

Homogen und heterogen katalysierte Dimerisierungsreaktionen von Olefinen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Fakultät für
Biologie, Chemie und Geowissenschaften der
Universität Bayreuth

vorgelegt von
Tanja Englmann
aus Pullenreuth

2011

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Tag der Einreichung: 10. Januar 2011

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 13. April 2011

Amtierender Dekan: Prof. Dr. S. Clemens

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Papastavrou

1. Gutachter: Prof. Dr. H. G. Alt

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Srohriegl

Prof. Dr. B. Weber

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis September 2010 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt

danke ich für die interessante Themenstellung und die wohlwollende Unterstützung.

Durch große wissenschaftliche Freiheit, stete Hilfsbereitschaft und wertvolle Ratschläge hat er sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Der Firma **Conoco Phillips** danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre: Im Speziellen danke ich Frau Christine Denner für stete Hilfsbereitschaft, Herrn Julian Lang für fruchtende Diskussionen, Herrn Matthias Dötterl fürs „Nachdenken“ und die 3-Phasensysteme¹, sowie Frau Franziska Klemm, dass sie mich auf engen Raum ertragen hat.

Herrn Christian Görl danke ich für interessante Anregungen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Danken möchte ich ebenfalls Herrn Peter Thoma für zahlreiche Diskussionen am Kaffee-Automaten und die Unterstützung bei NMR-Problemen.

Auch allen ehemaligen Kollegen, die mich in irgendeiner Weise während meiner Doktorarbeit unterstützt haben, gebührt Dank. Zu nennen wären hier: Herr Mohamed Abdelbagi, Herr Haif Al Shammari, Herr Khalil Ahmad, Herr Hamdi Ali Elagab, Herr Uwe Schaller, Frau Andrea Rimkus, Herr Frank Lüdel und Herr Sergey Baranov.

Für die stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei allen organisatorischen Aufgaben möchte ich mich bei Frau Marlies Schilling und Herrn Walter Kremnitz bedanken.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Gläßner, Frau Ulrike Lacher und Frau Susanne Edinger für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises sowie den Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl AC II für die freundliche Zusammenarbeit.

Danken möchte ich auch meinen Musikerkolleginnen und -kollegen der Jugendblaskapelle Kemnath und der Fichtelgebirgskapelle Ebnath, vor allem Katja, Christoph und Jacqueline für die moralische Unterstützung fernab der Chemie.

Den größten Dank verdient meine Familie, die mich immer und überall unterstützt und gefördert hat.

¹ DE202009008612

Für Stefan

*My English makes me
so fast nobody after!*

Loddar

Abkürzungsverzeichnis

[1]	Literaturverweis
1,2	Nummerierung der Substanzen
1,2	Nummerierung der Atome
Å	Angström
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
BuOH	Butanol
ca.	circa
CN	Cetanzahl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp ₂ ZrCl ₂	Zirkonocendichlorid
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
δ	chemische Verschiebung in ppm
d	Dublett
dd	dubliziertes Dublett
DME	1,2-Dimethoxyethan
eq.	Äquivalent
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Et ₂ O	Diethylether
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC/MS	gaschromatographisch gekoppelte Massenspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
ⁿ J	Kopplung über n Bindungen
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
L	Ligand
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
LM	Lösungsmittel

Abkürzungsverzeichnis

m	Multiplett, Masse
M	Metall
M ⁺	Molekülion in der Massenspektrometrie
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
m/e	Masse/Elementarladung
min	Minute(n)
M _L	Masse Ligand in der Massenspektrometrie
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis Masse/Ladung in der Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	Parts per million
R	Rest
RT	Raumtemperatur
t	Triplett, tertiär, Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn over frequency
TON	Turn over number
WHSV	Weight hourly space velocity
z. B.	zum Beispiel

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
ALLGEMEINER TEIL.....	5
1 METALLOKOMPLEXE DES TITANS, ZIRKONIUMS UND HAFNIUMS: KATALYSATORVORSTUFEN FÜR DIE DIMERISIERUNG UND OLIGOMERISIERUNG VON HÖHEREN 1-ALKENEN	5
1.1 Allgemeines.....	5
1.2 Homogene Oligomerisierungsreaktionen von 1-Alkenen mit den aktivierten Komplexen 1-13	7
1.2.1 Homogene Oligomerisierung von 1-Penten mit den aktivierten Komplexen 1-13	8
1.2.2 Homogene Oligomerisierung von 1-Hexen mit den aktivierten Komplexen 2-8 und 10-13	10
1.2.3 Homogene Kupplungsreaktionen von 1-Hexen und 1-Penten mit den Komplexen 2, 5, 7, 10 und 12	12
1.2.4 Einfluss von Additiven bei der katalytischen Dimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen mit Komplex 2	17
1.2.5 Homogene Kupplungsreaktionen von linearen und methyl-verzweigten α -Olefinen mit aktiviertem Zirkonocendichlorid	20
1.3 Heterogene Dimerisierungsreaktionen von 1-Alkenen mit aktiviertem Zirkonocendichlorid	25
1.3.1 Aufbau des Festbettreaktors	25
1.3.2 Durchführung der heterogenen Dimerisierungsversuche	26
1.3.3 Darstellung heterogener Katalysatoren.....	27
1.3.4 Einfluss des Trägermaterials.....	28
1.3.5 Einfluss des Beladungsverhältnisses	34
1.3.6 Einfluss der Aktivierungsrate mit MAO.....	36
1.3.7 Monomer-Toluol-Verhältnis	38
1.3.8 Einfluss der WHSV	40
1.3.9 Heterogene Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen	42
2 DI(IMINO)PYRIDINKOMPLEXE	45
2.1 Allgemeines.....	45
2.2 Di(imino)pyridinkomplexe mit 3d-Übergangsmetallen	46
2.2.1 Synthese und Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Verbindung 14	47
2.2.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe 15-21	51
2.3 Homogene Dimerisierung von 1-Alkenen mit den Komplexen 15-21	54
2.3.1 Homogene Dimerisierung von 1-Hexen mit den Komplexen 15-21	54

Inhaltsverzeichnis

2.3.2 Homogene Codimerisierung von 1-Hexen und 1-Penten mit den Komplexen 15, 17, 18, 20 und 21	56
2.4 Di(imino)pyridin-Eisen(III)-Komplexe	59
2.4.1 Synthese und Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Verbindungen 22-30	59
2.4.2 Synthese und Charakterisierung der Eisen(III)-Komplexe 31-39	62
2.5 Homogene Dimerisierungsreaktionen von 1-Alkenen mit den Komplexen 31-39	65
2.5.1 Homogene Dimerisierung von 1-Hexen mit den Komplexen 31-39	65
2.5.2 Homogene Kupplungsreaktionen von 1-Hexen und 1-Penten mit den Komplexen 31-34 und 36-39	69
EXPERIMENTELLER TEIL	73
1 ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN	73
2 PHYSIKALISCH CHEMISCHE MESSMETHODEN	73
2.1 NMR-Spektroskopie	73
2.2 Gaschromatographie	74
2.3 GC/MS-Spektroskopie	74
2.4 Massenspektrometrie	74
2.5 Elementaranalysen	75
3 SYNTHSEVORSCHRIFTEN	75
3.1 Vorschrift zur Darstellung der Di(imino)pyridin-Verbindungen 14, 22-30	75
3.2 Vorschrift zur Darstellung der Di(imino)pyridin-Komplexe 15-21 und 31-39 ..	75
3.3 Homogene Dimerisierung von α -Olefinen mit den Komplexen 1-13, 15-21, 31-39	76
3.4 Heterogene Dimerisierung von 1-Penten bzw. 1-Hexen im Festbettreaktor ..	76
ZUSAMMENFASSUNG	77
SUMMARY	80
LITERATURVERZEICHNIS	83
ANHANG	91

Einleitung und Problemstellung

Seit der Verleihung des Nobelpreises im Jahr 1901 haben sich zahlreiche Chemiker auf dem Gebiet der Katalysforschung verdient gemacht. Beginnend im Jahr 1909 mit W. Ostwald^[1-4], der den Begriff „Katalyse“ maßgeblich prägte, über K. Ziegler und G. Natta, welche Ethylen bzw. Propylen polymerisierten (1963)^[5-10], bis zu R. F. Heck, E. Negishi und A. Suzuki im Jahr 2010, deren Namen für palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen stehen^[11-16].

Ein aktuelles Forschungsgebiet der Katalyse befasst sich mit der Erschließung neuer Rohstoffquellen als Alternative zum knapper werdenden Erdöl^[17]. Nachwachsende Rohstoffe wie Cellulose oder pflanzliche Öle^[18-21] rücken in den Fokus, sowie die Veredelung von Erdölbegleitgas^[22-24]. Dieses besteht wie Erdgas hauptsächlich aus Methan und wurde bisher fast nur thermisch verwertet. Über katalytische Prozesse kann Methan zu Methanol^[25-29] oxidiert und weiter zu Propen umgesetzt werden^[30]. Auch die in Ö Raffinerien anfallenden Nebenprodukte wie z.B. kurzkettige α -Olefine können katalytisch dimerisiert oder oligomerisiert werden und so Benzin oder Diesel als Additiv beigemischt werden^[31-40]. Da Dieselmotoren im Vergleich zu Ottomotoren einen wesentlich geringeren Kraftstoffverbrauch haben, wird im Hinblick auf den Wirkungsgrad Diesel bevorzugt.

Beim Dieselmotor entzündet sich der Kraftstoff in der komprimierten heißen Luft (700-900 °C) im Motor von selbst. Die Zündwilligkeit eines Dieselmotors wird durch die Cetanzahl CN (**ce**tane **nu**number) beschrieben. Die Cetanzahl wird durch das Verbrennen einer Substanz im genormten Einzylindermotor beschrieben. Als Referenzen dienen 1-Methylnaphthalen (CN = 0) und „Cetane“ (n-Hexadecan; CN = 100)^[34,38,41]. Da die Oktanzahl für Benzin ähnlich ermittelt wird, kann man die Cetanzahl auch über die MON (**mo**tor **o**ctane **nu**number) berechnen^[42]:

$$CN = 60 - \frac{MON}{2}$$

Generell kann man sagen, je länger und unverzweigter die Kohlenwasserstoffmoleküle, desto größer die Cetanzahl und umso niedriger die Zündtemperatur^[38,44,45]. Durch zu späte Zündungen kommt es zum „Nageln“ des Dieselmotors, was neben

einer unvollständigen Verbrennung zu erhöhtem Partikelaustritt und größerer Geräuschemission führt^[42].

1-Hexen hat eine Cetanzahl von 27, während sie bei einem Hexendimer, wie z.B. für 1-Dodecen bei 71 liegt und 1-Octadecen (Hexentriemer) eine CN von 90 erreicht^[41]. Unter Berücksichtigung, dass die Cetanzahl für Standarddiesel über 51 liegt, zündet Diesel bei höheren Cetanzahlen schneller und verbrennt nahezu ohne Rückstände, wie der ARAL Ultimate Diesel mit CN > 60^[46]. Geeignete Additive zur Verbesserung der Dieselqualität liefern die Dimere von 1-Penten und 1-Hexen: 1-Decen (CN = 56), 1-Undecen (CN = 65) und 1-Dodecen (CN = 71)^[41].

Der Mechanismus der Dimerisierung läuft über eine Polyadditionsreaktion des Olefins an die M-H oder M-C-Bindung.

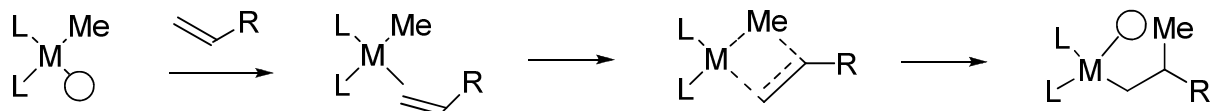


Abbildung 1: Mechanismus der Olefin-Insertion nach Cossee und Arlman^[47,48].

Die Metallhydrid-Spezies wird über β -Wasserstoff-Eliminierung unter Abspaltung des olefinischen Produkts gebildet^[49-51]. Im Gegensatz zur Polymerisation ist bei der Dimerisierung eine hohe Abbruchwahrscheinlichkeit erwünscht.

Bei der Insertion von 1-Penten oder 1-Hexen besteht die Möglichkeit einer 1,2- oder einer 2,1-Insertion. So entsteht nach dem ersten Insertionsschritt entweder eine Metall-n-Alkylgruppe (1,2-Insertion) oder eine Metall-iso-Alkylgruppe (2,1-Insertion). Beim nächsten Schritt bestehen wieder beide Insertions-Möglichkeiten, wodurch vier verschiedene Metall-Alkyl-Zwischenstufen gebildet werden können. Nach anschließender β -H-Eliminierung^[52,53] entstehen bei der Penten-Dimerisierung die Primärprodukte cis/trans-3-Decen, cis/trans-4-Decen, 4-Methylennonan, cis/trans-6-Methyl-4-nonen, cis/trans-6-Methyl-3-nonen, sowie 4-Methylen-5-methyloctan. Bei der Dimerisierung von 1-Hexen sind dies die zehn Analoga cis/trans-4-Dodecen, cis/trans-5-Dodecen, cis/trans-5-Methylenundecan, cis/trans-7-Methyl-5-undecen, cis/trans-7-Methyl-4-undecen und 5-Methylen-6-methyldecan. Anschließend sind Isomerisierungsreaktionen möglich, bei denen sieben weitere Isomere gebildet werden können. **Abbildung 2** gibt einen Überblick über die Dimerisierungs- und

Isomerisierungsprodukte von 1-Hexen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden jeweils nur die trans-Produkte in die Übersicht aufgenommen.

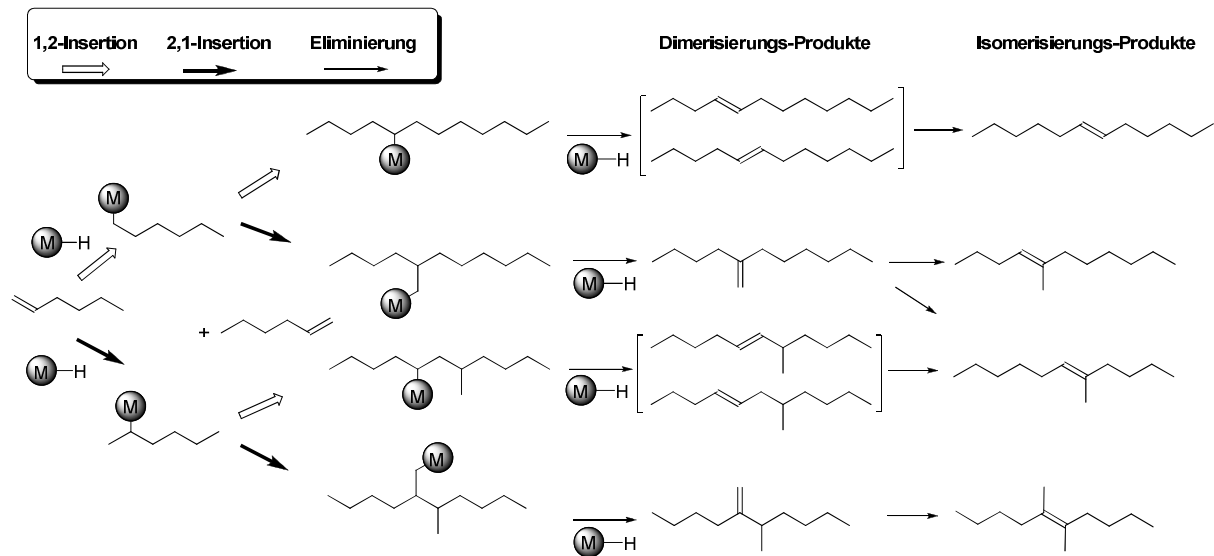


Abbildung 2: Allgemeines Schema zur Dimerisierung von 1-Hexen zu verschiedenen Dodecen-Isomeren.

Auf Grund der eng beieinander liegenden Siedepunkte ist eine destillative Trennung der einzelnen Dimere nur schlecht möglich.

Bei der Durchführung dieser Arbeit sollte neben der Dimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen vor allem die Codimerisierung beider Monomere angestrebt werden. Dafür sollten geeignete Katalysatoren gefunden werden, die eine hohe Selektivität für Undecen-Isomere aufweisen.

Aktivierte Metallocen-Komplexe haben ein hohes Polymerisationspotential gegenüber kurzkettigen α -Olefinen wie Ethen oder Propen. Ihr Verhalten bei der Dimerisierung langkettiger α -Olefine, wie 1-Penten und 1-Hexen ist dagegen wenig untersucht. Die Literatur beschränkt sich hauptsächlich auf Copolymerisationen von Ethen oder Propen mit längeren α -Olefinen oder deren Oligomerisierung^[54-67].

Di(imino)pyridin-Eisen(III)komplexe zeigen hohe Aktivitäten bei der Oligomerisierung und Polymerisation von Ethen, während 1-Hexen bzw. 1-Okten als Comonomere nur sehr begrenzt in das Polymer eingebaut werden^[68-70]. Sie sind aber in der Lage, 1-Buten oder 1-Hexen mit hohen Selektivitäten zu dimerisieren^[71,72]. Diese Komplexe

können deshalb ebenfalls als geeignete Kandidaten für die Dimerisierung von höheren α -Olefinen in Betracht gezogen werden.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen. Hierfür sollten geeignete Katalysatoren gefunden werden, die eine hohe Selektivität für Undecen-Isomere aufweisen.

Konkret stellten sich folgende Aufgaben:

- Synthese und Charakterisierung von Di(imino)pyridin-Komplexen
- Untersuchung der synthetisierten Verbindungen sowie weiterer Metallocenkatalysatoren auf ihr Verhalten bei der Dimerisierung von 1-Alkenen
- Untersuchung verschiedener Parameter (Zentralmetall, Additive) auf homogene Dimerisierungsreaktionen von 1-Hexen
- Heterogenisierung von Zirkonocendichlorid auf unterschiedlichen Trägermaterialien
- Untersuchung der dargestellten heterogenen Katalysatoren im Festbettreaktor hinsichtlich Aktivität und Selektivität bei der Dimerisierung von 1-Hexen und 1-Penten
- Optimierung von Reaktionsparametern (Metallbeladung des Trägers, Aktivierungsrate, Weight Hourly Space Velocity) bei heterogenen Dimerisierungsreaktionen.
- Charakterisierung der Reaktionsprodukte vor allem mittels Gaschromatographie

Allgemeiner Teil

1 Metallocenkomplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums: Katalysatorvorstufen für die Dimerisierung und Oligomerisierung von höheren 1-Alkenen

1.1 Allgemeines

Die ersten katalytischen Polymerisationen von α -Olefinen gehen auf Karl Ziegler^[7,8] und Giulio Natta^[9] zurück. Sie entdeckten die Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation von Ethylen und Propylen mit Titanhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumalkylen.

Eine deutliche Verbesserung der Mikrostruktur der Polymere brachten die „single-site“ Katalysatoren von Breslow und Newburg^[73] bzw. Natta^[74], bei denen Titanocendichlorid (Cp_2TiCl_2) mit Diethylaluminiumchlorid aktiviert wird. Allerdings zeigten diese Systeme geringe Aktivitäten bei der Ethylenpolymerisation. Dieses Problem konnte erst Anfang der 80er Jahre durch den Einsatz von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator behoben werden^[75,76]. MAO entsteht bei der kontrollierten Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA), wobei die Struktur in einem dynamischen Gleichgewicht aus linearen, vernetzten und käfigartigen Strukturen liegt^[77-79] (vgl. **Abbildung 3**).

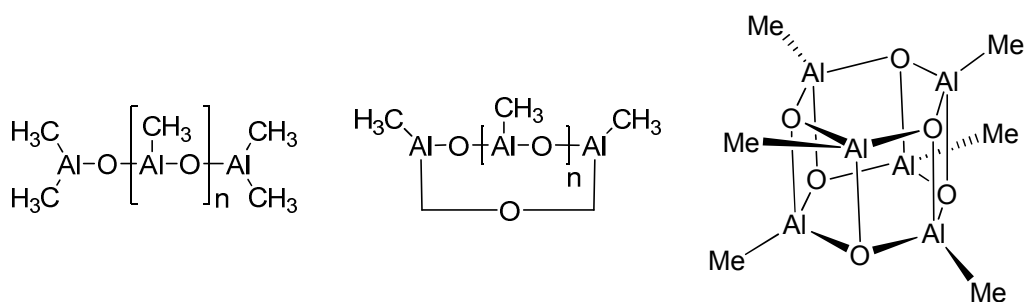


Abbildung 3: Bausteine von MAO-Oligomeren^[77].

Bei der Aktivierung durch MAO wird das Metallocendichlorid zunächst methyliert. Anschließend wird unter Einfluss der Lewis-aciden MAO-Zentren ein Methylanion abstrahiert und es entsteht ein Metallocenmonomethylkation mit einer freien Koordinationsstelle am Metall, an die das Olefin koordinieren kann. $[\text{MAO-CH}_3]^+$ bildet hierbei das stabilisierende Anion^[80,81].

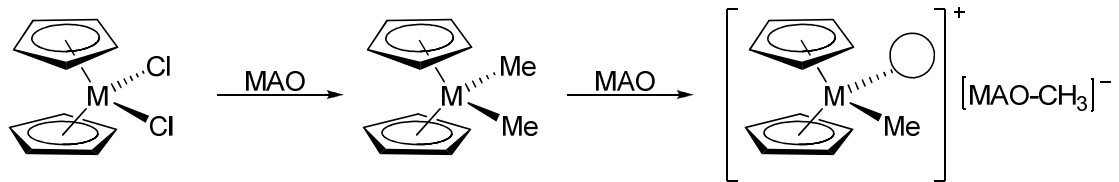


Abbildung 4: Mechanismus der Aktivierung eines Metallocenkomplexes mit MAO^[80,81].

Methylaluminoxan als Cokatalysator stellt einen erheblichen Kostenfaktor dar, weil es meist in hohem Überschuss eingesetzt werden muss. Dies ist auf den geringen Anteil an Käfigstrukturen zurückzuführen, welche hauptsächlich für die Aktivierung des Metallzentrums notwendig sind^[82,83].

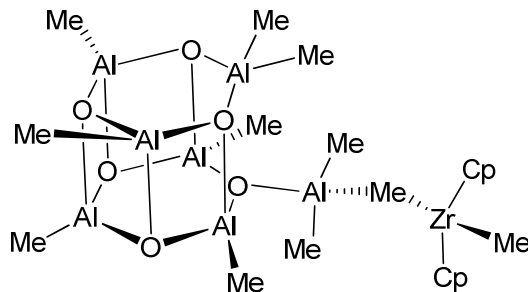


Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkung einer aktiven MAO-Spezies mit einem Zirkonocenkomplex.

Durch gezielte Variation des Ligandensystems können nicht nur die Aktivität des Katalysators, sondern auch die Eigenschaften des Polymers beeinflusst werden. So führt ein Verbrücken der Ringsysteme zu einer kleineren Öffnung des Koordinationsraumes, so dass sich prochiral definierte Monomere selektiv anlagern und dadurch stereoreguläre Polymere gebildet werden können^[63,84-86].

Ein solcher Katalysator ist z.B. der Razavi-Katalysator zur Darstellung von syndiotaktischem Polypropylen^[85,87-91].

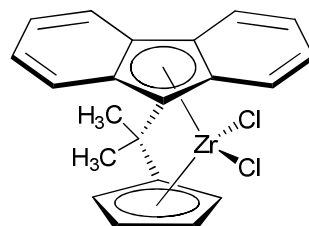


Abbildung 6: Razavi-Katalysator^[90,91].

Die gesteuerte Anlagerung von Monomeren ist aber nicht nur mit Metallocen-Katalysatoren möglich. So wurden auch Halbsandwich-Komplexe^[92-95] entwickelt, welche auf Grund ihrer extremen Bindungswinkel der Brückenatome auch unter dem Namen *Constrained Geometry Catalysts* (CGC) bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden unverbrückte Metallocenkomplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums eingesetzt, welche in **Abbildung 7** zu sehen sind.

Die Katalysatorvorstufen **1-3** sind kommerziell erhältlich, die Komplexe **4-13** wurden in der Arbeitsgruppe Alt synthetisiert und charakterisiert^[96-98].

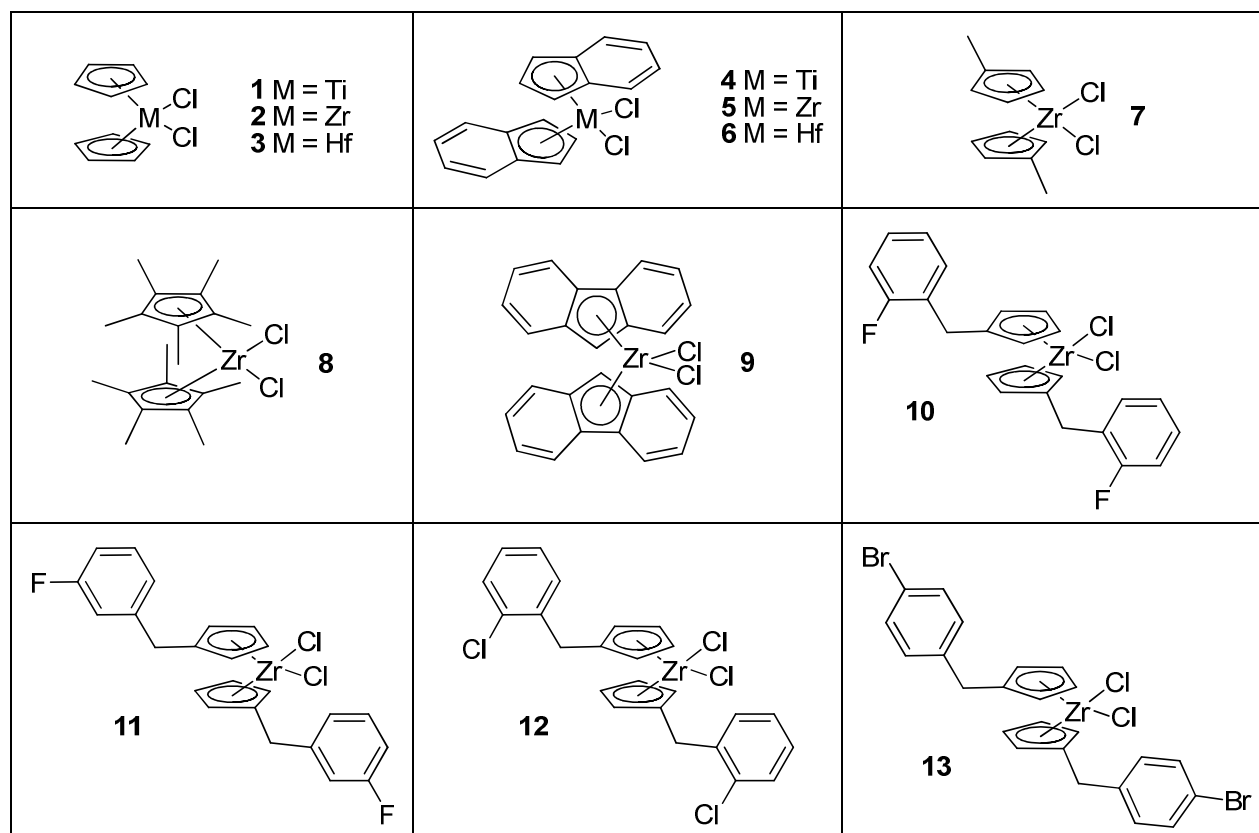


Abbildung 7: Übersicht über die verwendeten Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen 1-13.

1.2 Homogene Oligomerisierungsreaktionen von 1-Alkenen mit den aktivierten Komplexen 1-13

Um die Komplexe **1-13** auf ihre Aktivität bei der Oligomerisierung und ihre Selektivität bezüglich der Dimerisierung von α -Olefinen zu testen, wurden 1-Penten bzw. 1-Hexen separat als Monomere eingesetzt. Zusätzlich wurde der Einfluss von Additiven auf die Reaktionsprodukte untersucht.

Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte über Gaschromatografie bzw. GC/MS, da die Isomeren der einzelnen Dimerisierungs- bzw. Oligomerisierungsprodukte wegen der eng beieinander liegenden Siedepunkte (164,0-173,0 °C für Decene) nicht destillativ getrennt werden konnten.

Eine komplette Auflistung aller homogenen Dimerisierungsversuche findet sich im Anhang, **Tabelle D**.

1.2.1 Homogene Oligomerisierung von 1-Penten mit den aktivierten Komplexen 1-13

Die Komplexe 1-13 wurden mit MAO im Verhältnis M:Al = 1:500 aktiviert und die Reaktionsprodukte anhand der Retentionszeiten der GC-Spektren ermittelt. **Tabelle 1** gibt einen Überblick über die mit den aktivierten Komplexen 1-13 erhaltenen Aktivitäten und Umsätze.

Tabelle 1: Ergebnisse der Pentendimerisierung mit den aktivierten Komplexen 1-13.

Komplex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Aktivität [kg/mol·h]	-	16	1	-	1	-	32	1	-	23	14	15	1
Umsatz [%]	-	97	18	-	26	-	95	2	-	66	42	65	16

Für alle Komplexe zeigte sich jeweils ein Hauptprodukt je Anlagerungsschritt (siehe **Abbildung 8**), wodurch Isomerisierungsreaktionen ausgeschlossen werden konnten. Die Hauptprodukte mit zugehöriger Retentionszeit sind in **Tabelle 2** zu sehen.

Tabelle 2: Retentionszeiten (GC) der Hauptprodukte bei der Dimerisierung von 1-Penten mit den Metallocen-Komplexen 1-13.

Verbindung	Formel	Retentionszeit [min]
5-Decen	C ₁₀ H ₂₀	27,7
5-Pentadecen	C ₁₅ H ₃₀	32,5
trans-9-Eicosen	C ₂₀ H ₄₀	34,7
12-Pentacosen	C ₂₅ H ₅₀	36,4
Triacontene	C ₃₀ H ₆₀	38,5-39,5
Pentatriacontene	C ₃₅ H ₇₀	43,5-45,1

Die C₃₀- und C₃₅-Körper konnten mit der vorliegenden Datenbank (NIST MS Search 2.0, 2005) nicht genau identifiziert werden. Auf Grund der generellen Tendenz zu unverzweigten Produkten kann man davon ausgehen, dass es sich ebenfalls um li-

neare Oligomere handelt. **Abbildung 8** zeigt exemplarisch die detektierten Produkte der Pentendimerisierungsreaktion mit dem Katalysator $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

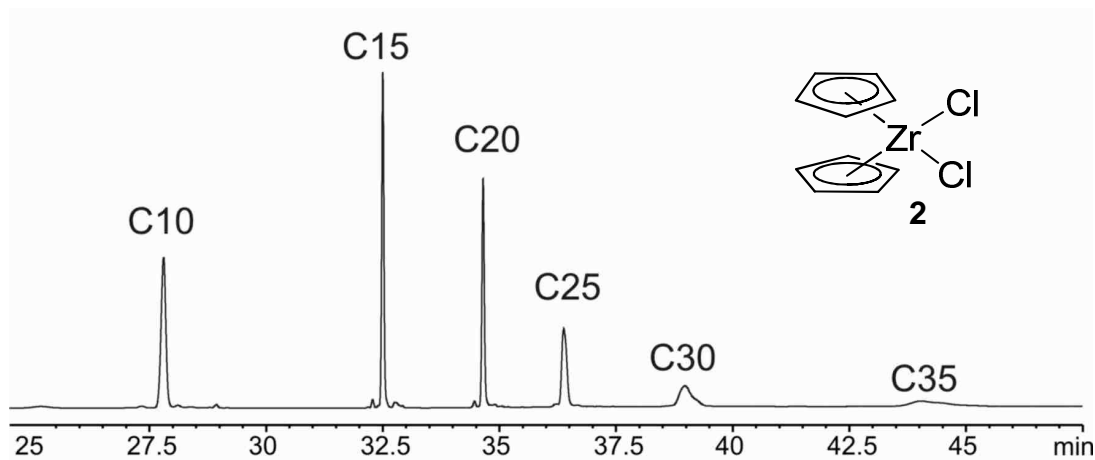


Abbildung 8: Detektierte Produkte bei der Umsetzung von 1-Penten mit dem aktivierten Komplex 2 (1:500 MAO).

Mit Hilfe von GC-Analysen wurden die Produktzusammensetzungen ermittelt (**Abbildung 9**).

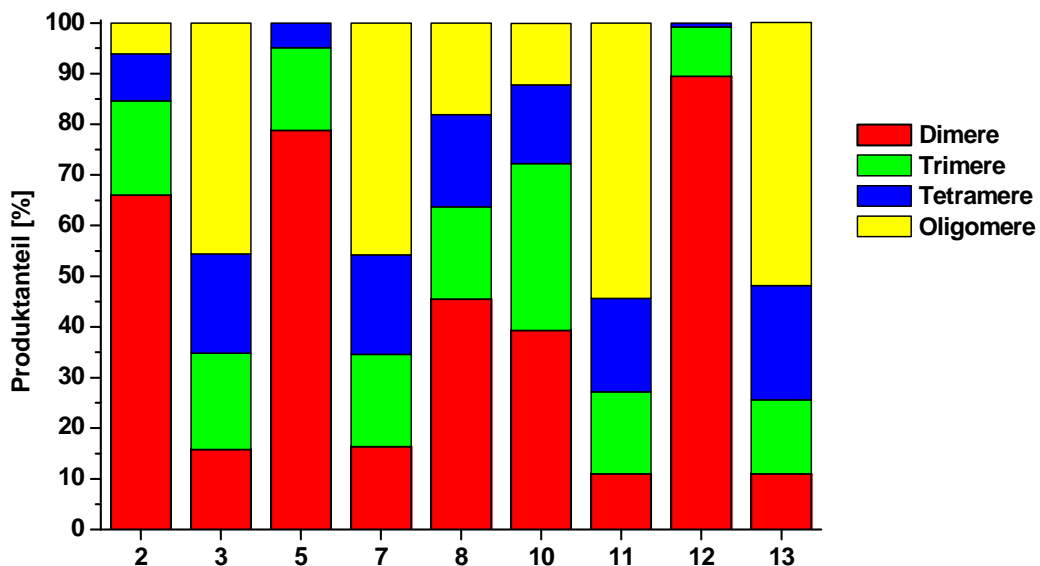


Abbildung 9: Produktverteilung bei der Dimerisierung von 1-Penten mit den aktivierten Komplexen 2-3, 5, 7-8, 10-13 (M:Al = 1:500).

Mit den Komplexen **1**, **4**, **6** und **9** konnte kein Umsatz erzielt werden. Der höchste Umsatz (97%) konnte mit dem Katalysator **2/MAO** erreicht werden. Die Dimerenselektivität lag bei 66%, die Aktivität nur bei 16 kg/mol-h.

Die höchste Aktivität lieferte das Katalysatorsystem **7** mit 32 kg/mol-h und einem Umsatz von 95% des 1-Pentens. Der Dimerenanteil am Gesamtprodukt lag bei 16%. Die höchste Dimerenselektivität erreichten Komplex **12/MAO** mit 90% und einer Aktivität von 15 kg/mol-h, sowie Komplex **5/MAO** mit 79%. Beide Katalysatoren produzierten keine höheren Oligomere. Beim Versuch mit Verbindung **5** wurde nur eine Aktivität von 1 kg/mol-h erreicht, was am niedrigen Penten-Umsatz (26%) lag. Eine relativ hohe Aktivität erreichte der aktivierte Komplex **10** mit 23 kg/mol-h. Die Produkte der mit Verbindung **11** katalysierten Pentendimerisierungsreaktion waren hauptsächlich Oligomere (54%), die Aktivität lag bei 14 kg/mol-h.

1.2.2 Homogene Oligomerisierung von 1-Hexen mit den aktivierten Komplexen 2-8 und 10-13

Analog zur Oligomerisierung von 1-Penten wurden die aktivierten Komplexe **2-8** und **10-13** auch für die Oligomerisierung von 1-Hexen eingesetzt. **Tabelle 3** zeigt die dabei erhaltenen Umsätze und Aktivitäten.

Tabelle 3: Ergebnisse der Hexendimerisierung mit den aktivierten Komplexen 1-13.

Komplex	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
Aktivität [kg/mol-h]	27	1	-	1	-	15	1	12	4	24	3
Umsatz [%]	97	2	-	4	-	23	1	34	6	27	5

Auch bei der Hexenoligomerisierung (MAO 1:500) mit den Komplexen **2-8**, und **10-13** wurde für jede Hexenaddition ein Hauptprodukt erhalten, während allein bei den Dodecenen 18 Isomere möglich sind. Eine Übersicht der einzelnen Hauptprodukte inklusive der Retentionszeiten ist in **Tabelle 4** zu sehen.

Tabelle 4: Retentionszeiten (GC) der Hauptprodukte bei der Dimerisierung von 1-Hexen mit aktivierten Metallocen-Komplexen.

Verbindung	Formel	Retentionszeit [min]
6-Dodecen	$C_{12}H_{24}$	31,0
12-Octadecen	$C_{18}H_{36}$	34,3
11-Tetracosen	$C_{24}H_{48}$	36,5
Triacontene	$C_{30}H_{60}$	39,6-40,4
Hexatriacontene	$C_{36}H_{72}$	47,1-49,2

Wie auch bei den Penten-Oligomeren lieferte der Abgleich der Massenspektren mit der NIST-Datenbank für höhere Oligomere keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Da aber auch für die Hexen-Dimerisierung bei den Dimer- und Trimerfraktionen lineare Alkene detektiert wurden, sind für die Oligomere mit Monomeranzahl >3 ebenfalls lineare Produkte zu erwarten. Die Selektivität bezüglich der Dimere zeigt die folgende **Abbildung 10**.

