

Identifizierung der Natur aktiver Chromkatalysatoren in der Tetramerisierung von Ethen mittels *in situ* Spektroskopie



Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Vorgelegt von
Reni Marie Elise Grauke
aus Salzwedel

Rostock, 18.12.2019

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2016 bis Dezember 2019 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock im Forschungsbereich „Katalytische *in situ*-Studien: Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden“ unter der Betreuung von Prof. Dr. Angelika Brückner angefertigt.

Gutachter:

1. Gutachterin:

Prof. Dr. Angelika Brückner
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

2. Gutachter:

Prof. Dr. Matthias Bauer
Universität Paderborn

Datum der Einreichung: 18.12.2019

Datum der Verteidigung: 02.06.2020

Für meine Eltern

Ich bin immer noch verwirrt, aber auf einem höheren Niveau.

Enrico Fermi



Danksagung

Mein Dank gebührt zunächst Prof. Angelika Brückner für die Aufnahme in die großartige Arbeitsgruppe und für die Vergabe des interessanten Themas. Die vielen wertvollen und kritischen Diskussionen und das entgegengebrachte Vertrauen ermöglichten mir sowohl eine freie Forschung als auch meine persönliche und wissenschaftliche Weiterentwicklung.

Dr. Jabor Rabeah für seine Betreuung, sein Interesse am Thema und seinen detaillierten Blick. Immer ein Witz auf den Lippen sorgte stets für eine freundschaftliche Atmosphäre.

Dr. Ursula Bentrup für ihren kritischen Blick auf die Spektren und die sachlichen Diskussionen über die neusten Ergebnisse haben mir oft einen neuen Blickwinkel ermöglicht.

Prof. Matthias Bauer ermöglichte mir einen Einblick in eine komplett neue Welt der Spektroskopie und das Erlangen neuer Fähigkeiten in diesen Bereichen. Durch konstruktive Treffen war es möglich, so viel in so kurzer Zeit zu schaffen.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Nils Rockstroh, Christine Rautenberg, Dr. Jana Weiß, Dr. Huyen Vong, Binh Ngoanh, Dr. Dirk Hollmann und Anja Simmula für ihre Geduld, ihren Humor, die tollen Kaffeepausen, viel Kuchen und ihre Unterstützung zu jeder Zeit. Besonders hervorzuheben ist Nils, da er stets bei jeglicher Fragestellung helfen konnte und wollte.

Ich bedanke mich bei der gesamten analytischen Abteilung des LIKAT. Hervorzuheben ist die GC-Abteilung, wo durch kurzfristige Messungen immer schnell Ergebnisse erzielt werden konnten.

Ein außerordentlicher Dank geht an Dr. Sven Adomeit, Dr. Denise Heyl und Sonja Keller für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die stets offenen Ohren und positiven Zuspruch. Sven danke ich insbesondere für die geopfert Stunden des Korrekturlesens meiner Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung und dem PETRA III (DESY, Hamburg) für die Bereitstellung der Beamtime und die Unterstützung bei den Messungen durch Dr. Edmund Welter.

Dr. Andrea Bellmann, Dr. Julia Rüger und Dr. Saskia Möller kann ich nicht genug danken. Ihr habt mir gezeigt, dass aus Kollegen Freunde werden können. Danke, dass ihr mich immer zum Lachen gebracht habt, als mir nicht mal zum Lächeln zumute war.

Christoph Wulf und Dr. Johannes Steinbauer danke ich für tatkräftige Unterstützung im Bereich der Synthese, wenn es in unserem Labor mal wieder eng wurde und die Erlaubnis eure GC-MS nutzen zu dürfen.

Dr. Hendrik Büttner für eine wunderbare Zeit im Büro und für den Erholungsort, den wir uns geschaffen haben. Seine nie weniger werdende Energie, das Talent mich zum Lachen zu bringen und der musikalische Beitrag, der immer noch nachwirkt.

Dr. Jola Pospech für die schöne und viel zu kurze Zeit, für die Stunden beim Backgammon spielen und den schönen Nachmittagen bei Kaffee und Kuchen.

Den Paderbornern Dr. Rahel Schepper, Dr. Roland Koch und Dr. Oliver Groß für eine tolle Zusammenarbeit auf meinem Thema und für die Geduld mir die XAS-Spektroskopie auf gefühlt nie enden wollenden Messzeiten näher zu bringen.

Der fantastischen Mittagsgruppe: Jakob Schneekönig, Thomas Leischner, Harald Vienam und David Leonard danke ich für tägliche Stunde an Witz und Charme.

Meinen ehemaligen Kollegen aus Magdeburg aus der Gruppe der chemischen Verfahrenstechnik Dr. Andreas Jörke, Dr. Gregor Kiedorf, Matthias Felischak, Dr. Thomas Munkelt und Prof. Christoph Hamel ohne die ich es nicht bis nach Rostock geschafft hätte.

Ganz besonders danke ich nunmehr meinen Freunden aus Magdeburg Nora und Maurice Gänge, Anne und Martin Gerlach, Henrike und Eric Lorenz sowie Martin und Carolin Woche. Die vielen Erinnerungen sind eine Bereicherung in meinem Leben und ich werde sie für immer bei mir tragen.

Stefan dafür ein toller Bruder zu sein und den Engel, den du in mein Leben gebracht hast.

Liebe Mama, lieber Papa den Dank euch gegenüber kann ich nicht in Worte fassen. Eure Liebe, eure Geduld, eure unmittelbare, nichts hinterfragende Unterstützung, das Leben und die Heimat, die ihr mir geschenkt habt, waren mein täglicher Halt.

Kurzfassung

Lineare Olefine wie z. B. 1-Octen sind wichtige Bausteine für die Polymerproduktion. Sie werden üblicherweise durch homogenkatalytische Oligomerisierung von Ethen an Cr-Katalysatoren in Gegenwart eines Liganden (PNP) und eines aluminiumhaltigen Aktivators hergestellt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Natur des Cr-Präkursors, des Al-Aktivators und des PNP-Liganden auf die 1-Octen-Selektivität in der Tetramerisierung von Ethen. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der *in situ* Charakterisierung zur Erlangung von Kenntnissen über das Vorhandensein bzw. die Bildung der tatsächlich aktiven Komplexe sowie deren Einfluss auf die katalytische Leistung.

Konkret wurde die Wirkung von verschiedenen AlR_3 -Aktivatoren (R=Methyl, Ethyl, Isobutyl, Octyl), substituierten Liganden und unterschiedlichen Präkursoren auf die Natur der katalytisch aktiven Cr-Spezies mit Hilfe einer maßgeschneiderten Kombination spektroskopischer *in situ* Methoden (EPR, XAS, UV-Vis, ATR-IR) analysiert und mit dem Referenzsystem $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{Pr})\text{-PPh}_2/\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MMAO}$ in Cyclohexan verglichen.

Dabei zeigte sich, dass eine zweizählige Koordination des Liganden Voraussetzung für eine hohe 1-Octen-Selektivität ist und nur mit MMAO als Aktivator erreicht werden kann. Durch Substituenten an den Phenylringen des PNP-Liganden verringert sich die Selektivität und Aktivität der Cr-Komplexe durch mögliche inter- und intramolekulare Wechselwirkung und genau definierte Cr-Präkursoren, die der aktiven Spezies nachempfunden sind, benötigen trotzdem eine Aktivierung mit einem Aluminium-haltigen Aktivator und sind der *in situ* erzeugten Spezies unterlegen in Hinblick auf Aktivität und Selektivität.

Abstract

Linear olefins such as 1-octene are important building blocks for polymer production. They are usually prepared by homogeneous catalytic oligomerization of ethylene with Cr catalysts in the presence of a ligand (PNP) and an aluminum-containing activator.

The aims of the present study were the investigation of the influence of the nature of the Cr precursor, the Al activator and the PNP ligand on the 1-octene selectivity in the tetramerization of ethylene.

Particular emphasis was placed on *in situ* characterization to gain knowledge of the presence or formation of the actual active species and their influence on the catalytic performance. Specifically, the effect of different AlR_3 activators (R = methyl, ethyl, isobutyl, octyl), substituted ligands, and different precursors on the nature of the catalytically active Cr species was determined using a tailored combination of spectroscopic *in situ* methods (EPR, XAS, UV-Vis, ATR-IR) and compared with the reference system $Ph_2P-N(Pr)-PPh_2/Cr(acac)_3/MMAO$ in cyclohexane.

It was found that a bidentate coordination of the ligand is a prerequisite for high 1-octene selectivity and can only be achieved with MMAO as activator. Substituents on the phenyl rings of the PNP ligand reduce the selectivity and activity of the Cr complexes through possible inter- and intramolecular interactions, and well-defined Cr precursors modeled after the active species nevertheless require activation with an aluminum-containing activator and are inferior to the species generated *in situ* in terms of activity and selectivity.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	XI
Abstract.....	XII
Inhaltsverzeichnis.....	XIII
Abbildungsverzeichnis.....	XV
Schemenverzeichnis.....	XIX
Tabellenverzeichnis.....	XX
Abkürzungsverzeichnis.....	XXI
1. Einleitung.....	1
1.1 Historische Einordnung.....	1
1.2 Von der Trimerisierung zur Tetramerisierung: mechanistische Aspekte.....	6
1.3 Liganden für die Tetramerisierung.....	10
1.3.1 NPN-, SNS-, PCNCP- und weitere Ligandenstrukturen.....	10
1.3.2 PNP Systeme.....	12
1.4 Einfluss des Aluminiumaktivators auf die aktive Spezies.....	16
1.5 Einfluss des Präkursor auf das Redoxverhalten des Cr-Katalysators.....	18
1.6 Motivation und Zielstellung.....	21
2. Methodischer Teil.....	22
2.1 Chemikalien.....	22
2.2 Charakterisierungsmethoden.....	23
2.2.1 Elektronenspinresonanz - Spektroskopie (ESR).....	23
2.2.2 UV-Vis-Spektroskopie.....	26
2.2.3 Infrarotspektroskopie (IR).....	28
2.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	30
2.2.5 Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	35
2.2.6 Gaschromatographie.....	37
2.2.7 Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS).....	38
Ergebnisse und Diskussion.....	40
3. Einfluss der Parameter.....	40
3.1 Druck.....	41
3.2 Temperatur.....	43
3.3 Konzentration.....	44

