

Metallorganische Untersuchungen zur katalytischen Selektivoligomerisierung von Ethylen mit Chromkomplexen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)
vorgelegt an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

eingereicht von

Dipl. Chem. Stephan Peitz

aus Rostock

Rostock, den 29. September 2010

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.
2. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz, Institut für Chemie, Universität Rostock
3. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg

Tag der Verteidigung: 14.12.2010

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von
Prof. Dr. Uwe Rosenthal als Betreuer
von September 2008 bis September 2010 am
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock.

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal für die überaus interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, sowie die stete Gewährung von Freiraum bei der Ausgestaltung des Themas. Außerdem danke ich ihm für die vielen fruchtbaren Anregungen und freundlichen Diskussionen sowie alle anderen großzügigen Unterstützungen während meiner Zeit in seiner Arbeitsgruppe.

Als nächstes möchte ich den Personen danken, die durch ihre außerordentlich aktive Unterstützung und Zusammenarbeit ganz besonders zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dr. Bernd Müller und Dr. Norman Peulecke bin ich deshalb zu allergrößtem Dank verpflichtet, denn ohne das äußerst angenehme und konstruktive Teamwork und die hervorragenden Gespräche wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich habe während dieser Zeit erkannt, wie wichtig die Kooperation mit freundlichen Kollegen ist. Bei Dr. Bhaskar Reddy Aluri bedanke ich mich für seine Hilfe und Ideen bei der Synthese neuer Liganden und Komplexe, sowie die freundschaftliche Atmosphäre im Labor. Frau Petra Bartels und Herrn Marc Gongoll danke ich für alle hilfreichen Beiträge, die mir viel mehr Effektivität im täglichen Arbeiten ermöglicht haben.

Dr. Wolfgang Müller und Dr. Anina Wöhl bin ich außerordentlich dankbar, denn ihre Wertschätzung und Unterstützung der gemeinsamen Arbeit sowie des gesamten Projektes hat sich für alle Seiten sehr bezahlt gemacht.

PD Dr. Detlef Heller danke ich für die kompetente Beratung und Kontrolle im Bereich der kinetischen Untersuchungen an den Oligomerisierungssystemen.

Bei Dr. Mohammed Al-Hazmi und Herrn Fuad Mosa bedanke ich mich für die freundliche und gezielte Zusammenarbeit in diesem gemeinsamen Projekt.

Dr. Hans-Joachim Drexler und insbesondere Dr. Anke Spannenberg danke ich für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen und ihre stete Diskussionsbereitschaft. PD Dr. habil Wolfgang Baumann bin ich sehr verbunden für die NMR-Sondermessungen sowie deren Auswertung.

Der Arbeitsgruppe Rosenthal – Dr. Perdita Arndt, Dr. Marko Hapke, Dr. Torsten Beweries, Dr. Marcus Klahn, Regina Jesse, Karolin Kral, Lina Fischer, Ute von Zweydorff, Katharina Kaleta, Fabian Fischer, Monty Kessler, Nico Weding, Sven Hansen, sowie allen ehemaligen Mitgliedern – danke ich für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft, allerdings nicht ohne mich auch für die tolle Arbeitsatmosphäre zu bedanken, ohne die das tägliche Arbeiten sicher völlig anders gewesen wäre.

Der analytischen Abteilung des Instituts danke ich für die Durchführung der zahlreichen Routine-Messungen.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Dissertationsprojektes im Rahmen des Graduiertenkollegs 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Mein ganzer besonderer Dank gebührt meinen Eltern und meinen Geschwistern für ihre allseits gewährte Unterstützung.

Abschließend möchte ich meiner Frau Doreen und unserem Sohn Johannes für ihr Verständnis und ihren Beistand während der gesamten Zeit danken, ohne die ich sicherlich nicht so weit gekommen wäre.

Für Doreen und Johannes

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Bedeutung der Selektivoligomerisierung von Ethylen	1
1.2	Historische Entwicklung der Selektivverfahren	3
1.3	Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit	5
2	EIGENE UNTERSUCHUNGEN	6
2.1	Mechanistische Aspekte der selektiven Oligomerisierungen	6
2.2	Das Trimerisierungsverfahren LAO on purpose	14
2.3	Variationen des Liganden	19
2.4	Modellreaktionen des katalytischen Systems	25
2.4.1	Deprotonierungen des PNPNH-Liganden	25
2.4.1.1	<i>n</i> -Butyllithium	26
2.4.1.2	Grignard-Reagenz	30
2.4.1.3	Organoaluminiumverbindungen	32
2.4.2	Umlagerung des PNPNH-Liganden	37
2.4.3	Zersetzung des PNPNH-Liganden	42
2.5	Chromkomplexe des Liganden	46
2.5.1	Chromkomplexe mit dem Neutralliganden	46
2.5.2	Chromkomplexe mit deprotoniertem Liganden	52
2.6	Hetero-bimetallische Komplexe der Liganden	56
2.7	Immobilisierungen des katalytischen Systems	67
3	AUSBLICK	74
4	ZUSAMMENFASSUNG	75

5	EXPERIMENTELLER TEIL	81
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	81
5.2	Analytische Methoden	81
5.2.1	Elementaranalyse	81
5.2.2	Gaschromatographie	82
5.2.3	IR-Spektroskopie	82
5.2.4	Massenspektrometrie	82
5.2.5	NMR-Spektroskopie	82
5.2.6	Röntgenkristallstrukturanalyse	82
5.2.7	Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte	83
5.3	Synthesen	83
5.3.1	Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)H (1)	83
5.3.2	Ph ₂ PN(<i>c</i> -Hex)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)H (2)	84
5.3.3	Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>c</i> -Hex)H (3)	84
5.3.4	Ph ₂ PN(<i>c</i> -Hex)P(Ph)N(<i>c</i> -Hex)H (4)	85
5.3.5	(<i>c</i> -Pen) ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)H (5)	85
5.3.6	Ad ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)H (6)	86
5.3.7	Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(Et)H (7)	87
5.3.8	Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(H)(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃ (8)	87
5.3.9	(TMEDA)Li[-N(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)PPh ₂] (9)	88
5.3.10	[Li-N(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)PPh ₂] ₂ (10)	88
5.3.11	Mg[-N(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)PPh ₂] ₂ (11)	89
5.3.12	[Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)H][AlMe ₃] (12)	90
5.3.13	[Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)H][AlEt ₃] (13)	90
5.3.14	Me ₂ Al[-N(<i>i</i> -Pr)P(Ph)(AlMe ₃)N(<i>i</i> -Pr)PPh ₂ - <i>N,P</i>] (14)	90
5.3.15	Et ₂ Al[-N(<i>i</i> -Pr)P(Ph)(AlEt ₃)N(<i>i</i> -Pr)PPh ₂ - <i>N,P</i>] (15)	91
5.3.16	Me ₂ Al[-N(<i>i</i> -Pr)P(Ph ₂)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)- <i>N,N'</i>] (16)	91
5.3.17	Et ₂ Al[-N(<i>i</i> -Pr)P(Ph ₂)P(Ph)N(<i>i</i> -Pr)- <i>N,N'</i>] (17)	92
5.3.18	[Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)-AlMe ₂] ₂ (18)	93
5.3.19	[Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)-AlEt ₂] ₂ (19)	93
5.3.20	[Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)NH(<i>i</i> -Pr)- <i>P,P'</i>]CrCl ₃ (THF) (20)	93
5.3.21	[Ph ₂ PN(<i>i</i> -Pr)P(Ph)NH(<i>i</i> -Pr)- <i>P,P'</i>]Cr(CO) ₄ (21)	94

5.3.22	$[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(\text{Et})\text{-}P,P']\text{Cr}(\text{CO})_4$ (22)	94
5.3.23	$[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(i\text{-Pr})\text{-}P,P']\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)$ (23)	95
5.3.24	$\text{CpCr}(\text{Cl})\text{-}[\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P]$ (24)	96
5.3.25	$\text{CpCr}(\text{Et})\text{-}[\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P]$ (25)	96
5.3.26	$[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Et})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ (26)	97
5.3.27	$[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Et})_2\text{-N}(c\text{-Hex})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(c\text{-Hex})\text{PPh}_2]_2$ (27)	97
5.3.28	Isolierung von $\text{EtCrCl}_2(\text{THF})_3$ (28)	98
5.3.29	$[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Me})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ (29)	98
5.3.30	Auf Polystyrol-Harz immobilisierter Ligand (30)	98
5.3.31	Auf Polystyrol-Harz immobilisierter Präkatalysatorkomplex (31)	99
5.3.32	Auf Silica immobilisierter Ligand (32)	99
5.3.33	Auf Silica immobilisierter Präkatalysatorkomplex (33)	99
5.4	Katalytische Studien	100
5.4.1	Allgemeine Vorgehensweise zur Oligomerisierung von Ethylen	100
5.4.2	Oligomerisierungen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 8	100
5.4.3	Oligomerisierung mit 10	101
5.4.4	Oligomerisierungen mit 14 und 15	101
5.4.5	Oligomerisierungen mit 16 und 17	101
5.4.6	Oligomerisierungen mit 18 und 19	101
5.4.7	Oligomerisierungen mit 21 und 23	101
5.4.8	Oligomerisierung mit 24	102
5.4.9	Oligomerisierungen mit 26	102
5.4.10	Oligomerisierungen mit 33	102
6	LITERATURVERZEICHNIS	103
7	ANHANG	109

Verwendete Abkürzungen

2-EH	2-Ethylhexanoat
a	Jahr
Ad	Adamantyl
ber.	berechnet
BP	British Petroleum (heute: beyond petroleum)
br	breit
<i>c</i> -Hex	Cyclohexyl
CI	chemische Ionisation
C _n	Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge n (n = 4, 6, 8 usw.)
Cp	Cyclopentadienyl
<i>c</i> -Pen	Cyclopentyl
d	Dublett
d	Tag(e)
dd	Doppeldublett
DVB	Divinylbenzol
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
etc.	und im Übrigen
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDPE	High Density Polyethylene
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
<i>i</i> -Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LAOs	lineare alpha-Olefine (linear α -olefins)
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
M	Metall

m	Multiplett
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
PIBAO	partiell hydrolysiertes Triisobutylaluminium
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s. o.	siehe oben
s.	siehe
Schmp.	Schmelzpunkt
SHOP	Shell Higher Olefin Process
sog.	sogenanntes
t	Tonne(n)
t	Triplett
t	Zeit
<i>t</i> -Bu	tert.-Butyl
TEA	Triethylaluminium
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
TON	turn over number
u. a.	unter anderem
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VT-NMR	Variable Temperature NMR
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
Zers.	Zersetzung

1 Einleitung

1.1 Bedeutung der Selektivoligomerisierung von Ethylen

Die katalytische Umsetzung von Ethylen zu Oligomeren ist ein sowohl industriell als auch akademisch intensiv beforschtes Gebiet. Hauptprodukte der verschiedenen Oligomerisierungsverfahren des Ethylens sind lineare α -Olefine (linear α -olefins, LAOs). Sie gehören zur Gruppe der Olefine (Alkene), sind unverzweigt und einfach ungesättigt, was durch die empirische Formel C_nH_{2n} verdeutlicht wird.^[1] Die reaktive Doppelbindung befindet sich terminal am Molekül und macht LAOs damit zu wertvollen Chemikalien. Sie werden entweder direkt als Co-Monomere in der Herstellung von Polyethylen, hier speziell LLDPE (Linear Low Density Polyethylene), eingesetzt, oder dienen als Zwischenstufen für die weitere Umsetzung zu einer Reihe von industriell wichtigen Produkten, wie Tensiden, Weichmacheralkoholen oder Schmierstoffen.^[2] Die LAOs werden zwar auch z. B. aus der Fischer-Tropsch-Synthese isoliert, aber zum größten Teil durch Metall-katalysierte, homogene Verfahren aus Ethylen hergestellt.^[3] Die meisten dieser Prozesse erzeugen eine breite Verteilung (Schulz-Flory oder Poisson) der verschiedenen, geradzahligen LAOs. Dazu gehören u. a. der auf einem Nickel-Katalysator basierende Shell Higher Olefin Process (SHOP)^[4] und das α -Sablin-Verfahren,^[5,6] bei dem ein Zirconiumsalz als Katalysatorvorstufe eingesetzt wird. Ein nicht unerheblicher Teil der LAOs wird durch Aluminiumalkyl-vermittelte Oligomerisierung von Ethylen hergestellt, z. B. durch den Chevron-Phillips-Gulf- und den INEOS-Ethyl-Prozess.^[2,6]

Die Herausforderung bei der Vermarktung der vielen Produkte aus diesen unselektiven Verfahren besteht darin, dass ein großer Bedarf vor allem bei den kurzkettigen LAOs wie 1-Buten und 1-Hexen, sowie künftig 1-Octen, zu beobachten ist. Diese werden hauptsächlich als Co-Monomere in der Produktion von LLDPE eingesetzt, was etwa der Hälfte des Anwendungsmarktes der LAOs entspricht (Tabelle 1).^[6] Die weiteren Produktfraktionen aus den unselektiven Oligomerisierungen finden keinen vergleichbaren Absatz, so dass die bisherigen Oligomerisierungsverfahren den Markterfordernissen nicht mehr optimal genügen. Daneben wird für die leichte Olefinfraktion C_4 - C_{10} in den nächsten Jahren ein sehr viel höheres Wachstum der Nachfrage erwartet als für die höheren Olefine.^[6] Dieses wirft auf der einen Seite natürlich ökonomische, aber auf der anderen Seite auch ökologische Problemstellungen auf, die in verstärkte Anstrengungen zur Entwicklung spezieller, selektiver Verfahren zur gezielten Herstellung nur eines bestimmten linearen α -Olefins einmünden.

Kettenlänge	Endprodukt	Marktanteil [%]
C ₄ -C ₈	Co-Monomere für LLDPE und HDPE	56
C ₆ -C ₁₀	Weichmacher	8 ^[a]
C ₈ -C ₁₈	Synthetische Schmierstoffe	11
C ₁₀ -C ₁₈	Zwischenstufen für Detergenzien	12
andere	Amine, Mercaptane usw.	16

Tabelle 1: Nutzung der verschiedenen LAOs im Jahr 2006 (Gesamtmenge 3.4 Millionen t); ^[a] Ergebnis aus dem Jahr 1995.^[6,7,8]

Das Interesse an diesen selektiven Verfahren hat daher in den letzten Jahren stark zugenommen und eine ganze Reihe von industriellen und akademischen Gruppen ist mit der Weiter- und Neuentwicklung solcher Selektivprozesse beschäftigt. So ergibt eine Suchanfrage über SciFinder®^[9] nach Tri- und Tetramerisierung, sowie der selektiven Oligomerisierung von Ethylen geordnet nach Jahren folgendes Ergebnis (Abbildung 1):

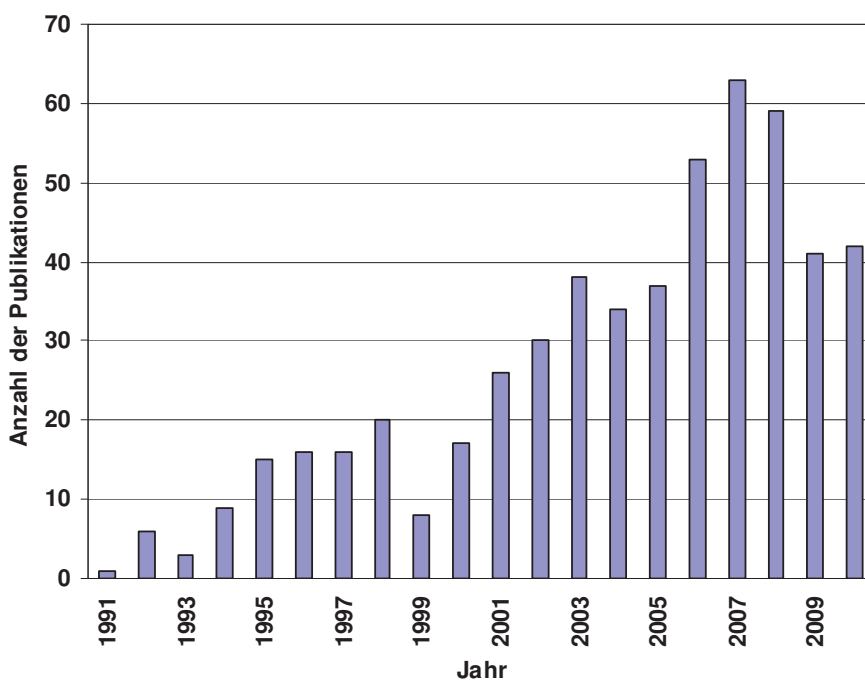


Abbildung 1: Anzahl der Publikationen geordnet nach Jahren zur Trimerisierung, Tetramerisierung, sowie der selektiven Oligomerisierung von Ethylen laut SciFinder® (Stand 15.09.2010).

1.2 Historische Entwicklung der Selektivverfahren

Die ersten Beobachtungen zur selektiven Trimerisierung von Ethylen machten Manyik und Kollegen vor über 40 Jahren.^[10] Sie beobachteten bei der Polymerisation von Ethylen durch Cr(III)-2-ethylhexanoat (Cr(III) 2-EH) nach Aktivierung durch partiell hydrolysiertes Triisobutylaluminium (PIBAO), dass ein Polymer mit Butyl-Seitenketten entstanden war. Dieses führten sie auf die parallele Trimerisierung des Ethylens zu 1-Hexen und dessen anschließende Co-Polymerisation mit Ethylen zurück. Der 1-Hexen-Gehalt des flüssigen Produktanteils machte insgesamt allerdings nur 1.1% aus.^[11] Ausgehend von diesen signifikanten Beobachtungen wurden eine ganze Reihe wirklich 1-Hexen-selektiver Verfahren entwickelt.

Der sicher wichtigste und bisher auch einzige kommerzialisierte Prozess zur selektiven Herstellung von 1-Hexen aus Ethylen ist das Chevron-Phillips-Verfahren. Es wurde in den 1980er Jahren entwickelt und wird seit 2003 in Qatar großtechnisch (50 000 Tonnen pro Jahr) realisiert.^[2] Reagan et al. entwickelten dazu ein Chrom-basiertes Katalysatorsystem mit Pyrrolylliganden und Triethylaluminium (TEA) als Co-Katalysator, das zu Beginn eine Ausbeute an 1-Hexen von 83% des eingesetzten Ethylens lieferte, sowie weniger als 2% PE.^[12] In den folgenden Jahren wurden viele weitere Patente und Veröffentlichungen publiziert, in denen dieses System weiter verbessert und untersucht worden ist. Eine ausführliche Diskussion dazu findet sich in einem kürzlich erschienenen Review.^[3]

Ausgehend von diesen Entwicklungen ist die Suche nach weiteren selektiven Katalysatorsystemen intensiviert worden. In den folgenden Jahren wurden vielfältige Systeme entwickelt, die große Mehrzahl davon Chrom-basiert. Sie beinhalten eine große Auswahl an möglichen Liganden, wie Maleinimidyl-, Cyclopentadienyl-, Boratabenzenyl-, und Aryloxidliganden. Weitere beforschte Ligandenklassen betreffen polydentate N- und P-Donoren, sowie gemischte N,O-, P,N-, S,N- und P,N,S-Donoren.^[3] Herauszuheben ist an dieser Stelle das BP-System, das 2002 patentiert wurde. Es enthält einen (2-Methoxyphenyl)₂PN(Me)P(2-methoxyphenyl)₂-Liganden, der in Verbindung mit CrCl₃(THF)₃ und 300 Äquivalenten Methylaluminoxan (MAO) in Toluol 90% 1-Hexen ohne jegliches PE produziert. Die Autoren schrieben die hohe Selektivität und Stabilität den Methoxygruppen des Liganden zu, die als hemilabile Donoren den entscheidenden Einfluss ausüben sollen.^[13] Umso erstaunlicher ist es, dass es Mitarbeitern der Sasol 2004 gelang, diesen PNP genannten Liganden ohne *o*-MeO-Donoren für die selektive Tetramerisierung von Ethylen zu 1-Octen einzusetzen (mit Hexenen als wichtigsten Nebenprodukten).^[14] Es gelang verschiedenen

Arbeitsgruppen zu zeigen, dass das C₆:C₈-Verhältnis durch Variation der Sterik am Liganden, sowie der Anzahl und Anordnung von Ether-Donoren an den Phenylringen des Phosphors gezielt beeinflusst werden kann.^[15] Die mechanistischen Aspekte, die entweder zur 1-Hexen- oder 1-Octen-Bildung führen, werden innerhalb dieser Arbeit in Kapitel 2.1 diskutiert.

Weitere Systeme mit neuen Ligandentypen sind seitdem entwickelt worden, die ebenfalls Ethylen selektiv zu 1-Octen umsetzen können. Dazu gehören vor allem Kohlenstoff-verbrückte Bisphosphine.^[15] Allerdings ist bisher wie bei den PNP-Systemen nicht vorherzusagen, welche Substituentenvariation einen positiven oder negativen Effekt auf die Selektivität zu 1-Octen haben wird. Kleinste Veränderungen haben hier bereits sehr große Auswirkungen auf die Selektivität.

All diesen Tetramerisierungsliganden scheint jedoch gemein zu sein, dass sie als bidentate Donoren ungeladene Liganden mit relativ kleinem Bisswinkel und vergleichsweise kleinen Substituenten sind.

Auch Verbindungen anderer Metalle oligomerisieren Ethylen selektiv, wobei das erste Beispiel eines wirklich aktiven und selektiven nicht-Chrom-basierten Ethylentrimerisierungskatalysators aus dem Jahr 2002 von der Arbeitsgruppe um Hessen und Teuben stammt. Für diesen Titan-basierten Katalysator, der 83% 1-Hexen-Selektivität zeigt, mussten 1000 Äquivalenten MAO als Co-Katalysator eingesetzt werden. Das entscheidende Kriterium zur Selektivität war die Einführung einer Aren-Gruppe, die als hemilabile Donorfunktion am Ti-Zentrum wirkt.^[16] Trotz der vergleichbaren Selektivität und Aktivität gegenüber Chrom-basierten Trimerisierungssystemen verhinderten wohl der notwendige, sehr hohe Überschuss an MAO und die geringe Langzeitstabilität eine großtechnische Umsetzung. Weitere Elemente des Periodensystems wurden in den vergangenen Jahren für die selektive Trimerisierung eingesetzt. Dazu gehören vor allem Zr, V, Ta und Ni.^[3] Allerdings weisen die daraus entwickelten Katalysatoren in den meisten Fällen entweder eine zu geringe Aktivität oder Selektivität für 1-Hexen im Vergleich zu Chrom auf. Damit scheint Chrom nach wie vor das prädestinierte Metall für Selektivverfahren in der Ethylenoligomerisierung zu sein.

1.3 Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit

In unserer Arbeitsgruppe beschäftigen wir uns seit vielen Jahren mit gewöhnlichen und ungewöhnlichen Metallacyclen der vierten Gruppe, aus denen neue Erkenntnisse über die Mechanismen und Reaktivitäten solcher Metall-Kohlenstoff-Verbindungen gewonnen werden können.^[17,18] Aufbauend auf diesen Kenntnissen und Erfahrungen haben wir in Kooperation mit Saudi Basic Industries Corporation und Linde Engineering ein System, bestehend aus $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, AlEt_3 und $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**1**), entwickelt, das selektiv Ethylen zu 1-Hexen trimerisiert.^[55] Ziel der vorgelegten Arbeit war es, metallorganische und katalytische Untersuchungen zu diesem neuen Ethylen-Trimerisierungssystem durchzuführen, um dadurch ein grundlegendes Verständnis über die Aktivierungs- und Deaktivierungsreaktionen zu gewinnen. Dieses betraf insbesondere Reaktionen des AlEt_3 als Co-Katalysator mit den übrigen Komponenten des oben beschriebenen Trimerisierungssystems. Auf Basis dieser Erkenntnisse sollten mögliche Verbesserungen am Katalysator vorgenommen werden, die den experimentellen Beweis für die zuvor gefundenen Struktur-Wirkungsbeziehungen ermöglichen. Dabei wurde eine koordinationschemische Interpretation der beobachteten Ethylen-Aufnahmekurve angestrebt.

Ausgehend von den Kenntnissen über die selektiven Oligomerisierungsverfahren war ein weiteres Ziel, einen alternativen Vorschlag zum Mechanismus der Tetramerisierung von Ethylen zu präzisieren, da die bisherigen mechanistischen Vorschläge keine ausreichende Erklärung für die beobachtete 1-Octen-Selektivität liefern. Hier ging es konkret um die Ableitung von Ligandeigenschaften, die vermittelt über den Mechanismus entweder die Tri- oder die Tetramerisierung bewirken.

2 Eigene Untersuchungen

2.1 Mechanistische Aspekte der selektiven Oligomerisierungen

Die unselektive Verteilung in der Übergangsmetall-katalysierten Oligomerisierung von Ethylen, die meist einer Schulz-Flory-Verteilung entspricht, wird durch einen Koordinierungs-Insertions-Mechanismus mit Kettenwachstum am Metallzentrum und statistisch verteilte Eliminierung der LAOs aus dem Metall-Alkyl-Komplex verursacht (Abbildung 2).^[19] Dieser Mechanismus ist als Cossee-Arlman-Mechanismus bekannt.

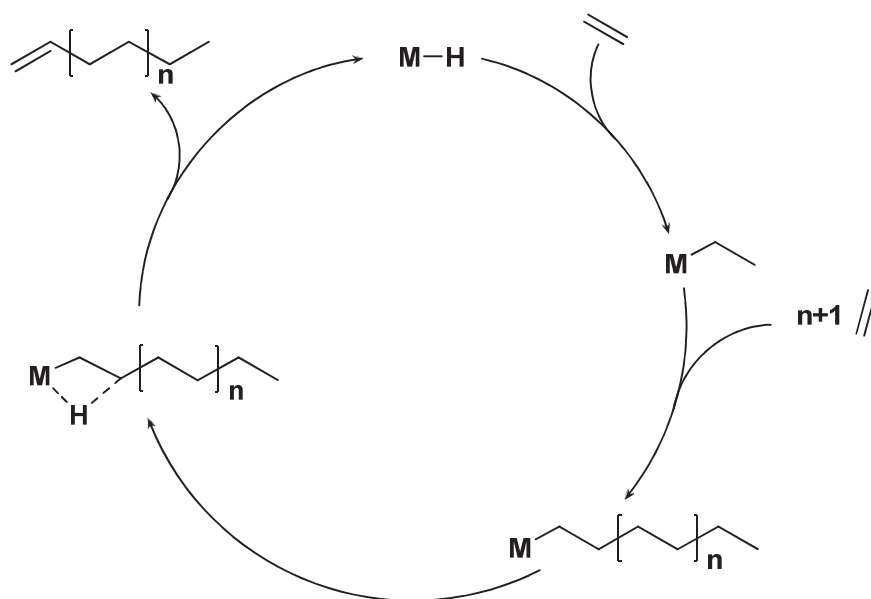


Abbildung 2: Darstellung des Cossee-Arlman-Mechanismus.

Die hohe Selektivität der genannten Trimerisierungs- und Tetramerisierungsverfahren kann durch einen solchen Mechanismus allerdings nicht erklärt werden. Entscheidend für die beobachtete Selektivität der bekannten Ethylentri- und -tetramerisierungen, im Gegensatz zu den Metallalkylketten der unselektiven Verfahren, sind Metallacyclen, aus denen selektiv nur ein Produkt eliminiert wird. Der metallacyclische Mechanismus ist in Abbildung 3 gezeigt, wobei die Reaktion mit der oxidativen (in Bezug auf das Metallzentrum) Kupplung zweier Ethylenmoleküle zu einem Metallacyclopentan beginnt. Insertionen weiterer Moleküle Ethylen produzieren größere Metallacyclen, aus denen an jedem Punkt lineare α -Olefine durch β -H-Eliminierung und nachfolgende reduktive C-H-Eliminierung freigesetzt werden können. Die Oxidationsstufe des Metalls muss nach diesem Mechanismus von n nach $n+2$

und wieder zurück nach n wechseln. Im unselektiven Mechanismus bleibt hingegen der ursprüngliche Oxidationszustand im gesamten Katalyseverlauf bestehen.

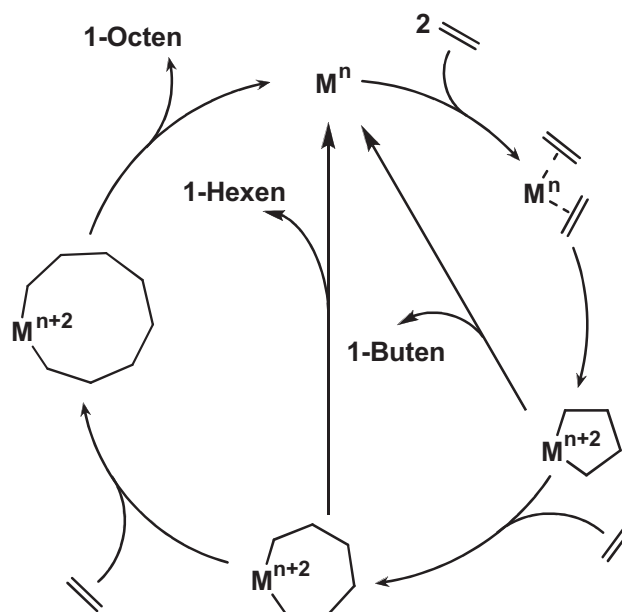


Abbildung 3: Bisheriger allgemeiner Mechanismus zur selektiven Oligomerisierung von Ethylen.

Für den Schritt der reduktiven Eliminierung aus den Metallacyclen diskutiert man bisher insbesondere zwei Möglichkeiten: einen schrittweisen Mechanismus über einen Alkenyl-Hydrid-Metallkomplex oder den konzertierten 3,7-Hydrid-Shift direkt im Metallacycloalkan.^[20]

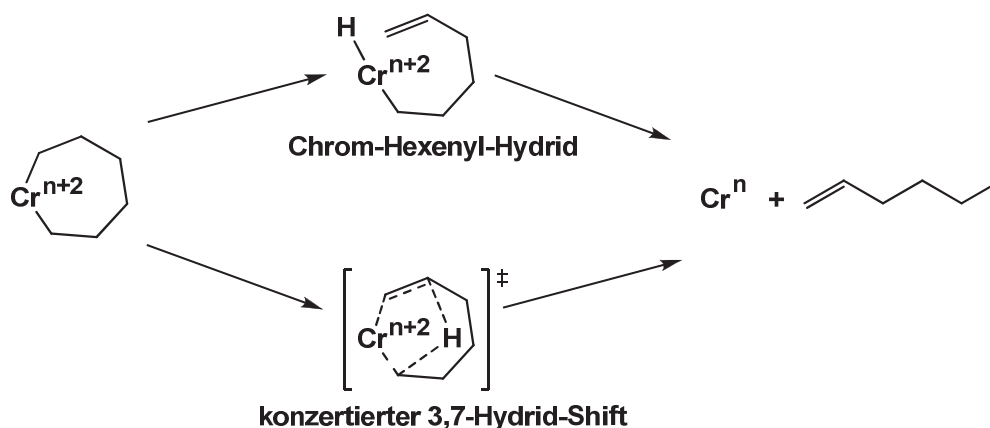


Abbildung 4: Mögliche Wege der Eliminierung des Produktes am Beispiel des Chromacycloheptans.

Unabhängig vom genauen Verlauf der Eliminierung ist die Selektivität der verschiedenen Prozesse durch die relative Stabilität dieser Metallacyclen bezüglich der Produkteliminierung und weiterer Ethyleninsertion bestimmt.

1-Buten, hauptsächliches Nebenprodukt der Trimerisierung von Ethylen, ist vermutlich das Resultat seiner verfrühten Freisetzung aus dem Metallacyclopentan. Durch Inkorporierung von 1-Buten oder 1-Hexen in den wachsenden Metallacyclus entstehen verzweigte Decene als typische Nebenprodukte (Abbildung 13, Abschnitt 2.2).^[20,21]

Diese Form des Mechanismus für die selektive Ethylentramerisierung wurde von Briggs 1989 in der auch heute noch anerkannten Form erstmalig publiziert.^[22] Weitergehende mechanistische Untersuchungen bestätigten diese Annahmen für die selektive Trimerisierung zu 1-Hexen. So publizierten Jolly und Kollegen wohldefinierte Chromacyclopentane und Chromacycloheptane. Aus dem Chromacycloheptan konnte die Freisetzung von 1-Hexen beobachtet werden.^[23] Mashima et al. veröffentlichten temperaturabhängige NMR-Studien über ligandfreie, Tantal-basierte Katalysatoren während der Trimerisierung.^[24] Sita und Mitarbeiter wiesen zudem entsprechende Zirconacyclopentane nach.^[25] Deuterium-markierte Studien von Bercaw et al. bestätigten den metallacyclischen Mechanismus dahingehend, dass keine ungerade Anzahl an Deuteriumatomen im 1-Hexen auftrat.^[26] Im Falle des konventionellen Insertion/ β -Eliminierungsmechanismus würde dieses sog. H/D-Scrambling erfolgen.

Auch theoretische Studien zur selektiven Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen für diverse Cr-,^[27] Ta-^[28] und Ti-basierte^[29] Katalysatorsysteme stützen den metallacyclischen Mechanismus.

Entsprechend wird für die selektive Tetramerisierung von Ethylen zu 1-Octen ein analoger Mechanismus formuliert,^[30] wobei lediglich ein weiteres Ethylenmolekül in das Metallacycloheptan insertiert und aus dem entstehenden Metallacyclononan 1-Octen eliminiert. Ausgehend von quantenchemischen Berechnungen^[28,29] stellt sich allerdings die Frage, ob die relative Stabilität eines Metallacycloheptans bezüglich weiterer Ethyleninsertierung klein genug im Vergleich zur reduktiven Eliminierung von 1-Hexen ist, so dass die beobachteten Selektivitäten zu 1-Octen erreicht werden können. Außerdem bleibt unklar, warum ein Metallacyclononan nicht noch weitere Ethylenmoleküle insertieren sollte, denn die folgenden größeren Ringe besitzen eine sehr ähnliche energetische Lage bezüglich weiterer Insertion. Dieses wiederum würde im Experiment zu einer unselektiven Verteilung höherer LAOs führen.

Um diese Widersprüche aufzulösen, haben wir dazu einen alternativen mechanistischen Vorschlag auf Basis eines binuklearen Metallacyclus entwickelt.

Bisher sind bimetallische Katalysatorkomplexe in mechanistischen Überlegungen der selektiven Oligomerisierungen nur wenig beachtet worden. So wurde lediglich vermutet, dass dimere Cr^{II} -Spezies für die Bildung cyclischer C_6 -Nebenprodukte in der Tetramerisierung von Ethylen durch das PNP-System verantwortlich sein könnten.^[30a] Trotz der Erwähnung möglicher multinuklearer Katalysatorspezies wurden in einer weiteren Publikation keine detaillierteren mechanistischen Vorschläge vorgestellt.^[31] Das ist etwas überraschend, denn es existieren eindeutige Belege für einen binuklearen Mechanismus im Phillips- und Union Carbide-Katalysator für die Polymerisation von Ethylen. Dort konnte gezeigt werden, dass Ethylen zwischen zwei verbrückte Chromatome insertiert und einen Metallacyclus ausbildet (Abbildung 5).^[32] Dies konnte sowohl durch kinetische Untersuchungen^[33] als auch durch DFT-Rechnungen bestätigt werden.^[34]

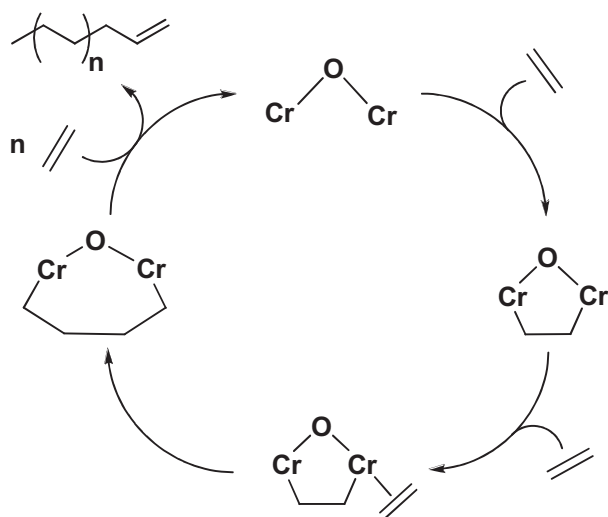


Abbildung 5: Binuklearer Mechanismus im Phillips- und Union Carbide-Katalysator für die Ethylenpolymerisation.

Die prinzipielle Realisierbarkeit eines Konzepts der selektiven Oligomerisierung von Ethylen basierend auf binuklearen Zentren wurde durch die Synthese eines Komplexes gestützt, in dem zwei Chromzentren durch eine Butandiyleinheit verbrückt sind.^[35] Obwohl der daraus folgende vorgeschlagene katalytische Zyklus (Abbildung 6) bisher nicht realisiert werden konnte, zeigt dieses Beispiel dennoch, dass zwei miteinander verbundene Chromatome in der Lage sind, einen Metallacyclus aufzubauen.

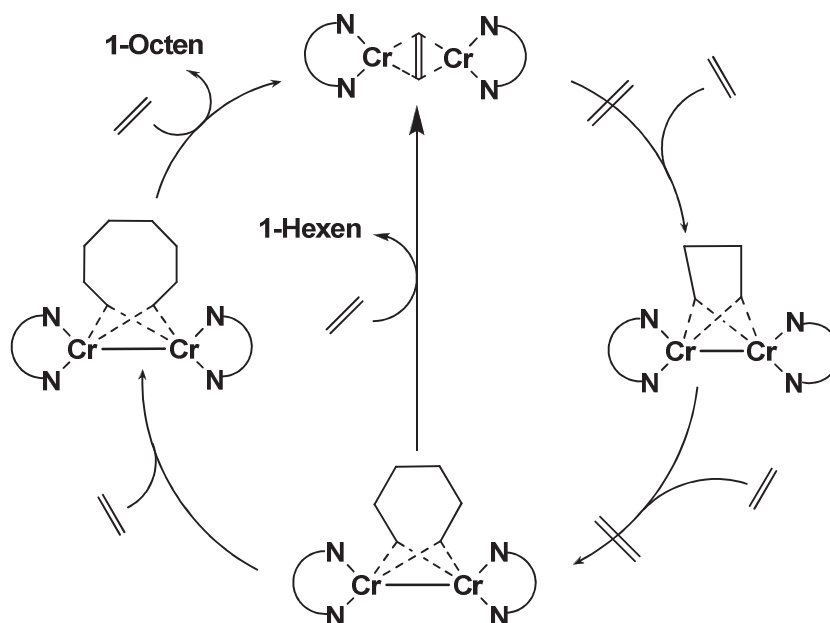


Abbildung 6: Nicht realisierter Katalysezyklus über binukleare Chromacyklen vorgestellt durch Theopold et al.^[35]

Neben der bereits diskutierten Ähnlichkeit zur Ethylenpolymerisation können auch andere Analogien herangezogen werden. Verwandte Strukturen der Metallacyclopentane sind die Metallacyclopentadiene. Diese spielen als Intermediate in der Alkinoligomerisierung eine große Rolle. So sind sie z. B. Teil eines sehr effektiven Alkin-Tetramerisierungssystems mit einer turn over number (TON) von 1 000 000 bei einer Selektivität von über 96%.^[36]

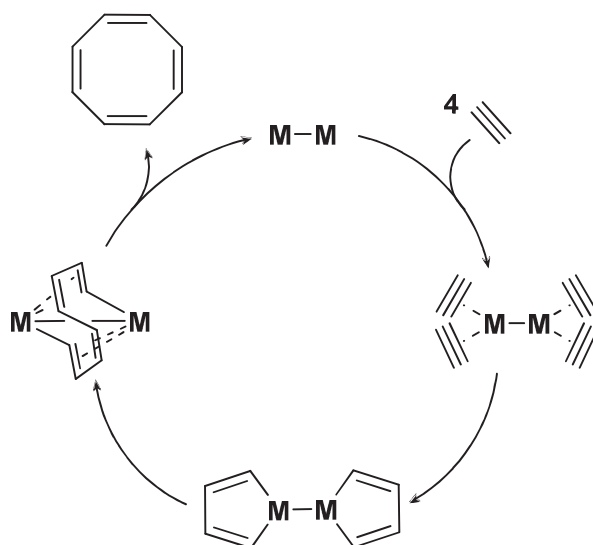


Abbildung 7: Mechanismus der selektiven Alkincyclotetramerisierung.^[37]

Wilke et al. zeigten, dass zwei miteinander verbundene Metallacyclopentadiene eine C₈-Kette zwischen zwei Metallzentren aufbauen können, aus der in der Folge Cyclooctatetraen eliminiert wird (Abbildung 7).^[37,38] Belege für diesen postulierten Mechanismus konnten sowohl für Nickel,^[37] als auch für Chrom^[38] gefunden werden, bei letzterem sogar durch kristallographische Charakterisierung eines binuklearen Intermediats.

In Analogie zur Alkincyclotetramerisierung, die über zweikernige Metallkomplexe mit zwei benachbarten Metallacyclen abläuft, kann ein dementsprechender Mechanismus für die selektive Ethylentetramerisierung zu 1-Octen formuliert werden. Dabei wird ein binuklearer Metallkomplex erzeugt, in dem beide Metallzentren durch Liganden verbrückt sind. An jedem Metallzentrum formt sich durch oxidative Kupplung von je zwei Ethylenmolekülen ein Metallacyclopentan. Die beiden Metallacyclopentane innerhalb des Zweikernkomplexes kuppeln zu einem 1,2-Dimetallacyclodecan, aus dem dann selektiv 1-Octen eliminiert wird (Abbildung 8). Bezüglich des genauen Mechanismus der 1-Octen-Eliminierung können ebenfalls β -Hydrid-Eliminierung oder ein konzertierter Hydrid-Shift in Betracht gezogen werden (Abbildung 9).

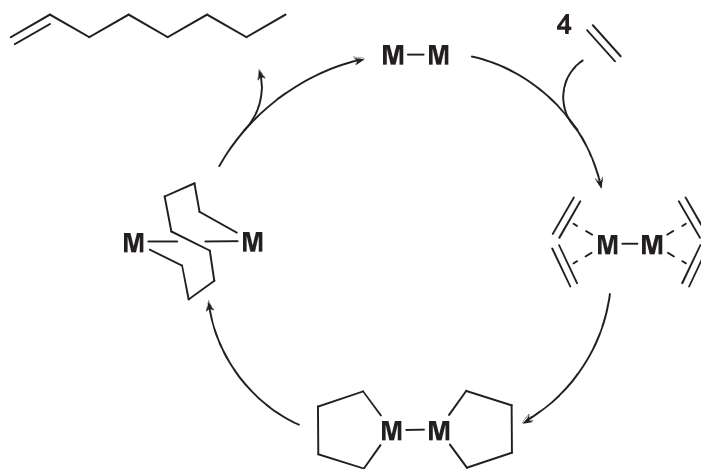


Abbildung 8: Mechanistischer Vorschlag zur selektiven Tetramerisierung von Ethylen zu 1-Octen.

Der bimetalla-bicyclische Katalysatorkomplex ermöglicht auf diese Art und Weise eine selektive Bildung eines 1,2-Dimetallacyclodecans, was mit einem mononuklearen Mechanismus oder aber auch in Theopolds mechanistischem Vorschlag mittels Dimetallamonocyclen (Abbildung 6) nicht möglich ist.

Hinsichtlich der angestrebten Selektivität hat der Zweikernmechanismus insgesamt den Vorteil, dass durch C₄+C₄-Verkuppungen vorgebildeter C₄-Einheiten gegenüber sukzessiver

$C_2+C_2+C_2+C_2$ -Insertion von Ethylen automatisch eine bessere Situation vorgegeben ist. Es muss angemerkt werden, dass grundsätzlich auch 1-Hexen über eine C_4+C_2 -Kombination an zwei Metallzentren gebildet werden könnte.