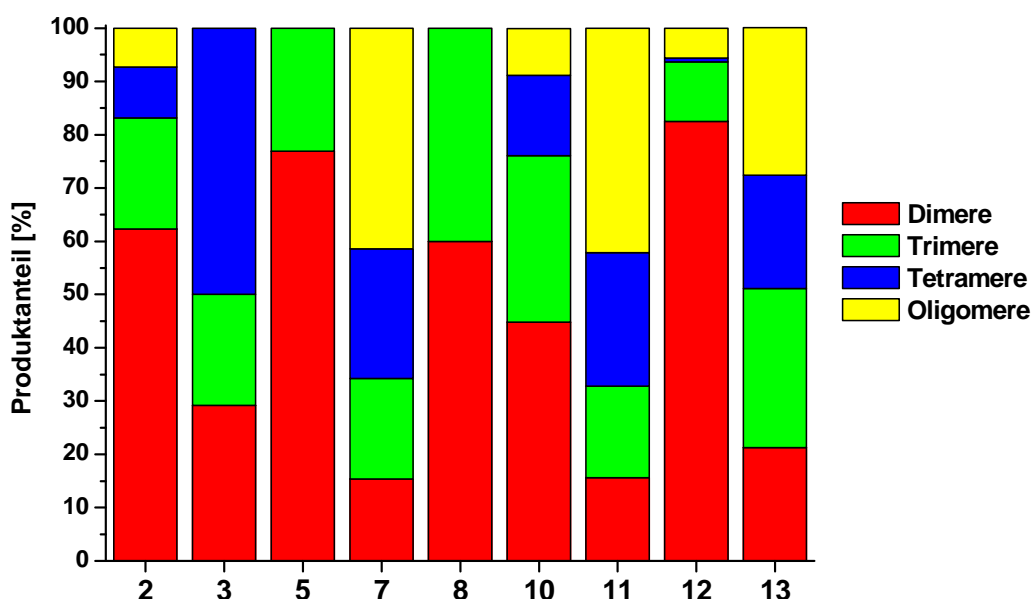


Abbildung 10: Produktverteilung bei der Dimerisierung von 1-Hexen mit den Komplexen 2-3, 5, 7-8, und 10-13.

Mit den aktivierten Komplexen **4** und **6** konnte kein Umsatz erzielt werden. Den höchsten Umsatz erreichte wiederum Komplex **2** mit 97% und einer Aktivität von 27 kg/mol·h. Janiak erreichte mit demselben Komplex bei der Hexen-Oligomerisierung 3,4 kg (Oligomer)/(g Zr·h), allerdings mit einer wesentlich höheren Aktivierungsrate (MAO:Zr = 1:4000)^[99].

Die Dimerenselektivität von Komplex **2** lag mit 62% um einiges höher als der Durchschnitt (43%). Der höchste Dimerenanteil (83%) wurde mit der aktivierten Verbindung **12** mit 24 kg/mol-h produziert.

Die Komplexe **3**, **5**, und **8** erreichten nur eine Aktivität von 1 kg/mol-h. Der maximale Hexen-Umsatz lag bei 4% (Komplex **5**). Dafür lieferten die Dimerisierungsreaktionen mit den Komplexen **8** und **5** ausschließlich Dimere und Trimere (60% bzw. 40% (**8**) und 77% bzw. 23% (**5**)). Der höchste Gehalt an Tetrameren mit 50% wurde für das Katalysatorsystem **3/MAO** gefunden. Der hohe Oligomeranteil, der von Komplex **7** produziert wurde, deutet auf eine langsame β -Wasserstoff-Eliminierung hin. So ergab sich eine Verteilung, die am meisten C_{36} -Körper (25%) und am wenigsten Dodecene (15%) aufweist. Ein ebenfalls hoher Oligomeranteil (42%) wurde bei den Produkten des Katalysatorsystems **11/MAO** detektiert. Davon entfallen 20% auf Triacontene und 22% auf Hexatriacontene. Die Aktivität lag bei 4 kg/mol-h. Nur 21% Selektivität für Dimere zeigte der aktivierte Komplex **13**, während Komplex **10** mit 12 kg/mol-h und 45% Dimerenanteil im Durchschnitt der Versuchsreihe lag.

1.2.3 Homogene Kupplungsreaktionen von 1-Hexen und 1-Penten mit den Komplexen **2**, **5**, **7**, **10** und **12**

Auf Grund der Ergebnisse bei der Dimerisierung von 1-Penten bzw. 1-Hexen wurden die Komplexe **2**, **5**, **7**, **10** und **12** ausgewählt, mit MAO aktiviert (1:500) und bei der „Codimerisierung“ von 1-Penten/1-Hexen (1:1-Mischung) eingesetzt. Als Codimerisierung, also die Dimerisierung einer α -Olefin-Mischung^[100,101], wird im Folgenden die Kupplung zwischen einem 1-Hexen- und einem 1-Penten-Molekül bezeichnet. Die folgende Tabelle zeigt die hierbei erreichten Aktivitäten und Umsätze.

Tabelle 5: Ergebnisse der homogenen Codimerisierung von 1-Hexen mit 1-Penten.

Komplex	Umsatz [%]	Aktivität [kg/mol-h]
2	89	12
5	1	5
7	89	20
10	20	7
12	36	20

Bei der Charakterisierung mittels GC zeigte sich, dass bevorzugt Co-Produkte gebildet wurden.

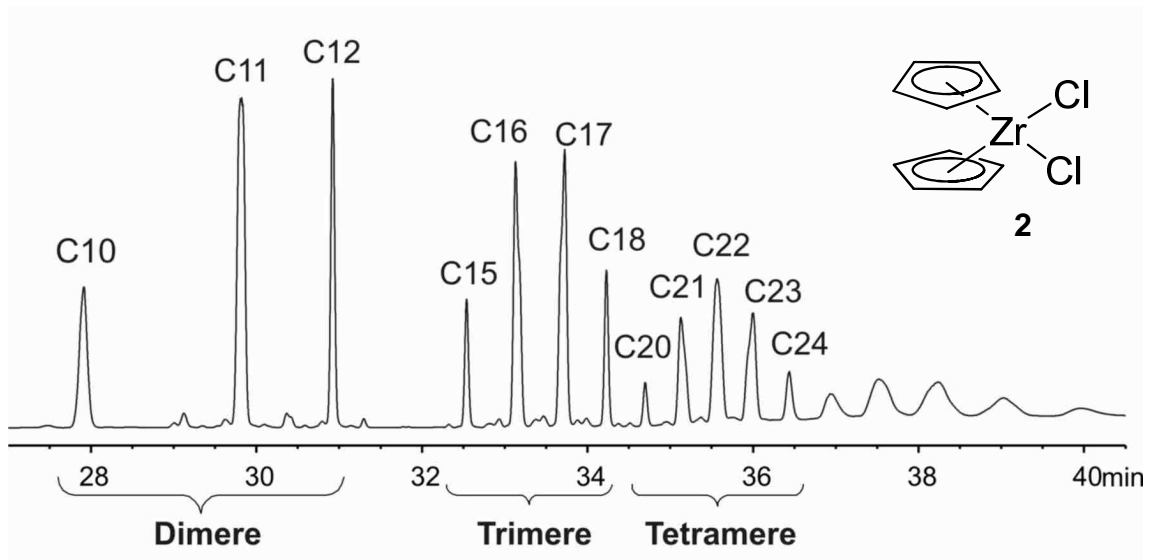


Abbildung 11: Detektierte Produkte bei der Codimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen mit dem aktivierten Komplex **2**.

Die Reaktionsprodukte liegen wie in einer Binomialverteilung vor: Für die Dimere lautet das Verhältnis von $C_{10}:C_{11}:C_{12} = 1:2:1$, für die Trimere $1:3:3:1$ ($C_{15}:C_{16}:C_{17}:C_{18}$) und für die Tetramere $1:4:6:4:1$ für $C_{20}:C_{21}:C_{22}:C_{23}:C_{24}$. Dies verdeutlicht, dass die Anlagerung eines Hexenmoleküls an ein Pentenmolekül (oder umgekehrt) schneller verläuft, als die Reaktion zweier Hexen- oder Pentenmoleküle. Da dies sowohl bei Zirkonocendichlorid (**2**), als auch beim substituierten Zirkonocendichlorid (**12**) der Fall ist, sind vermutlich keine sterischen, sondern kinetische Effekte dafür verantwortlich.

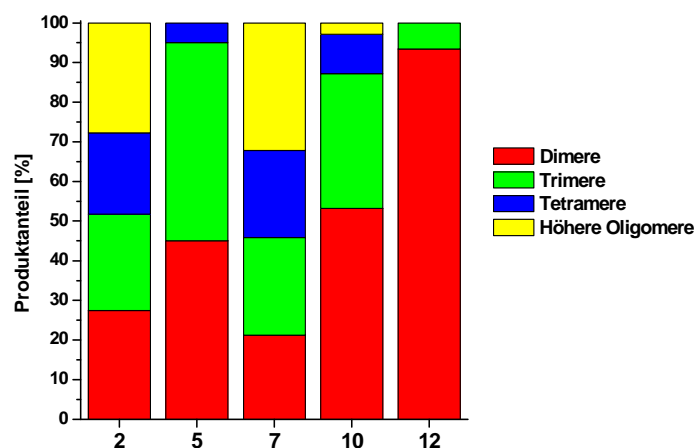


Abbildung 12: Dimerenselektivität bei der Codimerisierung von 1-Hexen/1-Penten mit den Komplexen **2**, **5**, **7**, **10**, und **12**, aktiviert mit MAO.

Die höchste Selektivität bei der Bildung der Dimere $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$ und $C_{12}H_{24}$ zeigte Komplex **12** mit 93% bei einer Aktivität von 20 kg/mol-h, wobei ausschließlich Dimere und Trimere gebildet wurden. Dieselbe Aktivität erreichte Komplex **7** und erzielte bei einem Alken-Umsatz von 89% eine Dimerenausbeute von 21%. Der Anteil an Oligomeren ($C_{25}H_{50}$ und höhere Alkene) lag bei 32%.

Der höchste Umsatz (89%) gelang wiederum mit **2**/MAO, wobei eine Aktivität von 12 kg/mol-h erreicht wurde. Komplex **5** setzte maximal jeweils vier Monomereinheiten mit 5 kg/mol-h um und lieferte mit 50% den höchsten Trimerenanteil.

In **Abbildung 13** ist die genaue Produktzusammensetzung mit den Komplexen **2**, **5**, **7**, **10** und **12** erfasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Tetrameranteil zum Oligomeranteil addiert.

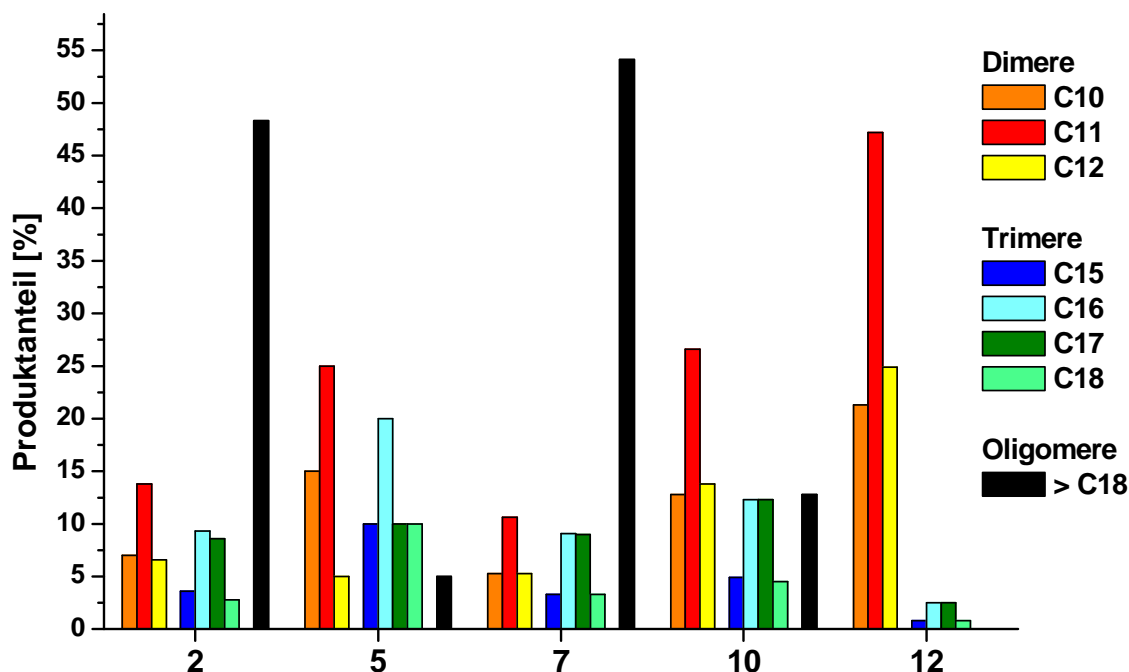


Abbildung 13: Produktverteilung bei der Codimerisierung von 1-Hexen/1-Penten mit den Komplexen **2**, **5**, **7**, **10**, und **12**.

Wie oben bereits erwähnt, wurden überwiegend Co-Dimere/-Trimere/etc. gebildet. Die Produkte der Dimerisierung mit Verbindung **2** folgen genau der Binomialverteilung. Bei Dimerisierungsprodukten von Komplex **5** ist eine höhere Tendenz zur Penten-Anlagerung zu erkennen: Der Anteil an C_{10} -Isomeren (15%) ist größer als der von C_{12} -Isomeren (5%). Außerdem ist der Anteil an C_{16} -Isomeren (20%), die aus zwei Penten- und einem Hexenmolekül gebildet werden, doppelt so hoch, wie der an C_{17} -Isomeren (10%), welche aus zwei Hexen- und einem Pentenmolekül entstehen.

Der höchste Undecen-Anteil (47%) wurde mit Komplex **12** erzielt. Klar zu erkennen ist der hohe Oligomeranteil (über 50%) bei den Produkten, die aus der Dimerisierung mit **7** hervorgehen. Die Produktzusammensetzung aus der mit **10** katalysierten Dimerisierung folgt wieder genau der Binomialverteilung.

Um den Einfluss des 1-Penten/1-Hexen-Verhältnisses genauer zu untersuchen wurden Olefin-Mischungen eingesetzt, bei denen ein Monomer im zweifachen Überschuss vorlag. Als Katalysator diente aktiviertes Zirkonocendichlorid (**2**). Das Aktivierungsverhältnis betrug 1:500 (Zr:Al). Die mittels GC charakterisierten Produkte sind in **Abbildung 14** zu sehen.

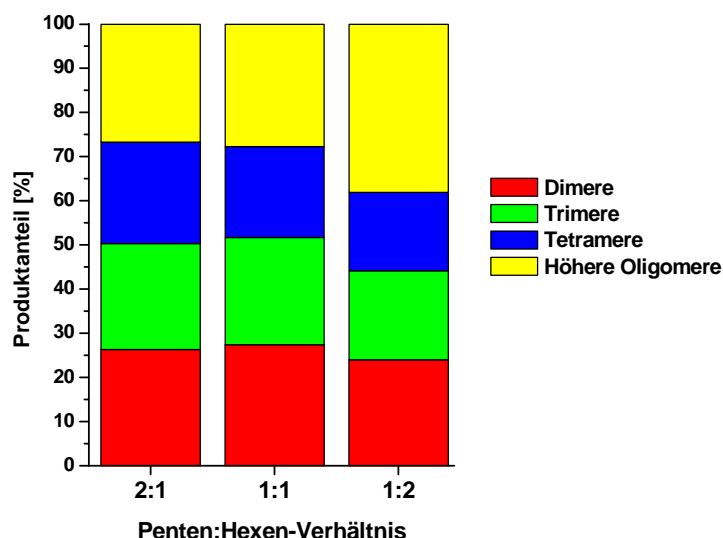


Abbildung 14: Dimerenselektivität bei Codimerisierungen von 1-Hexen und 1-Penten mit aktiviertem Zirkonocendichlorid.

Wie erwartet, blieb die Selektivität für Dimere konstant (24-26%). Vergleicht man die 1:1-Mischung (Mitte) mit der 2:1-Mischung (links), sind nur minimale Unterschiede zu erkennen. Auch die Umsätze und Aktivitäten sind fast identisch: Bei der 2:1-Mischung (links) wurden 99% der eingesetzten Monomere umgesetzt, was zu einer Aktivität von 9 kg/mol·h führte. Die 1:1-Mischung erreichte eine Aktivität von 12 kg/mol·h bei einem Umsatz von 89%. Aus 94% Umsatz berechnet sich die Aktivität der 1:2-Mischung (rechts) zu 11 kg/mol·h.

Die Monomermischung, bei der mit Überschuss an 1-Hexen gearbeitet wurde (rechts), weist bereits einen etwas geringeren Tetramerenanteil auf (18%), als die

1:1-Mischung (21%). Besonders stark fällt der Unterschied im Oligomerenanteil auf: 38% der Produkte hatten mehr als vier Monomere eingebaut. Dies bestätigt, dass die Monomer-Anlagerung nicht sterisch beeinflusst wird.

Abbildung 15 zeigt die genaue Verteilung der detektierten Produkte. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Tetramere zu den Oligomeren addiert.

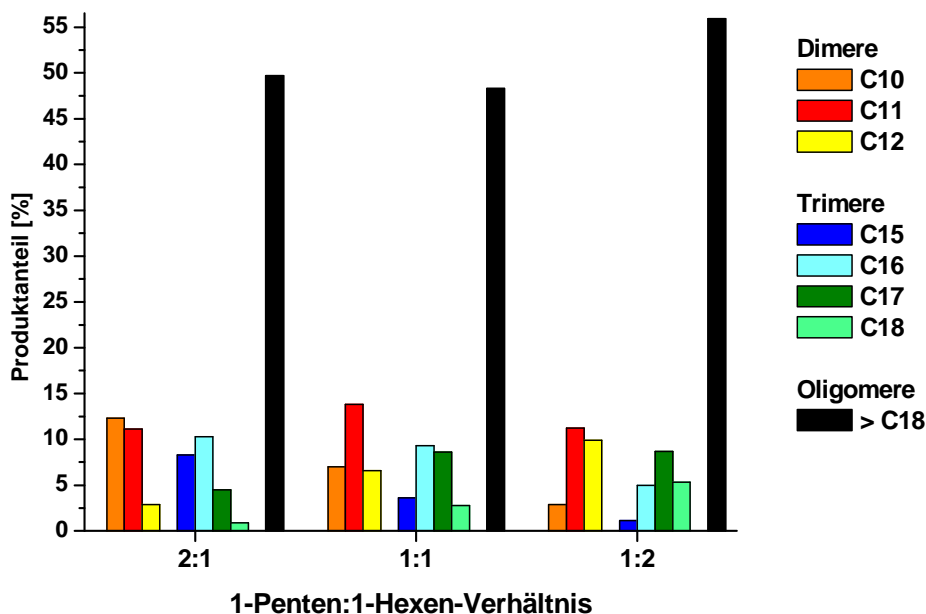


Abbildung 15: Produktverteilung bei den Codimerisierungen von 1-Hexen und 1-Penten in unterschiedlichen Verhältnissen mit aktiviertem Zirkonocendichlorid (Zr:Al = 1:500).

An der Produktverteilung war deutlich zu erkennen, welches α -Olefin vermehrt eingesetzt wurde. Die ursprüngliche Binomialverteilung der 1:1-Mischung 1-Penten/1-Hexen (Mitte) verschob sich auf die Seite des höher konzentrierten Monomers, sprich zu 1-Penten- (links) bzw. zu den 1-Hexen-Produkten (rechts). Bei den Dimeren, welche die Verteilung 1:2:1 für $C_{10}:C_{11}:C_{12}$ bei einer 1:1-Mischung aufwiesen, ergab sich für die 2:1-Mischung 4,3:3,9:1. Die Addition von 1-Penten-Molekülen überwog hier so stark, dass der Anteil an reinen Penten-Dimeren höher war, als der an kombinierten 1-Penten/1-Hexen-Dimeren. Die Verteilung der Dimere bei der 1:2-Mischung hingegen berechnete sich zu 1:3,9:3,5. Die ursprüngliche Trimerenverteilung der 1:1-Mischung lautete 1:3:3:1 ($C_{15}:C_{16}:C_{17}:C_{18}$), während sie für die 2:1-Mischung zu 8,9:7,7:4,9:1 und für die 1:2-Mischung zu 1:4,7:8,2:4,5 bestimmt wurde. Addiert man die C_{15} - mit den C_{16} -Anteilen und die C_{17} - mit den C_{18} -

Anteilen erhält man die Verhältnisse 3:1 ($C_{15}+C_{16}$):($C_{17}+C_{18}$) für die 2:1-Mischung bzw. 1:2,2 für die 1:2-Mischung. Dieses Verhältnis sollte die eingesetzten Monomer-Verhältnisse widerspiegeln, wie es bei der 1:2-Mischung der Fall war. Bei der 1:1-Mischung ergab sich hier ein Verhältnis von 1:1.

1.2.4 Einfluss von Additiven bei der katalytischen Dimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen mit Komplex 2

Da der aktivierte Komplex **2** bei den vorhergehenden Dimerisierungen den höchsten Umsatz (über 95%) gezeigt hatte und auch die Dimerenselektivität hoch war (62%), wurde mit Zirkonocendichlorid eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der unterschiedliche Phosphane, Amine, sowie Aluminium-Pulver als Additive zugegeben wurden. Nach der Aktivierung mit MAO (1:500) und Zugabe von einem Äquivalent des jeweiligen Additivs, wurden die in **Tabelle 6** und **Abbildung 16** gezeigten Aktivitäten und Dimerenselektivitäten erreicht.

Tabelle 6: Einfluss von unterschiedlichen Additiven auf die Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen und aktiviertem Cp_2ZrCl_2 .

Additiv	Aktivität [kg/mol·h]	Dimerenselektivität [%]	Anteil von Codimeren [%]
-	12	27	14
PPh₃	32	47	24
NPh₃	16	44	22
NHPh₂	20	36	18
PⁿBu₃	15	75	38
NⁿBu₃	13	40	20
NEt₃	22	47	24
NBz₃	18	36	18
Al	47	36	19

Im Vergleich zur Dimerisierung ohne Additive konnte bei jedem Versuch die Ausbeute an Dimeren gesteigert werden. Mit Tri-n-butylphosphan konnte die Dimerenselektivität von 27% (ohne Additiv) auf 75% (mit Additiv) mehr als verdoppelt werden. Bei allen Dimerisierungen wurden über 92% der eingesetzten Olefin-Mischung umgesetzt.

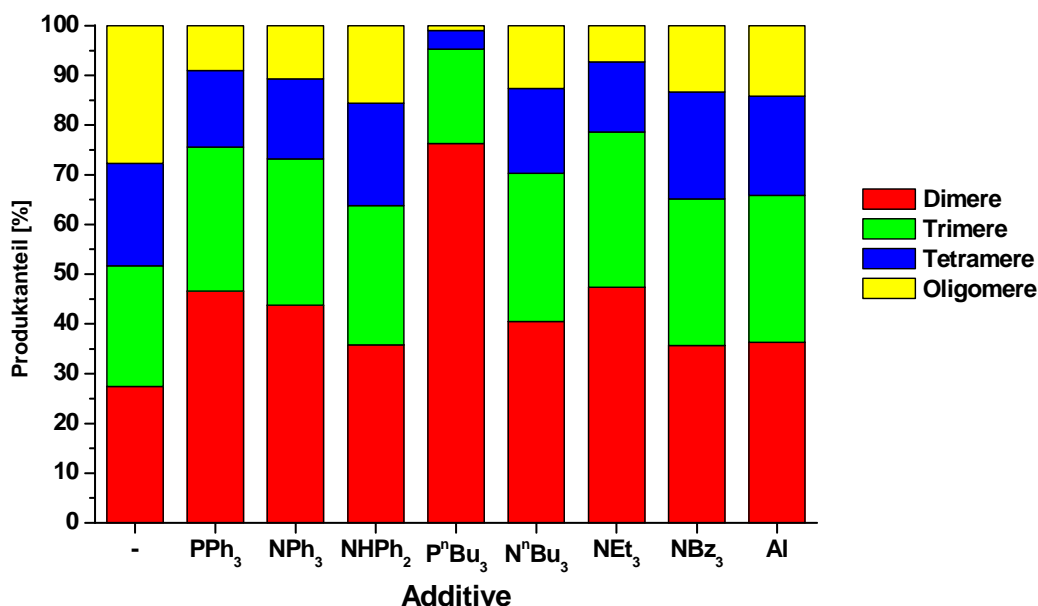


Abbildung 16: Dimerenselektivitäten bei der Codimerisation von 1-Hexen/1-Penten mit Komplex 2 und unterschiedlichen Additiven.

Die höchste Aktivität (47 kg/mol·h) wurde unter Zugabe von Aluminium-Pulver erzielt. Die Zugabe von Triethylamin förderte die Produktion von Trimeren (31%, bei 22 kg/mol·h), während unter dem Einfluss von Diphenylamin (bei 20 kg/mol·h) mehr Tetramere (22%) gebildet wurden. Mit Triphenylphosphan konnte eine Aktivität von 32 kg/mol·h erreicht werden, während diese bei Verwendung von Triphenylamin mit 16 kg/mol·h nur halb so hoch war. Die Aktivitäten bei Zugabe von Tributylamin bzw. Tribenzylamin lagen bei 13 kg/mol·h (NⁿBu₃) bzw. 18 kg/mol·h (NBz₃).

Im Vergleich zu ihren Amin-Analoga erreichten Triphenylphosphan bzw. Tri-n-butylphosphan sowohl höhere Dimerenausbeuten, als auch höhere Aktivitäten.

In den **Abbildungen 17** und **18** sind die genauen Produktzusammensetzungen der Codimerisierungen zu sehen. Zur besseren Übersicht wurden nur die Produktanteile der Dimere und Trimere aufgesplittet.

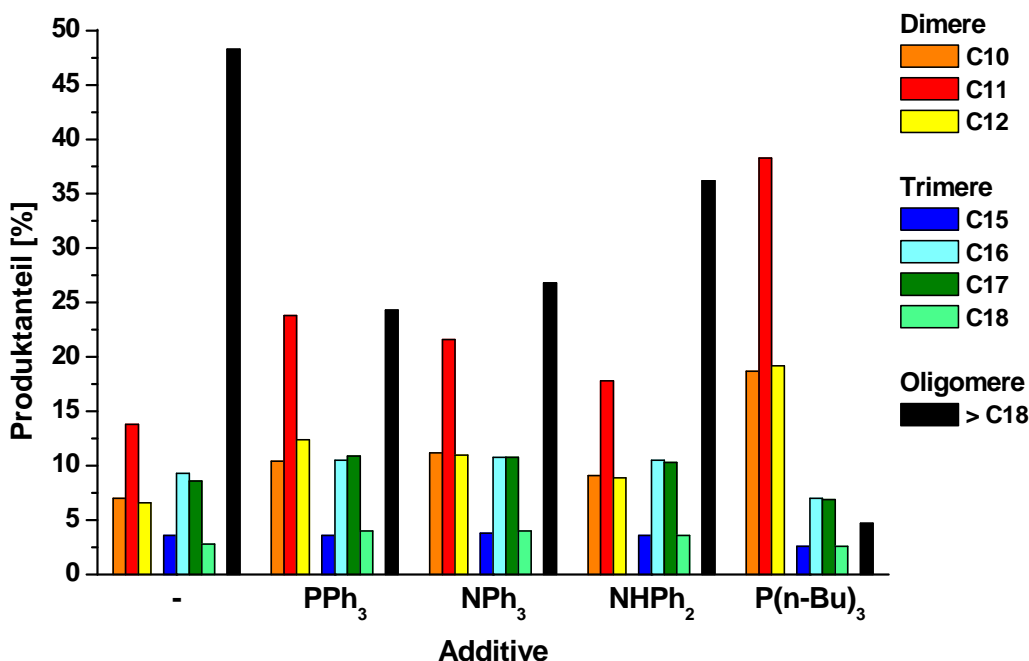


Abbildung 17: Produktverteilung bei der Codimerisierung von 1-Hexen/1-Penten mit Komplex 2 und den Additiven PPh₃, NPh₃, NHPH₂ und P(n-Bu)₃.

Bei allen Produkten der Additivreihe ist die Binomialverteilung zu sehen, was auf eine bevorzugte Anlagerung der Co-Monomere untereinander hinweist. Herausragend ist der Undecen-Anteil bei der Zugabe von Tri-n-butylphosphan von 38%, was das Maximum der ganzen Versuchsreihe darstellt. Die Additive mit aromatischen Substituenten produzierten in der Reihenfolge Triphenylphosphan - Triphenylamin - Diphenylamin weniger Dimere und auch weniger Undecene. Bei PPh₃ lag der Anteil von Dodecenen (12%) leicht über dem von Decenen (10%). Auch bei den Trimeren ist eine Tendenz zum bevorzugten Hexeneinbau zu sehen. Dagegen verläuft bei NHPH₂ der Penteneinbau schneller als der Hexeneinbau, was am Decen/Dodecen- und Hexadecen/Heptadecen-Verhältnis ablesbar ist. Im Vergleich zum analogen Amin (17%) produziert Komplex 2 mit Tri-n-butylphosphan weniger Tetramere (4%).

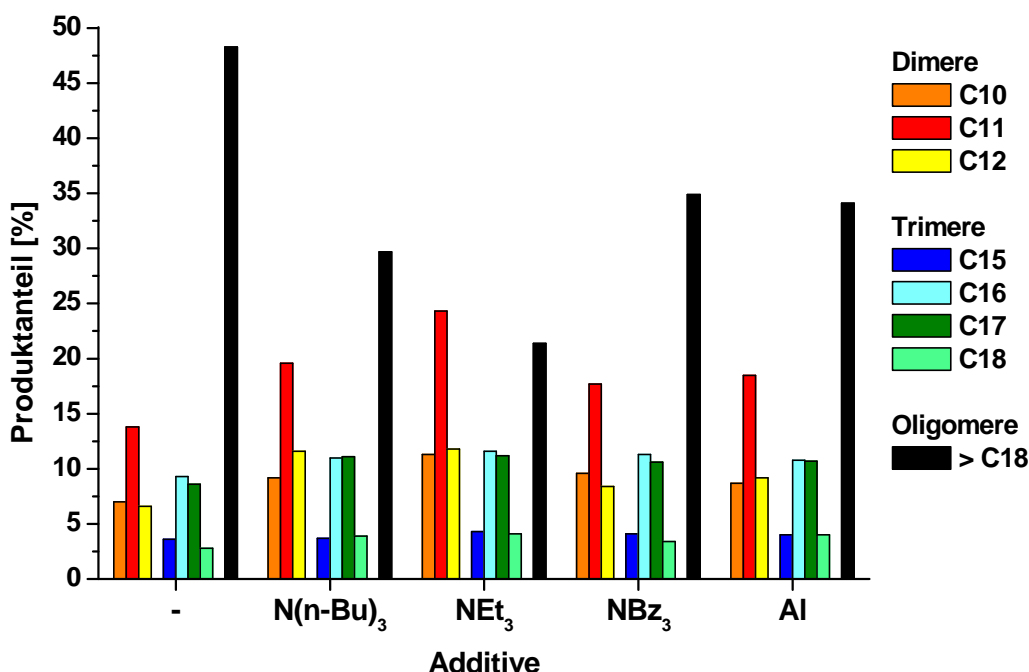


Abbildung 18: Produktverteilung bei der Codimerisierung von 1-Hexen/1-Penten mit Komplex 2 und den Additiven N(n-Bu)₃, NEt₃, NBz₃ und Al-Pulver.

Bei Verwendung von NBu₃ scheint der Einbau von 1-Hexen zu überwiegen, wie der höhere Dodecenanteil (12%) im Vergleich zum Decenanteil (9%) bestätigt. Bei Triethylamin als Additiv scheint kein Monomer bevorzugt eingebaut zu werden, was auch im hohen Undecen-Anteil (24%) und dem hohen Anteil der Co-Trimere (23%) erkennbar ist. In Anwesenheit von Tribenzylamin überwiegt dagegen der Penteneinbau, was am Anteil der Decene (10%) und der Pentadecene (4%) im Gegensatz zu den Hexen-Analoga Dodecen (8%) und Octadecen (3%) sichtbar ist. Unter Zugabe von Aluminium wird keines der beiden Monomere bevorzugt eingebaut. Die Produktzusammensetzung (36% Dimere, davon 51% Undecene; 30% Trimere, davon 73% Hexa- und Heptadecene) liegt eher im Durchschnitt. Auffallend ist dagegen die hohe Aktivität von 47 kg/mol·h.

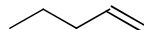
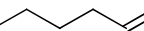
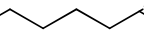
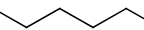
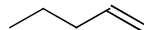

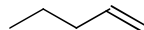

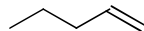
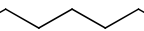



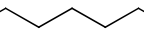
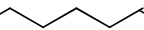
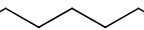


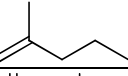

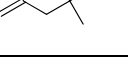




1.2.5 Homogene Kupplungsreaktionen von linearen und methyl-verzweigten α -Olefinen mit aktiviertem Zirkonocendichlorid

Neben 1-Penten und 1-Hexen wurden weitere α -Olefine wie 1-Hepten oder 1-Okten, sowie methyl-verzweigte Olefine wie z.B. 4-Methyl-1-penten für Oligomerisierungsversuche verwendet. Zum Teil wurden 1:1-Mischungen der Olefine

zur Reaktion gebracht. Wie bei den vorangegangenen homogenen Dimerisationsversuchen wurde Komplex **2** mit MAO im Verhältnis Zr:Al 1:500 aktiviert und die Reaktionsprodukte über GC bestimmt.

Die folgende Tabelle liefert einen Überblick über die eingesetzten Monomere inklusive der Ergebnisse. Zur Vollständigkeit wurden die bereits erwähnten Reaktionen mit 1-Penten und 1-Hexen nochmals aufgeführt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Dimerisierungsversuche von aktiviertem Cp₂ZrCl₂ mit unterschiedlichen Olefinen.

Nr.	Monomer 1	Monomer 2	Umsatz [%]	Dimeren-Selektivität [%]	Aktivität [kg/mol·h]
A		-	97	66	16
B		-	97	62	27
C		-	96	55	41
D		-	92	54	39
E			89	27	12
F			97	30	64
G			36	18	13
H			95	62	48
I			82	53	53
J			94	43	58
K		-	0	-	-
L		-	0	-	-
M		-	0	-	-
N		-	24	34	7
O		-	0	-	-
P			88	49	55
Q			60	43	49

Für die Reaktionen **K-M** und **O** konnte kein Umsatz der eingesetzten Monomere festgestellt werden. Bei der Verwendung von 2-Methyl-2-buten (**K**) scheiterte der Katalysator an der Aktivierung interner Doppelbindungen. Eine Methylgruppe in β -Position (**M**, **O**) stellte genauso wie eine benachbarte tert-Butylgruppe (**L**) oder neo-Pentylgruppe (**O**) eine zu große sterische Hinderung des Metallzentrums dar.

Mit 4-Methyl-1-penten (**N**) konnte auf Grund der Strukturähnlichkeit zu 1-Hexen eine Aktivität von 7 kg/mol-h bei einem Umsatz von 24% erzielt werden; die Methylgruppe in Position 4 hemmt aber die Reaktionsgeschwindigkeit bereits deutlich.

Die beste Aktivität in dieser Reihe mit 64 kg/mol-h wurde bei der Dimerisierung von 1-Penten mit 1-Hepten erreicht (Experiment **F**). 97% der Monomere konnten erfolgreich umgesetzt werden, eine Umsatzrate, die ansonsten nur mit den Experimenten **A** und **B** erlangt werden konnte.

Abbildung 19 zeigt die Produktverteilung und Dimeren-Selektivität bei Dimerisationsreaktionen von 1-Penten mit unterschiedlichen Comonomeren.

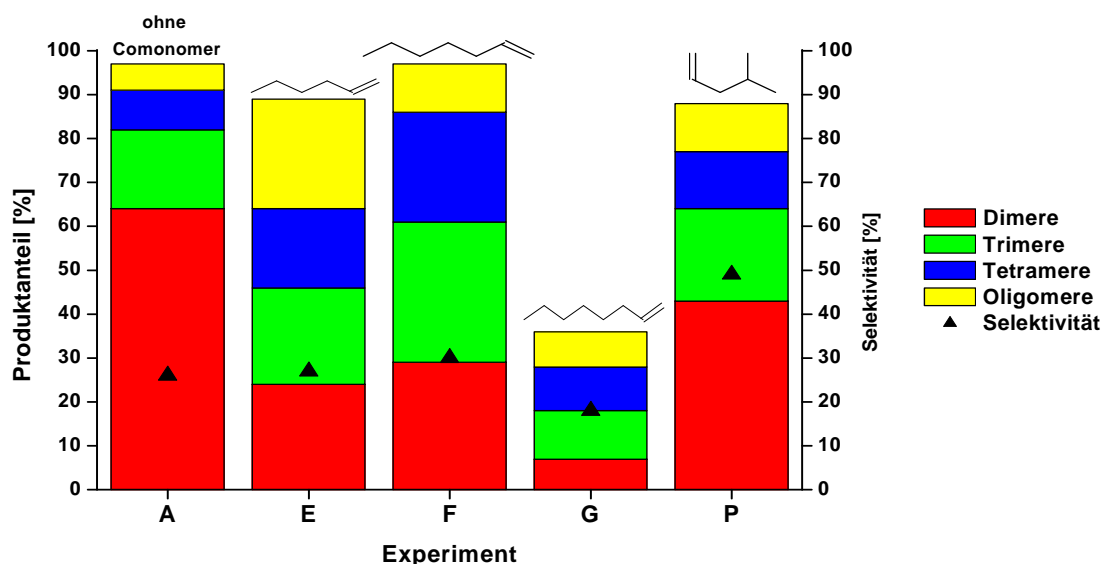


Abbildung 19: Ergebnisse der Dimerisierungsreaktionen von 1-Penten mit unterschiedlichen Comonomeren und aktiviertem Cp_2ZrCl_2 (für die Bezeichnung der Experimente siehe Tabelle 7).