3.4 Zeit	45
3.5 Schlussfolgerungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen	45
4. Einfluss des Aktivators	46
4.1 Koordination des Liganden, Reduktion und Produktbildung.....	46
4.1.1 Spektroskopische Untersuchungen.....	48
4.2 Struktur-Aktivitäts-Beziehung.....	62
4.3 Schlussfolgerungen zum Einfluss des Aktivators.....	64
5. Einfluss der Ligandenmodifikation auf das Reaktionsverhalten	66
5.1 Reduktion, Aktivität und Produktzusammensetzung.....	67
5.1.1 Änderung des Zugabeprotokolls.....	67
5.1.2 Einfluss von Substituenten am Phenylring.....	69
5.1.2 UV-Vis und IR-Spektroskopie	75
5.2 Interaktion des Liganden mit den Aktivatoren.....	79
5.3 Schlussfolgerungen zum Einfluss von Substituenten am Liganden.....	82
6. Einfluss des Präkursors.....	83
6.1 Cr ^{II} -Präkursoren.....	84
6.1.1 PNPCr(acac) ₂	84
6.1.2 CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂).....	90
6.2 Cr ⁰ -Präkursor.....	94
6.2.1 Cr(CO) ₆	94
6.2 Schlussfolgerungen zum Einfluss des Präkursors.....	97
7. Schlussfolgerung und Ausblick.....	98
Literatur.....	98
Anhang.....	xvii

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufspaltung der Energieniveaus $m_s = \pm 1/2$ im äußeren Magnetfeld B_0	23
Abbildung 2: ESR-Spektrum von Cr^{I} bei Raumtemperatur.....	24
Abbildung 3: Schematischer Aufbau der <i>in situ</i> ESR-Experimente mit der Gasdosiereinheit.	25
Abbildung 4: Molekülorbitale und Elektronenübergänge.....	26
Abbildung 5: a) Übergänge in oktaedrischen Komplexen: Metallzentrierter Übergang (d-d), Ladungsübertragung von Ligand zu Metall (LMCT), Ladungsübertragung von Metall zu Ligand (MLCT) und Ligand-Ligand-Übergang (L-L); b) Übergänge am Beispiel des UV-Vis-Spektrums von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in CH und entsprechende Übergänge.....	27
Abbildung 6: Prinzip der IR-Spektroskopie: a) das Hantelmodell, b) der Harmonische Oszillator, c) der Anharmonische Oszillator.....	28
Abbildung 7: ATR-IR Messprinzip.....	29
Abbildung 8: Schematischer Aufbau des IR-Reaktors für die <i>in situ</i> Druckexperimente.	30
Abbildung 9: Die Hauptbereiche eines XAS-Spektrums dargestellt am Beispiel von $\text{Cr}(\text{acac})_3$: XANES und EXAFS, sowie der Kantensprung.....	31
Abbildung 10: links: Explosionsdarstellung einer XAS-Flüssigkeitszelle für Messungen unter Inertgas und Rühren. Rechts: Montierte XAS-Flüssigkeitszelle.	32
Abbildung 11: links: Explosionsdarstellung der XAS-Druckzelle für <i>in situ</i> Messungen unter erhöhtem Druck. Rechts: Montierte XAS-Druckzelle.....	33
Abbildung 12: Versuchsaufbau für <i>in situ</i> Experimente bei erhöhtem Druck und Temperatur an der Beamline P65 am DESY.....	33
Abbildung 13: Beispiel-NMR-Spektren für einen N, N-Bis(diphenylphosphino)isopropylamin – Liganden: oben: ^1H -, mitte: ^{13}C -, unten: ^{31}P -Spektrum.....	36
Abbildung 14: Gas-Chromatogramm des Produktspektrums einer Tetramerisierung von Ethen mit PNP als Liganden und MMAO als Aktivator.....	38
Abbildung 15: GC-MS einer Tetramerisierung von Ethen mit PNP als Liganden und MMAO als Aktivator: a) gesamtes Spektrum; b) Bereich der Kettenlänge $\text{C} = 7-8$; c) Bereich der Kettenlänge $\text{C} > 8$	39
Abbildung 16: ESR Spektren von (a) $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ bei 100 K; (b) Cr^{I} bei Raumtemperatur und (c) $\text{Cr}^{\text{I}}/\text{PNP}$ bei Raumtemperatur. Alle Messungen wurden in Cyclohexan und mit MMAO als Aktivator durchgeführt.....	40
Abbildung 17: ESR-Spektren eines $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ -Systems in Cyclohexan bei verschiedenen Ethendrücken (5-19 bar) und 313 K.....	42
Abbildung 18: ESR-Spektren des $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ -Systems in Cyclohexan bei: - Raumtemperatur, - 40 °C und - 57 °C.....	43
Abbildung 19: ESR-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ in Cyclohexan bei 40 °C mit verschiedenen Konzentrationen: - 1 mM und - 1.25 mM.....	44
Abbildung 20: ESR-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ in Cyclohexan: - nach sofortigen Reaktionsstart nach Aktivatorzugabe und - mit 60 Minuten Lagerung bei Raumtemperatur nach Zugabe des Aktivators und ∞ nach 30 min Reaktion bei 40 °C und 20 bar Ethen.....	45
Abbildung 21: Beispielhafte Strukturmodelle des modifizierten Methylaluminoxan-Oligomers....	47

Abbildung 22: <i>In situ</i> UV-Vis Spektrum von Cr(acac) ₃ in CH vor und nach Zugabe des PNP Liganden, verglichen mit dem Spektrum des PNP-Liganden.....	49
Abbildung 23: <i>In situ</i> XANES-Spektren einer Cr(acac) ₃ /PNP-Lösung in Cyclohexan im Vergleich zu Cr(acac) ₃	49
Abbildung 24: <i>In situ</i> ATR-IR-Spektren von - Cyclohexan (CH), - Cr(acac) ₃ in CH und - nach anschließender Beimischung des PNP-Liganden.....	50
Abbildung 25: Farbänderung der violetten Cr(acac) ₃ /PNP-Lösung nach Zugabe von MMAO zu gelb-braun.....	50
Abbildung 26: a) <i>in situ</i> UV-Vis-Spektren in CH von Cr(acac) ₃ vor und nach Zugabe des PNP-Liganden sowie der reine PNP-Liganden und b) <i>in situ</i> UV-Vis-Spektren in CH von Cr(acac) ₃ , Cr(acac) ₃ /PNP und Cr(acac) ₃ /PNP nach Zugabe von MMAO. © gedruckt mit Genehmigung von Referenz 162.....	51
Abbildung 27: a) <i>in situ</i> ATR-IR-Spektren von - CH, - Cr(acac) ₃ in CH, - Cr(acac) ₃ /PNP in CH und nach - Zugabe von MMAO und b) Vergleich von - Cr(acac) ₃ und - Al(acac) ₃ in CH.....	52
Abbildung 28: a) <i>in situ</i> XANES Spektren in CH von Cr(acac) ₃ , Cr(acac) ₃ /PNP und Cr(acac) ₃ /PNP/MMAO bei Raumtemperatur. Inset: Vergrößerter Vorkantenbereich und b) <i>in situ</i> ESR-Spektrum des Systems Cr/PNP/MMAO in CH bei 40°C, das die Bildung von Cr ^I belegt.....	53
Abbildung 29: Normierte ATR-IR-Spektren von CH-Lösungen, die Cr(acac) ₃ , PNP und verschiedene Al-Aktivatoren enthalten.....	54
Abbildung 30: a) <i>in situ</i> UV-Vis-Spektren von Cr(acac) ₃ /PNP mit MMAO bzw. AlMe ₃ und b) <i>in situ</i> XANES-Spektren.....	54
Abbildung 31: Experimentelle (durchgezogene Linien) und berechnete EXAFS-Spektren (gestrichelte Linien) der verschiedenen Cr(acac) ₃ /PNP/Aktivator-Lösungen. © gedruckt mit Genehmigung von Referenz 162.....	56
Abbildung 32: Färbveränderung der Lösungen von Cr(acac) ₃ /PNP nach Zugabe der verschiedenen Aktivatoren.....	58
Abbildung 33: ESR-Spektren von Cr(acac) ₃ /PNP mit MMAO, AlEt ₃ und AlOct ₃ in Cyclohexan, bei 40 °C und 20 bar Ethen	59
Abbildung 34: a) UV-Vis-Spektren von Cr(acac) ₃ /PNP und AlEt ₃ bzw. AlOct ₃ und b) entsprechende XANES-Spektren.....	59
Abbildung 35: a) UV-Vis-Spektren von Cr(acac) ₃ /PNP mit MMAO sowie Al ⁱ Bu ₃ und b) die entsprechenden XANES-Spektren.....	61
Abbildung 36: Vergleich der <i>in situ</i> UV-Vis-Spektren mit geänderter Zugabereihenfolge der Komponenten Cr ^{III} , PNP-Ligand und MMAO; a) das Standardprotokoll; b) Zugabe des Aktivators vor dem Liganden.....	68
Abbildung 37: Vergleich der <i>in situ</i> UV-Vis-Spektren von Cr(acac) ₃ /MMAO und Cr(acac) ₃ /PNP/AlMe ₃	68
Abbildung 38: <i>In situ</i> ESR-Spektren von Cr ^I / <i>s</i> -PNP/MMAO in Cyclohexan, 20 bar Ethen und 40 °C, gemessen direkt nach Zugabe des Aktivators sowie nach 30 min Reaktion.....	70
Abbildung 39: <i>In situ</i> XANES Spektren in CH bei Raumtemperatur für Cr(acac) ₃ mit verschiedenen <i>s</i> -PNP-Liganden und MMAO als Aktivator.....	70

