synthese von 2-Methylphenylboronsäure (B2)

1-Brom-2-methylbenzol (40,0 g, 233,9 mmol), Magnesium (6,8 g, 279,8 mmol), Trimethylborat (55,1 mL, 304,1 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 16,5 g (52%).

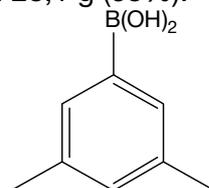
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400,13 MHz): $\delta = 2,35$ (s, 3H, CH_3 , Isomer 1), 2,38 (s, 3H, CH_3 , Isomer 2), 2,47 (s, 3H, CH_3 , Isomer 3), 7,13 – 7,20 (m, 2H, H_{arom}) 7,23 – 7,29 (m, 1H, H_{arom}), 7,49 – 7,51 (m, 1H, H_{arom}). - Massenspektrum (CI): m/z : 119 (M-OH Monomer), 355 (MH^+ Cyclotrimer).



Synthese von 3,5-Dimethylphenylboronsäure (B3)

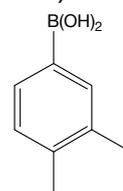
1-Brom-3,5-dimethylbenzol (51,0 g, 275,5 mmol), Magnesium (8,0 g, 329,2 mmol), Trimethylborat (39,9 mL, 357,9 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 28,1 g (68%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400,13 MHz): $\delta = 2,29$ (s, 6H, CH_3), 7,02 (s, 1H, H_{arom}) 7,39 (s, 2H, H_{arom}). – Massenspektrum (CI): m/z . 396 (MH^+ Cyclotrimer).

**Synthese von 3,4-Dimethylphenylboronsäure (B4)**

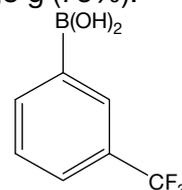
1-Brom-3,4-dimethylbenzol (100,0 g, 540,4 mmol), Magnesium (15,8 g, 650,0 mmol), Trimethylborat (78,3 mL, 78,3 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 57,5 g (71%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400,13 MHz): $\delta = 2,29$ (s, 3H, CH_3), 2,30 (s, 3H, CH_3), 7,10 – 7,15 (m, 1H, H_{arom}), 7,34 – 7,39 (m, 1H, H_{arom}), 7,48 – 7,54 (m, 1H, H_{arom}).

**Synthese von 3-Trifluormethylphenylboronsäure (B5)**

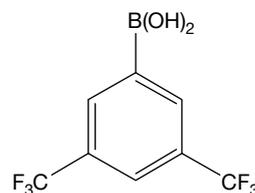
1-Brom-3-trifluormethylbenzol (36,0 g, 160,0 mmol), Magnesium (4,7 g, 193,4 mmol), Trimethylborat (23,2 mL, 208,1 mmol); brauner Feststoff; Ausbeute: 22,8 g (75%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400,13 MHz): $\delta = 7,51$ (t, 1H, H_{arom}), 7,68 (d, 1H, H_{arom}), 8,00 (d, 1H, H_{arom}), 8,07 (s, 1H, H_{arom}). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3OD , CFCl_3 , 376 MHz): $\delta = -62,5$.

**Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylboronsäure (B6)**

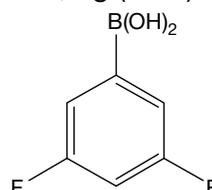
1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (50,0 g, 170,6 mmol), Magnesium (5,0 g, 205,7 mmol), Trimethylborat (24,7 mL, 221,5 mmol); brauner Feststoff; Ausbeute: 33,9 g (77%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400,13 MHz): $\delta = 7,93$ (s, 1H, H_{arom}), 8,27 (s, 2H, H_{arom}). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3OD , CFCl_3 , 376 MHz): $\delta = -62,9$. – Massenspektrum (CI): m/z . 720 (MH^+ Cyclotrimer).

**Synthese von 3,5-Difluormethylphenylboronsäure (B7)**

1-Brom-3,5-difluorbenzol (40,0 g, 207,3 mmol), Magnesium (5,6 g, 230,4 mmol), Trimethylborat (30,0 mL, 269,1 mmol); brauner Feststoff; Ausbeute: 23,6 g (72%).

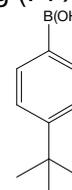
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400,13 MHz): $\delta = 6,87 - 6,93$ (m, 1H, H_{arom}), 7,24 (br. s, 2H, H_{arom}). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3OD , CFCl_3 , 376 MHz): $\delta = -111,1$.



Synthese von 4-t-Butylphenylboronsäure (B8)

1-Brom-4-t-butylbenzol (38,0 g, 178,3 mmol), Magnesium (5,2 g, 214,0 mmol), Trimethylborat (25,8 mL, 231,8 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 22,5 g (71%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400.13 MHz): $\delta = 1,32$ (s, 9H, CH_3), 7,43 (d, 2H, H_{arom}), 7,55 (d, 2H, H_{arom}).



10.3 Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

6,18 g (34,85 mmol) Palladium(II)dichlorid, 45,7 g (174,2 mmol) Triphenylphosphin und 500 mL DMSO wurden zusammengegeben und so lange erhitzt, bis sich alles gelöst hatte (~150 °C). Dann wurde das Ölbad entfernt und innerhalb einer Minute 7,0 g (139,8 mmol) Hydrazin-Hydrat zugegeben. Die Lösung färbte sich erst schwarz und dann gelb. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Wasserbad gekühlt, bis gelbe Kristalle ausfielen. Dann ließ man ohne Wasserbad auf Raumtemperatur abkühlen. Der gelbe Feststoff wurde über eine Schutzgasfritte abgetrennt, dreimal mit Ethanol, viermal mit Ether gewaschen und mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 37,8 g (94%) eines gelben Feststoffes.

$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$ (1155,58): Berechnet: C 74,84, H 5,23; Gefunden: C 74,60, H 5,24.

10.4 Synthese der Bromaniline

2,4-, 2,5- und 2,6-Dibromanilin wurden von ABCR bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Synthese von 2-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)ethanol

Zu 250 mL Essigsäure (96%) und 10,0 g (73,0 mmol) 2-(4-Aminophenyl)ethanol tropfte man bei 25 °C langsam 8,2 mL (161,0 mmol) Brom zu. Nach beendeter Zugabe wurde noch 90 Minuten gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch orange verfärbte und fest wurde. Der Ansatz wurde in 300 mL Eiswasser gegossen, filtriert, dreimal mit 10%iger Natriumthiosulfatlösung und dreimal mit 10%iger Natriumhydroxidlösung gewaschen. Das

Rohprodukt wurde in einer Lösung von 8,8 g (220 mmol) Natriumhydroxid in 100 mL Wasser und 100 mL Methanol eine Stunde bei 80 °C gerührt. Dann entfernte man den Großteil des Methanols im Vakuum und etherte zweimal aus. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers blieben 17,6 g (82%) eines weißen Feststoffes zurück.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,76$ (br. s, 1H, OH), 2,69 (t, 2H, CH_2), 3,76 (q, 2H, CH_2), 4,48 (s, 2H, NH_2), 7,27 (s, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 37,54$, 63,34, 108,95, 130,36, 132,26, 140,43. - $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}$ (294,98): Berechnet: C 32,58, H 3,08 N 4,75; Gefunden: C 32,57, H 3,14, N 4,68.

Synthese von 4-(4-Aminophenyl)butan-1-ol

Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 7,0 g (39,06 mmol) 4-(4-Aminophenyl)-buttersäure in 100 mL absolutem THF wurden 7,4 g (195,0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid portionsweise zugegeben. Danach wurde 10 Minuten bei 0 °C und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann kühlte man wieder auf 0 °C ab und gab 10 mL Wasser, 10 mL einer 15%igen NaOH-Lösung und dreimal 10 mL Wasser hinzu. Hierbei fiel ein weißer Feststoff aus. Das Gemisch wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde filtriert und zur Trockne eingengt. Zurück blieben 6,0 g (93%) eines leicht braunen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,53 - 1,67$ (m, 4H, CH_2), 2,53 (t, 2H, CH_2), 3,61 (t, 2H, CH_2), 6,63 (d, 2H, H_{arom}), 6,99 (d, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 27,85$, 32,37, 34,77, 62,82, 115,40, 129,25, 132,52, 144,07. - $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ (165,23): Berechnet: C 72,69, H 9,15, N 8,48; Gefunden: C 72,58, H 9,13 N, 8,46.

Synthese von 4-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)butan-1-ol

Zu 100 mL Essigsäure (96%) und 6,0 g (36,3 mmol) 4-(4-Aminophenyl)butan-1-ol wurden bei 25 °C langsam 4,1 mL (80,6 mmol) Brom zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 90 Minuten gerührt. Dann goss man das Reaktionsgemisch in 300 mL Eiswasser. Der Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit 10%iger Natriumthiosulfatlösung, zweimal mit 10%iger Natriumhydroxidlösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde in 100 mL Wasser mit 4,4 g (110 mmol) Natriumhydroxid und 100 mL Methanol 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Dann entfernte man den Großteil des Methanols im Vakuum und etherte zweimal aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers blieben 9,2 g (78%) eines braunen Feststoffes zurück.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,51 - 1,64$ (m, 4H, CH_2), 1,70 (s, 1H, OH), 2,48 (t, 2H, CH_2), 3,61 (t, 2H, CH_2), 4,43 (s, 2H, NH_2), 7,22 (s, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 27,59$, 32,16, 34,14, 62,62, 108,91, 131,64, 134,21, 139,82. - $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}$ (323,02): Berechnet: C 37,18, H 4,06, N 4,34; Gefunden: C 37,43 H 4,04, N 4,37.

10.5 Synthese der Terphenylamine

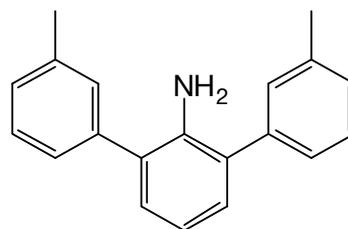
Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Äquivalent Dibromanilin, 12 Molprozent Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 300 mL Benzol und 6,75 Äquivalente einer 2 M Na_2CO_3 -Lösung wurden vorgelegt. Nach Zugabe einer Lösung von 2,6 Äquivalenten der Boronsäure in möglichst wenig Ethanol wurde das Gemisch zwischen 36 h (2,4- und 2,5-Terphenylamine) und 72 h (2,6-Terphenylamine) unter Rückfluß erhitzt. Man ließ kurz abkühlen, separierte die Benzolphase und extrahierte die wässrige Phase einmal mit Benzol. Zu den vereinigten Benzolphasen tropfte man 25 mL konzentrierte Salzsäure. Teilweise fiel das Hydrochlorid aus. Man entfernte das Solvens im Vakuum und zurück blieb ein gelb-oranger Feststoff. Dieser wurde in Ether suspendiert und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt. Nach zehnmütigem Rühren wurde die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wurde das Rohprodukt in Methanol umkristallisiert bzw. bei den alkyhydroxyfunktionalisierten Verbindungen chromatographisch (Hexan/Ethylacetat = 3 : 1) aufgereinigt.

Synthese von 3,3''-Dimethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T1)

3-Methylphenylboronsäure (**B1**; 28,9 g, 212,6 mmol), 2,6-Dibromanilin (20,5 g, 81,7 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (11,3 g, 9,8 mmol), Na_2CO_3 (58,5 g, 551,5 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 18,1 g (81%).

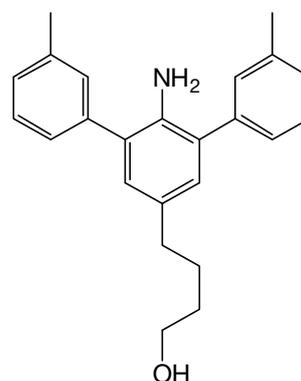
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,55$ (s, 6H, CH_3), 4,02 (s, 2H, NH_2), 7,00 (t, 1H, H_{arom}), 7,26 (d, 2H, H_{arom}), 7,31 (d, 2H, H_{arom}), 7,47 – 7,49 (m, 6H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,67$, 118,4, 126,36, 127,92, 128,08, 128,84, 129,73, 130,10, 138,57, 139,81, 140,89. - $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ (273,38): Berechnet: C 87,87, H 7,01 N 5,12; Gefunden: C 86,82, H 6,98, N 4,99.



Synthese von 4-(2'-Amino-3,3''-dimethyl-1,1';3',1''-terphenyl-5'-yl)butan-1-ol (T2)

3-Methylphenylboronsäure (**B1**; 20,0 g, 147,1 mmol), 4-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)butan-1-ol (18,3 g, 56,7 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (7,9 g, 6,8 mmol), Na_2CO_3 (40,5 g, 382,1 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 10,1 g (52%).

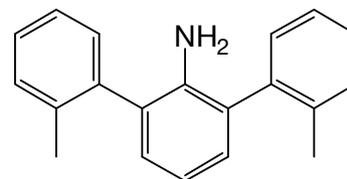
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,63 - 1,77$ (m, 5H, CH_2 , OH), 2,47 (s, 6H, CH_3), 2,64 (t, 2H, CH_2), 3,67 (t, 2H, CH_2), 3,84 (s, 2H, NH_2), 7,00 (s, 2H, H_{arom}), 7,21 - 7,23 (m, 2H, H_{arom}), 7,37 – 7,42 (m, 6H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,67$, 27,83, 32,51, 34,86, 62,89, 126,35, 127,98, 128,04, 128,77, 129,63, 130,08, 131,85, 138,52, 138,54, 139,96. - $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}$ (345,49): Berechnet: C 83,44, H 7,88 N 4,05; Gefunden: C 83,28, H 7,81, N 4,01.



Synthese von 2,2''-Dimethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T3)

2-Methylphenylboronsäure (**B2**; 25,0 g, 183,9 mmol), 2,6-Dibromanilin (17,7 g, 70,5 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (9,8 g, 8,5 mmol), Na_2CO_3 (50,5 g, 476,5 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 12,7 g (66%).

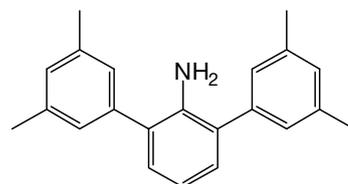
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,31 - 2,32$ (m, 6H, CH_3), 3,39 (s, 2H, NH_2), 6,91 – 6,96 (m, 1H, H_{arom}), 7,10 – 7,13 (m, 2H, H_{arom}), 7,36 – 7,40 (m, 8H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 19,74$, 19,98, 117,49, 117,61, 126,30, 126,34, 127,21, 127,26, 127,76, 127,80, 129,16, 130,16, 130,35, 130,48, 137,01, 137,27, 139,02, 140,94, 141,07. - $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ (273,38): Berechnet: C 87,87, H 7,01 N 5,12; Gefunden: C 87,62, H 6,99, N 5,02.



Synthese von 3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T4)

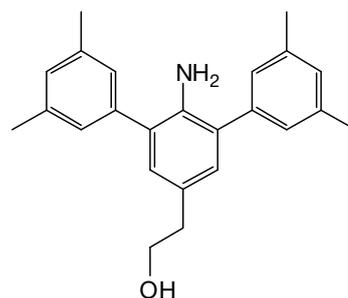
3,5-Dimethylphenylboronsäure (**B3**; 18,0 g, 120,0 mmol), 2,6-Dibromanilin (11,6 g, 46,2 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (6,4 g, 5,5 mmol), Na₂CO₃ (33,1 g, 312,3 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 12,0 g (86%).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 2,40 (s, 12H, CH₃), 3,99 (s, 2H, NH₂), 6,89 (t, 1H, H_{arom}), 7,05 (s, 2H, H_{arom}), 7,14 (d, 2H, H_{arom}), 7,18 (s, 4H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 21,57, 118,06, 127,11, 127,99, 128,92, 129,57, 138,45, 139,77, 140,81. - C₂₂H₂₃N (301,44): Berechnet: C 87,66, H 7,69 N 4,65; Gefunden: C 87,48, H 7,67, N 4,66.