Der geringste Umsatz (36%) konnte bei der Dimerisierung von 1-Penten mit 1-Okten (**G**) verzeichnet werden, was zu einer niedrigen Aktivität von 13 kg/mol-h führte. Die beste Dimerenselektivität mit 49% zeigte Reaktion **P** mit 4-Methyl-1-penten als Comonomer und einer Aktivität von 55 kg/mol-h. 88% der eingesetzten Monomermischung konnten hier erfolgreich umgesetzt werden.

Abbildung 20 zeigt die Reaktionsergebnisse für die analogen Versuche mit 1-Hexen und diversen Comonomeren.

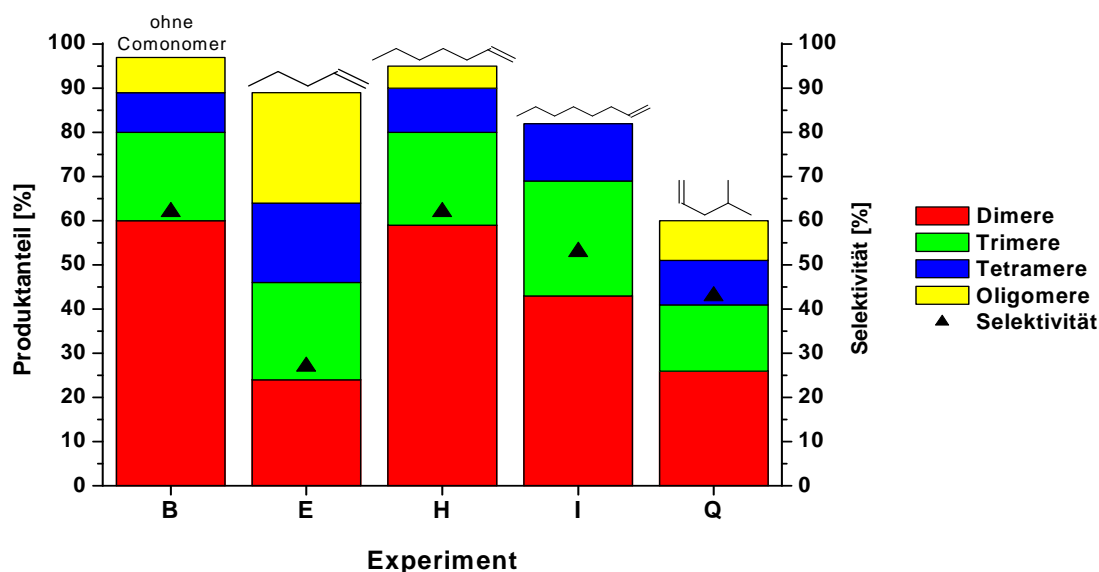


Abbildung 20: Ergebnisse der Dimerisierungsreaktionen von 1-Hexen mit unterschiedlichen Co-Monomeren und aktiviertem Cp_2ZrCl_2 (für die Bezeichnung der Experimente siehe Tabelle 7).

Wie bei den Dimerisierungsreaktionen mit 1-Penten wurde der höchste Umsatz wieder mit 1-Hepten (**H**) als Comonomer erreicht (95%). Die Aktivität lag bei 48 kg/mol-h, die Dimeren-Selektivität bei 62%. Ebenfalls 62% Selektivität für Dimere zeigte das Katalysatorsystem bei der Dimerisation von 1-Hexen (**B**). Die höchste Aktivität in dieser Reihe erzielte das Experiment **I** mit 53 kg/mol-h bei einem Umsatz von 82%. Die Selektivität für Dimere lag bei 53%, wobei keine höheren Oligomere detektiert wurden. Da hier als Monomere 1-Hexen und 1-Okten eingesetzt wurden, zählen Olefine mit einer Kohlenstoffanzahl $> \text{C}_{32}$ zu den Oligomeren. Sterische Einflüsse spielen eine große Rolle, wenn man versucht in eine bestehende C_{32} -Kette ein weiteres 1-Hexen- oder 1-Okten-Molekül einzubauen. Der niedrigste Umsatz (60%) wurde mit dem Co-Monomer 4-Methyl-1-penten (**Q**) erzielt, wobei die Dimeren-Selektivität bei 43% lag. Im Gegensatz zu allen anderen Codimerisationen zeigen die Produkte des Versuches **Q** keine binomiale Verteilung. Die erwartete Verteilung 1:2:1 für Dimere, bzw. 1:3:3:1 für Trimere blieb aus. Dafür wurden überwiegend Produkte mit einem höheren 1-Hexen-Anteil gebildet, wie in **Abbildung 21** zu sehen ist.

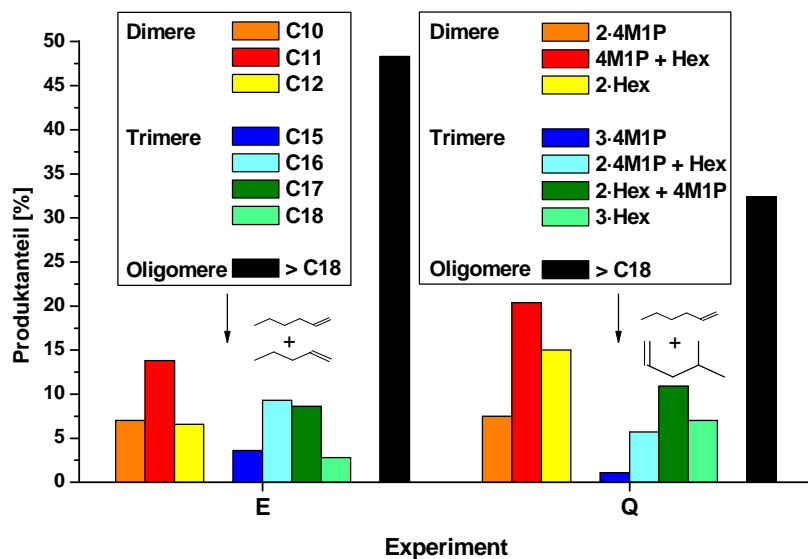


Abbildung 21: Vergleich der Produktverteilungen bei der Codimerisation von 1-Hexen (Hex) mit 1-Penten und 4-Methyl-1-penten (4M1P) mit aktiviertem Cp_2ZrCl_2 (1:500 MAO).

Obwohl 4-Methyl-1-penten dem 1-Hexen strukturell sehr ähnlich ist, wurden vermehrt 1-Hexen-Moleküle addiert. Durch eine niedrigere 1-Hexen-Konzentration könnte der Produktanteil zu Gunsten der 4-Methyl-1-penten-Dimere verschoben werden. Außerdem wäre es möglich, durch gezielte Auswahl der Monomere spezielle Produkte durch Kupplungsreaktionen zu erhalten.

1.3 Heterogene Dimerisierungsreaktionen von 1-Alkenen mit aktiviertem Zirkonocendichlorid

Um die bei der homogenen Dimerisierung erzielten Ergebnisse großtechnisch nutzbar zu machen, wurde das Katalysatorsystem Zirkonocendichlorid + MAO heterogenisiert und in einem Festbettreaktor auf Selektivität und Aktivität bei der Dimerisierung von α -Olefinen untersucht. Die Verwendung von geträgerten Metallocenkomplexen für die Olefinpolymerisation ist in der Literatur eingehend beschrieben worden^[102-106].

Eine komplette Übersicht über die heterogenen Dimerisierungsversuche findet sich im Anhang, **Tabelle E**.

1.3.1 Aufbau des Festbettreaktors

Die Verwendung eines Festbettreaktors (engl. fixed bed reactor) bietet hinsichtlich der variablen Reaktionsbedingungen einige Vorteile: Man kann nicht nur die Standardbedingungen wie Druck oder Temperatur ändern, sondern gezielt die Produktzusammensetzung steuern. Dies geschieht zum einen über die Katalysatorauswahl, also den Metallkomplex, den Co-Katalysator und gegebenenfalls Additive. Ein geeignetes Trägermaterial sowie die Beladungsstärke des Trägers mit dem Katalysator spielen eine große Rolle bei der Aktivität. Die Verweildauer des Monomers am Katalysatorzentrum beeinflusst die Produktselektivität und kann über die Fließgeschwindigkeit (engl. flow rate) gesteuert werden. Bei flüssigen Monomeren hilft ein entsprechendes Lösungsmittel beim Abtransport der Produkte vom Katalysator. Über das Lösungsmittel/Monomer-Verhältnis ist es auch möglich, die voreingestellte Fließgeschwindigkeit zu optimieren.

Letztendlich ist man mit einem Festbettreaktor in der Lage, sowohl Dimerisierungs- bzw. Oligomerisierungsreaktionen durchzuführen, als auch CH-Aktivierungsversuche zu betreiben^[107-110].

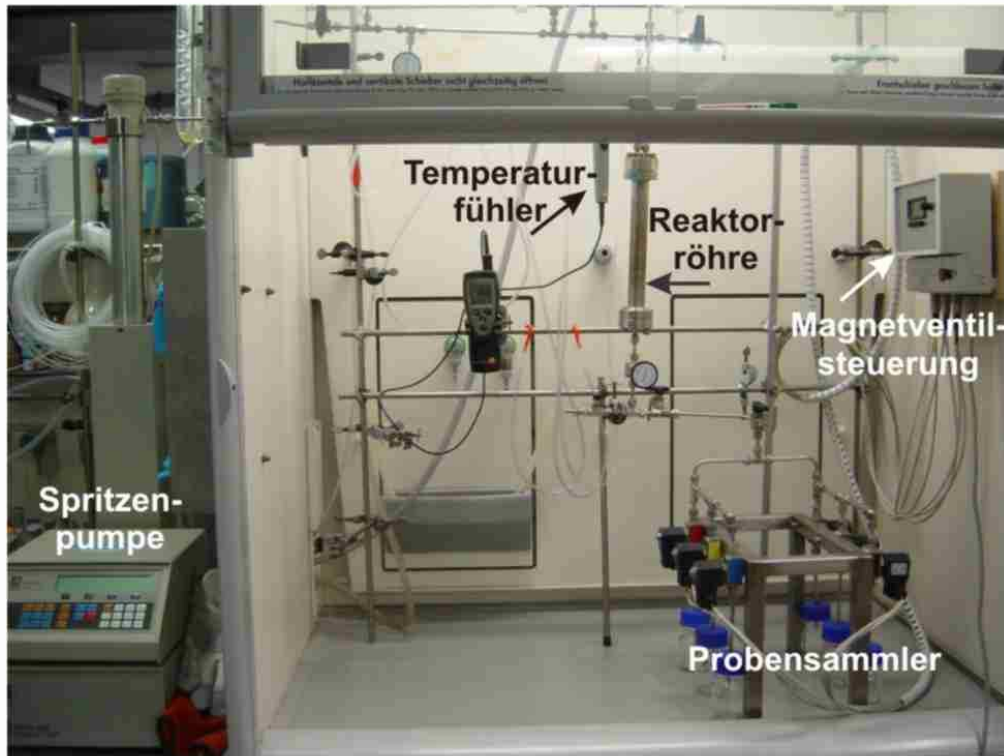


Abbildung 22: Aufbau des Festbettreaktors.

1.3.2 Durchführung der heterogenen Dimerisierungsversuche

Die heterogenisierten Katalysatoren wurden in der Reaktorröhre des Festbettreaktors (engl. fixed bed reactor) mit Hilfe von Glaswolle fixiert (**Abbildung 23**). Dazu wurde die Reaktorröhre so mit Glaswolle präpariert, dass ein Durchrieseln des Granulats vermieden werden konnte und der geträgerte Katalysator wurde unter Schutzgas eingefüllt.

Die Reaktorröhre wurde unter konstantem Argonstrom in das Leitungssystem des Festbettreaktors eingebaut. Das Monomer-Toluol-Gemisch wurde mittels einer Spritzenpumpe durch die Reaktorröhre gepumpt und über die einstellbare Fließgeschwindigkeit konstant nachgeliefert.

Die "weight hourly space velocity" (WHSV) gibt die Menge an Monomer je Menge Katalysator und Stunde an. Sie wird folgendermaßen berechnet:

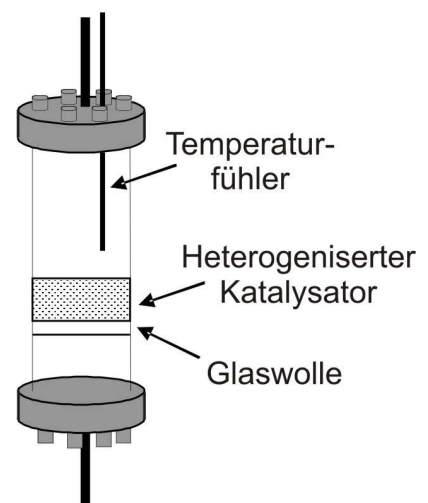


Abbildung 23: Reaktorröhre für Festbettreaktoren.

$$\text{WHSV} = \frac{g(\text{Monomer})}{g(\text{Katalysator}) \cdot h}$$

Dabei ist „g(Monomer)“ abhängig von der Fließgeschwindigkeit und dem Monomer/Lösungsmittel-Verhältnis. „g(Katalysator)“ bezeichnet die Masse des eingesetzten Komplexes. Als Monomere wurden 1-Penten und 1-Hexen eingesetzt.

Um die einzelnen Experimente hinsichtlich der Aktivität besser vergleichen zu können, wurde die „turn over number“ (TON) berechnet. Die TON gibt die Anzahl der Katalysatorzyklen je mol Komplex an und lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$\text{TON} = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Metall})}$$

Bezieht man die TON auf eine Stunde, erhält man die „turn over frequency“ (TOF):

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Metall}) \cdot h}$$

Bei der Berechnung für TON und TOF wird davon ausgegangen, dass alle Komplexmoleküle als aktive Spezies vorliegen, da die Menge an aktivem Katalysator direkt in die Berechnung einfließt. Somit ist ein direkter Vergleich von Experimenten mit unterschiedlichen Katalysatormengen möglich.

1.3.3 Darstellung heterogener Katalysatoren

Die verwendeten Trägermaterialien wurden jeweils für vier Stunden bei 350 °C ausgeheizt, um Spuren von Wasser zu entfernen. Zur Heterogenisierung wurde Zirkonocendichlorid in Toluol gelöst, mit MAO im Verhältnis 1:500 aktiviert und auf 3 g Trägermaterial gegeben. Die Suspension wurde 20 min lang gerührt, 16 Stunden stehen gelassen und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Als Träger wurden kommerziell erhältliche anorganische Materialien, wie Kieselgele oder Aluminoxane eingesetzt (**Tabelle 8**), die auch bei der Polymerisation von Ethylen oder bei CH-Aktivierungsreaktionen verwendet werden^[36,111-116].

Tabelle 8: Übersicht über die verwendeten Trägermaterialien.

Bezeichnung	Anbieter	Typ	Partikelgröße [µm]
Davicat® SI 1102	Grace Davison	SiO ₂	400-800
Davicat® SI 1600	Grace Davison	SiO ₂	55
Davicat® SI 1700	Grace Davison	SiO ₂	55
Sylopol® 955W	Grace Davison	SiO ₂	10-125
Monospher 500	Merck	SiO ₂	0,5
Monospher 1000	Merck	SiO ₂	1
Kieselgel 60	Macherey-Nagel	SiO ₂	40-63
AL 2705	Grace Davison	Al ₂ O ₃	70
Al ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	Al ₂ O ₃	2400-4800
Aluminiumoxid 90	Merck	Al ₂ O ₃	13-150
Davicat® SIAL 3111	Grace Davison	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	70
Davicat® SIAL 3125	Grace Davison	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	70
Silica-alumina	ABCR	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 87%/13%	2000
Silica-alumina catalyst support, Grade 135	Sigma-Aldrich	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 87%/13%	149
Celite® 577	Sigma-Aldrich	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	40
Davicat® ZL 5201	Grace Davison	Zeolith, SiO ₂ /Al ₂ O ₃	n.b.
MCM-41	Alt-Gruppe	N(CH ₃) ₄ SiO ₄ , CTMABr*	n.b.

*Cetyltrimethylammoniumbromid als Tensid

1.3.4 Einfluss des Trägermaterials

Die Beladungsstärke lag zwischen 0,2 und 0,8 Gew.-% Metall auf dem Trägermaterial. Es wurde ein 1:1 Gemisch von 1-Hexen und Toluol bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/min verwendet. Die Reaktionsdauer betrug drei Stunden, nach jeder Stunde erfolgte die Reaktionskontrolle mittels GC. Alle Experimente mit heterogenen Katalysatoren wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

In einer ersten Reihe wurden folgende Silicagele (SiO₂) verwendet: Davicat® SI 1102, Davicat® SI 1600, Davicat® SI 1700, Davicat® Sylopol 955W (alle von Grace Davison), sowie Kieselgel 60 von Macherey-Nagel und die Monospher-Chargen M-500 und M-1000 von Merck.

Die nachfolgende **Abbildung 24** zeigt die Aktivitäten von aktiviertem Cp₂ZrCl₂ geträgert auf unterschiedlichen Kieselgelen bei der Dimerisierung von 1-Hexen.

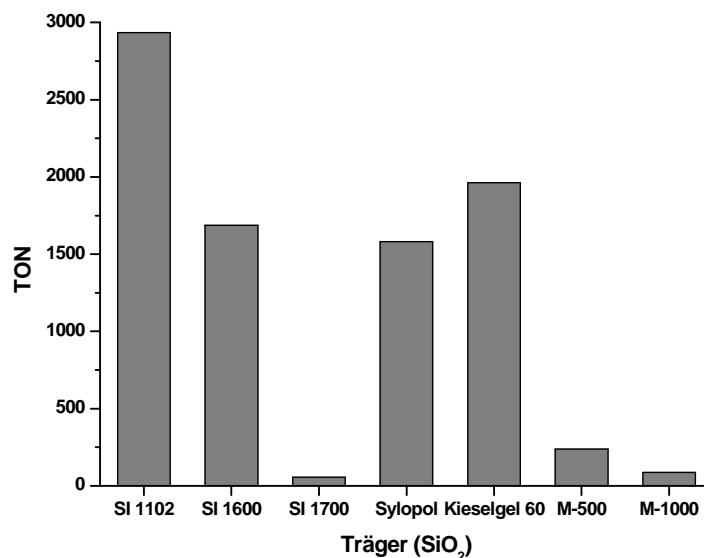


Abbildung 24: Aktivitäten von aktiviertem Cp_2ZrCl_2 auf verschiedenen Silicagelen.

Mit den untersuchten heterogenen Katalysatoren wurden sehr unterschiedliche Aktivitäten erzielt. Der große Einfluss des Trägermaterials auf die Aktivität wurde auch von Böhmer bei der heterogenen CH-Aktivierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen festgestellt. Sie zeigte, dass sich ungetrocknetes Silicagel mit großem Porenvolumen und kleiner Oberfläche positiv auf die Dehydrierungsaktivität auswirkt^[117]. Im Fall der 1-Hexen-Dimerisierung konnte sich dieser Trend nicht bestätigen, wie die folgende Tabelle zeigt. Zudem wurde hier getrocknetes Silicagel eingesetzt.

Tabelle 9: Abhängigkeit der Aktivität von Oberfläche und Porenvolumen von Silicagelen.

Träger	M-500	SI 1700	SI 1102	Sylopol	Kieselgel 60
Oberfläche [m ² /g]	6	310	315	280-355	500
Porendurchmesser [Å]	5000	200	140	n.b.	60
Aktivität [TON]	238	57	2934	1582	1963

Der Umsatz des eingesetzten 1-Hexens schwankte zwischen 1% (mit SI 1700) und 96% (mit Sylopol 955W). Die höchste Aktivität (TON 2934) bei einem Umsatz von 91% wurde mit SI 1102 als Träger erreicht. 93% des eingesetzten 1-Hexens wurden mit dem System $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{Kieselgel 60}$ umgesetzt. Daraus ergab sich eine TON von 1963. Mit 57% Umsatz erzielte das System $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SI 1600}$ eine TON von 1686. Die niedrige Aktivität der beiden Monospher-Typen 500 und 1000 (TON 238

bzw. 89) ist auf die kleine Oberfläche zurückzuführen. Der Umsatz betrug hier lediglich 12% (M-500) bzw. 4% (M-1000). Die Partikelgröße hat hier einen bedeutenden Einfluss auf die Aktivität. Während bei SI 1102 0,4 - 0,8 mm große Partikel vorliegen und die Korngröße von Kieselgel 60 0,04 - 0,063 mm beträgt, handelt es sich bei M-500 bzw. M-1000 um nur 500 bzw. 1000 nm große Partikel.

Die Selektivität für Hexen-Dimere lag zwischen 19% (M-500) und 49% (Sylopol 955W). **Abbildung 25** zeigt die genauen Produktzusammensetzungen der einzelnen Experimente.

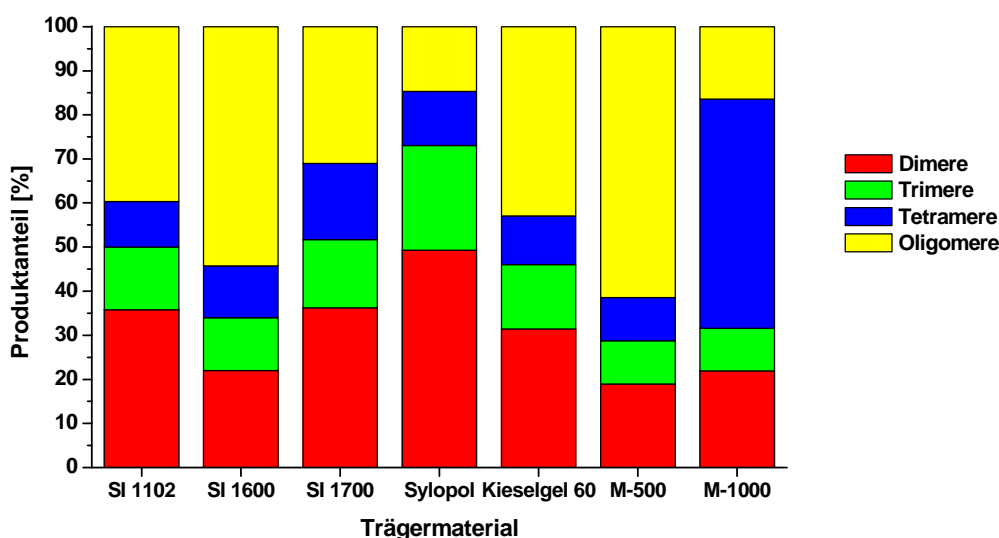


Abbildung 25: Produktverteilung bei Silica-geträgerten Katalysatoren nach einer Stunde.

Auffallend ist der hohe Tetrameren-Anteil mit über 50% bei M-1000. Dies legt die Vermutung nahe, dass die gebildeten Dimere sofort zu Tetrameren umgewandelt wurden, weil der Trimeren-Anteil mit knapp 10% recht gering ist. Weiterhin ist der Oligomeren-Anteil bei M-500 in Anbetracht der niedrigen Aktivität (TON 238) sehr groß. Der bei den homogenen Dimerisierungsversuchen beobachtete Zusammenhang, dass die Aktivität auf Kosten der Selektivität steigt - und umgekehrt, tritt in diesem Fall nicht in Kraft.

Neben den genannten Kieselgelen wurden auch die folgenden Aluminoxane eingesetzt: Davicat[®] AL 2705 von Grace Davison, Al₂O₃ von Sigma-Aldrich („Alox SA“) sowie Aluminiumoxid 90 („Alox 90“) von Merck. In den folgenden beiden **Abbildungen 26** und **27** sind die Ergebnisse der Dimerisierungsversuche zu sehen.

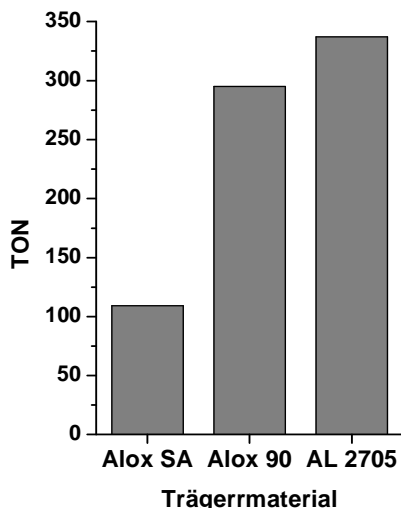


Abbildung 26: Aktivitäten von aktiviertem Cp_2ZrCl_2 auf Aluminiumoxid.

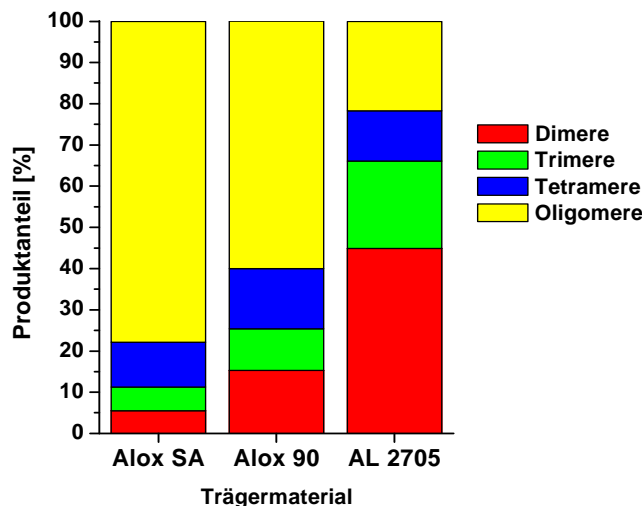


Abbildung 27: Produktverteilung bei Alox-geträgerten Katalysatoren nach einer Stunde.

Aus **Abbildung 26** ist sofort ersichtlich, dass die erreichten Aktivitäten um einige hundert Einheiten kleiner sind als bei den Silica-geträgerten Katalysatoren. Die zunehmende TON spiegelt sich auch im Umsatz des 1-Hexens wider (6-27%) sowie in der steigenden Selektivität für Dimere. Beim Aluminiumoxid von Sigma-Aldrich überrascht wiederum der hohe Oligomeren-Anteil. Das Katalysatorsystem mit AL 2705 erzielte eine Turn Over Number von 337. Die Selektivität bezüglich Dimere war mit 45% sehr hoch. Eine genaue Aussage, ob die Aktivität von Oberfläche bzw. Porendurchmesser des Trägers abhängig ist, lässt sich nur bedingt treffen, da bei den in **Tabelle 10** aufgeführten Daten die TON mit Oberfläche und Porengröße zunimmt.

Tabelle 10: Abhängigkeit der Aktivität von Oberfläche und Porenvolumen von Aluminoxanen.

Träger	Alox 90	AL 2705
Oberfläche [m^2/g]	120	160
Porendurchmesser [Å]	90	125
Aktivität [TON]	295	337

Des Weiteren wurden Silica-Alox-Mischungen ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) auf ihre Tauglichkeit als Trägermaterial getestet: Davical[®] SIAL 3111 und SIAL 3125 von Grace Davison, Silica-alumina von ABCR und Silica-alumina, catalyst support Grade 135 von Sigma-Aldrich. Es wurden Umsätze bis zu 91% erzielt. Die TON dieser Versuche liegt deutlich über den mit reinen Alox-Trägern erreichten Aktivitäten (siehe **Abbildung 28**).

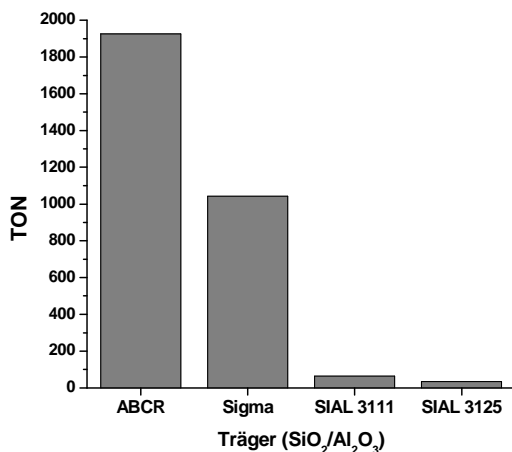


Abbildung 28: Aktivitäten von aktiviertem Cp₂ZrCl₂ auf Silica-Alox-Trägermaterialien.

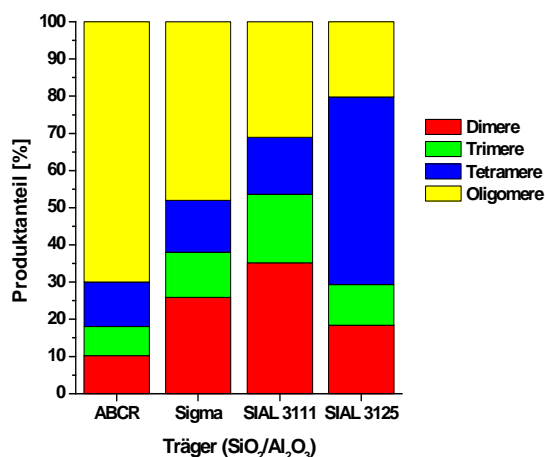


Abbildung 29: Produktverteilung bei SiO₂-Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren nach einer Stunde.

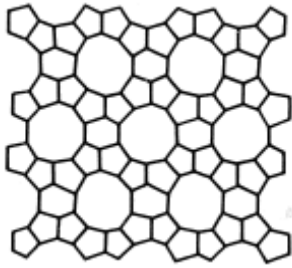
Die höchste Aktivität erreichte das Katalysatorsystem mit den Silica-Alox-Pellets von ABCR bei einer Dimeren-Selektivität von 10%. Die höchste Selektivität mit 35% erzielte der Katalysator auf SIAL 3111 als Trägermaterial. Allerdings lag hier die TON bei nur 64. Ein Viertel der Produkte, die mit dem SiO₂/Al₂O₃-Pulver von Sigma-Aldrich erzeugt wurden, stellten Hexen-Dimere dar. Die hierzu berechnete TON lag bei 1043. Betrachtet man den Aluminiumoxid-Anteil der Materialien in **Tabelle 11**, dann erkennt man, dass dieser keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität hat.

Tabelle 11: Abhängigkeit der Aktivität von Oberfläche und Alox-Anteil von SiO₂/Al₂O₃-Trägern.

Träger	ABCR	Sigma	SIAL 3111	SIAL 3125
Oberfläche [m ² /g]	n.b.	n.b.	475	500
Al ₂ O ₃ -Gehalt [%]	13	13	13	25
TON	1926	1043	64	35

Der Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften liegt wahrscheinlich wieder in der spezifischen Oberfläche, bzw. der Partikelgröße. Die Pellets von ABCR weisen einen Durchmesser von ca. 2 mm auf, während die Korngröße des Pulvers von Sigma-Aldrich nur 149 µm beträgt.

Weiterhin wurden Celite 577 von Merck, ein Zeolith-Pulver (Davicat[®] ZL 5201 von Grace Davison) und MCM-41 verwendet.



Zeolithe werden auf Grund ihrer regelmäßigen Struktur (siehe **Abbildung 30**) gern als Trägermaterialien bei CH-Aktivierungen eingesetzt^[25,118].

Bei Davicat[®] ZL 5201 handelt es sich um einen ZSM-5-Zeolith, das SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis beträgt 45.

Abbildung 30: Vereinfachte Darstellung einer Schicht eines ZSM-5 Zeolithen^[119].

Eine ähnlich geordnete Struktur zeigt das hexagonale MCM-41, ein mesoporöses Silicat, das über einen Flüssigkristall-Schablonen-Mechanismus (**Abbildung 31, ①**) synthetisiert wird^[120,121].

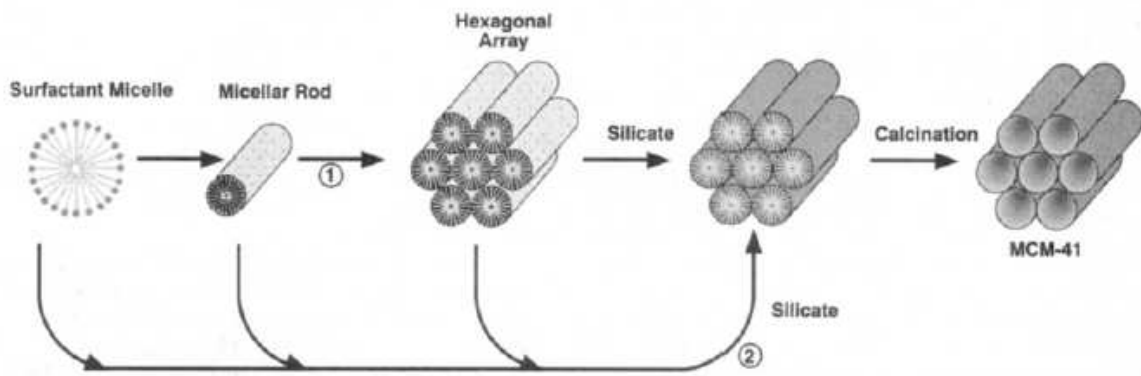


Abbildung 31: Darstellung von MCM-41^[120].

In diesem Fall wurde als Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid verwendet. MCM-41 wird unter anderem als Trägermaterial bei selektiven Oxidationsreaktionen oder C-C-Kupplungen eingesetzt^[122-125]. Celite finden oft als neutrale Filtermedien Verwendung.

Bei allen Versuchen wurden etwa 10% des eingesetzten 1-Hexens umgesetzt. Die Aktivitäten waren deutlich niedriger, als bei den vorangegangenen Experimenten, wie **Abbildung 32** zeigt.

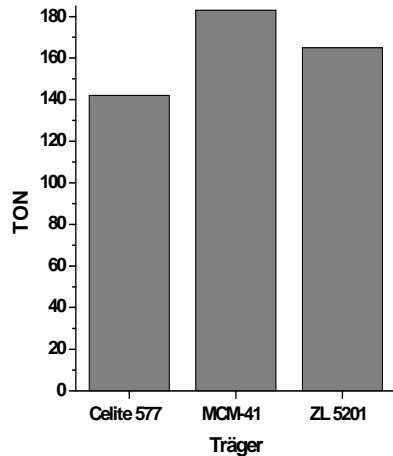


Abbildung 32: Aktivitäten von Cp_2ZrCl_2 diversen Trägersubstanzen

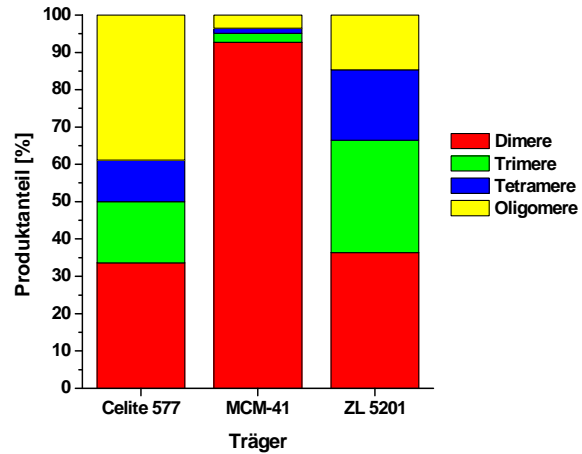


Abbildung 33: Produktverteilungen unter Verwendung diverser Trägermaterialien.

Mit über 90% Dimerenanteil zeigte die Reaktion mit MCM-41 die höchste Selektivität in der gesamten Versuchsreihe. Allerdings war die Aktivität mit einer TON von 183 sehr niedrig. Ein Drittel der Produkte entfielen bei Celite 577 und ZL 5201 auf die Dimere des 1-Hexens. Die TONs lagen bei 142 (Celite 577) und 165 (ZL 5201) Katalysezyklen.

Mit einer TON von 2934 erzielte das Katalysatorsystem mit dem Kieselgel Davicat® SI 1102 die höchste Aktivität in dieser Versuchsreihe mit unterschiedlichen Trägermaterialien. 91% des eingesetzten 1-Hexens wurden erfolgreich umgesetzt, wobei die Selektivität für Hexen-Dimere bei 36% lag. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde für die weiteren Experimente ausschließlich das Silica Davicat® SI 1102 verwendet.

1.3.5 Einfluss des Beladungsverhältnisses

Mit der Festlegung auf SI 1102 (Davicat®) als Trägermaterial (im Folgenden als „Silica“ bezeichnet), waren weitere Experimente zur Versuchsoptimierung notwendig. Als nächstes wurde die Beladungsstärke im Bereich von 0,05 - 1 Gew.-% Metall auf dem Silica-Trägermaterial untersucht. Zirkonocendichlorid wurde mit MAO im Verhältnis von 1:500 aktiviert und auf den Träger aufgebracht. Die heterogenen Katalysatoren wurden mit einem 1:1 Gemisch von 1-Hexen und Toluol bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/min zur Reaktion gebracht. Die Gesamtlaufzeit betrug drei Stunden. Nach jeder Stunde wurden die Produkte mittels GC analysiert und charakterisiert. **Abbildung 34** zeigt die resultierenden Aktivitäten an Hand der TONs.

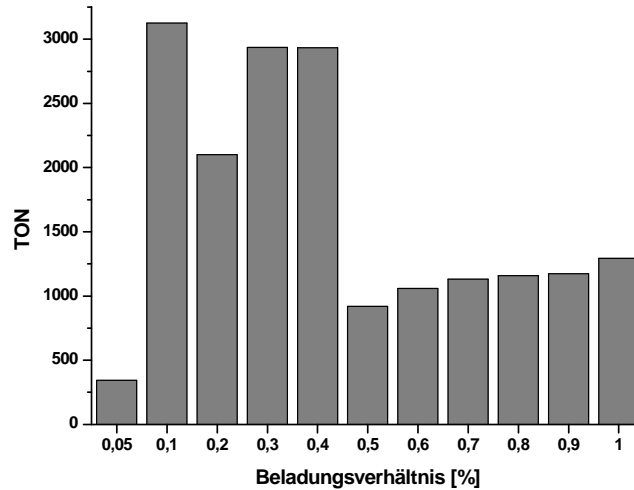


Abbildung 34: Einfluss der Beladungsstärke des Trägermaterials auf die Aktivität.