Abbildung 40: ATR-IR-Sonde mit Polymer und Polymer im Becherglas, welches bei der Verwendung des <i>o</i> -OMe-substituierten Liganden entsteht.....	74
Abbildung 41: <i>In situ</i> UV-Vis Spektrum in CH von Cr(acac) ₃ mit dem Standard-Liganden im Vergleich zu Cr(acac) ₃ mit den substituierten Liganden mit <i>p</i> -Me, <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -OMe und <i>o</i> -OMe - Gruppen an den Arylringen; Inset: Vergrößerung des Bereichs zwischen 320 -380 nm.....	76
Abbildung 42: <i>In situ</i> IR-Spektren links: 1-Octen, Ethen und Cr(acac) ₃ /PNP/MMAO in CH und rechts: zeitliche Verfolgung der Reaktion des Standardssystem bei 45 °C und 20 bar Ethen.....	77
Abbildung 43: <i>In situ</i> IR-Spektren für Cr(acac) ₃ mit den verschiedenen <i>s</i> -PNP-Liganden und MMAO als Aktivator bei 45 °C und 20 bar Ethen in CH nach 30 min Reaktionszeit.....	77
Abbildung 44: zeitlicher Verlauf der Bildung von 1-Octen und der Verbrauch von Ethen mit a) Cr(acac) ₃ /PNP/MMAO und b) Cr(acac) ₃ / <i>p</i> -OMe/MMAO in Cyclohexan bei 45°C und 20 bar Ethen.	78
Abbildung 45: zeitlicher Verlauf der Bildung von 1-Octen und der Verbrauch von Ethen von Cr(acac) ₃ / <i>p</i> -F/MMAO in CH bei 45°C und 20 bar Ethen.....	79
Abbildung 46: ³¹ P-NMR-Spektren des PNP-Liganden in Anwesenheit von Cr(acac) ₃ , MMAO, AlMe ₃ , AlEt ₃ , Al <i>i</i> Bu ₃ und AlOct ₃	80
Abbildung 47: Farbliche Änderung von violett für Cr(acac) ₃ zu braun für PNPCr(acac) ₂	85
Abbildung 48: Vergleich der XANES-Bereiche von Cr(acac) ₃ und PNPCr(acac) ₂	86
Abbildung 49: <i>In situ</i> ESR-Spektren von a) PNPCr(acac) ₂ , b) PNPCr(acac) ₂ /PNP, c) PNPCr(acac) ₂ /MMAO und d) PNPCr(acac) ₂ /PNP/MMAO zu Beginn der Reaktion und nach 30 min bei ca. 45°C und 20 bar Ethen in CH.....	87
Abbildung 50: Polymer, welches durch PNPCr(acac) ₂ /MMAO in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen entsteht.....	88
Abbildung 51: <i>In situ</i> IR-Spektren von PNPCr(acac) ₂ /MMAO in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen.	88
Abbildung 52: Gaschromatographische- und Massenspektroskopische Analyse der Produktzusammensetzung mit dem System PNPCr(acac) ₂ /PNP/MMAO in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen.....	89
Abbildung 53: <i>In situ</i> UV-Vis-Spektren von a) PNPCr(acac) ₂ /PNP/MMAO und b) PNPCr(acac) ₂ /MMAO/PNP in CH bei Raumtemperatur.....	90
Abbildung 54: UV-Vis-Spektrum des CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂)-Komplexes in Cyclohexan.....	91
Abbildung 55: <i>In situ</i> ESR-Spektren von a) CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂) und b) CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂)/MMAO in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen.....	92
Abbildung 56: UV-Vis-Spektren von a) CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂)/MMAO und b) CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂)/MMAO/PNP in Cyclohexan.....	92
Abbildung 57: Gaschromatographische Analyse des Reaktionsprodukt von CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂)/MMAO in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen, Inset: Vergrößerung des Bereichs zwischen 0,8 – 2 min.....	93
Abbildung 58: UV-Vis-Spektren von Cr(CO) ₆ und Cr(CO) ₆ /PNP in Cyclohexan.....	94
Abbildung 59: <i>In situ</i> ESR-Spektren von a) Cr(CO) ₆ , b) Cr(CO) ₆ /PNP, c) Cr(CO) ₆ /MMAO und d) Cr(CO) ₆ /PNP/MMAO nach 30 min bei ca. 45°C und 20 bar Ethen in CH.....	95

Abbildung 60: Gaschromatographische Analyse des Reaktionsprodukt von $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{PNP}/\text{MMAO}$ in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen, Inset: Vergrößerung des Bereichs zwischen 0,9 - 2 min und zwischen 2 - 3 min.....96

Abbildung 61: ATR-IR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{PNP}/\text{MMAO}$ in CH und eine Vergrößerung der Carbonylbande.....97

Schemenverzeichnis

Schema 1: Fließschema des Shell Higher Olefin Prozesses (SHOP).....	3
Schema 2: Chromocen-basierter Katalysator zur Herstellung von Polymeren.....	4
Schema 3: Postulierter Mechanismus für die Trimerisierung von Ethen nach Manyik. ³⁸	7
Schema 4: Postulierter Mechanismus für die Tetramerisierung von Ethen.....	9
Schema 5: Postulierter zweikerniger Mechanismus für die selektive Ethen-Tetramerisierung nach Rosenthal. ⁶⁹	9
Schema 6: Verschiedene Cr-Vorläufer mit unterschiedlichem Ligandengerüst. ^{1, 96, 97}	19
Schema 7: Chrom-Pyrrolid-Komplexe nach Vidyaratne et al. ¹	19
Schema 8: Mono- und Bis-Ethen-Koordination bei niedrigem und erhöhtem Druck und entsprechender Bildung verschiedener Intermediate und Produkte nach Britovsek. ³²	42
Schema 9: Aktivierungsprozess eines Cr-Vorläufers mit MMAO im industriellen Oligomerisierungsverfahren.....	47
Schema 10: Alternierende Al-O-Einheit im MAO.....	48
Schema 11: Hypothetische Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von Cr(acac) ₃ /PNP mit MMAO.....	58
Schema 12: Mögliche Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von Cr(acac) ₃ /PNP mit AlMe ₃	58
Schema 13: Hypothetische Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von Cr(acac) ₃ /PNP mit AlEt ₃ bzw. AlOct ₃	60
Schema 14: Ziegler-Natta-Katalyse durch koordinative Insertionspolymerisation von Olefinen. ⁴⁶	61
Schema 15: Vorgeschlagene Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von Cr(acac) ₃ /PNP mit Al ⁱ Bu ₃	61
Schema 16: Postulierte Strukturen der aktiven Komplexe, die <i>in situ</i> aus Cr(acac) ₃ , Ph ₂ PN(Pr)PPh ₂ und verschiedenen Aktivatoren gebildet wurden.....	63
Schema 17: Substituierte Liganden, die in dieser Arbeit untersucht wurden.....	66
Schema 18: Intermolekulare WW zwischen einem Cr-Zentrum und einem benachbarten <i>s</i> -PNP-Liganden.....	72
Schema 19: Mögliche Koordination der <i>o</i> -OMe-Gruppe an das Cr-Zentrum.....	74
Schema 20: Isomerisierung von PNP zu PPN nach Agapie. ¹⁷⁹	79
Schema 21: Koordination von PNP an einen Al-haltigen Aktivator.....	80
Schema 22: Mögliche WW des PNP-Liganden mit einem Al-haltigen Aktivator.....	81
Schema 23: Mögliche WW des PNP-Liganden mit Al ⁱ Bu ₃	81
Schema 24: Verwendete Cr-Vorläufer in den Oxidationsstufen Cr ⁰ , Cr ^{II} und Cr ^{III}	84
Schema 25: Weiterer Cr ^{II} -Präkursor: CrCl ₂ (Hpyr(CH ₂ PCy ₂) ₂).....	90
Schema 26: Zusammenfassendes Schema der selektiven Cr-katalysierten Tetramerisierung von Ethen.....	98

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Hauptverwendung von linearen α -Olefinen.....	5
Tabelle 2: Erste getestete Liganden für die selektive Tetramerisierung von Ethen.	10
Tabelle 3: Auswahl an verschiedenen PNP-Liganden für die selektive Tetramerisierung von Ethen.	13
Tabelle 4: Vergleich der Methoden 1 und 2.....	55
Tabelle 5: Nachbaratome, Koordinationszahlen und Abstände abgeleitet durch EXAFS-Analyse für die $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{Aktivator}$ -Lösungen.....	57
Tabelle 6: Selektivität von 1-Octen und 1-Hexen, Cr^I -Anteil und Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit.....	62
Tabelle 7: Selektivität von 1-Octen, 1-Hexen und Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit für die verschiedenen Liganden.....	69
Tabelle 8: Kantenpositionen der Lösungen in CH aus $\text{Cr}(\text{acac})_3$, σ -PNP-Ligand und MMAO.....	71
Tabelle 9: Produkte der katalytischen Tests ($\text{C}<6$, 1-Hexen, 1-Octen) und der Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit mit $\text{PNPCr}(\text{acac})_2$ als Präkursor.....	86
Tabelle 10: Produkte der katalytischen Tests ($\text{C}<6$, 1-Hexen, 1-Octen) und der Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit mit $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ als Präkursor.....	91
Tabelle 11: Produkte der katalytischen Tests ($\text{C}<6$, 1-Hexen, 1-Octen) und der Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ als Präkursor.....	95

Abkürzungsverzeichnis

1-C ₆	1-Hexen
1-C ₈	1-Octen
AlEt ₃	Triethylaluminium
Al ₂ Et ₃ Cl ₃	Ethylaluminiumsesquichlorid
Al ⁱ Bu ₃	Triisobuthylaluminium
AlMe ₃	Trimethylaluminium
AlOct ₃	Triocthylaluminium
ATR-IR	abgeschwächte Totalreflexion-Infrarotspektroskopie
Äquiv.	Äquivalente
Cr	Chrom
Cr(acac) ₃	Chrom(III)-acetylacetonat
CrCl ₂	Chrom(II)-chlorid
CrCl ₃	Chrom(III)-chlorid
CrCl ₃ (THF) ₃	Chrom(III)-chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex (1:3)
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
DPPH	1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl
ESR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
GC	Gaschromatograph(ie)
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
Ge	Germanium
HCL	Salzsäure
HDPE	High Density Polyethylen
ⁱ Bu	Isobuthyl
LAO	lineare alpha Olefine
LLDPE	linear low density Polyethylen
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
MMAO-3A	modifiziertes Methylaluminoxan
MS	Massenspektrometrie
N ₂	Stickstoff
NaBH ₄	Natriumborhydrid
NiCl ₂	Nickel(II)-chlorid
NMR	Kernspinresonanz
PE	Polyethylen

PNP	<i>N,N</i> -bis(diphenylphosphino)isopropylamin-Ligand
rpm	Umdrehung pro Minute
SHOP	Shell higher olefin Prozess
<i>s</i> -PNP	substituierter <i>N,N</i> -bis(diphenylphosphino)isopropylamin-Ligand
TiCl ₄	Titan(IV)-chlorid
TOF	Umsatzfrequenz
UV-Vis	ultraviolett-sichtbares Licht Spektroskopie
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XAS	x-ray absorption spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

1. Einleitung

Synthetische Polymere bilden eine wichtige Gruppe chemischer Verbindungen, die insbesondere durch ihre vielseitigen Eigenschaften eine bedeutende Rolle in unserer heutigen Gesellschaft spielen. Das wohl wichtigste Beispiel ist Polyethylen, welches als Kunststoff als Verpackungsmaterial, in Isolierungen bis hin zu fertigen Gebrauchsgegenständen Anwendung findet.