**Synthese von 2-(2'-Amino-3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-5'-yl)ethanol (T5)**

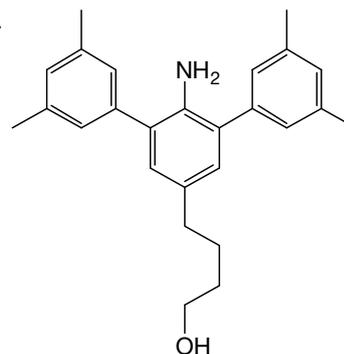
3,5-Dimethylphenylboronsäure (**B3**; 11,9 g, 79,3 mmol), 2-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)ethanol (9,0 g, 30,5 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (4,3 g, 3,7 mmol), Na₂CO₃ (21,8 g, 205,7 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 5,3 g (50%).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,65 (s, 1H, OH), 2,42 (s, 12H, CH₃), 2,84 (t, 2H, CH₂), 3,87 (t, 2H, CH₂), 3,92 (s, 2H, NH₂), 7,00 (s, 2H, H_{arom}), 7,05 (s, 2H, H_{arom}), 7,18 (s, 4H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 21,55, 118,06, 127,14, 127,99, 128,92, 129,59, 138,42, 139,84, 140,88. - C₂₄H₂₇N (345,49): Berechnet: C 83,44, H 7,88 N 4,05; Gefunden: C 83,23, H 8,03, N 4,04.

**Synthese von 4-(2'-Amino-3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-5'-yl)butan-1-ol (T6)**

3,5-Dimethylphenylboronsäure (**B3**; 22,8 g, 152,0 mmol), 4-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)butan-1-ol (18,9 g, 58,5 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (8,1 g, 7,0 mmol), Na₂CO₃ (41,9 g, 395,5 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 9,8 g (61%).

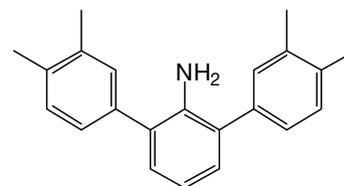
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,55$ (s, 1H, OH), 1,63 – 1,77 (m, 4H, CH_2), 2,43 (s, 12H, CH_3), 2,64 (t, 2H, CH_2), 3,67 (t, 2H, CH_2), 3,87 (s, 2H, NH_2), 6,98 (s, 2H, H_{arom}), 7,05 (s, 2H, H_{arom}), 7,19 (s, 4H, H_{arom}). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,56, 27,85, 32,53, 34,89, 62,92, 127,12, 128,05, 128,82, 129,49, 131,69, 138,36, 138,55, 140,01$. – $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{NO}$ (373,54): Berechnet: C 83,60, H 8,37 N 3,75; Gefunden: C 83,76, H 8,19, N 3,66.



Synthese von 3,4,3'',4''-Tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T7)

3,4-Dimethylphenylboronsäure (**B4**; 34,7 g, 231,3 mmol), 2,6-Dibromanilin (22,3 g, 88,9 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (13,8 g, 10,6 mmol), Na_2CO_3 (63,6 g, 600,1 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 16,5 g (62%).

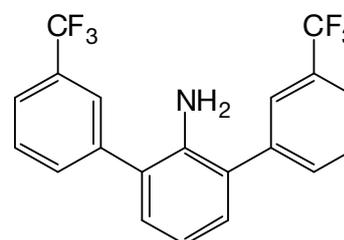
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,52$ (s, 6H, CH_3), 2,53 (s, 6H, CH_2), 4,12 (s, 2H, NH_2), 7,04 (t, 1H, H_{arom}), 7,32 (d, 2H, H_{arom}), 7,42 (d, 2H, H_{arom}), 7,48 (d, 2H, H_{arom}), 7,52 (s, 2H, H_{arom}). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 19,63, 19,97, 118,13, 126,71, 127,91, 129,60, 130,19, 130,58, 135,51, 137,09, 137,43, 141,01$. – $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$ (301,44): Berechnet: C 87,66, H 7,69 N 4,65; Gefunden: C 87,61, H 7,67, N 4,68.



Synthese von 3,3''-Bis(trifluormethyl)-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T8)

3-Trifluormethylphenylboronsäure (**B5**; 37,2 g, 195,9 mmol), 2,6-Dibromanilin (18,9 g, 75,2 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10,4 g, 9,0 mmol), Na_2CO_3 (53,8 g, 508,0 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 15,5 g (54%).

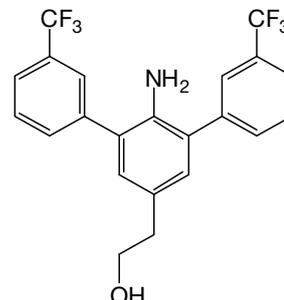
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 3,88$ (s, 2H, NH_2), 7,05 (t, 1H, H_{arom}), 7,26 (d, 2H, H_{arom}), 7,69 (t, 2H, H_{arom}), 7,76 (d, 2H, H_{arom}), 7,84 (d, 2H, H_{arom}), 7,95 (s, 2H, H_{arom}). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 118,79, 124,31$ (q, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 272,50$ Hz), 124,31 (d, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,63$ Hz), 126,21 (d, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,69$ Hz), 126,70, 129,58, 130,56, 131,30 (q, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 32,16$ Hz), 132,86, 140,43, 140,80. – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, CFCl_3 , 376 MHz): $\delta = -62,8$.



Synthese von 2-(2'-Amino-3,3''-bis(trifluormethyl)-1,1';3',1''-terphenyl-5'-yl)ethanol (T9)

3-Trifluormethylphenylboronsäure (**B5**; 15,6 g, 82,1 mmol), 2-(4-Amino-3,5-dibromphenyl)ethanol (9,3 g, 31,5 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (4,4 g, 3,8 mmol), Na₂CO₃ (22,6 g, 213,0 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 5,4 g (40%).

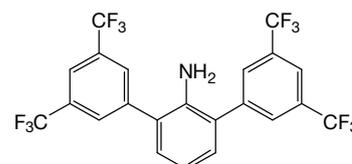
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,59 (t, 1H, OH), 2,85 (t, 2H, CH₂), 3,74 (s, 2H, NH₂), 3,88 (q, 2H, CH₂), 7,04 (s, 2H, H_{arom}), 7,60 – 7,68 (m, 4H, H_{arom}), 7,77 (d, 2H, H_{arom}), 7,82 (s, 2H, H_{arom}). - ¹⁹F-NMR (C₂D₂Cl₄, CFCl₃, 376 MHz): δ = -62,7.



Synthese von 3,3,3'',5''-Tetrakis(trifluormethyl)-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T10)

3,5-Bis(trifluormethyl)phenylboronsäure (**B6**; 16,0 g, 62,0 mmol), 2,6-Dibromanilin (6,0 g, 23,9 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (3,3 g, 2,9 mmol), Na₂CO₃ (17,1 g, 161,3 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 5,0 g (41%).

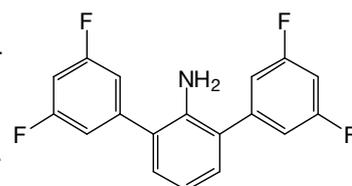
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 3,73 (s, 2H, NH₂), 7,00 (t, 1H, H_{arom}), 7,21 (d, 2H, H_{arom}), 7,92 (d, 2H, H_{arom}), 8,03 (s, 4H, H_{arom}). - ¹⁹F-NMR (C₂D₂Cl₄, CFCl₃, 376 MHz): δ = -63,1.



Synthese von 3,5,3'',5''-Tetrafluor-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T11)

3,5-Difluorphenylboronsäure (**B7**; 15,7 g, 99,4 mmol), 2,6-Dibromanilin (9,6 g, 38,3 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (5,3 g, 4,6 mmol), Na₂CO₃ (27,4 g, 258,5 mmol); Aufreinigung: Hexan – EtOAc = 96 : 4; weißer Feststoff; Ausbeute: 6,0 g (49%).

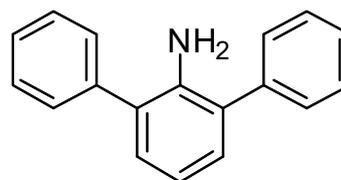
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 3,91 (s, 2H, NH₂), 6,83 – 6,89 (m, 2H, H_{arom}), 6,91 (t, 1H, H_{arom}), 7,07 – 7,12 (m, 4H, H_{arom}), 7,15 (d, 2H, H_{arom}). - ¹⁹F-NMR (C₂D₂Cl₄, CFCl₃, 376 MHz): δ = -110,1.



Synthese von 1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T12)

Phenylboronsäure (45,0 g, 369,1 mmol), 2,6-Dibromanilin (35,6 g, 141,9 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (19,7 g, 17,0 mmol), Na₂CO₃ (101,5 g, 957,7 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 29,2 g (84%).

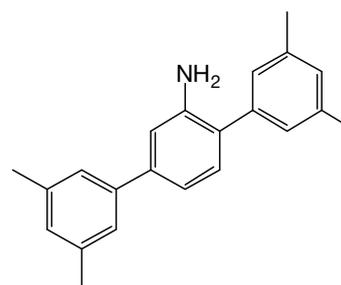
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 3,91$ (s, 2H, NH_2), 6,92 (t, 1H, H_{arom}), 7,17 (d, 2H, H_{arom}), 7,40 (t, 2H, H_{arom}), 7,51 (t, 4H, H_{arom}), 7,52 (d, 4H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 118,23$, 127,36, 127,87, 128,99, 129,36, 129,85, 139,73, 140,87.



Synthese von 3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';4',1''-terphenyl-2'-ylamin (T13)

3,5-Dimethylphenylboronsäure (**B3**; 25,0 g, 166,7 mmol), 2,5-Dibromanilin (16,1 g, 64,2 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (8,9 g, 7,7 mmol), Na_2CO_3 (45,9 g, 433,1 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 16,3 g (84%).

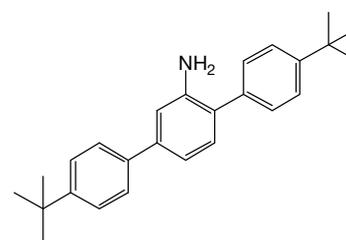
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,46$ (s, 6H, CH_3), 2,47 (s, 6H, CH_3), 3,96 (s, 2H, NH_2), 7,05 (ds, 1H, H_{arom}), 7,08 (s, 2H, H_{arom}), 7,13 (dd, 1H, H_{arom}), 7,20 (s, 2H, H_{arom}), 7,27 (d, 1H, H_{arom}), 7,32 (s, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,55$, 21,60, 114,26, 117,65, 125,02, 126,82, 126,86, 128,93, 129,06, 130,85, 138,27, 138,48, 139,14, 140,88, 141,20, 143,73. - $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$ (301,44): Berechnet: C 87,66, H 7,69 N 4,65; Gefunden: C 87,50, H 7,67, N 4,62.



Synthese von 3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';4',1''-terphenyl-2'-ylamin (T14)

4-t-Butylphenylboronsäure (**B8**; 27,0 g, 151,7 mmol), 2,5-Dibromanilin (14,6 g, 58,2 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (8,1 g, 7,0 mmol), Na_2CO_3 (41,6 g, 392,5 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 14,1 g (68%).

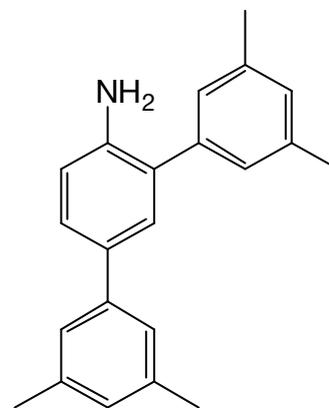
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,40$ (s, 9H, CH_3), 1,41 (s, 9H, CH_3), 3,92 (s, 2H, NH_2), 7,03 (ds, 1H, H_{arom}), 7,11 (dd, 1H, H_{arom}), 7,24 (d, 1H, H_{arom}), 7,46 – 7,52 (q, 6H, H_{arom}), 7,60 (d, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 31,50$, 34,55, 34,60, 113,99, 117,45, 125,78, 125,86, 126,46, 126,56, 128,66, 130,99, 160,01, 137,63, 140,71, 143,89, 150,10, 150,36. - $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}$ (357,53): Berechnet: C 87,34, H 8,74 N 3,92; Gefunden: C 87,22, H 8,69, N 3,90.



Synthese von 3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-4'-ylamin (T15)

3,5-Dimethylphenylboronsäure (**B3**; 28,0 g, 186,7 mmol), 2,4-Dibromanilin (18,0 g, 71,7 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (9,95 g, 8,6 mmol), Na₂CO₃ (51,3 g, 484,0 mmol); gelbes Öl; Ausbeute: 11,8 g (55%).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 2,42 (s, 6H, CH₃), 2,44 (s, 6H, CH₃), 3,90 (s, 2H, NH₂), 6,86 (d, 1H, H_{arom}), 6,99 (s, 1H, H_{arom}), 7,08 (s, 1H, H_{arom}), 7,18 (s, 2H, H_{arom}), 7,27 (s, 2H, H_{arom}), 7,46 (s, 1H, H_{arom}), 7,48 (d, 1H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 21,57, 21,61, 113,26, 116,04, 124,42, 126,94, 128,14, 129,05, 129,15, 131, 49, 138,27, 138,56, 139,35, 139,63, 140,81, 142,85. - C₂₂H₂₃N (301,44): Berechnet: C 87,66, H 7,69 N 4,65; Gefunden: C 87,80, H 7,72, N 4,56.



10.6 Synthese der unverbrückten α -Diimine

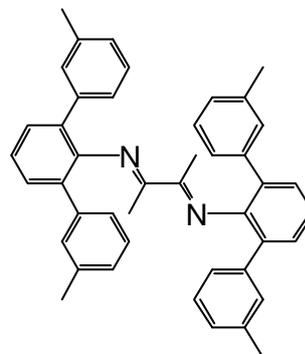
Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 2,2 Äquivalenten des Terphenylamins, 0,06 Äquivalenten *para*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 150 mL Benzol wurde ein Äquivalent 2,3-Butandion gegeben. Zur Synthese der unsymmetrischen Diimine wurden jeweils 1,05 Äquivalente des Terphenylamins mit und ohne Alkoholgruppe eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zwischen 36 h (2,4- und 2,5-Terphenylamine) und 72 h (2,6-Terphenylamine) am Wasserabscheider erhitzt. Nach einiger Zeit verfärbte sich das Reaktionsgemisch orange. Nach beendeter Reaktionszeit ließ man abkühlen und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück blieb ein Öl bzw. ein Feststoff. Man löste/suspendierte den Rückstand in Dichlormethan und fällte mit Methanol. Dies wurde mehrmals wiederholt. Das gelbe Diimin wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Die alkyhydroxyfunktionalisierten Diimine wurden säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat = 3 : 1) isoliert.

Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D1)

3,3''-Dimethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (**T1**; 5,0 g, 18,3 mmol), 2,3-Butandion (665 mg, 7,6 mmol), p-TosOH·H₂O (87 mg, 0,46 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 3,5 g (80%).