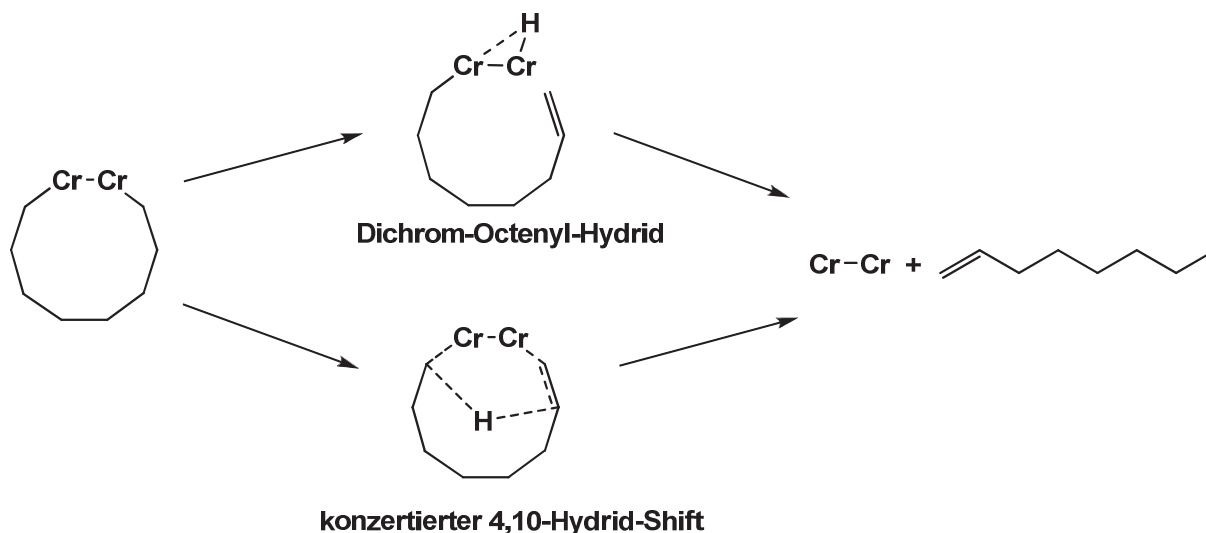


Abbildung 9: Mögliche Wege der Eliminierung von 1-Octen aus dem 1,2-Dichromacyclodecan.

Der Umstand, dass die bekannten Tetramerisierungsliganden meist bidentate ungeladene Donoren mit kleinem Bisswinkel sind,^[15] unterstützt die Annahme der Metall-verbrückenden Eigenschaften durch diese Moleküle unter katalytischen Bedingungen. So erscheint es plausibel, dass sich in Abhängigkeit vom gewählten Liganden je nach Art seines multidentaten Rückgrats ein Gleichgewicht zwischen mono- und dinuklearen Komplexen einstellt. Dieses hat direkte Auswirkungen auf die Selektivität der Katalyse und die Bildung sowohl von 1-Hexen als auch von 1-Octen erfolgt zwangsläufig je nach Lage des Gleichgewichts (Abbildung 10).

Nicht zu vernachlässigen sind aber viele weitere Faktoren, wie z. B. die Oxidationszustände des Chroms in der Katalyse, die nach einigen Untersuchungen entscheidend für die Selektivität sein sollen.^[39,40,41,42,43] Auch der Aluminiumaktivator, welcher aufgrund seiner speziellen Eigenschaften die Bildung der katalytisch aktiven Spezies stark beeinflusst, muss in zukünftigen mechanistischen Betrachtungen berücksichtigt werden. Hier geht es z. B. um Bimetallkomplexe aus Cr und Al, die als Grundlage für eine Transmetallierung dienen können. Auf die allgemeine Bedeutung des Co-Katalysators sowie seine spezielle Rolle innerhalb der Untersuchungen dieser Arbeit wird in den Kapiteln 2.4.1.3 und 2.6 näher

eingegangen. Außerdem darf der Einfluss des Lösungsmittels, das in der Katalyse verwendet wird, nicht vernachlässigt werden. Diverse Studien weisen eine Selektivitätsbeeinflussung durch aromatische oder nicht-aromatische Solventien nach.^[39,44,45] Dieses belegt einen Eingriff der Lösungsmittelmoleküle in den Oligomerisierungsmechanismus.

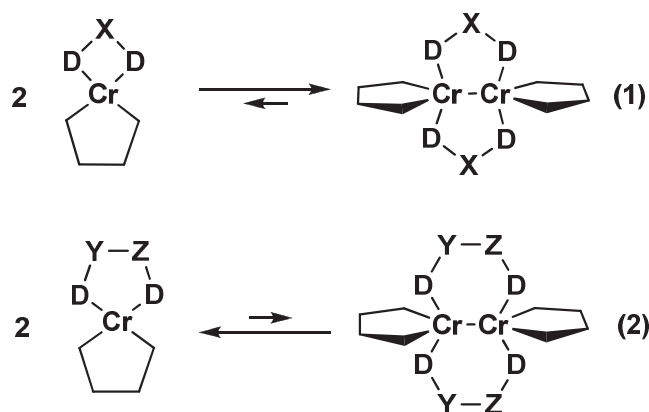


Abbildung 10: Verschiedene Gleichgewichte zwischen mono- und dinuklearen Chromacyclopentanen (D = Donoratom, X, Y, Z = Rückgratatom).

Demzufolge müssen weitere mechanistische, kinetische und metallorganische, sowie quantenchemische Untersuchungen zu dieser Problematik durchgeführt werden, um den hier vorgestellten mechanistischen Vorschlag entweder zu stützen, oder aber zu widerlegen.

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang, dass etwa zeitgleich und unabhängig von den eigenen Untersuchungen Gambarotta und Mitarbeiter ebenfalls dinukleare Verbindungen für die selektive Tetramerisierung von Ethylen zu 1-Octen vorgestellt haben.^[46]

Ganz sicherlich beruht diese Duplizität auf ganz besonderen Erfahrungen innerhalb der eigenen Gruppe^[47,48,49] als auch in der von Gambarotta^[50,51,52] bei der Synthese und Charakterisierung von Dichromverbindungen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen.

2.2 Das Trimerisierungsverfahren *LAO on purpose*

Im Zuge verstärkter Forschungen und Entwicklungen zur Selektivoligomerisierung von Ethylen hat auch die Saudi Basic Industries Corporation zielgerichtete Anstrengungen auf diesem Gebiet unternommen. Zuvor wurde bereits ein unselektives Oligomerisierungsverfahren, das sogenannte α -Sabin-Verfahren, in Zusammenarbeit mit Linde Engineering entwickelt und 2009 in die großtechnische Produktion von 150 000 t/a überführt.^[5] Bei diesem Verfahren wurden entscheidende Verbesserungen genutzt, die in unserer Arbeitsgruppe erarbeitet worden sind.^[53] Damit stieg die Sabic, die aufgrund ihrer günstigen geografischen Voraussetzungen über leichten Zugang zu Ethylen verfügt, zu einem Global Player in der LAO-Produktion auf. Die Nachteile der unselektiven Ethylenoligomerisierung wurden bereits weiter oben diskutiert und seitens Sabic erkannt. Daher war es nicht ungewöhnlich, dass auch Sabic in Zusammenarbeit mit Linde Engineering ein Selektivverfahren zur Herstellung von 1-Hexen oder 1-Octen bis zur Produktion entwickeln wollte. Seit dem Jahr 2006 arbeitet unsere Arbeitsgruppe^[54] auf diesem Gebiet mit Linde und Sabic zusammen. Dabei ist es gelungen, ein sehr selektives Verfahren zu entwickeln, das Ethylen zu 1-Hexen umsetzt^[55] und sich derzeit in der Phase der technischen Umsetzung befindet. Das Basissystem, das im Jahr 2007 erstmals erfolgreich im Labor getestet werden konnte, besteht dabei aus der Chromquelle $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, dem Liganden $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**1**) und TEA als Aktivator im Prozesslösungsmittel Toluol (Abbildung 11).^[55]

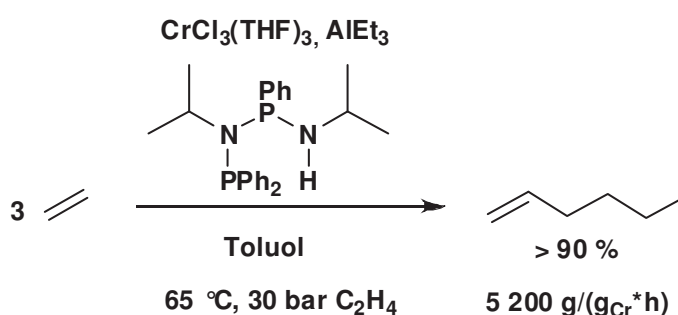


Abbildung 11: Trimerisierungssystem *LAO on purpose*.

Die Vorteile von TEA gegenüber MAO sind in Abschnitt 2.4.1.3 verdeutlicht. Ein weiterer Vorteil gegenüber bekannten Trimerisierungsverfahren und insbesondere dem weiterentwickelten Chevron-Phillips-Verfahren liegt in der geringen Chlor-Menge, die eingesetzt wird. Dass chlorhaltige Komponenten in der Aufarbeitung des Prozessproduktes

Probleme bereiten können, ist bereits aus dem α -Sablin-Prozess bekannt, wo ein Zirconiumkomplex mit Aluminiumsesquichlorid aktiviert wird. Der Quenchvorgang der sehr chlorhaltigen Katalysator-Produkt-Lösung am Ende der LAO-Synthese führte anfänglich zur Entstehung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus HCl und den LAOs. Diese organischen Chloride bewirken zusammen mit Resten an Prozesswasser in der destillativen Aufarbeitung wegen der Rückbildung von HCl bei höheren Temperaturen erhebliche Korrosionsvorgänge. Zudem ist ihre Entsorgung aufgrund ihrer Umweltbedenklichkeit sehr teuer.^[53] Während in verschiedenen Modifikationen des bereits industriell umgesetzten Prozesses von Chevron-Phillips zusätzlich chlorierte Kohlenwasserstoffe als Promotoren eingesetzt werden,^[3] die in der Aufarbeitung und Entsorgung die genannten Probleme bereiten, enthält das hier vorgestellte System nur die geringe Anzahl an Chloridionen entsprechend dem eingesetzten Chromsalz. Diese geringen Mengen haben sich in bisherigen Untersuchungen als nicht problematisch herausgestellt.^[56]

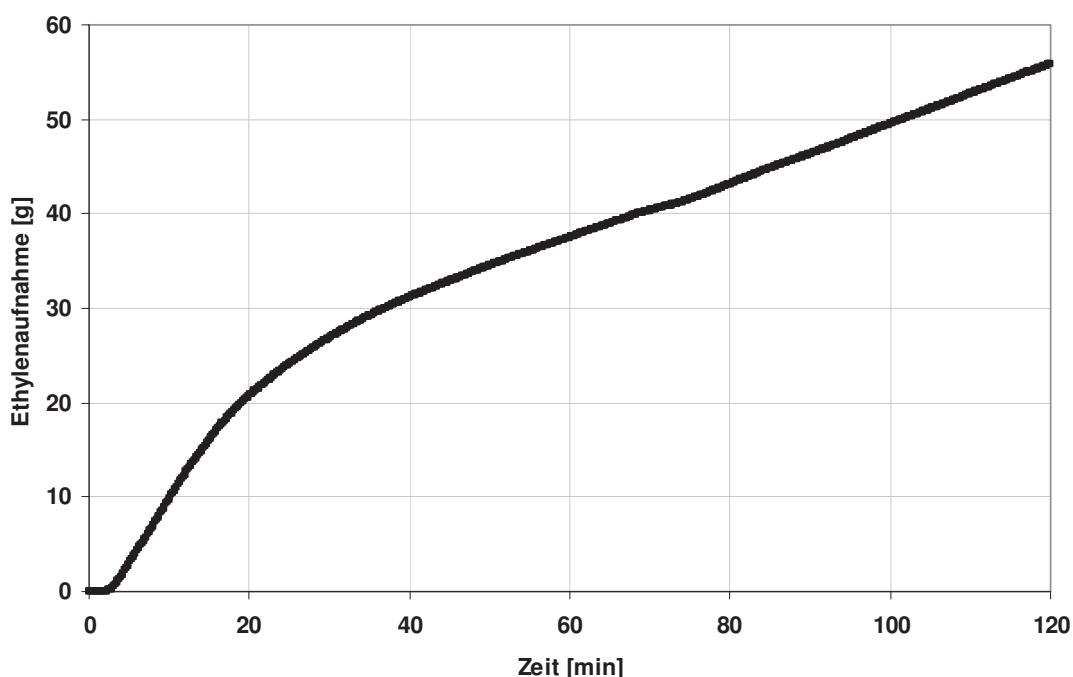


Abbildung 12: Ethylenaufnahmekurve des Trimerisierungssystems bei 65 °C und 30 bar Ethylendruck (0.1 mmol $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 70 mmol AlEt_3 , 0.175 mmol 1, 100 ml Toluol).

Anfängliche katalytischen Studien mit diesem System wurden bei 65 °C und 30 bar Ethylendruck durchgeführt. Die Ethylenaufnahmekurve verdeutlicht die katalytische

Aktivität: Zu Beginn findet eine schnelle Umsetzung des Reaktionsgases zu 1-Hexen statt. Nach wenigen Minuten erfolgt ein Abflachen der Kurve und es wird mit konstanter, aber geringerer Geschwindigkeit weiter Ethylen verbraucht (Abbildung 12). Auch dieser zweite Abschnitt der Reaktion produziert 1-Hexen mit nahezu identischer Selektivität.^[57] Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens wird in den Kapiteln 2.4.1.3 und 2.6 gegeben. Die Selektivität des Systems bezüglich 1-Hexen erscheint beachtlich. So können über 90% (Gew.-%) des eingesetzten Ethylens in das Zielprodukt umgewandelt werden. Wichtigste Nebenprodukte sind 1-Buten und verschiedene Decen-Isomere (Abbildung 14, Tabelle 2).^[57] Ein hervorzuhebendes Merkmal ist die äußerst geringe PE-Bildung, die allerdings nicht gänzlich verhindert werden kann. Vermutlich handelt es sich um ein intrinsisches Problem im Katalysatorsystem, das durch Gleichgewichte zwischen verschiedenen Chromspezies, insbesondere Chromacyclen und Chromhydride, hervorgerufen wird (Abbildung 13).

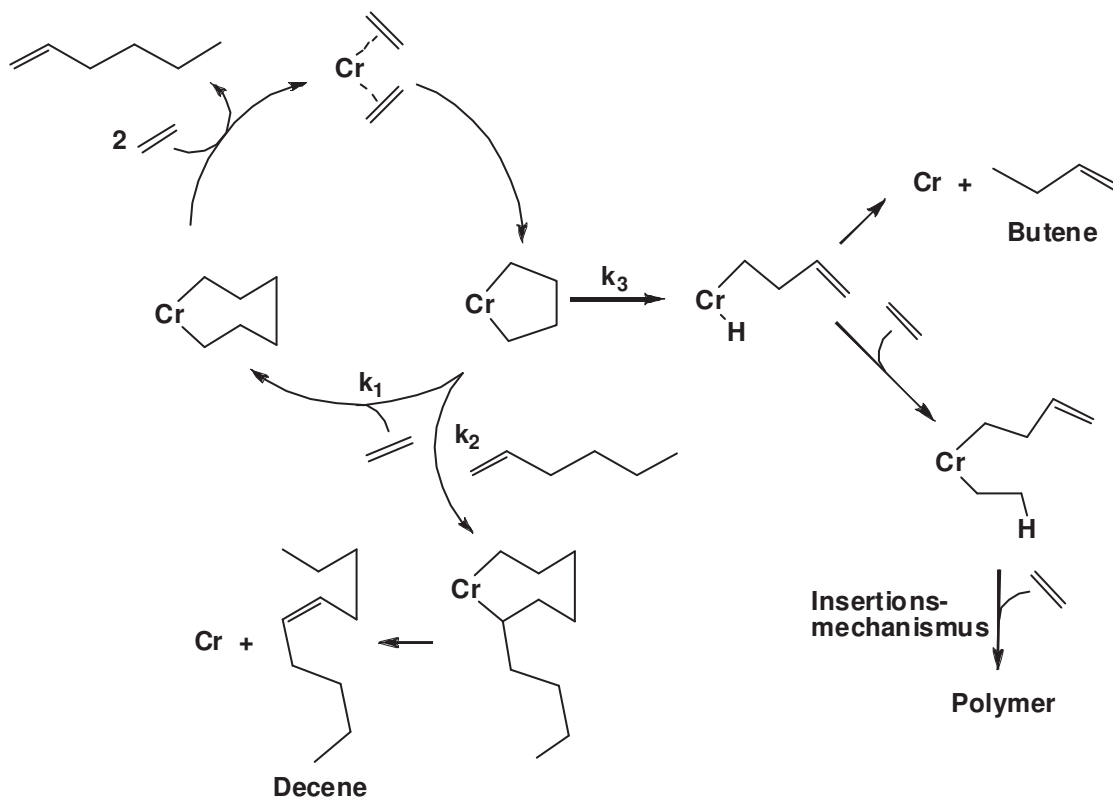


Abbildung 13: Intrinsische Bildung von Butenen, Decenen und PE als Nebenprodukte des Trimerisierungssystems.

Wie zuvor bereits erläutert, wird das 1-Buten der verfrühten Eliminierung aus dem Metallacyclopentan zugeordnet. Die Decene entstehen höchstwahrscheinlich durch Inkorporierung des sich bildenden 1-Butens/1-Hexens in den wachsenden Metallacyclus

(Abbildung 13). Eingehende Parameterstudien konnten diese Annahme bestätigen. So wächst die C₁₀-Fraktion parallel zur C₆-Fraktion, während die C₄-Nebenprodukte vorrangig zu Beginn der Katalyse gebildet werden.^[57]

Oligomer	C ₄	1-C ₄	C ₆	1-C ₆	C ₈	1-C ₈	C ₁₀	1-C ₁₀	Polymer
Gew.-%	4.7	88.2	90.7	99.3	1.3	84.1	3.4	10.9	0.09

Tabelle 2: Produktverteilung des Trimerisierungsverfahrens *LAO on purpose*. Selektivität des 1-Alkens (1-C_n) als prozentualer Anteil an der totalen C_n-Fraktion.

Da die Trimerisierungsreaktion in erster Ordnung von der Ethylenkonzentration abhängig ist,^[57] kann durch Erhöhung des Ethylen drucks der Reaktionspfad in Abbildung 13, der mit k₁ gekennzeichnet ist, bevorzugt werden. In entsprechender Weise wird demnach Reaktion k₃ unterdrückt, da das Chromacyclopentan durch hohen Ethylenüberschuss schneller zum Metallacycloheptan und dann zum Produkt abreagiert. Durch geeignete Reaktionsführung, die einen Überschuss an 1-Hexen im Reaktionsgemisch vermeidet, kann außerdem der Pfad k₂ reduziert werden.

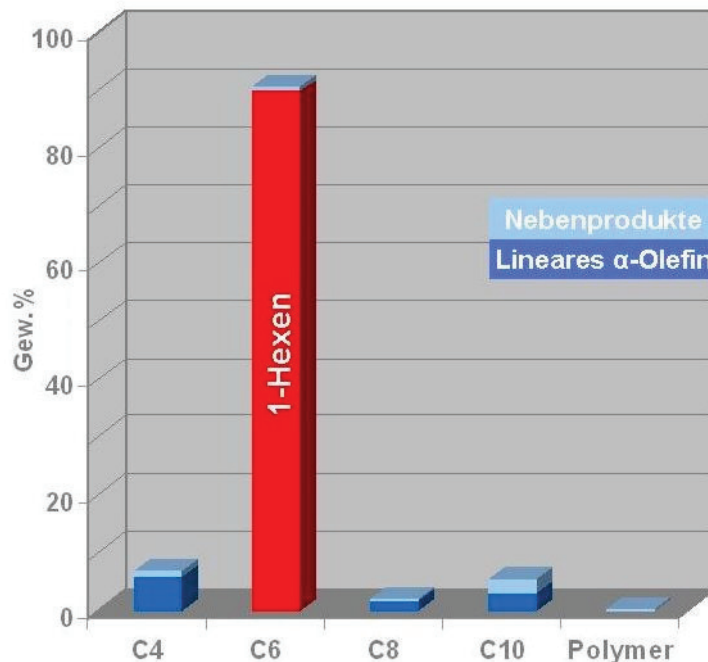


Abbildung 14: Produktverteilung des Trimerisierungsverfahrens *LAO on purpose*.

Der sich dadurch ergebende Vorteil der sehr geringen PE-Bildung im hier vorgestellten Trimerisierungssystem *LAO on purpose* ermöglicht sogar die erfolgreiche Immobilisierung auf Trägermaterialien. Dieses, auch für industrielle Zwecke, sehr interessante Gebiet soll in Abschnitt 2.7 eingehender diskutiert werden.

In der folgenden Zeit wurde an der Weiterentwicklung und Optimierung des Systems gearbeitet. Dabei stellte sich heraus, dass die Katalyse bei 50 °C besonders aktiv und langzeitstabil verläuft. Das optimale Verhältnis der Komponenten Cr:L:Al liegt diesen Studien zufolge bei 1:1.25:25. Als geeigneter Ethylendruck wurden 30 bar gewählt.^[57]

Dieses Katalysatorsystem soll in den nächsten Jahren in die großtechnische Produktion überführt werden.

In dieser Arbeit sollen im Folgenden Untersuchungen präsentiert werden, die eine metallorganische Begründung für einige dieser rein empirisch ermittelten, optimierten Einflussgrößen liefern. Die meisten der entsprechenden metallorganischen Experimente und Katalysen wurden daher bei den ursprünglichen Parametern $T = 65 \text{ °C}$ und $p = 30 \text{ bar}$, sowie $[\text{Cr}]/[\text{Al}]/[\text{L}] = 0.1 \text{ mmol}/70 \text{ mmol}/0.175 \text{ mmol}$ durchgeführt.

2.3 Variationen des Liganden

Ein geeignetes Mittel zur Einschätzung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen in einem katalytischen System sind Variationen des Liganden. Die dabei beobachteten Effekte bezüglich Aktivität und Selektivität können Hinweise darauf geben, welche sterischen und/oder elektronischen Veränderungen im Liganden einen positiven oder negativen Einfluss auf die Aktivität, Selektivität und Temperaturbeständigkeit des Katalysators ausüben. Im Idealfall werden daraus allgemeine Aussagen über notwendige Bedingungen im Ligandenaufbau abgeleitet, die es ermöglichen, besser geeignete Liganden auf dem Papier zu entwickeln und danach im Experiment zu testen. Somit ließe sich eine ungezielte Auslese möglicher Substituenten vermeiden und wertvolle Ressourcen schonen.

Das allgemeine Ligandenrückgrat, das im Screening zu Beginn des Projektes ausreichend Aktivität und Selektivität in der Ethyltrimerisierung zeigte, beruht auf einem Phosphanaminophosphanamin $R_2P-N(R')-P(R'')-N(R''')-H$ (PNPN-H) mit terminaler sekundärer Aminofunktion (Abbildung 15).

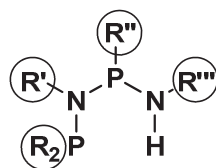


Abbildung 15: Allgemeine Struktur des eingesetzten Liganden PNPN-H.

Dabei zeigte sich, dass sowohl das allgemeine Rückgrat PNPN, als auch die sekundäre Aminofunktion $-N(R)-H$ von entscheidender Bedeutung für das gewünschte Ergebnis in der Katalyse sind. Liganden mit dem Rückgrat $R_2P-C(R'_2)-C(R''_2)-N(R''')-H$ zeigen keinerlei Aktivität in der Katalyse. Auch die Substitution des Protons in der terminalen Aminofunktion zu einem Liganden der Struktur $R_2P-N(R')-P(R'')-NR_2'''$ mit einer tertiären Aminogruppe führte zu einem fast vollständigen Verlust der katalytischen Wirkung. So wird im Falle von $R''' = Me$ neben einer sehr geringen Menge an 1-Hexen hauptsächlich Polymer erzeugt. Der Ligand mit $R''' = Et$ induziert zwar 1-Hexen-Selektivität, allerdings mit weniger als einem Zehntel der sonst üblichen Zahlen. Mit $R''' = i-Pr$ zeigt das katalytische System keinerlei Aktivität.^[58]

Ausgehend von diesen Beobachtungen lag der Fokus auf der systematischen Variation der P- und N-Substituenten, um eventuelle Struktur-Wirkungs-Beziehungen in diesem Bereich aufzudecken.

Mittels der beiden möglichen Synthesewege lassen sich die zwei Stickstoffatome im Liganden mit gleichen (Abbildung 16 a) oder unterschiedlichen (Abbildung 16 b) Substituenten versehen. Dies gilt auch für die beiden Phosphoratome, die jedoch unabhängig vom gewählten Syntheseweg verschieden substituiert sein können ($R = R''$ oder $R \neq R''$).

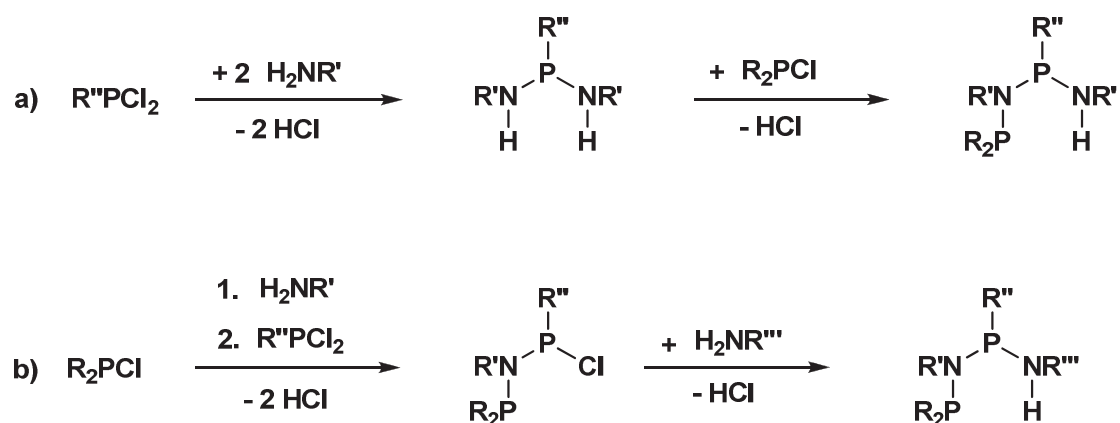
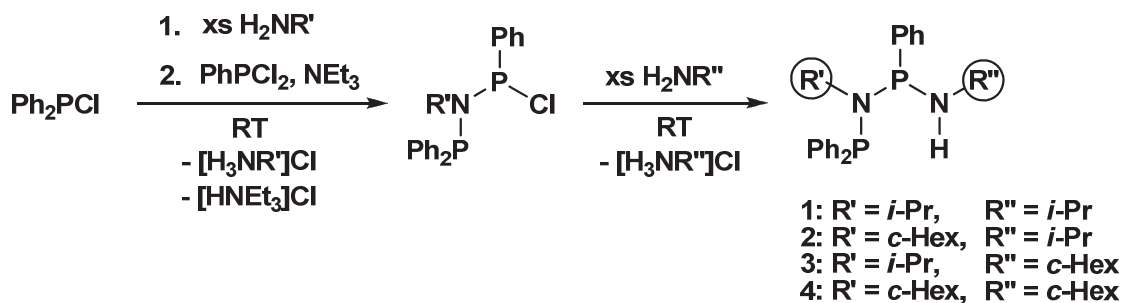


Abbildung 16: Synthesewege a) für Liganden des Typs $\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{R}')-\text{P}(\text{R}'')-\text{N}(\text{R}')-\text{H}$ und b) für den Liganden des Typs $\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{R}')-\text{P}(\text{R}'')-\text{N}(\text{R}''')-\text{H}$.

Begonnen wurde mit der Änderung der Substituenten an den Stickstoffatomen, was dort die Abschätzung des sterischen Einflusses ermöglichen sollte. Es sollte ein schrittweiser Austausch der *i*-Pr-Gruppen gegen einen sterisch anspruchsvolleren, aber elektronisch ähnlichen Alkylrest durchgeführt werden.



Gleichung 1

Die Wahl fiel deshalb auf den Cyclohexylsubstituenten (*c*-Hex). Durch Nutzung des Synthesewegs b) aus Abbildung 16 konnten neben $\text{Ph}_2\text{PN}(\mathbf{i}\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\mathbf{i}\text{-Pr})\text{H}$ (**1**) drei weitere verschieden substituierte Liganden erhalten werden: $\text{Ph}_2\text{PN}(\mathbf{c}\text{-Hex})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\mathbf{i}\text{-Pr})\text{H}$ (**2**), $\text{Ph}_2\text{PN}(\mathbf{i}\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\mathbf{c}\text{-Hex})\text{H}$ (**3**) und $\text{Ph}_2\text{PN}(\mathbf{c}\text{-Hex})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\mathbf{c}\text{-Hex})\text{H}$ (**4**) (Gleichung 1). Auch diese drei Verbindungen fallen als farblose, luftstabile Feststoffe in der Synthese an. Die Testung der neuen Liganden **2-4** in der selektiven Ethylentramerisierung zu 1-Hexen erfolgte unter standardisierten Bedingungen wie die Katalyse mit **1**. Dabei konnten jedoch keine Aktivitätssteigerungen festgestellt werden (Abbildung 17).

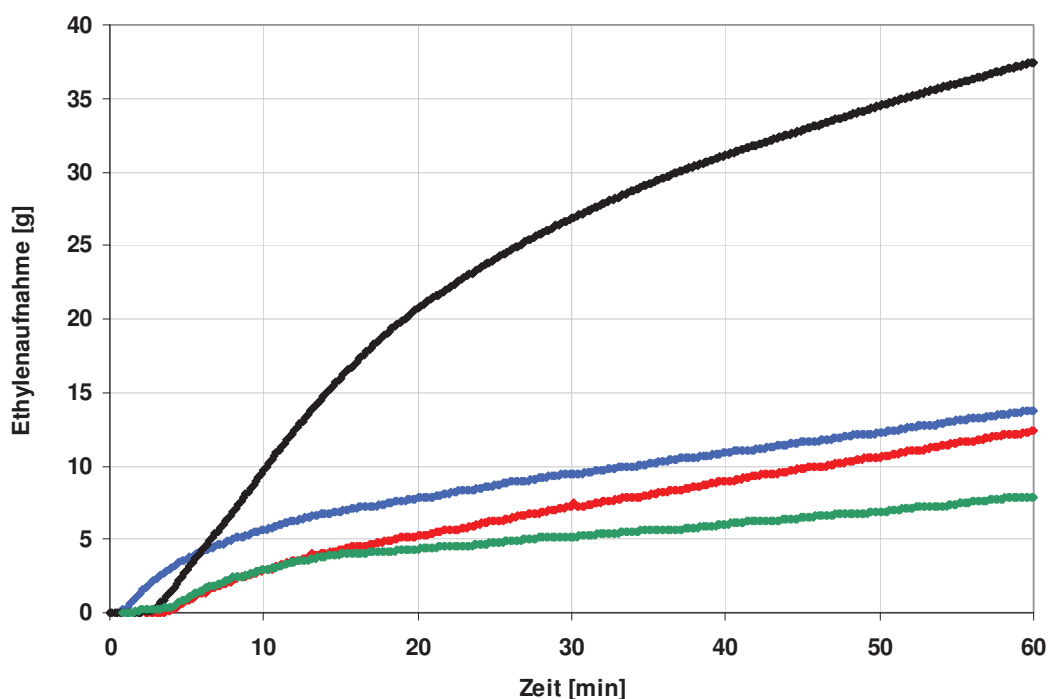
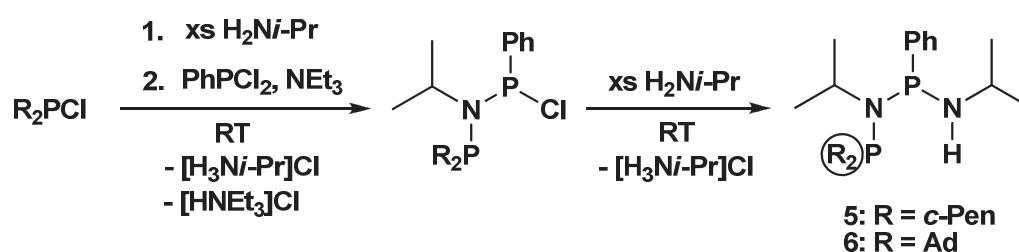


Abbildung 17: Ethylenaufnahmekurven der Katalysen mit den Liganden **1** (schwarz), **2** (rot), **3** (blau) und **4** (grün).

Nachdem moderate sterische Änderungen an den Stickstoffatomen eine Reduktion der Aktivität der Katalyse zeigten, wurde versucht, die elektronischen Parameter an diesen Zentren zu verändern. Leider gelang es trotz intensiver Bemühungen im Rahmen dieser Arbeit nicht, Liganden mit dem PNP₂NH-Gerüst und Phenylringen an einem oder beiden N-Atomen zu synthetisieren. Das könnte in der relativen Elektronenarmut aller eingesetzten Amine begründet sein, woraus eine stark verminderte Reaktivität gegenüber den eingesetzten Chlorphosphanen resultiert.

Eine weitere Variation ergab sich an der terminalen Phosphaneinheit Ph_2P . Das in der Synthese zur Generierung dieser Gruppe eingesetzte Diphenylchlorphosphan wurde durch Alkylgruppen-haltige Phosphane wie Dicyclopentylchlorphosphan (*c*-Pen) $_2\text{P}$ Cl und Diadamantylchlorphosphan^[59] Ad $_2\text{P}$ Cl ersetzt. Ausgehend von diesen Phosphanen konnten über die zweite Syntheseroute (Abbildung 16 b) die entsprechenden Zielverbindungen (**c-Pen**) $_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**5**) und Ad $_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**6**) hergestellt werden (Gleichung 2). Sie sind im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Substanzen **1-4** aufgrund der eingeführten Dialkylphosphangruppe luftempfindlich und müssen unter Schutzgas gelagert und gehandhabt werden.



Gleichung 2

Die katalytische Testung der neuen Verbindungen **5** und **6** zeigte, dass auch diese Variationen keine Aktivitätssteigerung mit sich bringen (Abbildung 18).

Im Falle des Adamantyl-substituierten PNP₂NH-Liganden **6** zeigte sich ein totaler Verlust der Aktivität, was wohl durch den sehr starken sterischen Anspruch der Adamantylsubstituenten bedingt wird und eine effektive Koordination des Phosphors am Chromzentrum verhindert. Von einer solchen Koordination des terminalen Phosphors (mit kleineren Substituenten als Adamantyl) in der aktiven Spezies muss nach den Ergebnissen weiterer Untersuchungen (Kapitel 2.5 und 2.6 in dieser Arbeit) ausgegangen werden. Daher ist auch die unselektive Verteilung an Oligomeren im GC-Spektrum nicht weiter verwunderlich, da sich offensichtlich die aktive Spezies aufgrund der großen Diadamantylphosphangruppe nicht bilden kann.

Die äußerst geringe Aktivität von **5** in der Katalyse deutet hingegen zusätzlich darauf hin, dass Alkyl-substituierte Phosphangruppen in terminaler Position des PNP₂NH-Liganden einen deutlich negativen Effekt auf die Leistungsfähigkeit des Trimerisierungssystems hat. Selektivität zu 1-Hexen ist allerdings im Gegensatz zu **6** vorhanden. Sie beträgt insgesamt jedoch nur 80% und ist damit deutlich geringer als in der Katalyse mit **1**.

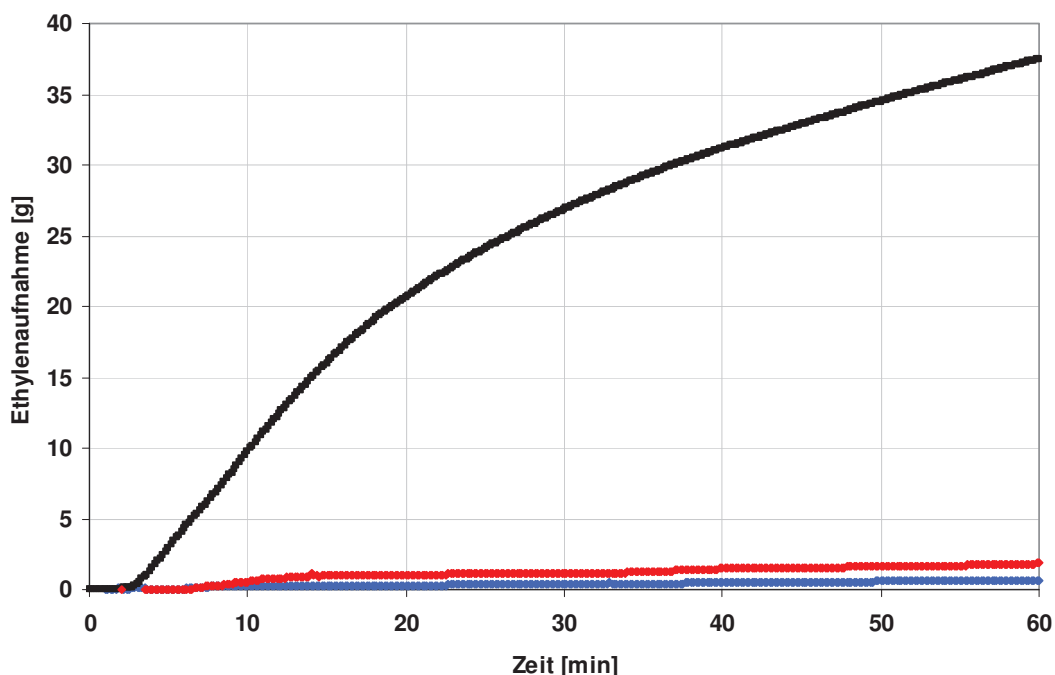
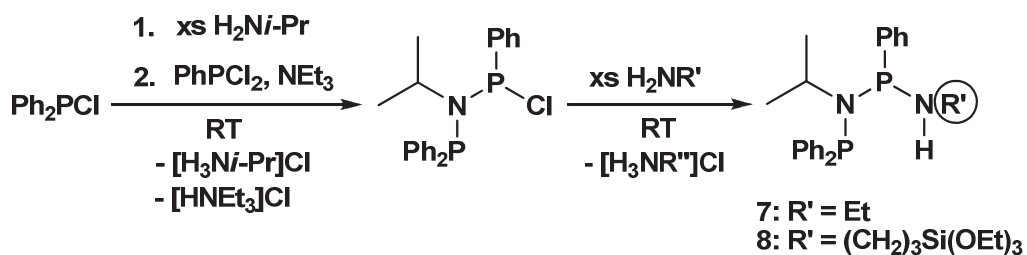


Abbildung 18: Ethylenaufnahmekurven der Katalysen mit den Liganden **1** (schwarz), **5** (rot) und **6** (blau).

Weitere hier relevante Variationen der Substituenten des Liganden betreffen die Verbindungen $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et})\text{H}$ (**7**) und $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**8**), die ebenfalls über den zweiten Weg (Abbildung 16 b) synthetisiert wurden (Gleichung 3).



Gleichung 3

Diese beiden Substanzen **7** und **8** sind innerhalb dieser Arbeit zudem auch für andere Zwecke verwendet worden (s. Kapitel 2.5.1 und 2.7)

Die durchschnittliche Aktivität des Systems mit **8** innerhalb der ersten Stunde gegenüber **1** ist vergleichbar (Abbildung 19). Jedoch ist zu erkennen, dass durch den früher einsetzenden Knick und den nachfolgenden, im Vergleich zur Katalyse mit **1**, steileren Anstieg in zwei

Stunden Reaktionszeit eine deutlich erhöhte Gesamtaktivität zu erwarten ist. Allerdings war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, eine Begründung dafür zu finden bzw. eine detaillierte Struktur-Wirkungs-Beziehung herzustellen. Die Vermutung, dass die Triethoxysilyl-Funktion als zusätzlicher Donor am Metallzentrum wirkt, ließ sich nicht beweisen.

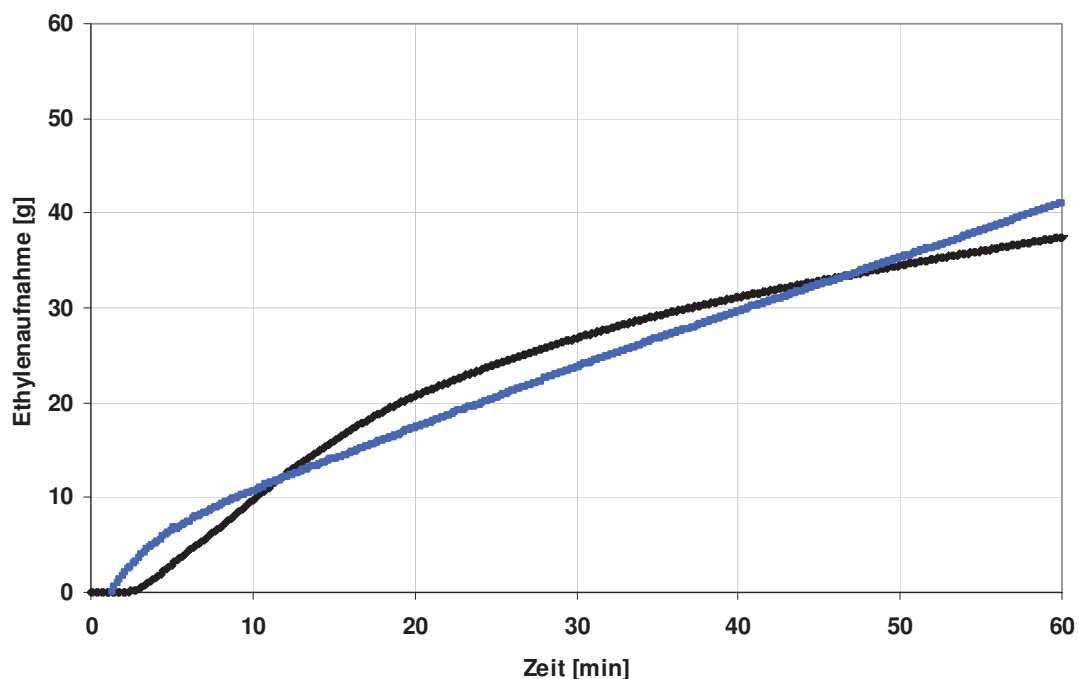


Abbildung 19: Ethylenaufnahmekurven der Katalysen mit den Liganden **1** (schwarz) und **8** (blau).

Als Fazit ist festzustellen, dass alle Versuche zur Erhöhung der Aktivität des katalytischen Systems durch Variationen am Liganden, sich im Rahmen dieser Arbeit als nicht oder nur mäßig erfolgreich herausgestellt haben. Die einzige Gruppe, die eine spürbare Erhöhung des Ethylenumsatzes pro Zeiteinheit induzierte, ist Triethoxysilylpropyl in Ligand **8**, was allerdings wegen der hohen Kosten des in der Synthese notwendigen Amins hinsichtlich einer industriellen Nutzung nicht wirtschaftlich ist.

2.4 Modellreaktionen des katalytischen Systems

Die Struktur des Liganden als Teil des beschriebenen Trimerisierungssystems bedingt, dass bei der Katalyse Reaktionen am Liganden ablaufen. Diese Erkenntnis wurde bereits dadurch bestätigt, dass die Substitution von $-N(R)-H$ zu $-NR_2$ im Liganden, wie oben beschrieben, einen nahezu vollständigen Verlust der Selektivität verursachte.^[58] Daher stellt sich die Frage, wie das gefundene Rückgratmuster PNP-N-H auf die Aktivität und Selektivität des Trimerisierungssystems Einfluss nimmt. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf Reaktionen der sekundären Aminofunktion mit den anderen Komponenten des katalytischen Systems.