Chemisch betrachtet setzen sich Polymere aus sich wiederholenden Einheiten, den Monomeren, zusammen, die kovalent miteinander verknüpft sind. Polymere, die aus nur einer Monomerart aufgebaut sind, werden Homopolymere genannt. Polymere, die aus zwei oder mehr Monomerarten hergestellt werden, sind Copolymere.

Eine industriell und prozesstechnisch relevante Gruppe der Monomere sind die Alpha-Olefine (α -Olefine). Dabei handelt es sich um Alkene mit terminaler Doppelbindung. Diese Position der Doppelbindung erhöht die Reaktivität der Verbindung und bestimmt die chemischen Eigenschaften und kann sämtliche Olefin-Reaktionen, wie z. B. Additionsmetathese oder Polymerisation eingehen.

Es gibt zwei Arten von α -Olefinen: verzweigte und lineare Olefine (LAOs). Die chemischen Eigenschaften von verzweigten α -Olefinen mit einer Verzweigung am zweiten (Vinyliden) oder einem anderen Kohlenstoffatom unterscheiden sich signifikant von den Eigenschaften linearer α -Olefine.

Bei der Polyethylenherstellung werden hauptsächlich LAOs wie 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen als Co-Monomere verwendet. Dabei wird das Co-Monomer in eine Polyethylenkette eingebaut, um deren Eigenschaften (mechanische, thermische oder chemische) zu verändern.² Ferner kommen LAOs als Vorläufersubstanzen für Detergentien, synthetische Schmiermittel und Weichmacher zum Einsatz.³

1.1 Historische Einordnung

Lineare Alpha-Olefine bzw. 1-Alkene sind ein wichtiger Ausgangsstoff für die erst seit etwa 70 Jahren bestehende Polymerindustrie. Die Polymerindustrie entwickelte sich aus der Petrochemie, wo durch Dampfcracken Raffineriegas, Naphtha oder andere geeignete Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserdampf in kurzkettige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Die Gasphase der Dampfcracker-Reaktion enthält die Grundchemikalien Ethen, Propen, C_4 -Olefine (Buten, *iso*-Buten und 1,3-Butadien) sowie Isopren.

In den 1950er Jahren wurden α -Olefine hauptsächlich noch durch thermisches Cracken aus Paraffinwachs oder die Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen mit Hilfe eines $TiCl_4$ -Katalysators hergestellt.^{4, 5} Der Syntheseweg durch Cracken (Wachsspalten) und das Ziegler-Verfahren waren

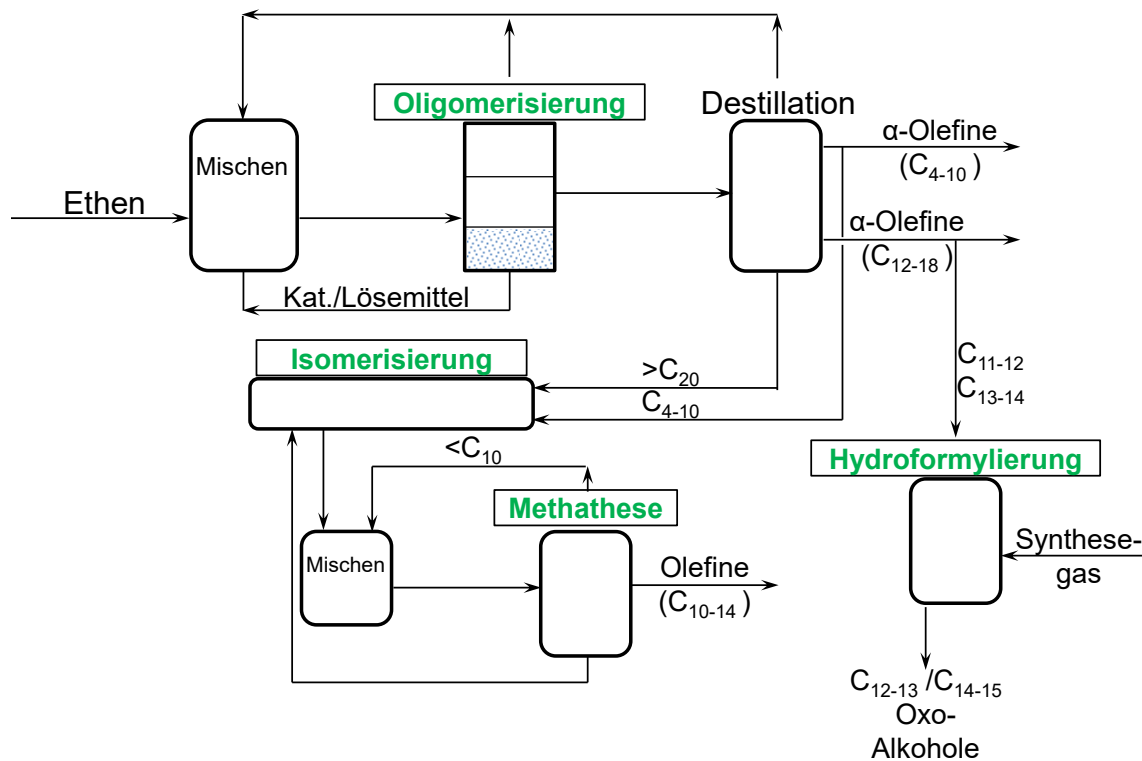
allerdings sehr teuer und ergaben häufig Produkte von minderer Qualität, die nur für spezielle Anwendungen, wie z. B. der Waschmittelproduktion, geeignet waren.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung linearer Olefine war die Halogenierung von Alkanen mit Chlor mit nachfolgender Abspaltung von HCl durch Katalysatoren auf Kobalt-Basis.^{6, 7} Dieses Verfahren hatte jedoch erhebliche Nachteile, da die so hergestellten Olefine zur Desaktivierung des Kobaltphosphan-Katalysators führten. Ebenfalls wurde die Dehydratisierung von 1-Alkanolen als Weg zur Herstellung von 1-Alkenen verwendet, jedoch war auch diese Route nicht ökonomisch, da der Aufwand der Herstellung und die umständliche Auftrennung der Olefine zu groß war.

Um der stetig wachsenden Nachfrage aus verschiedenen Industriezweigen (z. B. der Tensidindustrie) gerecht zu werden, wurden neue Verfahren zur Herstellung von linearen α -Olefinen seit den 1970ern immer wichtiger.

Das Dampfcracken von leichteren Alkanen und das katalytische Cracken höherer Paraffine zu den Ausgangsprodukten Ethen, Propen, Buten, Dienen und Alkinen ebneten dann ab 1971 den Weg zu einer petrochemischen Industrie basierend auf C_{2-4} -Alkenen. Diese Faktoren führten zu einer ökonomischen Trendwende und der Markt entwickelte daraufhin ein weiteres Mal hohe Wachstumsraten für LAOs.

Eines der industriell wichtigsten Verfahren zur Herstellung von LAOs bedient sich der Oligomerisierung von Ethen. Seit Mitte der 1970er Jahre werden C_{4-20} -Alkene nach dem „Shell Higher Olefin“-Prozess (SHOP) hergestellt (Schema 1).^{8,9} Dieser zeichnet sich besonders durch eine ökonomische Kombination von vier homogen-/heterogen-katalytischen Verfahren aus: Oligomerisation - Isomerisierung - Metathese – Hydroformylierung.



Schema 1: Fließschema des Shell Higher Olefin Prozesses (SHOP).

Bei der Oligomerisierung von Ethen wird der Katalysator zunächst *in situ* aus NiCl_2 , $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$ und einem Reduktionsmittel (NaBH_4) im 2-Phasensystem mit 1,4-Butandiol als Lösungsmittel hergestellt. Ethen wird dabei in langkettige LAOs überführt und man erhält ein Gemisch linearer, geradzahligter α -Olefine (C_{4-30}) mit einer Schulz-Flory-Verteilung^a. Das Produktgemisch wird anschließend von der Katalysatorphase getrennt, mit frischem Lösungsmittel gewaschen und in die Destillationskolonne geleitet. Drei Fraktionen verlassen anschließend die Destillationskolonne. Die Fraktion der Produkte mit Kettenlängen zwischen 12 und 18 Kohlenstoffatomen wird dem Prozess abgeführt und in der Industrie weiterverarbeitet. Diese Fraktion ist das Hauptprodukt des SHOP-Verfahrens. Die Fraktion der Kettenlängen zwischen vier und zehn Kohlenstoffatomen wird zum Teil abgeführt und zum Teil in den Isomerisierungsreaktor geleitet. Die Fraktion der α -Olefine mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen wird vollständig in den Isomerisationsreaktor geleitet.²

Die Doppelbindungs-Isomerisierung erfolgt in flüssiger Phase an Magnesiumoxid-Katalysatoren der nicht brauchbaren Fraktionen C_{4-10} bzw. C_{20-30} . Die α -Olefine werden umgewandelt in Verbindungen, die mittelständige Doppelbindungen besitzen. Dieser Schritt ist erforderlich, um in der folgenden Metathese die statistische Verteilung der gewünschten C_{10-18} -Fraktion zu erhöhen.²

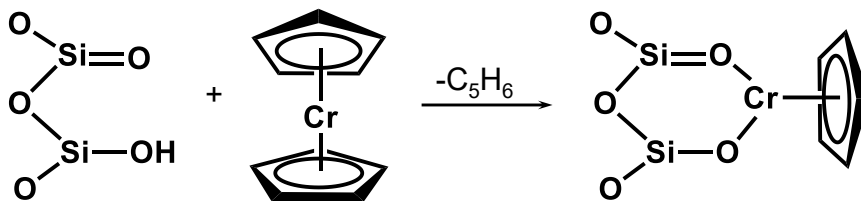
^a Eine Schulz-Flory-Verteilung (nach Paul John Flory und Günter Victor Schulz) ist eine Verteilungsfunktion, mit der sich die Molekulargewichtsverteilung von Polymeren beschreiben lässt.