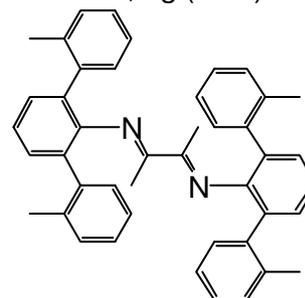
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,46 (s, 6H, CH₃), 2,20 (s, 12H, CH₃), 7,00 – 7,06 (m, 12H, H_{arom}), 7,14 (s, 4H, H_{arom}), 7,21 (t, 2H, H_{arom}), 7,30 (d, 4H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 16,01, 21,47, 124,24, 125,96, 127,72, 127,75, 129,39, 129,88, 130,93, 136,94, 139,49, 146,43, 166,29. - C₄₄H₄₀N₂ (596,82): Berechnet: C 88,55, H 6,76 N 4,69; Gefunden: C 88,41, H 6,74, N 4,64.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(2-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D2)

2,2''-Dimethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (**T3**; 4,5 g, 16,5 mmol), 2,3-Butandion (644 mg, 7,5 mmol), p-TosOH·H₂O (85 mg, 0,45 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,7 g (38%).

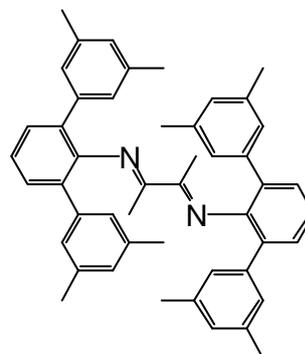
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,05 (s, 6H, CH₃), 2,04 (br. s, 12H, CH₃), 6,90 – 7,21 (m, 22H, H_{arom}). - C₄₄H₄₀N₂ (596,82): Berechnet: C 88,55, H 6,76 N 4,69; Gefunden: C 88,20, H 6,66, N 4,55.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D3)

3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (**T4**; 8,0 g, 26,5 mmol), 2,3-Butandion (1,04 g, 12,1 mmol), p-TosOH·H₂O (138 mg, 0,73 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 4,4 g (56%).

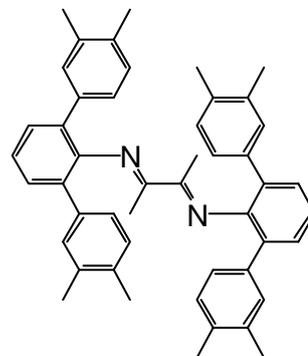
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,50 (s, 6H, CH₃), 2,17 (s, 24H, CH₃), 6,79 (s, 4H, H_{arom}), 7,00 (s, 8H, H_{arom}), 7,22 (t, 2H, H_{arom}), 7,33 (d, 4H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 15,35, 21,32, 124,29, 126,85, 128,50, 129,15, 130,55, 136,81, 139,24, 146,64, 164,91. - C₄₈H₄₈N₂ (652,93): Berechnet: C 88,30, H 7,41 N 4,29; Gefunden: C 88,12, H 7,31, N 4,22.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D4)

3,4,3'',4''-Tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T7; 6,0 g, 19,9 mmol), 2,3-Butandion (779 mg, 9,0 mmol), p-TosOH·H₂O (103 mg, 0,54 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 2,8 g (47%).

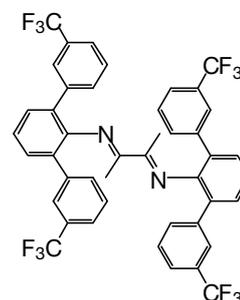
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,55 (s, 6H, CH₃), 2,21 (s, 12H, CH₃), 2,32 (s, 12H, CH₃), 6,91 (s, 8H, H_{arom}), 7,17 (s, 4H, H_{arom}), 7,21 (t, 2H, H_{arom}), 7,31 (d, 4H, H_{arom}), 7,41 (s, 2H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 16,85, 19,74, 124,15, 126,41, 128,50, 129,04, 130,51, 131,23, 134,66, 135,86, 137,46, 145,95, 167,47. - C₄₈H₄₈N₂ (652,93): Berechnet: C 88,30, H 7,41 N 4,29; Gefunden: C 88,24, H 7,40, N 4,27.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3-trifluormethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D5)

3,3''-Bis(trifluormethyl)-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T8; 5,2 g, 13,6 mmol), 2,3-Butandion (534 mg, 6,2 mmol), p-TosOH·H₂O (70 mg, 0,37 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 3,5 g (80%).

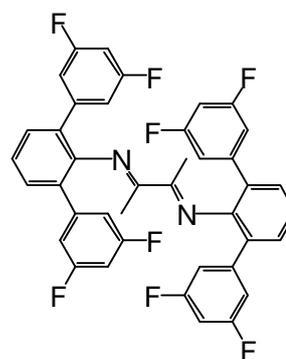
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,38 (s, 6H, CH₃), 7,26 - 7,34 (m, 10H, H_{arom}), 7,40 - 7,45 (m, 8H, H_{arom}), 7,60 (s, 4H, H_{arom}). - ¹⁹F-NMR (C₂D₂Cl₄, CFCl₃, 376 MHz): δ = -62,9.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3,5-difluorphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D6)

3,5,3'',5''-Tetrafluor-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (T11; 5,2 g, 16,4 mmol), 2,3-Butandion (587 mg, 6,8 mmol, 587 mg), p-TosOH·H₂O (78 mg, 0,41 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,45 g (31%).

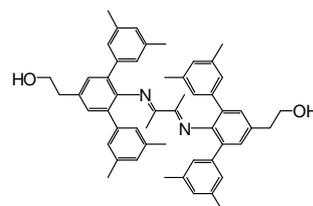
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,45 (s, 6H, CH₃), 6,68 - 6,72 (m, 4H, H_{arom}), 6,81 - 6,82 (m, 8H, H_{arom}), 7,24 - 7,32 (m, 6H, H_{arom}). - ¹⁹F-NMR (C₂D₂Cl₄, CFCl₃, 376 MHz): δ = -111,9.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)-4-(2-hydroxyethyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D7)

2-2'-Amino-3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-5'-yl-ethanol (**T5**; 4,8 g, 13,9 mmol), 2,3-Butandion (544 mg, 6,3 mmol), p-TosOH·H₂O (72 mg, 0,38 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,7 g (36%).

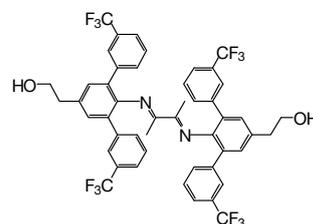
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,46 (s, 6H, CH₃), 1,51 (t, 2H, OH), 2,13 (s, 24H, CH₃), 2,91 (t, 4H, CH₂), 3,90 (q, 4 H, CH₂), 6,77 (s, 4H, H_{arom}), 6,97 (s, 8H, H_{arom}), 7,15 (s, 4H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 15,13, 21,01, 38,50, 63,49, 126,54, 128,27, 129,41, 130,46, 133,67, 136,59, 138,89, 144,78, 164,94. - C₅₂H₅₆N₂O₂ (741,01): Berechnet: C 84,28, H 7,62, N 3,78; Gefunden: C: 83,07, H 7,55, N 3,72.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3-trifluormethylphenyl)-4-(2-hydroxyethyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D8)

2-(2'-Amino-3,3''-bis(trifluormethyl)-1,1';3',1''-terphenyl-5'-yl)ethanol (**T9**; 5,2 g, 13,6 mmol), 2,3-Butandion (534 mg, 6,2 mmol), p-TosOH·H₂O (70 mg, 0,46 mmol); gelbes Feststoff; Ausbeute: 3,5 g (80%).

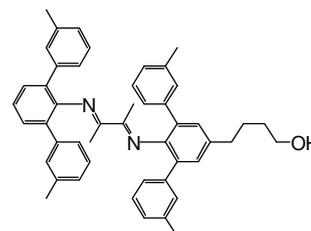
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,38 (s, 6H, CH₃), 7,26 – 7,34 (m, 10H, H_{arom}), 7,40 – 7,45 (m, 8H, H_{arom}), 7,60 (s, 4H, H_{arom}). - ¹⁹F-NMR (C₂D₂Cl₄, CFCl₃, 376 MHz): δ = -62,9.



Synthese von N-(2,6-Bis(3-methylphenyl)-4-(4-hydroxybutyl)phenyl)-N'-(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D9)

4-(2'-Amino-3,3''-dimethyl-[1,1';3',1''] terphenyl-5'-yl)butan-1-ol (T2; 5,0 g, 14,47 mmol), 3,3''-Di-methyl-1,1';3',1' '-terphenyl-2'-ylamin (T1; 3,96 g, 14,47 mmol), 2,3-Butandion (1,13 g, 13,13 mmol), p-TosOH·H₂O (150 mg, 0,79 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,9 g (22%).

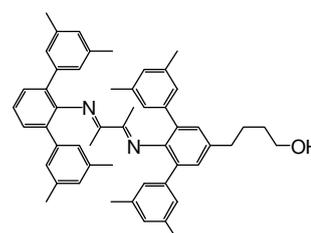
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,33 (t, 1H, OH), 1,46 (s, 6H, CH₂), 1,63 – 1,68 (m, 2H, CH₂), 1,71 – 1,77 (m, 2H, CH₂), 2,20 – 2,21 (m, 12H, CH₃), 2,69 (t, 2H, CH₂), 3,67 (q, 2H, CH₂), 7,00 – 7,07 (m, 12H, H_{arom}), 7,13 – 7,15 (m, 6H, H_{arom}), 7,23 (t, 1H, H_{arom}), 7,31 (d, 2H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 16,02, 16,07, 21,47, 27,72, 32,51, 35,16, 62,92, 124,20, 125,97, 127,66, 127,68, 127,71, 129,37, 129,88, 130,82, 130,93, 136,93, 137,93, 139,50, 139,69, 144,17, 146,45, 166,42, 166,54. - C₄₈H₄₈N₂O (668,93): Berechnet: C 86,19, H 7,23 N 4,19; Gefunden: C 86,11, H 7,20, N 4,15.



Synthese von N-(2,6-Bis(3,5-dimethylphenyl)-4-(4-hydroxybutyl)phenyl)-N'-(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D10)

3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';3',1' '-terphenyl-2'-ylamin (T6; 4,0 g, 13,3 mmol), 4-(2'-Amino-3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1';3',1' '-terphenyl-5'-yl)butan-1-ol (T4; 5,0 g, 13,4 mmol), 2,3-Butandion (1,1 g, 12,8 mmol), p-TosOH·H₂O (146 mg, 0,77 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,9 g (21%).

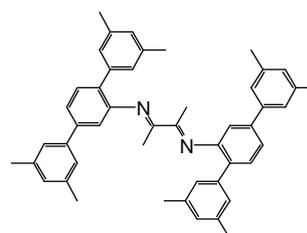
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400.13 MHz): δ = 1,27 (t, 1H, OH), 1,45 (s, 6H, CH₃), 1,60 – 1,78 (m, 4H, CH₂), 2,12 – 2,13 (m, 24H, CH₃), 2,68 (t, 2H, CH₂), 3,66 (q, 2H, CH₂), 6,76 (s, 4H, H_{arom}), 6,96 (s, 8H, H_{arom}), 7,11 (s, 2H, H_{arom}), 7,18 (t, 1H, H_{arom}), 7,29 (d, 2H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 15,32, 15,38, 21,30, 27,75, 32,50, 35,20, 62,95, 124,24, 126,85, 128,41, 128,48, 129,13, 130,38, 130,53, 136,78, 136,81, 137,89, 139,23, 139,42, 144,40, 146,65, 165,01, 165,16. - C₅₂H₅₆N₂O (725,04): Berechnet: C 86,14, H 7,79, N 3,86; Gefunden: C: 86,22, H 7,55, N 3,74.



Synthese von N,N'-Bis(2,5-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D11)

3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';4',1''-terphenyl-4'-ylamin (T13; 5,1 g, 16,9 mmol), 2,3-Butandion (662 mg, 7,7 mmol), p-TosOH·H₂O (88 mg, 0,46 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 4,1 g (82%).

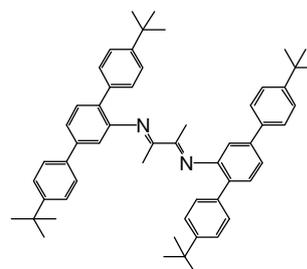
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,92 (s, 6H, CH₃), 2,26 (s, 12H, CH₃), 2,43 (s, 12H, CH₃), 6,90 (s, 2H, H_{arom}), 6,99 (ds, 2H, H_{arom}), 7,06 (br. s, 6H, H_{arom}), 7,32 (s, 4H, H_{arom}), 7,44 (dd, 2H, H_{arom}), 7,50 (d, 2H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 16,23, 21,42, 21,63, 117,01, 122,99, 124,98, 127,00, 128,49, 128,60, 129,97, 130,66, 137,24, 138,47, 138,81, 140,28, 140,53, 148,84, 167,86. - C₄₈H₄₈N₂ (652,93): Berechnet: C 88,30, H 7,41 N 4,29; Gefunden: C 88,13, H 7,32, N 4,22.



Synthese von N,N'-Bis(2,5-bis-(4-tert-butylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D12)

4,4''-Di-tert-butyl-1,1';4',1''-terphenyl-2'-ylamin (T14; 4,6 g, 12,9 mmol), 2,3-Butandion (504 mg, 5,9 mmol), p-TosOH·H₂O (67 mg, 0,35 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 3,1 g (69%).

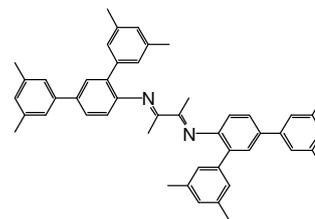
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,36 (s, 18H, CH₃), 1,40 (s, 18H, CH₃), 2,01 (s, 6H, CH₃), 6,96 (ds, 2H, H_{arom}), 7,36 (br. s, 8H, H_{arom}), 7,49 – 7,54 (m, 8H, H_{arom}), 7,63 (d, 4H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 16,54, 31,50, 34,54, 34,59, 117,07, 122,88, 124,84, 125,94, 126,62, 128,92, 130,22, 130,68, 135,99, 137,18, 140,08, 148,64, 149,89, 150,70, 168,35.



Synthese von N,N'-Bis(2,4-bis-(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D13).

3,5,3'',5''-Tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-4'-ylamin (T15; 5,5 g, 18,2 mmol), 2,3-Butandion (714 mg, 8,3 mmol), p-TosOH·H₂O (95 mg, 0,5 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 3,0 g (55%).

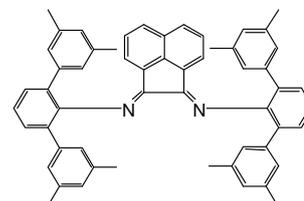
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,61$ (s, 6H, CH_3), 2,27 (s, 12H, CH_3), 2,42 (s, 12H, CH_3), 6,81 (d, 2H, H_{arom}), 6,92 (s, 2H, H_{arom}), 7,03 (s, 2H, H_{arom}), 7,06 (s, 4H, H_{arom}), 7,31 (s, 4H, H_{arom}), 7,58 (dd, 2H, H_{arom}), 7,66 (ds, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 16,24$, 21,42, 21,63, 119,20, 124,88, 126,47, 127,08, 128,65, 128,90, 129,02, 131,65, 137,21, 137,29, 138,46, 139,20, 140,57, 147,60, 167,81. - $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_2$ (652,93): Berechnet: C 88,30, H 7,41 N 4,29; Gefunden: C 88,23, H 7,39, N 4,28.



N,N'-Bis(2,6-bis-(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-acenaphthen-1,3-butadien (AD)

3,5,3'',5''-Dimethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (**T4**; 5,0 g, 18,3 mmol), Acenaphthenquinon (1,38 g, 7,6 mmol), p-Tos-OH·H₂O (87 mg, 0,46 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 0,2 g (3,5%).