Die niedrigste Aktivität (TON 343) wurde mit einer Beladungsstärke von 0,05% erreicht. Die höchsten Aktivitäten mit TONs um 3000 erzielten die mit 0,1 - 0,4% Metall beladenen Katalysatorsysteme. Das beste Ergebnis mit 3124 Katalysatorzyklen lieferte hier der heterogene Katalysator mit einer Beladungsstärke von 0,1%. Ab einer Beladungsstärke von 0,6% lagen die TONs bei ca. 1000. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die überschüssige Katalysatormenge im Laufe der Zeit von der Oberfläche des Trägermaterials „abgespült“ wird („leaching“-Effekt).

Die Umsätze schwankten von 2% bis 97%. In fast allen Fällen konnte ein Abfall des Umsatzes je Stunde Reaktionszeit verzeichnet werden, wie **Abbildung 35** zeigt.

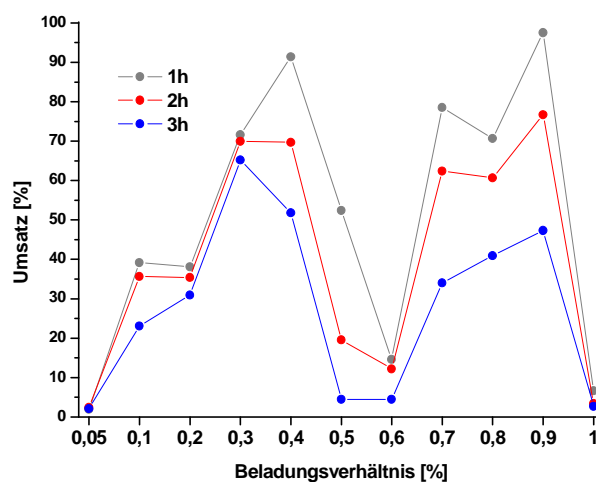


Abbildung 35: Umsatz an 1-Hexen bei unterschiedlicher Beladungsstärke des Trägermaterials und in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Die niedrige Aktivität bei einer Beladungsstärke von 0,05% spiegelt sich auch im Umsatz (2%) wider. Den höchsten Umsatz mit 97% erzielte das Silica, das mit 0,9% Katalysator beladen war. Allerdings sank der Umsatz nach zwei weiteren Stunden auf 47% ab. Betrachtet man die Umsätze bei Beladungsverhältnissen von 0,1 – 0,4 Gew.-% Metall auf dem Träger, so lieferte das System mit 0,4% Beladungsstärke den höchsten Umsatz (91-52%). Das System mit 0,3% Metall-Beladung erreichte eine nahezu konstante Umsetzung des 1-Hexens (ca. 70%).

Auch die Selektivität für die Dimeren-Bildung war bei 0,3%iger Beladung besser (43%) als die Selektivität bei der 0,4%igen Beladung (36%). **Abbildung 36** zeigt die genaue Produktverteilung der einzelnen Experimente nach einer Stunde. Für fast alle Experimente lag der Anteil an Hexen-Dimeren um 50%.

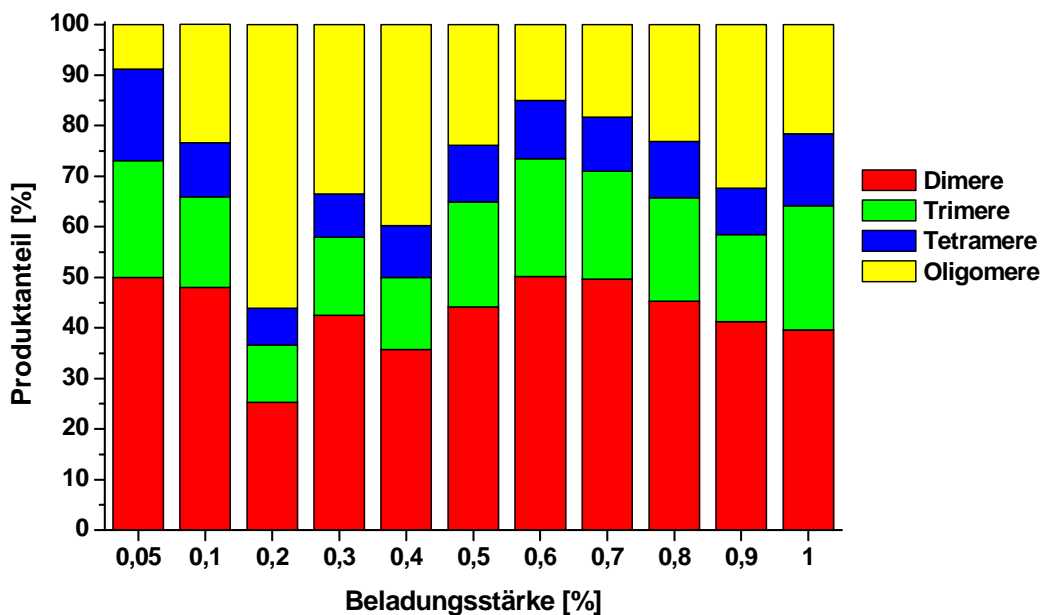


Abbildung 36: Produktverteilung bei unterschiedlicher Beladungsstärke des Trägermaterials.

Unter Einbeziehung der Aktivität, des Umsatzes und der Selektivität wurde für die weiteren Versuche eine Beladungsstärke von 0,3 Gew.-% Metall auf Silica gewählt.

1.3.6 Einfluss der Aktivierungsrate mit MAO

Um die optimale Aktivierungsrate herauszufinden, wurde der Komplex Cp_2ZrCl_2 mit MAO in Verhältnissen von 1:500 bis 1:100 (Zr:Al) aktiviert und mit einer Beladungs-

stärke von 0,3% Metall auf dem Trägermaterial SI 1102 heterogenisiert. Die Fließgeschwindigkeit betrug 1,0 ml/min über eine Reaktionsdauer von drei Stunden. Die Produkte wurden per GC charakterisiert.

Der Umsatz an 1-Hexen stieg mit zunehmendem Aktivierungsverhältnis von 2% auf über 90% (siehe **Abbildung 37**). Bis zu einem Aktivierungsverhältnis von 1:500 blieb der Umsatz über alle drei Stunden konstant. Ab einer Aktivierungsrate von 1:750 fiel der Umsatz nach jeder Stunde stark ab, so dass keine guten Voraussetzungen für die Langzeitstabilität der Katalyse gegeben sind.

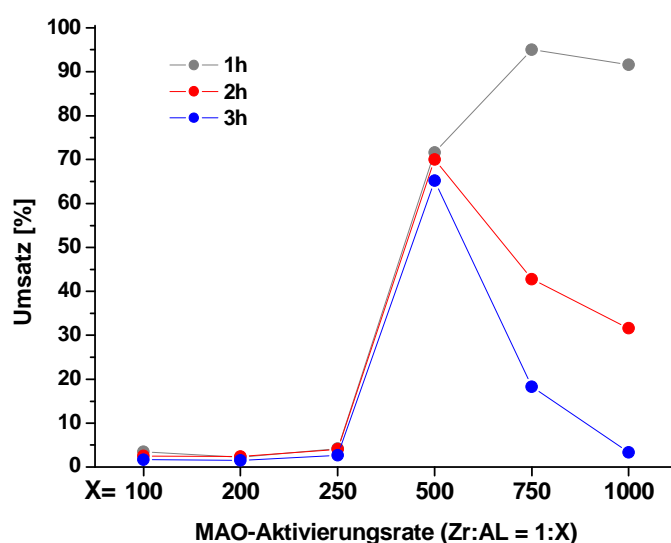


Abbildung 37: Umsatz von 1-Hexen in Abhängigkeit der Aktivierungsrate mit MAO und der Reaktionsdauer.

Die Aktivität stieg für die Aktivierungsraten von 1:100 bis 1:500 ebenfalls an, fiel aber bei einem höheren Aktivierungsverhältnis wieder ab (siehe **Abbildung 38**). Je höher die MAO-Konzentration ist, umso mehr aktive Katalysatorspezies werden gebildet, was zu einer zunehmenden Aktivität führt. Übersteigt der MAO-Überschuss einen kritischen Punkt (hier beim Verhältnis 1:500), enthält die Reaktionslösung zu viel Trimethylaluminium, was wieder zur Deaktivierung des aktiven Katalysators führt. Unterhalb einer Aktivierung mit 1:500 MAO überschreitet die TON einen Wert von 350 nicht.

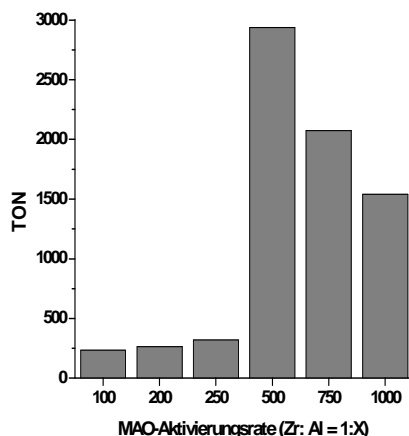


Abbildung 38: Einfluss des MAO-Verhältnisses auf die Aktivität.

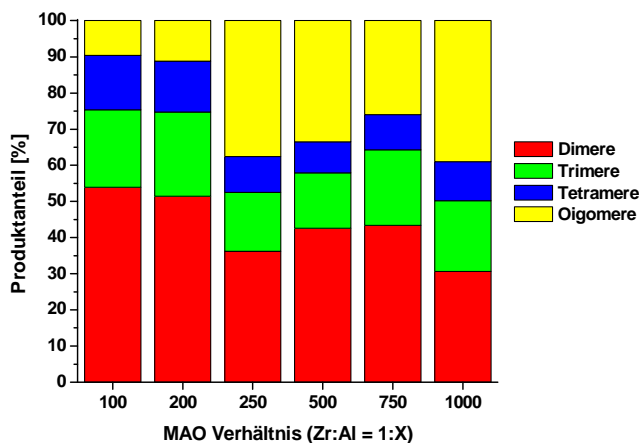


Abbildung 39: Selektivität bei unterschiedlichen Aktivierungsraten mit MAO.

Die höchste Aktivität mit einer TON von 2937 erzielte der Katalysator bei einem Zr:Al-Verhältnis von 1:500. Die Selektivitäten für Hexen-Dimere nahmen mit steigender Aktivierungsrate von 54% auf 31% ab. Der konstante Umsatz und die hohe Aktivität führten dazu, dass mit einer Katalysator-Aktivierung von 1:500 (Zr:Al) weiter gearbeitet wurde.

1.3.7 Monomer-Toluol-Verhältnis

Mit der Festlegung auf ein Beladungsverhältnis von 0,3 Gew.-% Metall auf dem Kieselgel SI 1102 von Davicat® und einer Aktivierungsrate von 1:500 (Zr:Al) mit MAO wurde der Einfluss des Monomer-Toluol-Verhältnisses auf Aktivität und Selektivität bei der Hexen-Dimerisierung untersucht. Die Fließgeschwindigkeit betrug konstant 1,0 ml/min, während das Monomer:Toluol-Verhältnis von 1:1 bis 1:3 (V:V) variierte. Wie zu erwarten war, nahm der Umsatz an 1-Hexen mit zunehmender Lösungsmittelmenge ab (siehe **Abbildung 40**). Da die Fließgeschwindigkeit konstant blieb, gelangte mit einem steigenden Mischverhältnis weniger Monomer an das aktive Katalysatorzentrum, was den Umsatz verringerte. Wird in derselben Zeit weniger 1-Hexen zum Katalysator gebracht, besteht die Möglichkeit, dass das Monomer selektiver umgesetzt wird. Die Aktivität dieser Versuchsreihe ist in **Abbildung 41** dargestellt.

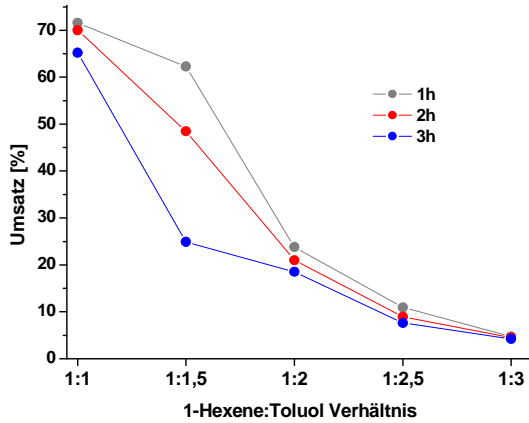


Abbildung 40: Einfluss des Monomer-Toluol-Mischungsverhältnisses auf den Umsatz.

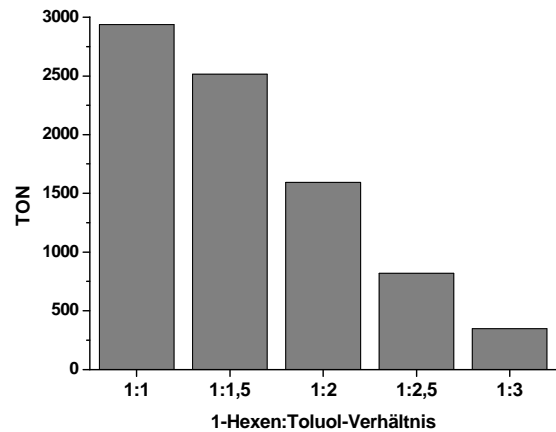


Abbildung 41: Einfluss des Mischverhältnisses auf die Aktivität.

Wie der Umsatz des 1-Hexens nahm die TON mit steigendem Mischverhältnis ebenfalls ab. Die maximal erreichte TON der 1:1-Mischung betrug 2937. **Abbildung 42** zeigt die Produktverteilungen.

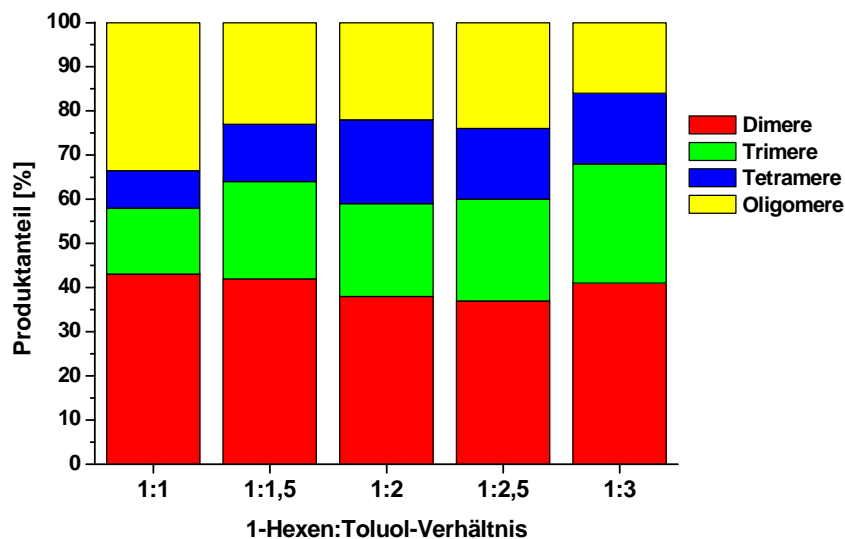


Abbildung 42: Selektivität bei unterschiedlichem Monomer-Toluol-Mischungsverhältnis.

Hier ist deutlich zu sehen, dass mit Abnahme der zur Verfügung stehenden Monomermenge auch der Anteil an höheren Oligomeren ($> C_{24}$) geringer wird. Der Anteil an Trimeren steigt dagegen, was bedeutet, dass die Tendenz zur Bildung höherer Oligomere zwar vorhanden ist, aber auf Grund des Monomer-Mangels nicht umgesetzt werden kann. Bei allen fünf Experimenten lag die Selektivität für Hexen-

Dimere bei etwa 40%. Mit Steuerung der WHSV könnte die Selektivität für Dimere noch weiter verbessert werden.

1.3.8 Einfluss der WHSV

Die WHSV wird, wie oben bereits erwähnt, aus dem Quotienten von Monomer- und Katalysatormenge ermittelt:

$$\text{WSHV} = \frac{\text{g(Monomer)}}{\text{g(Katalysator)} \cdot \text{h}} [\text{h}^{-1}]$$

Da die Katalysatormenge mit 0,3 Gew.-% Metall auf 3 g Trägermaterial konstant gehalten wurde, war eine Veränderung der WHSV nur über die 1-Hexen-Menge möglich. Diese wird über das Monomer-Lösungsmittel-Verhältnis und über die Fließgeschwindigkeit eingestellt. Bei einem 1:2 Gemisch aus 1-Hexen und Toluol wurde die Fließrate von 0,25 - 1,25 ml/min variiert, was einer 1-Hexen-Menge von 3,37 - 16,83 g pro Stunde entspricht (siehe **Tabelle 12**).

Tabelle 12: Berechnung der 1-Hexen-Menge bei einer 1:2 (V:V) Mischung für die WHSV.

Fließrate	V (gesamt) pro Stunde	V (1-Hexen) pro Stunde	m (1-Hexen) pro Stunde
			Dichte 0.673 g/ml
[ml/min]	[ml]	[ml]	[g]
0,25	15	5	3,37
0,50	30	10	6,73
0,75	45	15	10,10
1,00	60	20	13,46
1,25	75	25	16,83

Die **Abbildungen 43** und **44** zeigen die erzielten Umsätze, sowie die daraus resultierenden Aktivitäten bei unterschiedlichen Fließraten.

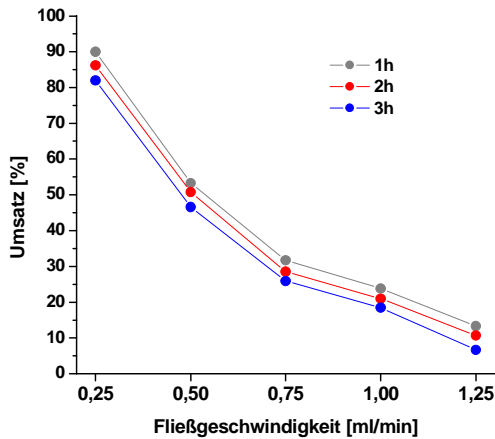


Abbildung 43: Abhängigkeit des Umsatzes von der Fließgeschwindigkeit.

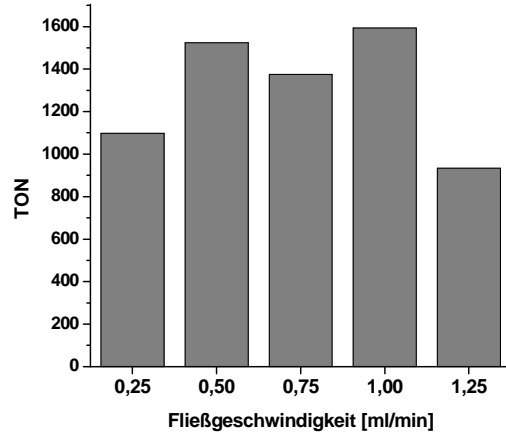


Abbildung 44: Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Aktivität.

Mit zunehmender Fließrate nahmen die Umsätze des eingesetzten 1-Hexens von 90% auf 13% ab. Je höher die Fließrate, umso größer die Menge an 1-Hexen, welche den Katalysator passiert. Die Aktivität lag zwischen einer TON von 933 (bei 1,25 ml/min) und 1593 (bei 1,00 ml/min). In **Abbildung 45** ist die Produktverteilung der Versuche zu sehen. Die Selektivität für Dimere lag zwischen 30% und 40%.

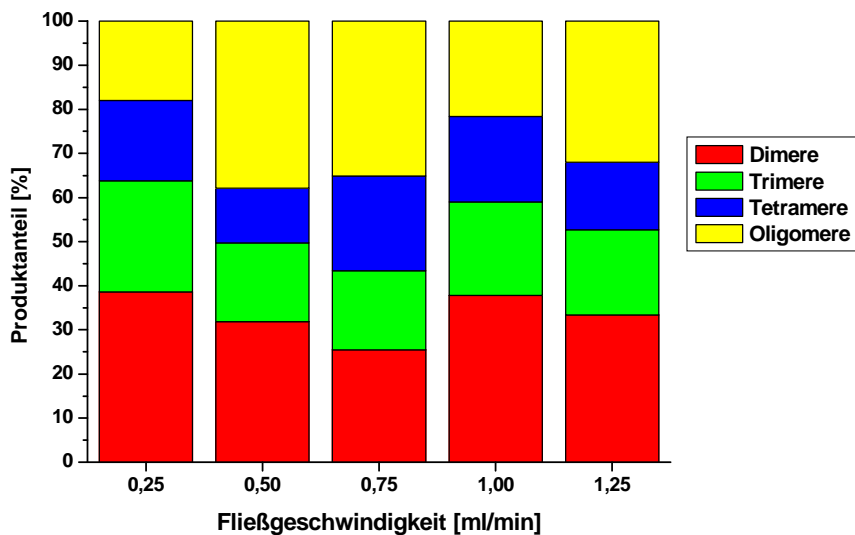


Abbildung 45: Produktverteilung bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten.

Mit der Variation der Fließgeschwindigkeit konnte die Dimeren-Selektivität bei einer 1:2-Mischung kaum verbessert werden (38% bei 1,00 ml/min auf 39% bei 0,25

ml/min). Höhere Fließraten lieferten nur einen größeren Oligomeren-Anteil (Anstieg von 22% auf 32%).

1.3.9 Heterogene Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen

Nach den vorangegangenen Optimierungsversuchen wurde auch die heterogene Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen im Festbettreaktor durchgeführt.

Cp_2ZrCl_2 wurde mit MAO im Verhältnis 1:500 aktiviert und mit 0,3 Gew.-% auf dem Kieselgel Davicat® SI 1102 heterogenisiert. Es wurde eine Monomer-Toluol-Lösung im Verhältnis von 1:1:4 (1-Penten:1-Hexen:Toluol) verwendet. Die Fließgeschwindigkeit lag zwischen 0,2 und 1,0 ml/min. Demnach lag die WHSV zwischen 527 und 1883 h^{-1} . **Tabelle 13** zeigt die hierfür nötigen Berechnungen. Der Umsatz nahm mit steigender WHSV von 63% auf 25% ab.

Tabelle 13: Berechnung der Monomer-Menge bei einer 1:1:4 Volumen-Mischung für die WHSV.

Fließrate	V (Monomer gesamt) pro Stunde	V (Monomer einzeln) pro Stunde	m (1-Hexen) pro Stunde	m (1-Penten) pro Stunde	m (Monomer gesamt) pro Stunde
			Dichte 0,673 g/ml	Dichte 0,640 g/ml	
[ml/min]	[ml]	[ml]	[g]	[g]	[g]
0,20	4	2	1,35	1,28	2,63
0,25	5	2,5	1,68	1,60	3,28
0,50	10	5	3,37	3,20	6,57
0,75	15	7,5	5,05	4,80	9,85
1,00	20	10	6,73	6,40	13,13

Alle Aktivitäten der heterogenen Codimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen lagen unter denen der heterogenen Dimerisierung von 1-Hexen. **Abbildung 46** zeigt die errechneten Aktivitäten der Experimente.

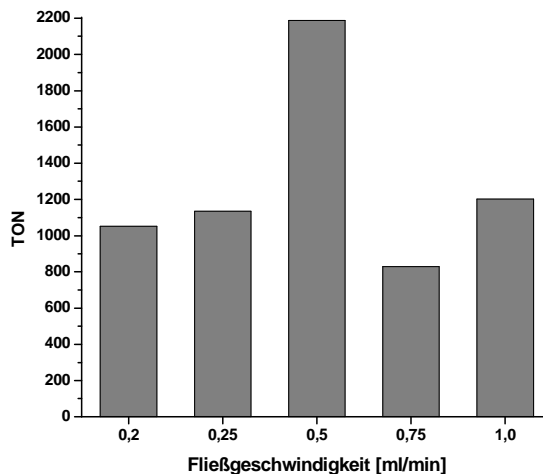


Abbildung 46: Aktivitäten der heterogenen Codimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen bei unterschiedlichen Fließraten.

Die meisten Codimerisierungen erreichten eine TON zwischen 800 und 1200. Bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 ml/min wurde eine Aktivität von 2188 Katalysezyklen erzielt. Die Selektivitäten für Dimere lagen bei 40% und höher. Das beste Ergebnis zeigte der Versuch mit einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/min mit einer Selektivität für Dimere von 48%. **Abbildung 47** zeigt die genaue Produktsammensetzung der einzelnen Experimente. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Tetramere (ab C₂₀) zu den Oligomeren addiert.

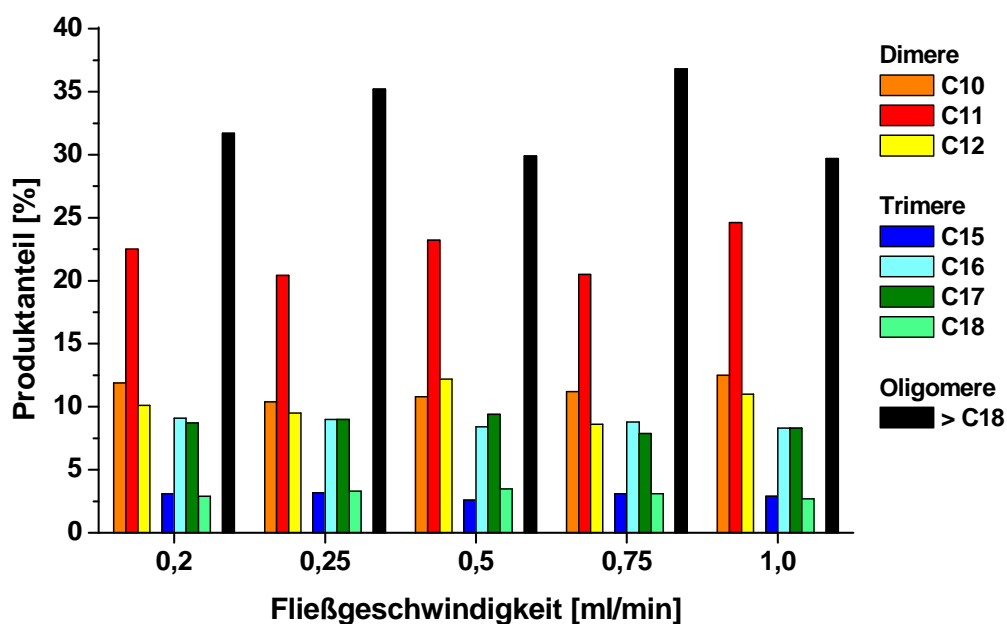


Abbildung 47: Produktverteilung der heterogenen Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen.

Wie bei der homogenen Codimerisierung einer 1:1-Monomermischung zeigt auch die heterogen katalysierte Form das typisch binomiale Verhalten bei den Produkten. Bei jedem Anlagerungsschritt überwiegt die Bildung der Co-Produkte (C11, C16 und C17). In den meisten Fällen scheint bei den Dimeren der Einbau an 1-Penten zu überwiegen. Betrachtet man die Trimere, ist aber kein nennenswerter Überschuss an 1-Penten-Produkten zu sehen. Die meisten Codimere (25%) wurden bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/min gebildet, der höchste Anteil an kombinierten Trimeren (18%) wurde mit einer Fließrate von 0,25 ml/min erzielt.

Mit Metallocenkomplexen konnte somit 1-Penten mit 1-Hexen sowohl homogen als auch heterogen erfolgreich dimerisiert werden. Die Produkte der Codimerisierung folgten einer binomialen Verteilung, wobei überwiegend „Co-Produkte“ gebildet wurden.

Neben den Metallocen-Komplexen sollten auch Di(imino)pyridin-Verbindungen synthetisiert und auf Aktivität sowie Selektivität bei Dimerisationsreaktionen untersucht werden.

2 Di(imino)pyridinkomplexe

2.1 Allgemeines

Neben den Metallocenkomplexen stellen Di(imino)pyridin-Komplexe für Dimerisierungsversuche eine viel versprechende Katalysator-Generation dar. Deren Ursprünge gehen auf die 70er Jahre zurück, als Alyea und Merrell diesen Komplex-typ mit Nickel als Zentralmetall vorstellten^[126,127].

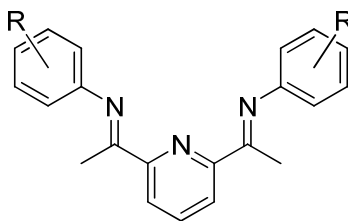


Abbildung 48: Allgemeine Struktur von 2,6-Di(imino)pyridinverbindungen nach Alyea und Merrell^[126].

1998 verwendeten Brookhart und Gibson^[128-131] Eisen- und Cobaltkomplexe mit substituierten dreizähligen 2,6-Di(imino)pyridin-Liganden zur Ethylenoligomerisierung und -polymerisation.

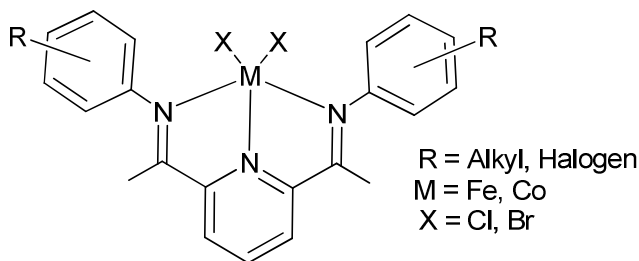


Abbildung 49: 2,6-Di(imino)pyridin-Übergangsmetallkomplexe nach Brookhart und Gibson^[128].

Die mit MAO im Verhältnis 1:1000 aktivierten Komplexe erreichten Aktivitäten von bis zu 11020 kg Polymer/mol·h·bar, wenn die Iminophenylringe in den ortho- und para-Positionen mit Methyl- oder iso-Propylgruppen substituiert sind^[130]. Durch Substitution einer ortho-Position des Iminophenylringes mit einer Methyl-, Ethyl oder iso-Propylgruppe sind die mit MMAO (modifiziertes Methylaluminoxan) aktivierten Komplexe in der Lage, Ethylen mit Aktivitäten bis $5,0 \cdot 10^6$ kg Oligomer/mol·h zu oligomerisieren^[129]. Auf Grund dieser hohen Aktivität nach der Aktivierung mit MAO

folgte die Synthese einer großen Anzahl neuer Komplexe, basierend auf Di(imino)pyridin-Liganden, bei denen sowohl die Substituenten des Ligandengerüsts, als auch die Metallsalze variiert wurden^[132-142].

Die Aufklärung der katalytisch aktiven Spezies der Bis(imino)pyridinkomplexe dauert seit 2001 an. Talsi schlug einen positiv geladenen Komplex vor, bei dem $[\text{MAO-CH}_3]^+$ das Gegenion bildet^[143,144]. Die Methylierung des Komplexes ist dabei von der MAO-Konzentration abhängig^[145].

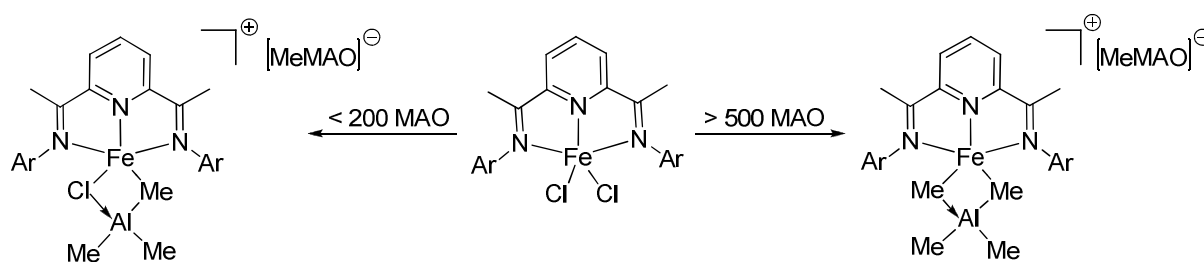


Abbildung 50: Aktivierung eines Di(imino)pyridinkomplexes mit MAO^[140].

Im Gegensatz dazu fand Gibson heraus, dass eine aktive Spezies mit einer Oxidationszahl von +3 gebildet wird, selbst wenn man von einem Fe(II)-Komplex ausgeht^[146]. Kinetische Studien von Barabanov weisen auf zwei unterschiedlich aktive Spezies hin, welche vor allem für bimodale Molekulargewichtsverteilungen von Polyethylenen verantwortlich sind^[147,148]. Untersuchungen von Soshnikov an aktivierten Cobalt(II)komplexen wiederum zeigen eine ionische Struktur analog dem aktivierten Eisen(II)komplex in **Abbildung 50**^[149].

2.2 Di(imino)pyridinkomplexe mit 3d-Übergangsmetallen

Das Zentralmetall eines Di(imino)pyridinkomplexes hat einen großen Einfluss auf Aktivität, Ausbeute und Produktzusammensetzung bei der Oligomerisierung und Polymerisation von Ethen^[150-152] oder 1,3-Butadien^[153]. Ausgehend davon wurde eine Reihe von Di(imino)pyridin-Komplexen mit unsubstituierten Iminophenylringen synthetisiert, bei denen nur das Metallsalz verändert wurde. Ziel dieser Metallreihe war, das Metall mit dem besten Dimerisierungsverhalten für 1-Hexen zu finden. Als Metalle wurden die 3d-Übergangsmetalle von Titan bis Nickel ausgewählt.

2.2.1 Synthese und Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Verbindung **14**

Die bereits bekannte^[154] Ligandvorstufe **14** wurde aus zwei Gründen für die folgenden Versuche ausgewählt. Zum einen sollte es auf Grund der geringeren Sperrigkeit des unsubstituierten Iminophenylringes möglich sein, größere α -Olefine wie 1-Hexen zu dimerisieren, andererseits sollte der Einfluss des Zentralmetalls auf die Aktivität bei der Hexen-Dimerisierung untersucht werden.

Bei der Schiff-Base-Reaktion von 2,6-Diacetylpyridin mit aliphatischen oder aromatischen Aminen erhält man 2,6-Di(imino)pyridin-Verbindungen. Die Reaktion wurde bei 50 °C in Toluol unter Zugabe eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysators und Molsieb (4 Å) laut der Synthesevorschrift von Chen^[155,156] durchgeführt. Während das Molsieb das bei der Kondensation entstehende Wasser aufnimmt, dient der Silica-Alox-Katalysator als Lewis-Säure und fängt zusätzlich etwaige Verunreinigungen der Aniline ab.

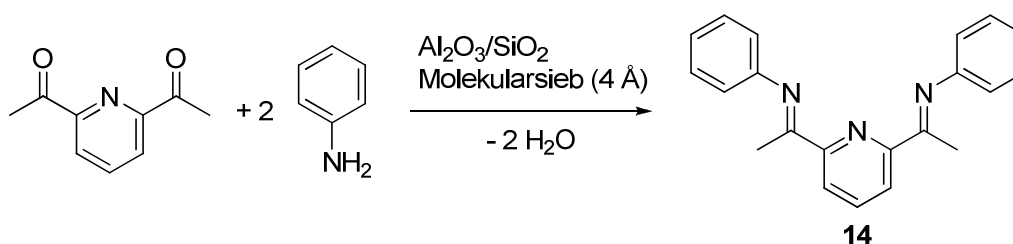


Abbildung 51: Reaktionsschema zur Darstellung der Di(imino)pyridin-Verbindung **14**.

Die Di(imino)pyridin-Ligandvorstufe **14** wurde über ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie, sowie mittels Massenspektrometrie charakterisiert.

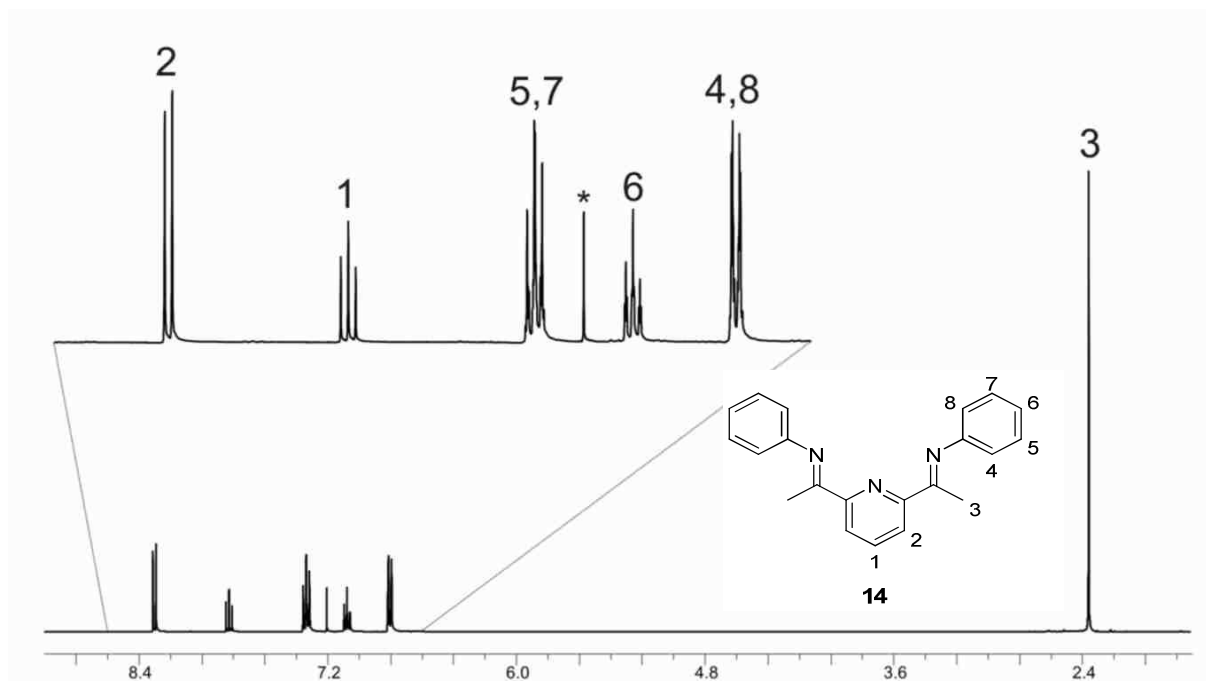


Abbildung 52: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **14** in CDCl₃ (*).