2.4.1 Deprotonierungen des PNP-NH-Liganden

Wie bereits angedeutet, scheint die sekundäre Aminofunktion im Rückgrat des Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Leistungsfähigkeit des gesamten Systems zu haben. Ein ähnliches Verhalten ist bereits von anderen Trimerisierungsliganden bekannt. So veröffentlichten Gambarotta et al. für mehrere Pyrrolyl-Aluminiumalkyl-Chrom-Komplexe, dass die deprotonierte Form des Pyrrol-Liganden im aktiven Katalysatorkomplex vorhanden ist (Abbildung 20).^[39,45] Auch Hor et al. machten eine vergleichbare Beobachtung bei Pyrazolylliganden mit einem sekundären Aminosubstituenten, wobei ebenfalls ein Chrom-Aluminiumalkyl-Ligand-Komplex mit deprotonierter Aminofunktion isoliert werden konnte (Abbildung 20).^[60]

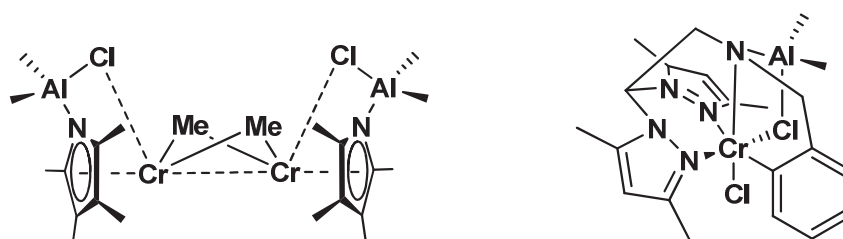


Abbildung 20: Erfolgreich in der Trimerisierung eingesetzte Komplexe mit deprotonierten Aminofunktionen.^[45,60]

McGuinness und Mitarbeiter zeigten am Beispiel des Liganden $Ph_2P(CH_2)_2NR(CH_2)_2PPh_2$ ($R = H, Me, Bn$) ebenfalls, dass die sekundäre Aminofunktion wichtig für das katalytische Ergebnis ist. Eine Molekülstruktur, die diesen komplexierten, deprotonierten Liganden $[PPh_2(CH_2)_2]N^-$ beinhaltet, konnte zwar bisher nicht erhalten werden, aber Liganden mit

R = Me oder Bn induzieren hauptsächlich Polymerbildung in der Katalyse, während mit R = H die gewünschte 1-Hexenbildung erfolgt.^[61] Dieses Resultat entspricht den Ergebnissen mit unseren neuen Liganden $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2$, wie bereits oben beschrieben.

In einem während der Endphase dieser Arbeit online erschienenen Artikel von Gambarotta et al.^[44] wurden ebenfalls Phosphanamidkomplexe für die Oligomerisierung von Ethylen eingesetzt. Der dafür verwendete Ligand kommt dem in dieser Arbeit vorgestellten PNP-N-H mit dem Rückgrat PN-H sehr nahe. Durch Deprotonierung von $t\text{-BuN}(\text{H})\text{PPh}_2$ konnten dabei sowohl Chrom- als auch hetero-bimetallische Chrom-Aluminium-Komplexe mit dem Phosphanamid hergestellt werden (Abbildung 21), die als Katalysatoren teilweise erfolgreich in der Trimerisierung von Ethylen wirken.

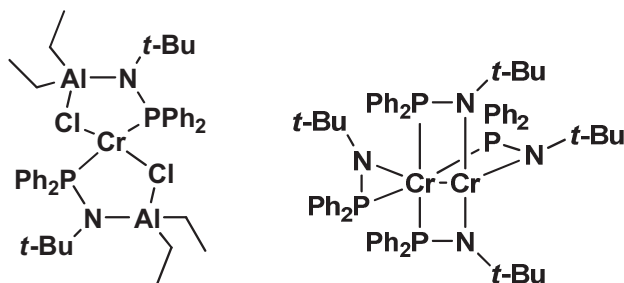
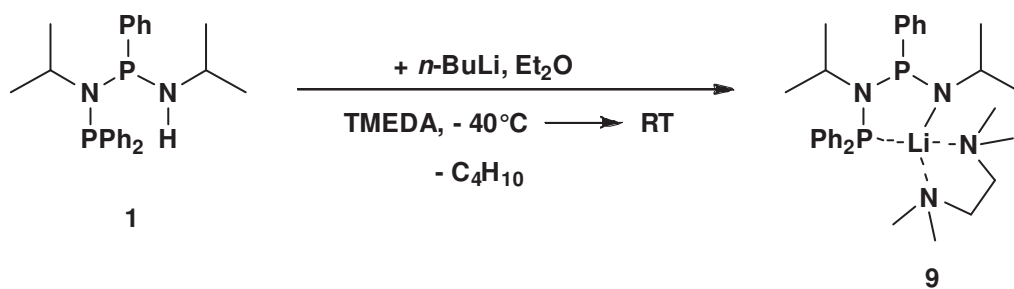


Abbildung 21: Von Gambarotta et al. synthetisierte und z. T. trimerisierende Komplexe mit deprotoniertem $t\text{-BuN}(\text{H})\text{PPh}_2$.^[44]

Die bisher gemachten Beobachtungen in unserer Arbeitsgruppe zum Ligandentyp $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2$ zusammen mit den literaturbekannten Befunden zu deprotonierten sekundären Aminofunktionen in Liganden und deren Einfluss auf die katalytische Trimerisierung von Ethylen machen analoge Reaktionspfade zur Bildung der aktiven Ligandspezies, ausgehend vom Liganden $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$, wahrscheinlich. Dieses soll in den folgenden Abschnitten vertieft diskutiert werden.

2.4.1.1 *n*-Butyllithium

Um einen ersten Eindruck von der Reaktivität der sekundären Aminofunktion im PNP-NH-Liganden zu gewinnen, sind einfache metallorganische Basen zur Deprotonierung und Metallierung verwendet worden. Zu Beginn wurde *n*-Butyllithium eingesetzt, wobei die Umsetzung in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zum erwarteten Lithiumamid-Komplex $(\text{TMEDA})\text{Li}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-N,P}]$ (**9**) führte (Gleichung 4).



Gleichung 4

Aus einer Mischung Diethylether/Hexan konnten farblose Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Diese zeigt ein Lithiumamid, bei dem der terminale Phosphor des Liganden als zusätzlicher Donor agiert und somit einen Chelatkomplex bildet. Das TMEDA-Molekül koordiniert wie erwartet über beide Stickstoffatome am Lithium (Abbildung 22).

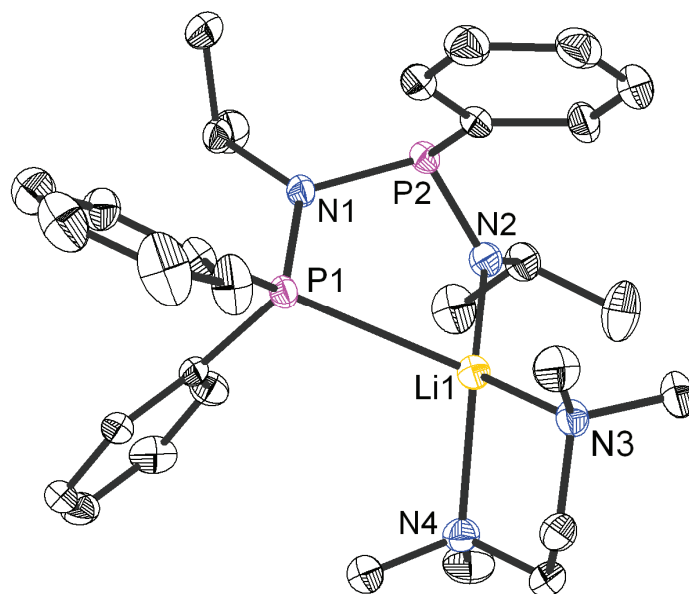
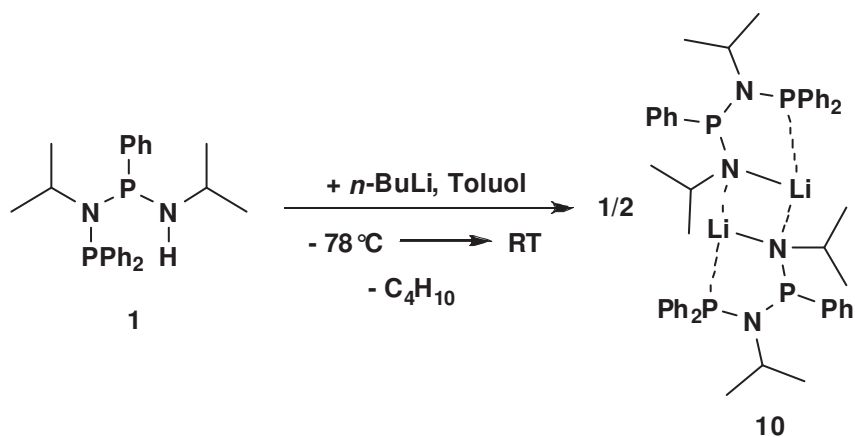


Abbildung 22: Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Wird auf TMEDA während der Reaktion verzichtet, so fällt aus Toluol als Reaktionslösungsmittel bei Zugabe von *n*-Butyllithium ein weißer Niederschlag aus (Gleichung 5). Durch Kristallisation aus der Mutterlauge erhält man farblose Kristalle des dimeren Lithiumamides $[\text{Li-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-N,P}]_2$ (**10**). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt.



Gleichung 5

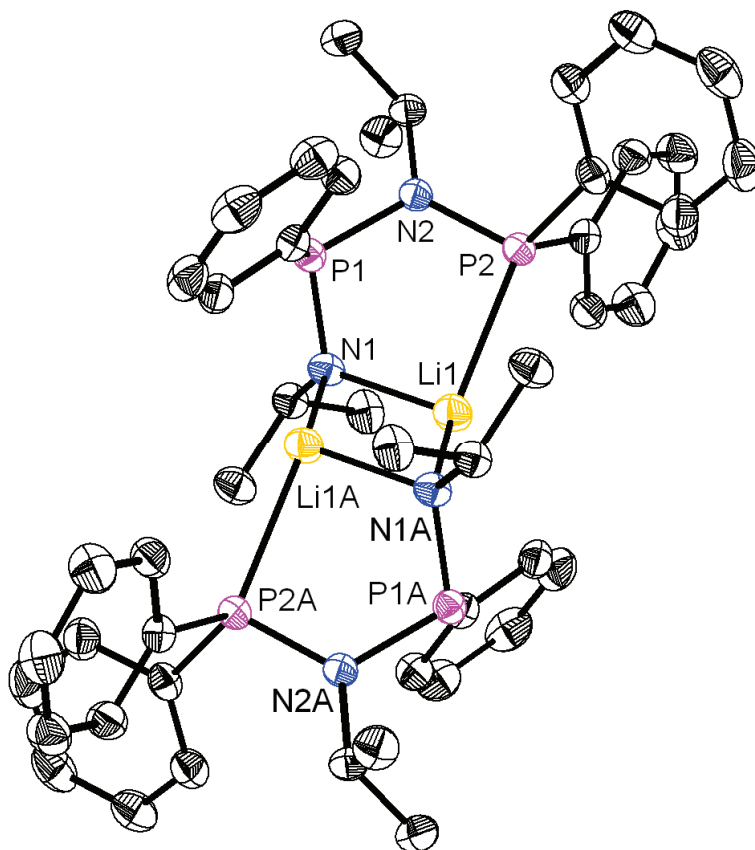


Abbildung 23: Molekülstruktur von **10** im Kristall.

Wie in Verbindung **9** befindet sich an jedem Lithiumion ein über Phosphor und Amid chelatisierender, deprotonierter Ligand. Zusätzlich dazu ist ein dinukleares Motiv zu beobachten, bei dem an jedem Lithiumzentrum jeweils zusätzlich das amidische

Stickstoffatom des anderen Liganden koordiniert. Dadurch bildet sich ein zentraler, planarer Rhombus -Li-N-Li-N- aus.

Ein ähnliches Strukturmotiv wurde von Schulz und Kollegen beobachtet, die das Diaminophosphan $(t\text{-Bu})\text{N}(\text{H})\text{P}(t\text{-Bu})\text{N}(\text{H})(t\text{-Bu})$ mit einem Äquivalent $n\text{-BuLi}$ umsetzten. Die einfach deprotonierte Form $[(t\text{-Bu})\text{N}(\text{H})\text{P}(t\text{-Bu})\text{N}(t\text{-Bu})\text{-Li}]$ lagert sich dabei ebenfalls zu einem Dimer zusammen (Abbildung 24).^[62]

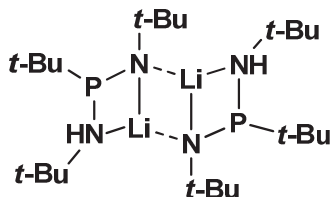


Abbildung 24: Von Schulz et al. synthetisiertes Li-Amid-Dimer.^[62]

Dieses Dimer zeigt ähnliche Li-Amid-Bindungsabstände (2.098(4), 2.096(4) Å) wie **10** (N1-Li1 2.049(2), N1-Li1A 2.023(2) Å), aber einen kürzeren Abstand zwischen den Lithiumatomen von 2.296(5) Å gegenüber **10** mit 2.3662(4) Å. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied wird dem größeren sterischen Anspruch des Ligandenrückgrates in **10** zugesprochen.

Wird Verbindung **10** in der Katalyse eingesetzt, so ergibt sich im Vergleich zur in der Einleitung beschriebenen Ethylen-Aufnahmekurve bei 65 °C und 30 bar ein anderer Verlauf. Die Kurve zeigt eine nahezu lineare (wenn auch nicht zur Abbildung 12 völlig parallele) Ethylenaufnahme (Abbildung 25) direkt von Beginn an.

Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die deprotonierte Form des Liganden in der katalytisch aktiven Spezies eine Rolle spielen könnte. Da jedoch aufgrund der eingesetzten Katalysatormetall-Quelle $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ ein Äquivalent LiCl pro eingesetztem Äquivalent **10** ausfällt, ist die abnehmende Aktivität (und damit fehlende absolute Vergleichbarkeit) durchaus erklärbar. Im Abschnitt 2.6 wird gezeigt, dass Chlorid möglicherweise ein essentieller Bestandteil der aktiven Spezies ist.

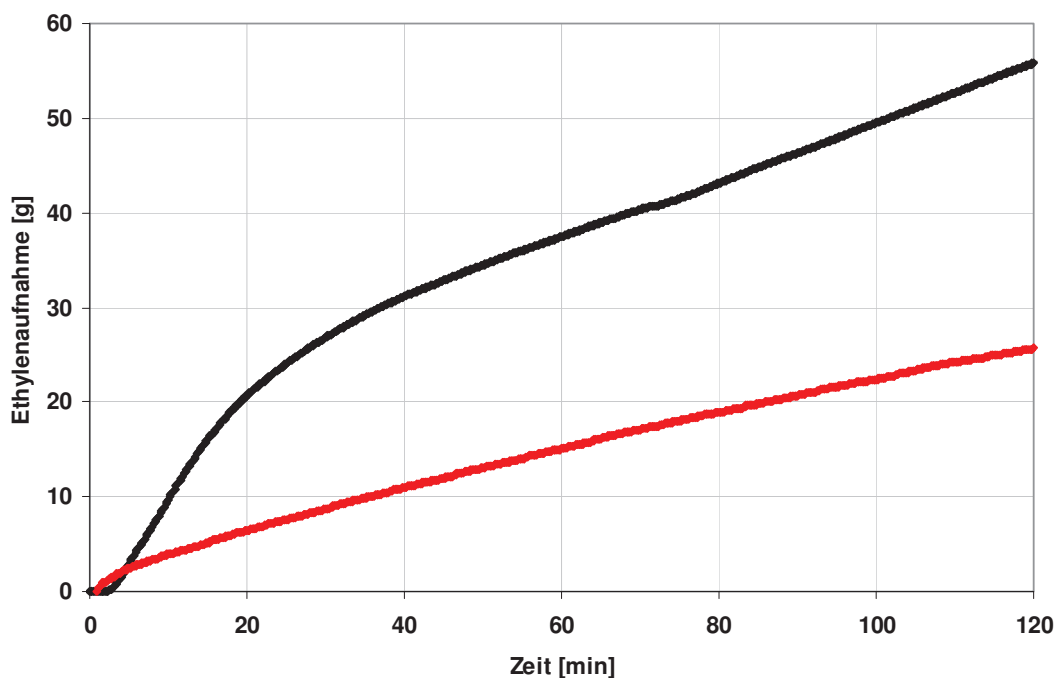
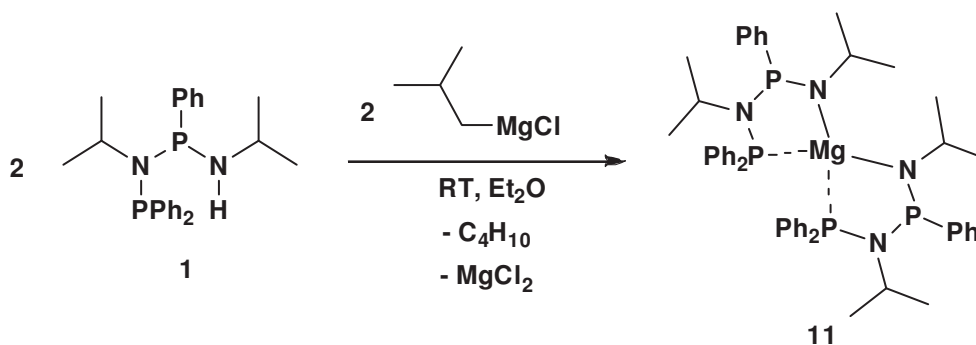


Abbildung 25: Ethylenaufnahmekurven in der Katalyse mit **1** (schwarz) und **10** (rot).

2.4.1.2 Grignard-Reagenz

Der Wechsel zu einem metallorganischen Reagenz der zweiten Gruppe verursacht eine Änderung in der Koordinationssphäre des eingesetzten Metalls. Während bei den Verbindungen **9** und **10** noch ein Ligandamid pro Metall im Komplex gebunden ist, koordinieren im Fall von Magnesium als Vertreter der zweiten Gruppe zwei Amide am Metallzentrum. Dieses Strukturmotiv lässt sich durch die Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**1**) mit dem Grignard-Reagenz $i\text{-BuMgCl}$ in Diethylether erhalten (Gleichung 6).



Gleichung 6

Aus der dabei entstehenden Mischung verschiedener Komplexe mit einer durch Elementaranalyse bestätigten Gesamtzusammensetzung $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{-MgCl}]$ konnten durch Umkristallisation aus Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nur wenige farblose Kristalle der Verbindung $\text{Mg}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P]_2$ (**11**) erhalten werden. Diese zeigten in der Kristallstrukturanalyse das oben beschriebene Strukturmotiv, wie in Abbildung 26 dargestellt.

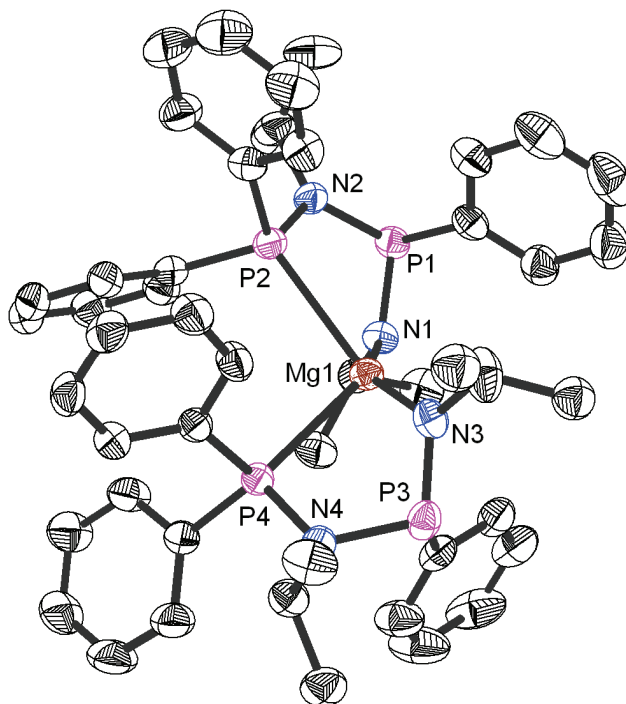


Abbildung 26: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Das Mg-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch von den beiden deprotonierten Liganden umgeben. Die ^{31}P -NMR-Aufnahme dieser Verbindung ergibt zwei Pseudo-Triplets, die aufgrund der Kopplung der P-Atome über das Metall als Überlagerung zweier Dubletts von Dubletts entstanden sein können.

Da das meiste Material als Pulver der bereits genannten Zusammensetzung $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{-MgCl}]$ anfiel, ist anzunehmen, dass in Lösung ein komplexes Schlenkgleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies, inklusive **11**, vorliegt. Ein mögliches Gleichgewichtsszenario ist in Abbildung 27 dargestellt. Komplex **11** ist demnach nur in geringer Menge in der Multikomponentenmischung vorhanden.



Abbildung 27: Schlenkgleichgewicht inklusive der isolierten Verbindung **11**.

Einen vergleichbaren Magnesiumkomplex mit zwei Amidoliganden haben Chivers und Kollegen synthetisiert und kristallographisch charakterisiert.^[63]

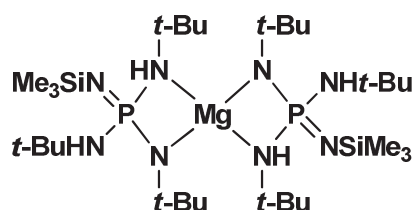


Abbildung 28: Von Chivers et al. synthetisiertes Mg-Diamid.^[63]

Dabei handelt es sich um die Verbindung $\text{Mg}[-\text{N}(t\text{-Bu})(\text{NSiMe}_3)\text{P}(\text{NH}t\text{-Bu})_2]_2$ (Abbildung 28), die ausgehend von einem ähnlichen Aminophosphin, wie von Schulz et al. in der Lithiierung (s. o.) eingesetzt, synthetisiert wurde. Chivers Komplex besitzt eine Mg- N(*t*-Bu)-Bindung, die mit 2.059(2) Å ca. 0.06 Å länger ist als die Mg-N(*i*-Pr)-Bindung in **11**.

Verbindung **11** wurde nicht in der Ethyltrimerisierung getestet, da keine signifikante Veränderung im katalytischen Verhalten gegenüber Komplex **10** zu erwarten war.

2.4.1.3 Organoaluminiumverbindungen

Einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität, aber vor allem die Selektivität der jeweiligen Selektivoligomerisierung hat der verwendete Co-Katalysator. Es existieren verschiedenste Aktivatoren, wobei die meisten auf Alkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium (TMA), TEA oder MAO, basieren. Allerdings werden auch andere Metallalkyle, wie ZnEt_2 ,^[64] Lewisäuren und schwach koordinierende Anionen zur Katalysatoraktivierung eingesetzt.^[3] Einige wenige Systeme sind selbstaktivierend unter Ethylendruck, so dass kein weiterer Aktivator notwendig ist.^[3]

Der Co-Katalysator hat vielfältige Aufgaben im katalytischen Oligomerisierungssystem. Er alkyliert^[3,39,40,41,65] und reduziert^[3,39,40,45,65,66,67] das zu aktivierende Metallzentrum zur benötigten Oxidationsstufe. In vielen Fällen ist von einer kationischen Spezies als der aktiven

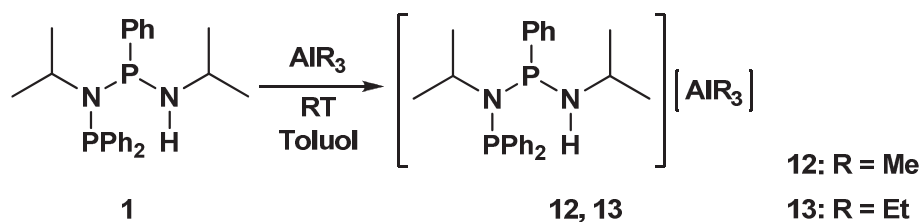
Komponente ausgegangen worden, wobei diese ebenfalls über den Co-Katalysator erzeugt wird.^[39,40,41,42,68] Einige Untersuchungen belegen auch einen entscheidenden Einfluss des jeweiligen Gegenions, das ebenso durch den Aktivator gebildet wird.^[65,68,69] Weitere Funktionen dieser Reagenzien können in bestimmten Fällen Dehalogenierung,^[41,43,65,67] Deprotonierung^[39,42,45,60,61,66] und C-H-Aktivierung^[60,66] sein. Eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Systemstabilität gegenüber Verunreinigungen fällt dem Co-Katalysator ebenfalls zu, denn er dient als sogenannter Scavenger, der diese Verunreinigungen bindet und unschädlich macht.^[68]

Auch bei dem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Trimerisierungssystem wird ein Co-Katalysator verwendet. Es handelt sich dabei um Triethylaluminium (AlEt₃). In verschiedenen Screening-Experimenten während der anfänglichen Entwicklung des Katalysatorsystems wurde eine ganze Reihe an Co-Katalysatoren getestet, wie MAO, TMA, Diethylaluminiumchlorid und Aluminiumsesquichlorid. Hohe Selektivität und Aktivität während der Katalyse induzierte allerdings nur TEA. Damit besitzt das Trimerisierungssystem *LAO on purpose* auch einen finanziellen Vorteil gegenüber vergleichbaren Oligomerisierungskatalysatoren, denn TEA ist wesentlich kostengünstiger als MAO und zudem alterungsbeständig. Daher standen Untersuchungen der Reaktionen von AlEt₃ mit den anderen Komponenten des Katalysatorsystems in dieser Arbeit im Vordergrund. Daneben wurde auch Trimethylaluminium eingesetzt, da es durch seine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu TEA schnellere Reaktionen ermöglichen sollte. Außerdem wurde auf bessere Kristallisationseigenschaften der damit erhaltenen Komplexe gehofft. Des Weiteren ist die β -H-Eliminierung mit TMA nicht möglich, so dass unerwünschte Nebenreaktionen im Idealfall vermieden werden können.

Im katalytischen System, das am Anfang unserer Forschungen Verwendung fand und das auch für diese Arbeit die Grundlage bildet, liegt der Aktivator Triethylaluminium im Verhältnis 70:1.75 zum Liganden **1** vor. Dies entspricht einem 40fachen Überschuss. Auch im optimierten System^[57] mit dem Verhältnis 25:1.25 ist der Überschuss von 20 Äquivalenten AlEt₃ noch beachtlich. Dies bedeutet, dass eventuell eintretende Reaktionen im Multikomponentensystem der Katalyse durchaus auch durch stöchiometrische Umsetzungen einzelner Komponenten mit AlEt₃ modellhaft abgebildet werden können.

Wie bereits angedeutet, ist es unter katalytischen Bedingungen durchaus wahrscheinlich, dass der verwendete Ligand Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)H (**1**) deprotoniert und metalliert wird. Erste Modellreaktionen dazu wurden bereits zu Beginn des Kapitels 2.4.1 vorgestellt. Um dieses auch für die beiden genannten Aluminiumalkyle nachzuvollziehen, sind ³¹P-NMR-Studien

dafür durchgeführt worden. Der in Toluol gelöste Ligand **1** wurde dazu bei Raumtemperatur mit einem Überschuss AlMe_3 versetzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte sich sofort eine Verschiebung der beiden P-Signale von 41 und 68 ppm nach 46 und 70 ppm. Dieses deutet auf eine Komplexierung des Liganden durch AlMe_3 hin. Eine analoge Beobachtung konnte für die Umsetzung von **1** mit AlEt_3 gemacht werden (Gleichung 7). Hier zeigten sich im ^{31}P -NMR-Spektrum Verschiebungen der beiden Signale nach 47 und 70 ppm.



Gleichung 7

Aufgrund dieser Beobachtungen lassen sich zwei Aluminiumtrialkyl-Ligand-Addukte $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{PPhN}(i\text{-Pr})\text{H}][\text{AlMe}_3]$ (**12**) und $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{PPhN}(i\text{-Pr})\text{H}][\text{AlEt}_3]$ (**13**) formulieren, wie sie möglicherweise in Lösung bei Raumtemperatur vorliegen (Abbildung 29). Diese Komplexe konnten aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Empfindlichkeit nicht isoliert werden.

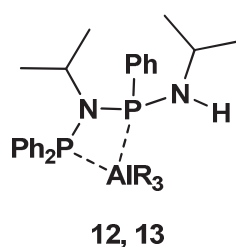
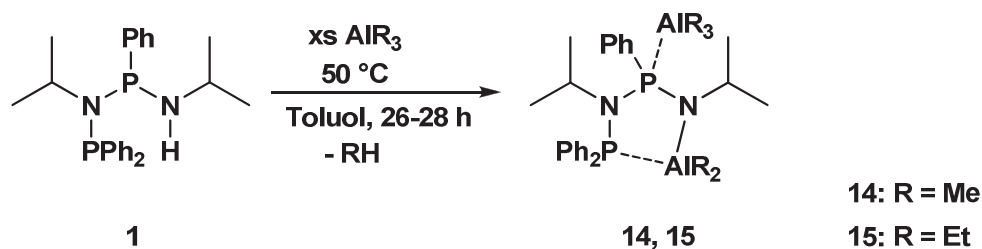


Abbildung 29: Vermutete Zusammensetzung der Aluminiumtrialkyl-Ligand-Addukte **12** (R = Me) und **13** (R = Et).

Wird die **12** enthaltende Toluollösung auf 50 °C erhitzt, so kann im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden, wie nach und nach die Signale des Komplexes abnehmen und zwei neue Signale im gleichen Maße wachsen. Sie liegen bei 31 und 91 ppm. Nach 26 h ist die Reaktion komplett abgeschlossen und kein Ligand-Aluminiumalkyl-Addukt mehr nachweisbar.



Gleichung 8

Durch Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus *n*-Hexan bei 5 °C konnten farblose Kristalle isoliert werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die dabei erhaltene Molekülstruktur zeigt, dass Deprotonierung und Metallierung der ursprünglichen Verbindung **1** zum Al-Amid $\text{Me}_2\text{Al}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})(\text{AlMe}_3)\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-N,P}]$ (**14**) stattgefunden haben (Abbildung 30).

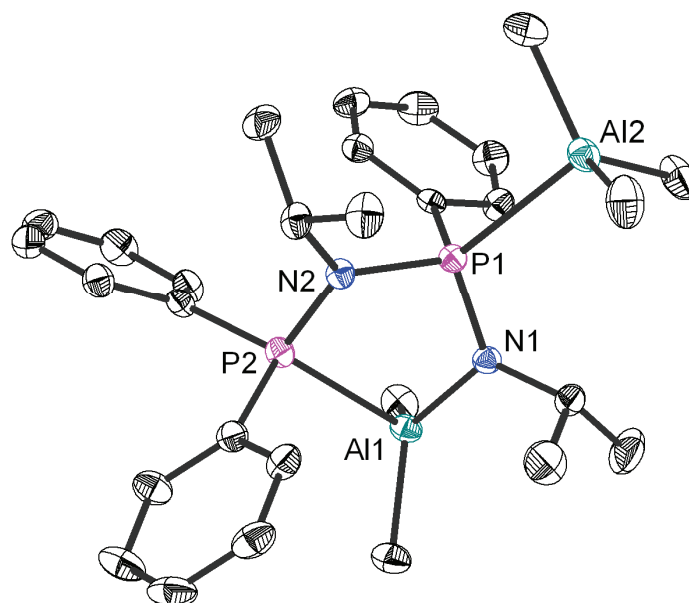


Abbildung 30: Molekülstruktur von **14** im Kristall.

Bei der Reaktion von **1** mit AlMe_3 wurde unter den genannten Bedingungen Methan freigesetzt und das erwartete Aluminiumamid gebildet. Der terminale Phosphor koordiniert wie in den Komplexen **9**, **10** und **11** ebenfalls am Metallzentrum und bildet demzufolge einen über P und N chelatisierenden Liganden. Überraschenderweise koordiniert in diesem Komplex ein vollständiges Molekül AlMe_3 am zentralen Phosphoratom des

Ligandenrückgrates. Der P-Al-Bindungsabstand beträgt dabei 2.5831(10) Å. Möglicherweise spielt dieses Koordinationsmotiv in der Katalyse eine Rolle.

Die genannten Beobachtungen konnten im Wesentlichen für die Umsetzung von **1** mit AlEt₃ in Toluol bei 50 °C wiederholt werden (Gleichung 8). Die Zeit bis zur vollständigen Umsetzung des Aluminiumtrialkyl-Ligand-Adduktes **13** zum Komplex Et₂Al[-N(*i*-Pr)P(Ph)(AlEt₃)N(*i*-Pr)PPh₂-*N,P*] (**15**) betrug 28 h. Die entsprechenden P-Signale liegen bei 31 und 92 ppm. Aufgrund der guten Löslichkeit von **15** gelang es nicht, Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu gewinnen. Durch Elementaranalyse konnte eine zu Verbindung **14** analoge Zusammensetzung nachgewiesen werden. Wir gehen daher von einer Koordinierung eines Moleküls AlEt₃ am zentralen P-Atom des Liganden aus.

Da die katalytische Trimerisierung von Ethylen bei Temperaturen ähnlich denen der Deprotonierungsreaktionen zu **14** und **15** abläuft, wurden die beiden erhaltenen Komplexe auch in der Katalyse getestet. Dabei zeigte sich, dass die Ethylenaufnahmekurven dieser Trimerisierungsversuche (Abbildung 31) einen anderen Verlauf haben, als diejenige des in-situ-Systems und vielmehr jener des lithiierten Liganden **10** (vgl. Abbildung 25) entsprechen.

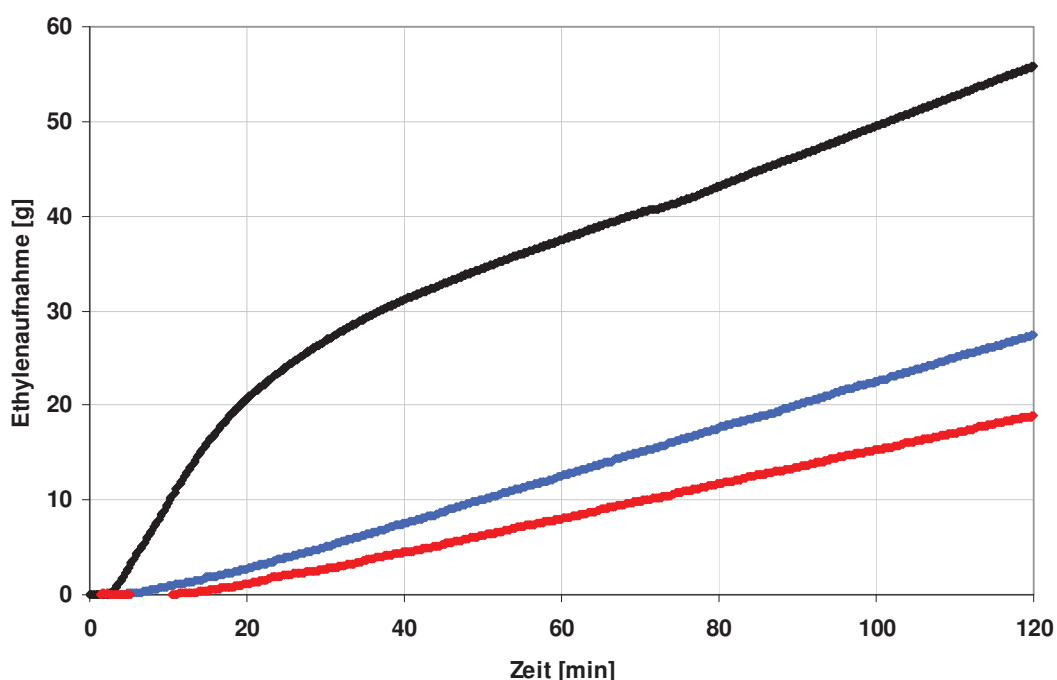


Abbildung 31: Ethylenaufnahmekurven der Komplexe **14** (rot) und **15** (blau) im Vergleich zum in-situ-System mit **1** (schwarz).

Besonders fällt auf, dass die gesamte zu **15** zugehörige Kurve nahezu parallel zum nach ca. 20 min einsetzenden Verlauf des in-situ-Systems ist. Dieses deutet sehr stark darauf hin, dass das Aluminiumamid **15** Bestandteil oder zumindest Precursor der aktiven katalytischen Spezies im in-situ-System (nach 20 min) sein könnte. Auch der zur Katalyse mit **14** zugehörige Graph ist nahezu parallel zur in-situ-Kurve. Hier spielt möglicherweise die „Verunreinigung“ durch AlMe_3 eine Rolle. Wie bereits erwähnt, erfolgt bei einer vollständigen Substitution von AlEt_3 durch AlMe_3 in der Katalyse ein Totalverlust der Aktivität. Daher scheint auch eine Abschwächung der Reaktion durch kleine Mengen an durch **14** zugeführtem TMA durchaus plausibel.

2.4.2 Umlagerung des PNP₂NH-Liganden

Bei Temperaturen über $80\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine beginnende Deaktivierung der Katalyse beobachtet.^[57] Dies deutet auf Reaktionen hin, die den aktiven Katalysator in nicht-aktive Spezies umwandeln. Metallorganische Modellreaktionen können Aufschluss über mögliche Deaktivierungspfade geben und die dazu isolierten Komplexe sollten im Hinblick auf ihre katalytische Wirksamkeit diese Vorstellungen untermauern.

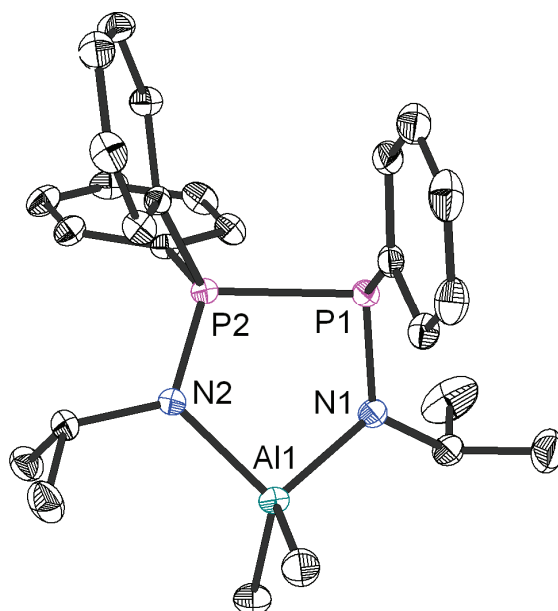


Abbildung 32: Molekülstruktur von **16** im Kristall.

Die in Katalyseexperimenten beobachtete vollständige Deaktivierung bei Temperaturen über $90\text{ }^\circ\text{C}$ warf die interessante Frage auf, ob diese Beobachtungen auch durch stöchiometrische

Umsetzungen von **1** allein mit den Aluminiumalkylen TMA und TEA nachzuvollziehen ist. Erwartet wurden Reaktionen, die eine zumindest modellhafte molekulare Erklärung dieses Phänomens liefern. Daher wurden Lösungen von **1** in Toluol mit einem Überschuss an TMA bzw. TEA versetzt und bei 95 °C gerührt. Die Reaktionsverfolgung geschah mittels ^{31}P -NMR. In der Reaktion von **1** mit AlMe_3 konnte wie schon zuvor erst die Komplexierung und darauf folgend die Deprotonierung der sekundären Aminofunktion in Verbindung **1** beobachtet werden. Bereits nach kurzer Zeit bei dieser hohen Reaktionstemperatur wurden neue Signale entdeckt, die auffallend nahe beieinander lagen und auf eine Folgereaktion nach der Deprotonierung schließen ließen. Nach 22 h bei 95 °C war Verbindung **14** komplett zu dem neuen Produkt **16** umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels ließ sich der farblose Rückstand in *n*-Hexan aufnehmen und im Ar-Strom kristallisieren. Durch die Röntgenkristallstrukturanalyse wurde ein komplett neues Komplexmuster belegt (Abbildung 32).

Das ursprüngliche Ligandenrückgrat $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})]$ (PNPN) wurde neu angeordnet zu $[\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph}_2)\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})]$ (NPPN). Das Aluminiumatom ist dabei an die beiden im neuen Liganden terminal sitzenden Stickstoffatome gebunden. Damit ergibt sich für Verbindung **16** die Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{Al}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph}_2)\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})-N,N']$.

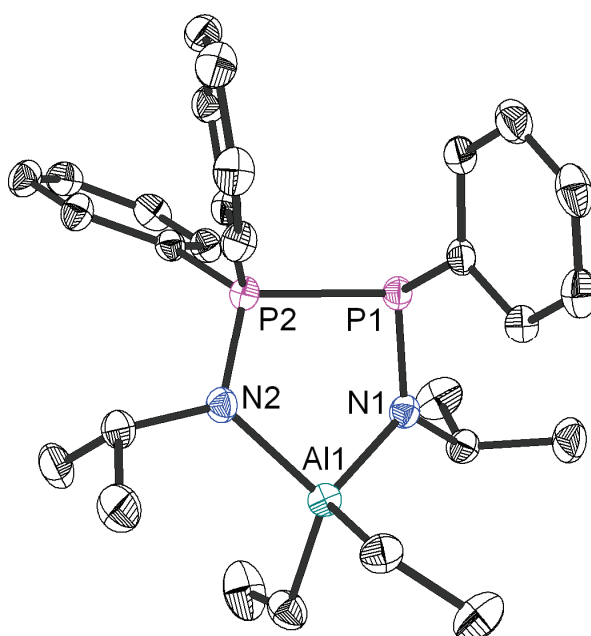
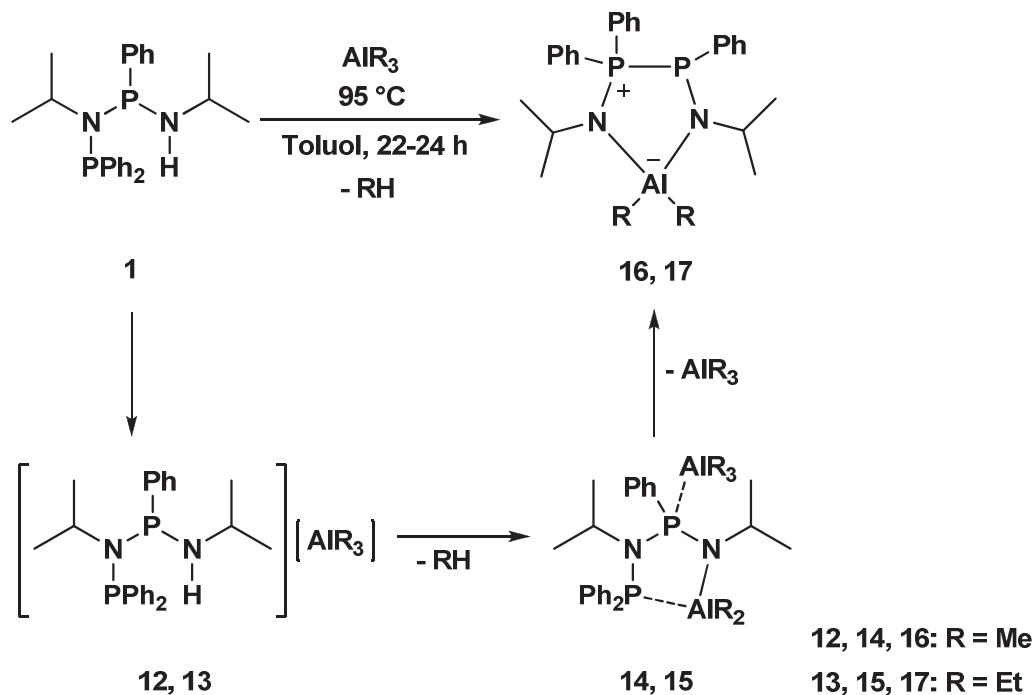


Abbildung 33: Molekülstruktur von **17** im Kristall.

Auch die Verwendung von AlEt_3 in Kombination mit **1** in Toluol bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglichte die soeben beschriebene Umlagerung. Diese Transformation war nach 24 h abgeschlossen. Der dabei erhaltene Komplex $\text{Et}_2\text{Al}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})_2\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})-\text{N},\text{N}']$ (**17**) konnte bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus *n*-Hexan kristallisiert und kristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 33).



Gleichung 9

Aus diesem Reaktionsverlauf kann man folgendes ableiten: Nach Komplexierung von **1** zu **12** und **13** und anschließender Deprotonierung zu **14** und **15** durch das Aluminiumalkyl findet bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Folgereaktion die Umlagerung zu den Aluminiumdialkyl-NPPN-Komplexen **16** und **17** statt (Gleichung 9).