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d₈, 400,13 MHz): $\delta = 1,76$ (s, 6H, CH_3), 1,86 (s, 6H, CH_3), 2,16 (s, 6H, CH_3), 2,40 (s, 6H, CH_3), 5,83 (s, 1H, H_{arom}), 6,13 (s, 2H, H_{arom}), 6,39 (s, 1H, H_{arom}), 6,65 (m, 2H, H_{arom}), 6,85 (s, 2H, H_{arom}), 6,87 – 6,91 (m, 2H, H_{arom}), 6,93 (d, 1H, H_{arom}), 7,10 (d, 1H, H_{arom}), 7,12 (s, 2H, H_{arom}), 7,20 (d, 1H, H_{arom}), 7,30 (dd, 1H, H_{arom}), 7,40 (dd, 1H, H_{arom}), 7,42 (t, 1H, H_{arom}), 7,49 (t, 1H, H_{arom}), 7,60 (d, 1H, H_{arom}), 7,71 (d, 1H, H_{arom}), 7,72 (d, 1H, H_{arom}), 7,86 (d, 1H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d₈, 100,16 MHz): $\delta = 21,26$, 21,48, 21,57, 21,71, 119,91, 121,51, 124,26, 124,76, 125,36, 126,91, 128,18, 128,58, 128,70, 128,79, 129,12, 129,26, 129,32, 129,50, 131,48, 131,71, 131,87, 132,81, 133,79, 136,89, 137,01, 138,44. - $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{N}_2$ (748,99): Berechnet: C 89,80, H 6,46 N 3,74; Gefunden: C 89,74, H 6,56, N 3,70. - Massenspektrum (MALDI): m/z: 748,5 (MH^+ -Borat).



10.7 Synthese der Oxalyldiamide

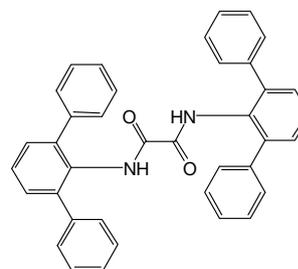
Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 2,1 Äquivalenten des entsprechenden Terphenylamins in 40 mL trockenem Pyridin wurde auf 0 °C abgekühlt. Dazu tropfte man ein Äquivalent Oxalylchlorid und rührte bei Raumtemperatur 12 Stunden. Dann fügte man Wasser hinzu, extrahierte mit Dichlormethan und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück blieb ein weiß-brauner Feststoff. Dieser wurde in Isopropanol suspendiert, bei 80 °C 30 Minuten gerührt, abgekühlt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Zurück blieb ein weißer Feststoff.

Synthese von N,N'-Bis(terphenyl)-oxalyldiamid (O1)

1,1';3',1''-Terphenyl-2'-ylamin (**T12**; 6,4 g, 26,1 mmol), Oxalylchlorid (1,58 g, 12,5 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 4,8 g (71%).

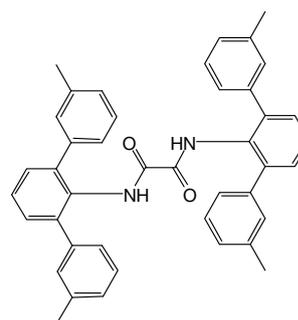
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 7,24 - 7,26$ (m, 8H, H_{arom}), 7,38 - 7,40 (m, 16H, H_{arom}), 7,48 (d, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 127,54$, 128,13, 128,42, 128,50, 129,34, 130,00, 138,84, 139,69, 157,24. - $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (544,66): Berechnet: C 83,80, H 5,18 N 5,14; Gefunden: C 83,51, H 5,21, N 5,29.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-oxalyldiamid (O2)

3,3''-Dimethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (**T1**; 3,2 g, 11,7 mmol), Oxalylchlorid (0,70 g, 5,5 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 2,2 g (67%).

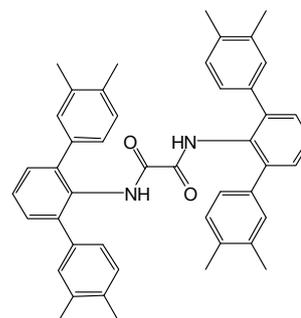
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,40$ (s, 12H, CH_3), 7,06 (d, 4H, H_{arom}), 7,16 (s, 4H, H_{arom}), 7,19 - 7,25 (m, 8H, H_{arom}), 7,38 (d, 4H, H_{arom}), 7,46 (t, 2H, H_{arom}), 8,48 (s, 2H, NH). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,64$, 125,34, 127,94, 128,09, 128,29, 129,33, 129,45, 129,96, 138,04, 138,89, 139,75, 157,32 - $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (600,77): Berechnet: C 83,97, H 6,04 N 4,66; Gefunden: C 83,81, H 6,18, N 4,55.



Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenyl)-oxalyldiamid (O3)

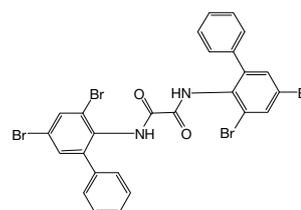
3,4,3'',4''-Tetramethyl-1,1';3',1''-terphenyl-2'-ylamin (**T7**; 5,2 g, 17,3 mmol), Oxalylchlorid (1,05 g, 8,3 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 3,5 g (64%).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 2,29 (s, 12H, CH₃), 2,33 (s, 12 H, CH₃), 6,98 (d, 4H, H_{arom}), 7,05 (d, 4H; H_{arom}), 7,13 (s, 4H, H_{arom}), 7,35 (d, 4H, H_{arom}), 7,42 (t, 2H, H_{arom}), 8,51 (s, 2H, NH). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 19,74, 19,93, 125,59, 129,39, 129,92, 130,07, 135,71, 136,57, 136,74, 139,46, 157,60. - C₄₆H₄₄N₂O₂ (656,88): Berechnet: C 84,11, H 6,75 N 4,26; Gefunden: C 83,14, H 6,77, N 4,21.

**Synthese von N,N'-Bis(3,5-dibrom-biphenyl-2-yl)-oxalyldiamid (O4)**

3,5-Dibrom-biphenyl-2-ylamin (8,4 g, 25,7 mmol), Oxalylchlorid (1,55 g, 12,2 mmol); weißer Feststoff; Ausbeute: 5,7 g (66%).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 7,23 – 7,25 (m, 4H, H_{arom}), 7,36 – 7,40 (m, 6H, H_{arom}), 7,52 (ds, 2H, H_{arom}), 7,82 (ds, 2H, H_{arom}), 8,62 (s, 2H, NH). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 122,26, 123,48, 128,13, 128,55, 128,72, 130,58, 132,94, 134,50, 136,99, 143,14, 157,18. - C₂₆H₁₆Br₄N₂O₂ (708,05): Berechnet: C 44,11, H 2,28 N 3,96; Gefunden: C 43,61, H 2,43, N 3,91.

**10.8 Synthese der Bis-Imidoylchloride****Allgemeine Arbeitsvorschrift**

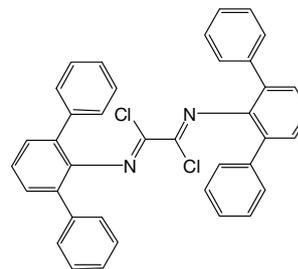
Ein Äquivalent des entsprechenden Oxalyldiamids wurde in 30 mL trockenem Toluol suspendiert. Zu dem Gemisch fügte man 2 Äquivalente PCl₅ und 4 Äquivalente SOCl₂ hinzu und rührte eine Stunde bei 60 °C. Die orange Lösung wurde konzentriert und durch Zugabe von Pentan ein gelber Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Synthese von N,N'-Bis(terphenyl)-1,4-diaza-2,3-dichlorbutadien (IC1)

N,N'-Bis(terphenyl)-oxalyldiamid (**O1**; 3,0 g, 5,51 mmol), PCl_5 (2,29 g, 11,01 mmol), SOCl_2 (2,6 g, 21,9 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 2,7 g (84%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 7,23 - 7,42$ (m, 26H, H_{arom}).

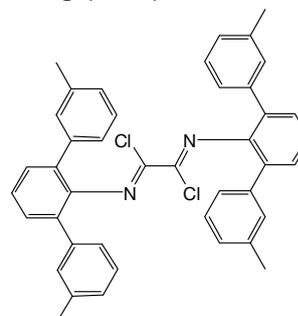
- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 126,09, 127,38, 128,13, 128,97, 129,62, 131,51, 138,38, 138,54, 142,12$. - $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (581,55): Berechnet: C 78,48, H 4,51 N 4,82; Gefunden: C 78,34, H 4,65, N 4,79.

**Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dichlorbutadien (IC2)**

N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-oxalyldiamid (**O2**; 3,5 g, 5,8 mmol), PCl_5 (2,4 g, 11,5 mmol), SOCl_2 (2,8 g, 23,5 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 3,0 g (81%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,21$ (s, 12H, CH_3), 7,05 - 7,15 (m, 16H, H_{arom}), 7,32 - 7,40 (m, 6H, H_{arom}).

- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,44, 125,91, 126,05, 127,98, 128,22, 129,40, 129,82, 131,38, 137,30, 137,41, 138,31, 142,11$. - $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (637,64): Berechnet: C 79,11, H 5,37 N 4,39; Gefunden: C 78,97, H 5,47, N 4,34.

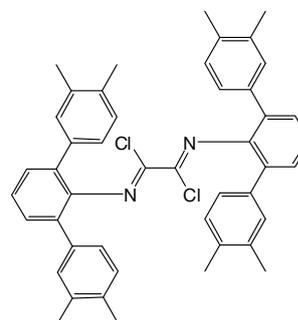
**Synthese von N,N'-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dichlorbutadien (IC3)**

N,N'-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenyl)-oxalyldiamid (**O3**; 2,3 g, 3,50 mmol), PCl_5 (1,5 g, 7,2 mmol), SOCl_2 (1,6 g, 13,45 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 2,07 g (85%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,18$ (s, 12H, H_{arom}), 2,29 (s,

12H, H_{arom}), 6,96 - 7,02 (m, 8H, H_{arom}), 7,13 (s, 4H, H_{arom}), 7,31 - 7,40 (m, 6H, H_{arom}).

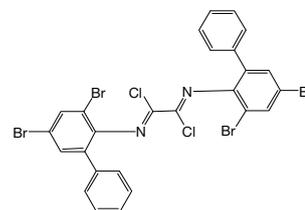
- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 19,71, 19,73, 125,99, 126,33, 129,31, 129,40, 130,53, 131,76, 135,34, 136,13, 136,22, 137,59, 141,58$. - $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (693,75): Berechnet: C 79,64, H 6,10 N 4,04; Gefunden: C 79,52, H 6,07, N 3,88.



Synthese von N,N'-Bis(3,5-dibrom-biphenyl-2-yl)-1,4-diaza-2,3-dichlorbutadien (IC4)

N,N'-Bis(3,5-dibrom-biphenyl-2-yl)-oxalyldiamid (O4; 4,0 g, 5,65 mmol), PCl₅ (3,5 g, 16,81 mmol), SOCl₂ (4,0 g, 33,62 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 3,2 g (76%).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 7,23 – 7,25 (m, 4H, H_{arom}), 7,21 – 7,34 (m, 10H, H_{arom}), 7,53 (ds, 2H, H_{arom}) 7,80 (ds, 2H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 113,31, 119,05, 128,41, 128,51, 128,64, 132,42, 133,99, 134,37, 136,41, 141,80, 142,48. - C₂₆H₁₆Br₄N₂O₂ (708,05): Berechnet: C 44,11, H 2,28 N 3,96; Gefunden: C 43,94, H 2,43, N 3,91.

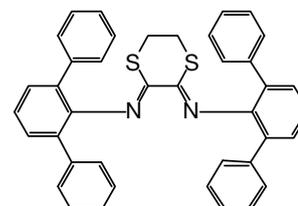
**10.9 Synthese der 1,4-dithianverbrückten Diimine****Allgemeine Arbeitsvorschrift**

Zu 5 Äquivalenten NaH in absolutem THF wurden 5 Äquivalente 1,2-Ethandithiol bei 0 °C zugegeben und 30 Minuten gerührt. Man erwärmte auf RT und rührte weitere 2 Stunden. Das Dichlorid, gelöst in absolutem THF, wurde langsam zugetropft. Die gelbe Lösung wurde 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde separiert und im Vakuum eingengt. Man löste den Rückstand in Dichlormethan und fällte mit Methanol. Dies wurde mehrmals wiederholt. Das gelbe Diimin wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

Synthese von 2,3-Bis(2,6-diphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian (SD1)

N,N'-Bis(terphenyl)-1,4-diaza-2,3-dichlorbutadien (IC1; 1,5 g, 2,6 mmol), Ethandithiol (1,21 g, 12,8 mmol), NaH (308 mg, 12,8 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,25 g (81%).

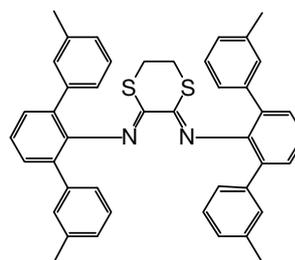
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 2,06 (s, 4H, CH₂), 7,29 – 7,35 (m, 14H, H_{arom}), 7,42– 7,44 (m, 4H, H_{arom}), 7,47 – 7,49 (m, 8H, H_{arom}). - ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100,16 MHz): δ = 30,28, 125,04, 126,76, 127,66, 129,48, 129,69, 131,28, 145,11, 154,11. - C₄₀H₃₀N₂S₂ (600,81): Berechnet: C 79,70, H 5,02 N 4,65; Gefunden: C 79,56, H 5,14, N 4,63. - Massenspektrum (CI): m/z: 603 (MH⁺).



Synthese von 2,3-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian (SD2)

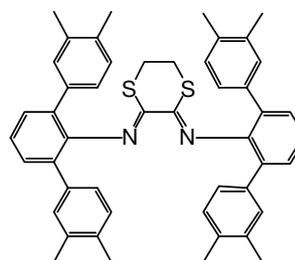
N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dichlor-butadien (**IC2**; 2,0 g, 3,1 mmol), Ethandithiol (1,48 g, 15,7 mmol), NaH (377 mg, 15,7 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,25 g (60%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,01$ (s, 4H, CH_2), 2,26 (s, 12H, H_{arom}), 7,08 (d, 4H, H_{arom}), 7,20 (t, 4H, H_{arom}), 7,28 – 7,35 (m, 10H, H_{arom}), 7,44 (d, 4H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,51$, 30,39, 124,97, 126,76, 127,48, 27,73, 129,26, 130,55, 131,23, 137,01, 139,02, 144,94, 153,91. - $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_2$ (658,92): Berechnet: C 80,20, H 5,81 N 4,25; Gefunden: C 80,05, H 5,80, N 4,20. - Massenspektrum (CI): m/z: 659 (MH^+).

**Synthese von 2,3-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian (SD3)**

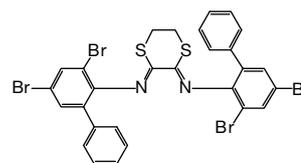
N,N'-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dichlorbutadien (**IC3**; 2,1 g, 3,0 mmol), Ethandithiol (1,43 g, 15,2 mmol), NaH (364 mg, 15,2 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 0,9 (42%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,99$ (s, 4H, CH_2), 2,13 (s, 12H, CH_3), 2,25 (s, 12H, H_{arom}), 7,03 (d, 4H, H_{arom}), 7,21 (d, 4H, H_{arom}), 7,26 – 7,30 (m, 6H, H_{arom}), 7,40 (d, 4H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 19,56$, 19,60, 30,20, 124,85, 127,10, 128,97, 129,07, 131,04, 131,12, 134,83, 135,59, 136,73, 145,00, 153,87. - $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{S}_2$ (715,02): berechnet: C 80,63, H 6,48 N 3,92; gefunden: C 80,49, H 6,43, N 3,88. - Massenspektrum (CI): m/z: 715 (MH^+).