Im ¹H-NMR-Spektrum der symmetrischen Verbindung **14** erscheinen die H-Atome H-4 und H-8, bzw. H-5 und H-7 magnetisch äquivalent. Ihre Resonanz zeigen sie als Triplet bei $\delta = 7.39$ ppm (H-5, H-7) und als Dublett bei $\delta = 6.86$ ppm (H-4, H-8) mit $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz. Die Wasserstoffatome H-1 und H-2 des Pyridinringes weisen eine chemische Verschiebung von $\delta = 8.36$ ppm (H-2) und $\delta = 7.88$ ppm (H-1) auf. Die Kopplungskonstante beträgt für das Dublett und das Triplet 1.3 Hz. Bei $\delta = 7.13$ ppm ist das Signal des aromatischen Wasserstoffatoms H-6 zu sehen. Das triplizierte Triplet spaltet mit $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz und $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz auf. Das Singulett der Iminomethylgruppen (H-3) ist im Hochfeld bei $\delta = 2.41$ ppm zu finden. Das Restprotonensignal von CDCl₃ (*) ist bei $\delta = 7.26$ ppm zu sehen.

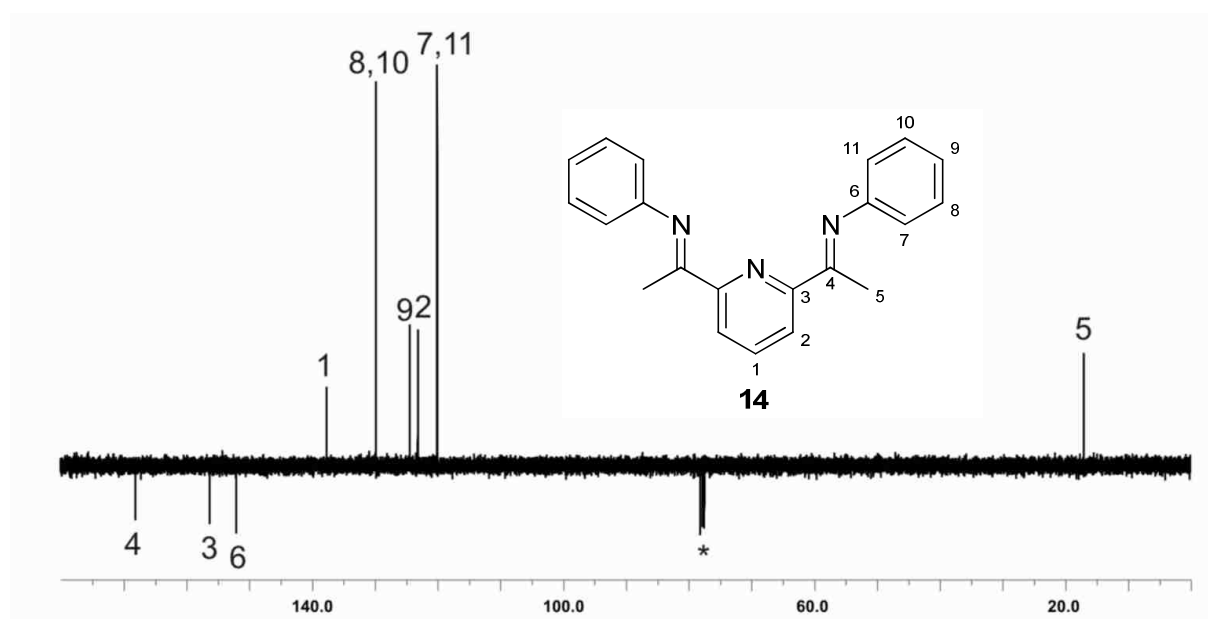
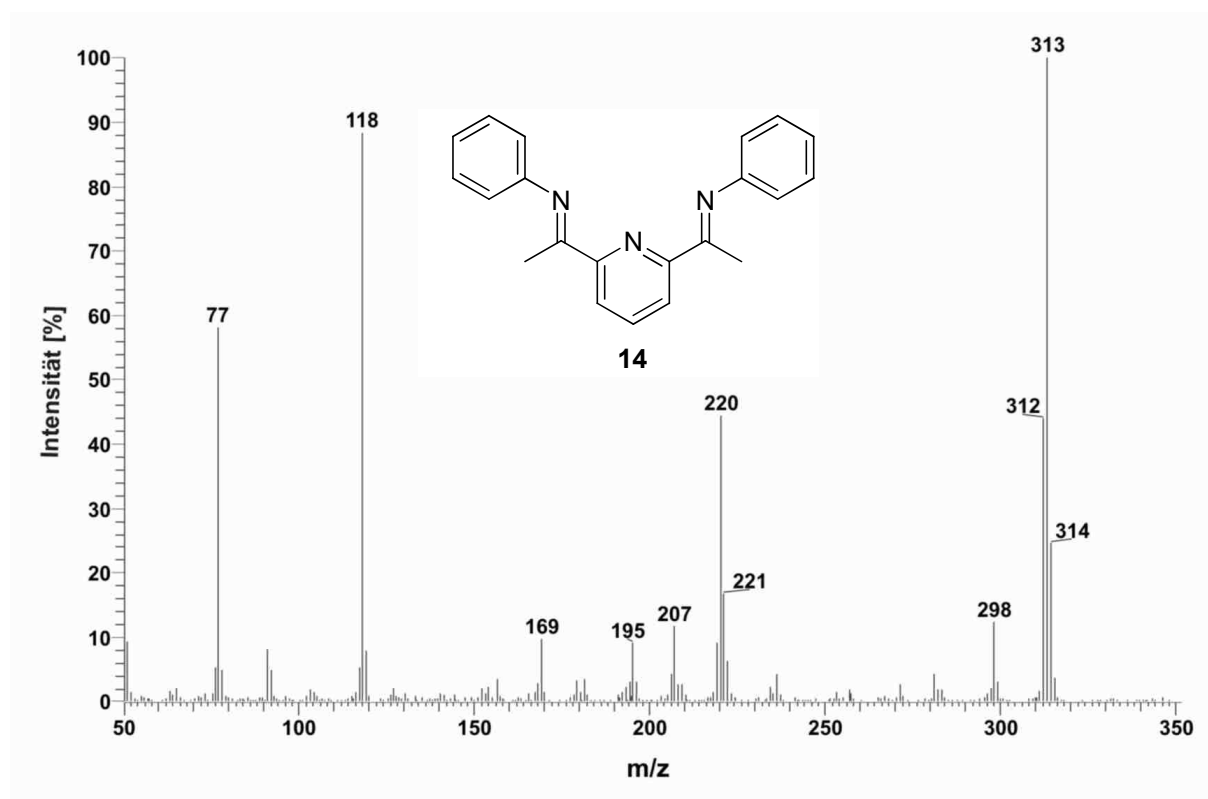


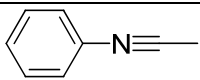
Abbildung 53: ^{13}C -NMR-Spektrum der Ligandvorstufe **14** in CDCl_3 (*).

Weit zum Tieffeld verschoben ist im ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** das Signal der Iminkohlenstoffatome bei $\delta = 167.3$ ppm (C-4). Bei $\delta = 155.5$ ppm ist das Singulett der quartären Pyridinkohlenstoffatome C-3 zu sehen. Das quartäre aromatische Kohlenstoffatom des Iminophenylrings hat eine chemische Verschiebung von $\delta = 151.3$ ppm (C-3). Weitere Pyridinkohlenstoffatome sind bei $\delta = 136.8$ ppm (C-1) und bei $\delta = 122.3$ ppm (C-2) zu sehen. Auf Grund der Symmetrie der Verbindung **14** fallen die C-Atome C-8 und C-10 zu einem Signal bei $\delta = 129.0$ ppm zusammen, ebenso bei den C-Atomen C-7 und C-11 mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 119.2$ ppm. Das aromatische Kohlenstoffatom C-9 zeigt seine Resonanz bei $\delta = 123.6$ ppm. Weit ins Hochfeld verschoben ist das Signal der Methylgruppen bei $\delta = 16.2$ ppm (C-5). Zusätzlich zur NMR-Spektroskopie wurde die Ligandvorstufe **14** mittels Massenspektrometrie untersucht.

Abbildung 54: Massenspektrum der Ligandvorstufe **14**.

Das Molekülion von **14** ist bei $m/z = 313$ zu erkennen. Die Abspaltung eines Methylrestes führt zu $m/z = 298$. Eine anschließende Abspaltung eines Benzolringes führt zu $m/z = 220$. Bei der Spaltung der Iminkohlenstoff-Pyridin-Bindung ergibt sich das Fragment bei $m/z = 118$. Der Peak bei $m/z = 77$ ist auf den Phenylrest zurückzuführen.

Tabelle 14: Die wichtigsten Fragmente im Massenspektrum von Verbindung **14**.

Masse [m/z] (%)	Fragmente] ⁺
313 (100)	M
298 (12)	M - Me
220 (45)	M - Me-Benzol
118 (87)	
77 (58)	Phenyl

2.2.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe 15-21

Die Ligandvorstufe **14** wurde mit Salzen der 3d-Übergangsmetalle von Titan bis Nickel umgesetzt. Dabei wurden Eisen, Vanadium, Chrom und Titan in der Oxidationsstufe +3 eingesetzt, Mangan, Nickel und Cobalt in der Oxidationsstufe +2.

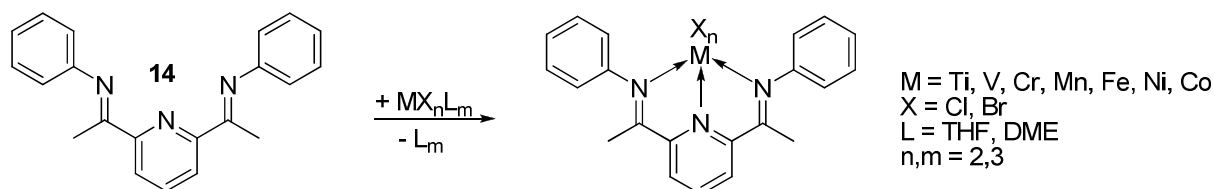


Abbildung 55: Allgemeines Reaktionsschema für die Komplexsynthese mit Ligandvorstufe **14**.

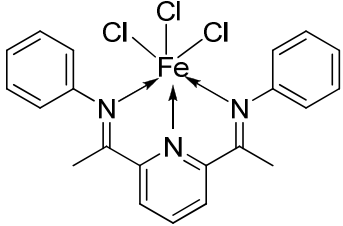
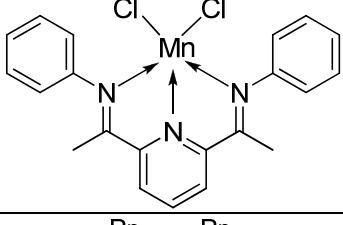
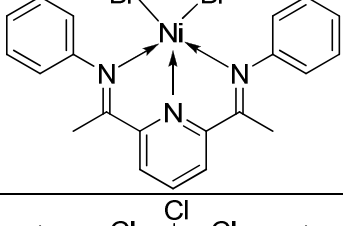
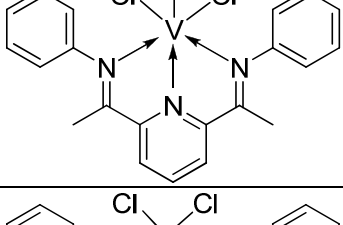
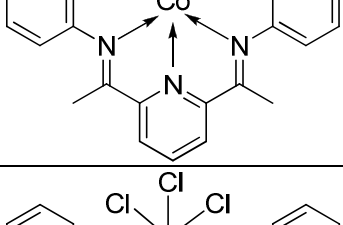
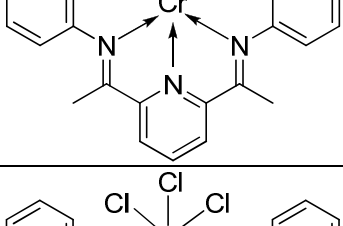
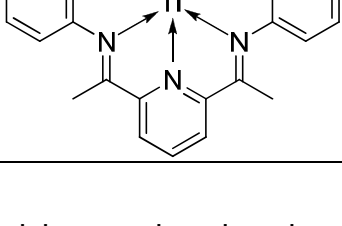
Als Lösemittel wurden THF, n-Butanol oder Diethylether verwendet. Die meisten Reaktionen konnten bei Raumtemperatur durchgeführt werden und lieferten innerhalb kurzer Zeit die Übergangsmetall-Komplexe **15-21** ^[126,128,132,152,157-159].

Die als Edukte eingesetzten THF-Addukte von Chrom(III)chlorid, Titan(III)chlorid, Vanadium(III)chlorid und Mangan(II)chlorid wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert ^[160-162]. Das Nickel-Dimethoxyethanaddukt wurde nach einer Vorschrift von Nylander und Pavkovic ^[66] dargestellt.

Eisen wurde nicht in der Oxidationsstufe +2 verwendet, da man für den entsprechenden Komplex mit Ligandvorstufe **14** eine ionische Spezies von der Form $[\text{FeL}_2][\text{FeCl}_4]$ erhält ^[164-166]. Dieses Salz zeigt sowohl bei der Oligomerisierung bzw. Polymerisation von Ethylen keine Aktivität ^[131,136,167,168]. Auch die am Iminophenylring substituierten Fe(II)-Komplexe erreichen selbst bei höheren Aktivierungsraten nur sehr geringe Umsätze von längerkettigen α -Olefinen wie 1-Hexen ^[70,71].

In der folgenden Tabelle (**Tabelle 15**) sind die synthetisierten Komplexe **15-21** mit den entsprechenden Ausgangssalzen und dem jeweiligen Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle 15: Übergangsmetallkomplexe der Verbindung 14.

Nr.	Komplex	Metallsalz	Lösungsmittel
15 ^[152]		FeCl ₃	n-BuOH
16 ^[157]		MnCl ₂ ·2THF	THF
17 ^[127]		NiBr ₂ ·DME	THF (siedend)
18 ^[169]		VCl ₃ ·3THF	Et ₂ O
19 ^[158]		CoCl ₂	n-BuOH
20 ^[170]		CrCl ₃ ·3THF	THF
21 ^[152]		TiCl ₃ ·3THF	Et ₂ O

Die Charakterisierung der oben beschriebenen Übergangsmetall-Komplexe erfolgte mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Die Daten der C-, H- und N-

Analysen sind im Anhang, **Tabelle C**, zu finden. Exemplarisch soll hier das MALDI-TOF Massenspektrum der Verbindung **15** erläutert werden.

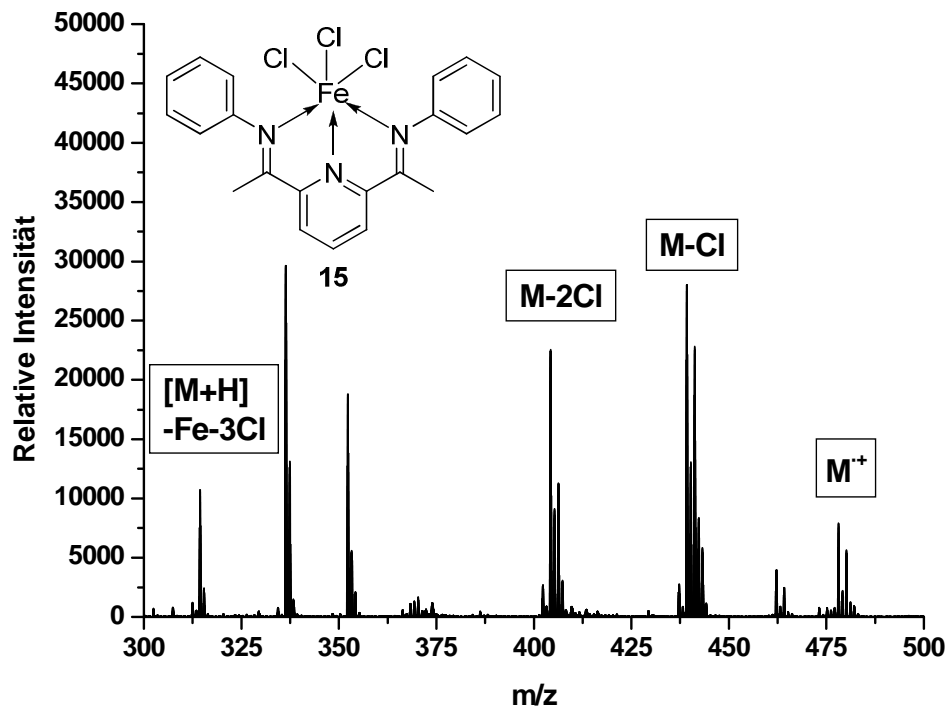


Abbildung 56: MALDI-TOF-Massenspektrum des Eisen(III)komplexes **15**.

Das Molekülion von **15** ist bei $m/z = 476/478$ zu erkennen. Di(imino)pyridin-Komplexe sind leicht ionisierbar und zerfallen im Massenspektrometer sehr schnell. Deshalb besitzt das Fragment $m/z = 439/441$, das durch Cl-Abspaltung zustande kommt, eine sehr hohe Intensität. Eine weitere Eliminierung von Cl führt zu $m/z = 404$. Bei $m/z = 314$ ist das Signal des protonierten Liganden zu finden.

Tabelle 16: Die wichtigsten Fragmente von **15** im Massenspektrum.

Masse [m/z] (%)	Fragment] ⁺
476/478 (27)	M
439/441 (95)	M - Cl
404 (76)	M - 2Cl
314 (36)	[M+H]-Fe-3Cl

Die Zusammensetzung des Komplexes **15** ($m/z = 476$) wurde durch den Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenverteilungen bestätigt (**Abbildung 57**),

wobei eine Abweichung von zwei Masseneinheiten auffällt. Die experimentell gemessene Isotopenverteilung könnte zum einen mit der Aufnahme zweier Protonen, zum anderen mit der Messungenauigkeit des Spektrometers erklärt werden.

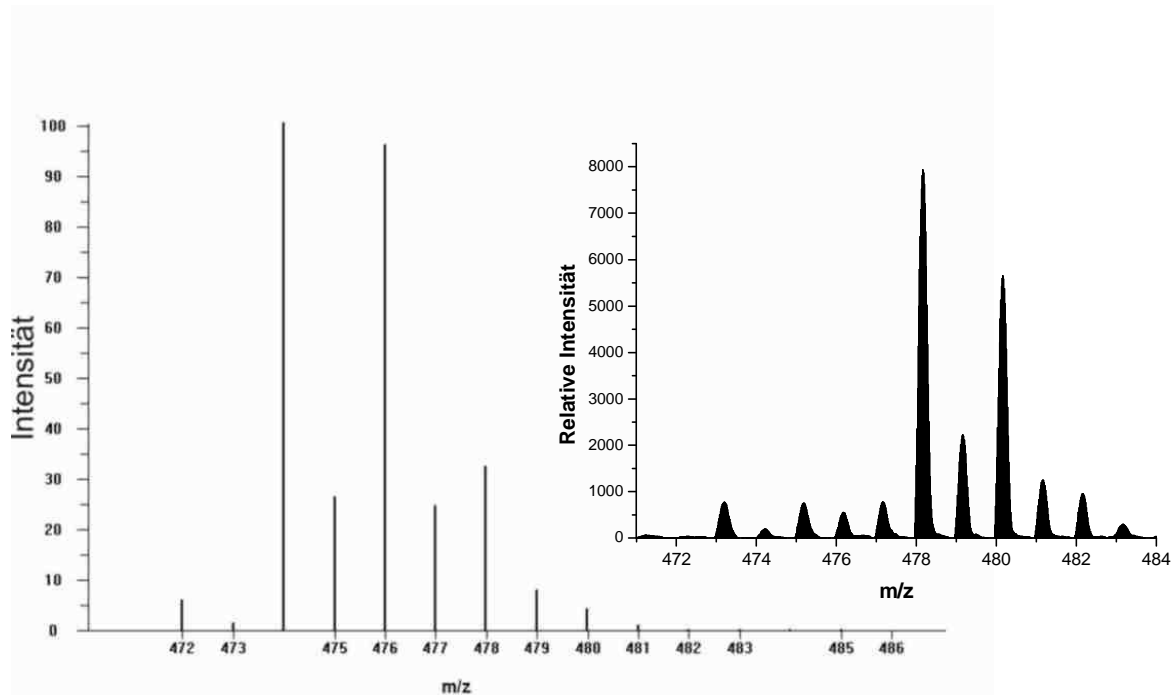


Abbildung 57: Berechnete (links) und gemessene (rechts) Isotopenverteilung des Molekülions M^+ von Komplex 15.

2.3 Homogene Dimerisierung von 1-Alkenen mit den Komplexen 15-21

Zur homogenen Dimerisierung mit 1-Penten bzw. 1-Hexen wurden die Komplexe **15-21** mit Methylaluminoxan im Verhältnis 1:500 (M:Al) aktiviert, mit 30 ml des jeweiligen 1-Alkens bzw. der 1:1-Mischung versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abbruch der Reaktion durch Zugabe von Wasser und verdünnter Salzsäure wurden die Produkte über Kieselgel und Na_2SO_4 gereinigt und mittels GC charakterisiert. Die Ergebnisse der homogenen Dimerisierungsversuche sind im Anhang in **Tabelle D** zusammengefasst.

2.3.1 Homogene Dimerisierung von 1-Hexen mit den Komplexen 15-21

Die Komplexe **15-21** zeigten bei der Oligomerisierung von 1-Hexen nach der Aktivierung mit MAO (M:Al = 1:500) mit über 80% eine hohe Selektivität für Dimere, jedoch blieb die Aktivität sehr gering (1-29 kg Produkt /mol Metall-h). In der folgenden Tabel-

le sind die Ergebnisse der Oligomerisierungsreaktionen von 1-Hexen mit den Komplexen **15-21**. aufgeführt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Oligomerisierungsversuche der Oligomerisierungsreaktionen von 1-Hexen mit den aktivierten Komplexen 15-12 (M:Al = 1:500).

Komplex	15	16	17	18	19	20	21
Metall	Fe	Mn	Ni	V	Co	Cr	Ti
Umsatz [%]	59	-	1	1	-	1	17
Aktivität [kg/mol-h]	29	-	1	1	-	1	4

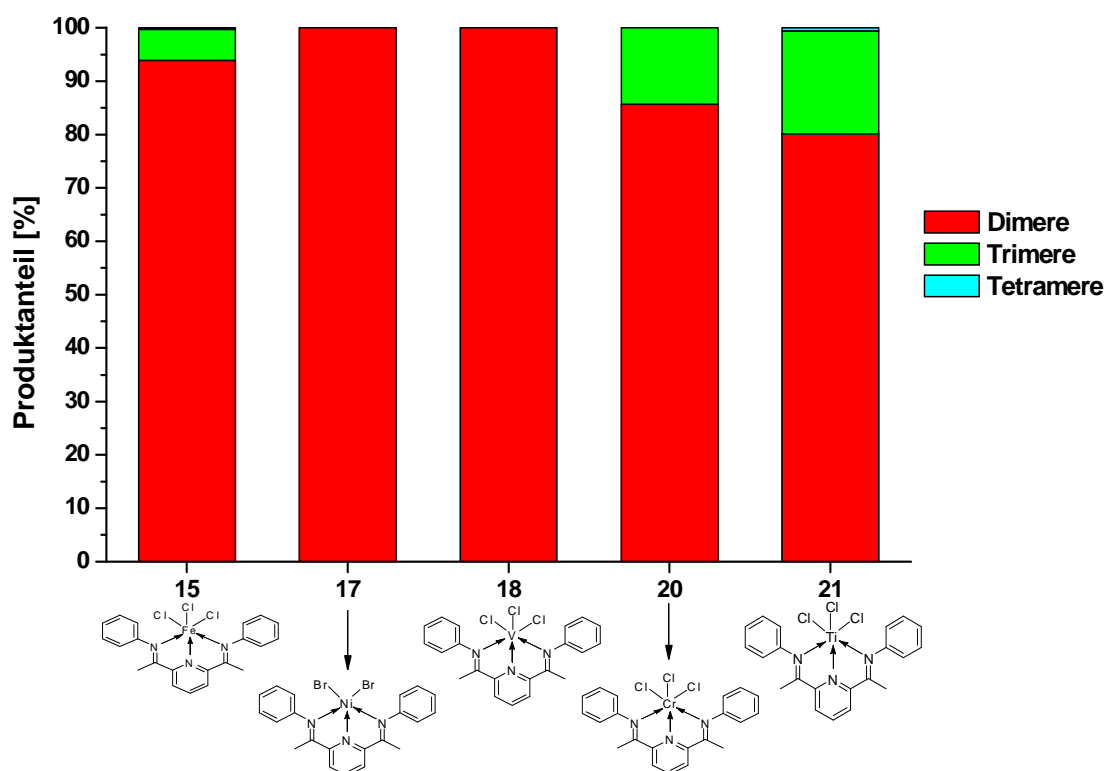


Abbildung 58: Produktverteilungen der Oligomerisierung von 1-Hexen mit den Komplexen 15, 17, 18, 20 und 21 nach Aktivierung mit MAO (1:500).

Mit den Komplexen **16** (Mn) und **19** (Co) konnten keine Dimerisierungsprodukte nachgewiesen werden. Small beschreibt die niedrige Aktivität des unsubstituierten Cobalt(II)komplexes **19** (4150 g Produkt/g Co(II)-Komplex) bei der Dimerisierung von 1-Buten in Vergleich zum analogen Eisen(II)komplex (15300 g Produkt/g Fe(II)-Komplex)^[152]. Auch bei der Polymerisation von 1-Hexen zeigte der aktivierte Komplex **19** keine Aktivität^[70], was wahrscheinlich an der hohen Isomerisierungsrate des 1-Hexens durch den Komplex liegt^[159]. Auch bei der Oligomerisierung von Ethen errei-

chen Eisen(II)komplexe höhere Aktivitäten als die strukturanalogen Nickel(II)- oder Cobalt(II)komplexe^[150].

Den größten Umsatz erreichte der aktivierte Eisen(III)komplex **15**, mit dem 59% des eingesetzten 1-Hexens umgesetzt werden konnten und der mit 29 kg/mol·h die höchste Aktivität aufwies. Auf Grund der geringen Umsetzung des Monomers lag die Aktivität für die Katalysatoren **17**, **18** und **20** bei 1 kg/mol·h und für **21** bei 4 kg/mol·h. Mit dem aktivierten Titankomplex **21** konnte bei der Polymerisation von Ethylen eine Aktivität von 5544 kg PE/mol·h erreicht werden^[152]. Die wesentlich höhere Aktivität im Vergleich zur Hexenoligomerisierung ist mit der Größe des zu insertierenden Olefins zu erklären.

Trimere wurden bei den Katalysatorsystemen mit den Metallen Chrom (**20**), Eisen (**15**) und Titan (**21**) gebildet. Bei den Produktgemischen der Komplexe **15** und **21** traten auch Tetramere auf, allerdings lag deren Anteil jeweils unter 1%. Der Chrom(III)komplex **20** erreichte auch bei der Ethenpolymerisation (1:500 mit MMAO) eine geringe Aktivität von 3 kg PE/mol·h^[170].

2.3.2 Homogene Codimerisierung von 1-Hexen und 1-Penten mit den Komplexen **15**, **17**, **18**, **20** und **21**

Auf Grund ihres Potentials bei der Dimerisierung von 1-Hexen wurden die Komplexe **15**, **17**, **18**, **20** und **21** für die Codimerisierung von 1-Hexen mit 1-Penten eingesetzt. Die mit MAO (M:Al = 1:500) aktivierten Katalysatorvorstufen wurden mit einer 1:1-(V:V) Mischung der beiden Alkene versetzt. Die Ergebnisse hieraus sind in **Tabelle 18** sowie in **Abbildung 59** zu sehen.

Tabelle 18: Ergebnisse der Codimerisierungsreaktionen von 1-Penten und 1-Hexen mit den Di(imino)pyridinkomplexen **15**, **17**, **18**, **20** und **21**.

Komplex	Aktivität [kg/mol·h]	Umsatz [%]	Anteil von Codimeren [%]
15	23	81	45
17	1	1	50
18	1	4	56
20	1	1	50
21	1	3	45

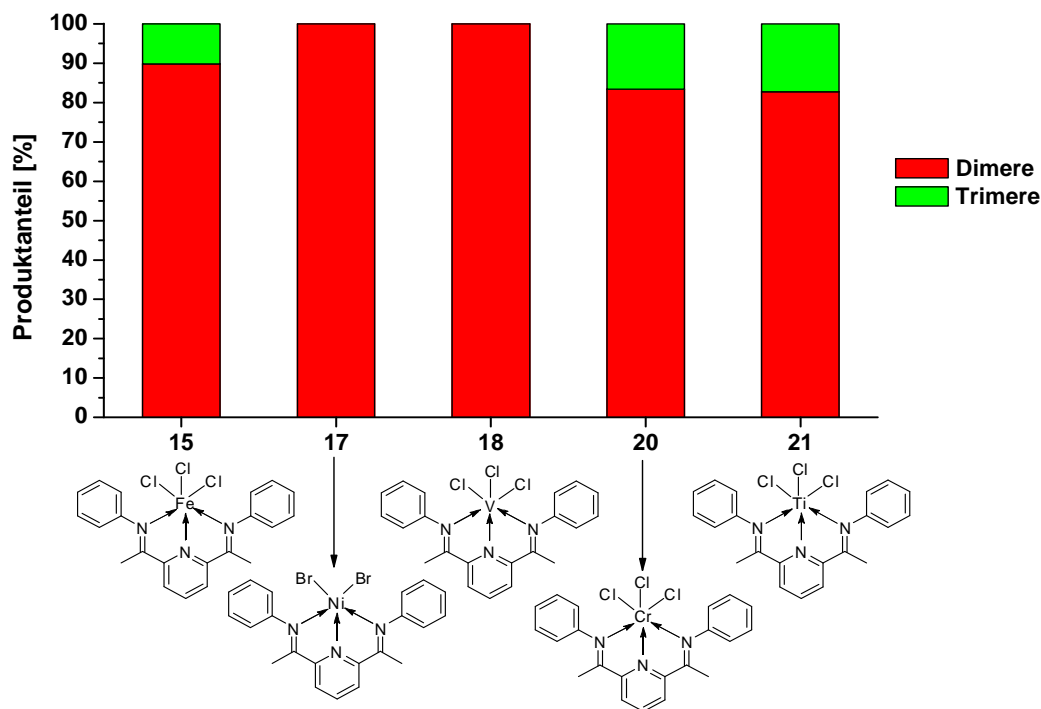


Abbildung 59: Produktverteilungen der Codimerisierung mit 1-Penten und 1-Hexen mit den 3d-Übergangsmetall-Komplexen **15**, **17**, **18**, **20** und **21**.

Die Aktivitäten der Übergangsmetallkomplexe in den Kupplungsreaktionen von 1-Penten mit 1-Hexen sind denen der Dimerisierung von 1-Hexen recht ähnlich. Die Selektivität für Dimere war bei allen Reaktionen mit über 83% sehr hoch. Den höchsten Umsatz erzielte der Eisen(III)komplex **15** mit 81% und einer Aktivität von 23 kg/mol-h. Die geringe Aktivität der übrigen Reaktionen (1 kg/mol-h) resultiert aus der niedrigen Umsetzung von maximal 4% der eingesetzten 1-Penten/1-Hexen-Mischung. Bei der Polymerisation von 1,3-Butadien mit den Komplexen **15**, **17** und **20** konnte ein Abfall der Aktivität in der Reihenfolge Fe(III) > Cr(III) > Ni(II) beobachtet werden^[154]. Auch hier zeigten der Nickel(II)- und der Chrom(III)-Komplex geringere Aktivitäten als der Eisen(III)komplex. Die Nickel(II)- und Vanadium(III)-Verbindungen **17** und **18** produzierten ausschließlich Dimere, während bei den Produkten der Komplexe **15** (Fe), **20** (Cr) und **21** (Ti) auch Trimere zu finden waren. Bei keiner Codimerisierungsreaktion dieser Reihe konnten bei den Produkten Tetramere detektiert werden. Während Verbindung **18** hier eine Aktivität von 1 kg/mol-h erreichte, ist es mit derselben Aktivierungsrate (1:500) möglich, fast 200 kg Hexen/mol-h bei der Trimerisierung von Ethylen zu bilden^[171].

Die folgende Abbildung zeigt die genaue Produktzusammensetzung.

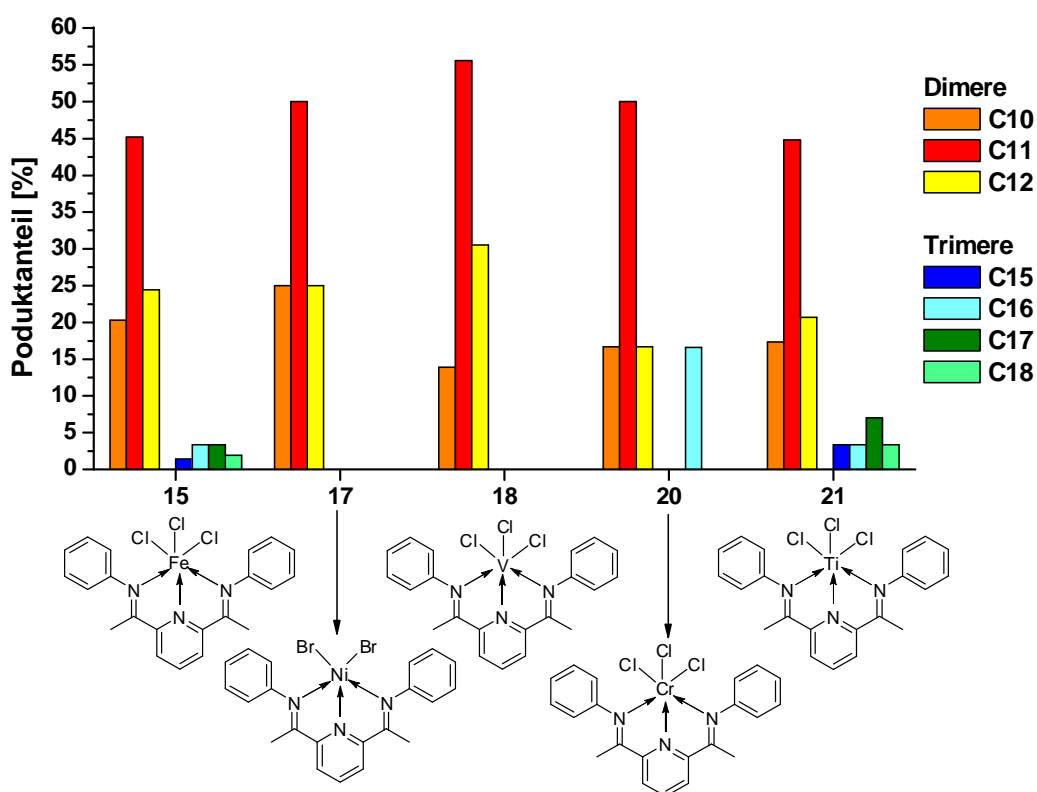


Abbildung 60: Produktverteilung der Codimerisierung von 1-Hexen und 1-Penten mit den Katalysatoren 15, 17, 18, 20 und 21.

Es ist deutlich sichtbar, dass der Anteil an C₁₁-Produkten (ca. 45%) bei allen Verteilungen überwiegt, was bedeutet, dass die Anlagerungsgeschwindigkeit zwischen 1-Hexen und 1-Penten größer ist, als zwischen den reinen Monomeren. Das Dimerenverhältnis beträgt nicht immer 1:2:1 für C₁₀:C₁₁:C₁₂, jedoch zeigen die Berechnungen, dass der Undecen-Anteil genauso groß oder größer ist als der Decen- und der Dodecen-Anteil zusammen. Bei den Trimeren überwiegt ebenfalls der Anteil an Codimeren, für den Eisenkomplex **15** ergibt sich ein Trimerenverhältnis von 1:2:2:1 für C₁₅:C₁₆:C₁₇:C₁₈. Bei der Codimerisierung mit der Katalysatorvorstufe **20** wurde bei den Trimeren nur Hexadecene gebildet. Die Codimerisierung mit der Titanverbindung **21** lieferte Trimere im Verhältnis 1:1:2:1, mit erhöhtem Heptadecen-Anteil. Dies deutet auf einen bevorzugten Einbau von 1-Hexen gegenüber 1-Penten hin. Auch bei den Dimeren ist der Dodecen-Anteil größer als der der Decene. Wie auch bei der Hexendimerisierung lieferte der Eisen(III)komplex **15** die besten Ergebnisse. Ausgehend davon wurden weitere Di(imino)pyridin-Eisen(III)-Verbindungen synthetisiert und zur homogenen Dimerisierung von 1-Hexen und 1-Penten eingesetzt.

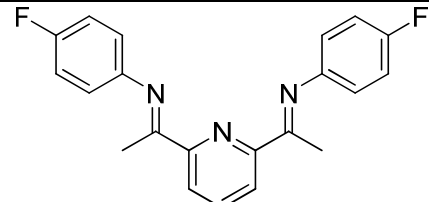
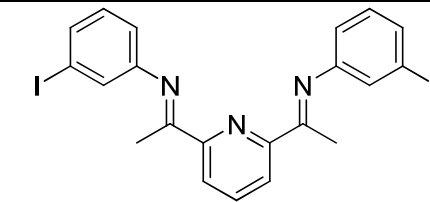
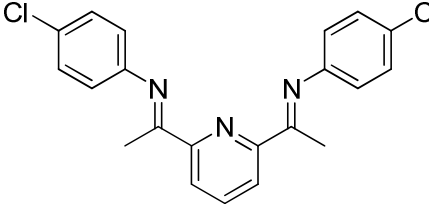
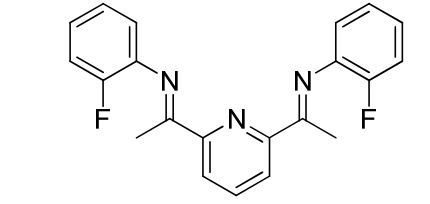
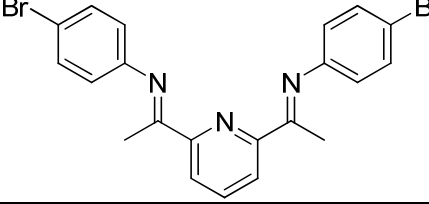
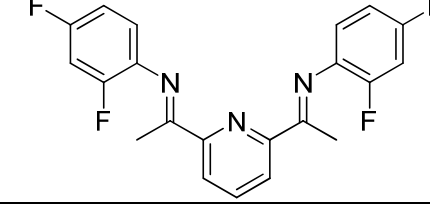
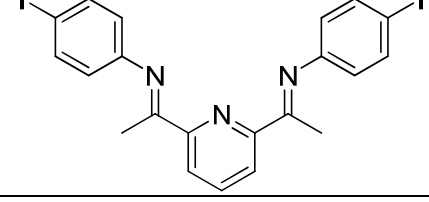
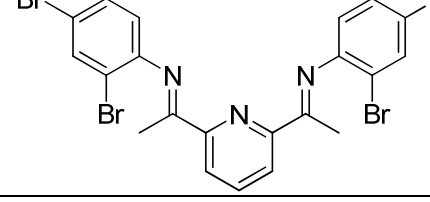
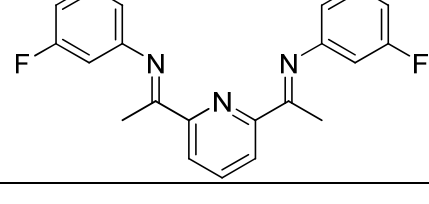
2.4 Di(imino)pyridin-Eisen(III)-Komplexe

2.4.1 Synthese und Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Verbindungen 22-30

Wie für Verbindung **14** beschrieben, resultieren die Di(imino)pyridin-Ligandvorstufen aus Kondensationsreaktionen von 2,6-Diacetylpyridin mit unterschiedlich substituierten Anilinen.