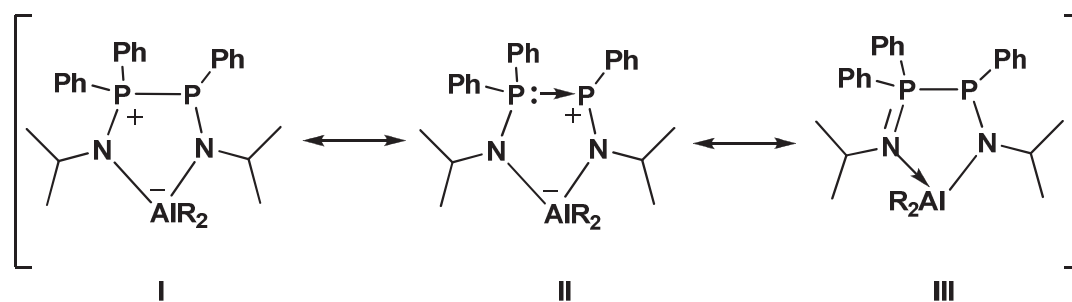


Abbildung 34: Mesomere Grenzstrukturen der Komplexe **16** ($\text{R} = \text{Me}$) und **17** ($\text{R} = \text{Et}$).

Die Bindungssituation in den beiden Komplexen **16** und **17** lässt sich durch mehrere mesomere Grenzstrukturen formulieren. Der in Gleichung 9 gezeigte Phosphonium-Aluminato-Komplex ist auch in Form eines Phosphan-Phosphenium-Aluminats (Abbildung 34, Struktur II) oder eines Amidophosphan-Phosphazen-Aluminium-Komplexes (Abbildung 34, Struktur III) darstellbar.

Für den Beitrag einer Bindungssituation nach den Strukturen I und III sprechen die Bindungslängen Al1-N1 (**16**: 1.8796(11) Å; **17**: 1.886(2) Å), die kürzer sind als Al1-N2 (**16**: 1.9303(10) Å; **17**: 1.928(2) Å). Sie belegen auch den größeren Grad der Ionizität der P2-N2-Bindungen in Grenzstruktur I. Kürzere P2-N2-Bindungslängen (**16**: 1.6191(10) Å; **17**: 1.614(2) Å) gegenüber P1-N1 (**16**: 1.6645(10) Å; **17**: 1.668(2) Å) weisen dagegen auf Grenzstruktur III hin.

Für Struktur II sprechen die P1-P2-Bindungsabstände. Diese liegen mit 2.2178(4) Å in **16** und 2.2262(7) Å in **17** im oberen Bereich der für Phosphan-Phosphenium-Kation-Komplexe publizierten Werte.^[70]

Ein Molekül, dessen Struktur den beiden umgelagerten Komplexen **16** und **17** in gewisser Weise ähnelt, wurde von Chivers et al. publiziert.^[71] Es ist aus der Reaktion von $\text{DippN(H)P(Ph)N(R)C(R')NR}$ (Dipp = 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃) (NPNCN) mit AlMe₃ erhalten worden.

Der weitere Vergleich der Festkörperstrukturen der beiden Komplexe **16** und **17** zeigt keine außergewöhnlichen Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln. In Lösung dagegen werden durchaus Unterschiede zwischen beiden Verbindungen deutlich. Das zeigt sich im ³¹P-NMR-Spektrum. Aufgrund der recht unterschiedlichen chemischen Umgebung beider Phosphoratome würde man vier Signale ähnlicher Verschiebung mit ausgeprägtem Dacheffekt erwarten, was einem AB-Muster entspricht. Für Verbindung **17** trifft dieses zu. Die Verschiebungsdifferenz der beiden Phosphoratome in Benzol-d₆ beträgt ca. 5 ppm. Im Gegensatz dazu zeigt das ³¹P-Spektrum von **16** in Benzol-d₆ auf den ersten Blick zwei sich beinahe vollständig überlappende Signale. Erst bei starker Vergrößerung sind die beiden weiteren Signale auf der Basislinie zu erkennen. In diesem Spektrum beträgt die Verschiebungsdifferenz nur noch ca. 1 ppm, so dass sich nahezu ein A₂-Muster ausgebildet hat. Da beide P-Atome chemisch unterschiedlich sind, ist dies sehr ungewöhnlich.

Um einen dynamischen Prozess, z. B. eine Wanderung einer Ph-Gruppe am Phosphor, auszuschließen, der auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden kann, wurden Variable Temperature NMR-Messungen (VT-NMR) durchgeführt. Eine Erhöhung der Temperatur sollte bei einem dynamischen Phänomen zur vollständigen Überlappung der

Signale führen. Daher wurden Spektren von **16** in C_6D_6 bei 297, 322 und 347 K aufgenommen (Abbildung 35).

Die Auswertung der Signale zeigt, dass mit steigender Temperatur eine Vergrößerung der Verschiebungsdifferenz beider P-Atome stattfindet. Dieses hat zur Folge, dass bei 347 K das erwartete AB-Muster mit stark ausgeprägtem Dacheffekt im NMR-Spektrum auftritt. Dort beträgt die Verschiebungsdifferenz dann ca. 3 ppm. Die fehlende Symmetrie des Moleküls, die durch die drei unterschiedlichen Ph-Gruppen im VT-NMR (1H und ^{13}C) nachgewiesen wird, sowie die Konstanz der Linienform im beobachteten Temperaturbereich sprechen ebenfalls gegen die Existenz einer dynamischen Phenylgruppenwanderung.

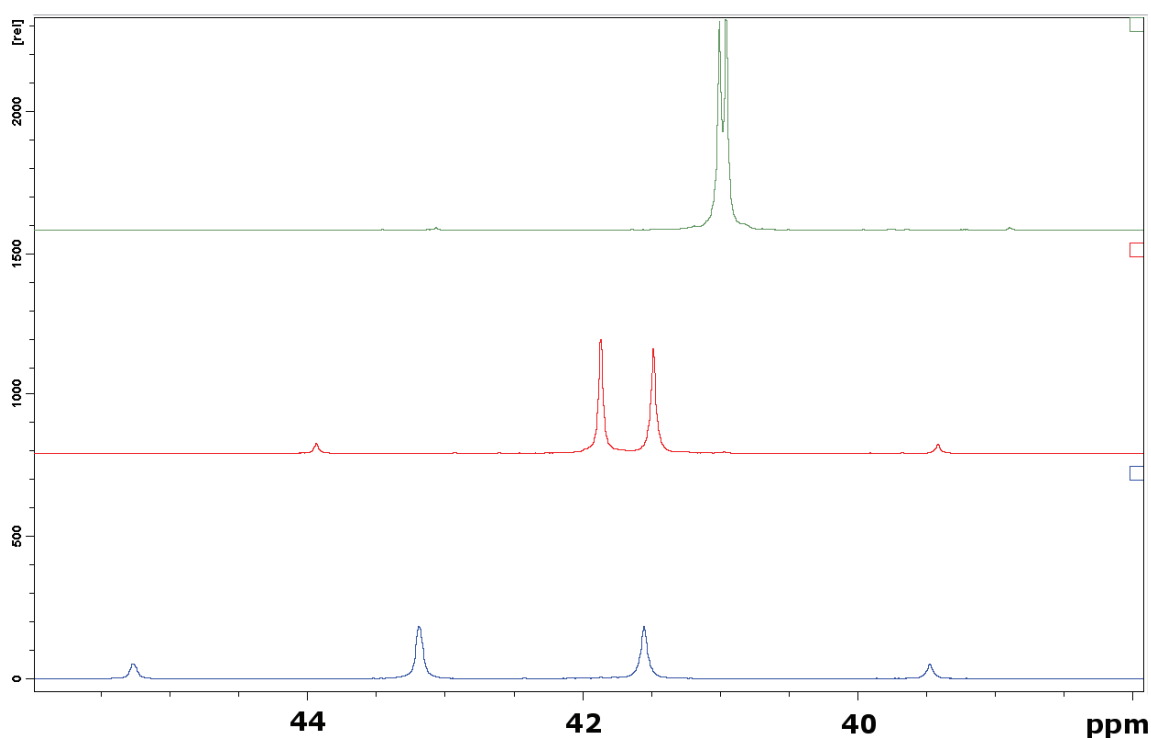


Abbildung 35: ^{31}P -NMR-Spektren von **16** bei verschiedenen Temperaturen: 297 K (grün), 322 K (rot), 347 K (blau) in C_6D_6 .

Zu Beginn dieses Abschnittes wurde die Motivation zur Umsetzung der Aluminiumalkyle mit **1** bei über 90 °C damit begründet, dass in diesem Temperaturbereich die Katalyse vollständig zum Erliegen kommt. Deshalb wurden die beiden erhaltenen Komplexe **16** und **17** in der katalytischen Oligomerisierung von Ethylen getestet. Dabei stellte sich heraus, dass beide Verbindungen, eingesetzt mit $CrCl_3(THF)_3$, $AlEt_3$ in Toluol bei 30 bar und 65 °C, keine nennenswerten Aktivitäten zeigten. Die wenigen hundert Milligramm konsumierten Ethylens

pro Stunde wurden zum allergrößten Teil in PE umgesetzt. Daneben zeigte sich in der GC eine unselektive Produktverteilung mit vielen Isomeren verschiedener Alkenfraktionen. Dies untermauert die Annahme, dass dieser oder ein ähnlicher umgelagerter Komplex für die Deaktivierung des katalytischen Systems bei höheren Temperaturen verantwortlich ist. Mit diesem Wissen ist auch die Reduzierung der optimalen Reaktionstemperatur von anfänglich 65 °C auf 50 °C^[57] nachvollziehbar, da bei der geringeren Temperatur die Umlagerung des Liganden in der Katalyse entweder gar nicht oder sehr viel langsamer erfolgt. Die Konsequenzen sind höhere Langzeitstabilität des Systems und damit verbunden eine höhere Aktivität und Selektivität zu 1-Hexen.

2.4.3 Zersetzung des PNPNH-Liganden

Bei der Synthese der Verbindungen **16** und **17** bestand eine Herausforderung im Beachten des genauen Zeitpunkts der Vollständigkeit der Reaktion. Bei Verwendung eines Überschusses an AlR_3 wurden beim Überschreiten der Reaktionszeit neue Signale im ^{31}P -NMR beobachtet. Da diese bisher nicht zuzuordnenden Peaks offensichtlich im gleichen Verhältnis zueinander ausgebildet wurden, lag es nahe, die Reaktionszeit auf eine Spanne zu verlängern, die eine vollständige Reaktion zu den neuen Produkten erwarten ließ.

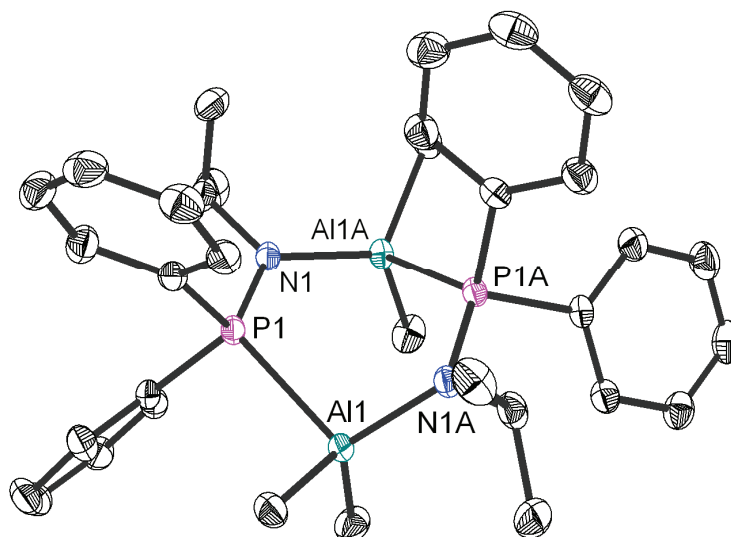
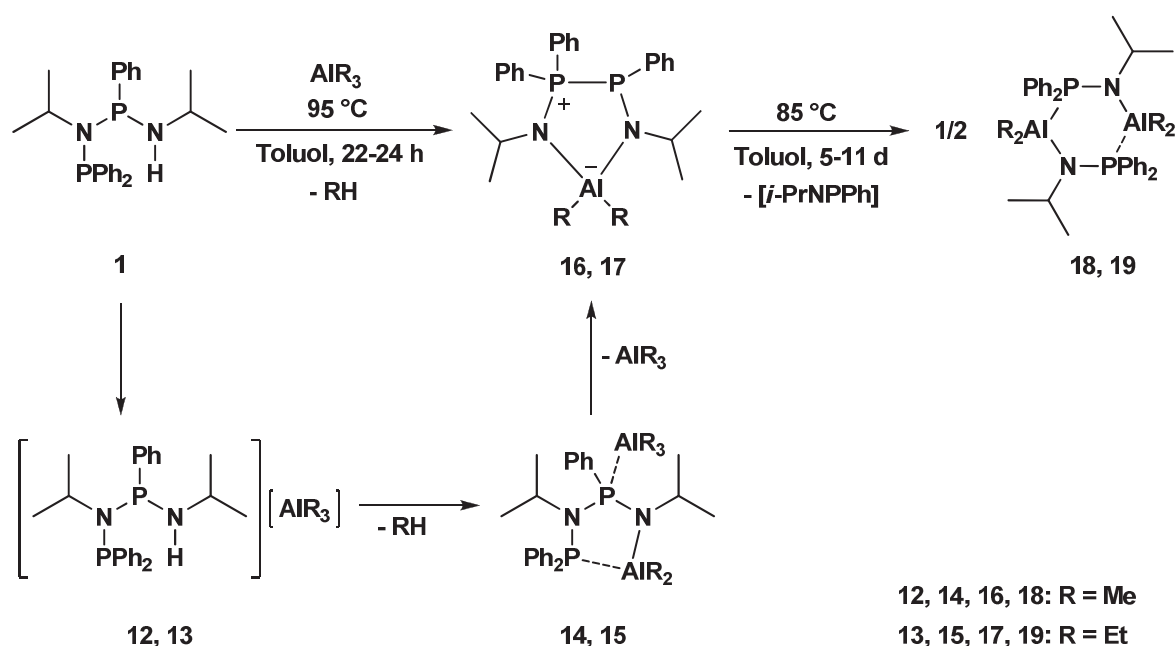


Abbildung 36: Molekülstruktur von **18** im Kristall.

Deshalb wurde die Toluollösung, die bereits den umgelagerten Komplex **16** enthielt, für mehrere Tage bei 85 °C weiter gerührt und der Reaktionsverlauf mittels ^{31}P -NMR verfolgt.

Nach vier Tagen waren alle Signale des ursprünglichen Komplexes verschwunden und nur noch die neuer, unbekannter Produkte sichtbar. Auch bei direktem Einsatz der Startverbindung **1** zusammen mit 3 Äquivalenten AlMe_3 in Toluol bei 85°C konnte die Reaktion durchgeführt werden. Dabei erfolgte die bereits beschriebene Reaktionssequenz von der Komplexierung von **1** am AlMe_3 über die Deprotonierung zu **14** bis zur Umlagerung zu **16**. Zusätzlich dazu erschienen nach 28 h Reaktionszeit die zusätzlichen Signale der neuen Verbindungen. Diese Reaktion war nach fünf Tagen vollständig abgelaufen und nur noch die zunächst unbekanntenen Verbindungen im NMR sichtbar. Durch Abkühlen der Toluollösung auf Raumtemperatur fielen farblose Kristalle des Komplexes **18** aus, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur in Abbildung 36 zeigt die Verbindung $[\text{Me}_2\text{Al-N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$, die das cyclische Dimer des Bruchstückes $[\text{Me}_2\text{Al-N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]$ ist. Dieses könnte aus der Spaltung von **17** unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen stammen, die nach Komplexierung, Deprotonierung und Umlagerung zum NPPN-Rückgrates des Komplexes **16** erfolgt ist (Gleichung 10).



Gleichung 10

Im ^{31}P -NMR der reinen Verbindung **18** zeigt sich wie erwartet nur ein Signal, so dass das zweite Signal in der ursprünglichen Reaktionsmischung auf den verbleibenden Rest der anfänglichen Verbindung **16** zurückzuführen ist. Dieses Signal sollte demnach dem Fragment $[\text{i-PrN-PPH}]$ entsprechen, wobei davon auszugehen ist, dass dieses in irgendeiner

komplexierten Form zusammen mit AlMe_3 vorliegt. Die Isolierung und Kristallisation dieses Bruchstücks gelang während dieser Arbeit nicht.

Auch für AlEt_3 konnte die Zersetzungsreaktion nachvollzogen werden. Dabei zeigte sich jedoch die geringere Reaktivität dieses Aluminiumtrialkyls im Vergleich zu AlMe_3 , denn die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung zum Zersetzungsprodukt **19** war mit 11 Tagen mehr als doppelt so lang. Leider ließ sich die ölige Produktmischung nicht trennen, so dass die Isolierung und Kristallisation von **19** nicht gelang. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren jedoch die analogen Signale im Vergleich zur Bildung von **18** zu erkennen, so dass von einer entsprechenden Reaktion zu **19** ausgegangen werden kann.

Die Verbindung **18** konnte bereits zuvor auf anderem Wege durch Umsetzung des lithiierten $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{H}$ mit Me_2AlCl synthetisiert werden, wurde jedoch nicht kristallographisch charakterisiert.^[72]

19 wurde zuvor durch direkte Aluminiumierung von $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{H}$ mit AlEt_3 erhalten.^[73] Laut dieser Publikation ist es die trimere Verbindung $[\text{Et}_2\text{Al-N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_3$. Da **19** nicht isoliert und kristallisiert wurde, ließ sich kein Vergleich der Festkörperstrukturen von **18** und **19** durchführen.

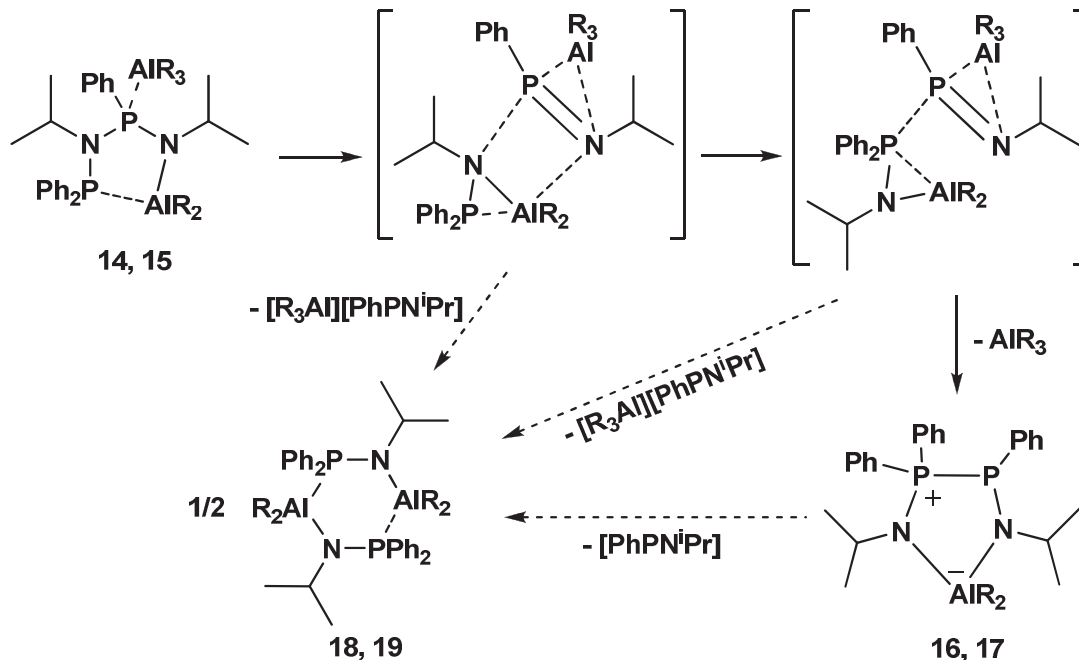


Abbildung 37: Mögliche Reaktionspfade zur Bildung von **16/17** und **18/19** ausgehend von **14/15** in Toluol bei 85 °C (**14, 16, 18:** R = Me; **15, 17, 19:** R = Et).

Über den Mechanismus der Umlagerung des Ligandenrückgrates von PNP in **14** und **15** zu NPP in **16** und **17** und deren Spaltung zu **18** und **19** können hier nur Vermutungen angestellt werden. In Analogie zu den Vorstellungen von Chivers und Kollegen^[71] gehen wir jedoch davon aus, dass der Angriff des elektrophilen Aluminiumalkyls an je einem PN-Fragment der aus der Deprotonierung von **1** entstehenden Verbindungen **14** und **15** sowohl zu den Umlagerungsprodukten **16** und **17**, als auch zu den Spaltprodukten **18** und **19** führt (Abbildung 37). Ob die Spaltung unabhängig von der Umlagerung stattfinden kann, konnte während dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden, erscheint jedoch aufgrund des zeitlichen Verlaufs der Reaktionen unwahrscheinlich.

Um ein vollständiges Bild der Selektivitäten dieser verschiedenen Aluminiumkomplexe zu erhalten, wurde die isolierte Verbindung **18** in der Oligomerisierung von Ethylen getestet. Wie erwartet, zeigte die Substanz keine 1-Hexen-Selektivität. Der recht hohe Verbrauch von Ethylen von fast 1 kg/g_{C1}·h wurde zu gut einem Sechstel in PE umgesetzt. Die flüssigen Produktanteile wiesen eine unselektive Oligomerenmischung auf, deren einzelne Alkenfraktionen aus jeweils mehreren Isomeren bestanden. Diese Ergebnisse decken sich mit denen in der schon genannten Veröffentlichung von Gambarotta und Kollegen bei Oligomerisierungsexperimenten mit (*t*-Bu)N(H)PPh₂ in Toluol.^[44]

Ein nahezu identisches Ergebnis lieferte das Katalyseexperiment, in dem das ölige, **19** enthaltende Gemisch eingesetzt wurde.

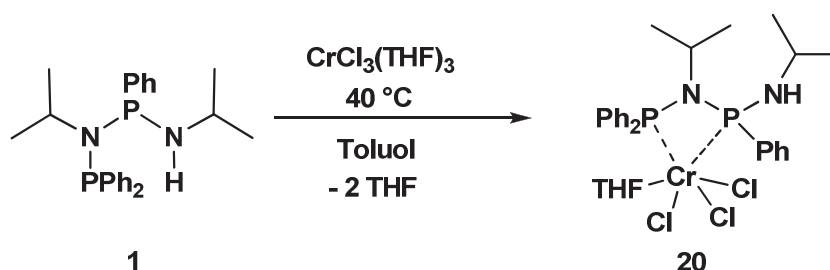
Die hier aufgezeigten Reaktionen und die dabei entstehenden Verbindungen zeigen deutlich, dass der eingesetzte Ligand **1** mit seinem PNPNH-Rückgrat und speziell der sekundären Aminofunktion essentiell für die katalytische Wirksamkeit des Trimerisierungssystems ist. Durch Deprotonierung kann bei Temperaturen, die denen der Katalyse gleichen, ein in der katalytischen Mischung aktiver Komplex des Liganden mit Aluminiumalkylen isoliert werden. Erhöhte Temperaturen zerstören das Katalysatorsystem. Eine mögliche Ursache dafür ist in Umlagerungsreaktionen des Liganden zu sehen. Hinweise darauf fanden wir durch Isolierung und Charakterisierung der Umlagerungsprodukte **16** und **17**. Der Einfluss der Verweilzeit im Reaktor auf den Katalysator ließ sich durch die Spaltung des Liganden zu **18** und **19** belegen. Es muss allerdings betont werden, dass man die in diesem Abschnitt vorgestellten Reaktionen nur als Modellreaktionen zu verstehen hat, die nicht die gesamte Komplexität des Katalysatorsystems mit seinen vielen Komponenten abbilden. Dennoch stehen die Beobachtungen aus den Katalyseexperimenten im Einklang mit den Ergebnissen der stöchiometrischen Umsetzungen des Liganden **1** mit Aluminiumalkylen sowie den Parameterstudien.^[57]

2.5 Chromkomplexe des Liganden

2.5.1 Chromkomplexe mit dem Neutralliganden

Nachdem diverse Komplexe des Liganden **1** mit Metallen der Hauptgruppen isoliert wurden, sollten auch Koordinationsverbindungen mit Chrom als dem Metall der Katalyse dargestellt werden.

Als erstes gelang es, die Chromquelle der Katalyse, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, mit **1** umzusetzen. Dabei wurden beide Ausgangskomponenten in Toluol gelöst, auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und das Reaktionsprodukt $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(i\text{-Pr})\text{-}P,P']\text{CrCl}_3(\text{THF})$ (**20**) bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert (Gleichung 11).



Gleichung 11

Es konnten blaue Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 38 dargestellt.

Das Cr-Zentrum weist eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie auf. Neben den drei Chlorliganden koordiniert der eingesetzte Ligand **1** in seiner ursprünglichen Form über beide Phosphoratome P,P' -chelatisierend am Chrom. Dieser Koordinationsmodus ist bereits von den sogenannten PNP-Liganden bekannt, die in der selektiven Tetramerisierung von Ethylen eingesetzt werden.^[14] Des Weiteren wird das Metallzentrum durch ein Molekül THF komplexiert, das aus dem eingesetzten Metallsalz stammt. Die sekundäre Aminofunktion, deren Bedeutung in der Katalyse bereits ausführlich diskutiert wurde, geht keine Wechselwirkung mit dem Chromatom ein. Dies kann als weiterer Hinweis auf die Struktur der aktiven Spezies gewertet werden, auf die im Kapitel 2.6 näher eingegangen wird.

Der Test von **20** in der Katalyse zeigte, dass unter Zusatz von TEA selektiv 1-Hexen produziert wird. Allerdings ist der Verbrauch an Ethylen mit den üblicherweise eingesetzten 70 Äquivalenten TEA mit **20** nur minimal. Möglicherweise ist die Aminofunktion im Komplex nicht mehr so leicht zugänglich für die nötige Deprotonierung.

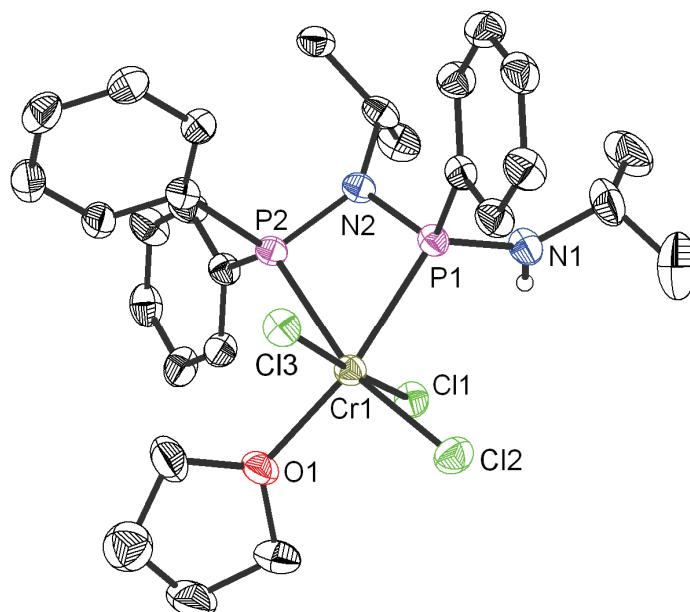
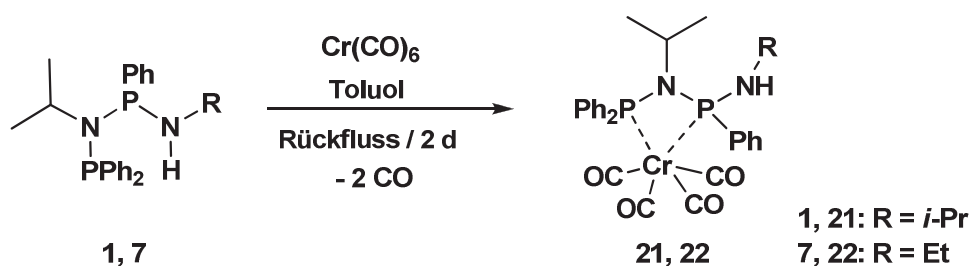


Abbildung 38: Molekülstruktur von **20** im Kristall.

Um das katalytische Verhalten dieses Chrom(III)komplexes mit Chrom(0)-Verbindungen vergleichen zu können, sind Chromcarbonylkomplexe durch Umsetzung von **1** bzw. **7** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Toluol synthetisiert worden. Dabei wurden jeweils zwei Carbonylliganden gegen das Diphosphan ausgetauscht und die Komplexe $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(\text{R})]\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**21**: $\text{R} = i\text{-Pr}$, **22**: $\text{R} = \text{Et}$) gebildet (Gleichung 12).



Gleichung 12

IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen sehr ähnliche Banden für **21** und **22** (Tabelle 3), die analog denen der zuvor veröffentlichten *cis*-Phosphan-substituierten Tetracarbonylkomplexe $[\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2]\text{Cr}(\text{CO})_4$ ^[74] ($\text{Ar} = 2\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$) und $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2]\text{Cr}(\text{CO})_4$ ^[75] sind.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2 , cm^{-1})
21	1870, 1896, 1918, 2005
22	1877, 1890, 1917, 2005

Tabelle 3: IR-Daten der Komplexe **21** und **22**.

Die Vermutung der (*P,P'*)- κ^2 -Koordination am Metallzentrum konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse beider Komplexe bestätigt werden. Dafür geeignete Einkristalle wurden jeweils bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer Dichlormethan-Methanol-Lösung gewonnen. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 39 (**21**) und 40 (**22**) dargestellt.

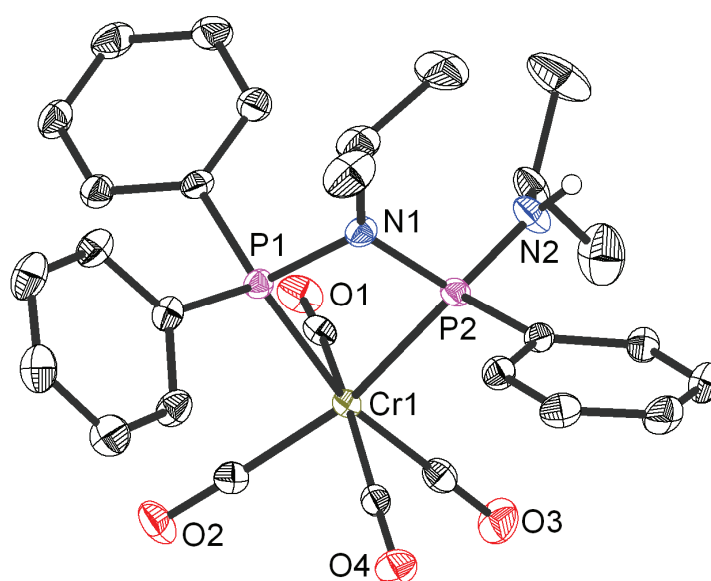


Abbildung 39: Molekülstruktur von **21** im Kristall.

In beiden Strukturen besitzt das Chrom eine verzerrt oktaedrische Umgebung mit einem nahezu planaren Cr-P-N-P-Ring. Die Cr-CO-Bindungslängen *trans* zu den Phosphoratomen sind in **21** mit 1.852(2) und 1.856(2) Å etwas kürzer als diejenige *trans* zum anderen Carbonylliganden (1.877(2) und 1.879(2) Å). Dies ist mit dem schwächeren *trans*-Einfluss der Cr-P-Bindungen zu erklären. Im Übrigen sind die Cr-P-Bindungslängen mit 2.3388(6) und 2.3602(6) Å, sowie die P-Cr-P- und P-N-P-Winkel (67.90(2) und 100.61(9) °) ähnlich der für den Komplex $[\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2]\text{Cr}(\text{CO})_4$ ^[74] (Ar = 2-MeO-C₆H₄) publizierten Werte.

Die Testung von **21** in der Katalyse im Vergleich zu **20** sollte den möglichen Einfluss der Chromoxidationsstufe auf die Aktivität des Katalysators verdeutlichen. In einem ersten Versuch mit 100 Äquivalenten TEA als Aktivator zeigte **21** nur sehr geringe Aktivität und

produzierte hauptsächlich PE. Wurde der Komplex jedoch in Gegenwart von TEA und 10 mol-% zusätzlichem freien Liganden unter UV-Licht für 30 min bestrahlt, erhöhte sich die Aktivität in der anschließenden Katalyse um den Faktor fünf. Dabei konnte auch die Selektivität zu 1-Hexen signifikant gesteigert werden. Es ist daher anzunehmen, dass erst durch Photolyse freie Koordinationsstellen für die selektive Trimerisierung von Ethylen geschaffen werden. Ob dabei die Oxidationsstufe ± 0 des Chrms in der aktiven Spezies erhalten bleibt, kann hier nicht beantwortet werden. Aus der Literatur ist der Cr(I)-Komplex $[(\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2)\text{Cr}(\text{CO})_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ bekannt, der bei Photolyse eine Verschlechterung der katalytischen Produktivität ergibt und Cr(0)-Spezies bildet.^[76]

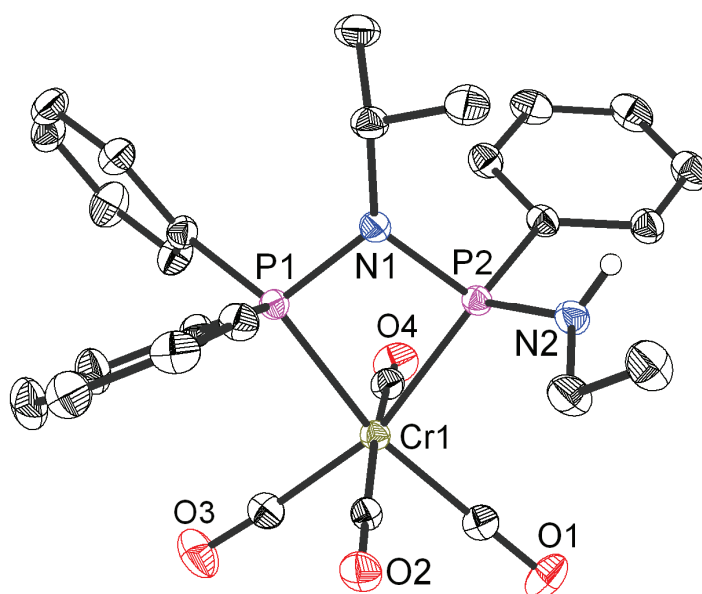
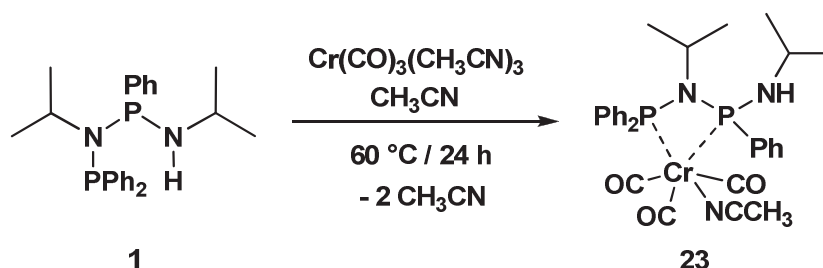


Abbildung 40: Molekülstruktur von **22** im Kristall.

Um zu ergründen, ob die Substitution eines Carbonylliganden am Cr-Zentrum durch einen anderen, leichter zu verdrängenden Liganden in der Katalyse Vorteile bringt, wurde der Komplex $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(i\text{-Pr})\text{-}P,P']\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)$ (**23**) aus *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$ ^[77] mit einer äquimolaren Menge **1** in Acetonitril bei 60 °C synthetisiert (Gleichung 13). Bei Raumtemperatur zeigten sich im NMR-Spektrum zwei Signalsätze im Verhältnis 2:1, die wahrscheinlich durch zwei Isomere des Zielkomplexes **23** verursacht werden.

Die Signale im ^{31}P -NMR liegen bei 99.4 und 121.7 ppm (d, $J = 16.7$ Hz) für das Hauptisomer und bei 107.0 und 120.6 ppm (d, $J = 25.6$ Hz) für das Nebenisomer. Das IR-Spektrum enthält drei CO-Schwingungsbanden bei 1923, 1830 und 1802 cm^{-1} .



Gleichung 13

Diese Werte sind vergleichbar mit dem bereits bekannten Acetonitril-Tricarbonyl-Bisphosphan-Molybdänkomplex $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})(\text{DMP})\text{-}P,P']\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)$ (DMP = 2,5-Dimethylpyrazol), der in Abbildung 41 dargestellt ist.^[78]

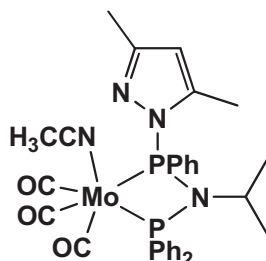


Abbildung 41: $[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{DMP})\text{-}P,P']\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)$
(DMP = 2,5-Dimethylpyrazol).^[78]

Kristalle von **23**, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer gesättigten Lösung in Acetonitril bei -20 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 42 dargestellt.

Verbindung **23** besitzt ein verzerrt oktaedrisch von sechs Donoren umgebenes Chromzentrum mit einem P,P' -bidentaten PNPNH-Liganden, drei Carbonylliganden und einem Acetonitril. Das koordinierte Acetonitril liegt *trans* zu einem CO-Liganden und die beiden anderen Carbonylgruppen liegen *trans* zu den Phosphoratomen. Dabei ist die Cr-CO-Bindung *trans* zum Acetonitril mit 1.819(2) Å die kürzeste der drei vorhandenen Cr-CO-Bindungen. Der P-N-P-Winkel (100.73(7) °) gleicht dem im Tetracarbonylkomplex **21**. Die zuvor angesprochenen Isomeren sind möglicherweise auf die unterschiedliche Anordnung des

Acetonitrilliganden (*trans* zu P oder *trans* zu CO) in Lösung und die damit verbundene veränderte Verschiebung der ^{31}P -Signale zurückzuführen.

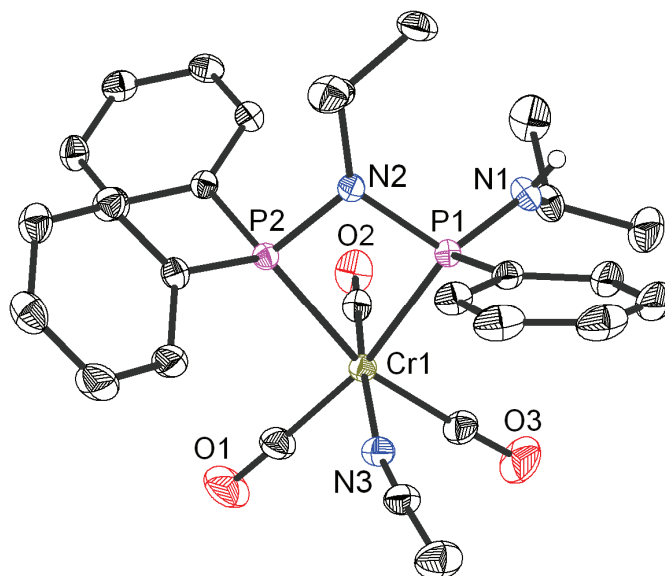


Abbildung 42: Molekülstruktur von **23** im Kristall.

Verbindung **23** ist stabil in trockenem Acetonitril, aber Spuren von Feuchtigkeit im Lösungsmittel führen zur Bildung erheblicher Mengen des oben beschriebenen Tetracarbonylkomplexes **21**. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für Molybdänkomplexe beschrieben.^[78]

In der Katalyse macht sich die Substitution eines Carbonylliganden durch das Acetonitrilmolekül aktivitätserhöhend bemerkbar. Als Chrom-Ligand-Quelle mit 100 Äquivalenten TEA in Toluol zeigte sich eine vierfach höhere Aktivität im Vergleich zu Komplex **21**. Dabei ergab sich allerdings keine erhöhte Selektivität zu 1-Hexen, sondern es wurden erheblich mehr Butene erzeugt. Die PE-Menge war ca. halb so groß wie in der Katalyse mit **21**. Im Vergleich dazu ergab die Einführung eines Acetonitrilmoleküls im $\text{CrCl}_3[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Cy})\text{PPh}_2]$ -System eine drastisch veränderte Selektivität und es bildete sich fast ausschließlich PE.^[79] Die Aktivierung von Komplex **23** mit UV-Licht hat nur einen geringen Einfluss auf die Aktivität und die Oligomerenverteilung. Es wird allerdings die doppelte Menge an Polymer gebildet.

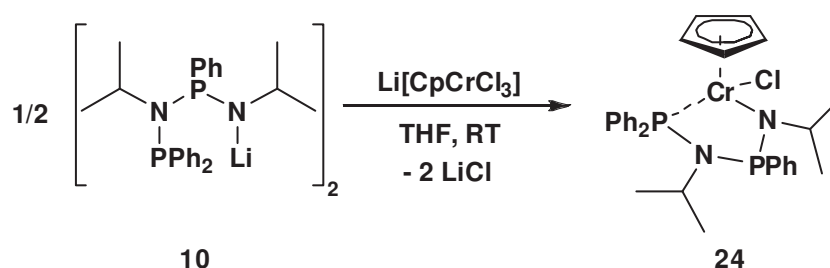
In allen bis hier beschriebenen Chromkomplexen mit den Liganden **1** und **7** spielt die sekundäre Aminofunktion im Koordinationsverhalten des Liganden keine Rolle.

2.5.2 Chromkomplexe mit deprotoniertem Liganden

Da unsicher ist, ob eine Deprotonierung der sekundären Aminofunktion des jeweiligen Liganden unter katalytischen Bedingungen durch den Aktivator oder das Zentralatom erfolgt, wurden auch Chrom-Ligandamid-Komplexe synthetisiert. Diese sollten in der Katalyse getestet werden, um anhand ihrer Aktivitäten und Selektivitäten zu erkennen, ob das Chrom-Amid-Motiv möglicherweise Bestandteil der aktiven Katalysatorspezies sein könnte.

Die Umsetzung des Chromsalzes für das in-situ-Katalysatorsystem, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, mit dem Lithium-Amid-Komplex **10** führte zwar zu einer Farbveränderung der Reaktionslösung von violett nach grün-braun und zum Ausfallen von LiCl , allerdings gelang es auch mit intensiven Bemühungen nicht, einen definierten Chromkomplex in Form von Kristallen zu isolieren.

Reaktionen von **10** mit einer anderen Cr(III)-Spezies sind deshalb mit dem Cyclopentadienylchromatkomplex $\text{Li}[\text{CpCrCl}_3]$ ^[80] durchgeführt worden. Dazu wurde eine äquimolare Mischung von $\text{Li}[\text{CpCrCl}_3]$ und **10** in THF bei Raumtemperatur suspendiert und für 3 h gerührt. Wenn die entstandene dunkelgrüne Lösung bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit Toluol extrahiert wird, lässt sich aus dieser Lösung die grüne Verbindung $\text{CpCrCl}[\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-N,P}]$ (**24**) durch Entfernen des Lösungsmittels gewinnen (Gleichung 14).



Gleichung 14

Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Toluollösung des Komplexes bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur von **24** ist in Abbildung 43 dargestellt.

Wie erwartet hat sich durch Transmetallierung und Eliminierung von LiCl ein Chrom(III)-Amid-Komplex gebildet, der einen Cp-Ring und einen Chlorliganden enthält, sowie den terminalen Phosphor des deprotonierten Liganden **1** koordiniert. Damit ist das Chromzentrum tetraedrisch von den vier Donoren umgeben. Der Cr-N-Abstand beträgt $1.9650(13)$ Å und die Cr-P2-Bindung hat eine Länge von $2.5081(5)$ Å.

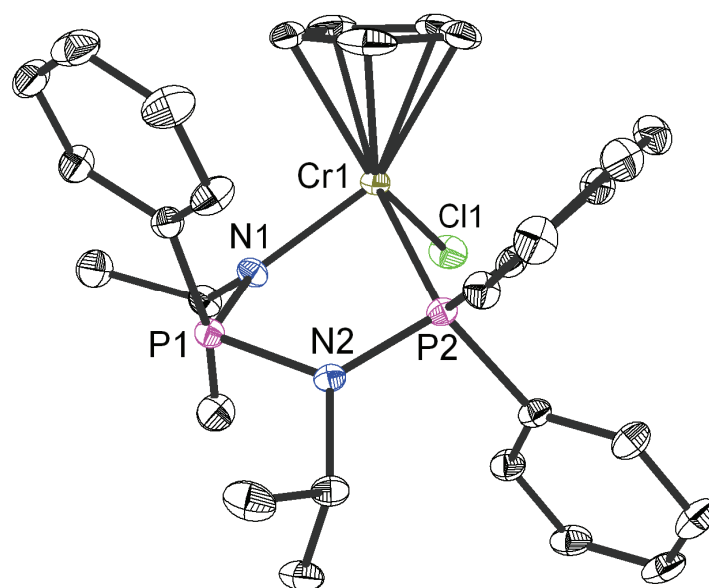


Abbildung 43: Molekülstruktur von **24** im Kristall.