**Synthese von 2,3-Bis(2,4-dibrom-5-phenyl-phenylimino)-[1,4]-dithian (SD4)**

N,N'-Bis(3,5-dibrom-biphenyl-2-yl)-1,4-diaza-2,3-dichlorbutadien (**IC4**; 1,8 g, 2,4 mmol), Ethandithiol (1,14 g, 12,1 mmol), NaH (291 mg, 12,1 mmol); gelber Feststoff; Ausbeute: 1,2 g (65%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 2,06$ (s, 4H, CH_2), 7,29 – 7,35 (m, 14H, H_{arom}), 7,42– 7,44 (m, 4H, H_{arom}), 7,47 –7,49 (m, 8H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 30,28$, 125,04, 126,76, 127,66, 129,48, 129,69, 131,28, 145,11, 154,11. - $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (766,21): Berechnet: C 43,89, H 2,37 N 3,66; Gefunden: C 43,71, H 2,33, N 3,64. – Massenspektrum (CI): m/z: 767 (MH^+).



10.10 Synthese von Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat

Eine Lösung von 9,8 g (40 mmol) Brompentafluorbenzol in 300 ml absolutem Hexan wurden auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 25 mL (40 mmol) einer 1,6M Lösung von BuLi in Hexan versetzt. Die Lösung wurde auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und mit 10 mL (10 mmol) einer 1M Lösung von BCl_3 in Hexan versetzt. Man ließ eine Stunde bei RT rühren. Hierbei fiel teilweise $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ aus. Zu dieser Suspension wurden 2,8 g (10 mmol) Tritylchlorid gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch kanariengelb verfärbte. Man rührte über Nacht, filtrierte und nahm den festen Rückstand in 200 mL Dichlormethan auf. Das unlösliche LiCl wurde abfiltriert und das Filtrat soweit eingeeengt, bis ein öliger Rückstand zurückblieb. Man versetzte mit 500 mL Hexan und überführte den öligen Rückstand mittels Ultraschall in einen gelb-braunen Feststoff. Letzterer wurde abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet. Durch Abkühlen in flüssigem Stickstoff, pulverisieren und erneutem Trocknen am Hochvakuum konnten letzte Lösungsmittelreste entfernt werden. Man erhielt 5,6 g (61%) eines braunen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 7,64$ (d, 6H, CH_{arom}), 7,88 (t, 6H, H_{arom}), 8,27 (t, 3H, H_{arom}).

10.11 Synthese der Nickel(II)komplexe

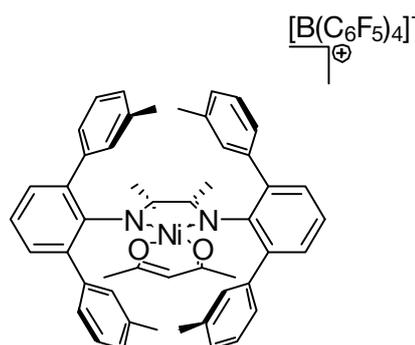
Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von einem Äquivalent des Aryldiimins und $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in 50 mL absolutem Dichlormethan fügte man ein Äquivalent $[\text{CPh}_3] [\text{SbCl}_6]$, $[\text{CPh}_3] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gelöst in 15 mL absolutem Dichlormethan hinzu. Die rote Lösung wurde 4 Stunden gerührt und dann durch neutrales Aluminiumoxid filtriert. Man engte auf 10 mL ein und fällte den Komplex mit absolutem Pentan. Dieser wurde mehrmals in absolutem Dichlormethan gelöst und mit trockenem Pentan gefällt. Danach wurde am Hochvakuum getrocknet.

Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K1)

N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D1; 1,34 g, 2,24 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (577 mg, 2,24 mmol), $[\text{CPh}_3] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2,1 g, 2,28 mmol); roter Feststoff, Ausbeute: 2,7 g (84%).

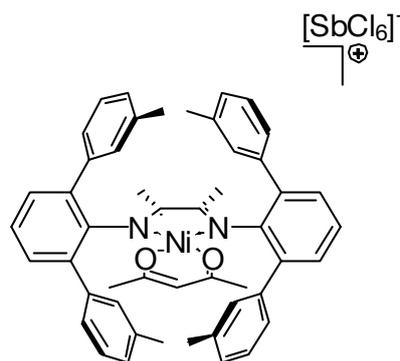
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,43$ (s, 6H, CH_3), 1,61 (s, 6H, CH_3), 2,37 (s, 12H, CH_3), 5,41 (s, 1H, CH), 7,02 (d, 4H, H_{arom}), 7,09 (s, 4H, H_{arom}), 7,28 – 7,32 (m, 12H, H_{arom}), 7,50 (t, 2H, H_{arom}). – $\text{C}_{73}\text{H}_{47}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1433,64): Berechnet: C 61,16, H 3,30 N 1,95; Gefunden: C 61,29, H 3,35, N 1,85. – Massenspektrum (MALDI): m/z: 753,1 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-butadien-nickel(II)-hexachloroantimonat (K1a)

N,N'-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D1; 1,0 g, 1,53 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (394 mg, 1,53 mmol), $[\text{CPh}_3] [\text{SbCl}_6]$ (890 mg, 1,54 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 1,5 g (86%).

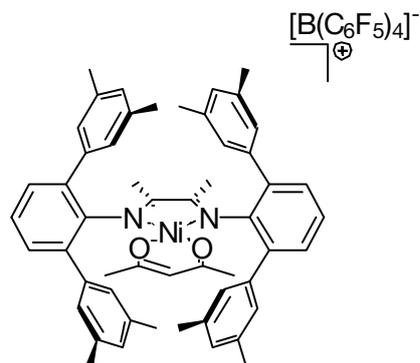
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,53$ (s, 6H, CH_3), 1,63 (s, 6H, CH_3), 2,40 (s, 12H, CH_3), 5,44 (s, 1H, CH), 7,02 (d, 4H, H_{arom}), 7,10 (s, 4H, H_{arom}), 7,27 – 7,32 (m, 12H, H_{arom}), 7,50 (t, 2H, H_{arom}). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 20,89$, 21,67, 24,57, 101,52, 125,36, 128,75, 129,14, 129,39, 129,97, 130,83, 136,45, 136,51, 138,62, 139,30, 176,31, 186,58. – $\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{NiO}_2\text{Sb}$ (1089,08): Berechnet: C 54,04, H 4,35 N 2,57; Gefunden: C 53,89, H 4,37, N 2,48. – Massenspektrum (MALDI): m/z: 753,4 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K2)

N,N'-Bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (**D3**; 1,6 g, 2,45 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (630 mg, 2,45 mmol), $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2,26 g, 2,45 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 3,0 g (82%).

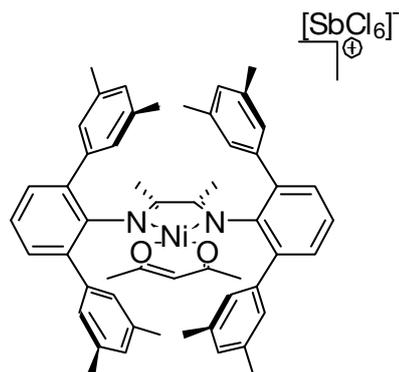
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,68$ (s, 6H, CH_3), 1,96 (s, 6H, CH_3), 2,26 (s, 24H, CH_3), 5,52 (s, 1H, CH), 6,84 (s, 8H, H_{arom}), 7,00 (s, 4H, H_{arom}), 7,15 (d, 4H, H_{arom}), 7,41 (t, 2H, H_{arom}). – $\text{C}_{77}\text{H}_{55}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1489,75): Berechnet: C 62,08, H 3,77 N 1,88; Gefunden: C 62,21, H 3,79, N 1,82. – Massenspektrum (MALDI): m/z: 810,6 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato-1,4-bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-hexachloroantimonat (K2a)

N,N'-Bis(2,6-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (**D3**; 1,5 g, 2,3 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (590 mg, 2,3 mmol), $[\text{CPh}_3][\text{SbCl}_6]$ (1,33 g, 2,3 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 2,2 g (84%).

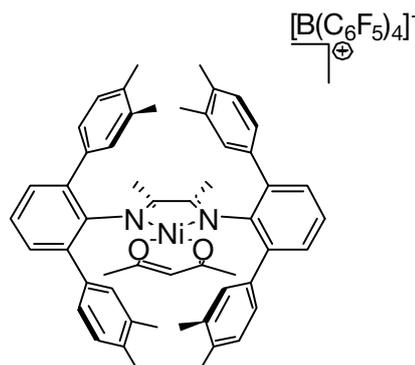
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,69$ (s, 6H, CH_3), 2,07 (s, 6H, CH_3), 2,27 (s, 24H, CH_3), 5,54 (s, 1H, CH), 6,84 (s, 8H, H_{arom}), 7,00 (s, 4H, H_{arom}), 7,14 (d, 4H, H_{arom}), 7,40 (t, 2H, H_{arom}). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100,16 MHz): $\delta = 21,78$, 22,26, 24,72, 101,86, 125,93, 128,28, 130,34, 131,47, 135,94, 136,41, 138,7, 138,22, 177,12, 187,28. - $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{NiO}_2\text{Sb}$ (1145,22): Berechnet: C 55,59, H 4,84 N 2,45; Gefunden: C 55,50, H 4,85, N 2,38. - Massenspektrum (MALDI): m/z: 810,6 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato-N,N′-bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K3)

N,N′-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (**D4**; 1,0 g, 1,53 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (394 mg, 1,53 mmol), $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1,41 g, 1,53 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 1,95 g (85%).

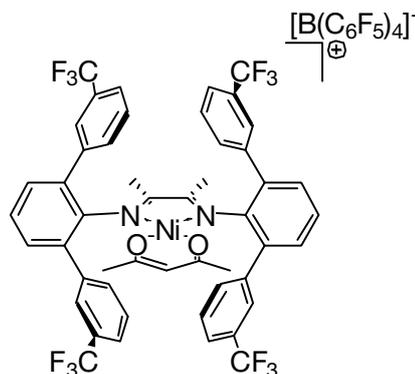
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,40$ (s, 6H, CH_3), 1,55 (s, 6H, CH_3), 2,27 (s, 12H, CH_3), 2,36 (s, 12H, H_{arom}), 5,30 (s, 1H, CH), 7,06 (d, 4 H, H_{arom}), 7,11 (s, 4 H, H_{arom}), 7,15 (d, 4H, H_{arom}). - $\text{C}_{77}\text{H}_{55}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1489,75): Berechnet: C 62,08, H 3,77 N 1,88; Gefunden: C 62,03, H 3,78, N 1,86. - Massenspektrum (MALDI): m/z: 809,5 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato-N,N′-bis(2,6-bis(3-trifluormethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K4)

N,N′-Bis(2,6-bis(3-trifluormethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (**D5**; 1,1 g, 1,35 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (348 mg, 1,35 mmol), $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1,25 g, 1,35 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 1,84 g (82%).

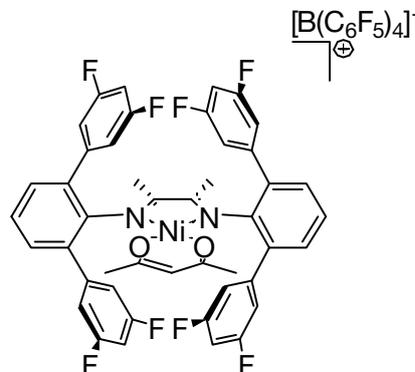
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,69$ (s, 6H, CH_3), 1,73 (s, 6H, CH_3), 5,57 (s, 1H, CH), 7,30 (d, 8H, H_{arom}), 7,40 (t, 4H, H_{arom}), 7,46 (s, 4H, H_{arom}), 7,58 (t, 2H, H_{arom}), 7,80 (d, 4H, H_{arom}). - $\text{C}_{73}\text{H}_{35}\text{BF}_{32}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1649,53): Berechnet: C 53,15, H 2,14 N 1,70; Gefunden: C 53,25, H 2,12, N 1,61. - Massenspektrum (MALDI): m/z: 969,3 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3,5-difluor)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II) tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K5)

N,N'-Bis(2,6-bis(3,5-difluorphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D6; 1,0 g, 1,46 mmol), Ni(acac)₂ (375 mg, 1,46 mmol), [CPh₃] [B(C₆F₅)₄] (1,35 g, 1,46 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 1,78 g (80%).

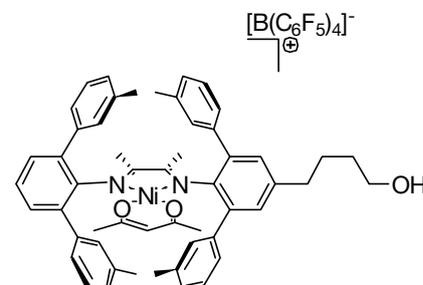
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,72 (s, 6H, CH₃), 2,03 (s, 6H, CH₃), 5,61 (s, 1H, CH), 6,63 (br. s, 8H, H_{arom}), 7,03 (br. s, 4H, H_{arom}), 7,27 (d, 4H, H_{arom}), 7,53 (t, 2H, H_{arom}). – C₆₉H₃₁BF₂₈N₂NiO₂ (1521,46): Berechnet: C 54,47, H 2,05 N 1,84; Gefunden: C 54,59, H 2,06, N 1,77. – Massenspektrum (MALDI): m/z: 841,1 (M⁺-Borat).



Synthese von Acetylacetonato-N-(2,6-bis(3-methylphenyl)-4-(4-hydroxybutyl)phenyl)-N'-(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K6)

N-(2,6-Bis(3-methylphenyl)-4-(4-hydroxybutyl)phenyl)-N'-(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D9; 1,45 g, 2,17 mmol), Ni(acac)₂ (557 mg, 2,17 mmol), [C₈H₁₁N] [B(C₆F₅)₄] (1,74 g, 2,17 mmol); roter Feststoff, Ausbeute: 2,65 g (81%).

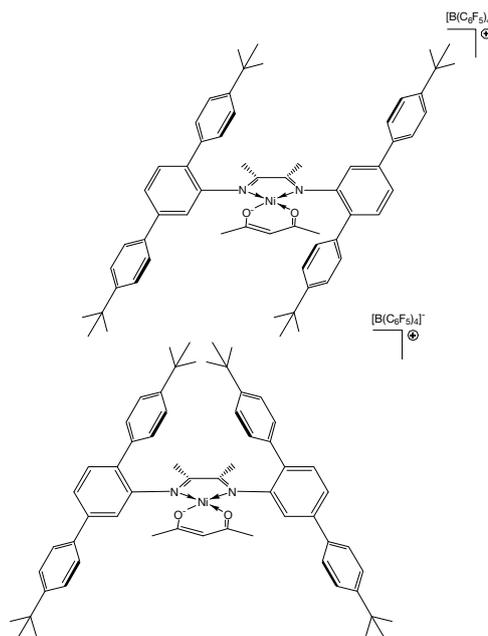
¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400,13 MHz): δ = 1,43 (s, 6H, CH₃), 1,61 – 1,74 (m, 10H, CH₃, CH₂), 2,37 (s, 12H, CH₃), 2,65 (t, 2H, CH₂), 3,64 (t, 2H, CH₂), 5,40 (s, 1H, CH), 6,98 – 7,09 (m, 10H, H_{arom}), 7,27 – 7,31 (m, 11H, H_{arom}). – C₇₇H₅₅BF₂₀N₂NiO₃ (1505,75): Berechnet: C 61,42, H 3,68 N 1,86; Gefunden: C 61,55, H 3,72, N 1,79. – Massenspektrum (MALDI): m/z: 825,05 (M⁺-Borat).



Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,5-bis(4-tert-butylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K7)

N,N'-Bis(2,5-bis(4-tert-butylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D12; 1,2 g, 1,57 mmol), Ni(acac)₂ (403 mg, 1,57 mmol), [CPh₃] [B(C₆F₅)₄] (1,45 g, 1,57 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 1,95 g (78%). Es fallen 2 Strukturisomere an. Isomer 1: 64%; Isomer 2: 36%.