Für die folgenden Verbindungen wurden ausschließlich halogenierte Aniline verwendet, wodurch die Ligandvorstufen **22-30** in Ausbeuten um 70% gewonnen werden konnten.

Tabelle 19: Synthetisierte Di(imino)pyridin-Ligandvorstufen 22-30.

Nr.	Ligandvorstufe	Nr.	Ligandvorstufe
22		27	
23		28	
24		29	
25		30	
26			

Wie Verbindung **14** wurden auch die übrigen erhaltenen Di(imino)pyridin-Ligandvorstufen mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Lösungsmittel-

tel CDCl₃). Eine Auflistung der vollständigen NMR-Daten ist im Anhang, **Tabelle A** zu finden. Im Anschluss findet sich die Zuordnung der Signale für die Verbindung **27**.

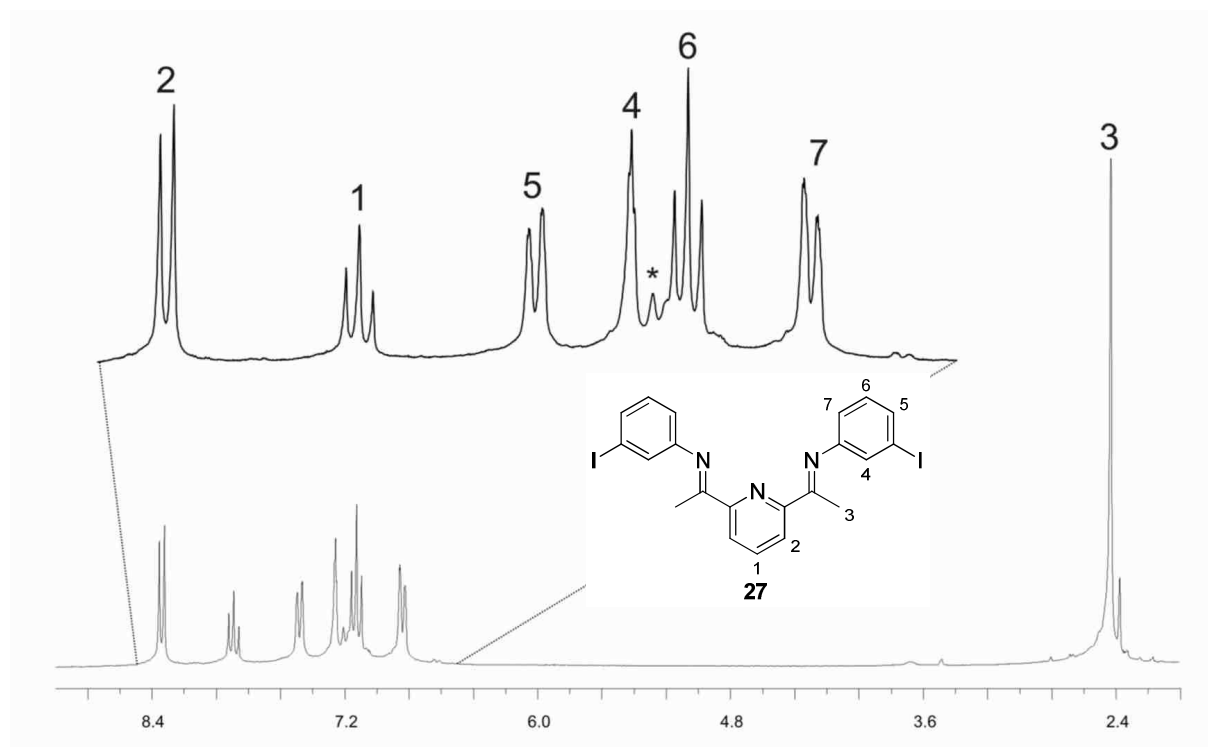


Abbildung 61: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **27** in CDCl₃ (*).

Klar zu erkennen sind die Signale der Pyridin-Wasserstoffatome bei $\delta = 8.39$ ppm (2) und bei $\delta = 7.94$ ppm (1). Die Kopplungskonstanten betragen jeweils $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz. Das Triplet bei $\delta = 7.18$ ppm ist den Wasserstoffatomen H-6 zuzuordnen ($^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz). Dieselbe Kopplungskonstante ($^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz) zeigt das Dublett bei $\delta = 6.89$ ppm für die Wasserstoffatome H-7 mit einer Aufspaltung für eine meta-Kopplung von $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz. Das Signal bei $\delta = 7.18$ ppm ist dem Wasserstoffatom H-4 zuzuordnen. Das duplizierte Dublett spaltet mit einer kleinen Kopplungskonstante von $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz für die meta-Kopplung auf. Für die para-Wasserstoffatome H-5 der Iminophenylringe ergibt sich ein tripliziertes Dublett bei $\delta = 7.53$ ppm. Die Kopplungskonstanten hierfür betragen $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz und $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz. Weit ins Hochfeld verschoben ist das Singulett der Methylgruppen bei $\delta = 2.48$ ppm (3).

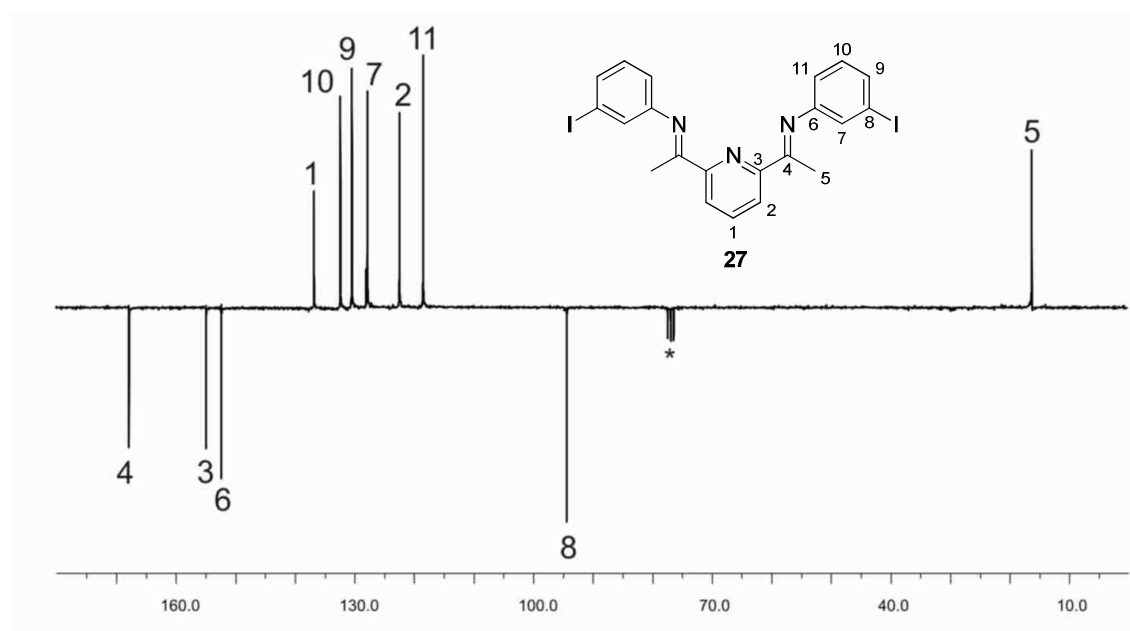


Abbildung 62: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 27 in CDCl_3 (*).

Das Iminkohlenstoffatom C-4 ist bei $\delta = 168.0$ ppm und das iodierte Kohlenstoffatom C-8 bei $\delta = 94.4$ ppm zu sehen. Die übrigen quartären Kohlenstoffatome 3 und 6 liegen bei $\delta = 155.0$ ppm (C-3) und $\delta = 152.5$ ppm (C-6). Die Signale des Pyridinrings findet man bei $\delta = 136.9$ ppm (C-1) und $\delta = 122.5$ ppm (2). Die Kohlenstoffatome des Iminophenylringes in ortho-Stellung zur Iminogruppe zeigen eine chemische Verschiebung von $\delta = 127.9$ ppm (C-7) bzw. $\delta = 118.6$ ppm (C-11). Die beiden Kohlenstoffatome C-10 und C-9 sind bei $\delta = 132.5$ (C-10) und $\delta = 130.5$ (C-9) zu erkennen. Die Methylgruppen zeigen ihr Resonanzsignal bei $\delta = 16.4$ ppm.

Die fluorierten Verbindungen **22**, **26**, **28** und **29** wurden zudem mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Daten sind in der folgenden **Tabelle 20** zu sehen.

Tabelle 20: Signale der ^{19}F -NMR-Spektroskopie, 23 °C.

Verbindung	^{19}F -NMR δ [ppm]	Position der F-Atome am Phenylring
22	- 126,8 s (2F)	2
26	- 112,9 3 (2F)	3
28	- 122,0 s (2F)	4
29	-119,5 d (2F); -127,7 d (2F)	2 und 4

Neben der Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie wurden die Ligandvorstufen auch massenspektrometrisch charakterisiert. Die komplette Liste der MS-Daten be-

findet sich im Anhang in **Tabelle A**. Nachfolgend wird exemplarisch das EI-Massenspektrum der Ligandvorstufe **27** diskutiert.

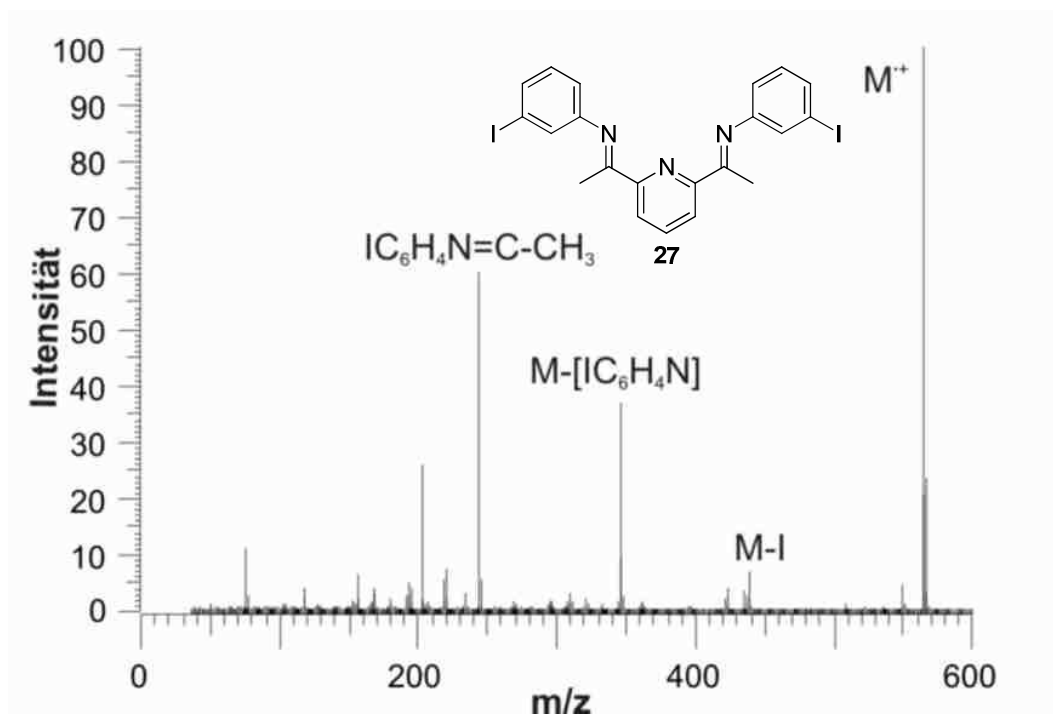


Abbildung 63: EI-Massenspektrum der Verbindung **27**.

Das Molekülion ist bei $m/z = 565$ zu finden. Der Verlust eines Iodsubstituenten führt zu $m/z = 438$. Spaltet man den iodierten Iminophenylring ab, erhält man $m/z = 346$. Das Fragment $m/z = 244$ resultiert aus der Abspaltung eines kompletten Ethyl-(iminophenyl)-Restes, welcher als mesomeriestabilisiertes Kation vorliegt.

Tabelle 21: Die wichtigsten Fragmente von **27** im Massenspektrum.

Masse [m/z] (%)	Fragment] ⁺
565 (100)	M
438 (9)	M-I
346 (38)	M-[IC_6H_4N]
244 (61)	I- $C_6H_4N=C-CH_3$

2.4.2 Synthese und Charakterisierung der Eisen(III)-Komplexe **31-39**

Zur Synthese der Di(imino)pyridin-Eisen(III)komplexe **31-39** wurde Eisen(III)chlorid zur entsprechenden Ligandvorstufe **22-30** gegeben. Ähnlich den Vorschriften von Small^[128] und Schmidt^[132] wurde die Ligandvorstufe in n-Butanol gelöst und unter stetigem Rühren $FeCl_3$ zugegeben (**Abbildung 64**).

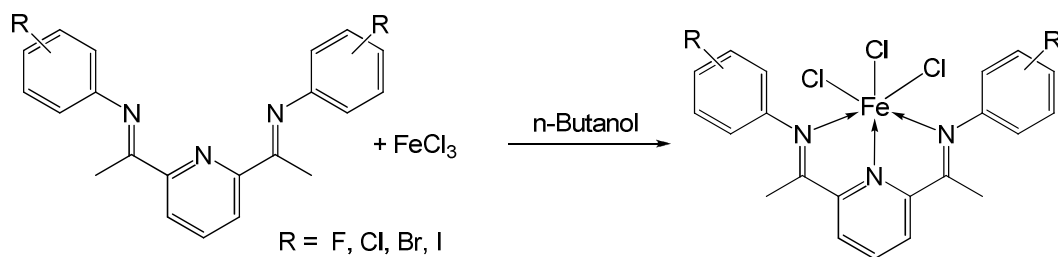


Abbildung 64: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von Eisen(III)-Komplexen.

Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden ab, wobei der entstandene Komplex aus der Reaktionslösung ausfällt und problemlos abfiltriert werden kann. Nach dem Waschen mit n-Pentan und dem Trocknen im Hochvakuum erhält man Ausbeuten um die 90%. In **Tabelle 22** sind die synthetisierten Eisen(III)komplexe **31-39** aufgeführt.

Tabelle 22: Übersicht über die synthetisierten Eisen(III)-Komplexe 31-39.

Nr.	Komplex	Nr.	Komplex
31		36	
32		37	
33		38	
34		39	
35			

Da die Komplexe auf Grund ihrer paramagnetischen Eigenschaften nur schlecht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden können, wurden MALDI-TOF-Massenspektren aufgenommen und Elementaranalysen durchgeführt. Die vollständige Liste der MS-Daten bzw. der C-, H- und N-Analysen befindet sich im Anhang (**Tabellen B** und **C**). Nachfolgend wird das MALDI-TOF-Massenspektrum der Verbindung **36** exemplarisch diskutiert.

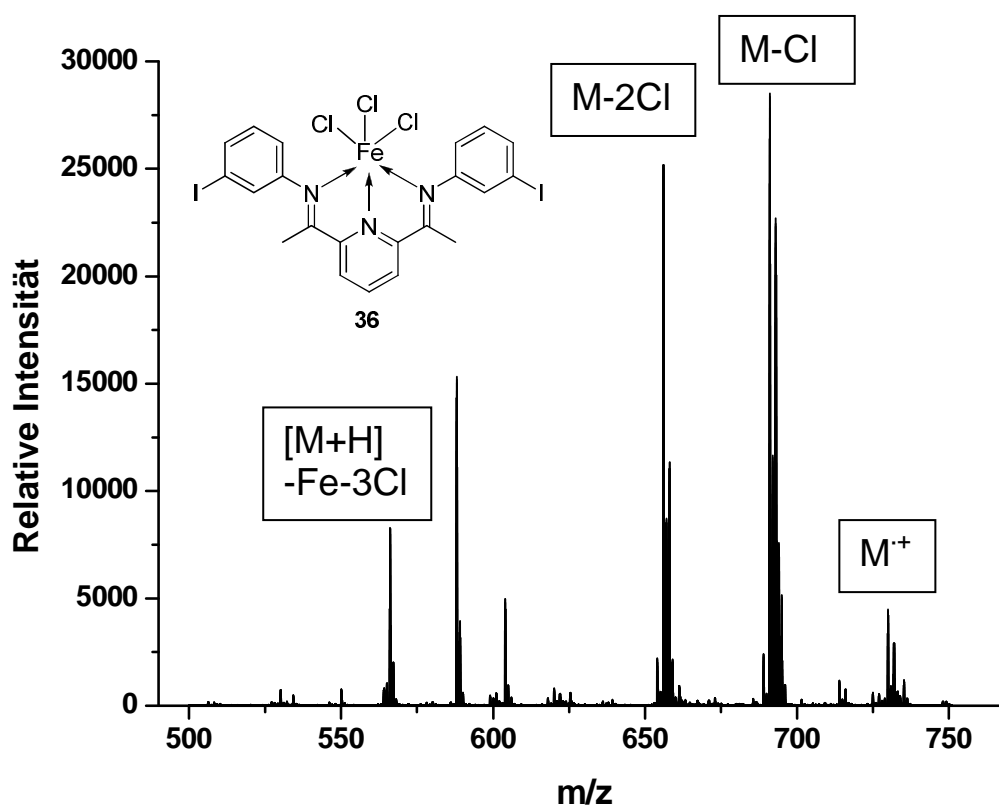


Abbildung 65: Massenspektrum der Verbindung **36**.

Das protonierte Molekülion von Komplex **36** ist bei $m/z = 727$ zu erkennen. Nach Abspaltung von HCl resultiert daraus der Peak bei $m/z = 691/693$. Eine weitere Chlor-Abspaltung führt zu $m/z = 656/658$.

Tabelle 23: Die wichtigsten Fragmente von **36** im Massenspektrum.

Masse [m/z] (%)	Fragment] ⁺
727/729/731 (16)	[M ⁺ +1]
691/693 (100)	M-Cl
656/658 (89)	M-2Cl
566 (29)	[M+H]-Fe-3Cl

Abbildung 66 zeigt die berechnete und gemessene Isotopenverteilung des Molekülions von Verbindung **36**.

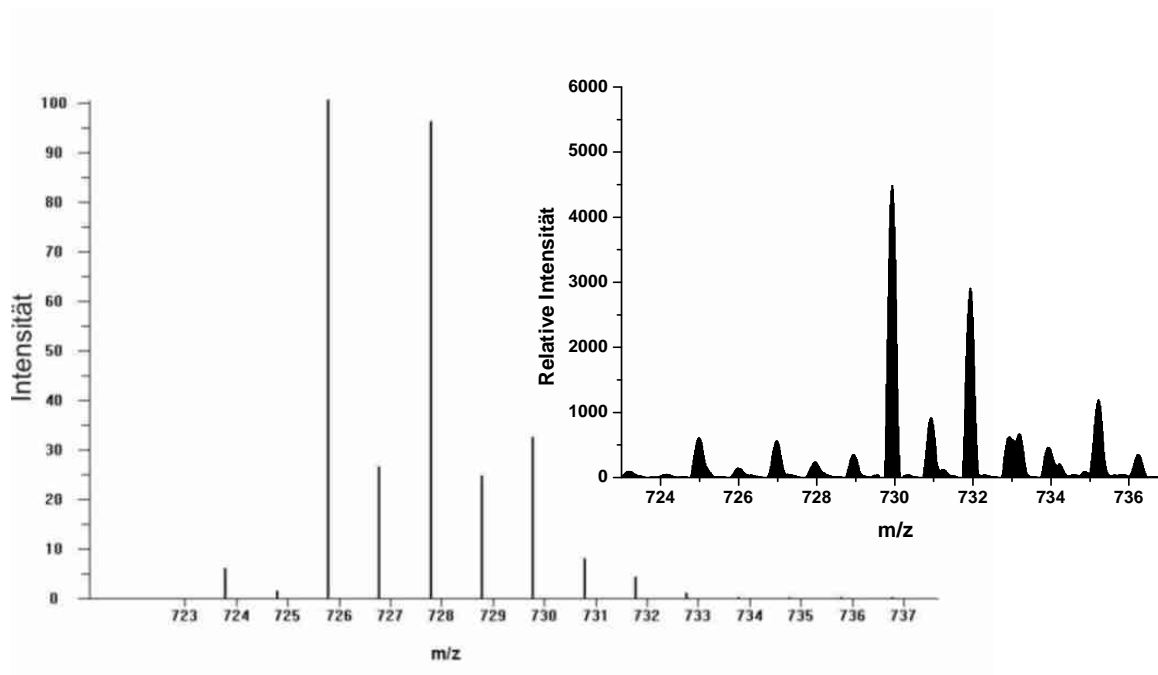


Abbildung 66: Berechnete (links) und gemessene (rechts) Isotopenverteilung des Molekülions M^+ von Komplex **36**.

2.5 Homogene Dimerisierungsreaktionen von 1-Alkenen mit den Komplexen **31-39**

Die Di(imino)pyridin-Eisen(III)komplexe **31-39** wurden mit MAO im Verhältnis 1:500 (M:Al) aktiviert und mit 30 ml des gewünschten α -Olefins zur Reaktion gebracht. Es wurden analoge Reaktionsbedingungen zu den vorangegangenen Experimenten gewählt. Alle Ergebnisse der Dimerisierungsversuche sind im Anhang in **Tabelle D** zu finden.

2.5.1 Homogene Dimerisierung von 1-Hexen mit den Komplexen **31-39**

Die mit MAO (1:500) aktivierten Eisen(III)komplexe **31-39** zeigten eine sehr hohe Dimerenselektivität (ca. 90%) und setzten mit Ausnahme der Verbindungen **35-37** und **39** über 60% der eingesetzten Hexenmenge um. **Tabelle 24** zeigt die Ergebnisse der einzelnen Oligomerisierungsversuche mit 1-Hexen.

Tabelle 24: Ergebnisse der Oligomerisierungsreaktionen von 1-Hexen mit den aktivierten Komplexen 31-39 (Fe:Al = 1:500).

Komplex	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Umsatz [%]	63	73	61	76	1	27	50	73	4
Aktivität [kg/mol-h]	43	23	24	152	1	46	28	38	4

Vergleicht man die Aktivitäten der para-halogenierten Komplexe **31-34**, so erkennt man einen Abfall der Aktivität in der Reihenfolge I >> F >> Br >> Cl. Der para-Substituent am Iminophenylring übt einen großen Einfluss auf die Aktivität aus, welcher vor allem von der Elektronegativität abhängt. So vermindert ein Elektronenziehender Substituent die Aktivität, während umgekehrt ein Elektronendonator die Aktivität steigert^[131,155,172]. Auf die Ergebnisse der Dimerisationsreaktionen mit den Komplexen **31-34** bezogen, erreichte die bromierte Verbindung **34** eine fast vierfach höhere Aktivität (152 kg/mol-h) als die wesentlich elektronegativere Verbindung **31** mit 43 kg/mol-h.

Die beiden meta-substituierten Komplexe **35** und **36** erreichten Aktivitäten von 1 kg/mol-h (**35**) bzw. 46 kg/mol-h (**36**). Diese Ergebnisse legen nahe, dass sich ein weniger elektronegativer Substituent in der meta-Position günstiger auf die Aktivität auswirkt. Sterische Gründe sind dafür verantwortlich, dass bei der Substitution der ortho-Position des Iminophenylringes ein kleinerer Rest die Aktivität^[131,171] begünstigt. Fluor hat einen kleineren Ionenradius als Brom, was sich im höheren Umsatz (73%) und in der höheren Aktivität (38 kg/mol-h) für den difluorierten Komplex **38** widerspiegelt. Ein Vergleich der fluorierten Verbindungen **31**, **35**, **37** und **38** zeigt den Einfluss der Position des Substituenten auf die Aktivität:

Tabelle 25: Einfluss des Substituenten auf die Aktivität.

Komplex	31	38	37	35
Substituierte Position	para	para + ortho	ortho	meta
Aktivität [kg/mol-h]	43	38	28	1

Bei Monosubstitution mit Fluor erweist sich die para-Position am günstigsten. Auch bei zweifacher Substitution des Iminophenylringes spielt die Position eine wichtige Rolle^[156].

Abbildung 67 zeigt die Produktverteilungen nach der Dimerisierung von 1-Hexen mit den Komplexen **31-39**. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur der Iminophenyl-Ring des jeweiligen Komplexes dargestellt.

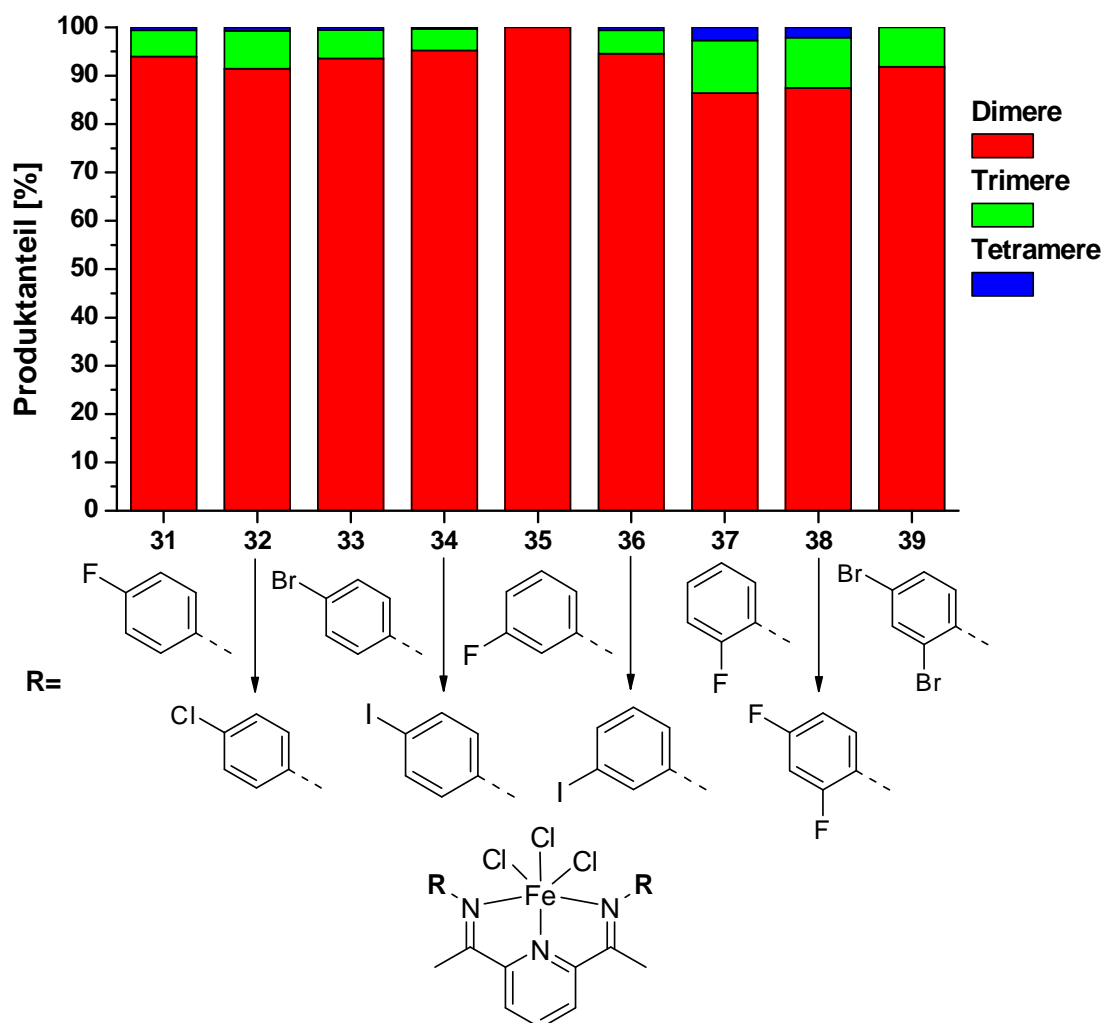


Abbildung 67: Dimerenselektivität der Komplexe 31-39 nach der Aktivierung mit MAO (1:500).

Der Komplex **35** setzte zwar nur 1% des Hexens um, was sich in der niedrigen Aktivität (1 kg/mol·h) widerspiegelt, allerdings waren die Produkte ausschließlich Dimere. Bei den übrigen Produktzusammensetzungen lag der Trimerenanteil zwischen 5 und 11% der Gesamtausbeute, während mit 0,3-2,7% deutlich weniger Tetramere gebildet wurden. Der in Position 4 iodidierte Komplex **34** zeigte neben einer hohen Aktivität und dem höchsten Umsatz von 76% zudem die höchste Dimerenselektivität von 95%. Die raumerfüllenden und leicht polarisierbaren Iodsubstituenten wirken sich somit sehr positiv auf das katalytische Verhalten aus. Die folgende **Abbildung 68** zeigt das zugehörige Gaschromatogramm.

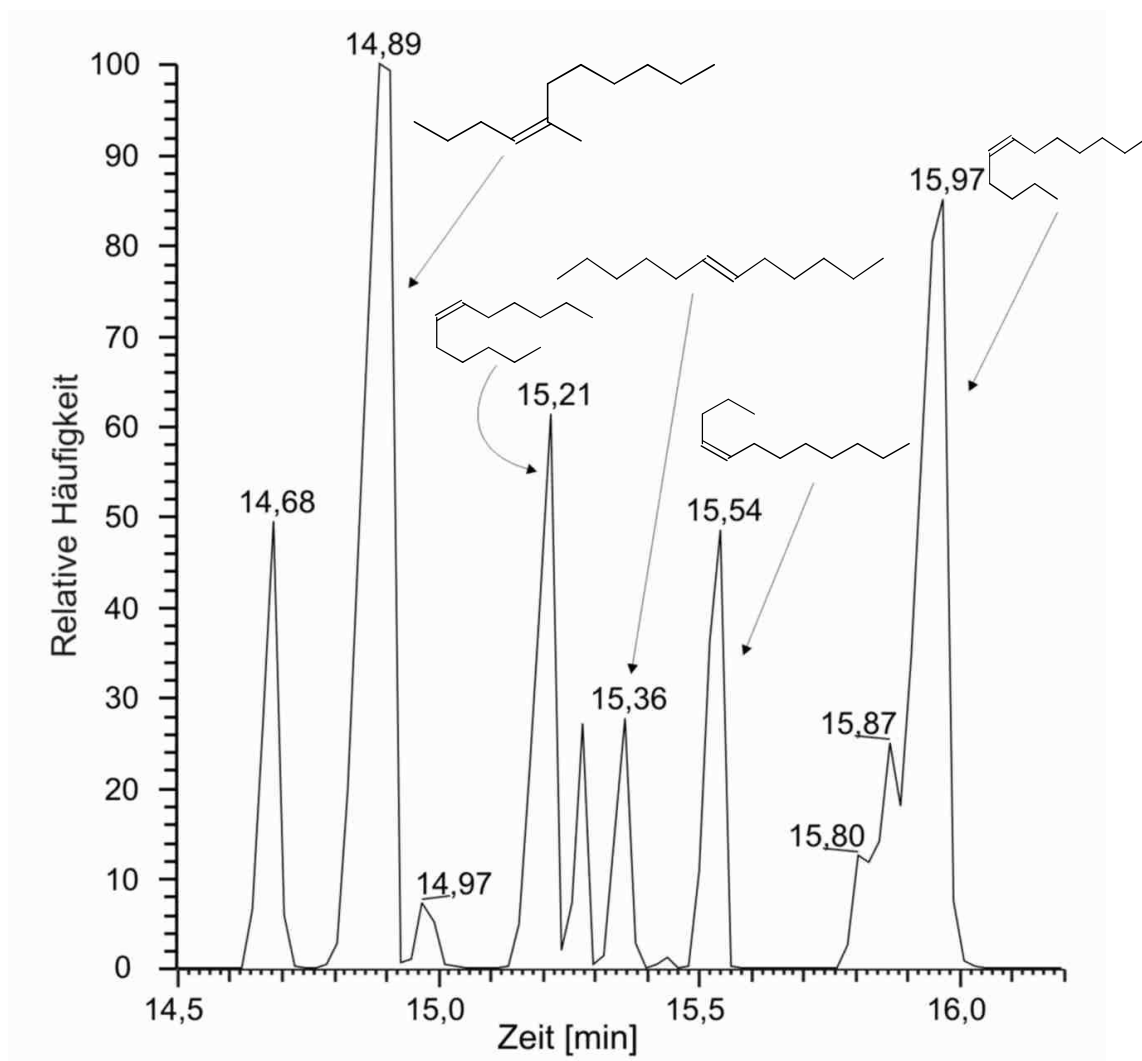


Abbildung 68: Detektierte Dodecene bei der Hexen-Dimerisierung mit Komplex 34/MAO (Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm).

Die folgende Tabelle zeigt die prozentualen Anteile der detektierten Produkte in den erhaltenen Oligomergemischen.

Tabelle 26: Produktverteilung der Dodecen-Isomere von Katalysator 34 und 1-Hexen.

Retentionszeit [min]	Produkt	Anteil [%]
14,7-15,0	cis-5-Methyl-5-undecen	27,8
15,2-15,3	cis-6-Dodecen	18,2
15,36	trans-6-Dodecen	5,2
15,54	cis-4-Dodecen	10,5
15,97	cis-5-Dodecen	38,3

Mit 72% ist der Anteil an linearen Dodecenen sehr hoch, wovon 67% auf cis-Isomere entfallen. 4- und 5-Dodecen entstehen als Primärprodukte bei der β -Wasserstoff-Eliminierung nach 1,2- und 2,1-Insertion.

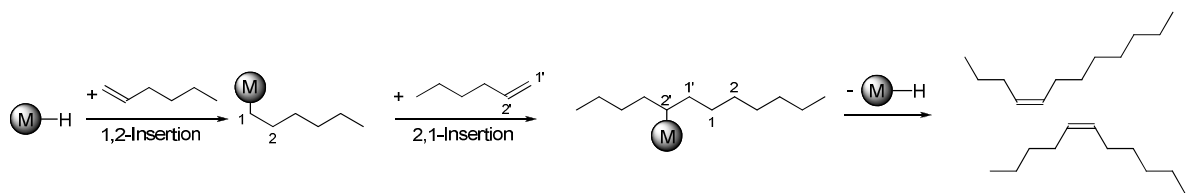


Abbildung 69: Reaktionsschema zur Bildung von cis-4- und cis-5-Dodecen bei der Hexen-Dimerisierung.

Die Bildung von 6-Dodecen erfolgt über eine anschließende Isomerisierung der Primärprodukte, welche ungefähr die Hälfte der Dimerausbeute darstellen.

5-Methyl-5-undecen ist über zwei Reaktionswege zu erreichen, nämlich über doppelte 1,2- oder doppelte 2,1-Insertion, wie es **Abbildung 70** zeigt.

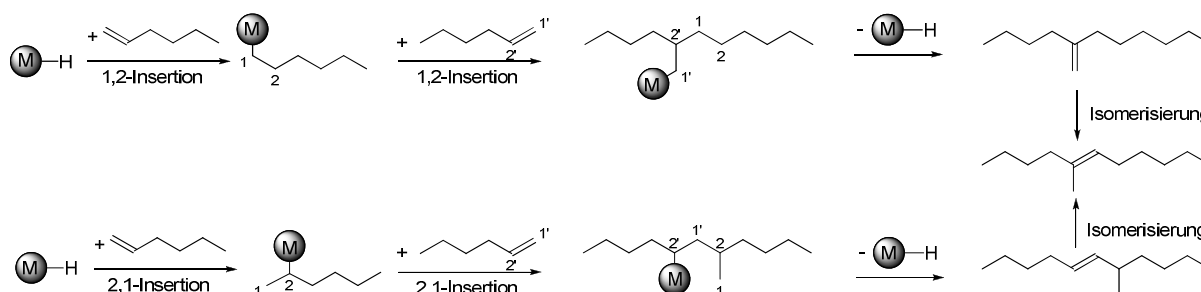


Abbildung 70: Reaktionsschema zur Bildung von 5-Methyl-5-undecen bei der Hexen-Dimerisierung.

Da kein 5,6-Dimethyl-5-decen detektiert wurde, welches eine primäre 2,1-Insertion erfordert, kann man davon ausgehen, dass im ersten Anlagerungsschritt die 1,2-Insertion bevorzugt wird, was durch Small bestätigt wird^[159,72].

2.5.2 Homogene Kupplungsreaktionen von 1-Hexen und 1-Penten mit den Komplexen 31-34 und 36-39

Bei den Kupplungsreaktionen von 1-Penten mit 1-Hexen lag die Dimerenselektivität der mit MAO (1:500) aktivierten Komplexe **31-34** und **36-39** mit durchschnittlich 90% sehr hoch. Der iodierter Komplex **35** wurde auf Grund der Ergebnisse bei der Hexen-Dimerisierung bei den folgenden Kupplungsreaktionen nicht weiter eingesetzt. Die Ergebnisse der Codimerisierungsreaktionen von 1-Penten und 1-Hexen mit den Komplexen **31-34** und **36-39** sind in **Tabelle 27** ersichtlich.