Bisher wurden nur zwei weitere CpCr-Amidophosphan-Komplexe in der Literatur beschrieben, die im Gegensatz zu den hier vorgestellten CpCr-Verbindungen in der Oxidationsstufe Cr(II) vorliegen. Zum einen handelt es sich um die Verbindung $\text{CpCr}(\text{CO})_2[-\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2]$, die allerdings nicht kristallographisch charakterisiert werden konnte. Es wurde aber vermutet, dass ein Chromaheterocyclus gebildet wird.^[81] Zum anderen wurde der Komplex $\text{CpCr}[-\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Hier konnte die Bildung eines Chromaheterocyclus nachgewiesen werden, in dem sowohl Stickstoff als auch Phosphor am Chrom koordinieren.^[82] Beide genannten Verbindungen sind in Abbildung 44 dargestellt.

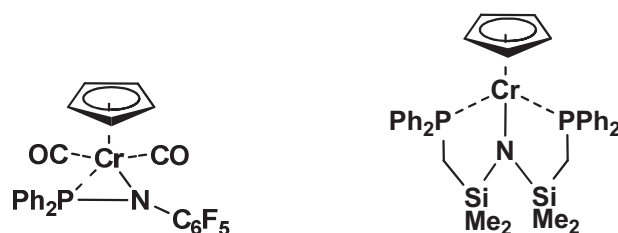
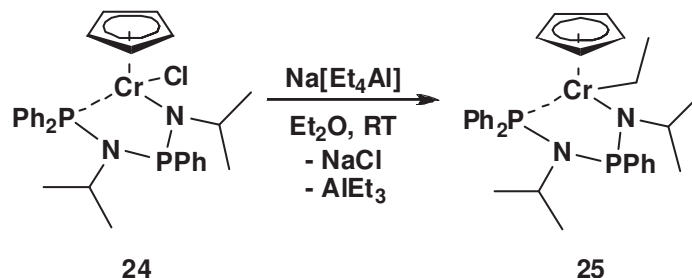


Abbildung 44: $\text{CpCr}(\text{CO})_2[-\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2]$ und $\text{CpCr}[-\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$.^[81,82]

Die katalytische Testung von **24** mit TEA als Co-Katalysator zeigte, dass die Einführung eines Cp-Restes nicht förderlich für die Selektivität des Systems ist. Die geringe Aktivität

mündete in der Bildung von hauptsächlich 1-Buten neben weiteren unselektiv verteilten Oligomeren und einer gewissen Menge an Polymer.

Es gelang, die chlorhaltige Verbindung **24** mit $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ zu alkylieren (Gleichung 15).



Gleichung 15

Dazu wurde **24** in Diethylether gelöst und mit $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene grün-braune Suspension wurde im Vakuum getrocknet, durch Extraktion mit Toluol vom verbleibenden Niederschlag getrennt und durch Reduktion des Lösungsmittelvolumens bei Raumtemperatur kristallisiert. Die gewonnenen braunen Kristalle konnten mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden. Die dabei erhaltene Molekülstruktur der Verbindung **25** ist in Abbildung 45 dargestellt.

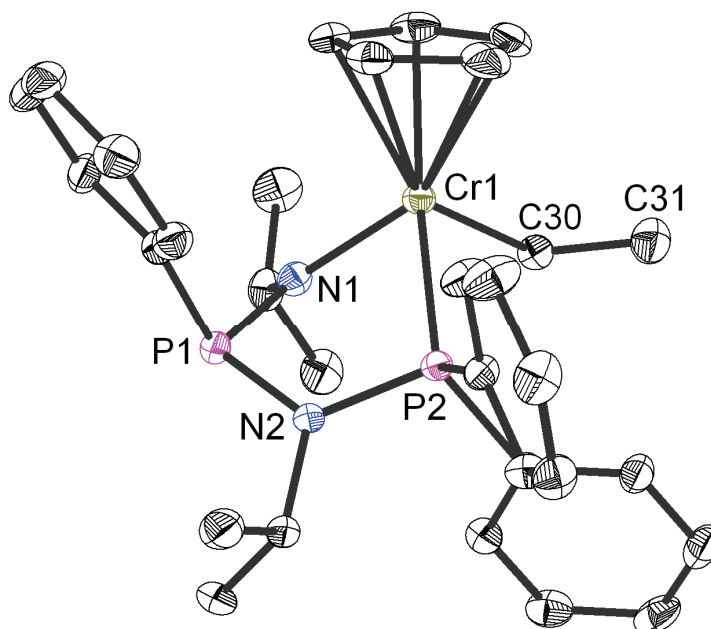


Abbildung 45: Molekülstruktur von **25** im Kristall.

Das Chrom(III)-Zentrum in Komplex **25**, der neben dem Cp-Ring und dem chelatisierend koordinierenden Amidophosphanliganden die neu eingeführte Ethylgruppe enthält, weist wie Verbindung **24** eine tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Die Cr-N-Bindung mit 2.002(2) Å ist in **25** leicht aufgeweitet (um 0.04 Å), der Cr-P-Abstand (2.4822(7) Å) hingegen um 0.02 Å verkürzt. Der Winkel P-Cr-N mit 81.42(6) ° ist um ca. 1.3 ° vergrößert.

2.6 Hetero-bimetallische Komplexe der Liganden

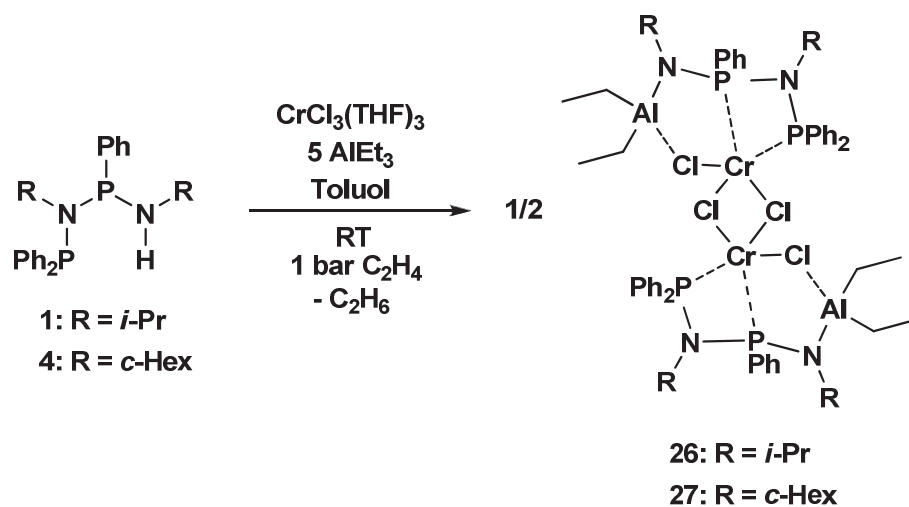
Nachdem diverse Aluminium- und Chromkomplexe der Verbindung **1** im Detail untersucht wurden, ergab sich die Frage im Raum, inwieweit auch hetero-bimetallische Komplexe der Liganden existieren, die sowohl Aluminium als auch Chrom enthalten und gleichzeitig relevant für das katalytische System sind. Im Falle eines Erfolges in dieser Aufgabenstellung könnten wichtige Struktur motive identifiziert werden, die möglicherweise auch Bestandteil der aktiven Spezies sind. Da durch die Verwendung von MAO in vielen anderen katalytischen Trimerisierungssystemen^[3] eine komplexchemische Untersuchung von Intermediaten extrem schwierig ist, würde hier die Verwendung von TEA als Aktivator einen entscheidenden Vorteil zur Isolierung solcher Zwischenstufen bringen und damit wichtige Funktionen des Co-Katalysators in der Selektivtrimerisierung von Ethylen verdeutlichen.

Des Weiteren sollten diese Komplexe in der Trimerisierung von Ethylen getestet werden, um festzustellen, ob ohne weitere Aktivierung durch AlEt₃ ein selbstaktivierender Katalysatorkomplex unter Ethylen druck zu erhalten ist. Dieses spielt im Hinblick auf eine mögliche Evaluierung der beteiligten Oxidationsstufen des Chroms eine entscheidende Rolle. Wie bereits in Kapitel 2.4.1.3 angedeutet, muss man davon ausgehen, dass das eingesetzte Cr(III)-Zentrum unter katalytischen Bedingungen durch AlEt₃ zu niedrigeren Oxidationsstufen reduziert wird.

Ein weiterer Aspekt bestand im Nachweis der Bildung von Chromacyclen, was eine außerordentliche Herausforderung darstellt. Es handelt sich hier nämlich um ein Trimerisierungssystem, dessen Funktionsweise darin besteht, aus den aufgebauten Chromacyclen sofort 1-Hexen zu eliminieren. Es wurde daher orientierende Experimente mit dieser Zielsetzung durchgeführt.

Wenn eine Lösung von CrCl₃(THF)₃ und **1** in Toluol, die sich sofort blau verfärbt, mit fünf Äquivalenten AlEt₃ versetzt wird, verändert die Lösung ihre Farbe nach grün. Beim Einleiten von Ethylen bei Raumtemperatur durch eine Kanüle bis zur Sättigung tritt wiederum eine Farbänderung nach blau ein und es bilden sich einzelne weiße Flocken, bei denen es sich wahrscheinlich um PE handelt. Nach Filtration und Einengen der Toluollösung auf ein Volumen von wenigen Millilitern, sowie anschließendes Überschichten mit *n*-Pentan fallen blaue Kristalle der Verbindung **26** in der Pentanphase an (Gleichung 16). Einkristalle guter Qualität konnten leider nicht erhalten werden. Die Elementaranalyse belegt die Zusammensetzung C₂₈H₃₉AlCl₂CrN₂P₂. NMR-Untersuchungen zeigten aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften von Verbindung **26** keine auswertbaren Signale. Die

Umsetzung des analogen Liganden **4** mit $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ und TEA führte zur Bildung von Komplex **27** (Gleichung 16).



Gleichung 16

Leider wurden auch hier nur Kristalle mangelnder Qualität erhalten. Dennoch konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse das Strukturprinzip dieses Komplexes belegt werden (Abbildung 46).^[83]

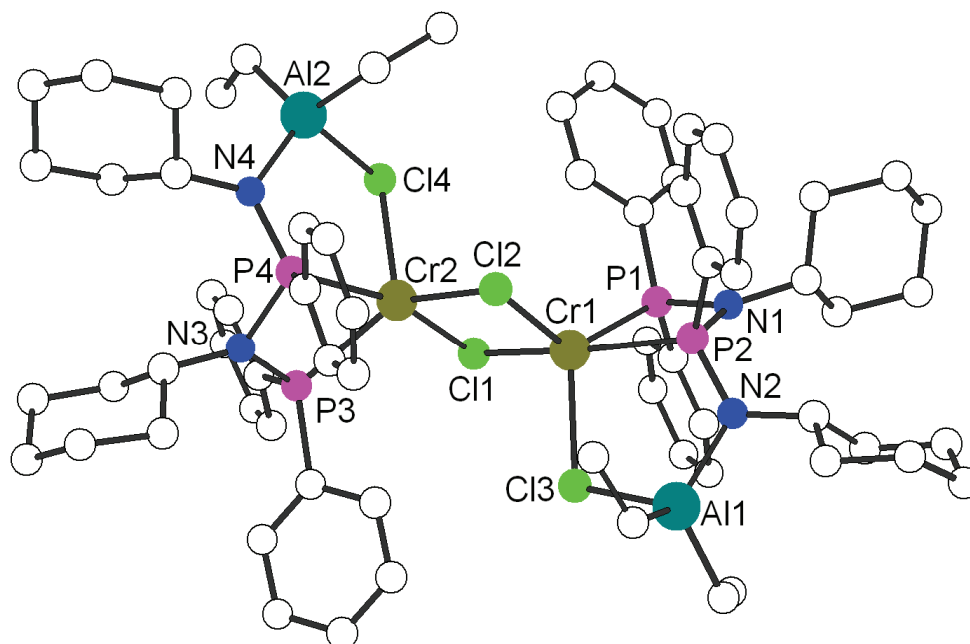


Abbildung 46: Molekülstruktur von **27** im Kristall (Kugel-Stab-Modell).

Die Struktur weist ein sehr interessantes Koordinationsmotiv auf: Es ist ein chlorverbrücktes Dimer eines *P,P'*-koordinierten Chrom(II)-Chloro-Aluminium-Amidophosphan-Komplexes, $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Et})_2\text{-N}(c\text{-Hex})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(c\text{-Hex})\text{PPh}_2]_2$ (**27**). Der Ligand bindet, genau wie in Komplex **20**, über beide Phosphoratome an das Chromzentrum. Der sekundäre Stickstoff ist deprotoniert und koordiniert eine Aluminiumdiethyleinheit. Dieses Motiv ist bereits aus Verbindung **15** bekannt. Zwischen Aluminium- und Chromzentrum bildet sich zusätzlich eine Chlorbrücke aus. Dadurch ergeben sich zwei anellierte Chromaheterocyclen Cr-P-N-P und Cr-P-N-Al-Cl.

Für **26** wird von einem identischen Koordinationsmuster ausgegangen. Die Elementaranalyse spricht für den zu **27** analogen Komplex $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Et})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$. Nun wird auch deutlich, welche Reaktionen unter den angelegten pseudo-katalytischen Bedingungen abgelaufen sein müssen. Neben einer Komplexierung des Liganden am Cr-Zentrum, die durch die Verfärbung der Lösung nach blau angedeutet wird, fand auch die bereits diskutierte Deprotonierung und Aluminierung des Liganden statt (Gleichung 16).

Da der entstandene Chromkomplex formal die Oxidationsstufe +2 besitzt, muss auch eine Reduktion des ursprünglich eingesetzten Chromtrichlorides zu einem ligandmodifizierten Chromdichlorid abgelaufen sein. Dies unterstützt die Annahme, dass das eingesetzte Cr(III)-Zentrum auf jeden Fall zu einer niedrigeren Oxidationsstufe reduziert wird, um die aktive Katalysatorspezies zu bilden. Jedes Aluminium in **27** ist vierfach koordiniert, wobei eine Koordinationsstelle durch ein zum Chrom verbrückendes Cl-Atom besetzt ist. Die Chromzentren hingegen werden von jeweils fünf Donoren umgeben, wodurch sich eine verzerrt quadratische Pyramide als Koordinationsgeometrie ergibt.

Aufgrund der bereits besprochenen Ähnlichkeiten zwischen den Koordinationsmotiven in **26** und **20** bzw. **15** lag es nahe, **20** mit TEA umzusetzen bzw. **15** mit einem Chromchloridsalz zur Reaktion zu bringen.

Bei Zugabe von 1.5 Äquivalenten AlEt_3 zu einer blauen Lösung von **20** in THF verfärbte sich diese sofort nach grün. Durch Zugabe von *n*-Hexan und Kühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten grüne Kristalle erhalten werden. Schon durch den Farbunterschied zu den Kristallen von **26** und **27** war ersichtlich, dass sich nicht das gewünschte Zielprodukt $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Et})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ gebildet hatte. Stattdessen kam es zur Bildung des Komplexes $\text{EtCrCl}_2(\text{THF})_3$ (**28**) (Abbildung 47). Diese Verbindung wurde zwar bereits zuvor durch eine andere Reaktion synthetisiert,^[84] aber noch nicht kristallographisch charakterisiert. Komplex **28** ist erwartungsgemäß thermisch weniger stabil als die von Kurras

vor vielen Jahren hergestellten korrespondierenden Verbindungen $\text{PhCrCl}_2(\text{THF})_3$ ^[85] und $\text{MeCrCl}_2(\text{THF})_3$ ^[86]

Die Koordinationssphäre in Komplex **28** ist nahezu perfekt oktaedrisch. Die Ethylgruppe ist *trans* zu einem THF-Molekül gebunden. Die beiden Chlorliganden liegen ebenfalls *trans* zueinander. Die Chrom-Kohlenstoff-Bindung ist mit 2.065(2) Å etwas kürzer als in Verbindung **25** (2.109(2) Å).

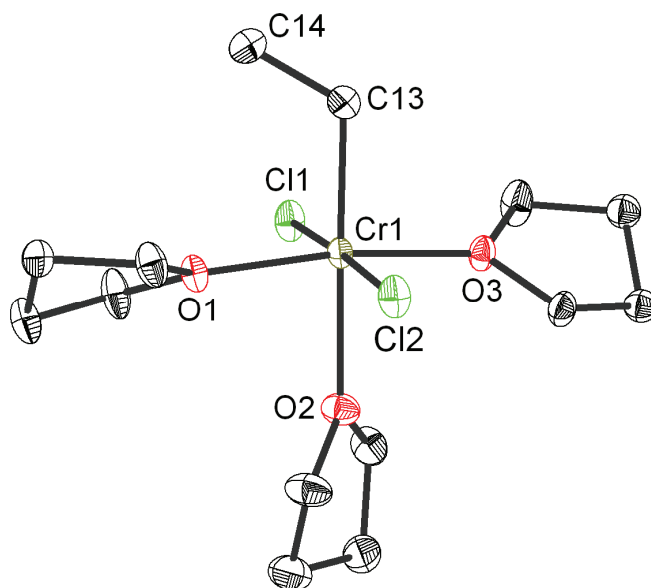
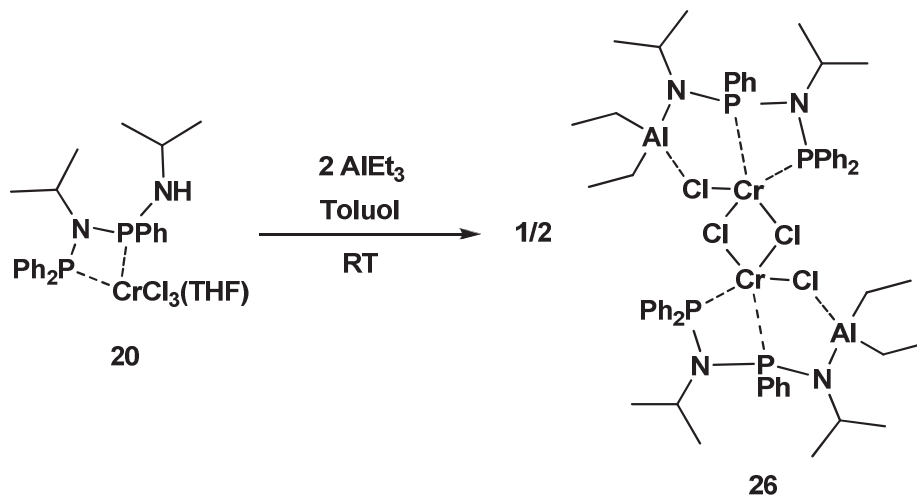


Abbildung 47: Molekülstruktur von **28** im Kristall.

Offensichtlich erfolgt die Koordination des Liganden über seine beiden Phosphoratome nicht bevorzugt in Gegenwart von THF. Dabei kann seine Verdrängung auf unterschiedlichen Wegen ablaufen: entweder durch Alkylierung des Chromzentrums und nachfolgende Substitution durch THF oder eine zuerst ablaufende Verdrängung durch THF zum ursprünglichen $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ und anschließende Alkylierung. Ein Hinweis auf die mögliche Reihenfolge ist aber im Verhalten von Komplex **20** in THF-Lösung zu finden. Er ist nicht über längere Zeit stabil, sondern zersetzt sich nach längerer Verweilzeit in diesem Donorlösungsmittel unter Rückbildung des ursprünglich eingesetzten $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, wodurch die Lösung violett verfärbt wird. Diese Reaktionen zeigen einige der Gründe, warum THF kein geeignetes Lösungsmittel für das hier diskutierte Trimerisierungssystem ist.

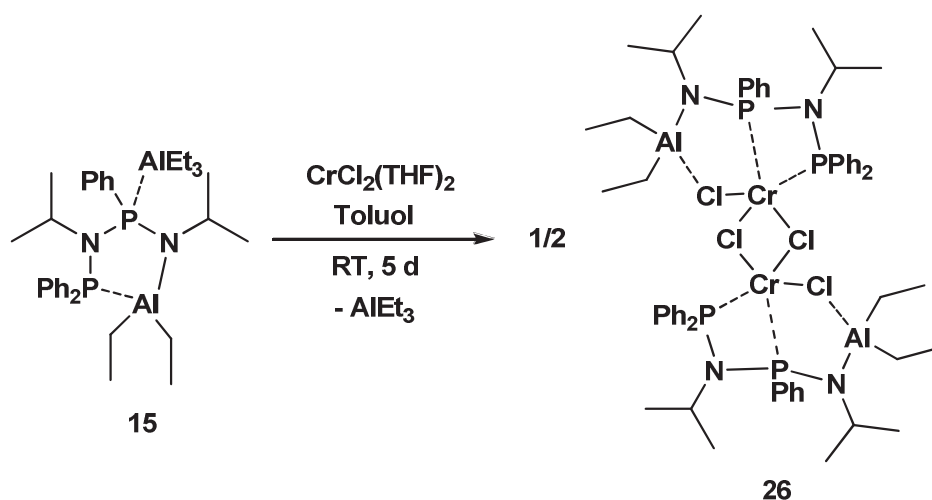
Zur Synthese von **26** über die Umsetzung von **20** mit AlEt_3 wurde die Reaktion in Toluol durchgeführt. Da dieses Lösungsmittel auch in der Katalyse Anwendung findet, sollten die zuvor erläuterten Nebenreaktionen nicht mehr auftreten. Bei Verwendung von zwei

Äquivalenten AlEt_3 konnte Verbindung **20** tatsächlich erfolgreich zu **26** umgesetzt werden (Gleichung 17). Leider waren auch auf diesem Wege keine Kristalle von ausreichender Qualität zu erhalten.



Gleichung 17

Als dritte Synthesevariante, die bereits genannt wurde, blieb noch die Umsetzung des Komplexes **15** mit einem Chromchloridsalz. Alle Versuche, eine definierte Verbindung aus der Reaktion von **15** mit $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ zu isolieren, scheiterten jedoch. Weil kein zusätzliches, außer dem in **15** am Phosphor bereits koordinierten AlEt_3 zur Reduktion des Chroms von der Oxidationsstufe +3 zu +2 zugegeben wurde, war auch nicht zu erwarten, dass sich Verbindung **26** in diesem Reaktionsgemisch bildet.



Gleichung 18

Nur durch Verwendung von $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ ^[87], das jedoch nur sehr schlecht in Toluol löslich ist, konnte nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen aus der Umsetzung mit **15** Verbindung **26** erhalten werden (Gleichung 18).

Demnach ist es möglich, Komplex **26** auf drei unterschiedlichen Wegen zu synthetisieren (Abbildung 48).

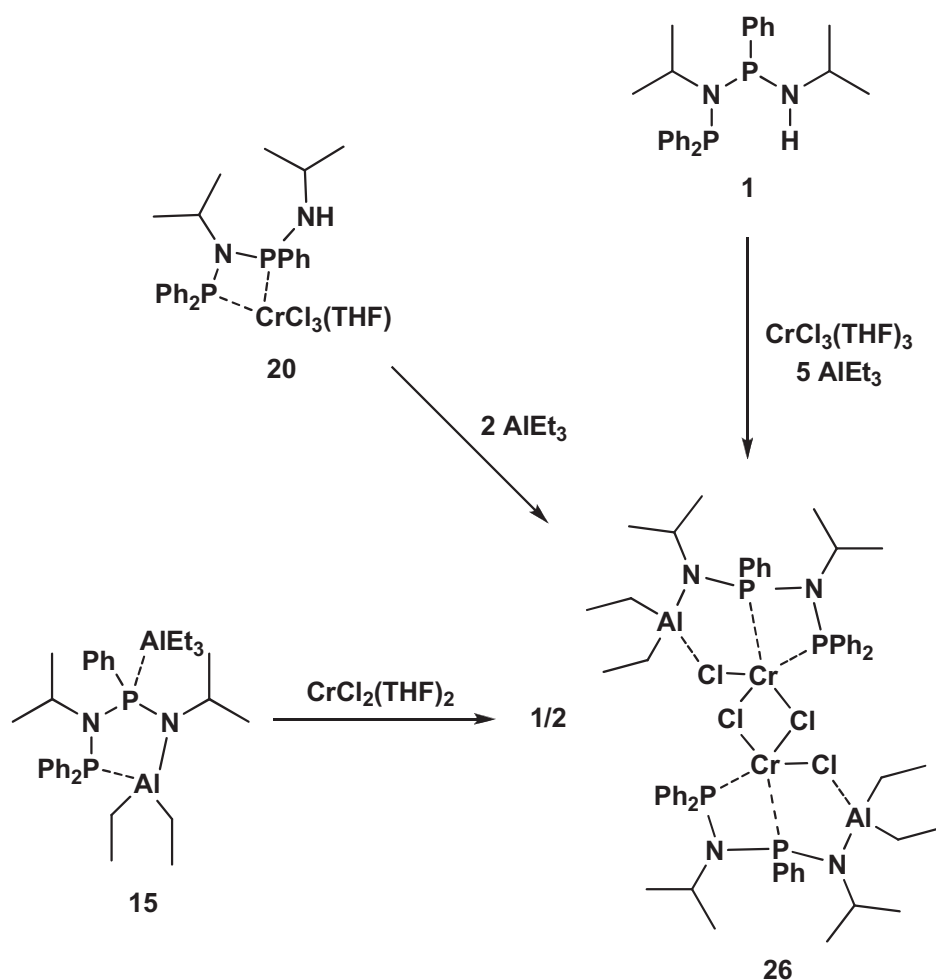


Abbildung 48: Synthese von **27** über drei verschiedene Routen.

Da Verbindung **26** durch den in Abbildung 48 dargestellten Syntheseweg über $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ in ausreichender Menge hergestellt werden konnte, sind anschließende katalytische Tests mit diesem Komplex durchgeführt worden. In einem ersten Experiment wurde der Komplex in Toluol gelöst und im Autoklaven ohne weiteren Zusatz von AlEt_3 unter Ethylendruck gesetzt. Dabei ließ sich allerdings kein Verbrauch an Reaktionsgas feststellen, so dass **26** offensichtlich keine selbstaktivierende Spezies unter Ethylendruck ist. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die eingesetzte Oxidationsstufe +2 noch nicht niedrig genug ist, um

aktiv Ethylen zu 1-Hexen umzusetzen. Die weitere Reduktion erscheint auch deshalb notwendig, weil am Chromzentrum zwei Koordinationsstellen für die Koordination und oxidative Kupplung zweier Ethylenmoleküle zum entscheidenden Chromacyclopentan zugänglich sein müssen. Aus der Struktur von Komplex **26** ist aber ersichtlich, dass bei Trennung des Dimers erst eine freie Koordinationsstelle vorhanden ist. Durch Abstraktion eines Chlorliganden und damit einhergehende Reduktion könnte eine Spezies mit den besagten beiden freien Koordinationsstellen gebildet werden (Abbildung 49). Durch Bildung des Chromacyclopentans würde in dieser Katalyse daher ein stetiger Wechsel der Oxidationsstufen von +1 nach +3 ablaufen. Dies konnte bereits in Studien für andere Systeme nachgewiesen werden.^[39,88] Allerdings kann auch eine aktive Cr(II)-Spezies weiterhin nicht völlig ausgeschlossen werden.^[39,40,41,42] Zusätzlich bleibt ein katalytisch wirksames Chrom(0)-Zentrum trotz der in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Beobachtungen denkbar.

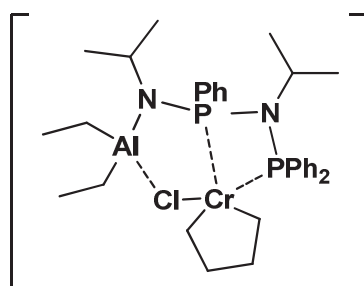


Abbildung 49: Postulierte aktive Spezies im Trimerisierungssystem, gebildet aus $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**1**), AlEt_3 und Ethylen.

Erst bei Zugabe von 70 Äquivalenten AlEt_3 zu einer Lösung von **26** in Toluol konnte Ethylenaufnahme im Autoklaven beobachtet werden. Es ist daher davon auszugehen, dass durch den zugesetzten Aktivator eine weitere Reduktion zur optimalen Oxidationsstufe der aktiven Spezies stattgefunden hat. Der Kurvenverlauf der Ethylenaufnahme war in diesem Experiment nach einer sehr kurzen Startphase linear, aber nicht parallel zum zweiten Abschnitt der in-situ-Katalyse (Abbildung 50). Die Ursache dafür könnte im geringen Ligand/Chrom-Verhältnis in **26** liegen. Durch Dissoziation des Liganden vom Metallzentrum entstehen Gleichgewichte mit nicht-aktiven Zentren, so dass die Gesamtaktivität sinkt. Durch Zugabe von zusätzlich 0.75 Äquivalenten Ligand **1** zum katalytischen Versuch mit **26** konnte diese Vermutung bestätigt werden. Dabei verlief die Ethylenaufnahmekurve zu Beginn völlig deckungsgleich wie mit **26** ohne zusätzlichen Liganden. Erst gegen Ende der Reaktionszeit

wird ersichtlich, dass die Zugabe von **1** stabilisierend auf das katalytische System wirkt und die Gesamtaktivität erhöht (Abbildung 50).

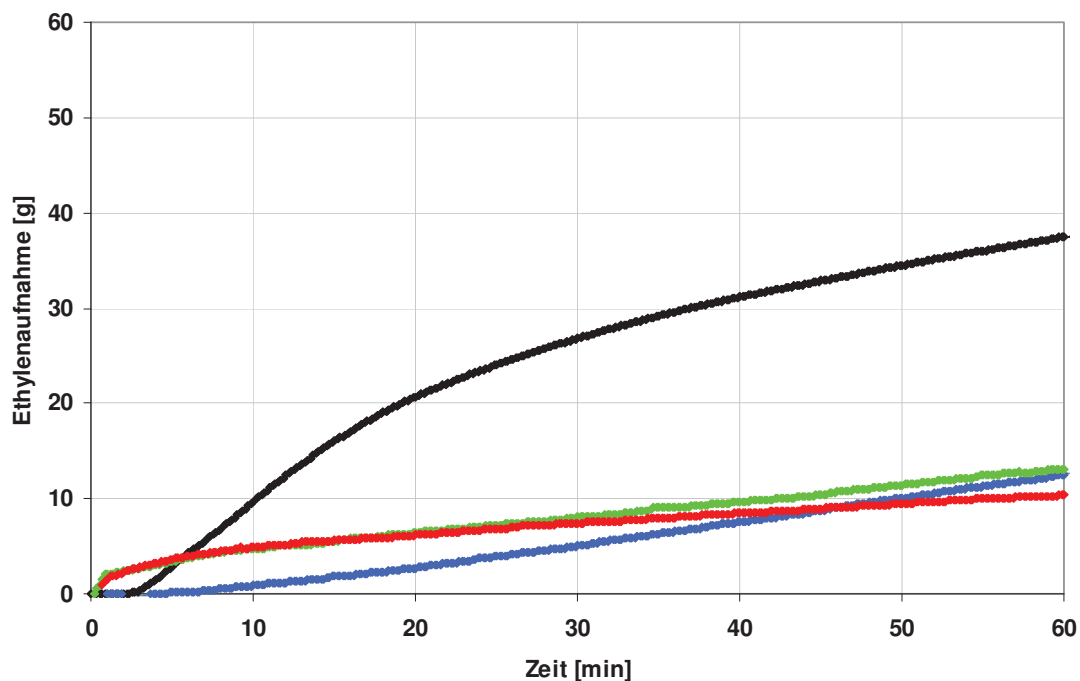


Abbildung 50: Ethylenaufnahmekurven des Komplexes **26** (rot), **26** + 0.75 Äquivalente **1** (grün) im Vergleich zu **15** (blau) und dem in-situ-System mit **1** (schwarz).

Bei der Synopse der in den komplexchemischen und katalytischen Experimenten mit **1**, **15** und **26** bzw. **27** gewonnenen Daten lässt sich eine Erklärung für die unterschiedlich verlaufenden Ethylenaufnahmekurven finden. Die bereits vorgeschlagene aktive Trimerisierungsspezies in Abbildung 49 ist demnach den Kurvenverläufen der Komplexe **15** bzw. **26** zuzuordnen. Diese entsprechen, wie schon erwähnt, dem zweiten Abschnitt des Trimerisierungsgraphen mit Verbindung **1** (Abbildung 50). Das legt die Vermutung nahe, dass dort ebenfalls der in Abbildung 49 vorgestellte Komplex für die Trimerisierung verantwortlich ist.

Wenn diese Annahme zutrifft, muss der Abschnitt der in-situ-Kurve, in dem wesentlich mehr Ethylen pro Zeiteinheit konsumiert und zu 1-Hexen umgesetzt wird, einer anderen aktiven Spezies zugeordnet werden. Da diese bei unterschiedlicher Aktivität, aber mit gleicher Selektivität 1-Hexen bildet,^[57] sollte sich ihr Aussehen nicht wesentlich von der angenommenen aktiven Spezies unterscheiden. Neben Möglichkeiten verschiedenster Formen

von Isomerisierungen des Komplexes könnte auch die nicht deprotonierte Spezies aktiv in der Trimerisierung sein (Abbildung 51).

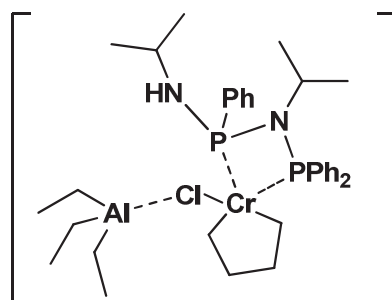
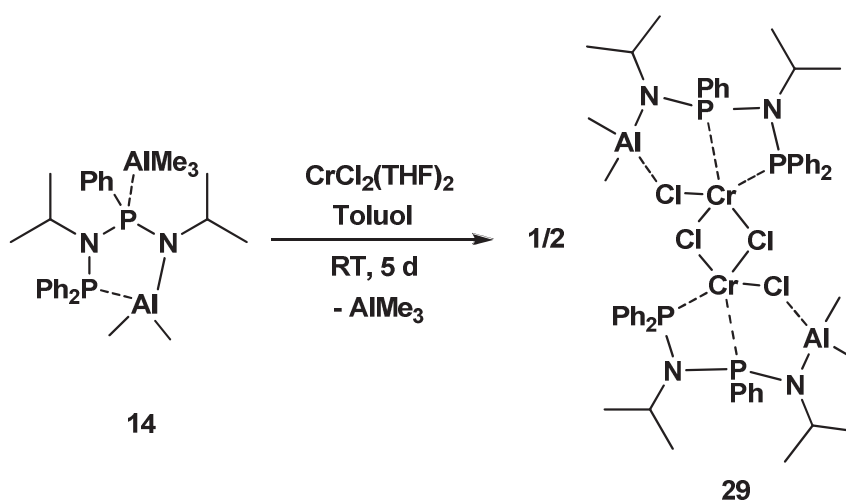


Abbildung 51: Postulierte aktive Spezies für den ersten Abschnitt der in-situ-Katalyse.

Diese würde dann ein Motiv ähnlich Verbindung **20** als Bestandteil der aktiven Spezies (vgl. Abbildung 38) enthalten. Da die vollständige Deprotonierung von **1** im Modellversuch mit AlEt_3 mehrere Stunden in Anspruch nimmt (s. Abschnitt 2.4.1.3), erscheint diese Variante durchaus plausibel. In Gegenwart von Chrom können diese Abläufe und die Bildung der zweiten aktiven Spezies über Verbindung **26** dann möglicherweise deutlich schneller ablaufen als in der Modellreaktion.



Gleichung 19

Um eine weitere Beispielverbindung für das Komplexmotiv in **26** und **27** zu erhalten, wurde $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ mit der Methylaluminiumverbindung **14** umgesetzt. Wie schon bei den Ausgangsverbindungen **14** und **15** waren dadurch bessere Kristallisationseigenschaften zu

erwarten. Die Synthese zur Zielverbindung $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Me})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ (**29**) ist in Gleichung 19 abgebildet.

Die ebenfalls blaue Verbindung ist wesentlich schlechter in Toluol löslich als Komplex **26**. Daher war es möglich, für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle direkt aus diesem Lösungsmittel zu gewinnen. Abbildung 52 zeigt die zu Komplex **27** analoge Verbindung.

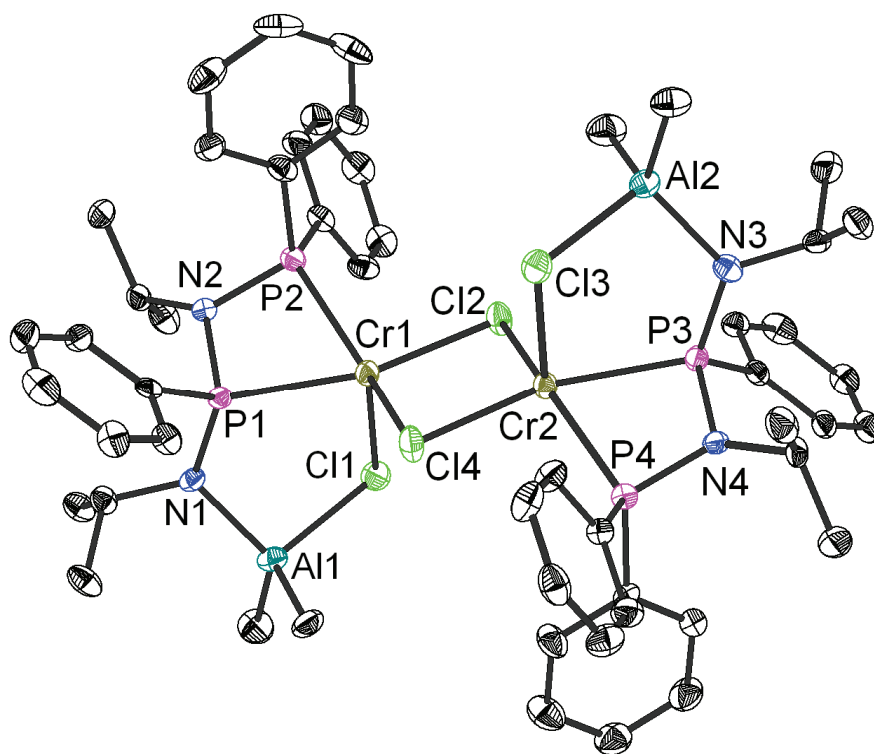


Abbildung 52: Molekülstruktur von **29** im Kristall.

Zwei P,P' -koordinierte Chrom(II)-Chloro-Aluminium-Amidophosphane bilden über Chlorbrücken das Dimer $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Me})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ (**29**) aus. Der Ligand bindet wie in Komplex **27** über beide Phosphoratome am Chromzentrum. Der sekundäre Stickstoff ist deprotoniert und koordiniert eine Aluminiumdimethyleinheit, die über Chlor zum Chrom verbückt ist. Dadurch ergeben sich zwei anellierte Chromaheterocyclen Cr-P-N-P und Cr-P-N-Al-Cl. Jedem Chromatom im Dimer kann die formale Oxidationsstufe +2 zugeordnet werden.

Die Unterschiede zwischen den Cr-P-Bindungslängen in **29** (Cr1-P1: 2.460(2), Cr1-P2: 2.439(2), Cr2-P3: 2.473(2), Cr2-P4: 2.428(2) Å) sind deutlich geringer als in Komplex **20**

(Cr1-P1: 2.3974(14), Cr1-P2: 2.5158(14) Å). Die Aluminium-Amid-Bindungen liegen mit 1.898(4) und 1.911(5) Å im gleichen Bereich wie in Komplex **14** (1.879(2) Å).

Bezüglich der Al-Cl-Cr-Brücke treten in **29** Al-Cl-Bindungen der Länge 2.278(2) und 2.266(2) Å und Cr-Cl-Abstände von 2.561(2) und 2.557(2) Å auf. Die Al-Cl-Bindungslängen ähneln den von Hor et al. publizierten Abständen im Pyrazolyl-Chrom-Aluminiumdimethyl-Komplex mit deprotonierter Aminofunktion (Al-Cl: 2.286(2) Å, Al-N: 1.947(4) Å), wohingegen der Cr-Cl-Abstand mit 2.463(1) Å dort kürzer ist.^[60]

Eine eindeutige Zuordnung zu den Spezies Chloroaluminat-koordiniertes Chromchloridkation $\{[\text{CrCl}]^+[\text{Cl-Al}(\text{Me})_2\text{-N}(\textit{i-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\textit{i-Pr})\text{PPh}_2\text{-}P,P']\}_2$ oder Aluminium-koordiniertes Chromdichlorid $\{\text{CrCl}_2[\text{Me}_2\text{Al-N}(\textit{i-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\textit{i-Pr})\text{PPh}_2\text{-}P,P']\}_2$ in **29** ist nicht möglich. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang aber der Hinweis hinsichtlich einer bestimmten Konkurrenz von Cr und Al für die Wechselwirkung mit Cl und damit auf die immense Bedeutung des Verhältnisses von Präkatalysator zu Co-Katalysator, das heißt von Cr zu Al und damit von Cr zu Al zu Cl. Dies konnte in den bereits angesprochenen Parameterstudien verdeutlicht werden.^[57]

Interessanterweise ähneln die Verbindungen **26**, **27** und **29** dem schon genannten Komplex, den Gambarotta et al. isolieren konnten (vgl. Abbildung 20). Auch sie haben einen Cr(II)-Spezies mit deprotoniertem und aluminierem Stickstoffatom charakterisiert, in dem eine Chlorbrücke zwischen Chrom und Aluminium besteht.^[45] Dieser Komplex aktiviert sich unter Ethylendruck allerdings selbst und erzeugt einen selektiven Trimerisierungskatalysator. Die Autoren vermuten eine Disproportionierung zu einem Cr(I)-Komplex als aktiver Spezies und einer inaktiven Cr(III)-Verbindung. Einschränkend muss allerdings hinzugefügt werden, dass dies nur für Methylcyclohexan als Lösungsmittel funktioniert, wohingegen Toluol anscheinend als Katalysatorgift wirkt.

Es sind also bestimmte Gemeinsamkeiten zu den hier vorgestellten Komplexen **26**, **27** und **29** zu erkennen, was das Koordinationsmuster und die Oxidationsstufe angeht. Auch die Vermutungen zur Oxidationsstufe der katalytisch aktiven Verbindung decken sich, was insgesamt als Bestätigung der in diesem Kapitel zusammengeführten Vermutungen und Überlegungen gewertet werden kann. Es bleibt jedoch festzustellen, dass trotz der Synthese zahlreicher Modellverbindungen für eine vollständige Erfassung aller koordinationschemischen Vorgänge von Aktivierung, Ablauf und Deaktivierung in der Katalyse noch weitere Forschungsarbeit notwendig ist.