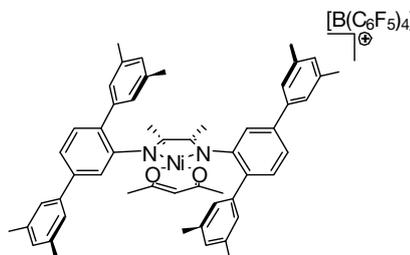
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,37 - 1,41$ (m, 36H, CH_3), 1,55 (s, 6H, CH_3 , Isomer 2), 1,59 (s, 6H, CH_3 , Isomer 1), 1,81 (s, 6H, CH_3 , Isomer 2), 1,95 (s, 6H, CH_3 , Isomer 1), 5,36 (s, 1H, CH, Isomer 2), 5,43 (s, 1H, CH, Isomer 1), 7,54 – 7,60 (m, 12 H, H_{arom}), 7,71 – 7,77 (m, 10H, H_{arom}). – $\text{C}_{85}\text{H}_{71}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1601,96): Berechnet: C 63,73, H 4,47 N 1,75; Gefunden: C 63,61, H 4,51, N 1,72. – Massenspektrum (MALDI): m/z : 921,6 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato- $\text{N,N}'$ -bis(2,5-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K8)

$\text{N,N}'$ -Bis(2,5-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D11; 1,3 g, 1,99 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (512 mg, 1,99 mmol), $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1,84 g, 1,99 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 2,5 g (84%).

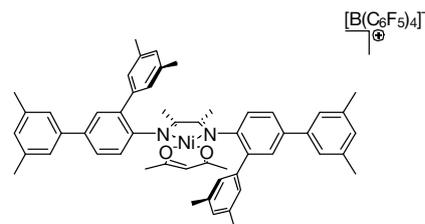
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,65$ (s, 6H, CH_3), 1,75 (s, 6H, CH_3), 2,46 (s, 12H, CH_3), 2,53 (s, 12H, CH_3), 5,50 (s, 1H, CH), 7,14 (s, 4H, H_{arom}), 7,18 (s, 2H, H_{arom}), 7,25 (s, 4H, H_{arom}), 7,54 (d, 2H, H_{arom}), 7,78 (d, 2H, H_{arom}). – $\text{C}_{77}\text{H}_{55}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1489,75): Berechnet: C 62,08, H 3,72 N 1,88; Gefunden: C 61,94, H 3,68, N 1,86. – Massenspektrum (MALDI): m/z : 809,5 (M^+ -Borat).



Synthese von Acetylacetonato- $\text{N,N}'$ -bis(2,4-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (K9)

$\text{N,N}'$ -Bis(2,4-bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien (D13; 1,1 g, 1,68 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (432 mg, 1,68 mmol), $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1,55 g, 1,68 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 2,2 g (88%).

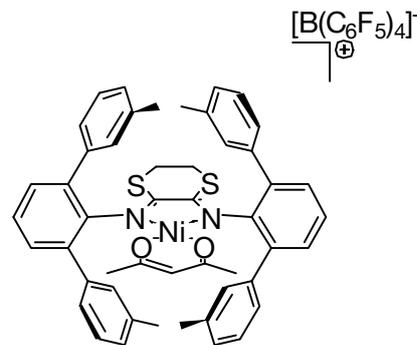
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,69$ (s, 6H, CH_3), 1,74 (s, 6H, CH_3), 2,43 (s, 12H, CH_3), 2,52 (s, 12H, CH_3), 5,47 (s, 1H, CH), 7,01 (br.s, 2H, H_{arom}), 7,11 (br. s, 2H, H_{arom}), 7,19 (br. s, 2H, H_{arom}), 7,32 (s, 4H, H_{arom}), 7,63 (s, 4H, H_{arom}), 7,74 (s, 4H, H_{arom}). - $\text{C}_{77}\text{H}_{55}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (1489,75): Berechnet: C 62,08, H 3,72 N 1,88; Gefunden: C 61,90, H 3,70, N 1,83. - Massenspektrum (MALDI): m/z: 809,4 (M^+ -Borat).



Acetylacetonato-2,3-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat (K10).

2,3-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian (**SD2**; 1,1 g, 1,67 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (429 mg, 1,67 mmol), $[\text{CPh}_3] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1,54 g, 1,67 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 2,3 g (92%).

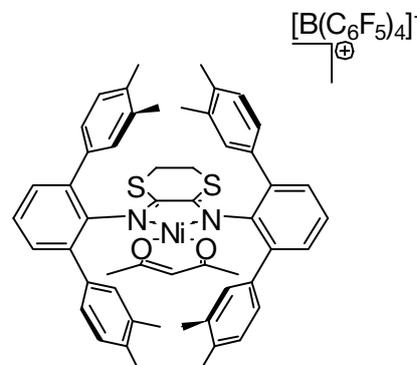
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,58$ (s, 6H, CH_3), 2,37 (s, 12H, CH_3), 2,65 (s, 4H, CH_2), 5,32 (s, 1H, CH), 7,20 – 7,24 (m, 8H, H_{arom}), 7,30 – 7,33 (m, 12H, H_{arom}), 7,51 (t, 2H, H_{arom}). $\text{C}_{73}\text{H}_{45}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{S}_2$ (1495,75): Berechnet: C 58,62, H 3,03 N 1,87; Gefunden: C 58,49, H 3,05, N 1,81. - Massenspektrum (MALDI): m/z: 815,3 (M^+ -Borat).



Acetylacetonato-2,3-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian-nickel(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)borat (K11)

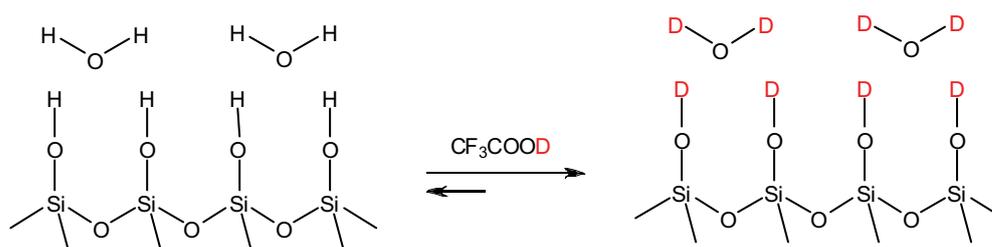
2,3-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian (**SD3**; 1,2 g, 1,68 mmol), $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (431 mg, 1,68 mmol), $[\text{CPh}_3] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1,55 g, 1,68 mmol); roter Feststoff; Ausbeute: 2,3 g (88%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400,13 MHz): $\delta = 1,51$ (s, 6H, CH_3), 2,28 (s, 12H, CH_3), 2,36 (s, 12H, CH_3), 2,63 (s, 4H, CH_2), 5,33 (s, 1H, CH), 7,13 (d, 4H, H_{arom}), 7,23 – 7,25 (m, 8H, H_{arom}), 7,32 (d, 4H, H_{arom}), 7,51 (t, 2H, H_{arom}). - $\text{C}_{77}\text{H}_{53}\text{BF}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{S}_2$ (1551,86): Berechnet: C 59,59, H 3,44 N 1,81; Gefunden: C 59,65, H 3,47, N 1,76. - Massenspektrum (MALDI): m/z: 871,4 (M^+ -Borat).



10.12 Silanolgruppenbestimmung mittels ^1H -NMR

M. Holík und B. Matějková veröffentlichten 1981 eine NMR-basierende Methode der Silanolgruppenbestimmung, die die gleichzeitige Erfassung von adsorbiertem Wasser erlaubt. Dazu werden Kieselgele mit deuterierter Trifluoressigsäure versetzt. Dabei kommt es zu einem schnellen Protonenaustausch zwischen der deuterierten Trifluoressigsäure und den Silanolprotonen sowie den Protonen des physisorbierten Wassers (Schema 38).



Schema 38: Gleichgewichtsreaktion zwischen protoniertem und deuteriertem Kieselgel

Aufgrund der Säurestärke der eingesetzten Trifluoressigsäure werden alle Protonen in der Probe deuteriert. Das Integral des Protonenpeaks ist proportional zur Protonenkonzentration aus den Silanolgruppen und aus dem physisorbierten Wasser. Die chemische Verschiebung des Protonensignals hängt nur von dem Verhältnis der Trifluoressigsäure zum adsorbierten Wasser ab.

Für die Erstellung einer Kalibrierreihe wurden 25 mL Trifluoressigsäure- d_1 und 0,5 mL *p*-Xylol gemischt. 10 mL der obigen Lösung wurden mit 0,1 mL destilliertem Wasser versetzt. Daraus wurden 12 Kalibrierlösungen mit unterschiedlichem Wasser- bzw. Protonengehalt erstellt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Kalibrierlösungen

Kalibrier- lösung Nr.	Trifluoressig- säure [μL]	Wasser- lösung [μL]	Wasser [mg]	Protonen [mg]
1	520	0	0	0
2	500	20	0,2	0,223
3	480	40	0,4	0,447
4	460	60	0,6	0,670
5	440	80	0,8	0,894
6	420	100	1,0	0,112
7	370	150	1,5	0,168
8	320	200	2,0	0,223
9	270	250	2,5	0,335
10	220	300	3,0	0,447
11	120	400	4,0	0,559
12	0	520	5,2	0,581

Von den Kalibrierlösungen wurden ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Aus den Integralen und Verschiebungen des Protonensignals im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die totale Protonenmenge und die Anzahl der Protonen aus dem physisorbierten Wasser ermitteln.

Für die Gesamtprotonenmenge erhält man:

$$\text{Integral} - \text{Integral}_{\text{Blindprobe}} \text{ vs. Protonenmenge [mg]} \quad (10.1)$$

Für die Protonenmenge aus physisorbiertem Wasser gilt die Beziehung:

$$\delta - \delta_{\text{Blindprobe}} \text{ vs. Protonenmenge [mg]} \quad (10.2)$$

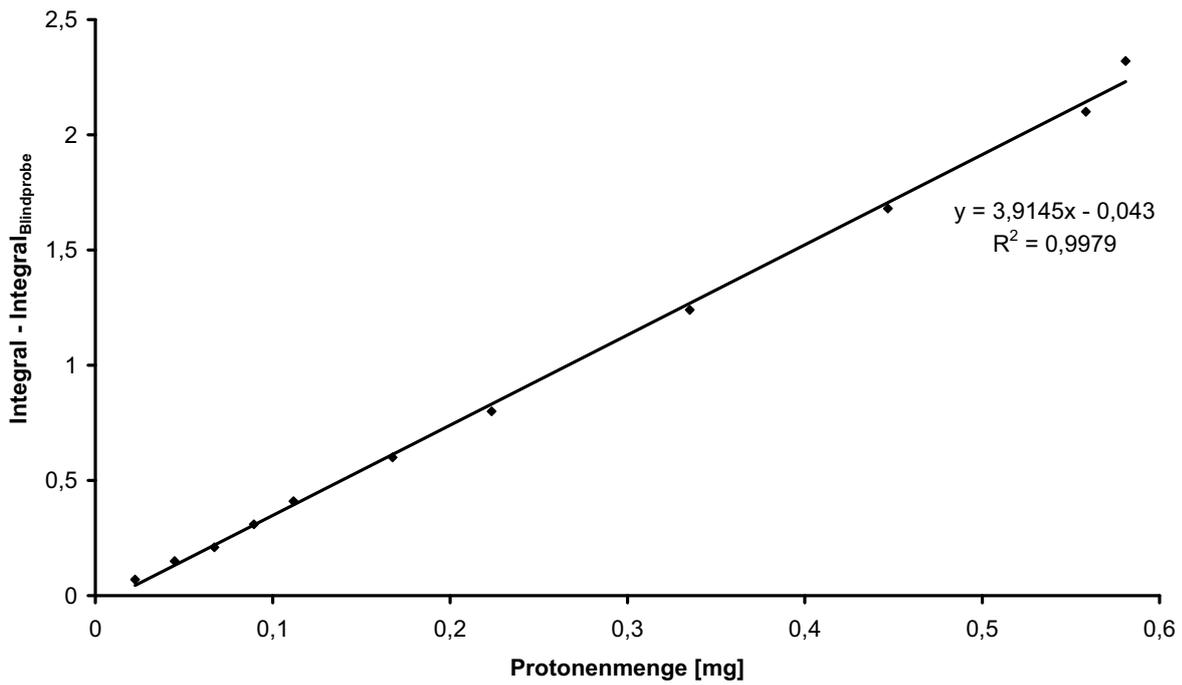


Abbildung 94: Kalibriergerade für die Gesamtprotonenmenge

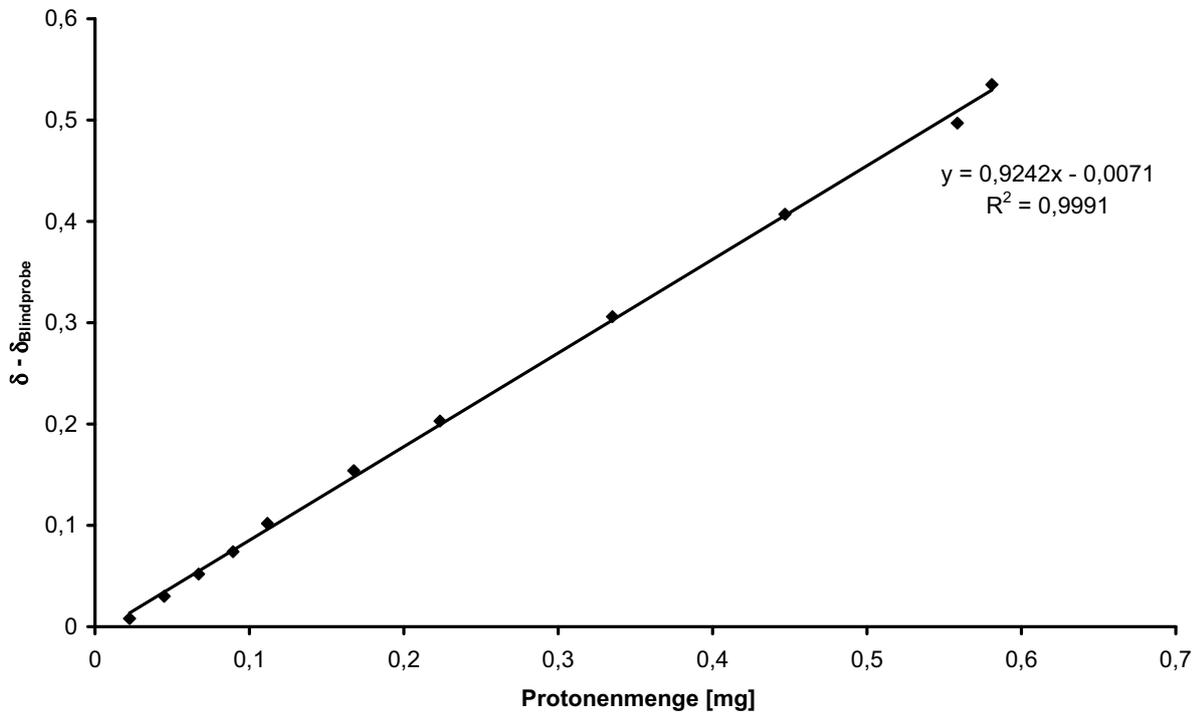


Abbildung 95: Kalibriergerade für die Protonenmenge aus dem physisorbierten Wasser

Die Kieselgele wurden bei 150 °C im Vakuum erhitzt und nach Abkühlen mit 1,04 mL der Trifluoressigsäurelösung versetzt und 10 Minuten kräftig geschüttelt. Danach wurde der Feststoff abzentrifugiert und von 520 µL der Lösung ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Aus den Differenzen der Integrale bzw. der Verschiebungen der Probenlösungen und der Blindlösung lassen sich aus den Kalibriergeraden die Gesamtprotonenmenge und die des physisorbierten Wassers bestimmen. Die Silanolprotonenmenge ergibt sich daraus folgendermaßen:

$$m_{\text{Silanolprotonen}} [\text{mg}] = m_{\text{Gesamtprotonen}} - m_{\text{Protonen,Wasser}} \quad (10.3)$$

Daraus lässt sich die Silanolgruppenkonzentration berechnen:

$$c(\text{Si-OH}) = \frac{m_{\text{Silanolprotonen}} [\text{mg}]}{m_{\text{Probe}} [\text{mg}] / 2 \cdot M_{\text{H}} [\text{g/mol}]} \quad (10.4)$$

Der Faktor 2 in der Formel 8.4 folgt aus der Tatsache, dass die Kieselgelproben mit der doppelten Menge an Trifluoressigsäure versetzt wurden als die Kalibrierlösungen.