Anschließend wird das Isomerengemisch zur Metathese über einen auf Aluminiumoxid geträgerten Rhenium- oder Molybdänkatalysator geleitet. Die Kreuzmetathese liefert eine Mischung linearer Alkene mit einer geraden und einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Daran anschließend erfolgt die Hydroformylierung mit einem Kobaltcarbonylhydrid als Katalysator zur Synthese von Fettalkoholen.^{9,10}

Durch die Kombination verschiedener katalytischer Verfahren gelingt es, fast das komplett eingesetzte Ethen in die gewünschten Produktfraktionen zu überführen. Der Vorteil am SHOP-Verfahren ist, dass die Produkte anderer Kettenlängen nicht als Abfallprodukte anfallen, sondern wieder in den Prozess zurückgeführt werden können. So können kürzere Moleküle in den Metathesereaktor zurückgeleitet werden und langkettige Moleküle werden in den Isomerisierungsreaktor gegeben. Der Nachteil ist jedoch eine äußerst aufwendige und kostspielige Auftrennung der einzelnen Fraktionen. Selbst durch eine teure Feinstrektifikation ist die Abtrennung linearer und verzweigter höherer β -Olefine von α -Olefinen nicht komplett möglich. Die Anwesenheit von β -Olefinen sollte allerdings vermieden werden, da sie (auch in Mengen von weniger als 1 wt-%) zu einer drastischen Verringerung der Aktivität eines Ethen-Polymerisationskatalysators führt.

Alternativ wurden durch Union Carbide und die Phillips-Petroleum-Corporation heterogene Verfahren zur Polymerisation von Ethen Ende der 1960er entwickelt. Dabei fungiert Chromocen (Union Carbide)¹¹ (Schema 2) oder $\text{CrO}_2(\text{OSiPh}_3)_2/\text{CrO}_3$ (Phillips)¹², aufgebracht auf ein Silicagel, als Katalysator.



Schema 2: Chromocen-basierter Katalysator zur Herstellung von Polymeren.

Durch Reduktion mit einem Aluminiumorganyl (z. B. MAO oder $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) zersetzt sich das Chromocen an der silikatischen Oberfläche unter Bildung von hochreaktiven organometallischen Zentren, welche die katalytische Spezies ergeben (H-Cr^{III} oder R-Cr^{III}). Chromocen-basierte Katalysatoren haben, z. B. gegenüber Ziegler-Katalysatoren den Vorteil, dass das hergestellte Polyethylen weniger geruchsbelästigend und hochwertiger ist.

Seit Anfang der 90er Jahre erhöhte sich jedoch die Nachfrage nach kurzkettigen Olefinen wie 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen drastisch. Im Jahr 2006 betrug der Bedarf an 1-Buten und 1-Hexen 1,1 bzw. 0,65 Millionen Tonnen. Der jährliche durchschnittliche Anstieg der Nachfrage wurde bis

2020 auf 5,3 % für 1-Buten und 4,7 % für 1-Hexen geschätzt.¹³ Die heutigen Hauptanwendungen von LAOs zusammen mit den primären niederen Alkenen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Hauptverwendung von linearen α -Olefinen.

Ethen	Polymere (PE), Ethylenoxid, Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol
Propen	Polymere (PP), Propenoxid, Aceton, Butanal, Weichmacher, Alkohole, Acrylnitril, Epichlorhydrin
1-Buten	Polymere, Lösungsmittel
Butadien	Polymere, Oligomere, Adiponitril, Sulfolan, Chloropren, Vinylcyclohexen, Cyclododecatrien
1-Hexen	Co-Monomer in PE
1-Octen	Co-Monomer in PE
C ₆ – C ₈	Synthetische Ester, Weichmacher für PVC, primäre Alkohole
C ₁₀ – C ₁₄	Waschmittelalkohole, synthetische Hochleistungs-Schmierstoffe
C ₁₄ – C ₁₆	Sulfate und Sulfonate in Waschmitteln (anionische Tenside)

2012 lag die Weltgesamtproduktion an LAOs schon bei 3,5 Mt pro Jahr. Für die Jahre 2012 - 2018 wurde das globale jährliche Wachstum für LAOs um weitere 3,3 % geschätzt.¹⁴

Ein erheblicher Teil der leichten Fraktionen (C₄₋₈) wird als Co-Monomer für die Copolymerisation von Ethen verwendet, insbesondere für die Herstellung von linearem Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE, enthält i.d.R. 8-10 wt-% Co-Monomer) und Polyethylen mit höherer Dichte (HDPE, enthält i.d.R. 1-2 wt-% Co-Monomer)^{14, 15}, welche dann in Kabelummantelungen, als spezielles Verpackungsmaterial oder auch als Ausgangsstoff für 3D-Drucker Einsatz finden. In diesem Zusammenhang sind 1-Hexen und 1-Octen besonders relevant, da sie Polymeren eine gute Reißfestigkeit, hohe Beständigkeit gegen Chemikalien und andere wünschenswerte Eigenschaften verleihen.¹⁶ Für diese Anwendung ist eine sehr hohe Reinheit des Olefins erforderlich, da interne Olefine nicht reaktiv und somit unbrauchbar in der Copolymerisation sind.

Aufgrund der erhöhten Nachfrage als Co-Monomere bei der Ethenpolymerisation wurden seit Mitte der neunziger Jahre alternative Strategien zur Herstellung von kurzkettigen α -Olefinen wie 1-Hexen und 1-Octen gesucht.

Für 1-Hexen hat die selektive Trimerisierung von Ethen zunehmende Bedeutung erlangt. Dabei handelt es sich um die Kopplung von drei identischen Molekülen (Ethen) zu einem neuen Molekül (1-Hexen). Katalysatoren basierend auf Eisen¹⁷, Kobalt¹⁸, Titan¹⁹⁻²¹, Tantal²² und Chrom^{23, 24} sind in der Literatur für die selektive Trimerisierung beschrieben, wobei jene Systeme mit Cr die selektivsten und produktivsten sind. Es konnte festgestellt werden, dass homogene Chromkatalysatorsysteme selektiver und aktiver als ihre heterogenen Pendanten sind.²⁵

Es ist daher nicht überraschend, dass der Einsatz Chrom-basierter Katalysatoren zur selektiven Bildung von 1-Hexen, bei dem die Notwendigkeit einer kostspieligen Abtrennung einzelner Fraktionen aus dem Reaktionsgemisch entfällt, ein immer größeres industrielles Interesse auf sich zog (Union Carbide¹¹, Chevron-Phillips^{12, 26, 27}, Sasol^{23-25, 28} und BP²⁹).

Das Hauptverfahren zur kommerziellen Herstellung von 1-Hexen wurde von Chevron-Phillips patentiert und 2003 in Katar großtechnisch realisiert. Es liefert Produktmischungen, die bis zu 90 % C₆ enthalten.^{25, 30} Das Katalysatorsystem besteht aus einer Chromquelle, Triethylaluminium als Aktivator und einem 2,5-Dimethylpyrrol-Liganden.³¹

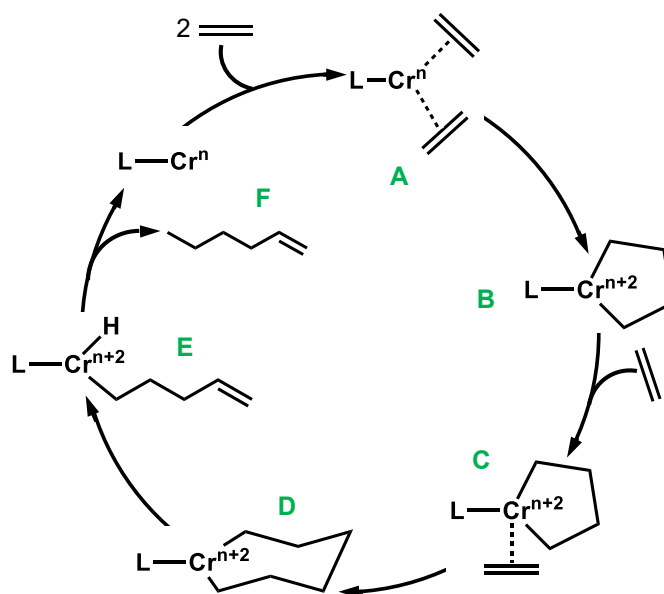
1.2 Von der Trimerisierung zur Tetramerisierung: mechanistische Aspekte

Um die stetig steigende Marktnachfrage nach leichteren LAOs zu befriedigen, mussten neue Synthesestrategien entwickelt werden. Die ersten Beispiele für selektive Ethen-Trimerisierungssysteme, die zu 1-Hexen als Produkt führen, basierten auf Chrom. Obwohl es andere katalytische Übergangsmetallsysteme für die selektive Ethenoligomerisierung gibt, ist Cr^{III} bei weitem am vielseitigsten und liefert die leistungsfähigsten Trimerisierungskatalysatoren, welche über 90 % der vorhandenen Oligomerisierungssysteme ausmachen.

Für die (selektiven) Cr-basierten Katalysatorsysteme stellte sich heraus, dass die besten Ergebnisse erzielt werden konnten, indem der aktive Katalysator *in situ* durch Mischen von Lösungen eines Cr-Vorläufers (z. B. Cr(acac)₃, CrCl₃(THF)₃, CrCl₂), des jeweiligen Liganden und einem Aluminium enthaltenden Aktivator wie Methylaluminoxan (MAO), modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO) oder Alkylaluminiumverbindungen (AlR₃) gebildet wird.^{23, 32-36}

Als wichtiges Element im Mechanismus der Cr-basierten Katalyse wird ein sogenannter Metallazyklus diskutiert. Dieser Redoxmechanismus, der die Bildung von metallacyclischen Zwischenprodukten beinhaltet, wird, seit der Entdeckung in den frühen 1970er Jahren, heute als allgemeingültig akzeptierter Mechanismus für die selektive Trimerisierung zu 1-Hexen angesehen.^{25, 32, 35-42}

Aufbauend darauf schlugen Manyik et al. den sogenannten Ringexpansionsmechanismus für die Cr-basierte Trimerisierung³⁸ vor, dessen verallgemeinerter Mechanismus in Schema 3 dargestellt ist.



Schema 3: Postulierter Mechanismus für die Trimerisierung von Ethen nach Manyik.³⁸

Der Prozess wird durch die oxidative Kupplung zweier Ethen-Moleküle **A** an eine aktive Spezies unter Bildung eines Metallacyclopentan-Komplexes **B** eingeleitet. Es wird angenommen, dass der oxidative Cyclisierungsschritt aufgrund des Bruchs von zwei π -Bindungen und der Bildung von zwei σ -Bindungen im Wesentlichen irreversibel und thermodynamisch gesteuert ist.⁴³ Aufgrund der Konformation des Metallacyclopentans **C** wird eine agostische^b Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem β -H verhindert. Es wird angenommen, dass der Übergangszustand des Metallacyclopentans durch eine hohe Ringspannung energetisch ungünstig ist. Daher dominiert die Ringerweiterung durch Etheninsertion. Das resultierende Metallacycloheptan **D** ist flexibel genug, um α -Wasserstoff abzuspalten, wodurch eine Chrom-Alkenylhydrid-Spezies **E** erhalten wird. Das lineare α -Olefin 1-Hexen entsteht über anschließende reduktive Eliminierung unter Rückgewinnung der aktiven Spezies **F**.