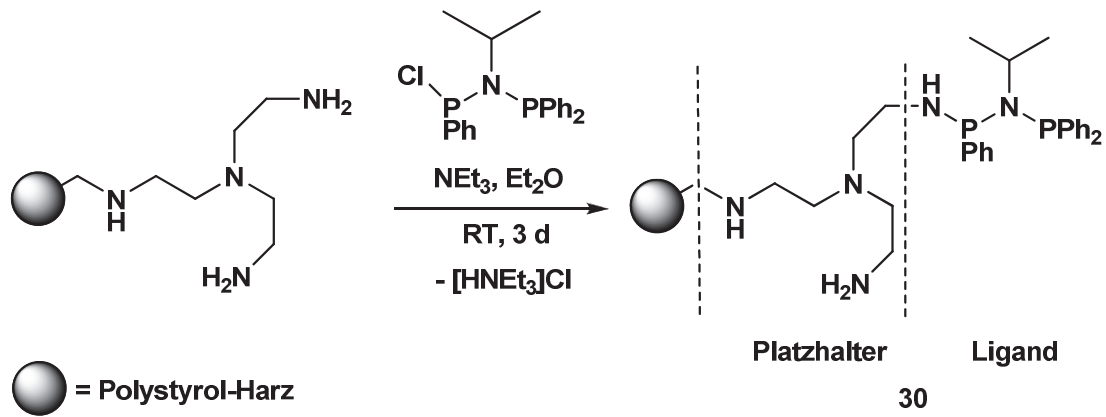
2.7 Immobilisierungen des katalytischen Systems

Die Verbindung von homogener und heterogener Katalyse unter Erhalt der jeweiligen Vorteile und Vernachlässigung aller Nachteile ist von großem industriellen und akademischen Interesse.^[89] Der wesentliche Vorteil der Heterogenisierung homogener Katalysatorsysteme besteht in der vereinfachten Abtrennung des Katalysators aus der Reaktionslösung und seiner Recyclierbarkeit. Dabei ist es im Idealfall möglich, den abgetrennten festen Katalysator erneut in einer frischen Reaktionslösung einzusetzen und somit seine Lebensdauer und die TON insgesamt um ein Vielfaches zu erhöhen, sowie die Kosten für die ansonsten nötige Synthese neuen Katalysatormaterials zu verringern.

Aufgrund der sehr guten Eigenschaften des bereits zu Beginn ausführlich vorgestellten homogenen Ethylen-Trimerisierungssystems, wie Aktivität, Selektivität, aber auch das einfache Design, sollten während dieser Arbeit die Möglichkeiten zur Immobilisierung orientierend geprüft werden.

Die kovalente Anbindung des Katalysators an eine Oberfläche stand dabei im Vordergrund, da diese Methode breit anwendbar ist und Liganden- sowie signifikantes Metall-Leaching (Auswaschen aus der heterogenen Phase) nicht auftreten sollte, solange die Ligand-Metall-Wechselwirkungen permanent stark genug sind.^[89] Deshalb wurde zu Beginn die Heterogenisierung auf Polystyrol-Harzen getestet, wobei in der Regel zwei Wege zum Aufbau einer kovalenten Bindung zwischen Oberfläche und Katalysator möglich sind: a) Übertragung des Katalysators (über einen Liganden) auf die derivatisierte Oberfläche des Polystyrol-Harzes oder b) Co-Polymerisation der aktiven Spezies mit Styrol oder Divinylbenzol (DVB).^[90] Der Einsatz solcher Polystyrol-Harze bietet den Vorteil, dass sie relativ günstig und in vielfältigen Variationen erhältlich sind.^[89] In diesem speziellen Fall bot es sich an, kommerziell verfügbare Amino-funktionalisierte Harze einzusetzen. Unter den untersuchten Amino-modifizierten Polystyrol-Harzen, wie TentaGel MB-NH₂, Chem-MatrixR-Harz oder Diethylentriamin-Polystyrol-Harz, zeichnete sich besonders das Tris-(2-aminoethyl)amin-Polystyrol-Harz durch bessere Ergebnisse bezüglich Beladung mit Ligand und Katalyse aus.

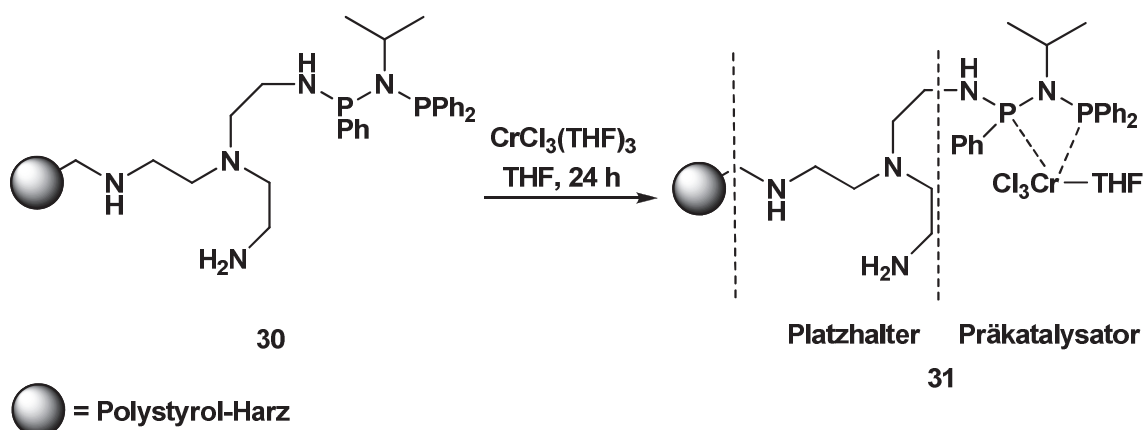
Dazu wurde dieses mit der Ligandenvorstufe Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)Cl,^[91] die auch schon Bestandteil der zweiten Syntheseroute zu **1** war (Kapitel 2.3, Abbildung 16), in Diethylether in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt. Dabei konnte am primären Stickstoff des funktionalisierten Polystyrol-Harzes die Kondensationsreaktion ablaufen und der am Harz befestigte Ligand PNPNH-Harz (**30**) erhalten werden (Gleichung 20).



Gleichung 20

Gelphasen- ^{31}P -NMR-Untersuchungen des mit Ligand beladenen, in C_6D_6 suspendierten Harzes zeigten eindeutig die Phosphorsignale des kovalent gebundenen Liganden bei 40.6 und 72.5 ppm. Diese Verschiebungen entsprechen denen der Verbindung **1**. Laut Elementaranalyse des beladenen Harzes sind bei dieser Reaktion ungefähr 75% der terminalen Aminofunktionen umgesetzt worden, was aus dem Verhältnis der Werte für N und P bestimmt worden ist.

Im nächsten Schritt wurde das Ligand-modifizierte Harz mit $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ in THF beladen, um den Präkatalysatorkomplex **31** zu erhalten (Gleichung 21). In dieser Reaktion entfärbt sich die violette THF-Lösung, was als Hinweis auf die vollständige Inkorporierung des Metallsalzes in das Harz zu werten ist. Dabei wird zunächst von einer Komplexierung des Metallzentrums am Liganden analog zu Verbindung **20** ausgegangen.



Gleichung 21

Das resultierende mit Präkatalysator beladene Polystyrol-Harz verfärbte sich im Zuge der Metallkomplexierung von farblos nach grün (Abbildung 53). Die Elementaranalyse ergab einen Anteil von ca. 45% komplexiertem Chrom berechnet auf die Gesamtmenge an immobilisiertem Liganden.

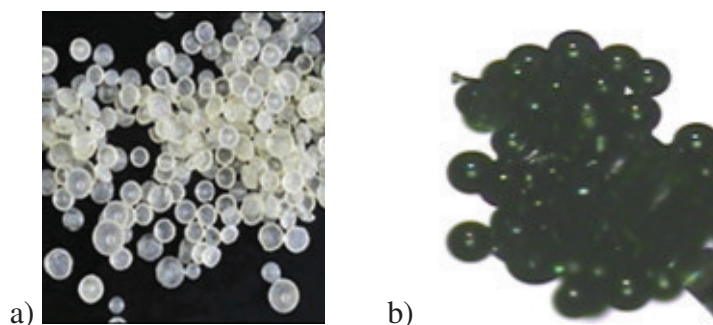


Abbildung 53: a) Immobilisierter Ligand **30** (farblos); b) Komplex mit $\text{CrCl}_3(\text{THF})$ **31** (grün).

Die modifizierten Harzkügelchen wurden anschließend in der Katalyse eingesetzt. Durch Zugabe von Toluol als Prozesslösungsmittel und etwa 30 Äquivalenten TEA als Aktivator konnte bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ und 30 bar Ethylendruck ein aktives Trimerisierungssystem generiert werden. Dabei wird von einer analogen aktiven Spezies, einem Chloro-diethylaluminium-amidophosphan-chromacycloheptan, ausgegangen, wie sie im Abschnitt 2.6 postuliert wurde (Abbildung 54).

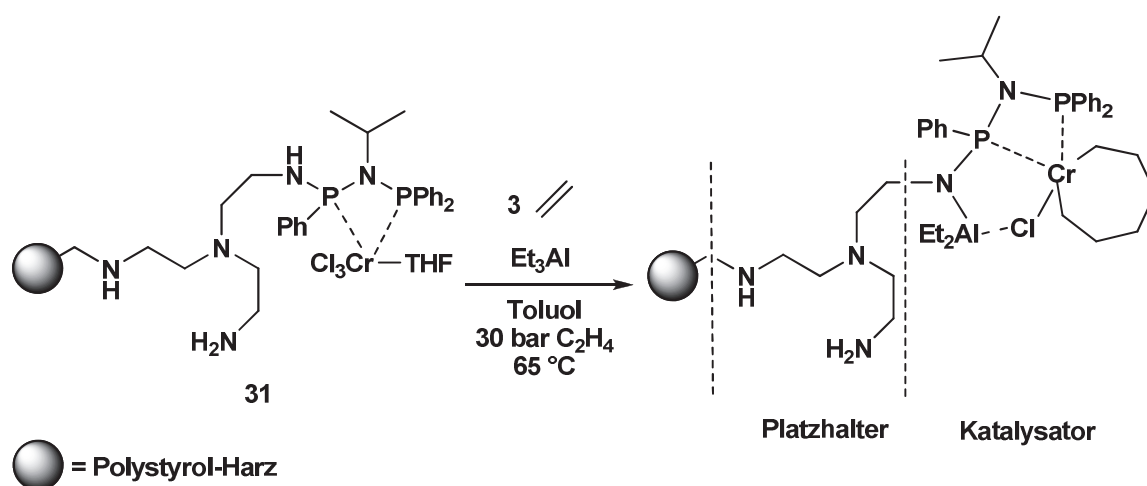


Abbildung 54: Postulierte Aktivierung mit AlEt_3 und Reaktion mit Ethylen am immobilisierten Katalysator.

Auch hier kann nur über die Oxidationszustände unter katalytischen Bedingungen spekuliert werden. Wie schon diskutiert, ist das Redoxpaar Cr(I)/Cr(III) durchaus wahrscheinlich.

In Abbildung 55 ist eine typische Ethylen-Aufnahmekurve mit dem eingesetzten Katalysator-Polystyrol-Harz dargestellt. Sie verdeutlicht die aufeinanderfolgenden, einzelnen Rührkesseloperationen als Funktion der Zeit. Dabei wird ersichtlich, dass diese heterogenisierte Variante des entwickelten Trimerisierungssystems über einen sehr langen Zeitraum in der Katalyse ohne sichtbaren Verlust der Aktivität eingesetzt und dabei mehrfach vom Produkt abgetrennt und erneut verwendet werden kann. Nach jedem Katalyseversuch wurden dafür die flüssige und gasförmige Phase, bestehend aus Ethylen, Produkten und Toluol, aus dem Autoklaven entfernt und analysiert. Der immobilisierte Katalysator verblieb im Reaktor. Für die nächste Sequenz wurde einfach frisches Toluol zusammen mit AlEt₃ zugeführt und erneut Ethylen druck im Autoklaven angelegt.

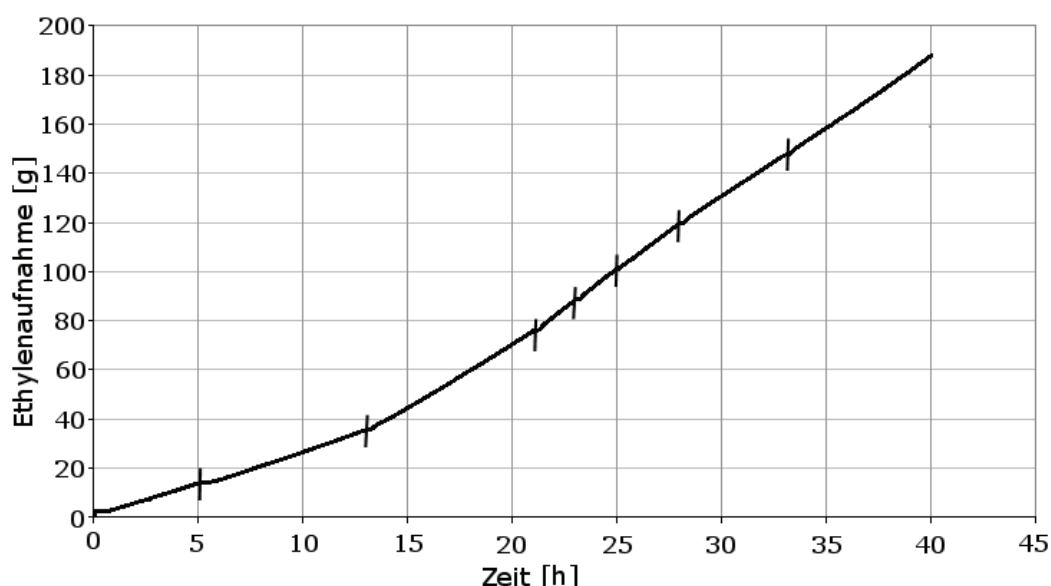


Abbildung 55: Gesamt-Ethylenaufnahme innerhalb von acht nacheinander durchgeführten Katalyseversuchen mit dem immobilisierten Präkatalysator **31**. Jede einzelne Sequenz ist durch Markierungen in der Aufnahmekurve eingezeichnet (0.267 mmol Cr, jeweils 7.6 mmol AlEt₃, 100 ml Toluol).

Das System ist während des gesamten Prozesses durch seine hohe Selektivität (bis zu 82 Gew.-%) für 1-Hexen charakterisiert, wobei die Reinheit der C₆-Fraktion in jeder Katalysesequenz 97-99 Gew.-% 1-Hexen beträgt (Tabelle 4). Die durchschnittliche Aktivität ergab 324 g/g_{Cr}·h. Hierbei muss jedoch hinzugefügt werden, dass keine weiteren Versuche

zur Optimierung, sei es durch verbesserte Immobilisierung oder durch Parametervariation in der Katalyse, durchgeführt wurden.

Sequenz	t [h]	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂₊
1	5	3.4	82.4 (97.7) ^[a]	1.9	11.4	0.8
2	8	5.0	78.1 (97.9)	2.1	13.5	1.4
3	8	6.1	75.6 (98.0)	1.8	15.0	1.6
4	2	10.7	74.8 (98.7)	1.9	11.5	1.0
5	2	9.0	75.7 (99.0)	1.7	12.3	1.3
6	3	8.8	74.4 (98.6)	2.2	13.0	1.5
7	5	9.9	71.8 (97.6)	2.4	13.9	1.6
8	7	10.9	69.3 (97.8)	2.9	14.3	1.9

Tabelle 4: Produktverteilung des immobilisierten Katalysatorsystems in Gew.-%.

Ein Nachteil dieser Polystyrol-basierten Immobilisierung wird durch die PE-Menge im Vergleich zum homogenen in-situ-Verfahren offensichtlich. Während im homogenen Fall weniger als 1% des Ethylens in Polymere umgesetzt wird, erreicht dieser Wert nach acht Sequenzen einen Anteil von 9.5%. Ein möglicher Grund für diese unerwünschte Polymerbildung ist unvollständige Umsetzung der NH₂-Gruppen im ersten Schritt der Immobilisierung (Gleichung 20). Diese freien Aminofunktionen können ebenfalls als Liganden für das eingesetzte Chromsalz dienen, allerdings induzieren sie keine selektive Trimerisierung von Ethylen. Des Weiteren können möglicherweise geringe Anteile an Edukten und Nebenprodukten, die während des Immobilisierungsverfahrens auftreten, nicht vollständig durch Waschen des Polymers entfernt werden. Ein weiterer, bereits bekannter Nachteil der Polystyrol-Harze ist das Aufquellen in organischen Lösungsmitteln.^[89] Dieses ist auch in den hier gezeigten Katalysereaktionen, in denen Toluol verwendet wird, zu beobachten. Die zusätzlich aufwachsende Polymerschicht (Abbildung 56) und die durch das Rühren im Reaktor verursachte mechanische Beschädigung der Harz-Kügelchen kann ebenfalls zur geringen Aktivität im Vergleich zum homogenen System beitragen.



Abbildung 56: Harz-Kugel nach acht Katalyseversuchen, gequollen und überzogen mit einer Polymerschicht.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde ein anorganischer Träger für die Immobilisierung ausgesucht. Es handelt sich dabei um gewöhnliches Silicagel, bei dem die auf der Oberfläche vorhandenen OH-Gruppen mit der Verbindung $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**8**) umgesetzt wurden. Durch Eliminierung einer unterschiedlichen Zahl an Äquivalenten EtOH entstand dabei ein immobilisierter Ligand der Zusammensetzung $[\text{SiO}_n]-(\text{EtO})_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2$ ($0 < n \leq 3$) (**32**) mit einer Beladung von ungefähr 0.5 mmol/g.

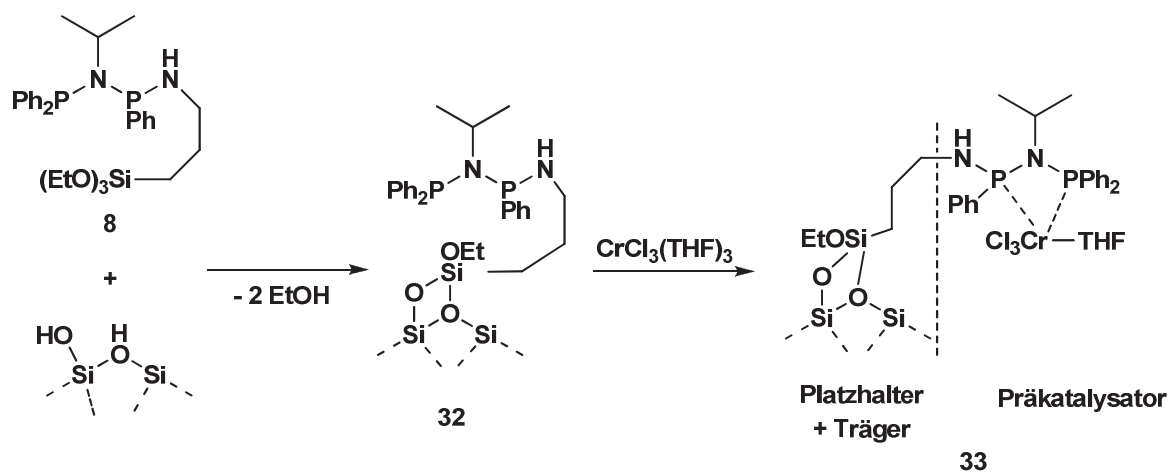


Abbildung 57: Beispiel für Synthese und vermutete Struktur des auf Silica geträgerten Präkatalysators **33**.

Leider erzielte der durch nachfolgende Komplettierung von $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (Abbildung 57) eingesetzte Präkatalysator (**33**) im Oligomerisierungsexperiment nach Aktivierung mit TEA nur ein Produktverhältnis von Oligomeren zu Polymeren von 3:1. Die Selektivität zu 1-Hexen betrug dabei in der Flüssigfraktion ungefähr 65% nach zwei Sequenzen. Es ist zu vermuten,

dass besonders die nicht umgesetzten, freien OH-Gruppen für die relativ schlechten Trimerisierungseigenschaften des auf Silica geträgerten Katalysators verantwortlich sind. Dazu kommen Verstopfungen der Porenstruktur des Trägermaterials durch gebildetes PE. Insgesamt zeigen diese Oligomerisierungsversuche dennoch, dass beim neuen hochselektiven Trimerisierungsverfahren gute Chancen für eine Immobilisierung bestehen. Dieses Ergebnis ist durchaus nicht trivial, weil selbst bei einem geringfügigen Anteil von PE eigentlich zwingend mit der Verstopfung der Porosität zu rechnen ist. Die dennoch anhaltende Trimerisierungsaktivität gemäß Abbildung 55 ist nicht durch eine Art Depoteffekt, sondern eher durch Quellvorgänge oder auch mechanische Zerstörung des Trägermaterials mit gleichzeitiger Schaffung neuer Strukturen zu erklären.

3 Ausblick

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse bilden den Ausgangspunkt für erste metallorganische Grundlagen und ein besseres Verständnis des selektiven Trimerisierungsverfahrens *LAO on purpose*, das sich derzeit in der Phase einer technischen Überführung befindet. Sie sind insgesamt allerdings nur als erste Schritte in dieser Richtung zu werten, denn für ein tieferes Eindringen in die ablaufenden Prozesse von Aktivierung, Deaktivierung, Katalysatorpräparation etc. zum Zwecke der Optimierung ist es zwingend erforderlich, weitergehende Kenntnisse zu erlangen:

Es müssen katalyserelevante Spezies für dieses Mehrkomponentensystem isoliert und charakterisiert werden, wozu insbesondere reduzierte Verbindungen ausgehend von den aufgefundenen Chrom(II)-Chloro-Aluminium-Amidophosphan-Komplexen des Typs $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al(R)}_2\text{-N(R')P(Ph)N(R')PPh}_2]_2$ zählen. Dieses dient dem Zweck, in der Katalyse selbstaktivierende Chrom(I)- oder Chrom(0)-Komplexe mit diesem Koordinationsmodus zu erhalten, die Hinweise auf die beteiligten Oxidationsstufen in dieser selektiven Trimerisierung von Ethylen liefern.

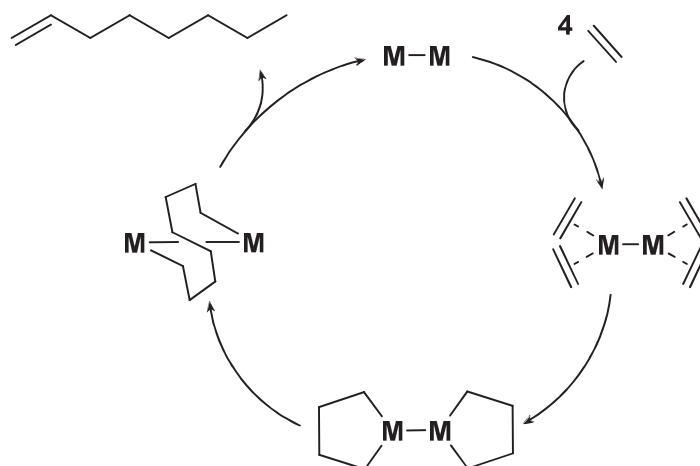
Ein zusätzliches Ziel weiterer Arbeiten könnte die Isolierung von Chromacycloalkanen sein. Diese würden ebenfalls bedeutende Anhaltspunkte auf die Art der aktiven Spezies in der Katalyse geben und mechanistische Arbeiten zur Bildung der Nebenprodukte, wie Butene, Decene und PE unterstützen, so dass deren Bildung im Trimerisierungssystem verringert oder sogar gänzlich verhindert werden kann.

Eine weitere Frage ist die nach der Rolle der Wirkung des Chlorliganden, wobei die gefundene gleichzeitige Wechselwirkung mit Chrom und Aluminium im Sinne einer Konkurrenzsituation vermittelt über die Verhältnisse Cl zu Cr zu Al dramatische Folgen für die sich einstellenden Gleichgewichte und damit die Katalyseaktivitäten und –selektivitäten hat.

Eher anwendungstechnisch ausgelegte Forschungen sollten in Zukunft mögliche neue Ligandenvariationen und günstigere Chromquellen betreffen, um die aus Ingenieurssicht wünschenswerte Verbesserung hin zu einem optimalen Temperaturbereich der Katalyse zu ermöglichen, ohne dass die gezeigten Umlagerungen bzw. Zersetzungen des Liganden induziert werden. Damit wäre auch eine Aktivitätssteigerung des Systems unter gleichzeitiger Beibehaltung der hohen Selektivität denkbar.

4 Zusammenfassung

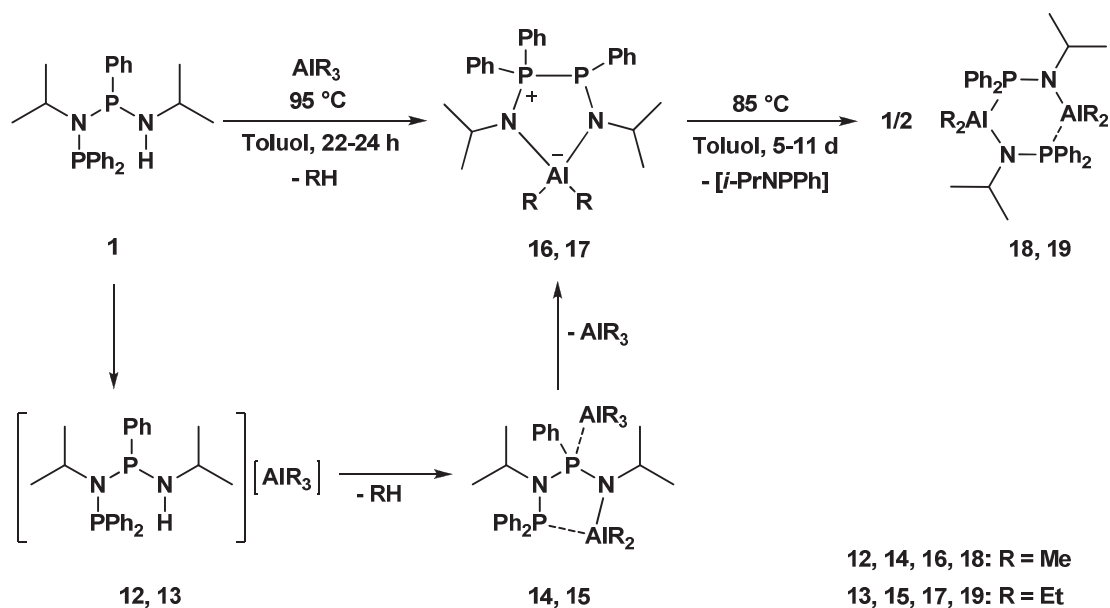
1. Entgegen quantenchemischer Berechnungen und ohne jegliche experimentelle Beweise wurde bisher für die selektive Ethylentetramerisierung zu 1-Octen ein analoger Mechanismus wie für die Trimerisierung zu 1-Hexen angenommen. Zur Auflösung dieser Widersprüche kann man einen alternativen mechanistischen Vorschlag mit binuklearen Metallacyclen entwickeln, bei dem sich an jedem Metallzentrum durch oxidative Kupplung von je zwei Ethylenmolekülen ein Metallacyclopentan bildet. Die beiden Metallacyclopentane innerhalb des Zweikernkomplexes koppeln dann zu einem 1,2-Dimetallacyclodecan, das dann selektiv 1-Octen eliminiert.



2. Durch systematische Variationen der Substituenten des Liganden $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**1**) im hier vorgestellten selektiven Trimerisierungssystem konnten weitere Liganden erhalten werden: $\text{Ph}_2\text{PN}(c\text{-Hex})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**2**), $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(c\text{-Hex})\text{H}$ (**3**), $\text{Ph}_2\text{PN}(c\text{-Hex})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(c\text{-Hex})\text{H}$ (**4**), $(c\text{-Pen})_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**5**) und $\text{Ad}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**6**), sowie $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et})\text{H}$ (**7**) und $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**8**).
3. Die Testung dieser neuen Liganden in der selektiven Ethylentramerisierung zu 1-Hexen zeigte, bis auf Verbindung **8**, keine Aktivitätsverbesserungen, sowohl bei Variation am internen als auch dem terminalen N-Atom, sowie dem endständigen P-Atom.
4. Die sekundäre Aminfunktion im Rückgrat des Liganden hat einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Leistungsfähigkeit des gesamten Systems. Deshalb wurden

Deprotonierungsreaktionen mit verschiedenen Organometallbasen durchgeführt. Dabei konnten die Komplexe $(\text{TMEDA})\text{Li}\{-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P\}$ (**9**), $[\text{Li}\{-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P\}]_2$ (**10**), $\text{Mg}\{-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P\}_2$ (**11**), $\text{Me}_2\text{Al}\{-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})(\text{AlMe}_3)\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P\}$ (**14**) und $\text{Et}_2\text{Al}\{-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})(\text{AlEt}_3)\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-}N,P\}$ (**15**) isoliert werden.

- Die katalytische Testung von **15** zeigt eine Ethylenaufnahmekurve, die parallel zum nach ca. 20 min einsetzenden Verlauf des in-situ-Systems verläuft. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass das Aluminiumamid **15** einen Bestandteil oder zumindest Precursor der aktiven katalytischen Spezies des in-situ-Systems (nach 20 min) ausmacht. Ähnliche Kurven konnten auch für die anderen Metall-Amid-Komplexe erhalten werden.
- Basierend auf diesen und im Folgenden beschriebenen Reaktionen des Liganden **1** mit Trialkylaluminiumverbindungen kann das nachstehende Reaktionsschema aufgestellt werden:



- Bei Temperaturen über 80 °C wird eine Deaktivierung der Katalyse beobachtet, was auf Reaktionen hindeutet, die den aktiven Katalysator in nicht-aktive Spezies umwandeln. Durch Isolierung und Charakterisierung relevanter metallorganischer Modellverbindungen ergaben sich Aufschlüsse hinsichtlich möglicher Deaktivierungspfade. In der Reaktion von **1** mit AlMe_3 bzw. AlEt_3 wurde das ursprüngliche Ligandenrückgrat

[Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)] zu den Verbindungen Me₂Al[N(*i*-Pr)P(Ph₂)P(Ph)N(*i*-Pr)-*N,N'*] (**16**) und Et₂Al[N(*i*-Pr)P(Ph₂)P(Ph)N(*i*-Pr)-*N,N'*] (**17**) umgelagert.

8. Bei Testung der Verbindungen **16** und **17** in der katalytischen Oligomerisierung von Ethylen stellte sich heraus, dass sie keine nennenswerten Aktivitäten zeigen. Damit ist belegt, dass diese oder ähnliche Umlagerungen für die Deaktivierung des katalytischen Systems bei höheren Temperaturen verantwortlich sind. Die durch empirische Studien von 65 °C auf 50 °C optimierte Katalysetemperatur ermöglicht daher, dass die gefundene Umlagerung des Liganden in der Katalyse entweder gar nicht oder sehr viel langsamer erfolgt. Die Konsequenzen sind bessere Langzeitstabilitäten des Systems und damit verbundene höhere Aktivitäten und Selektivitäten zu 1-Hexen.
9. Nach weiteren fünf bis elf Tagen bei 85 °C in Toluol zersetzen sich die Verbindungen **16** und **17** in Gegenwart von AlMe₃ bzw. AlEt₃ komplett und der cyclische Komplex [Me₂Al-N(*i*-Pr)PPh₂]₂ (**18**) wird isoliert, wohingegen [Et₂Al-N(*i*-Pr)PPh₂]₂ (**19**) nur in einer nicht weiter auftrennbaren öligen Mischung anfällt.
10. Die katalytischen Tests mit **18** und der nicht separierten Verbindung **19** zeigten geringe Aktivitäten und keine Selektivität zu 1-Hexen, sondern lediglich eine unselektive Verteilung verschiedener Oligomere.
11. Diverse Chromkomplexe wurden synthetisiert und charakterisiert, in denen die Liganden in der ursprünglichen Form PNP-N-H über die beiden Phosphoratome am Metallzentrum koordinieren:

$$[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H-}P,P']\text{CrCl}_3(\text{THF}) \quad (\mathbf{20}),$$

$$[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{R})\text{H-}P,P']\text{Cr}(\text{CO})_4 \quad (\mathbf{21}: \text{R} = i\text{-Pr}, \quad \mathbf{22}: \text{R} = \text{Et}) \quad \text{und}$$

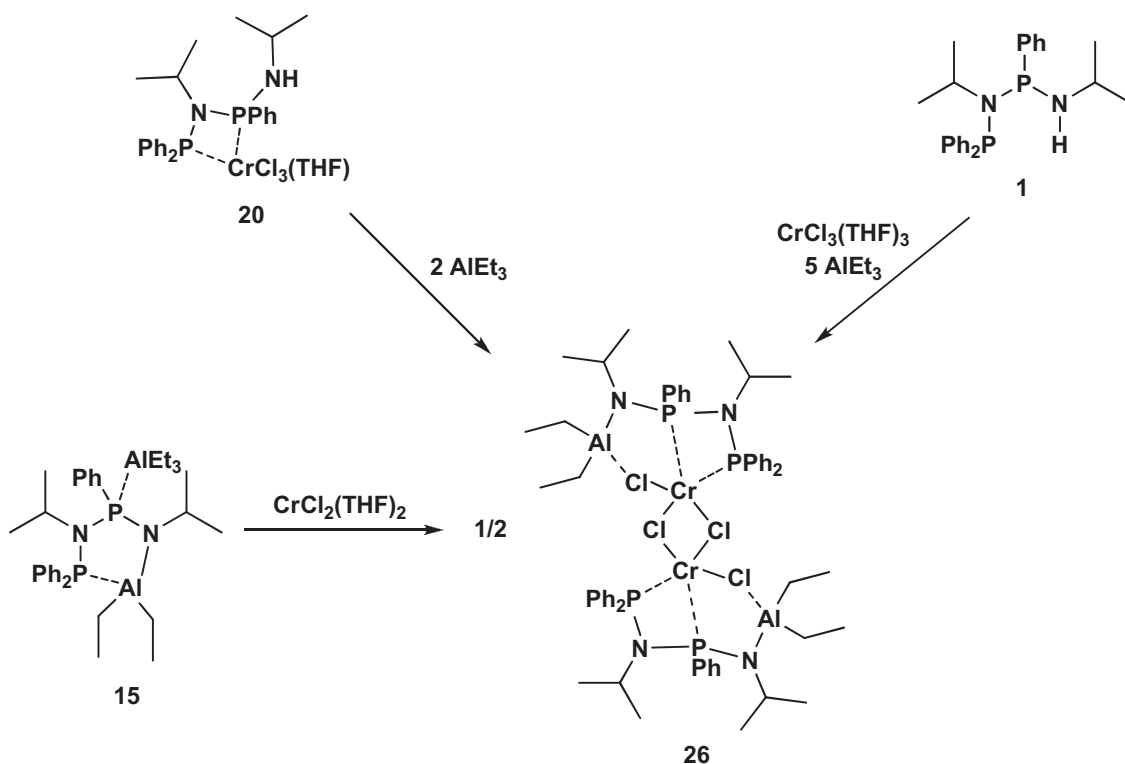
$$[\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(i\text{-Pr})\text{-}P,P']\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3) \quad (\mathbf{23}).$$
12. Der Test des Komplexes **20** in der Katalyse zeigte, dass zwar unter Zusatz von TEA selektiv 1-Hexen produziert, aber dabei kaum Ethylen verbraucht wird. Verbindung **21** mit 100 Äquivalenten TEA als Aktivator ergibt nur sehr geringe Aktivitäten und hauptsächlich PE. Erst die Gegenwart von TEA und 10 mol-% zusätzlichem Liganden unter UV-Licht bewirken Aktivitätserhöhungen um den Faktor fünf bei gleichzeitig signifikanter Steigerung der Selektivität für 1-Hexen. Ob dabei die Oxidationsstufe ±0 des Chroms in der aktiven Spezies erhalten bleibt, kann hier nicht beantwortet werden.

Komplex **23** zeigt in der Katalyse eine vierfach höhere Aktivität ohne erhöhte Selektivität zu 1-Hexen, aber mit Erzeugung von erheblich mehr Butenen. Die Aktivierung von Komplex **23** mit UV-Licht hat nur einen geringen Einfluss auf die Aktivität und die Oligomerenverteilung.

13. Zum Beleg einer Deprotonierung der sekundären Aminofunktion des Liganden in Chromkomplexen wurde der Lithiumamid-Komplex **10** mit dem Cyclopentadienylchromatkomplex $\text{Li}[\text{CpCrCl}_3]$ umgesetzt und die Verbindungen $\text{CpCrCl}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2-N,P]$ (**24**) sowie $\text{CpCrEt}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2-N,P]$ (**25**) erhalten.

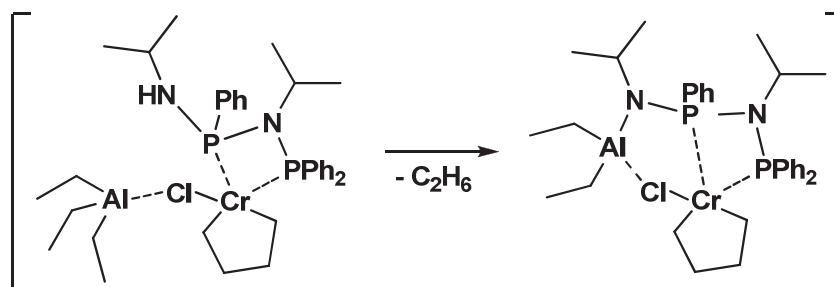
14. Die katalytische Testung von **24** mit TEA als Co-Katalysator ergab hauptsächlich 1-Buten neben weiteren unselektiv verteilten Oligomeren und einer gewissen Menge an Polymer.

15. Der hetero-bimetallische Chrom(II)-Chloro-Aluminium-Amidophosphan-Komplex $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Et})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ (**26**), der Cr(II)-Zentren enthält, wurde über verschiedene Syntheserouten hergestellt.

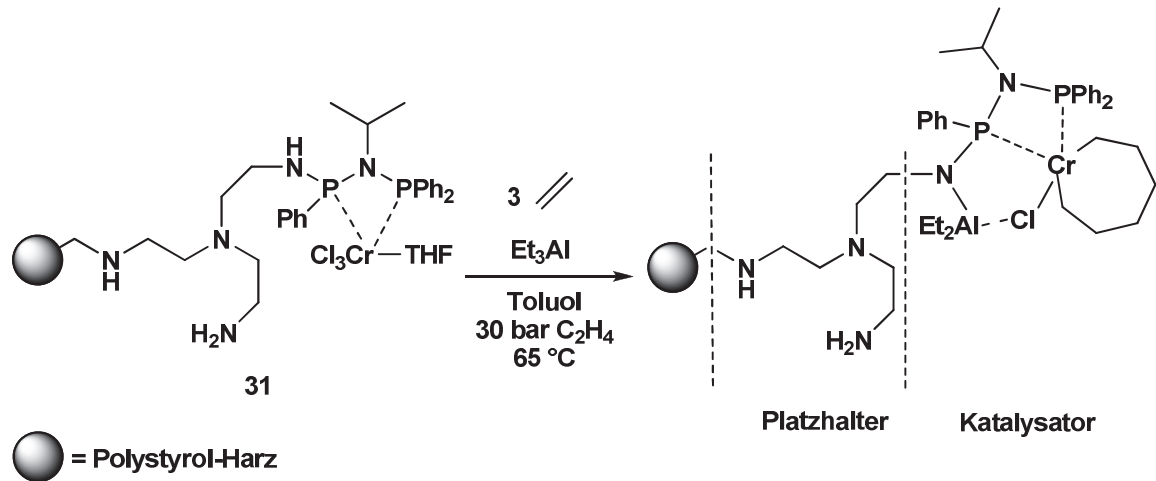


$[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Et})_2\text{-N}(c\text{-Hex})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(c\text{-Hex})\text{PPh}_2]_2$ (**27**) konnte kristallographisch untersucht werden und belegt das Strukturprinzip. Die analoge Verbindung $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al}(\text{Me})_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ (**29**) ist ausgehend von $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ ebenfalls darstellbar. Von dieser Cr(II)-Verbindung konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Durch diese Verbindungen sind entscheidende Aufgaben des Aluminiumalkylaktivators in der Katalyse belegt: Neben Reduktion des Chromzentrums erfolgt gleichzeitig eine Deprotonierung des Liganden und es bildet sich eine, möglicherweise katalytisch bedeutsame, Al-Cl-Cr-Brücke aus.

16. Katalyseexperimente mit **26** ohne weiteren Zusatz von AlEt_3 unter Ethylendruck ergeben keinen Verbrauch an Reaktionsgas, so dass **26** offensichtlich keine unter Ethylendruck selbstaktivierende Spezies ist. Bei Zugabe von 70 Äquivalenten AlEt_3 konnte Ethylenaufnahme beobachtet werden. Es ist daher davon auszugehen, dass durch den zugesetzten Aktivator eine weitere Reduktion zur benötigten Oxidationsstufe der aktiven Spezies stattfindet.
17. Bei Zugabe von 1.5 Äquivalenten AlEt_3 zu einer Lösung von **20** in THF konnte der Komplex $\text{EtCrCl}_2(\text{THF})_3$ (**28**) isoliert und zum ersten Mal kristallographisch charakterisiert werden.
18. Aufgrund der gemachten katalytischen Beobachtungen und isolierten Verbindungen können aktive Spezies für den Verlauf der in-situ-Katalysekurve vorgeschlagen werden. Dabei handelt es sich vermutlich zu Beginn der Katalyse um eine nicht-deprotonierte Spezies, die im Laufe der Reaktion deprotoniert wird.



19. Es gelang, das vorgestellte homogene Ethylen-Trimerisierungssystem auf Polystyrol-Harz und Silica zu immobilisieren und die katalytische Aktivität im Falle des Polystyrol-Harz über einen langen Versuchszeitraum mit mehrmaligem Recyclieren aufrecht zu erhalten.



20. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse bilden die Grundlage für ein besseres Verständnis des selektiven Trimerisierungsverfahrens *LAO on purpose*, das sich derzeit in der Phase einer technischen Überführung befindet. Sie sind insgesamt allerdings nur als erste Schritte in dieser Richtung zu werten, denn für ein tieferes Eindringen in die ablaufenden Prozesse von Aktivierung, Deaktivierung, Katalysatorpräparation etc. zum Zwecke der Optimierung ist es zwingend erforderlich, weitergehende Kenntnisse zu erlangen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind bis auf wenige Ausnahmen oxidations- und hydrolyseempfindlich. Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen der metallorganischen Verbindungen wurden deshalb unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in standardisierten Glasapparaturen (Schlenktechnik) bzw. in der Glovebox in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren vorgetrocknet und argongesättigt, über Natriumtetraethylaluminat absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert.

Zur Darstellung von Verbindungen, die in dieser Arbeit nicht näher beschrieben werden, sind die entsprechenden Literaturstellen angegeben. Käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurden: Triethylamin (99%), Isopropylamin (99%), Cyclohexylamin (99%), 3-Triethoxysilylpropylamin (99%), *n*-Butyllithium-Lösungen (1.6 M in *n*-Hexan, 2.5 M in Heptan), Tris-(2-aminoethyl)amin-Harz (1% DVB, 0.6-1 mmol/g) von Acros Organics; Tetramethylethyldiamin (99%), Ethylamin-Lösung (2 M in THF), Chlorodicyclopentylphosphin (97%), Chlorodiphenylphosphin (98%), $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (97%) (verschiedene Chargen wiesen unterschiedliche Eigenschaften auf, v. a. in Bezug auf Löslichkeit und Einfluss auf die katalytische Aktivität), Triethylaluminium-Lösung (1.9 M in Toluol), Trimethylaluminium-Lösung (1.0 M in Toluol), *iso*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (2.0 M in Diethylether), Chromhexacarbonyl (99%) und Dodecahydrotriphenylen (99%) von Sigma-Aldrich; Argon 5.0 und Ethylen 3.0 von Linde Gas.

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 Elementaranalyse

Die Proben für die Elementaranalyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem C/H/N/S-Analysator 932 (Leco) vermessen. Zu einigen der Proben wurde V_2O_5 beigemischt, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die Angabe der Ergebnisse der Elementaranalysen erfolgt in Prozent.

5.2.2 Gaschromatographie

Die Analysen flüssiger Reaktionsmischungen erfolgten mittels eines HP 6890 Gaschromatographen (Fa. Hewlett-Packard) mit Flammenionisationsdetektor (FID). Die Trennung erfolgte auf einer Kapillarsäule des Typs HP-Ultra 1 (Länge 50 m, Innendurchmesser 0.200 mm), als Trägergas diente Argon. Die angegebenen Ausbeuten wurden mittels Dodecahydrotriphenylen als internem Standard bestimmt.

5.2.3 IR-Spektroskopie

KBr-Presslinge bzw. Nujolverreibungen der zu analysierenden Substanzen wurden in der Glovebox angefertigt und anschließend auf einem Spektrometer des Typs Magna-IR-Serie 550 (Nicolet) vermessen.

5.2.4 Massenspektrometrie

Genutzt wurde ein Massenspektrometer des Typs Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron). Proben der zu analysierenden Substanz sind in der Glovebox abgefüllt worden. Die Messungen erfolgten sowohl im EI- (70 eV) als auch im CI-Modus (Isobutan als CI-Gas).