Tabelle 7: *Ermittelte Silanolgruppenkonzentrationen*

Experimente	SP9-496	Sylopol	Merck
Nr.	(314 m ² /g)	(315 m ² /g)	(480 -540 m ² /g)
1	2,33 mmol/g	2,85 mmol/g	
2	2,1mmol/g	2,15 mmol/g	3,06 mmol/g

10.13 Synthese des Trägers SiO₂/TMA

Das Kieselgel (SP9/Sylopol) wurde 4 Stunden bei 350 °C im Vakuum erhitzt. Nach Abkühlen wurden 15 g in 50 mL absolutem Toluol suspendiert. Dann gab man 25 mL einer 2M AlMe₃-Toluollösung unter Schütteln tropfenweise hinzu. Dabei erwärmte sich die Suspension und Methan entweichte. Nach 2 Stunden wurde der Feststoff abfiltriert, zweimal mit trockenem Toluol und einmal mit absolutem Pentan gewaschen. Anschließend wurde 5 Stunden am Vakuum getrocknet.

10.14 Volumetrische Bestimmung der aktiven Zentren auf dem SiO₂/TMA-Träger

15 g SiO₂/TMA wurden in 50 ml absolutem Toluol suspendiert. Dann gab man tropfenweise Wasser hinzu. Das entstehende Methan wurde durch ein mit Wasser gefülltes Gefäß geleitet. Das Volumen des verdrängten Wassers entspricht hierbei dem Volumen des entstehenden Gases. Die Molalität des Methangases, die mit den aktiven Stellen übereinstimmt, wurde mit Hilfe der Gasgleichung idealer Gas ermittelt:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{mit } R = 8,314610 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), p = 998 \text{ 00 Pa}, T = 296 \text{ K} \quad (10.5)$$

Tabelle 8: *Volumetrische Bestimmung der aktiven Stellen*

	V _{Methan} [mL]	Molalität _{aktive Stellen} [mmol/g]
SP9-496 (1. Versuch)	1022	2,76
SP9-496 (2. Versuch)	1056	2,85
Sylopol 2056 PI (1. Versuch)	1105	2,99
Sylopol 2056 PI (2. Versuch)	1035	2,80

10.15 Synthese der geträgerten Präkatalysatoren

Das Kieselgel wurde 4 h bei 350 °C im Vakuum erhitzt. Nach Abkühlen wurde es in möglichst wenig absolutem Dichlormethan aufgeschlämmt. Das TMA-vorbehandelte Kieselgel wurde direkt in trockenes Dichlormethan suspendiert. Dazu gab man den Komplex. Das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 2 h geschüttelt. Dabei ist darauf zu achten, dass keinesfalls mechanisch gerührt wird, da dadurch das Kieselgel zermahlen wird. Dann wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt bzw. filtriert, zweimal mit absolutem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Synthese von Kat 1 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP-9; 300 mg), Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K1**; 97 mg), Dichlormethan (5 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 15,95 → 1,06 Gew.-% Ni. - ICP-AES: 0,97 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 1 (0,24 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP-9; 300 mg), Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K1**; 97,0 mg), Dichlormethan (5 mL), Filtrieren des Feststoffes. - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 3,61 → 0,24 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 1a (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (Sylopol; 250 mg), Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K1**; 81,0 mg), Dichlormethan (5 mL), Filtrieren des Feststoffes. - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 15,46 → 1,03 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 1b (0,25 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP-9/TMA; 500 mg), Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3-methyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K1**; 32,5 mg), Dichlormethan (10 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 0,25 Gew.-%. - ICP-AES: 0,248 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 2 (0,25 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP-9/TMA; 300 mg), Acetylacetonato-N-(2,6-bis(3-methylphenyl)-4-(4-hydroxybutyl)phenyl)-N'-(2,6-bis(3-methylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat (**K6**; 103,4 mg), Dichlormethan (5 mL), Filtrieren des Feststoffes. - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - ICP-AES: 0,245 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 3 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 350 mg), Acetylacetonato-2,3-Bis-(2,6-bis(3-methylphenyl)-phenylimino)-[1,4]-dithian-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K10**; 119,5 mg), Dichlormethan (7 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 14,56 → 0,97 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 3 (0,27 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 320 mg), Acetylacetonato-2,3-Bis(2,6-bis(3-methylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K10**; 109,0 mg), Dichlormethan (10 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 3,98 → 0,27 Gew.-%.

Synthese von Kat 4 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 340 mg), Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3,4-dimethyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K3**; 115,5 mg), Dichlormethan (7 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 16,12 → 1,02 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 5 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 300 mg), Acetylacetonato-2,3-Bis(2,6-bis(3,4-dimethylphenyl)phenylimino)-[1,4]-dithian-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K11**; 107,7 mg), Dichlormethan (5 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 16,19 → 1,03 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 6 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 350 mg), Acetylacetonato-N,N'-bis(2,6-bis(3,5-dimethyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K2**; 118,9 mg), Dichlormethan (7 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 15,46 → 0,98 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 7 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 350 mg), Acetylacetonato-N,N'-bis(2,5-bis(4-tert-butylphenyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K7**; 131,2 mg), Dichlormethan (7 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 17,66 → 1,01 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 8 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 300 mg), Synthese von Acetylacetonato-N,N'-bis(2,5-bis(3,5-dimethyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K8**; 101,9 mg), Dichlormethan (5 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 15,91 → 1,01 Gew.-% Ni.

Synthese von Kat 9 (1 Gew.-% Ni)

Kieselgel (SP9; 350 mg), Acetylacetonato-N,N'-bis(2,4-bis(3,5-dimethyl)phenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethylbutadien-nickel(II)-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (**K9**; 101,9 mg), Dichlormethan (7 mL). - Theoretische Nickelbeladung: 1 Gew.-%. - Elementaranalyse: C 16,08 → 1,02 Gew.-% Ni.

10.16 Polymerisationsexperimente

In den 450 ml Horizontalautoklav wurden 200 mL Toluol gegeben und eine Stunde bei 110 °C erhitzt. Danach entfernte man das Toluol und trocknete eine Stunde im Vakuum bei 80 °C. 100 g getrocknetes Natriumchlorid wurden mit dem Katalysator (5 mg – 20 mg) gemischt und unter Schutzgas in den Reaktor gegeben. Man evakuierte, presste 10 bar Ethylen auf und erhitzte auf die entsprechende Temperatur. Dann wurde erneut evakuiert und die entsprechende Menge einer 2M Lösung von Trimethylaluminium in Toluol (Al:Ni = 1000:1) über eine Druckburette mit 10 bar Ethylen in den Autoklav gepresst. Es wurde während der gesamten Polymerisationszeit mit höchster Geschwindigkeit gerührt (200 U/min), um eine gleichmäßige Verteilung des Aktivators und eine gute Wärmeabfuhr zu gewährleisten. Nach Dekomprimierung des Autoklaven wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Danach wurde das Polymer abfiltriert und bei 80 °C über Nacht getrocknet.

<i>NMR</i>	Die Messungen wurden in p-Xylol-d10 und Brombenzol bei 360 K durchgeführt.
<i>DSC</i>	Die Polymere wurden mit einer Heizrate von 10 K pro Minute von -40 bis 160 °C vermessen.
<i>HT-GPC</i>	Die Polyethylene wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und bei 145 °C mit einem Fluß von 0,5 mL/min chromatographiert. Als Standard wurde Polystyrol verwendet.

10.17 Videomikroskopieexperimente

In den Autoklav wurde ein Metallzylinder, auf dem sich mehrere Glasplättchen befanden, gestellt. Man erhitzte eine Stunde bei 80 °C im Vakuum. Eine Spatelspitze des Katalysators wurde unter Schutzgas auf den Glasplättchen verteilt. Der Reaktor wurde 5 Minuten evakuiert. Dann gab man seitlich unter Ethylengegenstrom 0,1 mL einer 2M Lösung von Trimethylaluminium in Toluol auf den Boden des Autoklaven. Der Druck wurde auf 4 bar erhöht und während der Reaktion konstant gehalten. Man erhitzte auf die entsprechende Temperatur. Damit sich bei den 30 °C Versuchen genügend TMA zur Aktivierung der Katalysatorpartikel im Gasraum befand, wurde zu Beginn die Heizplatte für 30 Sekunden auf 100 °C erhitzt. Die Temperatur am Metallzylinder stieg nur geringfügig.

11 Literaturverzeichnis

- ¹ Keim, W., *Kunststoffe – Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. XV.
- ² Mülhaupt, R. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1072 – 1080.
- ³ www.plasticseurope.org.
- ⁴ Böhm, L. L. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162 – 5183.
- ⁵ www.polyolefine.ch.
- ⁶ Kaminsky, W.; Hartmann, F. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 339 – 341.
- ⁷ von Pechmann, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2640 – 2648.
- ⁸ Bamberger, E.; Tschirner, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 955 – 959.
- ⁹ <http://www.fundinguniverse.com/company-histories/Imperial-Chemical-Industries-PLC-Company-History.html>.
- ¹⁰ http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2005_Jan/infochem.asp.
- ¹¹ Fawcett, E. W.; Gibson, R. U.; Perrin, M. W.; Paton, J. G.; Williams, E. G. (ICI) *GB 471590* **1936**.
- ¹² Luft, G. *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 190 - 199.
- ¹³ Elias, H.-G., *Makromoleküle Band 2*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 157.
- ¹⁴ Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541 – 547.
- ¹⁵ Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545 – 553.
- ¹⁶ Wilke, G. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5150 – 5159.
- ¹⁷ Freudenstein, M. *Kunststoffe* **2007**, *10*, 54 - 58.
- ¹⁸ Clark, A.; Hogan, J. P.; Banks, R. L.; Lanning, W. C. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 1152 – 1155.
- ¹⁹ Hogan, J. P.; Banks, R. L. (Phillips Petroleum Co.) *U.S. 2846425* **1958**.
- ²⁰ Mülhaupt, R.; Rieger, B. *Chimia* **1995**, *49*, 486 – 491.
- ²¹ <http://www.portal.acs.org/portal/acs/corg/content> (National Historic Chemical Landmarks).
- ²² Hogan, J. P.; Banks, R. L. (Phillips Petroleum Co.) *U.S. 4376851* **1983**.
- ²³ Peters, E. F.; Zletz, A.; Evering, B. L. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 1879 – 1882.
- ²⁴ Brintzinger, H.-B.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255 – 1283.
- ²⁵ Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072 -5073.
- ²⁶ Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975 – 2976.
- ²⁷ Reichert, K. H.; Meyer, K. R. *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163 – 176.
- ²⁸ Long, W. P.; Breslow, D. S. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463 – 468.
- ²⁹ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Volmer, H.-J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396 – 402.
- ³⁰ Britovesk, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448 – 468.
- ³¹ Johnson, L. K.; Killian, M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414 – 6415.

- ³² van Koten, G.; Vrieze, K. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151 – 239.
- ³³ tom Dieck, H.; Svoboda, M.; Grieser, T. *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 823 – 832.
- ³⁴ van Asselt, R., Gielens, E. E. C. G.; Ruelke, R., Vrieze, K.; Elsevier, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977 – 985.
- ³⁵ Mecking, S. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550 – 557.
- ³⁶ Keim, W. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251 – 260.
- ³⁷ Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205 – 1222.
- ³⁸ Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169 – 1203.
- ³⁹ Schmid, M.; Eberhardt, R.; Klinga, M.; Leskelä, M.; Rieger, B. *Organometallics* **2001**, *20*, 2321 – 2330.
- ⁴⁰ Schmid, M.; Eberhardt, R.; Kukral, J., Rieger, B. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1141 – 1146.
- ⁴¹ Kipiani, G. Dissertation, Universität Ulm, **2005**.
- ⁴² Wegner, M. M. Diplomarbeit, Universität Ulm, **2004**.
- ⁴³ Meinhard, D.; Wegner, M.; Kipiani, G.; Hearley, A.; Reuter, P.; Fischer, S.; Othmar, M.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9182 – 9191.
- ⁴⁴ Hack, A. Diplomarbeit, Universität Ulm, **2005**.
- ⁴⁵ Böhm, L. L.; Enderle, H.-F.; Fleissner, M.; Kloos, F. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1997**, *244*, 93 – 120.
- ⁴⁶ Janiak, C.; Klapötke, T. M.; Meyer, H.-J. in *Moderne Anorganische Chemie*, 1. Aufl. (Hrsg.: Riedel, E.), Walter de Gruyter, Berlin, **1999**, S. 544.
- ⁴⁷ Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. in *Organometallchemie*, 3. Aufl. (Hrsg.: Elschenbroich, Ch.), Teubner, Stuttgart, **1993**, S. 95.
- ⁴⁸ Cossée, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80 – 88.
- ⁴⁹ Arlman, E. J. *J. Catal.* **1964**, *3*, 89 – 98.
- ⁵⁰ Arlman, E. J.; Cossée, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99 – 104.
- ⁵¹ Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094 – 1100.
- ⁵² Deng, L.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177 – 6186.
- ⁵³ Guanm Z.; Cotts, P. M.; McCord, E. F.; McLain, S. J. *Science* **1999**, *238*, 2059 – 2062.
- ⁵⁴ Möhring, V. M.; Fink, G. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 982 – 983.
- ⁵⁵ Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068 – 3081.
- ⁵⁶ Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Oñate, E., Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320 – 2334.
- ⁵⁷ Blom, R.; Dahl, I. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 442 – 449.
- ⁵⁸ Duchateau, R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525 – 3542.
- ⁵⁹ Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073 – 4147.
- ⁶⁰ Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyda, C.; Tesche, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377 – 1390.