Die Selektivität des Prozesses wird durch die relative Stabilität der Metallacyclus-Intermediate gesteuert.⁴⁴⁻⁴⁶ Da es ein Redoxprozess ist, ist der Zyklus in hohem Maße von der Fähigkeit des Liganden abhängig, niedervalente Oxidationszustände des Metallkatalysators zu stabilisieren.¹⁰

Hinsichtlich geeigneter Liganden wurde für die selektive Trimerisierung eine vielfältige Bandbreite an Liganden untersucht, beispielsweise mit Cyclopentadienyl-, Maleinimidyl-, und Aryloxidliganden, mehrzähligen N- und P-Donoren sowie gemischten N,O-, P,N-, S,N- und P,N,S-Donoren.^{10, 25} Mit Liganden der Art $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2$ (PNP) konnten schließlich die besten Ergebnisse mit Gesamtausbeuten von 90 % 1-Hexen erzielt werden.^{23, 36, 47-49}

Umfangreiche experimentelle Arbeiten zur Bestimmung des Cr-Valenzzustandes während der Reaktion sind bereits in der Vergangenheit durchgeführt worden, um das selektive Reaktionsverhalten von Cr-Katalysatoren zu begründen. Allerdings ist dieser Umstand zugleich das

^b intramolekulare Wechselwirkung von C-H-Bindungen mit Übergangsmetallzentren von Komplexen

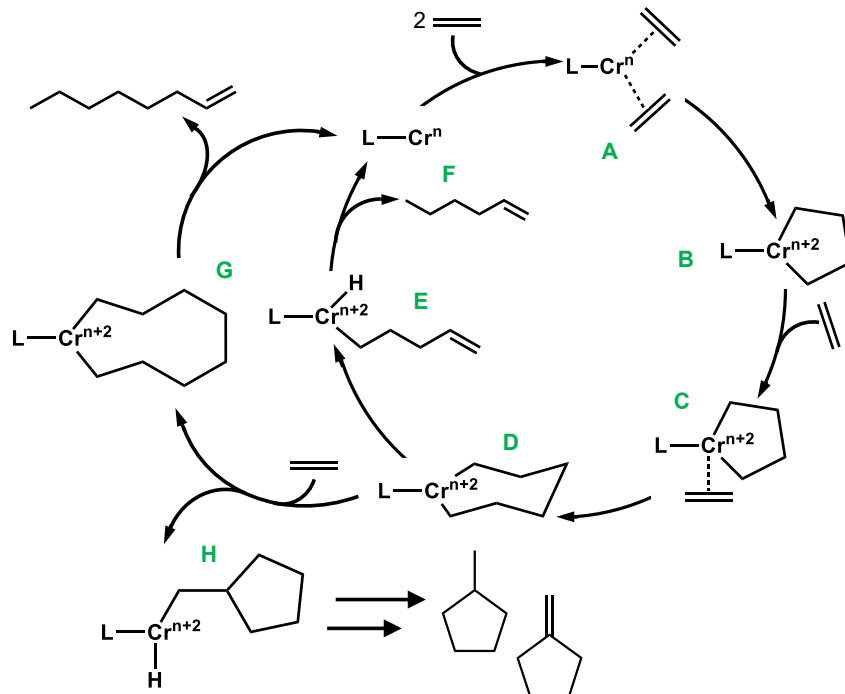
strittigste Thema in der modernen Cr-Forschung. Basierend auf dem allgemein akzeptierten obigen Mechanismus wird für den Cr-Oxidationszustand ein $\text{Cr}^n/\text{Cr}^{n+2}$ -Redoxzyklus angenommen. Dafür wurden zwei Möglichkeiten, nämlich ein $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ ⁵⁰⁻⁵³ oder ein $\text{Cr}^{\text{I}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ^{36, 37, 54, 55} Mechanismus vorgeschlagen. Jedoch basieren fast alle Studien, den Valenzzustand und die Struktur der aktiven Cr-Spezies zu bestimmen, entweder auf gut definierten vorgebildeten Cr-Modell-Komplexen oder auf der strukturellen Charakterisierung der aus dem Reaktionsgemisch isolierten Cr-Spezies. *In situ* Studien sind hingegen kaum vorhanden.^{56,57}

Aus den bisherigen Daten wird somit deutlich, dass das Erreichen eines wirklich selektiven Ethen-Trimerisierungskatalysators keine große Herausforderung mehr darstellt.

Im Gegensatz dazu sind katalytische Systeme, die für die bevorzugte Bildung von 1-Octen geeignet sind, seltener, obwohl 1-Octen immer mehr an Bedeutung zunimmt. Daher war es abzusehen, dass der Fokus irgendwann auch auf die selektive Tetramerisierung von Ethen rückt. Bei der selektiven Tetramerisierung von Ethen handelt es sich um die Erweiterung der Trimerisierung um ein weiteres Ethen-Molekül. Es verbinden sich somit 4 Moleküle Ethen zu einem neuen Alken, dem 1-Octen.

1-Octen kann zwar durch fraktionierte Destillation eines Gemisches höherer Olefine in nicht selektiven Ethen-Oligomerisierungsverfahren erhalten werden, jedoch überschreitet der 1-Octen-Gehalt der Mischung 10 – 20 wt-% nicht, z. B. im Shell Higher Olefin Prozess ist die 1-Octen-Konzentration nicht höher als 11 wt-%. Auch die Selektivität für 1-Octen der Oligomerisierungsreaktion unter Verwendung von 2,6-bis(imino)pyridylkomplexen von Fe^{II} und Co^{II} in Kombination mit MAO überschreitet 20 wt-% nicht.^{58, 59} Erst nach und nach wurden neue Verfahren etabliert, bei denen 1-Octen Selektivitäten bis zu 70 % erreicht wurden.⁶⁰⁻⁶⁶ Jedoch sind die maximal erzielbaren Ausbeuten bei der Tetramerisierung im Vergleich zur Trimerisierung von Ethen deutlich geringer.

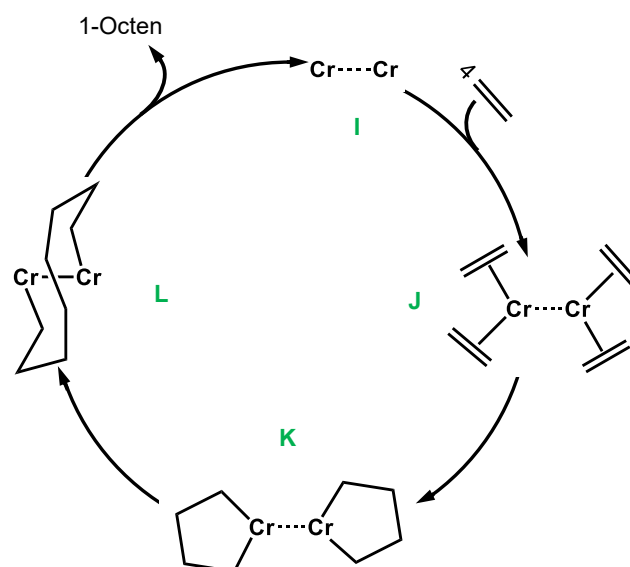
Der Tetramerisierungsmechanismus wurde ebenfalls detailliert untersucht.^{28, 37, 46, 67, 68} Das Ergebnis vieler experimenteller Studien lautete, dass ein modifizierter metallacyclischer Mechanismus vorliegt (Schema 4). Es wird vermutet, dass im Falle der Tetramerisierung das 7-gliedrige Intermediat **D** eher zur weiteren Expansion neigt als zur reduktiven Eliminierung von 1-Hexen. Infolgedessen ist der 9-gliedrige Ring **G** zugänglich, wodurch 1-Octen durch β -H-Eliminierung gewonnen wird. Eine unerwünschte Folge dieses stabileren 7-gliedrigen Rings ist die Bildung cyclischer C_6 -Nebenprodukte, die vermutlich durch Umlagerung des Rings **H** erhalten werden. Es scheint daher, dass die Selektivität für die Tri- oder Tetramerisierung durch die relative Stabilität der unterschiedlich großen Metallacyclen gesteuert wird.^{10, 31, 42, 46}



Schema 4: Postulierter Mechanismus für die Tetramerisierung von Ethen.

Es sollte allerdings angemerkt werden, dass der 7-gliedrige Ring, wenn er sich in den 9-gliedrigen Ring ausdehnen kann, auch weiter expandieren kann. Daher ist eine Verteilung von α -Olefinen zu erwarten, in der 1-Octen dominiert, jedoch nicht das exklusive Produkt ist.

Dieses Problem wurde zuerst von Rosenthal et al. angesprochen, der einen alternativen Bimetallamechanismus vorschlug, um die hohe Selektivität der Tetramerisierung zu erklären (Schema 5).⁶⁹



Schema 5: Postulierter zweikerniger Mechanismus für die selektive Ethen-Tetramerisierung nach Rosenthal.⁶⁹

Bei diesem Mechanismus koordinieren zwei niedervalente Cr-Zentren **I**, die nicht verbunden sind, sich jedoch in unmittelbarer Nähe befinden, unabhängig voneinander Ethen **J** und bilden Metallacyclen mit 5-gliedrigen Ringen **K** aus. Diese Ringe können sich dann zu einem zehngliedrigen Bimetallring **L** koppeln, um anschließend 1-Octen durch reduktive Eliminierung freizusetzen. Es muss jedoch betont werden, dass keine direkte experimentelle Beobachtung vorliegt und somit ein Beweis dieser Theorie bisher nicht erbracht werden konnte.

Um die verschiedenen Vorschläge für die verschiedenen Mechanismen zu untermauern, wurden Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) eingesetzt, um die Metallvalenz, die aktive Spezies und den Übergangszustand der Etheninsertion zu untersuchen.^{32, 44, 52, 70-73} Doch auch diese Studien hängen sehr von gewählten Parametern wie Cr-Präkursor, Ligand, Aktivator, Temperatur usw. ab und sind nur schwer vergleichbar.

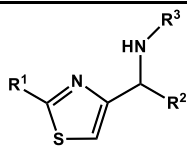
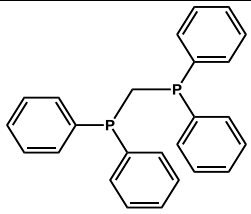
Um die Tetramerisierung gegenüber der Trimerisierung zu begünstigen, muss also ein feines Gleichgewicht hergestellt werden. Erreicht werden kann das unter anderem durch Verwendung von speziellen Liganden, von denen die wichtigsten im folgenden Abschnitt besprochen werden.