5.2.5 NMR-Spektroskopie

Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf Spektrometern des Typs AV 300 bzw. AV 400 (Bruker) vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf das verwendete Lösungsmittel als internem Standard bzw. auf 85%ige H_3PO_4 im Falle der ^{31}P -Spektren. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Natriumtetraethylaluminat unter Argon absolutiert und vor Gebrauch destilliert.

5.2.6 Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden auf einem STOE IPDS II Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen.

Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 97^[92]), die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL 97^[93]), Strukturdarstellung mit Diamond,^[94] Schwingungsellipsoide mit 30%

Aufenthaltswahrscheinlichkeit (**10** und **11** 50%), ohne Darstellung der Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit (ausgenommen H-Atome der sekundären Aminofunktionen).

Verbindungen **20** und **25** enthalten zwei Komplexmoleküle in der asymmetrischen Einheit, nur eines der beiden ist abgebildet.

Für Verbindung **29** wurde die Elektronendichte fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle (Toluol) mit Hilfe der in PLATON integrierten SQUEEZE-Funktion entfernt.^[95]

5.2.7 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi 535-Schmelzpunktapparatur.

5.3 Synthesen

5.3.1 $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ (**1**)

a) Eine Lösung von $\text{H}(i\text{-Pr})\text{NP}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{H}$ ^[96] (2.4 g, 10.7 mmol) in THF (10 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung aus Triethylamin (6 ml) und Chlorodiphenylphosphin (2.36 g, 10.7 mmol) in THF (40 ml) bei -40 °C gegeben. Nach 24 h weiterem Rühren bei RT wurde das Triethylammoniumsalz abfiltriert und die verbleibende Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan gelöst, erneut filtriert und bei -30 °C zur Kristallisation gelagert.

b) Eine Lösung von $\text{Ph}_2\text{PN}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ ^[97] (4.1 g, 10.6 mmol) in Toluol (10 ml) wurde tropfenweise zu gerührtem Isopropylamin (9.2 ml, 107 mmol) bei RT dosiert. Nach 24 h weiterem Rühren bei RT wurde das Isopropylammoniumsalz abfiltriert und die verbleibende Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan gelöst, erneut filtriert und bei -30 °C zur Kristallisation gelagert. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2$ (408.46 g/mol).

Ausbeute: a) 2.3 g (5.6 mmol, 52%), b) 2.7 g (6.7 mmol, 63%).

Schmp.: 62 °C.

EA: ber.: C 70.57, H 7.40, N 6.86. gef.: C 70.34, H 7.23, N 6.73.

NMR: (296 K, CDCl_3), ^1H : δ = 1.12 (dd, 6H, CHCH_3); 2.44 (m, 1H, *NH*); 3.11, 3.47 (m, 2H, CHCH_3), 7.14-7.44 (m, 15H, C_6H_5). ^{13}C : δ = 25.2, 25.3, 26.0, 26.1

(CHCH₃), 46.8, 50.1 (CHCH₃), 127.6, 127.8-128.1 (4 Signale), 128.7, 130.5, 132.6, 133.1, 139.5, 141.0, 144.7 (C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 41.2, 68.4 ppm (br).

5.3.2 Ph₂PN(*c*-Hex)P(Ph)N(*i*-Pr)H (2)

Eine Lösung von Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)Cl^[97] (5.79 g, 15.0 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde tropfenweise zu gerührtem Isopropylamin (9.2 ml, 107 mmol) bei 0 °C dosiert. Nach 24 h weiteren Rührens bei RT wurde das Isopropylammoniumsalz abfiltriert und die verbleibende Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in EtOH gelöst und bei 5 °C kristallisiert. C₂₇H₃₄N₂P₂ (448.52 g/mol).

Ausbeute: 3.28 g (7.3 mmol, 54%).

Schmp.: 93-95 °C.

EA: ber.: C 72.30, H 7.64, N 6.25. gef.: C 72.79, H 7.58, N 6.16.

NMR: (296 K, CD₂Cl₂), ¹H: δ = 1.07-1.88 (m, 10H, CH(CH₂)₅), 1.18 (dd, 6H, CHCH₃), 2.62 (m, 1H, NH), 3.07 (m, 1H, CH(CH₂)₅), 3.27 (m, 1H, CHCH₃), 7.22-7.51 (m, 15H, C₆H₅). ¹³C: δ = 26.0, 26.7, 35.5, 36.1, 54.3, 54.7 (CH(CH₂)₅), 26.1, 26.2 (CHCH₃), 50.3 (CHCH₃), 127.9-128.9 (4 Signale), 130.8, 131.1, 132.9, 133.1, 133.4, 140.1, 140.3, 145.5 (C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 42.1 (d, ²J_{P-P} = 18.1 Hz), 68.2 ppm (br).

5.3.3 Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*c*-Hex)H (3)

Eine Lösung von Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)Cl^[97] (2.38 g, 6.17 mmol) in THF (10 ml) wurde tropfenweise zu gerührtem Cyclohexylamin (0.88 ml, 7.63 mmol) und Triethylamin (2.5 ml) bei -78 °C dosiert. Nach 24 h weiterem Rühren bei RT wurde das Ammoniumsalz abfiltriert und die verbleibende Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand ist in 1 ml EtOH gelöst und bei -30 °C zur Kristallisation gebracht worden. C₂₇H₃₄N₂P₂ (448.52 g/mol).

Ausbeute: 1.5 g (3.3 mmol, 54%).

Schmp.: 88 °C.

EA: ber.: C 72.30, H 7.64, N 6.25. gef.: C 73.06, H 7.56, N 5.94.

NMR: (296 K, C_6D_6), 1H : $\delta = 1.02-1.90$ (m, 10H, $CH(CH_2)_5$), 1.30, 1.32 (d, 6H, $CHCH_3$), 2.37 (m, 1H, $CH(CH_2)_5$), 2.80 (m, 1H, NH), 3.50 (m, 1H, $CHCH_3$), 7.06-7.75 (m, 15H, C_6H_5). ^{13}C : $\delta = 25.2, 30.0, 36.7, 37.1, 54.3, 54.7$ ($CH(CH_2)_5$), 25.7, 26.1 ($CHCH_3$), 50.3 ($CHCH_3$), 127.7-129.0 (4 Signale), 131.0, 131.2, 133.0, 133.2, 133.7, 134.0, 143.8, 145.4 (C_6H_5). $^{31}P\{H\}$: $\delta = 40.6, 69.3$ ppm (br).

5.3.4 $Ph_2PN(c-Hex)P(Ph)N(c-Hex)H$ (4)

Eine Lösung von $Ph_2PN(c-Hex)P(Ph)Cl^{[97]}$ (7.5 g, 19.4 mmol) in Et_2O (30 ml) wurde tropfenweise zu gerührtem Cyclohexylamin (10.0 ml, 86.7 mmol) bei 0 °C dosiert. Nach 24 h weiteren Rührens bei RT wurde das Cyclohexylammoniumsalz abfiltriert und die verbleibende Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 3 ml EtOH gelöst und bei -40 °C zur Kristallisation gelagert. $C_{30}H_{38}N_2P_2$ (488.58 g/mol).

Ausbeute: 3.8 g (7.8 mmol, 40%).

Schmp.: 94 °C.

EA: ber.: C 73.75, H 7.84, N 5.73. gef.: C 73.48, H 7.84, N 5.77.

NMR: (296 K, CD_2Cl_2), 1H : $\delta = 1.06-1.95$ (m, 20H, $CH(CH_2)_5$), 2.60 (m, 1H, $CH(CH_2)_5$), 2.81 (m, 1H, NH), 3.05 (m, 1H, $CH(CH_2)_5$), 7.22-7.52 (m, 15H, C_6H_5). ^{13}C : $\delta = 25.3, 25.8, 26.1, 27.0, 36.9, 37.1, 58.7, 58.9$ ($CH(CH_2)_5$), 127.9-128.9 (4 Signale), 130.8, 131.0, 132.9, 133.2, 133.5, 140.3, 140.6, 145.6 (C_6H_5). $^{31}P\{H\}$: $\delta = 42.1$ (d, $^2J_{P-P} = 18.1$ Hz), 68.2 ppm (br).

5.3.5 $(c-Pen)_2PN(i-Pr)P(Ph)N(i-Pr)H$ (5)

$(c-Pen)_2P(Ph)Cl$ (1.0 ml, 5.22 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Isopropylamin (5.0 ml, 52 mmol) in Toluol (10 ml) bei RT dosiert, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 1 h weiterem Rühren bei 50 °C wurde die Suspension im Vakuum bis zur Trockene eingengt, mit *n*-Pentan extrahiert, eingengt und destilliert. Dabei fiel das farblose Zwischenprodukt $(c-Pen)_2PN(i-Pr)H$ an (Ausbeute: 0.86 g, 3.77 mmol, 73%; $^{31}P\{H\}$ (C_6D_6): $\delta = 48.7$ ppm). Dieses ist wiederum in Toluol (5 ml) gelöst und mit 5 ml NEt_3 versetzt worden. Bei RT wurde $PhPCl_2$ (0.52 ml, 3.77 mmol) zugegeben, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Rühren über Nacht konnte filtriert und im Vakuum eingengt

werden. Dabei fiel das Zwischenprodukt (*c*-Pen)₂PN(*i*-Pr)P(Ph)Cl in Form farbloser Kristalle an (Ausbeute: 1.19 g, 3.22 mmol, 85%; ³¹P{H} (C₆D₆): δ = 58.0 (d, ²J_{P-P} = 35.3 Hz), 133.5 (d, ²J_{P-P} = 35.3 Hz)). Dieses wurde bei RT in 3 ml Isopropylamin gelöst. Nach 3 h ist im Vakuum bis zur Trockene eingengt und mit 3x5 ml Toluol extrahiert worden. Die erhaltene Lösung wurde wiederum eingengt, wobei innerhalb weniger Tage bei RT das Produkt in Form farbloser Kristalle anfiel. C₂₂H₃₈N₂P₂ (392.50 g/mol).

Ausbeute: 1.0 g (2.5 mmol, 78%).

Schmp.: 56 °C.

EA: ber.: C 67.32, H 9.76, N 7.14. gef.: C 67.25, H 9.78, N 7.08.

NMR: (296 K, C₆D₆), ¹H: δ = 1.08 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 1.17 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 1.31-1.71 (br, 18H, *c*-Pen + 1H, NH), 3.33 (m, 2H, CHCH₃), 7.11-7.74 (m, 5H, C₆H₅). ¹³C: δ = 25.7, 26.1 (CHCH₃), 27.0, 30.0, 31.6, 32.8 (CH₂), 40.4, 46.9 (CH), 48.9, 49.1 (CHCH₃), 127.9, 131.3, 145.4 (C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 51.3, 70.7 ppm (br).

5.3.6 Ad₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)H (6)

Ad₂PCl^[59] (0.69 mg, 2.04 mmol) wurde in 15 ml Toluol gelöst und mit Isopropylamin (15 ml, 150 mmol) versetzt. Nach 2 Tagen weiterem Rühren wurde die Suspension im Vakuum bis zur Trockene eingengt und mit Toluol extrahiert. Dabei fiel das farblose Zwischenprodukt Ad₂PN(*i*-Pr)H in Toluollösung an (³¹P{H} (THF-*d*₈): δ = 67.5 ppm). Diese wurde direkt mit NEt₃ (0.6 ml, 4.1 mmol) und PhPCl₂ (0.28 ml, 2.04 mmol) versetzt und 10 Tage bei 100 °C gerührt. Nach Filtration fiel das Zwischenprodukt Ad₂PN(*i*-Pr)P(Ph)Cl als Toluollösung mit 64%-iger Reinheit an (³¹P{H} (CDCl₃): δ = 84.3 (d, *J* = 40 Hz), 143.1 (d, *J* = 40 Hz)). Die Lösung wurde mit Isopropylamin (5.0 ml, 52 mmol) versetzt und über Nacht auf 100 °C erhitzt. Dann konnte filtriert, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und aus Toluol kristallisiert werden. C₃₂H₅₀N₂P₂ (524.70 g/mol).

Ausbeute: 0.134 g (0.26 mmol, 20%).

Schmp.: 155 °C.

EA: ber.: C 73.25, H 9.60, N 5.34. gef.: C 74.43, H 9.48, N 4.76.

NMR: (296 K, Toluol-*d*₈), ¹H: δ = 1.00 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 1.11 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 1.14 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 1.25 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H,

CHCH₃), 1.59-2.37 (m, 30H, Ad + 1H, NH), 3.14 (m, CHCH₃), 3.62 (m, CHCH₃), 6.87-7.78 (m, 5H, C₆H₅). ¹³C: δ = 25.3, 25.5, 26.0, 27.5 (CHCH₃), 29.1, 29.4, 37.3, 39.5, 40.0, 41.2, 41.3, 41.5, 41.6 (20 Ad-C), 48.7, 51.0 (CHCH₃), 125.4, 127.8, 131.2, 146.6 (C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 77.9, 87.7 ppm (d, ²J_{P-P} = 35 Hz).

5.3.7 Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(Et)H (7)

Ph₂PN(*i*-Pr)PPhCl^[97] (2.0 g, 5.6 mmol) in 5 ml Toluol wurde langsam zu einer Mischung aus Ethylamin (20 ml, 2.0 M in THF) und Toluol (20 ml) bei -20 °C zugegeben. Die resultierende trübe Lösung ist für weitere 2 h gerührt und dabei langsam auf RT erwärmt worden. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt und das Produkt mit *n*-Hexan aus dem verbliebenen Rückstand extrahiert. Rekristallisation aus *n*-Hexan bei -40 °C ergab farblose Kristalle des Produkts. C₂₃H₂₈N₂P₂ (394.43 g/mol).

Ausbeute: 1.21 g (3.07 mmol, 55%).

Schmp.: 96 °C.

EA: ber.: C 70.04, H 7.16, N 7.10. gef.: C 69.63, H 7.06, N 6.52.

NMR: (296 K, C₆D₆), ¹H: δ = 0.97 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.26 (d, 6H, CHCH₃), 2.34 (m, 1H, NH), 2.88 (m, 2H, CH₂CH₃), 3.50 (m, 1H, CHCH₃), 7.02-7.68 (m, 15H, C₆H₅). ¹³C: δ = 18.5 (CH₂CH₃), 25.0-25.4 (CHCH₃), 40.8 (CH₂CH₃), 50.0 (CHCH₃), 127.8, 128.9-128.3 (4 Signale) 128.7, 130.6, 132.7, 133.1, 139.5, 141.1, 144.2 (C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 41.0, 72.6 ppm (br).

5.3.8 Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(H)(CH₂)₃Si(OEt)₃ (8)

Eine Lösung von Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)Cl^[97] (1.4 g, 3.6 mmol) in Toluol (5 ml) wurde tropfenweise zu gerührtem 3-Triethoxysilylpropylamin (0.9 ml, 3.8 mmol) und Triethylamin (2.5 ml) bei RT dosiert. Nach 5 h weiteren Rührens bei 70 °C wurde das Ammoniumsalz abfiltriert und die verbleibende Lösung im Vakuum eingengt, wobei das Produkt als farbloses Öl anfiel. C₃₀H₄₄N₂O₃P₂Si (570.71 g/mol).

Ausbeute: 1.68 g (2.9 mmol, 82%).

EA: ber.: C 63.14, H 7.77, N 4.91. gef.: C 63.51, H 7.79, N 4.84.

NMR: (296 K, CDCl₃), ¹H: δ = 0.60 (2H), 1.58 (2H), 2.77 (1H), 2.88 (1H) (N(CH₂)₃), 1.10-1.18 (m, 15H, CHCH₃ und OCH₂CH₃), 2.53 (m, 1H, NH), 3.47 (m, 1H, CHCH₃), 3.75 (m, 6H, OCH₂CH₃) 7.14-7.25 (m, 15H, C₆H₅). ¹³C: δ = 7.7 (N(CH₂)₃), 18.4 (OCH₂CH₃), 25.2 (CHCH₃), 26.5 (N(CH₂)₃), 49.1 (N(CH₂)₃), 50.0 (CHCH₃), 58.4 (OCH₂CH₃), 127.8, 127.9-128.2 (4 Signale), 128.7, 130.5, 132.6, 133.1, 139.5, 141.2, 144.3 (C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 41.5, 72.4 ppm (br).

5.3.9 (TMEDA)Li[-N(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)PPh₂] (9)

Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)-H (1) (204 mg, 0.5 mmol) und 90 μl Tetramethylethyldiamin (TMEDA, 0.6 mmol) wurden in 10 ml THF gelöst. Nach Kühlung auf -40 °C wurde *n*-BuLi (0.35 mL, 1.6 M in *n*-Hexan, 0.56 mmol) zur Lösung getropft, woraufhin sich diese sofort nach gelb-orange verfärbte. Die Lösung wurde noch weitere 2 h bei RT gerührt. Danach wurde die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen. Zur Kristallisation wurden 2 ml *n*-Hexan hinzugefügt und die Lösung bei -78 °C gelagert. C₃₀H₄₅LiN₄P₂ (530.59 g/mol).

Ausbeute: 120 mg (2.26 mmol, 45%).

Schmp.: 128-129 °C.

EA: ber.: C 67.91, H 8.55, N 10.56. Die Elementaranalyse ergab keine korrekten Werte, da der TMEDA-Ligand sehr leicht abdissoziiert.

NMR: (296 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = 1.02 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃), 1.23 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H, CHCH₃), 1.24 (d, *J* = 6.40 Hz, 3H, CHCH₃), 1.38 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃), 2.13 (12H, NCH₃), 2.30 (s, 4H, CH₂), 3.57 (m, 1H, CHCH₃), 3.71 (m, 1H, CHCH₃), 6.91-7.04 (m, 3H, C₆H₅), 7.58-7.48 (m, 6H, C₆H₅), 7.36-7.17 (m, 6H, C₆H₅). ¹³C: δ = 24.2, 24.5, 25.8, 30.1 (CHCH₃), 46.2 (NCH₃), 50.6, 54.4 (CHCH₃), 58.7 (CH₂), 125.2, 127.1, 127.9, 128.6, 129.4, 132.4, 133.3, 134.9, 141.9, 143.4, 157.1 (C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 40.6 (br), 100.4 ppm (d, ²*J*_{P-P} = 20.5 Hz).

5.3.10 [Li-N(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)PPh₂]₂ (10)

Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)-H (1) (8.70 g, 21.35 mmol) wurde in 15 ml Toluol gelöst. Nach Kühlung auf -78 °C wurde *n*-BuLi (12.8 mL, 2.5 M in Heptan, 32.0 mmol) zur Lösung getropft, woraufhin sich diese sofort nach gelb-orange verfärbte. Die Reaktionsmischung ist

noch weitere 2 h bei RT gerührt worden, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert, der verbleibende Feststoff drei Mal mit je 5 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle konnten aus der Mutterlauge bei RT erhalten werden. $C_{24}H_{29}LiN_2P_2$ (414.39 g/mol).

Ausbeute: 6.73 g (16.2 mmol, 76%).

Schmp.: 187-189 °C.

EA: ber.: C 69.56, H 7.05, N 6.76. gef.: C 69.25, H 7.06, N 6.87.

NMR: (296 K, THF- d_8), 1H : δ = 1.04 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃), 1.22 (d, J = 6.2 Hz, 3H, CHCH₃), 1.25 (d, J = 6.2 Hz, 3H, CHCH₃), 1.39 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃), 3.58 (m, 1H, CHCH₃), 3.70 (m, 1H, CHCH₃), 6.93 (m, 1H, C₆H₅), 7.02 (m, 2H, C₆H₅), 7.20-7.34 (m, 6H, C₆H₅), 7.50-7.57 (m, 6H, C₆H₅). ^{13}C : δ = 26.7, 31.0 (CHCH₃), 54.0, 54.6 (CHCH₃), 125.2, 127.1, 127.9, 128.0, 128.6, 129.4, 131.5, 132.5, 133.4, 134.9, 142.0, 143.4 (C₆H₅). $^{31}P\{H\}$: δ = 40.6 (br), 100.1 ppm (d, $^2J_{P-P}$ = 24.6 Hz).

5.3.11 Mg[-N(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)PPh₂]₂ (11)

Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)-H (1) (3.00 g, 7.34 mmol) wurde in 50 ml of Diethylether gelöst. *Is*-Butylmagnesiumchlorid (3.7 ml, 2.0 M in Diethylether, 7.40 mmol) wurde bei RT zur Lösung gegeben und diese für weitere 2 h gerührt. Nach Abkühlung auf -30 °C fiel ein farbloser Niederschlag folgender Zusammensetzung aus: Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)-MgCl. Die Ausbeute dieses Feststoffes betrug 2.01 g (58%). Nach Umkristallisation aus Diethylether resultierte ein amorphes Pulver mit unveränderter Zusammensetzung. Dabei konnten jedoch wenige farblose Kristalle des Zielprodukts erhalten werden. $C_{48}H_{58}MgN_4P_4$ (839.20 g/mol).

Ausbeute: 0.46 g (0.55 mmol, 15%).

Schmp.: 202°C.

EA: ber.: C 68.70, H 6.97, N 6.68. gef.: C 68.93, H 7.07, N 6.91.

NMR: (296 K, C₆D₆), 1H : δ = 1.10 (m, 6H, CHCH₃), 1.15 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CHCH₃), 1.19 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CHCH₃), 1.51 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CHCH₃), 3.38-3.48 (m, 2H, CHCH₃), 3.54-3.62 (m, 2H, CHCH₃), 6.83-7.66 (m, 30H, C₆H₅). ^{13}C : δ = 24.1, 25.9, 28.6, 29.5 (CHCH₃), 51.5, 52.0 (CHCH₃), 125.2,

127.1, 127.9, 128.0, 128.6, 129.4, 131.5, 132.5, 133.4, 134.9, 142.0, 143.4
(C₆H₅). ³¹P{H}: δ = 28.32 (tr, ²J_{P-P} = 10.4 Hz), 87.05 ppm (tr, ²J_{P-P} = 10.4 Hz).

5.3.12 [Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)H][AlMe₃] (12)

Me₃Al (1.0 M in Toluol, 10.3 ml, 10.3 mmol) wurde bei RT zu einer Lösung von **1** (2.0 g, 4.9 mmol) in Toluol (20 ml) gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung ist NMR-spektroskopisch untersucht worden. Das Produkt wurde nicht isoliert.

NMR: (296 K, C₆D₆), ³¹P{H}: δ = 41.5, 68.6 ppm (br).

5.3.13 [Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)H][AlEt₃] (13)

Et₃Al (1.9 M in Toluol, 10.0 ml, 19 mmol) wurde bei RT zu einer Lösung von **1** (3.7 g, 9.06 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung ist NMR-spektroskopisch untersucht worden. Das Produkt wurde nicht isoliert.

NMR: (296 K, C₆D₆), ³¹P{H}: δ = 47.7 (br), 71.2 ppm (d, ²J_{P-P} = 58.5 Hz).

5.3.14 Me₂Al[-N(*i*-Pr)P(Ph)(AlMe₃)N(*i*-Pr)PPh₂-N,P] (14)

Me₃Al (1.0 M in Toluol, 10.3 ml, 10.3 mmol) wurde bei RT zu einer Lösung von **1** (2.0 g, 4.9 mmol) in Toluol (20 ml) gegeben. Die resultierende Lösung wurde daraufhin für 26 h auf 50 °C im Ölbad erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum verblieb das Produkt als farbloser Feststoff. Kristalle konnte in *n*-Hexan bei 5 °C gewonnen werden. C₂₉H₄₄Al₂N₂P₂ (536.58 g/mol).

Ausbeute: 2.06 g (3.84 mmol, 78%).

Schmp.: 119 °C (Zers.).

EA: ber.: C 64.91, H 8.27, N 5.22. gef.: C 64.82, H 7.72, N 5.55.

NMR: (296 K, C₆D₆), ¹H: δ = -0.57 (d, 3H, *J* = 3.85 Hz, AlCH₃), -0.45 (d, 3H, *J* = 4.67 Hz, AlCH₃), 1.15 (d, 3H, *J* = 6.62 Hz, CHCH₃), 1.48 (d, 3H, *J* = 6.62 Hz, CHCH₃), 1.64 (d, 3H, *J* = 6.60 Hz, CHCH₃), 1.68 (d, 3H, *J* = 6.48 Hz, CHCH₃), 3.79 (m, 1H, CHCH₃), 4.18 (m, 1H, CHCH₃), 7.06-7.71 (m, 15H,

C_6H_5). ^{13}C : $\delta = 2.2, 3.0$ (br, $Al(CH_3)_2$), 9.6, 9.7, 10.6 ($Al(CH_3)_3$), 24.6, 25.5, 27.4, 28.5 ($CHCH_3$), 52.3, 52.6 ($CHCH_3$), 127.6, 128.6, 128.9, 129.8, 130.5, 130.9, 132.1, 132.5, 133.7, 134.5, 141.9, 142.1 (C_6H_5). $^{31}P\{H\}$: $\delta = 30.79, 92.44$ ppm (d, $^2J_{P-P} = 19.7$ Hz).

5.3.15 $Et_2Al[-N(i-Pr)P(Ph)(AlEt_3)N(i-Pr)PPh_2-N,P]$ (15)

Et_3Al (1.9 M in Toluol, 10.0 ml, 19 mmol) wurde bei RT zu einer Lösung von **1** (3.7 g, 9.06 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben. Die resultierende Lösung wurde daraufhin für 28 h auf 50 °C im Ölbad erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein farbloses Öl, welches mit 5 ml *n*-Hexan versetzt wurde. Durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb das Produkt als ein farbloser Feststoff. $C_{34}H_{54}Al_2N_2P_2$ (606.72 g/mol).

Ausbeute: 4.86 g (8.0 mmol, 88%).

Schmp.: 78 °C (Zers.).

EA: ber.: C 67.31, H 8.97, N 4.62. gef.: C 67.08, H 8.87, N 4.46.

NMR: (296 K, C_6D_6), 1H : $\delta = -0.47$ (m, 1H, $J = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), -0.21 (m, 1H, $J = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), 0.03 (m, 1H, $J = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), 0.16 (m, 1H, $J = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), 0.47 (q, 6H, $J = 8.1$ Hz, $Al(CH_2CH_3)_3$), 0.90 (tr, 3H, $J = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), 1.06 (d, 3H, $J = 6.7$ Hz, $CHCH_3$), 1.24 (tr, 3H, $J = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), 1.31 (d, 3H, $J = 6.7$ Hz, $CHCH_3$), 1.42 (tr, 9H, $J = 8.1$ Hz, $Al(CH_2CH_3)_3$), 1.45 (d, 3H, $J = 6.7$ Hz, $CHCH_3$), 1.53 (d, 3H, $J = 6.7$ Hz, $CHCH_3$), 3.77 (m, 1H, $CHCH_3$), 4.16 (m, 1H, $CHCH_3$), $6.94-7.61$ (m, 15H, C_6H_5). ^{13}C : $\delta = 2.2$ ($Al(CH_2CH_3)_3$), 3.0, 9.6 ($Al(CH_2CH_3)_2$), 10.6 ($Al(CH_2CH_3)_3$), 24.6, 25.5, 27.4, 28.5 (d, $CHCH_3$), 52.3, 52.7 ($CHCH_3$), 127.6, 128.7, 128.9, 129.8, 130.5, 130.9, 132.1, 132.5, 132.7, 134.6, 141.9, 142.1 (C_6H_5). $^{31}P\{H\}$: $\delta = 31.6$ (d, $^2J_{P-P} = 11.6$ Hz), 91.0 ppm (d, $^2J_{P-P} = 11.6$ Hz).

5.3.16 $Me_2Al[-N(i-Pr)P(Ph)_2P(Ph)N(i-Pr)-N,N']$ (16)

$Me_2Al[-N(i-Pr)P(Ph)(AlMe_3)N(i-Pr)PPh_2-N,P]$ (**14**) (0.111 g, 0.207 mmol) wurde in 5 ml Toluol gelöst, gerührt und für 24 h auf 95 °C im Ölbad erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der verbleibende farblose Rückstand in *n*-Hexan

aufgenommen. Kristalle konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels im Ar-Strom erhalten werden. $C_{26}H_{35}AlN_2P_2$ (464.50 g/mol).

Ausbeute: 0.078 g (0.17 mmol, 81%).

Schmp.: 118 °C (Zers.).

EA: ber.: C 67.23, H 7.59, N 6.03. gef.: C 67.03, H 7.81, N 6.06.

NMR: (296 K, C_6D_6), 1H : δ = -0.21 (s, 3H, $AlCH_3$), 0.14 (s, 3H, $AlCH_3$), 0.94 (d, 3H, J = 6.4 Hz, $CHCH_3$), 1.32 (dd, 6H, J = 6.4 Hz, $CHCH_3$), 1.54 (d, 3H, J = 6.4 Hz, $CHCH_3$), 3.14 (m, 1H, $CHCH_3$), 3.86 (m, 1H, $CHCH_3$), 6.69-7.93 (m, 15H, C_6H_5) ^{13}C : δ = -2.34, 0.0 ($AlCH_3$), 27.6, 29.0 ($CHCH_3$), 50.0, 51.7 ($CHCH_3$), 126.9, 127.7, 130.1, 130.4, 130.7, 133.0, 133.5, 134.0, 134.6, 135.2, 141.9, 142.3 (C_6H_5). $^{31}P\{H\}$: δ = 40.5, 41.5 ppm (d, $^1J_{P-P}$ = 251 Hz).

5.3.17 $Et_2Al[-N(i-Pr)P(Ph)_2P(Ph)N(i-Pr)-N,N']$ (17)

Et_3Al (1.9 M Et_3Al in toluene, 0.63 ml, 1.2 mmol) wurde bei RT zu einer Lösung von **1** (408 mg, 1.0 mmol) in Toluol (15 ml) gegeben und für 24 h auf 95 °C im Ölbad erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ist der verbleibende ölige Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen worden. Zur Kristallisation wurde die Lösung mehrere Stunden bei -40 °C gelagert. $C_{28}H_{39}AlN_2P_2$ (492.55 g/mol).

Ausbeute: 295 mg (0.6 mmol, 60%).

Schmp.: 141 °C (Zers.).

EA: ber.: C 68.28, H 7.98, N 5.69. gef.: C 67.95, H 8.05, N 5.14.

NMR: (296 K, C_6D_6), 1H : δ = 0.42 (m, 2H, $AlCH_2CH_3$), 0.71 (m, 2H, $AlCH_2CH_3$), 0.92 (d, 3H, $CHCH_3$), 1.28 (d, 3H, $CHCH_3$), 1.30 (d, 3H, $CHCH_3$), 1.60 (d, 3H, $CHCH_3$), 1.47 (tr, 3H, $AlCH_2CH_3$), 1.84 (tr, 3H, $AlCH_2CH_3$), 3.12 (m, 1H, $CHCH_3$), 3.97 (m, 1H, $CHCH_3$), 6.63-7.91 (m, 15H, C_6H_5). ^{13}C : δ = 2.9, 6.7 (CH_2CH_3), 10.2, 10.3 (CH_2CH_3), 25.1, 25.3, 27.1, 27.2 ($CHCH_3$), 47.7, 48.6 ($CHCH_3$), 125.1, 127.3, 128.1, 128.3, 128.8, 130.7, 131.2, 131.6, 132.2, 132.7, 133.2, 139.4 (C_6H_5). $^{31}P\{H\}$: δ = 36.8, 41.5 ppm (d, $^1J_{P-P}$ = 248 Hz).

5.3.18 [Ph₂PN(*i*-Pr)-AlMe₂]₂ (18)

Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)H (**1**) (1.50 g, 3.675 mmol) wurde in 10 ml Toluol gelöst und mit 5.6 ml Me₃Al (2.0 M Me₃Al in Toluol, 11.0 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 120 h auf 85 °C erhitzt, wobei sich ein Farbwechsel von farblos nach gelb und wieder zurück nach farblos vollzog. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt, wobei farblose Kristalle anfielen, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Der weitere farblose Niederschlag wurde filtriert, drei Mal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. C₃₄H₄₆Al₂N₂P₂ (598.65 g/mol).

Ausbeute: 0.444 g (0.74 mmol, 40%).

Schmp.: 118 °C (Zers.).

EA: ber.: C 68.21, H 7.74, N 4.68. gef.: C 68.25, H 7.51, N 4.78.

NMR: (296 K, THF-*d*₈), ¹H: δ = -0.72 (d, *J* = 1.1 Hz, 12H, AlCH₃), 0.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H, CHCH₃), 3.32 (sept, *J* = 6.6 Hz, 2H, CHCH₃), 7.17-7.29 (m, 12H, C₆H₅), 7.36-7.49 (m, 8H, C₆H₅). ¹³C: δ = -6.45 (AlCH₃), 27.44 (CHCH₃), 50.30 (CHCH₃), 128.0 (4x6C, C₆H₅), 128.3, 133.1, 133.3, 144.7, 144.9. ³¹P{H}: δ = 46.5 ppm.

5.3.19 [Ph₂PN(*i*-Pr)-AlEt₂]₂ (19)

Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)H (**1**) (2.0 g, 4.896 mmol) wurde in 10 ml Toluol gelöst und mit 12.88 ml Et₃Al (1.9 M Et₃Al in Toluol, 24.5 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 11 Tage auf 85 °C erhitzt, wobei sich ein Farbwechsel von farblos nach gelb und wieder zurück nach farblos vollzog. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, bis ein farbloses Öl zurück blieb. Der Komplex konnte nicht isoliert werden. C₃₈H₅₄Al₂N₂P₂ (654.76 g/mol).

NMR: (296 K, THF-*d*₈), ³¹P{H}: δ = 46.9; nicht-identifiziertes Nebenprodukt: δ = 44.7 ppm (Verhältnis 1:1).

5.3.20 [Ph₂PN(*i*-Pr)P(Ph)NH(*i*-Pr)-*P,P'*]CrCl₃(THF) (20)

1 (0.428 g, 1.05 mmol) und CrCl₃(THF)₃ (0.374 g, 1.0 mmol) wurden in Toluol (25 ml) suspendiert und über Nacht auf 60 °C erhitzt. Die tiefblaue Lösung wurde filtriert und zur Kristallisation bei 4 °C gelagert. Dabei bildeten sich blau-grüne Kristalle, die pro

asymmetrischer Einheit ein Molekül Toluol enthielten. $C_{31.7}H_{42.1}Cl_3CrN_2OP_2$ (laut Röntgenkristallstrukturanalyse) (687.46 g/mol).

Ausbeute: 0.412 g (0.686 mmol, 60%).

Schmp.: 146-147 °C.

EA: ber.: C 55.38, H 6.16, N 4.07. gef.: C 54.05, H 6.13; N 4.07.

5.3.21 $[Ph_2PN(i-Pr)P(Ph)NH(i-Pr)-P,P']Cr(CO)_4$ (21)

$Cr(CO)_6$ (175 mg, 0.8 mmol) wurde zu einer Lösung von $Ph_2PN(i-Pr)P(Ph)N(i-Pr)H$ (**1**) (306 mg, 0.75 mmol) in 20 ml Toluol gegeben. Die resultierende Lösung ist für 48 h unter Rückfluss erhitzt worden. Danach wurde die gelbe Lösung auf 0 °C abgekühlt und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte der verbleibende Rückstand mit Dichlormethan extrahiert werden, wobei durch Einengen bis zur Trockene im Vakuum der grün-gelbe Komplex anfiel. $C_{28}H_{30}CrN_2O_4P_2$ (572.49 g/mol).

Ausbeute: 258 mg (0.45 mmol, 60%).

Schmp.: 194 °C.

EA: ber.: C 58.74, H 5.28, N 4.89. gef.: C 58.52, H 5.06, N 4.65.

IR: (CH_2Cl_2): ν (C≡O) 1870, 1896, 1918, 2005 cm^{-1} .

NMR: (296 K, $CDCl_3$), 1H : δ = 0.58 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.10 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.33 (d, J = 6.3 Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.39 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, $CHCH_3$), 2.56 (m, NH), 3.54 (m, CH), 4.03 (m, CH), 7.31-7.83 (m, C_6H_5) ^{13}C : δ = 24.4 (br s, $CHCH_3$) 26.2 (d, J = 4.5 Hz, $CHCH_3$), 26.8 (d, J = 4.5 Hz, $CHCH_3$), 47.6 (d, J = 11.8 Hz, CH), 54.9 (t, J = 6.4 Hz, CH), 128.3, 128.5, 128.7 (mC_6H_5), 129.9, 130.2, 131.2 (pC_6H_5), 130.5, 130.7, 133.3 (oC_6H_5), 136.2, 138.2, 141.0 (iC_6H_5), 222.9, 223.7, 228.5, 228.5 (CO). $^{31}P\{H\}$: δ = 101.97 (d, J = 43.0 Hz), 121.06 ppm (d, J = 43.0 Hz).

MS: HRMS (ESI): m/z: ber. für $C_{28}H_{30}CrN_2O_4P_2$: 572.1081 $[M]^+$; gef.: 572.1083.

5.3.22 $[Ph_2PN(i-Pr)P(Ph)NH(Et)-P,P']Cr(CO)_4$ (22)

$Cr(CO)_6$ (175 mg, 0.8 mmol) wurde zu einer Lösung von $Ph_2PN(i-Pr)P(Ph)N(Et)H$ (**7**) (295 mg, 0.75 mmol) in 20 ml Toluol gegeben. Die resultierende Lösung wurde für 48 h unter

Rückfluss erhitzt. Danach wurde die gelbe Lösung auf 0 °C abgekühlt und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, wobei durch Einengen bis zur Trockene im Vakuum der grün-gelbe Komplex anfiel. $C_{27}H_{28}CrN_2O_4P_2$ (558.47 g/mol).

Ausbeute: 230 mg (0.41 mmol, 55%).

Schmp.: 182 °C.

EA: ber.: C 58.07, H 5.05, N 5.02. gef.: C 58.01, H 5.07, N 4.93.

IR: (CH_2Cl_2): $\nu(C\equiv O)$ 1877, 1890, 1917, 2005 cm^{-1} .

NMR: (296 K, $CDCl_3$), 1H : $\delta = 0.81$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.17 (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.43 (t, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 2.84 (m, NH), 3.38 (m, 1 H, $CHCH_3$), 3.59 (m, 2 H, CH_2CH_3), 7.44-7.90 (m, C_6H_5) ^{13}C : $\delta = 17.9$ (d, $J = 7.8$ Hz, CH_2CH_3), 24.0 ($CHCH_3$), 24.2 ($CHCH_3$), 39.6 (d, $J = 5.8$ Hz, CH_2), 54.7 (t, $J = 6.5$ Hz, CH), 128.3, 128.4, 128.6 (mC_6H_5), 130.2 (2 Signale), 130.8 (pC_6H_5), 130.3, 131.4, 132.4 (oC_6H_5), 136.9, 137.5, 139.6 (iC_6H_5), 222.2, 224.4, 228.2 (m), 228.5 (m) (CO). $^{31}P\{H\}$: $\delta = 101.4$ (d, $J = 46.0$ Hz), 122.6 ppm (d, $J = 46.0$ Hz).

5.3.23 $[Ph_2PN(i-Pr)P(Ph)NH(i-Pr)-P,P']Cr(CO)_3(NCCH_3)$ (23)

Eine Suspension von *fac*- $Cr(CO)_3(NCCH_3)_3$ (1.0 g, 3.86 mmol) and **1** (1.6 g, 3.91 mmol) in Acetonitril (30 ml) wurde bei 60 °C für 24 h gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert und das Filtrat bei -20 °C gelagert. Dabei bildeten sich gelbe Kristalle. $C_{29}H_{33}CrN_3O_3P_2$ (585.53 g/mol).

Ausbeute: 1.8 g (3.1 mmol, 80%).

Schmp.: 178 °C (Zers.).

EA: ber.: C 59.49, H 5.68, N 7.18. gef.: C 59.73, H 5.86, N 7.01.

IR: (Nujolverreibung): $\nu(C\equiv O)$ 1910, 1815, 1780 cm^{-1} ; (CH_3CN): $\nu(C\equiv O)$ 1923, 1830, 1802 cm^{-1} .

NMR: (296 K, CD_2Cl_2), **Hauptisomer**: 1H : $\delta = 0.82$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.03 (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.19 (t, $J = 2.1$ Hz, 3 H, CH_3CN), 1.25 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, $CHCH_3$), 1.35 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, $CHCH_3$), 2.58 (m, NH), 3.71 (m, CH, überlappt mit Nebenisomer), 4.12 (m, CH), 7.26-8.03 (m, C_6H_5

Haupt- und Nebenisomer). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$: $\delta = 99.4$ (d, $J = 16.7$ Hz), 121.7 (d, $J = 16.7$ Hz). **Nebenisomer:** ^1H : $\delta = 0.38$ (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.12 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.29 (dd, $J = 1.3, 6.3$ Hz, 6 H, CHCH_3), 1.41 (t, $J = 2.0$ Hz, 3 H, CH_3CN), 2.75 (m, NH), 3.51 (m, CH), 3.71 (m, CH , überlappt mit Hauptisomer), $7.26\text{-}8.03$ (m, C_6H_5 Haupt- und Nebenisomer). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$: $\delta = 107.0$ (d, $J = 25.6$ Hz), 120.6 ppm (d, $J = 25.6$ Hz).

5.3.24 $\text{CpCr}(\text{Cl})[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-N,P}]$ (**24**)

Eine Suspension von **10** (0.2 g, 0.483 mmol) und $\text{Li}[\text{CpCrCl}_3]^{[80]}$ (0.111 g, 0.483 mmol) in 10 ml THF wurde drei Stunden bei RT gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein grünes Pulver des Produktes. Kristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung des Komplexes in Toluol durch Übersichten mit *n*-Hexan bei RT gewonnen werden. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{ClCrN}_2\text{P}_2$ (559.99 g/mol).

Ausbeute: 83 mg (0.15 mmol, 31%).

Schmp.: 204-206 °C (Zers.).

EA: ber.: C 62.20, H 6.12, N 5.00. gef.: C 62.44, H 6.15, N 5.00.

MS: m/z (EI) 559 $[\text{M}]^+$, 524 $[\text{M-Cp}]^+$, 407 $[\text{M-CpCrCl}]^+$.

5.3.25 $\text{CpCr}(\text{Et})[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2\text{-N,P}]$ (**25**)

$\text{CpCrCl}[-\text{N}(i\text{-Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]$ (**24**) (0.030 g, 0.054 mmol) and $\text{Na}[\text{Et}_4\text{Al}]$ (0.009 g, 0.054 mmol) wurden in 5 ml Et_2O bei RT suspendiert. Die Farbe der Lösung veränderte sich sofort nach braun-grün und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach Rühren über Nacht wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Die braune Lösung wurde auf 1 ml Volumen reduziert. Braune Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus dieser Lösung innerhalb von zwei Wochen bei RT gewonnen werden. $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{CrN}_2\text{P}_2$ (553.60 g/mol).

Ausbeute: 18 mg (0.03 mmol, 60%).

Schmp.: 132-134°C (Zers.).

EA: ber.: C 67.26, H 7.10, N 5.06. gef.: C 66.49, H 7.04, N 4.69.

5.3.26 [μ -Cl-Cr-Cl-Al(Et)₂-N(*i*-Pr)P(Ph)N(*i*-Pr)PPh₂]₂ (26)

a) CrCl₃(THF)₃ (0.1 g, 0.267 mmol) und **1** (0.136 g, 0.334 mmol) wurden in 10 ml Toluol gelöst und für 1 h gerührt. Zu der resultierenden blauen Lösung wurden 0.7 ml AlEt₃ (1.9 M Et₃Al in Toluol, 1.335 mmol) getropft, wobei ein Farbumschlag nach grün stattfand. Einleiten von Ethylen bei Normaldruck in die gerührte Lösung und anschließendes einstündiges Rühren der gasgesättigten Lösung ließ einen erneuten Farbumschlag nach blau erfolgen. Dabei traten vereinzelte weiße Flocken, bei denen es sich vermutlich um PE handelte, auf. Nach Einengen der Lösung auf 2 ml, Filtration und Überschichten mit 6 ml Pentan bildeten sich zwei Phasen. In der oberen hellblauen Pentanphase wuchsen bei RT kleine blaue Kristalle des Produktes, die abfiltriert werden können.

b) **20** (0.4 g, 0.628 mmol) wurde in Toluol gelöst und mit 0.66 ml AlEt₃ (1.9 M Et₃Al in Toluol, 1.26 mmol) versetzt. Die grüne Lösung wurde über Nacht gerührt und danach bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in Toluol/Hexan aufgenommen, wobei türkise Kristalle des Produkts anfielen.

c) Eine Suspension von CrCl₂(THF)₂^[87] (0.1 g, 0.377 mmol) und **15** (0.233 g, 0.377 mmol) wird bei RT für 5 d in 5 ml Toluol gerührt. Die resultierende dunkelblaue Lösung wird filtriert, auf 1 ml eingengt und mit 5 ml Pentan überschichtet. In der oberen Pentanphase bilden sich kleine Kristalle des Produktes, die abfiltriert werden können. C₅₆H₇₈Al₂Cl₄Cr₂N₄P₄ (1230.91 g/mol).