Tabelle 27: Ergebnisse der Codimerisierungsreaktionen von 1-Penten und 1-Hexen mit den aktivierten Di(imino)pyridin-Eisen(III)komplexen 31-34 und 36-39 (M:Al = 1:500).

Komplex	31	32	33	34	36	37	38	39
Umsatz [%]	81	79	77	84	73	82	84	14
Aktivität [kg/mol·h]	144	39	70	31	25	83	55	15
Selektivität für Codimere [%]	48	47	47	45	47	45	45	47

Die folgende **Abbildung 71** zeigt die Selektivität für die Dimere von 1-Penten und 1-Hexen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur der Anilinrest des jeweiligen Komplexes dargestellt.

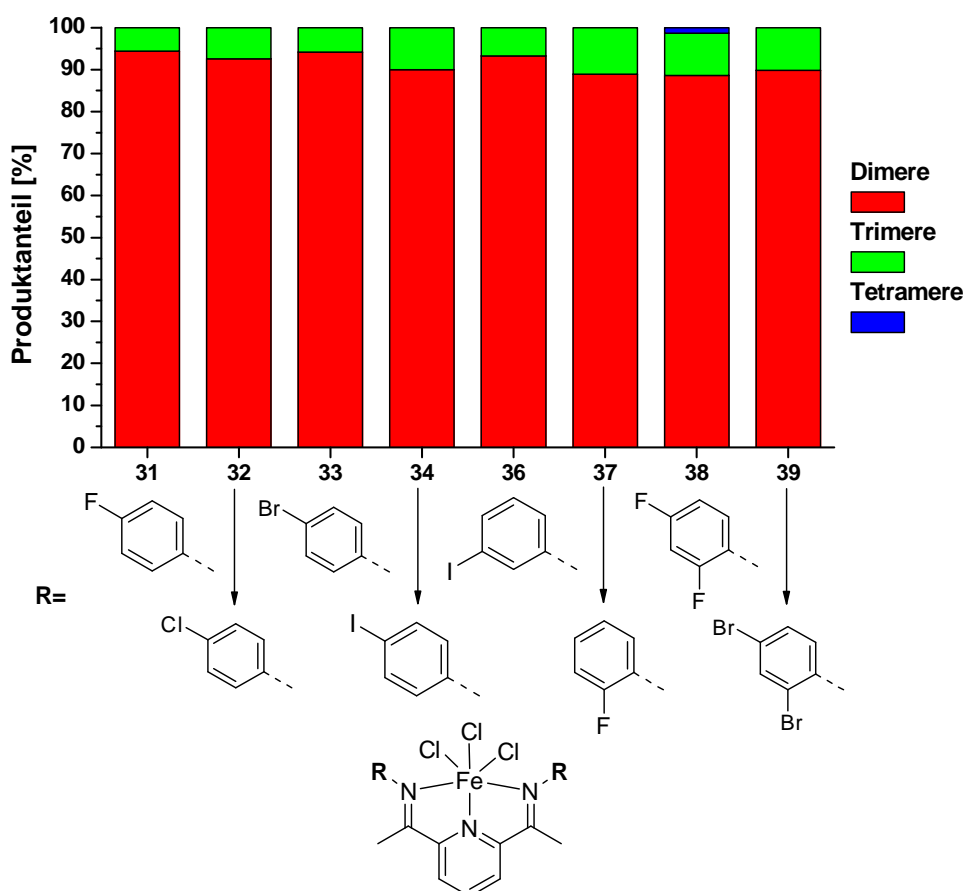


Abbildung 71: Produktverteilungen der Codimerisierungsreaktionen von 1-Penten und 1-Hexen mit den Di(imino)pyridin-Eisen(III)-Komplexen 31-34 und 36-39.

Der Trimerenanteil war mit maximal 11% (**37**) gering. Tetramere wurden nur von der Katalysatorvorstufe **38** gebildet. Bei fast allen Katalysatorsystemen konnte die Aktivität im Vergleich zur reinen Hexen-Dimerisierung gesteigert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass 1-Penten kleiner ist als 1-Hexen und somit leichter inseriert werden kann. Die einzige Ausnahme bildete Komplex **34**, bei dem die Aktivität auf 31 kg/mol·h sank. Der in Position 4 an den Iminophenylringen fluorierte aktivierte Kom-

plex **31** erzielte bei einem Umsatz von 81% der eingesetzten Olefinmischung die höchste Aktivität mit 144 kg/mol-h. Den geringsten Umsatz mit 14% zeigte die dibromierte Verbindung **39**, die zugleich die niedrigste Aktivität mit 15 kg/mol-h aufwies. Wie schon bei der Oligomerisierung von 1-Hexen beobachtet, behindern die sterisch anspruchsvollen Bromsubstituenten an den ortho-Positionen die Anlagerung der Monomere.

Der durchschnittliche Verbrauch der eingesetzten Monomerenmischung lag bei 80%. In **Abbildung 72** sind die genauen Produktzusammensetzungen ersichtlich.

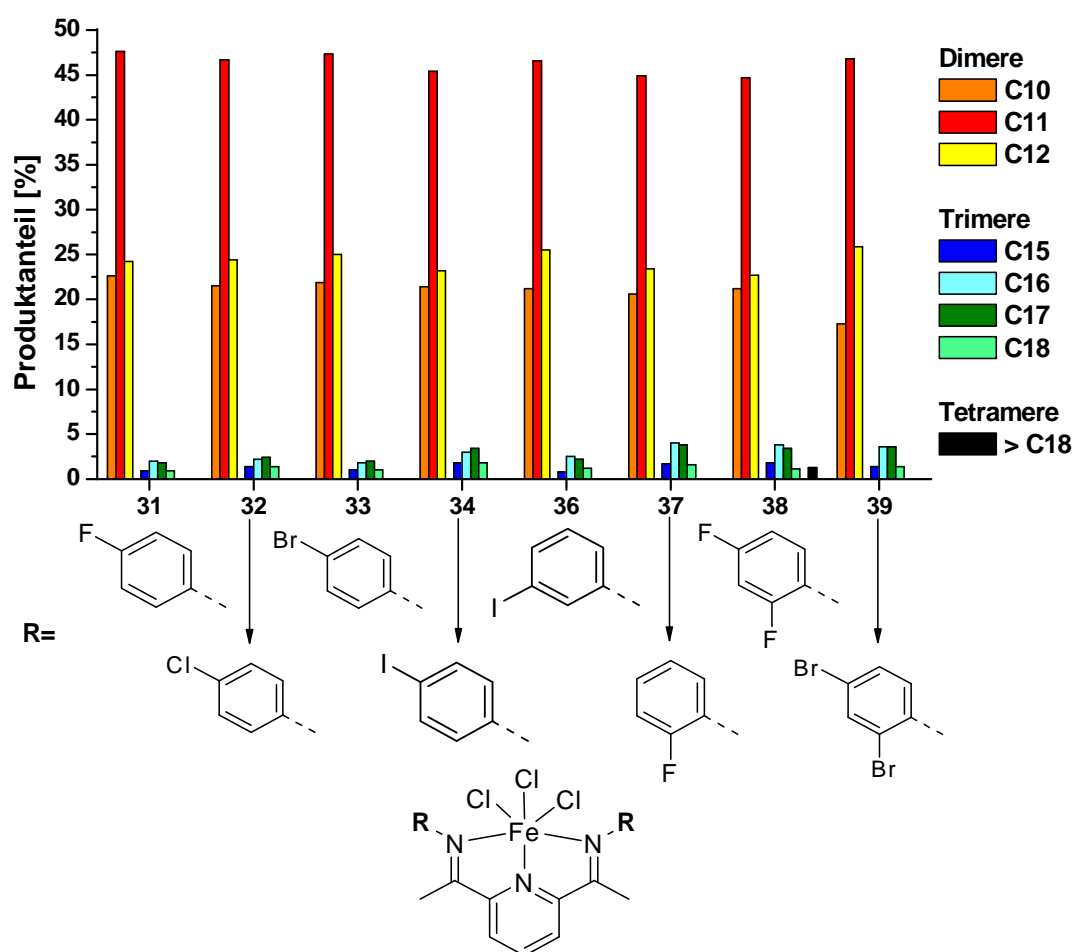


Abbildung 72: Produktzusammensetzungen der Codimerisierungsreaktionen von 1-Penten und 1-Hexen mit den Komplexen 31-34 und 36-39.

Bei allen Codimerisierungen entfiel der größte Produktanteil (ca. 45%) auf Undecene, was auf eine bevorzugte Kupplung eines Hexen- und eines Penten-Monomers hindeutet. Im Vergleich zwischen Decenen und Dodecenen ist der Anteil

an C₁₂-Körpern größer. Die Einbaugeschwindigkeit von 1-Hexen ist also größer als die von 1-Penten. Auch bei den Trimeren wurden bevorzugt Co-Produkte gebildet.

Bei der Variation des Zentralmetalls bei unsubstituierten Di(iminopyridin)-Komplexen überragte der Eisen(III)-Komplex **15** mit Aktivitäten von 29 kg/mol·h bei der Hexen-Dimerisierung und 23 kg/mol·h bei der Codimerisierung von 1-Hexen mit 1-Penten alle übrigen eingesetzten 3d-Übergangsmetalle. Die Selektivität für Dimere war mit über 90% sehr ausgeprägt. Mit halogensubstituierten Di(imino)pyridin-Eisen(III)-Komplexen konnte die Aktivität bei der Dimerisierung von α -Olefinen wesentlich gesteigert werden. Der an den Iminophenylringen in Position 4 iodierter Komplex **34** erzielte bei der Hexen-Dimerisierung eine Aktivität von 152 kg/mol·h mit 95%iger Selektivität für Dimere. Eine Aktivität von 144 kg/mol·h erreichte der in Position 4 fluorierte Komplex **31** bei der Codimerisation von 1-Hexen mit 1-Penten, wobei 94% der Produkte auf Dimere entfielen.

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde gereinigtes und getrocknetes Argon verwendet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (*n*-Pentan, THF, Toluol und Diethylether), bzw. in einem weiteren Schritt über Phosphorpentoxid (Toluol) oder LiAlH₄ (Diethylether) destilliert und anschließend unter Schutzgas aufbewahrt.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt.

Methylaluminoxan (MAO) wurde als 30 %ige Lösung in Toluol von der Firma Albarmarle (Baton Rouge, USA) und als 10 %ige Lösung in Toluol von der Firma Chemtura (Bergkamen, D) bezogen.

1-Penten (97%) und 1-Hexen (98%) wurden von Acros bezogen. Das verwendete Zirkonocendichlorid stammte von ABCR.

Alle anderen Ausgangsmaterialien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2 Physikalisch chemische Messmethoden

2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen wurden am Lehrstuhl ACII der Universität Bayreuth mit einem Gerät der Firma Bruker (ARX 250) bzw. an einem Gerät der Marke Varian-INOVA-400 aufgezeichnet. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und bei Raumtemperatur gemessen. Die chemische Verschiebung δ bezieht sich in den ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal von Chloroform bei $\delta = 7.26$ ppm. Auch bei den ¹³C-NMR-Spektren wurde das Signal des Lösungsmittels CDCl₃ bei $\delta = 77.0$ ppm als Referenzwert verwendet.

Die Zählweise der in den Abbildungen gezeigten Verbindungen stimmt nicht mit der gültigen IUPAC-Nomenklatur überein, sondern wurde an die jeweilige Verbindung angepasst.

2.2 Gaschromatographie

Die Proben aus den Dimerisierungsversuchen wurden mit einem Gaschromatograph 6890 N der Firma Agilent analysiert. Als Trägergas wurde Argon (5.0) verwendet. Als Säule diente eine 30 m lange HP-5 (5% Phenyl-Methyl-Siloxan) mit einem Durchmesser von 0,53 mm und mit einer Schichtdicke von 1,5 µm. Der Säulenfluss betrug 150 ml/min bei einem Splitverhältnis von 50:1. Dem Temperaturprogramm lagen folgende Werte zu Grunde:

Tabelle 28: Verwendetes GC-Temperaturprogramm.

Startphase	6 min bei 35 °C
Aufheizphase 1	1 °C/min auf 55 °C
Aufheizphase 2	20 °C/min auf 250 °C
Plateauphase	20 min bei 250 °C
Gesamtlaufzeit	56 min

2.3 GC/MS-Spektroskopie

GC/MS-Spektren organischer Verbindungen wurden an einem FOCUS DSQ der Firma Thermo aufgenommen. Hierzu wurde eine Trennsäule HP-5MS (5% Phenyl(equiv)Polysilylphenylen-siloxan) mit 30 m Länge mit einer Filmdicke von 0,25 µm verwendet. Der Fluss durch die Säule betrug 200 ml/min, das Splitverhältnis war 200:1. Als Trägergas diente Helium.

Folgende Temperaturprogramme wurden routinemäßig eingesetzt:

Tabelle 29: Übersicht über die verwendeten GC/MS-Temperaturprogramme.

	Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Liganden	Analyse der Dimerisationsversuche
Startphase	2 min bei 50 °C	8 min bei 40 °C
Aufheizrate	10 °C/min auf 290 °C	10 °C/min auf 300 °C
Plateauphase	15 min bei 290 °C	20 min bei 300 °C
Gesamtlaufzeit	42 min	58 min

2.4 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der Zentralen Analytik der Universität Bayreuth an einem Massenspektrometer MS 8500 der Firma Finnigan (Direkteinlass, Elektronenstoßionisation, E = 70 eV, Datensystem MASPEC 3.2). Die MALDI-TOF

Messungen wurden mit einem Daltonix Reflex TOF der Firma Bruker mit einer Graphit-Matrix aufgenommen.

2.5 Elementaranalysen

Die C-, H-, N-Analysen wurden an einem VarioEl III CHN-Gerät der Firma Elementaranalysensysteme GmbH Vario El durchgeführt. Zur Analyse wurden 4-6 mg der Probe in Standard-Zinnpfännchen abgewogen. Die Kalibrierung erfolgte mittels Referenzmessungen unter Verwendung von Acetamid.

3 Synthesevorschriften

3.1 Vorschrift zur Darstellung der Di(imino)pyridin-Verbindungen 14, 22-30

Zu einer Lösung von 0.5 g (3 mmol) 2,6-Diacetylpyridin in ca. 25 ml Toluol wurden 0,5 g Al₂O₃/SiO₂-Katalysator (SiO₂:Al₂O₃ = 87:13), ca. 10 g Molekularsieb 4 Å und 7 mmol des entsprechendenamins unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch 24 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der erhaltene Feststoff in MeOH umkristallisiert.

Tabelle 30: Ausbeuten der Di(imino)pyridin-Verbindungen 14 und 22-30.

Verbindung	Ausbeute	Verbindung	Ausbeute
14	85 %	26	56 %
22	78 %	27	54 %
23	60 %	28	72 %
24	71 %	29	79 %
25	73 %	30	50 %

3.2 Vorschrift zur Darstellung der Di(imino)pyridin-Komplexe 15-21 und 31-39

0,1-0,3 g der Bis(imino)pyridin-Verbindung wurden in einem geeigneten Lösungsmittel vollständig gelöst und unter Rühren die äquimolare Menge des Übergangsmetallsalzes zugegeben. Bis auf die Nickelverbindung, die unter Rückfluss erhitzt werden musste, wurden alle Mischungen zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen und die Mischung bei -20 °C

aus Pentan kristallisiert. Mittels einer Fritte wurde der Niederschlag aufgefangen, mit n-Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

Tabelle 31: Ausbeuten der 3d-Übergangsmetallkomplexe 15-21 und der Eisen(III)-Komplexe 31-39.

Verbindung	Ausbeute	Verbindung	Ausbeute
15	76 %	31	97 %
16	99 %	32	99 %
17	76 %	33	97 %
18	64 %	34	99 %
19	43 %	35	95 %
20	73 %	36	65 %
21	79 %	37	61 %
		38	97 %
		39	43 %

3.3 Homogene Dimerisierung von α -Olefinen mit den Komplexen 1-13, 15-21, 31-39

Nach der Aktivierung der Katalysatorvorstufen (ca. 5 mg) mit MAO (M:Al = 1:500) in 5 ml Toluol wurden 10 ml des jeweiligen α -Olefins, bzw. der 1:1-Mischung zugegeben und zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Gegebenenfalls wurde die Mischung mit einem Eisbad gekühlt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Quenchen mit H₂O und verdünnter Salzsäure. Die Produkte wurden mit Toluol gewaschen und entsprechende Lösungen durch Filtration über Kieselgel und Natriumsulfat gereinigt. Anschließend erfolgte die Charakterisierung mittels Gaschromatographie und GC/MS.

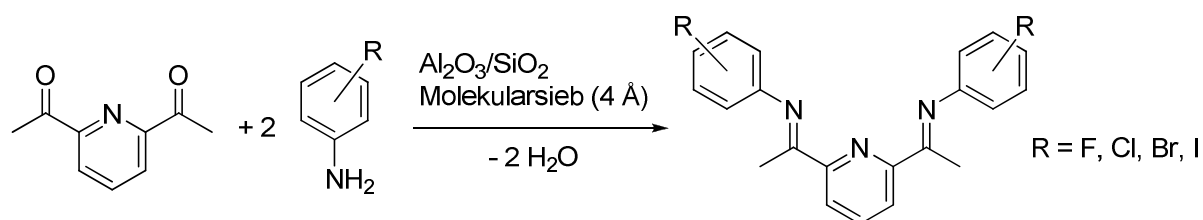
3.4 Heterogene Dimerisierung von 1-Penten bzw. 1-Hexen im Festbettreaktor

5-10 mg Cp₂ZrCl₂ wurden in 10 ml Toluol suspendiert und mit 500 Äquivalenten MAO aktiviert. Es wurden 3 g Trägermaterial zugegeben und die Suspension 20 min lang gerührt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde der heterogenisierte Katalysator mit Glaswolle in der Reaktorröhre fixiert. Als mobile Phase wurde ein Toluol-Monomer-Gemisch verwendet, das mit variabler Fließgeschwindigkeit den Katalysator passierte. Die Reaktionsdauer betrug drei Stunden. Nach jeder Stunde erfolgte eine Probenahme, welche über Silica und Na₂SO₄ gereinigt und mittels GC analysiert wurde.

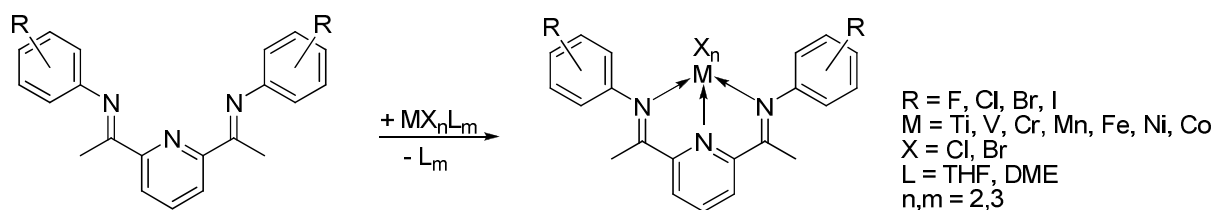
Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen als homogene und heterogene Katalysatoren für die Dimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen. Weiterhin sollten verschiedene Einflussfaktoren auf die Aktivitäten und Selektivitäten der Dimerisierungsreaktionen ermittelt und optimiert werden. Hierzu wurden Di(imino)pyridin-Übergangsmetallkomplexe synthetisiert und bei homogenen Dimerisierungsreaktionen eingesetzt.

Die Synthese der Di(imino)pyridin-Ligandvorstufen verlief über eine Kondensationsreaktion von Diacetylpyridin und unterschiedlich substituierten Anilinen.



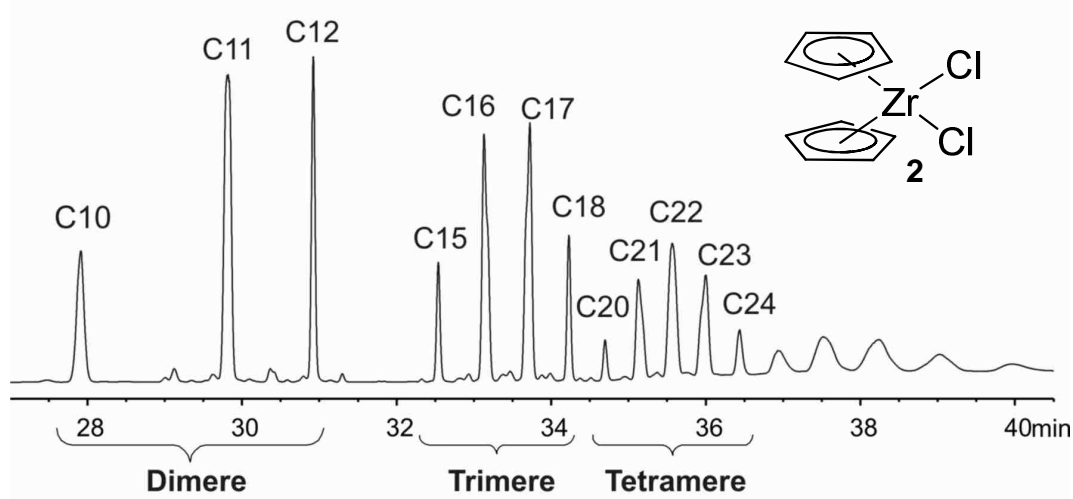
Mit den hieraus gewonnenen Verbindungen wurden mit Salzen der 3d-Übergangsmetalle die entsprechenden Komplexe synthetisiert.



Bei der Variation des Zentralmetalls erzielte der Di(imino)pyridin-Eisen(III)komplex nach Aktivierung mit MAO bei der Dimerisierung von 1-Hexen die besten Ergebnisse. Die in para-Position des Anilinringes halogenierten Di(imino)pyridin-Eisen(III)-Komplexe lieferten die höchsten Aktivitäten sowohl bei der Dimerisierung von 1-Hexen, als auch bei Kupplungsreaktionen von 1-Hexen mit 1-Penten. Die Selektivitäten für Dimere lagen bei allen Di(imino)pyridin-Eisen(III)komplexen mit substituierten Iminophenylringen um 90 %. Neben linearen Produkten wurden auch methylverzweigte Alkene gaschromatographisch detektiert. Die Produktverteilungen der Codimerisierungen weisen Ähnlichkeit zur Binomialverteilung auf. Das bedeutet,

dass überwiegend Undecene sowie Hexa- und Heptadecene, also „Co-Produkte“, gebildet wurden. Bei allen Produktzusammensetzungen wurde ein geringfügig höherer Anteil an Hexen-Dimeren festgestellt, was bedeutet, dass die Insertion von 1-Hexen etwas schneller erfolgt, als die von 1-Penten.

Mit neun verschiedenen Metallocenkomplexen konnte 1-Penten bzw. 1-Hexen mit Selektivitäten über 90% erfolgreich homogen dimerisiert werden. Die Produktverteilung bei der Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen zeigte ein binomiales Verhalten, wobei in allen Fällen überwiegend „Co-Produkte“ gebildet wurden. So liegen die Dimere im Verhältnis 1:2:1 ($C_{10}:C_{11}:C_{12}$) vor, während sich für die Trimere (Pentadecene bis Octadecene) ein Verhältnis von 1:3:3:1 ergibt.



Im Gegensatz zu den Di(imino)pyridin-Komplex-katalysierten Reaktionen wurden mit Metallocenkomplexen ausschließlich lineare Produkte erhalten.

Bei Variation des Verhältnisses der 1-Penten/1-Hexen-Mischung verschob sich die Binomial-Verteilung erwartungsgemäß auf die Seite der Produkte des höher konzentrierten Monomers. Auch unter der Verwendung von methyl-verzweigten Olefinen konnte die binomiale Produktverteilung beobachtet werden. Allerdings konnten mit internen Alkenen keine Umsätze erzielt werden. Ebenso negativ verlief die Aktivierung von Olefinen, die eine Methylgruppe in β -Position besitzen. Sterisch gehinderte Alkene mit tert-Butylgruppen oder neo-Pentylgruppen zeigten ebenfalls keine Tendenz zur Dimerisierung.

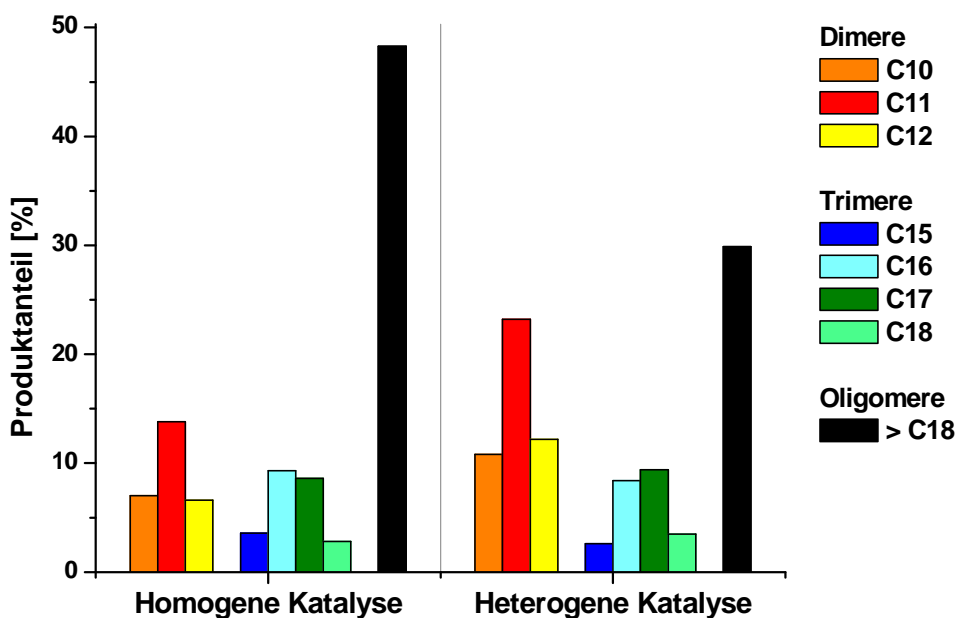
Durch Zugabe geeigneter Additive, wie Tributylphosphan oder Aluminium-Pulver konnte die Selektivität für Dimere und damit der Anteil der Undecen-Fraktion bei der

Codimerisierung von 1-Penten mit 1-Hexen ebenso verbessert werden, wie die Aktivität.

Zur Übertragung dieser homogenen Katalyse auf ein heterogenes System wurden 40 heterogene Katalysatoren mit Cp_2ZrCl_2 hergestellt. Unter Verwendung von SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Zeolithen und MCM-41 konnte gezeigt werden, dass das Trägermaterial großen Einfluss auf die Aktivitäten bei der Dimerisierung von 1-Hexen besitzt. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Aktivität (TON = 2934) erzielten die Silicagale, während unter Verwendung von MCM-41 die beste Dimeren-Selektivität erhalten wurde.

Die Beladung des Trägers, die Aktivierung durch den Cokatalysator, sowie die WHSV spielten eine große Rolle bei der Selektivität der gebildeten Produkte. Somit konnte nach der Optimierung dieser Parameter der Produktanteil der Hexen-Dimeren wesentlich verbessert werden.

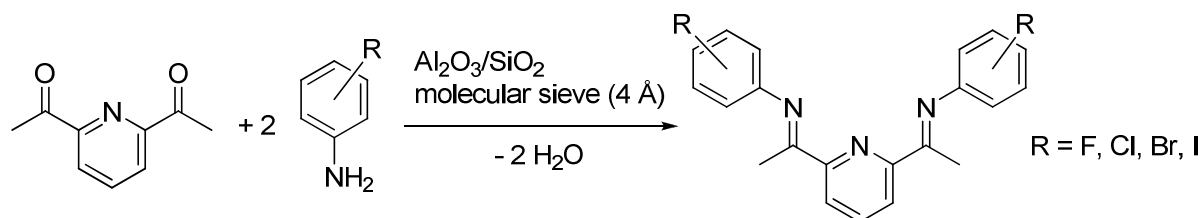
Im Vergleich zur homogenen Variante konnten bei der heterogenen Codimerisierung von 1-Penten und 1-Hexen mit aktiviertem Zirkonocendichlorid höhere Selektivitäten für (Co-)Dimere als auch höhere Aktivitäten erzielt werden.



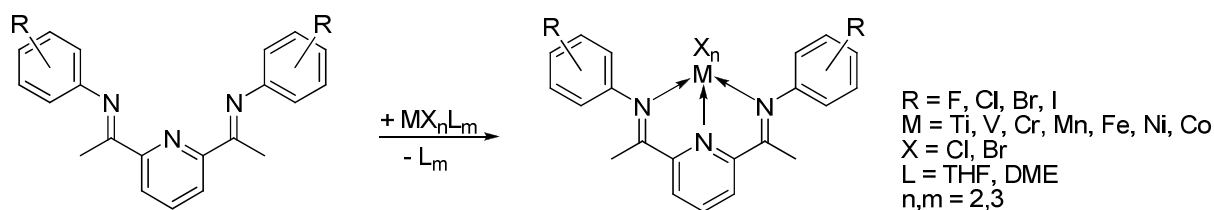
Summary

The main goal of this thesis was the application of transition metal complexes as homogeneous and heterogeneous catalysts for the dimerization of 1-pentene and 1-hexene. Furthermore, the influence of different factors on the activities and selectivities of the dimerization reactions should be investigated and optimized. One part of this thesis describes the synthesis of bis(arylimino)pyridine transition metal complexes and their applications in homogeneous dimerization reactions.

The synthesis of bis(arylimino)pyridine ligand precursors was achieved via condensation reactions of 2,6-diacetylpyridine with different substituted anilines.



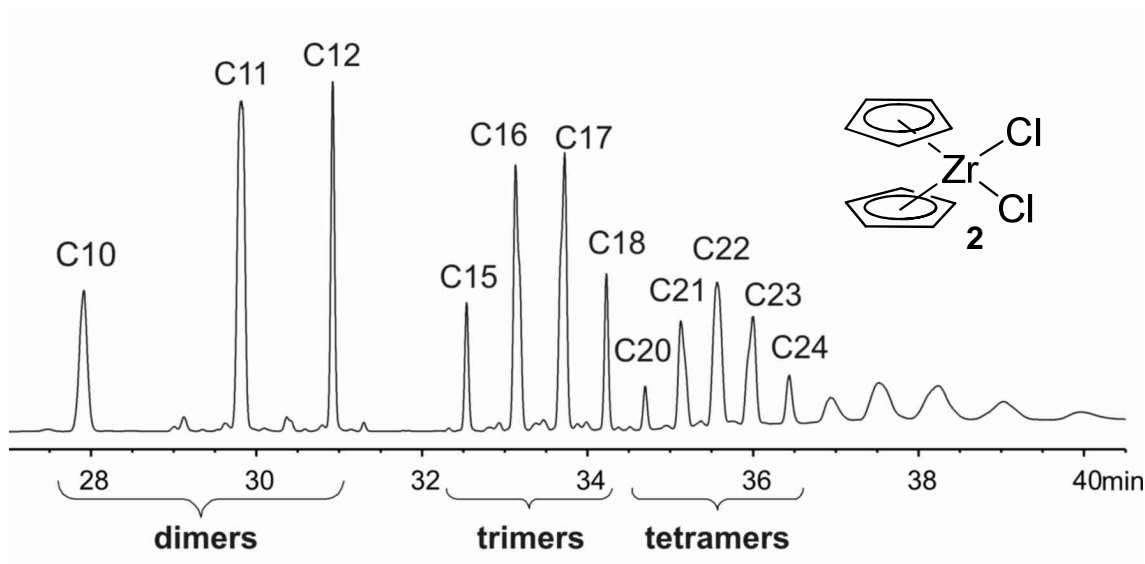
The bis(arylimino)pyridine compounds were reacted with 3d transition metal halides to give the corresponding mono-ligated complexes.



Among a series of complexes with varying metal centers, but containing the same ligand, the bis(arylimino)pyridine iron(III) complex provided the best results for the dimerization of 1-hexene after activation with MAO. Bis(arylimino)pyridine iron(III) complexes containing para-halogen-substituted iminophenyl rings attained the best activities both for the dimerization of 1-hexene and for coupling reactions of 1-hexene and 1-pentene. The selectivities towards dimers were calculated to about 90% for all substituted bis(arylimino)pyridine iron(III) complexes. Beside linear products, methyl branched olefins were detected as well. The product distributions of the codimerization reactions are similar to a binomial distribution. This means that undecenes,

hexa-, and heptadecenes (“co”-products) were predominantly generated. For all product compositions a marginal higher amount of hexene dimers was observed, e.g., that the insertion of 1-hexene proceeds slightly faster than the insertion of 1-pentene.

In the other part of this work, 1-pentene, respectively 1-hexene, were reacted with nine homogeneous metallocene catalysts to give dimeric products with selectivities above 90%. The product distributions of the codimerization reactions of 1-pentene with 1-hexene reflected a binomial behaviour at which “co-products” were observed at most. Therefore, the ratio for dimers is 1:2:1 (C₁₀:C₁₁:C₁₂) while the trimers (penta-decenes up to octadecenes) show a proportion of 1:3:3:1.



In contrast to the behaviour of bis(arylimino)pyridine complexes, metallocene complexes exclusively generated linear products. By changing the ratio of the 1-pentene/1-hexene mixture, the binomial distribution switched to the side of products of the higher concentrated monomer as was expected.

Even when using methyl branched olefins, the binomial product distribution could be observed. Alkenes with an internal double bond could not be enabled for dimerization reactions. Additionally, the reactions with olefins containing a methyl group in β -position, a tert-butyl group or a neopentyl group failed.

Addition of appropriate additives like tributylphosphine or aluminum powder raised both the activities and the selectivities for dimers, which means that the fraction of undecenes obtained from the codimerization reactions of 1-pentene and 1-hexene increased.

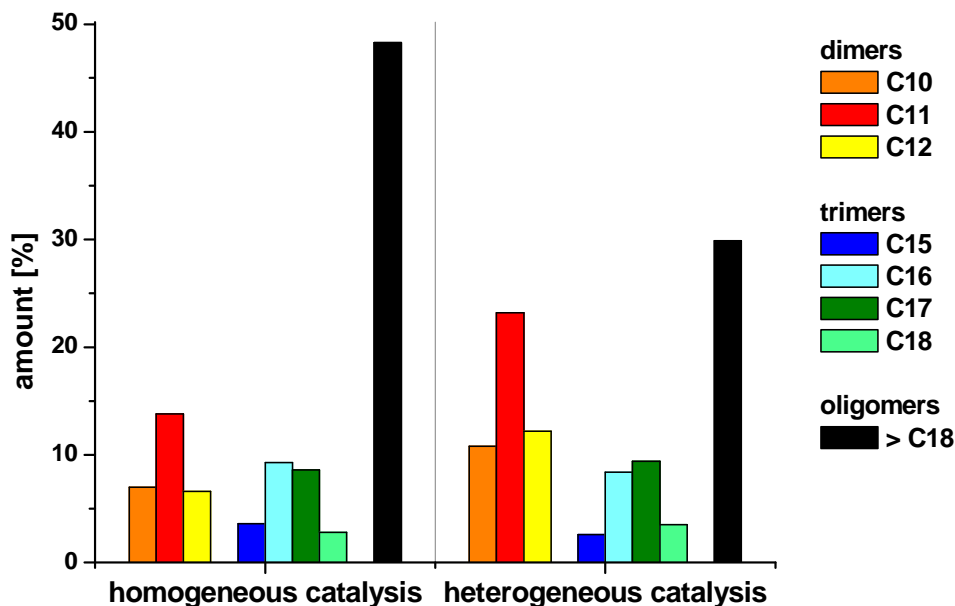
Transferring the homogeneous catalysis to a heterogeneous system, 40 heterogeneous catalysts were synthesized on the basis of Cp_2ZrCl_2 .

The use of SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zeolithes and MCM-41 showed the great influence of the support material on the activities of the dimerization reactions of 1-hexene.

Best results according to the activity (TON = 2934) provided silica gels while MCM-41 offered the highest selectivity for dimers.

Changes in the loading of the support, the activation by the cocatalyst as well as the WHSV proved the enormous impact of these parameters on the product compositions. After optimizing these crucial factors, the obtained amounts of hexene dimers were fundamentally enhanced.

Comparing the homogeneous and heterogeneous catalysis, the codimerization reactions of 1-pentene and 1-hexene based on activated zirconocene dichloride resulted in higher selectivities for (co-)dimers and higher activities when the catalyst was supported.



Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6724.
- [2] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1894**, 15, 706.
- [3] W. Ostwald, *Ältere Lehre von den Berührungswirkungen*, Universität Leipzig, **1897/1898**.
- [4] W. Ostwald, *Phys. Z.* **1902**, 3, 313.
- [5] G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5150.
- [6] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5160.
- [7] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 424.
- [8] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [9] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Dannuso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- [10] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553.
- [11] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/ am 04.12.2010.
- [12] *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8300.
- [13] *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8478.
- [14] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9231.
- [15] R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 146.
- [16] E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, M. Qian, G. Wang, *Aldrichimica Acta* **2005**, 38, 71.
- [17] *Katalyse - eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum; Roadmap der deutschen Katalysatorforschung*, Herausgeber ConNeCat, **2003**.
- [18] H.-P. Fink, H. Ebeling, W. Vorwerk, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, 81, 1757.
- [19] C. Luo, S. Wang, and H. Liu, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7780.
- [20] A. Corma, G. W. Huber, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7320.
- [21] A. Behr, A. Westfechtel, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 621.
- [22] *Katalyse in Deutschland*, Herausgeber ConNeCat, **2007**.
- [23] H.-J. Wernicke, R. W. Fischer, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 825.
- [24] A. L. Lapidus, I. A. Golubeva, I. F. Krylov, F. G. Zhagfarov, *Chem. Technol. Fuels Oils* **2009**, 45, 305.