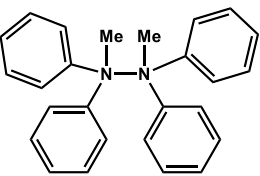
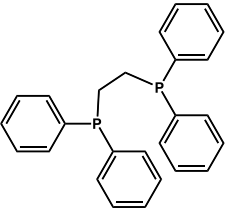
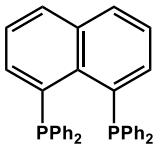
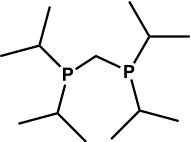
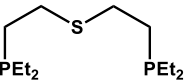
1.3 Liganden für die Tetramerisierung

1.3.1 NPN-, SNS-, PCNCP- und weitere Ligandenstrukturen

Für die chrombasierte Tetramerisierung von Ethen stützen sich die anfänglichen katalytischen Systeme auf Liganden wie Pyrrole und Carboxylate, während die neueren auf mehrzähligen Liganden mit P-, N-, S- und O-Donoren basieren. Die Palette erfolgreicher Chromkatalysatoren auf Basis mehrzähliger Liganden ist vielfältig. Sie zeigen Kombinationen wie PP, SNS, NNN, NNS und NNO usw. an. Tabelle 2 zeigt ausgewählte Beispiele der ersten verwendeten Liganden für die selektive Tetramerisierung von Ethen.

Tabelle 2: Erste getestete Liganden für die selektive Tetramerisierung von Ethen.

Nr.	Ref.	Ligand	Parameter	Selektivität	Aktivität
1	74		10 bar, 50 °C	Ca. 50 % 1-C ₈	n. g.
2	75		55 bar, 60 °C	Schulz Flory	21000 [g/g _{Cr} /h]

3	76		45 bar, 45 °C	8,0 % PE 25 % C ₆ (69 % 1-C ₆) 59 % C ₈ (98 % 1-C ₈)	26200 [g/g _{Cr} /h]
4	76		45 bar, 45 °C	35 % PE 20 % C ₆ (38 % 1-C ₆) 39 % C ₈ (97 % 1-C ₈)	24800 [g/g _{Cr} /h]
5	61		50 bar, 60 °C	62 % C ₆ 31 wt-% 1-C ₈	70 [kg/g _{Cr} /h]
6	61		50 bar, 60 °C	62,3 wt-% 1-C ₈	174 [kg/g _{Cr} /h]
7	77		35 bar, 80 °C	15 % PE 26 % C ₆ (90 % 1-C ₆)	11860 [g/g _{Cr} /h]

Aufbauend auf den guten Ergebnissen der selektiven Trimerisierung wurden modifizierte Liganden mit unterschiedlichen Bisswinkeln, Chelatbrücken und Heteroatomen in der selektiven Tetramerisierung getestet, wobei sich der PCP-Ligand (Nr. 2), obgleich guter Aktivität, als schlechter Ligand für die Tetramerisierung erwies, was sich durch die Schulz-Flory-Verteilung der gebildeten Olefine äußerte. Vermutlich sind Nebenreaktionen am ungeschützten Kohlenstoff der Grund für eine derart schlechte Selektivität.⁷⁵

Um diese möglichen Nebenreaktionen am Rückgrat des Liganden zu minimieren, stellten Wass et al. eine Reihe von genau definierten kationischen Cr^I-Carbonylkomplexen her, die substituierte PCP-Liganden trugen.⁷⁵ Diese substituierten PCP-Katalysatoren ergaben beim Testen in der Ethenoligomerisierung zwar eine gewisse Selektivität für 1-Octen aber die beobachteten Aktivitäten und Selektivitäten waren noch weit von den Ergebnissen der Trimerisierung entfernt. Es bildete sich darüber hinaus eine erhebliche Menge an polymerisiertem Endprodukt. Eine Verringerung dieses Problems und eine Erhöhung der Aktivität konnte anschließend durch die *in situ* Erzeugung des Katalysators erreicht werden.⁷⁵

In einem anderen Ansatz verwendeten Overett et al. einen basischen Phosphanliganden⁶¹, um die Acidität der Methylenwasserstoffe dieser unsubstituierten PCP-Systeme zu verringern. Beim Testen in einem vorgebildeten Cr^{III}-Katalysator ergaben sich mit diesem Liganden gute Selektivitäten (1-C₈ = 62 wt-%, 1-C₆ = 14,5 wt-%, PE = 5 wt-%). Dieses Ergebnis zeigte das Potenzial von PCP-Liganden bei der selektiven Oligomerisierung von Ethen, auch wenn diese aus industrieller Sicht noch nicht als zufriedenstellend angesehen werden.

Die Vergrößerung des Bisswinkels und die Umwandlung in einen hydrazylverbrückten PNNP-Liganden (Nr. 3) führten zu einem katalytischen System mit einer hohen Selektivität für 1-Octen (1-C₈ = 59 wt-%, 1-C₆ = 25 wt-%). Leider bildete sich eine große Menge Polymer (PE = 8 wt-%) und die Produktivität war um einiges geringer als mit den vorher getesteten Liganden.

Durch Austausch der Kohlenstoff-Chelatbrücke des PCP-Liganden gegen ein Naphthylgerüst (Nr. 5) wurde hauptsächlich 1-Hexen mit Selektivitäten für 1-C₆ von 62 wt-% gewonnen.

Die Anwesenheit von S-Atomen als verbrückendes Heteroatom im Liganden (Nr. 7) bewirkte eine starke Verringerung der Aktivität und Selektivität des Komplexes bei gleichzeitiger wesentlicher Erhöhung der Polymerausbeute.

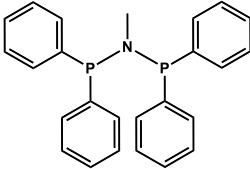
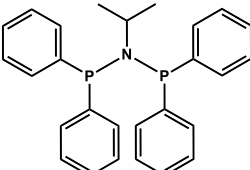
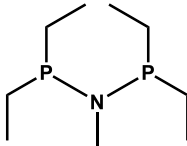
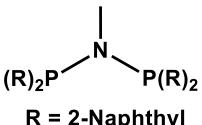
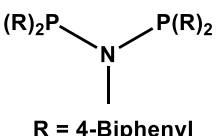
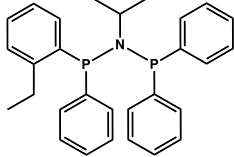
1.3.2 PNP Systeme

Nach ermutigenden Ergebnissen mit PNP- oder N,N-bis(diarylphosphino)amin-Liganden (Ar₂PN(R)PAr₂) bei der Ni-katalysierten Olefinpolymerisation⁷⁸ und der Pd-katalysierten Ethen/CO-Copolymerisation⁷⁹ im Jahr 2002 berichteten Wass et al. über die Verwendung von Diphosphinliganden mit engem Bisswinkel für die selektive Trimerisierung von Ethen.⁸⁰ Bei Verwendung von [(2-OMePh)₂PN(Me)P(2-OMePh)₂] als Ligand in Kombination mit CrCl₃(THF)₃ und MAO als Aktivator ergab sich eine hohe Produktivität gepaart mit einer Selektivität für 1-C₆ von 90 wt-% bei 80 °C und 20 bar Ethen. Dieses System hatte neben der erzielten hohen Aktivität auch den Vorteil, dass es bei relativ niedriger Temperatur und niedrigem Ethendruck betrieben werden konnte.

Kurz danach berichteten Wasserscheid et al. über die Verwendung ähnlicher Cr^{III}/PNP/MAO-Systeme für das erste hochselektive und -produktive Ethen-Tetramerisierungsverfahren.^{28, 37, 81-83}

Die aktivsten Katalysatoren für die Tetramerisierung enthalten demnach ein PNP-Grundgerüst der allgemeinen Zusammensetzung R¹Ph₂PN(R²)PPh₂R¹ (Tabelle 3).

Tabelle 3: Auswahl an verschiedenen PNP-Liganden für die selektive Tetramerisierung von Ethen.

Nr.	Referenz	Ligand	Parameter	Selektivität	Aktivität	LM
1	83		60 °C 45 bar	52 % 1-C ₈	964 [kg/g _{Cr} /h]	Methyl- cyclo- hexan (MCH)
2	83		60 °C 45 bar	69 % 1-C ₈	1950 [kg/g _{Cr} /h]	MCH
3	76		45 °C 45 bar	60 wt-% C ₈ (99 % 1-C ₈)	11700 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
4	76	 R = 2-Naphthyl	65 °C 30 bar	54 wt-% C ₈ (93 % 1-C ₈)	52600 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
5	76	 R = 4-Biphenyl	65 °C 30 bar	56 wt-% C ₈ (95 % 1-C ₈)	30800 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
6	82		65 °C 30 bar	47 wt-% C ₈ (94 % 1-C ₈)	15800 [g/g _{Cr} /h]	Toluol

7	10, 82		65 °C 30 bar	2 wt-% C ₈ (99 % 1-C ₈)	154000 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
8	82		45 °C 45 bar	7 wt-% C ₈ (99 % 1-C ₈)	159600 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
9	80, 82		45 °C 45 bar	22 wt-% C ₈ (90 % 1-C ₈)	25400 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
10	82		65 °C 30 bar	50 wt-% C ₈ (94 % 1-C ₈)	45200 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
11	82, 84		65 °C 30 bar	51 wt-% C ₈ (99 % 1-C ₈)	72300 [g/g _{Cr} /h]	Toluol
12	84		40 °C 45 bar	70 wt-% C ₈	22000 [g/g _{Cr} /h]	Toluol

Der Substituent am N-Atom beeinflusst die 1-Octen-Selektivität nur geringfügig (Tabelle 3, Nr. 1-2), steuert jedoch die Katalysatorproduktivität erheblich. In Bezug auf die Wirkung des Substituenten am verbrückenden N-Atom konnte festgestellt werden, dass die α -Olefinselektivität sowohl in der C₆- als auch in der C₈-Fraktion durch sterisch anspruchsvolle Einheiten wie verzweigte Alkyl- oder cyclische Substituenten verbessert wird, gleichzeitig jedoch das relative Verhältnis von gesamtem C₆ zu gesamtem C₈ ebenfalls erhöht wurde, was für die Maximierung der 1-Octen-Ausbeuten nachteilig ist.⁷⁶

Es konnte festgestellt werden, dass ein nicht zu hoher sterischer Anspruch des N-Atoms für die Erhöhung der Ausbeute von 1-Octen vorteilhaft ist, während die elektronischen Eigenschaften dieses Substituenten möglicherweise weniger entscheidend sind. Darüber hinaus erhöhten Ether-Substituenten am N-Atom die Selektivität von 1-Octen in der C₈-Fraktion, während gleichzeitig jedoch die gesamte C₈-Selektivität abnahm⁶³, was die Eignung dieser Substituentengruppe zur Maximierung der Gesamtausbeute an 1-Octen begrenzt.