Ausbeute: a) 95 mg (0.077 mmol, 58%), b) 236 mg (0.192 mmol, 61%) c) 0.18 g (0.146 mmol, 76%).

Schmp.: 132-134°C (Zers.).

EA: ber.: C 54.64, H 6.39, N 4.55. gef.: C 54.39, H 6.54, N 4.33.

5.3.27 [μ -Cl-Cr-Cl-Al(Et)₂-N(*c*-Hex)P(Ph)N(*c*-Hex)PPh₂]₂ (27)

CrCl₃(THF)₃ (0.37 g, 1.0 mmol) und **4** (0.54 g, 1.1 mmol) wurden in 10 ml Toluol gelöst und über Nacht gerührt. Die entstandene blaue Lösung ist im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der verbleibende Rückstand (0.44 g, 0.61 mmol, 61% Ausbeute) mit 2 ml *n*-Hexan gewaschen worden. Nach Lösen des blauen Rückstands in 5 ml Toluol wurden 0.96 ml AlEt₃ (1.9 M Et₃Al in Toluol, 1.82 mmol) zugegeben. Die grüne Lösung wurde über Nacht gerührt und danach bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand konnte in Toluol/Hexan

aufgenommen werden, wobei nach einigen Tagen türkise Kristalle des Produkts anfielen. $C_{68}H_{94}Al_2Cl_4Cr_2N_4P_4$ (1391.16 g/mol).

Ausbeute: 0.25 g (0.180 mmol, 59%).

EA: ber.: C 58.71, H 6.81, N 4.03. gef.: C 58.43, H 6.68, N 3.57.

5.3.28 Isolierung von $EtCrCl_2(THF)_3$ (28)

$CrCl_3[Ph_2PN(i-Pr)P(Ph)N(i-Pr)-H](THF)$ (**20**) (0.20 g, 0.357 mmol) wurde in 10 ml THF gelöst und mit $AlEt_3$ (0.28 ml, 1.9 M in Toluol, 0.536 mmol) versetzt, wobei sich die blaue Lösung sofort grün verfärbte. Die Lösung ist mit 10 ml *n*-Hexan vermischt und eine Woche bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert worden. In dieser Zeit bildeten sich grüne Kristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. $C_{14}H_{29}CrO_3$ (368.28 g/mol).

Ausbeute: 21 mg (0.06 mmol, 16%).

5.3.29 $[\mu\text{-Cl-Cr-Cl-Al(Me)}_2\text{-N}(i\text{-Pr})\text{P(Ph)N}(i\text{-Pr})\text{PPh}_2]_2$ (29)

Eine Suspension von $CrCl_2(THF)_2$ ^[87] (0.2 g, 0.754 mmol) und **14** (0.405 g, 0.754 mmol) wurde bei RT für fünf Tage in 10 ml Toluol gerührt. Nach Filtration und Einengen der dunkelblauen Lösung auf 5 ml konnten blaue Kristalle des Produktes abfiltriert werden. $C_{52}H_{70}Al_2Cl_4Cr_2N_4P_4$ (1174.80 g/mol).

Ausbeute: 80 mg (0.07 mmol, 37%).

Schmp.: 115-117°C (Zers.).

EA: ber.: C 53.16, H 6.01, N 4.77. gef.: C 53.24, H 6.12, N 3.79.

5.3.30 Auf Polystyrol-Harz immobilisierter Ligand (30)

$Ph_2PN(i-Pr)P(Ph)Cl$ ^[97] (2.2 g, 5.7 mmol) wurde zu einer Mischung aus Tris-(2-aminoethyl)amin-Harz (2 g, 1% Quervernetzung mit DVB, 1.6 mmol NH_2/g), 20 ml Diethylether und 5 ml Triethylamin gegeben. Die Suspension rührte für drei Tage bei RT. Nach der Filtration wurde der Rückstand mit MeOH (3x10 ml) und Et_2O (2x20 ml)

gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Elementaranalyse des Polymers wies auf eine Beladung von 1.2 mmol PNPNH-Ligand/g hin.

Masse: 2.95 g.

5.3.31 Auf Polystyrol-Harz immobilisierter Präkatalysatorkomplex (31)

Eine THF-Suspension des immobilisierten Liganden **30** (0.5 g) und $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0.1 g, 0.267 mmol) wurde für 24 h bei RT gerührt, worauf sich die überstehende Lösung entfärbte. Nach Filtration und Waschen mit THF (1x10 ml) und Toluol (2x10 ml) wurde der geträgerte Komplex, der als grünes Material anfiel, im Vakuum getrocknet. Die Elementaranalyse des Polymers wies auf eine Beladung von 0.534 mmol Cr/g hin.

Masse: 0.563 g.

5.3.32 Auf Silica immobilisierter Ligand (32)

Eine Toluolsuspension (20 ml) von bei 120 °C getrocknetem Silica (2 g) und Ligand **8** (1.18 g, 2.08 mmol) wurde bei 100 °C für 6 h gerührt. Nach der Filtration wurde der Träger mit THF (2x10 ml) und Toluol (2x10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Elementaranalyse des Trägers wies auf eine Beladung von 0.5 mmol PNPNH-Ligand/g hin.

Masse: 2.45 g.

5.3.33 Auf Silica immobilisierter Präkatalysatorkomplex (33)

Eine THF-Suspension des immobilisierten Liganden **32** (2.45 g) und $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0.1 g, 0.267 mmol) wurde für 24 h bei RT gerührt, worauf sich die überstehende Lösung entfärbte. Nach Filtration und Waschen mit THF (1x10 ml) und Toluol (2x10 ml) wurde der geträgerte Komplex, der als grünes Material anfiel, im Vakuum getrocknet.

Masse: 2.54 g.

5.4 Katalytische Studien

5.4.1 Allgemeine Vorgehensweise zur Oligomerisierung von Ethylen

Die Reaktionen wurden in einem 0.3 l Parr-Autoklaven durchgeführt. Dieser ist mit einem Gaseintragsrührer versehen. Ethylen wurde aus einer 2 l-Aluminiumgasflasche, die auf einer Waage stand, auf den Autoklaven gepresst. Dadurch konnte der Gewichtsverlust über die Zeit mittels eines Computerdatenaufnahmeprogramms aufgezeichnet werden. Die Temperatur im Reaktor wurde durch einen Thermosensor gemessen und entsprechend durch einen elektrischen Heizmantel und eine wassergekühlte Kühlschleife angepasst. Die vorbereitete Katalysatorlösung wurde durch den anliegenden Unterdruck in den evakuierten Autoklaven transferiert. Für die Katalysatorlösung des jeweiligen Versuchs wurden Chromkomponente, der jeweilige Ligand (wenn nicht schon in der Chromkomponente enthalten) und Et₃Al in 100 ml absolutiertem Toluol gelöst. Die gewählten Massen entsprachen dabei einer Chromkonzentration 1 mmol/l bei einem Ligand/CrCl₃(THF)₃-Verhältnis von 1.75 mol/mol (außer bei den eingesetzten Chromkomplexen, dort 1:1) und einem Al/Cr-Verhältnis von 70 mol/mol. Falls andere Verhältnisse eingesetzt wurden, ist dies in den einzelnen Versuchen kenntlich gemacht. Der Reaktor wurde mit 30 bar Ethylen befüllt und die Reaktion bei einer konstanten Temperatur von 65 °C und einer Rührergeschwindigkeit von 1000 U/min durchgeführt. Nach einer Verweilzeit von 60-120 min wurde die Reaktorlösung auf RT abgekühlt, der Überdruck abgelassen und die Lösung mit ca. 20 ml 0.1 M HCl gequenchet und filtriert. Anfallendes PE wurde gesammelt, getrocknet und ausgewogen. Zur Kontrolle der Selektivität wurde von der Flüssigphase ein GC aufgenommen.

5.4.2 Oligomerisierungen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 8

Ligand	Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ (1-C ₆) [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
1	5200	4.7	90.7 (99.3)	1.3	3.4	0.09
2	2480	6.6	90.4 (97.3)	0.3	2.7	-
3	2760	3.0	94.2 (97.9)	0.3	2.6	-
4	1580	4.4	92.6 (97.8)	0.4	2.6	0.02
5	380	11.0	86.0 (93.3)	2.2	0.9	-
6 ^[a]	300	23.2	34.8 (82.0)	21.0	21.0	0.25
8	8220	1.6	91.2 (98.3)	1.0	6.3	-

^[a] 0.05 mmol Ligand, 0.04 mmol CrCl₃(THF)₃, Al:Cr = 50

5.4.3 Oligomerisierung mit 10

Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ (1-C ₆) [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
2570	7.3	89.4 (97.9)	1.9	1.3	0.15

5.4.4 Oligomerisierungen mit 14 und 15

Ligand	Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ (1-C ₆) [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
14	1890	3.6	89.5 (97.8)	1.7	4.6	0.16
15	2750	3.6	90.1 (98.0)	1.5	4.8	0.11

5.4.5 Oligomerisierungen mit 16 und 17

Ligand	Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
16	80	33.4	45.0	15.3	5.8	0.27
17	140	34.1	37.5	18.2	10.2	0.68

5.4.6 Oligomerisierungen mit 18 und 19

Ligand	Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
18	980	14.9	32.8	21.8	30.5	0.67
19	980	23.2	29.8	23.2	23.8	0.82

5.4.7 Oligomerisierungen mit 21 und 23

Komplex ^[a]	Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ (1-C ₆) [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
21	154	12.0	64.0 (84.0)	9.0	15.0	1.0
21^[b]	577	5.0	86.0 (98.0)	2.0	7.0	0.8
23	442	27.2	54.7 (91.0)	6.0	12.1	0.6
23^[b]	558	23.7	55.6 (92.0)	7.6	13.1	1.2

^[a] 0.2 mmol Komplex, Al:Cr = 100; ^[b] für 30 min aktiviert mit UV-Licht.

5.4.8 Oligomerisierung mit 24

Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ (1-C ₄) [Gew.-%]	C ₆ (1-C ₆) [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
4200	52.2 (93.4)	12.9 (89.6)	9.2	25.2	0.65

^[a] 0.03 mmol Komplex, Al:Cr = 45, 50 °C.

5.4.9 Oligomerisierungen mit 26

Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ (1-C ₆) [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
2080	3.2	90.4 (98.3)	1.2	5.1	0.05
2620 ^[a]	6.5	87.4 (97.5)	2.4	3.7	-

^[a] 0.1 mmol Komplex, 0.075 mmol **1**.

5.4.10 Oligomerisierungen mit 33

Sequenz	Aktivität [g/g _{Cr} ·h]	C ₄ [Gew.-%]	C ₆ (1-C ₆) [Gew.-%]	C ₈ [Gew.-%]	C ₁₀₊ [Gew.-%]	m _{Polymer} [g]
1 ^[a]	533	2.2	65.7 (96.5)	1.6	30.5	
2 ^[b]	295	3.5	61.6 (95.7)	3.9	31.0	22 ^[c]

^[a] 0.267 mmol Cr, 7.6 mmol AlEt₃, Dauer 4 h; ^[b] erneute Zugabe von 7.6 mmol AlEt₃ in 100 ml Toluol, Dauer 2 h; ^[c] Gesamtmenge aus beiden Sequenzen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Ausgabe, Hirzel, Stuttgart, **2004**.
- [2] *Alpha Olefins* (06/07-5), PERP Report, Nexant ChemSystems, **2008**.
- [3] J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3641-3668.
- [4] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235-244.
- [5] a) P. M. Fritz, H. V. Boelt, *Process Worldwide* **2005**, 8, 26-28; b) P. M. Fritz, H. V. Boelt, *Linde Technology* **2004**, 2, 38-45.
- [6] A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine, *Oil Gas Sci. Technol.* **2009**, 64, 649-667.
- [7] E. BurrIDGE, Chemical Profile: *Alpha Olefins*, ICIS Chemical Business, **2008**.
- [8] *Alpha Olefins* (93-6), PERP Report, Nexant ChemSystems, **1995**.
- [9] Chemical Abstracts Service Software-Anwendung der American Chemical Society, Version SciFinder® **2007**.
- [10] R. M. Manyik, W. E. Walter, T. P. Wilson, US 3300458, Union Carbide Corporation, **1967**.
- [11] R. M. Manyik, W. E. Walter, T. P. Wilson, *J. Catal.* **1977**, 47, 197-209.
- [12] W. K. Reagan, EP 0417477, Phillips Petroleum Company, **1991**.
- [13] A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutta, D. F. Wass, *Chem. Commun.* **2002**, 858-859.
- [14] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712-14713.
- [15] D. McGuinness, *Chem. Rev.* **2010**, 110, im Druck; persönliche Mitteilung.
- [16] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2516-2519.
- [17] a) T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 6827-6831; b) T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6907-6910; c)

- T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2008**, *27*, 3954-3959.
- [18] T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4463-4469.
- [19] a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88; b) P. Cossee, E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, *3*, 90-104.
- [20] P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, *25*, 5255-5260.
- [21] a) H. Hagen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3544-3551; b) Y. Yang, H. Kim, J. Lee, H. Paik, H. G. Jang, *Appl. Catal. A* **2000**, *193*, 29-38.
- [22] J. R. Briggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 647-675.
- [23] R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, *16*, 1511-1513.
- [24] R. Arteaga-Müller, H. Tsurugi, T. Saito, M. Yanagawa, S. Oda, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5370-5371.
- [25] A. Epshteyn, E. F. Trunkely, D. A. Kissounko, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *Organometallics* **2009**, *28*, 2520-2526.
- [26] a) T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1304-1305; b) T. Agapie, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14281-14295.
- [27] W. Janse van Rensburg, C. Grové, J. P. Steynberg, K. B. Stark, J. J. Huyser, P. J. Steynberg, *Organometallics* **2004**, *23*, 1207-1222.
- [28] Z.-X. Yu, K. N. Houk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 808-811.
- [29] a) S. Tobisch, T. Ziegler, *Organometallics* **2003**, *22*, 5392-5405; b) A. N. J. Blok, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Organometallics* **2003**, *22*, 2564-2570; c) T. J. M. de Bruin, L. Magna, P. Raybaud, H. Toulhoat, *Organometallics* **2003**, *22*, 3404-3413.
- [30] a) M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, D. Hassbroeck, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723-10730; b) M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, *Chem. Commun.* **2005**, 622-624.
- [31] A. Brückner, J. K. Jabor, A. E. C. McConnell, P. B. Webb, *Organometallics* **2008**, *27*, 3849-3856.

- [32] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15-24.
- [33] B. Rebenstorf, R. Larsson, *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 247-256.
- [34] Ø. Espelid, K. J. Børve, *J. Catal.* **2002**, *206*, 331-338.
- [35] J. F. Young, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *234th ACS National Meeting 2007*, Boston, INORG 554.
- [36] D. Walther, D. Braun, W. Schulz, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 270-282.
- [37] a) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 677-690; b) H. tom Dieck, M. Svoboda, J. Kopf, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1381.
- [38] G. Wilke, H. Benn, R. Goddard, C. Krüger, B. Pfeil, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 741-748.
- [39] A. Jabri, C. B. Mason, Y. Sim, S. Gambarotta, T. J. Burchell, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9717-9721.
- [40] A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9238-9247.
- [41] C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7050-7053.
- [42] D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2006**, *25*, 3605-3610.
- [43] C. Temple, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2007**, *26*, 4598-4603.
- [44] I. Thapa, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, S. V. Kulangara, R. Chevalier, *Organometallics* **2010**, DOI: 10.1021/om1006006.
- [45] I. Vidyaratne, G. B. Nikiforov, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, R. Duchateau, I. Korobkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6552-6556.
- [46] S. Licciulli, I. Thapa, K. AlBahily, I. Korobkov, G. Nikiforov, S. Gambarotta, R. Duchateau, R. Chevalier, K. Schuhen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, im Druck; persönliche Mitteilung.
- [47] A. Spannenberg, P. Arndt, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 261-266 und darin angegebene Zitate.
- [48] E. Kurras, J. Otto, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 479-480.
- [49] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Engelhardt, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 161.

- [50] S. Hao, S. Gambarotta, C. Bensimon, J. J. H. Edema, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 65-74.
- [51] S. Horvath, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9937-9940.
- [52] a) S. Hao, S. Gambarotta, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3556-3557; b) S. Hao, J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1326-1335.
- [53] a) W. Müller, P. M. Fritz, H. Bölt, A. Wellenhofer, F. Winkler, U. Rosenthal, H.-J. Zander, N. Peulecke, B. H. Müller, K.-H. Hoffmann, H. Fritz, C. Taube, A. Meiswinkel, R. Schneider, A. Wöhl, V. O. Aliyev, F. M. Mosa, M. H. Al-Hazmi, S. Palackal, A. Al-Ayed, S. Al-Otaibi, M. Zahoor (Linde AG / SABIC), WO 2009/095147-A1, **2009**; b) P. M. Fritz, H. Bölt, A. Meiswinkel, C. Taube, F. Winkler, V. Göke, W. Müller, A. Wöhl, R. Schneider, U. Rosenthal, H. Fritz, N. Peulecke, S. Peitz, M. H. Al-Hazmi, M. Azam, F. M. Mosa, A. Al-Dugathier, B. R. Aluri, (Linde AG / SABIC), EP 09009599.3, **2009**.
- [54] a) A. Wöhl, W. Müller, N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Mol. Cat. A.* **2009**, *297*, 1-8; b) B. R. Aluri, N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, A. Spannenberg, M. Hapke, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 226-231; c) S. Peitz, N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, m1336; d) S. Peitz, N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, m1574; e) S. Peitz, N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, m296-m297.
- [55] P. M. Fritz, H. Bölt, A. Wöhl, W. Müller, F. Winkler, A. Wellenhofer, U. Rosenthal, M. Hapke, N. Peulecke, B. H. Müller, M. H. Al-Hazmi, V. O. Aliyev, F. M. Mosa (Linde AG / SABIC), WO 2009/006979-A2, **2009**.
- [56] N. Feiling, Diplomarbeit, Georg-Simon-Ohm-Hochschule für angewandte Wissenschaften Nürnberg, **2010**; persönliche Mitteilung.
- [57] a) A. Wöhl, W. Müller, S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, B. H. Müller, D. Heller, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7833-7842; b) W. Müller, A. Wöhl, S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, B. H. Müller, D. Heller, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1130-1142.
- [58] N. Peulecke, unveröffentlichte Ergebnisse; persönliche Mitteilung.

- [59] a) J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *102*, 211-215; b) A. Köllhofer, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1416-1425.
- [60] J. Zhang, A. Li, T. S. Andy Hor, *Organometallics* **2009**, *28*, 2935-2937.
- [61] D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan, J. T. Dixon, *Organometallics* **2005**, *24*, 552-556.
- [62] T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, U. Kessler, *Organometallics* **2003**, *22*, 3134-3142.
- [63] S. D. Robertson, T. Chivers, J. Konu, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4327-4336.
- [64] K. Son, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2010**, *29*, 3515-3520.
- [65] a) R. D. Köhn, D. Smith, M. F. Mahon, M. Prinz, S. Mihan, G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 200-208; b) W. J. van Rensburg, J.-A. van den Berg, P. J. Steynberg, *Organometallics* **2007**, *26*, 1000-1013.
- [66] D. S. McGuinness, A. J. Rucklidge, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2007**, *26*, 2561-2569.
- [67] A. Jabri, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2006**, *25*, 715-718.
- [68] T. J. Marks, E. Y.-X. Chen, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [69] W. J. van Rensburg, C. Grove, J. P. Steynberg, K. B. Stark, J. J. Huysen, P. J. Steynberg, *Organometallics* **2004**, *23*, 1207-1222.
- [70] N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404-14410.
- [71] a) T. Chivers, M. C. Copsey, M. Parvez, *Chem. Commun.* **2004**, 2818-2819; b) T. Chivers, M. C. Copsey, C. Fedorchuk, M. Parvez, M. Stubbs, *Organometallics* **2005**, *24*, 1919-1928.
- [72] J. A. Labinger, J. N. Bonfiglio, D. L. Grimmer, S. T. Masuo, E. Shearin, J. S. Miller, *Organometallics* **1983**, *2*, 733-740.
- [73] D. F. Clemens, H. H. Sisler, W. S. Brey, Jr., *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 527-533.
- [74] L. E. Bowen, M. F. Haddow, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 1160-1168.
- [75] H. Gabelein and J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 389-402.
- [76] A. J. Rucklidge, D. S. McGuinness, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, J. D. A. Pelletier, M. J. Hanton, P. B. Webb, *Organometallics* **2007**, *26*, 2782-2787.
- [77] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433-434.

- [78] R. P. K. Babu, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 157-163.
- [79] S. Teo, Z. Weng, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2008**, *27*, 4188-4192.
- [80] P. Arndt, E. Kurras, J. Otto, *Z. Chem.* **1983**, 443-445.
- [81] E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2171-2179.
- [82] M. D. Fryzuk, D. B. Leznoff, S. J. Rettig, *Organometallics* **1995**, *14*, 5193-5202.
- [83] Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 15.831(3)$, $b = 17.972(4)$, $c = 18.530(4)$ Å, $\alpha = 62.26(3)$, $\beta = 89.49(3)$, $\gamma = 67.61(3)$ °, $V = 4222.3(15)$ Å³, $Z = 2$, 41535 gemessene Reflexe, 16575 symmetrieunabhängig, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0925, wR_2 (alle Daten) = 0.2332, 720 Parameter.
- [84] K. Nishimura, H. Kuribayashi, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 317-329.
- [85] E. Kurras, *Naturwissenschaften* **1959**, *46*, 171.
- [86] E. Kurras, *Monatsber. Akad. Wiss.* **1963**, *5*, 378.
- [87] R. J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1105-1109.
- [88] L. E. Bowen, M. F. Haddow, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 1160-1168.
- [89] J. N. H. Reek, P. W. M. N. Van Leeuwen, A. G. J. Van Der Ham, A. B. De Haan in *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 30 (Eds: D. J. Cole-Hamilton, R. P. Toozé), Springer, Dordrecht, **2006**, pp. 39-72.
- [90] A. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217-3274 und darin angegebene Zitate.
- [91] R. J. Cross, T. H. Green, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1424-1428.
- [92] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program of Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [93] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program of Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [94] K. Brandenburg, M. Berndt, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.
- [95] L. A. Spek, *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2005**.
- [96] B. Eichhorn, H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2355-2368.
- [97] R. J. Cross, T. H. Green, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1424-1428.

7 Anhang

Auszüge dieser Arbeit sind in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

A Selective Chromium Catalyst System for the Trimerization of Ethene and Its Coordination Chemistry.

S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, S. Hansen, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, W. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1167-1171.

An Alternative Mechanistic Concept for Homogeneous Selective Ethylene Oligomerization of Chromium-based Catalysts: Binuclear Metallacycles as Reason for 1-Octene Selectivity?

S. Peitz, B. R. Aluri, N. Peulecke, B. H. Müller, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7670-7676.

Metalation and Transmetalation Studies on a new Aminodiphosphinoamine Ligand for Selective Ethene Trimerization to 1-Hexene.

S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, W. Müller, *Organometallics* **2010**, *29*, 5263-5268.

Activation and Deactivation by Temperature: Behavior of $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{iPr})\text{H}$ in Presence of Alkylaluminum Compounds relevant to Catalytic Selective Ethene Trimerization.

S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, W. Müller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12127-12132.

Immobilized Chromium Catalyst System for Selective Ethene Trimerization to 1-Hexene with a PNPNH Ligand.

N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, B. R. Aluri, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1079-1081.

Coordination Chemistry of new Selective Ethylene Trimerisation Ligand $\text{Ph}_2\text{PN}(\textit{i}\text{Pr})\text{P}(\text{Ph})\text{NH}(\text{R})$ ($\text{R} = \textit{i}\text{Pr}, \text{Et}$) and Tests in Catalysis.

B. R. Aluri, N. Peulecke, S. Peitz, A. Spannenberg, B. H. Müller, S. Schulz, H.-J. Drexler, D. Heller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, W. Müller, U. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7911-7920.

Novel Chromium-based catalyst system for the highly selective trimerization of ethylene to 1-hexene. S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, B. H. Müller, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, *240th ACS National Meeting 2010*, Boston, INORG 655.

Synthesis, Coordination Chemistry and Catalysis of the First 1,2-Bis(diphenylphosphino)-1,2-diphenylhydrazine, $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})\text{PPh}_2$. B. R. Aluri, N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, A. Spannenberg, M. Hapke, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, 29, 226-231.

Influence of Process Parameters on the Reaction Kinetics of the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene. A. Wöhl, W. Müller, S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, B.H. Müller, D. Heller, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M.Mosa, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7833-7842.

A Kinetic Model for Selective Ethene Trimerization to 1-Hexene by a Novel Chromium Catalyst System. W. Müller, A. Wöhl, S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, B.H. Müller, D. Heller, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M.Mosa, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1130-1142.

Reaction Kinetics of the Ethene Tetramerization Catalyst System $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $\text{Ph}_2\text{PN}(\textit{i}\text{Pr})\text{PPh}_2$ and MAO: The unexpected and unusual Formation of odd-numbered 1-Olefins. A. Wöhl, W. Müller, N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Mol. Cat. A.* **2009**, 297, 1-8.

Method for preparing linear alpha-olefins. P. M. Fritz, H. Bölt, A. Meiswinkel, C. Taube, F. Winkler, V. Göke, W. Müller, A. Wöhl, R. Schneider, U. Rosenthal, H. Fritz, N. Peulecke, S. Peitz, M. H. Al-Hazmi, M. Azam, F. M. Mosa, A. Al-Dugathier, B. R. Aluri, (Linde AG / SABIC), EP 09009599.3, **2009**.

Combination of Spectroscopic Methods: in situ NMR and UV/Vis Measurements to understand the Formation of Group 4 Metallacyclopentanes from the corresponding Metallacyclopropenes. T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4463-4469.

Vorträge und Poster:

Vorträge:

Oligomerization with Chromium Complexes.

VIII International Conference MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS, 29.06.-02.07.2009, Novosibirsk Scientific Centre, Russland.

Novel trimerization system for ethylene and its organometallic background.

12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, 08.-09.10.2009, Rastede (Oldenburg).

Ein neues Katalysatorsystem für die hochselektive Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen.

Wissenschaftlicher Beirat, Leibniz-Institut für Katalyse e.V., 10.05.2010, Rostock.

Wie lautet die Vorwahl von Saudi-Arabien? Einblicke in die Entwicklung eines neuen Katalysators.

Rostock's Eleven, 09.-11.06.2010, Rostock.

Poster:

Metallacyclen als Schlüssel-Intermediate.

Evaluierung Graduiertenkolleg 1213, 25.06.2009, Rostock.

Basic organometallic investigations of selective ethene-trimerization with a new homogeneous catalyst system.

43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10.-12.03.2010, Weimar.

A novel chromium-based catalyst system for the selective trimerization of ethene.

24th International conference on organometallic chemistry, 18.-23.07.2010, Taipei, Taiwan.

A novel chromium-based catalyst system for the selective trimerization of ethene.

13. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, 24.-25.09.2010, Greifswald.

Kristallographische Daten

	9	10	11
Summenformel	C ₃₀ H ₄₅ LiN ₄ P ₂	C ₄₈ H ₅₈ Li ₂ N ₄ P ₄	C ₄₈ H ₅₈ MgN ₄ P ₄
Molmasse (g·mol ⁻¹)	530.58	828.74	839.17
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	10.2842(3) 18.2568(7) 17.3893(6)	8.3004(4) 10.9215(5) 13.8691(6)	11.2819(6) 11.9821(5) 19.853(1)
α, β, γ (°)	90.00 105.178(3) 90.00	68.249(3) 77.522(4) 74.391(3)	77.452(4) 86.257(4) 62.376(3)
Zellvolumen (Å ³)	3151.1(2)	1115.14(9)	2319.1(2)
Formeleinheiten Z	4	1	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.118	1.234	1.202
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.162	0.207	0.213
Gemessene Reflexe	44217	18473	35600
Symmetrieunabh. Reflexe	6204, R _{int} = 0.0368	5112, R _{int} = 0.0343	9835, R _{int} = 0.0450
Beobachtete Reflexe	4233	4138	6362
Anzahl der Parameter	342	266	519
GOF (<i>F</i> ²)	0.863	0.988	1.007
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0321	0.0311	0.0457
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0785	0.0817	0.1350

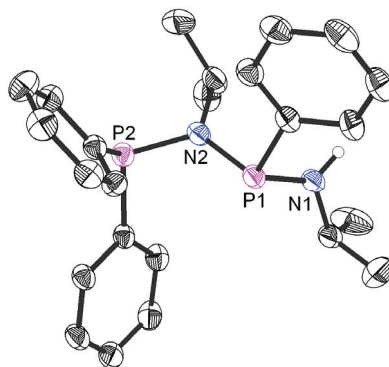
	14	16	17
Summenformel	C ₂₉ H ₄₄ Al ₂ N ₂ P ₂	C ₂₆ H ₃₅ AlN ₂ P ₂	C ₂₈ H ₃₉ AlN ₂ P ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	536.56	464.48	492.53
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9.2269(3) 16.9975(6) 20.4053(7)	16.0000(3) 10.4454(3) 16.5680(3)	34.920(2) 10.8303(5) 16.7871(7)
α, β, γ (°)	90.985(3) 93.367(3) 95.716(3)	90.00 111.1162(15) 90.00	90.00 117.631(3) 90.00
Zellvolumen (Å ³)	3178.0(2)	2583.02(10)	5624.8(5)
Formeleinheiten Z	4	4	8
Dichte (g·cm ⁻³)	1.121	1.194	1.163
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.211	0.218	0.204
Gemessene Reflexe	44674	42087	42008
Symmetrieunabh. Reflexe	12484, R _{int} = 0.0692	5937, R _{int} = 0.0282	5985, R _{int} = 0.0833
Beobachtete Reflexe	6664	4840	3741
Anzahl der Parameter	649	286	298
GOF (<i>F</i> ²)	0.747	0.993	0.858
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0406	0.0285	0.0406
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0690	0.0787	0.1007

	18	20	21
Summenformel	$C_{46}H_{58}Al_2N_2P_2$	$C_{31.7}H_{42.1}Cl_3CrN_2OP_2$	$C_{28}H_{30}CrN_2O_4P_2$
Molmasse ($g \cdot mol^{-1}$)	754.84	687.46	572.48
Farbe	farblos	grün	hellgelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/n$	$Pbca$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	13.3852(3) 14.3122(4) 22.6901(5)	25.6132(7) 10.0913(3) 28.6120(6)	15.5122(10) 17.7614(12) 21.5240(14)
α, β, γ (°)	90.00 91.151(2) 90.00	90.00 108.174(2) 90.00	90.00 90.00 90.00
Zellvolumen (Å ³)	4345.9(2)	7026.5(3)	5930.3(7)
Formeleinheiten Z	4	8	8
Dichte ($g \cdot cm^{-3}$)	1.154	1.300	1.282
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ (Mo K α) [mm^{-1}]	0.173	0.671	0.527
Gemessene Reflexe	35642	62860	5827
Symmetrieunabh. Reflexe	5005, $R_{int} = 0.0400$	13079, $R_{int} = 0.0907$	5827, $R_{int} = 0.00$
Beobachtete Reflexe	3930	6694	3721
Anzahl der Parameter	227	647	338
GOF (F^2)	0.991	0.852	0.786
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0370	0.0583	0.0321
wR_2 (alle Daten)	0.1074	0.1395	0.0605

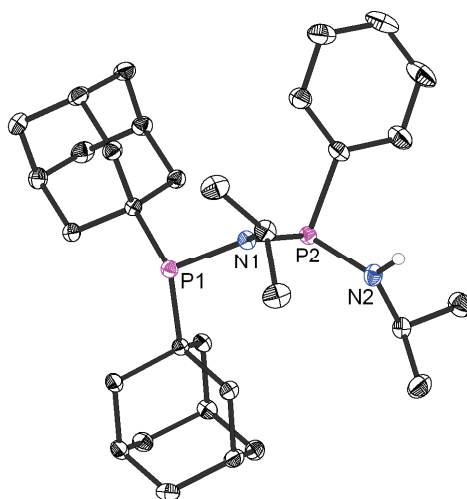
	22	23	24
Summenformel	C ₂₇ H ₂₈ CrN ₂ O ₄ P ₂	C ₂₉ H ₃₃ CrN ₃ O ₃ P ₂	C ₂₉ H ₃₄ ClCrN ₂ P ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	558.45	585.52	559.97
Farbe	gelb	gelb	braun
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P1̄</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	11.262(2) 14.220(3) 17.443(4)	12.7672(2) 17.6292(3) 26.0903(5)	9.0203(4) 9.7349(4) 17.0038(7)
α, β, γ (°)	90.00 102.91(3) 90.00	90.00 90.00 90.00	106.090(3) 100.813(3) 94.728(4)
Zellvolumen (Å ³)	2723.0(9)	5870.2(2)	1394.8(1)
Formeleinheiten Z	4	8	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.362	1.325	1.333
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.572	0.533	0.641
Gemessene Reflexe	44916	108511	23987
Symmetrieunabh. Reflexe	6262, R _{int} = 0.0350	7917, R _{int} = 0.0484	6659, R _{int} = 0.0281
Beobachtete Reflexe	5107	5717	4867
Anzahl der Parameter	329	352	320
GOF (<i>F</i> ²)	1.035	0.908	0.865
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0291	0.0356	0.0284
wR ₂ (alle Daten)	0.0815	0.0877	0.0652

	25	28	29
Summenformel	$C_{31}H_{39}CrN_2P_2$	$C_{14}H_{29}Cl_2CrO_3$	$C_{52}H_{70}Al_2Cl_4Cr_2N_4P_4$
Molmasse ($g \cdot mol^{-1}$)	553.58	368.27	1174.76
Farbe	schwarz	grün-gelb	hellblau
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9.52110(10) 16.3606(3) 37.1799(8)	8.9517(3) 13.2013(3) 14.9130(5)	10.601(2) 15.658(3) 27.998(6)
α, β, γ (°)	90.00 90.00 90.00	90.00 91.220(3) 90.00	73.90(3) 86.23(3) 79.93(3)
Zellvolumen (Å ³)	5791.6(2)	1761.93(9)	4395.5(15)
Formeleinheiten Z	8	4	2
Dichte ($g \cdot cm^{-3}$)	1.270	1.388	0.888
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	150(2)
μ (Mo K α) [mm^{-1}]	0.528	0.956	0.486
Gemessene Reflexe	61117	26361	47125
Symmetrieunabh. Reflexe	10908, $R_{int} = 0.0428$	3742, $R_{int} = 0.0179$	15463, $R_{int} = 0.0765$
Beobachtete Reflexe	8777	3173	7070
Anzahl der Parameter	659	180	541
GOF (F^2)	0.854	1.034	0.813
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0287	0.0274	0.0637
wR_2 (alle Daten)	0.0583	0.0755	0.1448

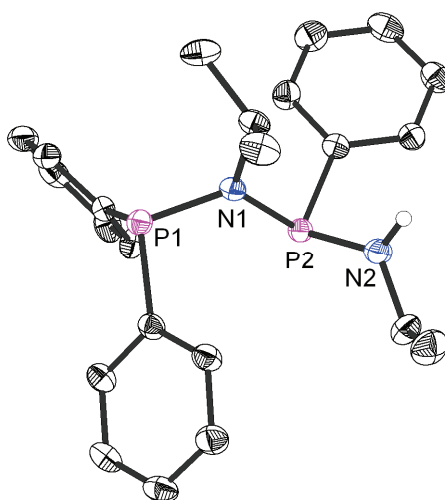
Weitere Molekülstrukturen:



Molekülstruktur von **1** im Kristall.



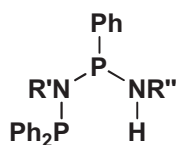
Molekülstruktur von **6** im Kristall.



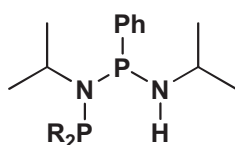
Molekülstruktur von **7** im Kristall.

	1	6	7
Summenformel	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ P ₂	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ P ₂	C ₃₉ H ₅₈ N ₂ P ₂
Molmasse (g·mol ⁻¹)	408.44	394.41	616.81
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P1̄</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	10.6402(7) 17.378(2) 13.2324(9)	8.902(2) 9.978(2) 24.459(5)	10.7235(4) 11.0167(4) 15.0329(6)
α, β, γ (°)	90.00 108.146(5) 90.00	90.00 90.00 90.00	82.176(3) 82.062(3) 84.878(3)
Zellvolumen (Å ³)	2325.0(3)	2172.5(8)	1738.06(11)
Formeleinheiten Z	4	4	2
Dichte (g·cm ⁻³)	1.167	1.206	1.179
Temperatur (K)	200(2)	200(2)	200(2)
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.199	0.210	0.155
Gemessene Reflexe	34864	28706	28888
Symmetrieunabh. Reflexe	4942, R _{int} = 0.1154	4279, R _{int} = 0.0491	7989, R _{int} = 0.0349
Beobachtete Reflexe	3112	3836	5491
Anzahl der Parameter	257	248	366
GOF (<i>F</i> ²)	0.945	0.993	0.873
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0553	0.0297	0.0398
wR ₂ (alle Daten)	0.1464	0.0677	0.0976

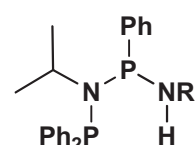
Tafel 1: Verbindungen dieser Arbeit



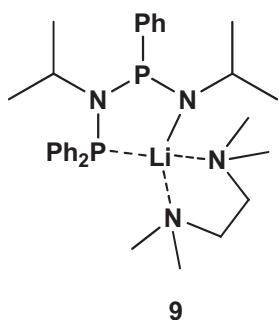
- 1: R' = *i*-Pr, R'' = *i*-Pr
 2: R' = *c*-Hex, R'' = *i*-Pr
 3: R' = *i*-Pr, R'' = *c*-Hex
 4: R' = *c*-Hex, R'' = *c*-Hex



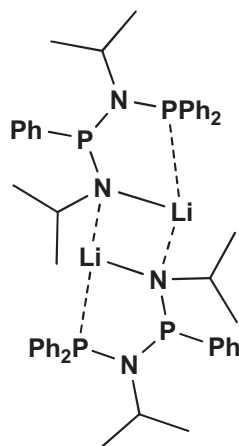
- 5: R = *c*-Pen
 6: R = Ad



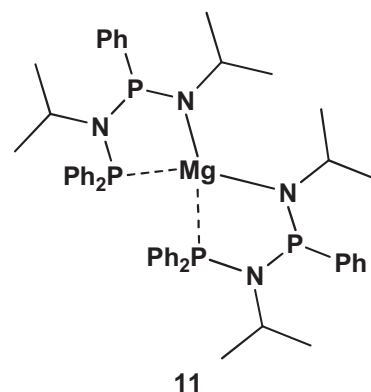
- 7: R = Et
 8: R = (CH₂)₃Si(OEt)₃



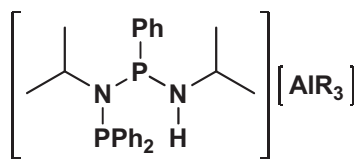
9



10



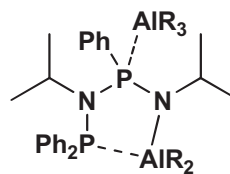
11



12, 13

12: R = Me

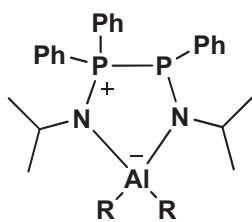
13: R = Et



14, 15

14: R = Me

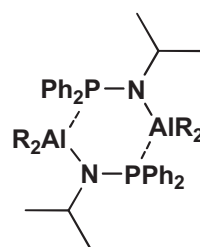
15: R = Et



16, 17

16: R = Me

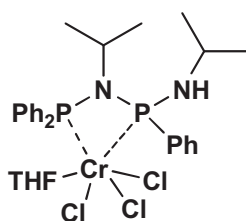
17: R = Et



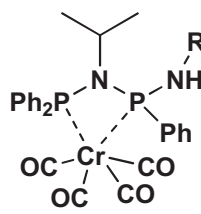
18, 19

18: R = Me

19: R = Et



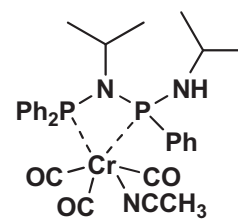
20



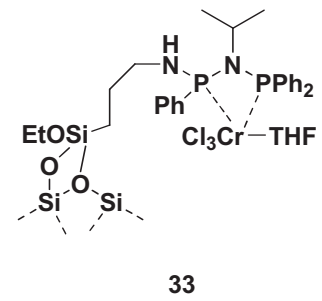
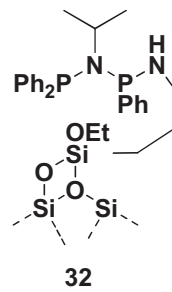
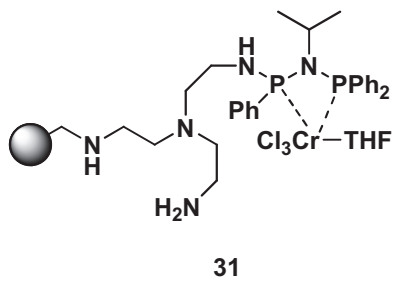
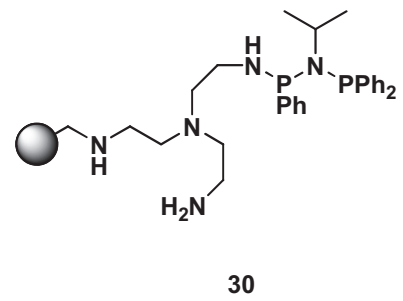
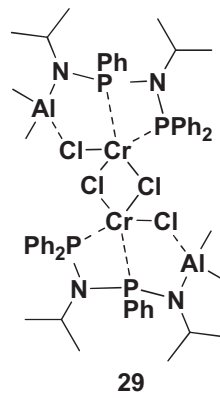
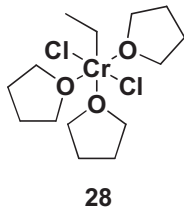
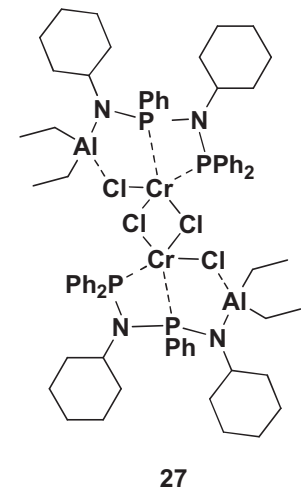
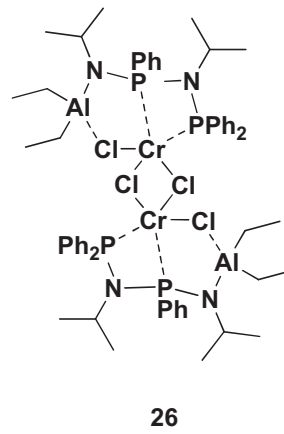
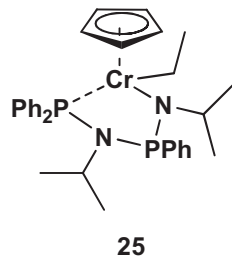
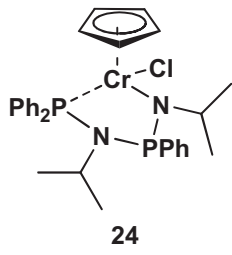
21, 22

21: R = *i*-Pr

22: R = Et



23



Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Rostock, den 29. September 2010