- [25] N. S. Ovanesyan, K. A. Dubkov, A. A. Pyalling, A. A. Shteinman, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, 246, 149.
- [26] P. S. Yarlagadda, L. A. Morton, N. R. Hunter, H. D. Gesser, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 252.
- [27] G. Maletz, F. Schmidt, A. Reimer, T. Strasner, M. Mühlhofer, D. Mihalios, W. Herrmann, DE10151660, **2006**.
- [28] K. Wanninger, A. Reimer, F. Schmidt, G. Maletz, T. Strasner, M. Mühlhofer, W. Herrmann, DE10305377, **2004**.
- [29] M. Mühlhofer, Dissertation, Technische Universität München, **2002**.
- [30] *Gas to Chemicals*, Herausgeber Lurgi GmbH, Broschüre, **2009**.
- [31] C. Carlini, M. Marchionna, A.M Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 169, 19.
- [32] Y. Chauvin, H.O. Bourbigou, *Chemtech* **1995**, 26.
- [33] M. Marchionna, M.D. Girolamo, R. Patrini, *Catal. Today* **2001**, 65, 397.
- [34] J.H. Gary, G.H. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Dekker, New York **1994**.
- [35] R. Schmidt, M. B. Welch, B. B. Randolph, *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1148.
- [36] A. de Klerk. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3887.
- [37] M. Golombok, J. de Bruijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 267.
- [38] R. Catani, M. Mandreoli, S. Rossini, A. Vaccari, *Catal. Today* **2002**, 75, 125.
- [39] E. Köhler, F. Schmidt, H. J. Wernicke, M. De Pontes, H. L. Roberts, *Hydrocarbon Technol. Int.* **1995**, 37.
- [40] J. R. V. Lang, Ch. E. Denner, H. G. Alt, *J. Mol. Cat; A: Chem*, **2010**, 322, 45.
- [41] R. C. Santana, Ph. T. Do, M. Santikunaporn, W. E. Alvarez, J. D. Taylor, E. L. Sughrue, D. E. Resasco, *Fuel* **2006**, 85, 643.
- [42] W. Dabelstein, A. Reglitzky, A. Schütze, K. Reders Automotive Fuels in *Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation*, Wiley-VCH, Weinheim; New York **2008**, 110.
- [43] K. Becker, *Forsch. Ing.-Wes.* **1975**, 41, 91.
- [44] A. S. Lytkin, G. K. Ivakhnyuk, *Russ. J. Appl. Chem.* **2008**, 81, 899.
- [45] Symposium Universität Bayreuth, ConocoPhillips Vortrag George D. Parks vom 8.März **2007**.
- [46] <http://www.aral.de/aral/iframe.do?categoryId=9035278&contentId=7065417>
am 02.12.2010.

- [47] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- [48] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [49] A. K. Rappe, W. M. Skiff, C. J. Casewit, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1435.
- [50] Y. Chauvin, H. Olivier, in *Applied homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim; New York **2000**, 258.
- [51] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, **2008**, 342.
- [52] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3078.
- [53] K. Thorshaoug, J. A. Stovneng, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromolecules* **1998**, 31, 7149.
- [54] C. Janiak, F. Blank, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 14.
- [55] J. Skupińska, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613.
- [56] G. W. Schoenthal, L. H. Slauch, EP257695, **1988**.
- [57] U. M. Wahner, R. Brüll, H. Pasch, H. G. Raubenheimer, R. Sanderson, *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, 270, 49.
- [58] K.-D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, H.-J. Müller, P. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* **1995**, 227, 159.
- [59] M. Vathauer, W. Kaminsky, *Polymer* **2001**, 42, 4017.
- [60] U. M. Stehling, K. M. Stein, D. Fischer, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, 32, 14.
- [61] Ch. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, 180, 43.
- [62] Ch. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt, R.-P. Krüger, R. Hanselmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 129.
- [63] Ch. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 66.
- [64] M. Vathauer, W. Kaminsky, *Macromolecules* **2000**, 33, 1955.
- [65] J. Christoffers, R. G. Bergman, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 20.
- [66] R. Brüll, D. Kgosane, A. Neveling, H. Pasch, H. G. Raubenheimer, R. Sanderson, U. M. Wahner, *Macromol. Symp.* **2001**, 165, 11.
- [67] M. Michelotti, A. Altomare, F. Ciardelli, P. Ferrarini, *Polymer* **1996**, 37, 5011.
- [68] Ch. Görl, H. G. Alt, *J. Mol. Cat., A: Chem.* **2007**, 273, 118.
- [69] J. Ramos, V. Cruz, A. Munoz-Escalona, J. Martinez-Salazar, *Polymer* **2002**, 43, 3635.
- [70] R. Souane, R. Isel, F. Peruch, P. J. Lutz, *C. R. Chimie* **2002**, 5, 43.

- [71] K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organomet.* **2005**, *24*, 280.
- [72] C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, G. Mantovani, A. Meli, A. M. Segarra, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391.
- [73] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- [74] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- [75] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.
- [76] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [77] C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organomet.* **1994**, *13*, 2957.
- [78] W. J. van Rensburg, J.-A. van den Berg, P. J. Steynberg, *Organomet.* **2007**, *26*, 1000.
- [79] E. Zurek, T. Ziegler, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 107.
- [80] M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1610.
- [81] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organomet.* **1987**, *6*, 1041.
- [82] J. N. Pedeutour, K. Radhakrishna, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095.
- [83] E. Zurek, T. Ziegler, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 107.
- [84] W. Spaleck, M. Aulbach, B. Bachmann, F. Küber, A. Winter, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 237.
- [85] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *4*, 197.
- [86] E. Hauptmann, R. M. Waymouth, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11586.
- [87] S. A. Miller, L. J. Irwin, US20060025299, **2006**.
- [88] L. J. Irwin, S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9972.
- [89] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [90] A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, D. Vereecke, K. Den Dauw, J. L. Atwood, E. Thewald, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 345.
- [91] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 604.
- [92] J. Okuda, T. Eberle, *Metallocenes - Synthesis, Reactivity, Applications*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**, 415.

- [93] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245.
- [94] D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Pettersen, *Organometallics* **1996**, 15, 1572.
- [95] M. Enders, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 38.
- [96] Sandra Taubmann, Dissertation, Universität Bayreuth **2007**.
- [97] A. I. Licht, K. J. Schneider, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 254.
- [98] A. Köppl, H. G. Alt, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, 165, 23.
- [99] C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 643.
- [100] R. G. da Rosa, M. O. de Souza, R. F. de Souza, *J. Mol. Cat. A Chem.* **1997**, 120, 55.
- [101] V. Lecocq, H. Olivier-Bourbigou, DE10303931, **2003**.
- [102] R. Huang, R. Duchateau, C. E. Koning, J. C. Chadwick, *Macromolecules*, **2008**, 41, 579.
- [103] Ch. E. Denner, H. G. Alt, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 3379.
- [104] J. A. M. Awudza, P. J. T. Tait, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **2007**, 46, 267.
- [105] J. P. J. Turunen, T. T. Pakkanen, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, 263, 1.
- [106] Y. S. Ko, J.-K. Jeon, *Cat. Today* **2008**, 132, 178.
- [107] H. G. Alt, I. K. Böhmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2619.
- [108] S. Taubmann, Ch. E. Denner, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, **2005**.
- [109] D. Hentschel, G. Wendt, K. Becker, J. Finster, R. Schoeller, E. Petzold, M. Weber, J. Welker, P. Nennung, DDR0152330, **1981**.
- [110] Ch. P. Nicholas, A. Bhattacharyya, D. E. Mackowiak, WO2010117539, **2010**.
- [111] C. du .F. von Hohenesche, K. K. Unger, T. Eberle, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, 221, 185.
- [112] F. Blanc, M. Chabanas, Ch. Copéret, B. Fenet, E. Herdweck, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5014.
- [113] K. Motokura, M. Tomita, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4017.
- [114] C. N. Nenu, Ph. Bodart, B. M. Weckhuysen, *J. Mol. Cat., A: Chem.* **2007**, 269, 5.
- [115] R. Schwarzer, E. du Toit, W. Nicol, *Appl. Catal., A* **2008**, 340, 119.
- [116] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.

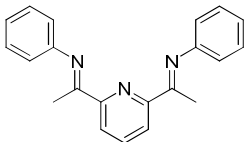
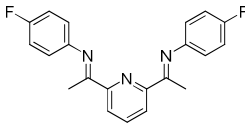
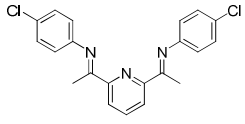
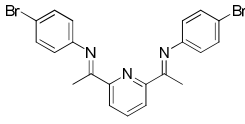
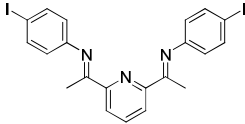
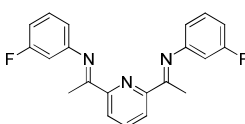
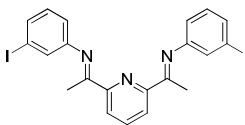
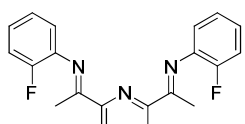
- [117] I. Böhmer, Dissertation, Universität Bayeuth, **2003**.
- [118] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem* **1981**, *85*, 2238.
- [119] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg **1997**, 224.
- [120] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1992.
- [121] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [122] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev* **2002**, *102*, 3615.
- [123] T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, I. J. Shannon, J. A. Klepetko, A. F. Masters, J. K. Beattie, C. R. A. Catlow, *Angew. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1639.
- [124] H. Balcar, P. Topka, J. Sedláček, J. Zedník, J. Čejka, *J. Polym. Sci. , A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2593.
- [125] J. F. Díaz, K.J. Balkus Jr., F. Bedioui, V. Kurshev, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 61.
- [126] E. C. Alyea, P. H. Merrell, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 535.
- [127] E. C. Alyea, P. H. Merrell, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 91.
- [128] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [129] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
- [130] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTravish, G. A. Solan, A. J. P. White, B. S. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- [131] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTravish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stroemberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- [132] R. Schmidt, M. B. Welch, S. J. Palackal, H. G. Alt, *J. Mol. Cat., A: Chem.* **2002**, *179*, 155.
- [133] R. Schmidt, U. Hammon, S. Gottfried, M. B. Welch, H. G. Alt, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 476.
- [134] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, O. D. Hoarau, S. K. Sptizmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3454.

- [135] H. Sugiyama, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12268.
- [136] D. Reardon, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2002**, *21*, 786.
- [137] I. Khorobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2002**, *21*, 3088.
- [138] D. Enright, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3873.
- [139] D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9318.
- [140] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745.
- [141] T. M. Smit, A. K. Tomov, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6511.
- [142] Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Dalt. Trans.* 2006, 5542.
- [143] E. P. Talsi, D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Zudin, V. N. Panchenko, V. A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2046.
- [144] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, *Organomet.* **2009**, *28*, 3225.
- [145] R. Schmidt, P. K. Das, M. B. Welch, R. D. Knudsen, *J. Mol. Cat.; A: Chem.* **2004**, *222*, 27.
- [146] G. J. P. Britovsek, G. K. B. Clentsmith, V. C. Gibson, D. M. L. Goodgame, S. J. McTravish, Q. A. Pankhurst, *Cat. Comm.* **2002**, *3*, 207.
- [147] A. A. Barabanov, V. A. Zakharov, N. V. Semikolenova, L. G. Echevskaja, M. A. Matsko, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2292.
- [148] A. A. Barabanov, G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, N. V. Semikolenova, T. B. Mikenas, L. G. Echevskaja, M. A. Matsko, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1368.
- [149] I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, A. N. Bushmelev, K. P. Bryliakov, O. Y. Lyakin, C. Redshaw, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Organomet.*, **2009**, *28*, 6003.
- [150] B. Su, G. Feng, *Polym. Int.* **2010**, *59*, 1058.
- [151] M. Seitz, Ch. Görl, W. Milius, H. G. Alt, *Jordan J. Chem.* **2008**, *3*, 109.
- [152] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, R. Santi, A. Sommazzi, M. Zinna *Dalton Trans.* **2005**, 914.

- [153] D. Gong, B. Wang, C. Bai, J. Bi, F. Wang, W. Dong, X. Zhang, L. Jiang, *Polymer* **2009**, *50*, 6259.
- [154] A. S. Abu-Surrah, K. Lappalainen, U. Piironen, P. Lehmus, T. Repo, M. Leskelä, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 648, 55.
- [155] Z. Zhang, S. Chen, X. Zhang, H. Li, Y. Ke, Y. Lu, Y. Hu, *J. Mol. Cat.; A: Chem.* **2005**, *230*, 1.
- [156] Y. Chen, C. Qian, J. Sun, *Organometallics* **2003**, *22*, 1231.
- [157] D. A. Edwards, M. F. Mahon, W. R. Martin, K. C. Molloy, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3161.
- [158] D. A. Edwards, S. D. Edwards, W. R. Martin, T. J. Pringle, P. Thornton *Polyhedron* **1992**, *11*, 1569.
- [159] B. L. Small *Organometallics* **2003**, *22*, 3178.
- [160] Shamir, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *156*, 163.
- [161] J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 121.
- [162] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135.
- [163] L. R. Nylander, S. F. Pavkovic, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *9*, 1959.
- [164] W. M. Reiff, N. E. Erickson, W. A. J. Baker, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2019.
- [165] J. A. Broomhead, F. P. Dwyer, *Aust. J. Chem.* **1961**, *14*, 250.
- [166] D. J. Robinson, C. H. L. Kennard, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 1285.
- [167] B. A. Dorer, WO 047586, **2000**
- [168] A. M. A. Bennett, WO 9827124, **1998**.
- [169] R. Schmidt, M. B. Welch, R. D. Knudsen, S. Gottfried, H. G. Alt, *J. Mol. Cat.; A: Chem.* **2004**, *222*, 9.
- [170] Y. Nakayama, K. Sogo, H. Yasuda, T. Shiono, *J. Polym. Sci.; A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3368.
- [171] R. Schmidt, M. B. Welch, R. D. Knudsen, S. Gottfried, H. G. Alt, *J. Mol. Cat.; A: Chem.* **2004**, *222*, 17.
- [172] Y. Chen, R. Chen, C. Qian, X. Dong, J. Sun, *Organomet.* **2003**, *22*, 4312.

Anhang

Tabelle A: NMR- und MS-Daten der Di(imino)pyridin-Verbindungen 14 und 22-20.

Nr.	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	Fragment [m/z] (%)	Formel
14	8.36 d (2H, Ar-H) 7.88 t (1H, Ar-H) 7.39 t (4H, Ar-H) 7.13 t (2H, Ar-H) 6.86 d (4H, Ar-H) 2.41 s (6H, CH ₃)	167.3, 155.5, 151.3 (Cq) 136.8, 129.0, 123.6, 122.3, 119.2 (Ar-CH) 16.2 (CH ₃)	313 M ⁺ (100) 298 M - Me (12) 220 M - Me- Benzol (45) 118 Ph-N≡C-CH ₃ (87) 77 Phenyl (58)	
22	8.34 d (2H, Ar-H) 7.87 t (1H, Ar-H) 7.08 t (4H, Ar-H) 6.82 dd (4H, Ar-H) 2.42 s (6H, CH ₃)	168.0, 161.4, 155.3, 147.1 (Cq) 136.8, 122.3, 120.7, 115.6 (Ar- CH), 162 (CH ₃)	349 M ⁺ (100) 334 M - Me (14) 238 M - [FC ₆ H ₄ N] (16) 136 FC ₆ H ₄ N≡C-CH ₃ (100)	
23	8.23 d (2H, Ar-H) 7.85 t (1H, Ar-H) 7.28 - 7.36 m (4H, Ar-H), 6.75 - 6.81 m (4H, Ar-H) 2.40 s (6H, CH ₃)	168.4, 155.6, 150.1, 129.4 (Cq) 137.4, 129.4, 122.1, 116.6 (Ar- CH), 16.7 (CH ₃)	381 M ⁺ (62) 380 M - H (35) 254 M - [ClC ₆ H ₄ N] (45) 152 ClC ₆ H ₄ N≡C-CH ₃ (100)	
24	8.31 d (2H, Ar-H) 7.86 t (1H, Ar-H) 7.48 d (4H, Ar-H) 6.72 d (4H, Ar-H) 2.38 s (6H, CH ₃)	168.3, 155.6, 150.6, 117.1 (Cq) 137.4, 132.5, 123.0, 121.5 (Ar- CH), 16.7 (CH ₃)	471 M ⁺ (100) 300 M - [BrC ₆ H ₄ N] (41) 198 BrC ₆ H ₄ N≡C-CH ₃ (73)	
25	8.31 d (2H, Ar-H) 7.85 t (1H, Ar-H) 7.66 d (4H, Ar-H) 6.60 d (4H, Ar-H) 2.30 s (6H, CH ₃)	168.2, 155.6, 151.3, 87.7 (Cq) 138.4, 137.4, 122.5, 117.7 (Ar- CH), 16.7 (CH ₃)	565 M ⁺ (100) 564 M - H (19) 346 M - [IC ₆ H ₄ N] (22) 244 IC ₆ H ₄ N≡C-CH ₃ (36)	
26	8.33 d (2H, Ar-H) 7.85 t (1H, Ar-H) 7.31 dd (2H, Ar-H) 6.83 - 6.55 m (6H, Ar-H) 2.41 s (6H, CH ₃)	168.4, 162.3, 155.6, 153.5 (Cq) 137.4, 130.7, 123.0, 115.3, 110.7, 107.0 (Ar- CH), 16.7 (CH ₃)	349 M ⁺ (100) 239 M - [FC ₆ H ₄ N] (17) 136 [FC ₆ H ₄ N≡C-CH ₃] (100)	
27	8.30 d (2H, Ar-H) 7.85 t (1H, Ar-H) 7.45 d (2H, Ar-H) 7.01 - 7.23 m (4H, Ar-H) 6.81 d (2H, Ar-H) 2.39 s (6H, CH ₃)	168.4, 155.5, 153.0, 94.9 (Cq) 137.4, 133.0, 130.2, 128.5, 123.0, 119.1 (Ar- CH), 16.9 (CH ₃)	565 M ⁺ (100) 438 M - I (9) 346 M - [IC ₆ H ₄ N] (38) 244 [IC ₆ H ₄ N≡C-CH ₃] (61)	
28	8.38 d (2H, Ar-H) 7.90 t (1H, Ar-H) 7.07-7.15 m (6H, Ar-H) 6.92 t (2H, Ar-H) 2.41 s (6H, CH ₃)	170.5, 154.5, 150.2, 139.0 (Cq) 137.4, 125.0, 123.3, 122.5, 116.5 (Ar-CH) 17.3 (CH ₃)	349 M ⁺ (76) 240 M - [FC ₆ H ₄ N] (18) 136 FC ₆ H ₄ N≡C-CH ₃ (100)	

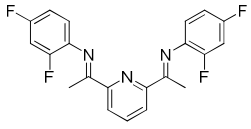
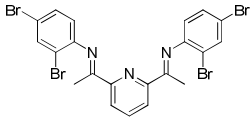
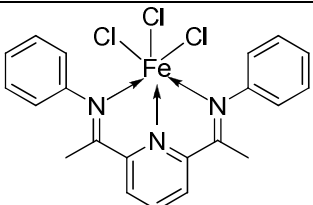
Nr.	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	Fragment [m/z] (%)	Formel
29	8.33 d (2H, Ar-H) 7.88 t (1H, Ar-H) 6.96 - 6.79 m (6H, Ar-H) 2.40 s (6H, CH ₃)	171.2, 159.7, 155.3, 151.8, 135.1 (Cq) 137.4, 123.4, 122.9, 111.7, 104.8 (Ar-CH) 17.3 (CH ₃)	385 M ⁺ (62) 266 M - F (8) 258 M - [FC ₆ H ₄ N] (21) 154 F ₂ C ₆ H ₃ N≡C-CH ₃ (100)	
30	8.41 d (2H, Ar-H) 7.90 t (1H, Ar-H) 7.76 d (2H, Ar-H) 7.42 dd (2H, Ar-H) 6.69 d (2H, Ar-H) 2.35 s (6H, CH ₃)	169.9, 155.1, 149.2, 116.9, 114.8 (Cq) 137.6, 135.2, 131.5, 123.6, 121.6 (Ar-CH) 17.4 (CH ₃)	629 M ⁺ (36) 548 M - Br (91) 276 Br ₂ C ₆ H ₃ N≡C-CH ₃ (100)	

Tabelle B: Elementaranalysen der Verbindungen 14-21 und 31-39.

Nr.	Berechnete Werte [%]			Gefundene Werte [%]		
	C	H	N	C	H	N
14	80.48	6.11	13.41	80.49	6.33	12.63
15	53.03	4.03	8.84	52.31	3.98	8.31
16	57.42	4.36	9.57	50.64	3.81	8.30
17	47.42	3.60	7.90	47.29	4.63	7.92
18	53.59	4.07	8.93	53.00	4.39	8.82
19	56.91	4.32	9.48	56.16	4.19	9.29
20	53.47	4.06	8.91	51.70	4.20	7.73
21	53.94	4.10	8.99	46.31	4.27	6.52
31	49.30	3.35	8.21	49.79	3.18	7.98
32	46.32	3.15	7.72	46.28	3.19	7.55
33	39.82	2.71	7.34	40.08	2.78	7.21
34	34.68	2.36	5.78	34.86	2.36	5.66
35	49.30	3.35	8.21	49.54	3.53	8.02
36	34.68	2.36	5.78	34.71	2.42	5.60
37	49.30	3.35	8.21	49.76	3.36	8.06
38	46.06	2.76	7.67	46.30	2.85	7.49
39	31.88	1.91	5.31	32.31	2.08	5.27

Tabelle C: MS-Daten der Di(imino)pyridin-Komplexe 15-21 und 31-39.

Nr.	EI-MS [m/z] (relative Intensität [%])	MALDI-TOF [m/z] (relative Intensität [%])	Struktur
15	474/476/478 M ⁺ (-) 404 M-2Cl (3) 348 M-Fe-2Cl (10) 313 M-Fe-3Cl (100)	476/478 M ⁺ (27) 439/441 M-Cl (95) 404 M-2Cl (76) 314 [M+H]-Fe-3Cl (36)	

Nr.	EI-MS [m/z] (relative Intensität [%])	MALDI-TOF [m/z] (relative Intensität [%])	Struktur
16	312 Ligand-H (97) 220 Ligand-Phenyl-CH ₃ (32) 118 Phenyl-N \equiv C-CH ₃ (95) 77 Phenyl (100)	n.b.	
17	313 Ligand (84) 220 Ligand-Phenyl-CH ₃ (27) 118 Phenyl-N \equiv C-CH ₃ (100) 77 Phenyl (98)	n.b.	
18	433 M-HCl (84) 313 Ligand (22) 118 Phenyl-N \equiv C-CH ₃ (57) 77 Phenyl (100)	n.b.	
19	313 Ligand (47) 220 Ligand-Phenyl-CH ₃ (33) 118 Phenyl-N \equiv C-CH ₃ (76) 77 Phenyl (100)	n.b.	
20	468 M-2H (34) 344 (83) 197 (94) 91 N-Phenyl (100) 57 (69)	n.b.	
21	118 Phenyl-N \equiv C-CH ₃ (78) 77 Phenyl (66) 36 HCl (100)	n.b.	
31	510/512 M ⁺ (4) 417 M-Fe-Cl (7) 384 M-Fe-2Cl (22) 349 M-Fe-3Cl (100)	510/512/514 M ⁺ (4) 475/477 M-Cl (100) 440 M-2Cl (55) 350 [M+1]-Fe-3Cl (23)	
32	542/544/546 M ⁺ (-) 507 M-Cl (5) 472 M-2Cl (7) 416 M-Fe-2Cl (15) 381 M-Fe-3Cl (78)	544/546/548 M ⁺ (11) 509/511/513 M-Cl (100) 472/474 M-2Cl (75) 404 M-3HCl-2Me (88)	
33	632/634 M ⁺ (-) 553 M-Br (4) 518 M-Br-Cl (2) 484 M-Br-2Cl (9) 471 M-Fe-3Cl (88)	632/634/636/638 M ⁺ (11) 597/599/601 M-Cl (100) 560/562/564 M-2Cl (67) 492/494 M-3HCl-2Me (52) 471 M-Fe-3Cl (23)	

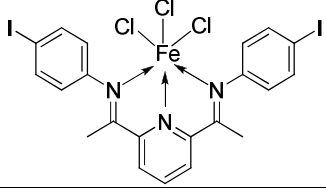
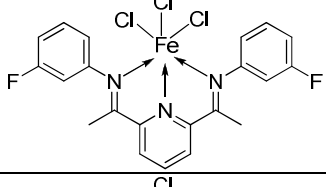
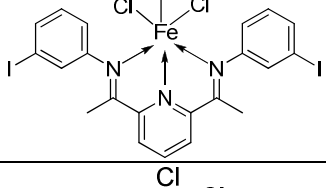
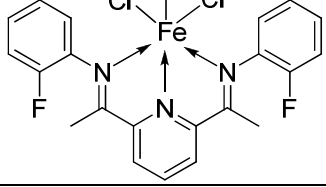
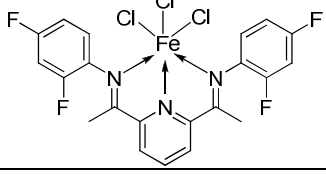
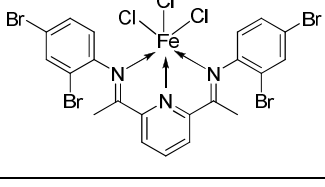
Nr.	EI-MS [m/z] (relative Intensität [%])	MALDI-TOF [m/z] (relative Intensität [%])	Struktur
34	726/728 M ⁺ (-) 691 M-Cl (6) 656 M-2Cl (5) 565 M-Fe-3Cl (17)	726/728/730 M ⁺ (6) 691/693 M-Cl (100) 656 M-2Cl (62) 588 M-3HCl-2Me (70)	
35	510/512 M ⁺ (-) 475 M-Cl (6) 440 M-2Cl (14) 383 M-Fe-2Cl (8) 349 M-Fe-3Cl (100)	512/514 M ⁺ (20) 475/477 M-Cl (80) 440 M-2Cl (100) 405 M-3Cl (44) 350 [M+H]-Fe-3Cl (72)	
36	726/728 M ⁺ (-) 692 M-Cl (3) 600 M-I (5) 598 M-Fe-2Cl (6) 565 M-Fe-3Cl (28)	727/729/731 [M ⁺ +1](16) 691/693 M-Cl (100) 656/658 M-2Cl (89) 566 [M+1]-Fe-3Cl (29)	
37	510/512 M ⁺ (-) 419 M-Fe-Cl (2) 384 M-Fe-2Cl (8) 349 M-Fe-3Cl (81)	510/512 M ⁺ (2) 475 M-Cl (100) 440 M-2Cl (31) 404 M-2Cl-HCl (34) 350 [M+H]-Fe-3Cl (15)	
38	546/548 M ⁺ (1) 511 M-Cl (1) 476 M-2Cl (2) 385 M-Fe-3Cl (62)	546/548 M ⁺ (13) 511/513 M-Cl (100) 476/478 M-2Cl (52) 408 M-3HCl-2Me (11)	
39	790/792/794 M ⁺ (1) 753 M-Cl (2) 737 M-Me-HCl(4) 714 M-Br (2) 629 M-Fe-3Cl (22) 549 M-Fe-3Cl-HBr (69)	790/792/794 M ⁺ (4) 753/755/757 M-Cl (73) 720/722 M-2Cl (100) 668 M-Br-Cl (26) 652 M-3HCl-2Me (68)	

Tabelle D: Übersicht über die homogenen Dimerisierungsversuche, Komplexe aktiviert mit MAO im Verhältnis 1:500.

Komplex	Additiv (1 eq.)	Monomer(e)	Umsatz [%]	Aktivität [kg/mol·h]	Dimeren- Selektivität [%]	Codimeren- Selektivität [%]
1	-	1-Penten	-	-	-	-
2	-	1-Penten	97	16	66	-
2	-	1-Hexen	97	27	60	-
2	-	1-Penten 1-Hexen	89	12	27	14
2	-	1-Penten 1-Hexen (2:1)	99	9	26	11

Anhang

Komplex	Additiv (1 eq.)	Monomer(e)	Umsatz [%]	Aktivität [kg/mol·h]	Dimeren- Selektivität [%]	Codimeren- Selektivität [%]
2	-	1-Penten 1-Hexen (1:2)	94	11	24	11
2	PPh ₃	1-Penten 1-Hexen	92	32	47	24
2	NPh ₃	1-Penten 1-Hexen	97	16	44	22
2	NHPh ₂	1-Penten 1-Hexen	95	20	36	18
2	Pn-Bu ₃	1-Penten 1-Hexen	97	15	75	38
2	NBu ₃	1-Penten 1-Hexen	99	13	40	20
2	NEt ₃	1-Penten 1-Hexen	98	22	47	24
2	NBz ₃	1-Penten 1-Hexen	95	18	36	18
2	Al	1-Penten 1-Hexen	97	47	36	19
2	-	1-Hepten	96	41	55	-
2	-	1-Okten	92	39	54	-
2	-	1-Penten 1-Hepten	97	64	30	11
2	-	1-Penten 1-Okten	36	13	18	9
2	-	1-Hexen 1-Hepten	95	48	62	31
2	-	1-Hexen 1-Okten	82	53	53	26
2	-	1-Hepten 1-Okten	94	58	43	21
2	-	2-Methyl- 2-buten	-	-	-	-
2	-	3,3-Dimethyl- 1-buten	-	-	-	-
2	-	2-Methyl- 1-penten	-	-	-	-
2	-	4-Methyl- 1-penten	24	7	34	-
2	-	2,4,4- Trimethyl-1- penten	-	-	-	-
2	-	1-Penten 4-Methyl-1- penten	88	49	55	24
2	-	1-Hexen 4-Methyl-1- penten	60	49	43	20
3	-	1-Penten	18	1	16	-
3	-	1-Hexen	2	1	29	-
4	-	1-Penten	-	-	-	-
4	-	1-Hexen	-	-	-	-
5	-	1-Penten	26	1	79	-

Anhang

Komplex	Additiv (1 eq.)	Monomer(e)	Umsatz [%]	Aktivität [kg/mol·h]	Dimeren- Selektivität [%]	Codimeren- Selektivität [%]
5	-	1-Hexen	4	1	77	-
5	-	1-Penten 1-Hexen	1	5	45	25
6	-	1-Penten	-	-	-	-
6	-	1-Hexen	-	-	-	-
7	-	1-Penten	95	32	16	-
7	-	1-Hexen	23	15	15	-
7	-	1-Penten 1-Hexen	89	20	21	11
8	-	1-Penten	2	1	46	-
8	-	1-Hexen	1	1	60	-
9	-	1-Penten	-	-	-	-
10	-	1-Penten	66	23	39	-
10	-	1-Hexen	34	12	45	-
10	-	1-Penten 1-Hexen	20	7	53	27
11	-	1-Penten	42	14	11	-
11	-	1-Hexen	6	4	16	-
12	-	1-Penten	65	15	90	-
12	-	1-Hexen	27	24	83	-
12	-	1-Penten 1-Hexen	36	20	93	47
13	-	1-Penten	16	1	11	-
13	-	1-Hexen	5	3	21	-
15	-	1-Hexen	59	29	94	-
15	-	1-Penten 1-Hexen	81	23	90	45
16	-	1-Hexen	-	-	-	-
17	-	1-Hexen	1	1	100	-
17	-	1-Penten 1-Hexen	1	1	100	50
18	-	1-Hexen	1	1	100	-
18	-	1-Penten 1-Hexen	4	1	100	56
19	-	1-Hexen	-	-	-	-
20	-	1-Hexen	1	1	86	-
20	-	1-Penten 1-Hexen	1	1	83	50
21	-	1-Hexen	17	4	80	-
21	-	1-Penten 1-Hexen	3	1	83	45
31	-	1-Hexen	63	43	94	--
31	-	1-Penten 1-Hexen	81	144	94	48
32	-	1-Hexen	73	23	92	-
32	-	1-Penten 1-Hexen	79	39	93	47
33	-	1-Hexen	61	24	94	-
33	-	1-Penten 1-Hexen	77	70	94	47
34	-	1-Hexen	76	152	95	-

Komplex	Additiv (1 eq.)	Monomer(e)	Umsatz [%]	Aktivität [kg/mol·h]	Dimeren- Selektivität [%]	Codimeren- Selektivität [%]
34	-	1-Penten 1-Hexen	84	31	90	45
35	-	1-Hexen	1		100	-
36	-	1-Hexen	27	46	95	-
36	-	1-Penten 1-Hexen	73	25	93	47
37	-	1-Hexen	50	28	86	-
37	-	1-Penten 1-Hexen	82	83	89	45
38	-	1-Hexen	73	28	88	-
38	-	1-Penten 1-Hexen	84	55	89	45
39	-	1-Hexen	4	4	92	-
39	-	1-Penten 1-Hexen	14	15	90	47

Tabelle E: Übersicht über die heterogenen Dimerisierungsversuche mit Zirkonocendichlorid.

Träger	Aktivierungsrate (Zr:Al)	Beladungsstärke [Gew.-% Metall]	Monomer (Monomer:Toluol-Verhältnis)	Fließrate [ml/min]	WHSV [h ⁻¹]	Umsatz ^a [%]	TON ^b	Dimeren-selektivität [%]	Codimeren-selektivität [%]
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,4	1-Hexen (1:1)	1,00	1262	91	2934	36	-
Davicat [®] SI 1600	1:500	0,4	1-Hexen (1:1)	1,00	1346	57	1686	22	-
Davicat [®] SI 1700	1:500	0,4	1-Hexen (1:1)	1,00	2019	1	57	36	-
Sylopol [®] 955W	1:500	0,8	1-Hexen (1:1)	1,00	492	96	1582	49	-
Kieselgel 60	1:500	0,6	1-Hexen (1:1)	1,00	841	93	163	31	-
Monospher 500	1:500	0,2	1-Hexen (1:1)	1,00	925	12	238	19	-
Monospher 1000	1:500	0,2	1-Hexen (1:1)	1,00	1188	4	89	22	-
Davicat [®] AL 2705	1:500	0,5	1-Hexen (1:1)	1,00	388	27	337	45	-
Al ₂ O ₃ (Merck)	1:500	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	1346	11	295	15	-
Aluminiumoxid 90	1:500	0,1	1-Hexen (1:1)	1,00	1188	6	109	6	-
Davicat [®] SIAL 3111	1:500	0,5	1-Hexen (1:1)	1,00	1010	2	64	36	-
Davicat [®] SIAL 3125	1:500	0,4	1-Hexen (1:1)	1,00	1188	1	35	18	-
Silica-alumina ABCR	1:500	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	891	91	1926	10	-
Grade 135	1:500	0,5	1-Hexen (1:1)	1,00	1262	54	1043	26	-
Celite [®] 577	1:500	0,9	1-Hexen (1:1)	1,00	505	10	142	36	-
Davicat [®] ZL 5201	1:500	0,5	1-Hexen (1:1)	1,00	721	7	165	36	-
MCM-41	1:500	2,4	1-Hexen (1:1)	1,00	1122	10	183	93	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,05	1-Hexen (1:1)	1,00	4038	2	343	50	-

Anhang

Träger	Aktivierungsrate (Zr:Al)	Beladungsstärke [Gew.-% Metall]	Monomer (Monomer:Toluol-Verhältnis)	Fließrate [ml/min]	WHSV [h ⁻¹]	Umsatz ^a [%]	TON ^b	Dimeren-selektivität [%]	Codimeren-selektivität [%]
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,1	1-Hexen (1:1)	1,00	2524	39	3124	48	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,2	1-Hexen (1:1)	1,00	1835	38	2100	25	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	1346	72	2937	43	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,4	1-Hexen (1:1)	1,00	1262	91	2934	36	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,5	1-Hexen (1:1)	1,00	1010	52	920	44	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,6	1-Hexen (1:1)	1,00	1835	15	1060	50	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,7	1-Hexen (1:1)	1,00	577	79	1131	50	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,8	1-Hexen (1:1)	1,00	577	71	1160	45	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,9	1-Hexen (1:1)	1,00	23	98	1174	41	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	1,0	1-Hexen (1:1)	1,00	1835	7	1294	40	-
Davicat [®] SI 1102	1:100	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	2243	4	234	54	-
Davicat [®] SI 1102	1:200	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	3365	2	265	51	-
Davicat [®] SI 1102	1:250	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	1262	4	319	36	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	1346	72	2937	43	-
Davicat [®] SI 1102	1:750	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	1188	95	2075	43	-
Davicat [®] SI 1102	1:1000	0,3	1-Hexen (1:1)	1,00	1262	92	1542	31	-

Anhang

Träger	Aktivierungsrate (Zr:Al)	Beladungsstärke [Gew.-% Metall]	Monomer (Monomer:Toluol-Verhältnis)	Fließrate [ml/min]	WHSV [h ⁻¹]	Umsatz ^a [%]	TON ^b	Dimeren-selektivität [%]	Codimeren-selektivität [%]
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:1,5)	1,00	1615	62	2513	42	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:2)	1,00	2243	24	1594	38	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:2,5)	1,00	2288	11	820	37	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:3)	1,00	2019	5	347	41	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:2)	0,25	374	90	1097	39	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:2)	0,50	2288	53	1525	32	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:2)	0,75	1683	32	1375	26	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:2)	1,00	2243	24	1593	38	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen (1:2)	1,25	2804	13	933	33	-
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen, 1-Penten ((1:1):4)	0,20	527	24	1051	45	23
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen, 1-Penten ((1:1):4)	0,25	659	51	1135	40	29
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen, 1-Penten ((1:1):4)	0,50	941	62	2188	46	23
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen, 1-Penten ((1:1):4)	0,75	2471	13	828	40	21
Davicat [®] SI 1102	1:500	0,3	1-Hexen, 1-Penten ((1:1):4)	1,00	1883	25	1202	48	25

^a nach einer Stunde Laufzeit

^b nach drei Stunden Laufzeit

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich habe nicht versucht, an einer anderen Hochschule eine Dissertation mit oder ohne Erfolg einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Tanja Englmann