- ⁶¹ Böhm, L. *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 674 – 684.
- ⁶² Mülhaupt, R.; Rieger, B. *Chimia* **1995**, *49*, 486 – 491.
- ⁶³ Wilke, E. S., *Industrial Polymers Handbook – Volume 2*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2001, S. 672 ff.
- ⁶⁴ Keim, W., *Kunststoffe – Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 54 ff.
- ⁶⁵ Behr, A. *Chem. Ing. Tech.* **1985**, *57*(12), 1067 – 1073.
- ⁶⁶ <http://www.univation.com/unipol.animation.html>.
- ⁶⁷ http://www.lindec.com/international/web/le/kca/likelekcacom.nsf/docbyalias/chmegas_polyolefin.
- ⁶⁸ Abboud, M.; Denifl, P.; Reichert, K.-H. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 558 – 564.
- ⁶⁹ Chien, J. C. W.; He, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1603 – 1607.
- ⁷⁰ Janiak, C.; Rieger, B. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *215*, 47 – 52.
- ⁷¹ HDKR – Pyrogene Kieselsäure (Hrsg: Wacker Silicones)
- ⁷² Schmidt, H. K. *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *3*, 176 – 184.
- ⁷³ Hollemann, A. F.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl. (Hrsg.: Wiberg, N.), Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 922 ff.
- ⁷⁴ Chien, J. C. W. *Top. Catal.* **1999**, *7*, 23 – 36.
- ⁷⁵ Davison Catalysts Support Informationsbroschüre.
- ⁷⁶ Weist, E. L.; Ali, A. H.; Naik, B. G.; Comer, C. W. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3244 – 3250.
- ⁷⁷ Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis – Volume 5*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 2419 ff.
- ⁷⁸ Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224 – 1237.
- ⁷⁹ Becker, R.-J.; Rieger, R. (Witco GmbH) *EP 0763546A1* **1995**.
- ⁸⁰ Kutschera, D.; Rieger, R. (Witco GmbH) *EP 0763545A1* **1995**.
- ⁸¹ Goretzki, R.; Fink, G.; Tesche, B.; Steinmetz, B.; Rieger, R.; Uzick, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 677 – 682.
- ⁸² Severn, J. R.; Chadwick, J. C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6258 - 6259
- ⁸³ Xu, R.; Liu, D.; Wang, S.; Mao, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 779 – 786.
- ⁸⁴ Mackenzie, P. B.; Moody, L. S.; Killian, C. M.; Lavoie, G. G. (Eastman Chemical Company) *WO 9962968* **1998**.
- ⁸⁵ Simon, L. C.; Patel, H.; Soares, J. B. P.; De Souza, R. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3237 - 3247.
- ⁸⁶ Alobaidi, F.; Ye, Z.; Zhu, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1653 – 1659.
- ⁸⁷ Vaughan, G. A.; Canich, J. A. M.; Matsunaga, P. T.; Gindelberger, D. E.; Squire, K. R. (Exxon Chemical Patents, Inc.) *WO 9748736* **1996**.
- ⁸⁸ Bansleben, D. A.; Connor, E. F.; Grubbs, R. H.; Henderson, J. I.; Younkin, T. R.; Nadjadi, A. R., Jr. (Cryovac, Inc.) *WO 0056786* **1999**.

- ⁸⁹ Bansleben, D. A.; Connor, E. F.; Grubbs, R. H.; Henderson, J. I.; Younkin, T. R.; Nadjadi, A. R., Jr. (Cryovac, Inc.) *WO 0056787* **1999**.
- ⁹⁰ Haddleton, D. M.; Radigue, A.; Kukulj, D.; Duncalf, D. (University of Warwick) *WO 9928352* **1998**.
- ⁹¹ Boussie, T. R.; Murphy, V.; Hall, K. A.; Coutard, C.; Dales, C.; Petro, M.; Carlson, E.; Turner, H. W.; Powers, T. S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11699 – 11710.
- ⁹² Mendez Llatas, L.; Munoz-Escalona, L. A.; Campora Perez, J.; Carmona Guzman, E.; Lopez Reyes, M. (Repsol Quimica S.A.) *EP 1134225* **2000**.
- ⁹³ Preishuber-Pflugl, P.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6074 – 6076.
- ⁹⁴ Schrekker, H. S.; Kotov, V.; Preishuber-Pflugl, P.; White, P.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2006**, *39* (19), 6341 – 6354.
- ⁹⁵ Vaughan, G. A.; Canich, J. M.; Matsunaga, P. T.; Gindelberger, D. E.; Squire, K. R. (Exxon Chemical Patents, Inc.) *WO 97/48736* **1997**.
- ⁹⁶ Moody, L. S.; Mackenzie, P. B.; Killian, C. M.; Lavoie, G. G.; Ponasik, J. A., Jr.; Barrett, A. G.; Smith, T. W.; Pearson, J. C. (Eastman Chemical Company) *WO 00/50470* **2000**.
- ⁹⁷ Abbenhuis, H. C. L. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1125 – 1127.
- ⁹⁸ Schmeal, W. R.; Street, J. R. *A.I.Ch.E. Journal* **1971**, *17*, 1189 – 1197.
- ⁹⁹ Singh, D.; Merrill, R. P. *Macromolecules* **1971**, *4*, 599 – 604.
- ¹⁰⁰ Yermakov, Y. I.; Mikhaichenko, V. G.; Beskov, V. S.; Grabovskii, Y. P.; Emirova, I. V. *Plast. Massy* **1970**, *9*, 7 – 10.
- ¹⁰¹ Nagel, E. J.; Kirilov, V. A.; Ray, W. H. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 372 – 379.
- ¹⁰² Kakugo, M.; Sadotschi, H.; Yokoyama, M.; Jojima, K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 547 – 551.
- ¹⁰³ Kakugo, M.; Sadatoshi, H.; Sakai, J.; Yokoyama, M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3172 – 3177.
- ¹⁰⁴ Ferrero, M. A.; Kaffi, E.; Sommer, R.; Conner, W. C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2131 – 2141.
- ¹⁰⁵ McKenna, T. F.; Soares, J. B. P. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 3931 – 3949.
- ¹⁰⁶ Bonini, F.; Fraaije, V.; Fink, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2393 – 2402.
- ¹⁰⁷ Steinmetz, B.; Tesche, B.; Przybyla, C.; Zechlin, J.; Fink, G. *Acta Polym.* **1997**, *48*, 392 – 399.
- ¹⁰⁸ Zechlin J., Steinmetz, B.; Tesche, B.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 515 – 524.
- ¹⁰⁹ Zechlin J., Hauschild, K.; Fink, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 597 – 603.
- ¹¹⁰ Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2547 – 2483.
- ¹¹¹ Frohn, H.-J.; Adonin, N. Y.; Bardin, V. V.; Starichenko, V. F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2827 – 2833.
- ¹¹² Tokunaga, Y.; Ueno, H.; Shimomura, Y.; Seo, T. *Heterocycles* **2002**, *57*, 787 – 790.
- ¹¹³ Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513 – 519.
- ¹¹⁴ Laue, T.; Plagens, A.; *Namens- u. Schlagwortreaktionen*, Teubner, Stuttgart, **1998**, 3. Auflage, 307 ff.
- ¹¹⁵ Aliprantis, A. O.; Canary, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985 – 6986.
- ¹¹⁶ Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972 – 980.

- ¹¹⁷ Nicolaou, K. C.; Boddy, C. N. C.; Natarajan, S.; Yue, T.-Y.; Li, H.; Bräse, S.; Ramanjulu, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3421 – 3422.
- ¹¹⁸ Nicolaou, K. C.; Christopher, H. L.; Boddy, N. C.; Ramanjulu, J. M.; Yue, T.-Y.; Natarajan, S.; Chu, X.-J.; Bräse, S.; Rübsam, F. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2584 – 2601.
- ¹¹⁹ Nicolaou, K. C.; Sugita, K.; Baran, P. S.; Zhong, Y.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2221 – 2232.
- ¹²⁰ Coulson, D. R. *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121 – 124.
- ¹²¹ Schiff, H. *Ann. (Suppl.)* **1864-1865**, *3*, 343.
- ¹²² Schiff, H. *Chem. Ber.* **1892**, *25*, 1936 – 1940.
- ¹²³ Layer, R. W. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 493 – 510.
- ¹²⁴ Bock, H.; tom Dieck, H. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 228 – 246.
- ¹²⁵ tom Dieck, H.; Franz, K.-D. *Angew. Chem.*, **1975**, *87*, 244 – 245.
- ¹²⁶ Schmidt, M. *Dissertation*, Universität Ulm, **2001**.
- ¹²⁷ Lindauer, D.; Beckert, R.; Döring, M.; Fehling, P.; Görls, H. *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 143 – 152.
- ¹²⁸ Artamonova, T. V.; Zhivich, A. B.; Dubinski, M. Yu., Koldobskii, G. I. *Synthesis*, **1996**, *12*, 1428 – 1430.
- ¹²⁹ Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 802 ff.
- ¹³⁰ Gade, L. H., *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 232 ff.
- ¹³¹ Hollemann, A. F.; Wiberg, N. in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl. (Hrsg.: Wiberg, N.), Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1584.
- ¹³² Liimatta, J. O.; Loeffgren, B.; Miettinen, M.; Ahlgren, M.; Haukka, M.; Pakkanen, T. T. *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, (9), 1426 – 1434.
- ¹³³ Alt, H. G.; Helldörfer, M.; Backhaus, J.; Milius, W. *J. Mol. Cat.* **2003**, *193*, 59 – 70.
- ¹³⁴ Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245 – 250.
- ¹³⁵ Chien, J. C. W.; Tsai, W. T.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570 – 8571.
- ¹³⁶ Holik, M.; Matějková, B. *J. Chromatogr.* **1981**, *213*, 33 – 39.
- ¹³⁷ Brookhart, M.; Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068 – 3081.
- ¹³⁸ Tannous, K.; Soares, J. B. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1895 – 1905.
- ¹³⁹ Collins, S.; Kelly, W. M.; Holden, D. A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1780 – 1785.
- ¹⁴⁰ Elias, H.-G., *Makromoleküle Band 3*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 120.
- ¹⁴¹ Floyd, S.; Choi, K.-Y.; Taylor, T. W.; Ray, W. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 2231 – 2265.
- ¹⁴² Pasquet, V.; Spitz, R. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 451 – 461.
- ¹⁴³ Atiqullah, M.; Hammawa, H.; Hamid, H. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 1511 – 1520.
- ¹⁴⁴ Huang, R.; Liu, D.; Wang, S.; Mao, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 966 – 972.
- ¹⁴⁵ Mikenas, T. B.; Zakharov, V. A.; Echevskaya, L. G.; Matsko, M. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2128 – 2133.

- ¹⁴⁶ Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Paukshtis, E. A.; Danilova, I. G. *Top. Catal.* **2005**, *32*, 77 – 82.
- ¹⁴⁷ Zakharov, V. A.; Semikolenova, N. V.; Mikenas, T. B.; Barabanov, A. A.; Bukatov, G. D.; Echevskaya, L. G.; Matsko, M. A. *Kinet. Catal.* **2006**, *47*, 303 – 309.
- ¹⁴⁸ Barabanov, A. A.; Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A.; Semikolenova, N. V.; Mikenas, T. B.; Echevskaja, L. G.; Matsko, M. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1368 – 1375.
- ¹⁴⁹ Mikenas, T. B.; Zakharov, V. A.; Echevskaya, L. G.; Matsko, M. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5057 – 5066.
- ¹⁵⁰ Chadwick, J. C.; Morini, G.; Albizzati, E.; Balbontin, G.; Mingozi, A. C.; Sudmeijer, O.; van Kessel, G. M. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2501 – 2510.
- ¹⁵¹ Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2003 – 2009.
- ¹⁵² Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*, 1. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**, 5 f.
- ¹⁵³ Kaminsky, W.; Renner, F. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 239 – 243.
- ¹⁵⁴ Gibson, V. C. *Science* **2006**, *312*, 703 – 704.
- ¹⁵⁵ Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. *Science* **2006**, *312*, 714 – 719.
- ¹⁵⁶ Zintl, M.; Rieger, B. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 337 – 339.
- ¹⁵⁷ Pryzbyla, C.; Fink, G. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 77 – 83.
- ¹⁵⁸ Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 230 ff.
- ¹⁵⁹ Galland, G. B.; da Silva, L. P.; Dias, M. L.; Crossetti, G. L.; Ziglio, C. M.; Filgueiras, C. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2171 – 2178.
- ¹⁶⁰ Usami, T.; Takayama, S. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1756 – 1761.
- ¹⁶¹ Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620 – 1625.
- ¹⁶² McCord, E. F.; McLain, S. J.; Nelson, L. T. J.; Ittel, S. D.; Tempel, D.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 410 – 420.
- ¹⁶³ Eberstein, C.; Garmatter, B.; Reichert, K.-H.; Sylvester, G. *Chem. Ing. Tech.* **1996**, *68*, 820 – 823.
- ¹⁶⁴ Zöllner, K.; Reichert, K.-H. *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73*, 849 – 852.
- ¹⁶⁵ Zöllner, K.; Reichert, K.-H. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 707 – 710.
- ¹⁶⁶ Abboud, M.; Kallio, K.; Reichert, K.-H. *Chem. Eng. Technol.* **2004**, *27*, 694 – 698.
- ¹⁶⁷ Pater, J. T. M.; Weickert, G.; Swaaij, W. P. M. *Chimia* **2001**, *55*, 231 – 233.
- ¹⁶⁸ Knoke, S.; Ferrari, D.; Tesche, B.; Fink, G. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5244 – 5248.
- ¹⁶⁹ Schmidt, A.; Frauenrath, H.; Schnieders, F.; Heckroth, H.; Weberskirch, R. *Nachrichten aus der Chemie* **2008**, *55* (3), 315 – 323.

Curriculum Vitae

Marcus Martin Wegner

Diplom-Chemiker

Geburtsdatum, -ort 29.08.1978 in Mutlangen

Nationalität deutsch

SCHUL- UND BERUFSBILDUNG

- 10/1999 – 7/2004 **Studium der Chemie** an der Universität Ulm; Wahlpflichtfach: Analytische Chemie; Vertiefung: Analytische Chemie
- 1/2004 – 7/2004 **Diplomand** am Institut für Materialien und Katalyse (Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger)
Diplomarbeit: „*Neue, polyaromatische Aniline als Ausgangsmaterialien für superaktive Komplexkatalysatoren*“
Diplompreis der Dr. Barbara Mez-Starck-Stiftung
- 18.10.2001 **Vordiplom**
Vordiplompreis der Studienkommission Chemie
- 7/1998 – 7/1999 **Zivildienst** bei der Lebenshilfe Aalen e.V., Betreuung geistig behinderter Kinder
- 8/1989 – 6/1998 **Kopernikus Gymnasium Wasseralfingen**
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

BERUFS- UND LEHRTÄTIGKEITEN

- Seit 8/2008 **Chemiker** bei der **Robert Bosch GmbH**
- 4/2007 – 7/2008 **Promotion** an der **Technischen Universität München**, WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie (Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger)
- 9/2004 – 3/2007 **Promotion** an der **Universität Ulm**, Institut für Materialien und Katalyse (Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger)

- 1/2004 – 1/2007 **Mitarbeit im Industrieprojekt** „DuPont Versipol® Catalyst Development“ zwischen der Universität Ulm (Institut für Materialien und Katalyse) und der DuPont de Nemours Company (Wilmington, USA)
- 1/2004 – 07/2008 **Laborassistent** im Anorganischen Grund- und Fortgeschrittenenpraktikum (Metallorganische Chemie, Komplexchemie), Chemie für Physiker, Chemie für Human- und Zahnmediziner, **Betreuung** von Forschungspraktikanten und Diplomanden
- 11/2004 – 12/2004 **Forschungsaufenthalt** an der Universität von Helsinki/Finnland bei Prof. Dr. Markku Leskelä
- 9/2002 – 10/2002 **Industriepraktikum** bei der Boehringer Ingelheim Pharma KG Biberach in der Abteilung Chemische Forschung

SEMINARE UND TAGUNGEN

- 25.06. – 30.06.2006 Teilnahme am **56. Nobelpreisträgertreffen** in Lindau 2006
- 10.10. – 12.10.2005 Posterbeitrag - **Hamburger Makromolekulares Symposium 2005**
- 7.08. – 11.08.2005 **Doktorandenkurs** bei der Bayer AG
- 8.07.2005 Posterbeitrag - **Heidelberg Forum of Molecular Catalysis**

PUBLIKATIONEN

- **Patent** Wegner, M. M.; Meinhard, D.; Kipiani, G., Rieger, B. *provisorische US-Anmeldenummer CL3181*
- **Patent** Meinhard, D.; Wegner, M. M.; Kipiani, G., Rieger, B. *provisorische US-Anmeldenummer CL2740*
- **Artikel** Meinhard, D.; Wegner, M.; Kipiani, G.; Hearley, A.; Reuter, P.; Fischer, S.; Othmar, M.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9182 – 9191