Variationen der Substituenten an den P-Atomen ergaben ebenfalls aktive Katalysatoren für die Tetramerisierung mit guter 1-C₈ Selektivität (Nr. 3-5). Liganden mit sperrigeren aromatischen Substituenten wie Biphenyl- und Naphthylgruppen (Nr. 4-5) ergaben bei 65 °C und 30 bar zwischen 54 und 56 % C₈-Produkte. Überraschenderweise ergaben Liganden mit heteroaromatischen Substituenten wie Thiophenylgruppen bei 45 °C und 45 bar mehr als 60 % C₈-Produkte.⁷⁶

Die besten Ergebnisse konnten dennoch mit PNP-Liganden der Form (Ph)₂P(Pr)NP(Ph)₂ erreicht werden⁷⁶, woraufhin weitere Variationen an den Phenylringen vorgenommen wurden (Nr. 6-12).

Im Allgemeinen führt eine Einführung von *ortho*-Alkylgruppen (Nr. 6) bei gleichbleibender N-Substitution zu einer Erhöhung der sterischen Masse um das Metallzentrum und daraus resultiert eine erhöhte Bildung von 1-Hexen auf Kosten von 1-Octen.¹⁰ Wass et al. testeten Methoxy-Gruppen tragende Ar₂PN(Me)PAr₂-Liganden (Nr. 8-10) an verschiedenen Positionen der P-Ar-Einheit. Beim Wechsel der Methoxy-Gruppe von *ortho* zu *meta* und schließlich zu *para* konnte eine drastische Verschiebung von selektiver Trimerisierung zu hauptsächlich Tetramerisierung beobachtet werden.^{10, 82} Diese gefunden Selektivitäten stimmten mit dem zuvor festgestellten Trend überein, dass die Entfernung von sterisch anspruchsvollen Gruppen aus der Umgebung des Metallzentrum die Tetramerisierung begünstigt. Durch die Einführung eines Fluoratoms in *ortho*-Position am Phenylring (Nr. 12) erhöhte sich die Katalysatoraktivität und die Polymerausbeute verringerte sich.⁸⁴

Es wird angenommen, dass der PNP-Ligand über seine P-Atome an das Cr-Zentrum koordiniert.⁵³ Daher ist es wahrscheinlich, dass die Elektronendichte der Phenylringe der Ph₂P-Gruppen die elektronischen Eigenschaften und damit auch das Redoxverhalten des Cr-Zentrums beeinflusst – eine These, welche bisher noch nicht mit entsprechenden *in situ* Experimenten belegt wurde.

In den meisten Studien wurden zwar viele verschiedene Liganden betrachtet, jedoch wurden innerhalb der Studie die Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck, Lösungsmittel oder die Reaktionszeit geändert, wodurch ein Vergleich der Liganden untereinander und somit auch die Aufklärung einer Struktur-Reaktivitäts-Beziehung erschwert wird.

Ziel 1 der vorliegenden Arbeit ist es daher, den Einfluss verschiedener substituierter Liganden im Vergleich zum unsubstituierten Standard PNP-Liganden (Nr. 2) auf Aktivität, Selektivität und Natur des aktiven Cr-Komplexes bei der Ethen-Tetramerisierung zu untersuchen.

Um den Einfluss elektronendonierender oder -ziehender Substituenten an den Phosphinringen auf die elektronischen Eigenschaften des Cr-Zentrums im Vergleich zur Referenz-PNP-Verbindung zu untersuchen, wurden verschiedene $(RPh)_2PN(\text{Pr})P(RPh)_2$ Liganden, mit R entweder in *para*-Position oder in *ortho*-Position verglichen. Um zuverlässige und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, werden derselbe Cr^{III} -Präkursor und derselbe Aktivator (MMAO) verwendet, um den aktiven Cr-Komplex *in situ* unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu bilden. Dies ermöglicht die Unterscheidung zwischen rein elektronischen und zusätzlichen koordinativen Effekten.

Um zuverlässige Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen abzuleiten, werden komplementäre spektroskopische Techniken wie die Elektronenspinresonanz- (ESR), die ultraviolett-sichtbare- (UV-Vis), die abgeschwächte Totalreflexions-Infrarot- (ATR-IR) und die Röntgenabsorptions-Spektroskopie (XAS) eingesetzt, welche jeweils im *in situ* Modus verwendet werden.

XAS kann dabei einen detaillierten Überblick über die elektronische Struktur und den Oxidationszustand in diesen Komplexen widerspiegeln. Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie können selektiv die paramagnetischen Cr^I - und Cr^{III} -Spezies untersucht werden. Die UV-Vis-Spektroskopie erlaubt die Analyse möglicher elektronischer Übergänge des Chromzentrums und die Interaktion mit den Liganden, um Rückschlüsse auf die Bindungssituation zu ziehen und mit der IR-Spektroskopie kann u. a. die Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallzentrum sowie die Produktbildung beobachtet werden.

1.4 Einfluss des Aluminiumaktivators auf die aktive Spezies

Ein wichtiger Schlüsselschritt ist die Umwandlung des Cr-Vorläufers in die aktive Cr-Spezies. Im Allgemeinen wird der aktive Katalysator bei der selektiven Ethen Tri- und -Tetramerisierung *in situ* durch Mischen von Lösungen eines Cr-Vorläufers (z. B. $Cr(acac)_3$, $CrCl_3(THF)_3$, $CrCl_2$), des jeweiligen Liganden und eines Aluminium enthaltenden Aktivators gebildet. Dafür wurden Methylaluminoxan (MAO), modifiziertes MAO (MMAO), Isobutylaluminoxan (*i*-BAO) und andere, besser definierte Alkylaluminiumspezies als Aktivatoren verwendet. Es wird angenommen, dass der Aktivator das Cr-Zentrum unter Abspaltung von koordinierten Liganden alkyliert, gefolgt von einer Alkylabstraktion, um einen kationischen Cr-Komplex zu bilden (Kapitel 4).^{10, 34, 85}

Es wurde beobachtet, dass Aluminiumaktivatoren den Cr-Oxidationszustand der Komplexe unterschiedlich verändern, je nach ihrer eigenen chemischen Natur. So wird Cr^{III} in einem vorgeformten $CrCl_3(SNS)$ -Komplex in Gegenwart von *i*-BAO zu Cr^{II} reduziert, während es bei der Aktivierung sowohl mit $AlEt_2Cl$ als auch mit $AlMe_3$ dreiwertig bleibt.^{86, 87} Dieses Verhalten wurde mit einer höheren Neigung von *i*Bu vs. Me erklärt, die reduktive Eliminierung zu ermöglichen.

Die SNS-Ligandenfamilie wurde für die Oligomerisierung eingehend im Hinblick auf die Wirkung von Aluminiumreagenzien experimentell untersucht. Die Deprotonierung eines $Cr(SNS)$ -Vorläufers kann mit DABCO (1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan) durchgeführt werden, um einen zweikernigen Cr^{II} -Komplex mit Brückenamiden zu isolieren.⁵⁰ Wird jedoch bei der Aktivierung MAO oder eine

Mischung aus Trialkylaluminium (AlR_3) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eingesetzt, bewirkt die isolierte zweikernige Cr^{II} -Spezies die Trimerisierung wobei Aktivitäten vergleichbar mit einkernigen Cr^{III} -Präkursoren erreicht werden.

Da angenommen wird, dass die kationische Natur der aktiven Cr-Spezies mit einem elektrophilen Metallzentrum für die Ethenkoordination erforderlich ist,^{10, 34-36, 83} wurde die Katalysatoraktivierung auch durch Zugabe stöchiometrischer Mengen ionischer Verbindungen mit Anionen unterschiedlicher Koordinationsstärke wie $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (in Gegenwart von AlEt_3) oder $(\text{Ph}_3\text{C})(\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4)$ untersucht.⁸⁸ Es konnte dabei festgestellt werden, dass weniger stark koordinierende Anionen die Tetramerisierung begünstigen. Die erzielten Ergebnisse blieben jedoch schlechter im Vergleich mit der Aktivierung durch MAO bzw. MMAO.

Die meisten Untersuchungen zu Aktivatoreffekten wurden jedoch mit vorgebildeten Cr-Komplexen durchgeführt, die Liganden enthalten, welche bevorzugt die Ethen-Trimerisierung (z. B. SNS) katalysieren, während solche Untersuchungen an Katalysatoren mit zur Tetramerisierung geeigneten PNP-Liganden eher selten sind.

Es muss außerdem erwähnt werden, dass die daraus abgeleiteten Hypothesen zur Wirkungsweise des Aktivators fast ausschließlich auf der Analyse von Komplexen beruhen, die aus dem Reaktionsgemisch nach Behandlung wohldefinierter Cr-Komplexe oder von Gemischen eines Cr-Präkursors und des Liganden mit dem Aktivator in Abwesenheit von Ethen isoliert wurden. Dies bedeutet, dass die isolierten und charakterisierten Spezies sich von den unter realen Reaktionsbedingungen gebildeten Spezies unterscheiden können und die daraus abgeleiteten mechanistischen Schlussfolgerungen daher möglicherweise von begrenzter Relevanz sind.

Dennoch wurden verschiedene Alkylaluminooxane, wie MAO, MMAO, silicatgeträgertes MAO in Kombination mit Trimethylaluminium (AlMe_3), Ethylaluminooxan (EAO) oder *i*-BAO in Studien getestet und verglichen. Im Allgemeinen zeigten MAO und MMAO (200–500 Äquiv./Cr) eine bessere Selektivität und Aktivität als andere Alkylaluminooxane.^{76, 89, 90}

In den wenigen Studien, in denen allein AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Bu}$) als Aktivatoren eingesetzt wurden (ohne weitere Komponente wie ein Anion), waren diese im Vergleich zu MMAO immer schlechter in Bezug auf Aktivität und Selektivität gegenüber 1-Octen.^{51, 91-94} Eine mechanistische Betrachtung zur Wirkungsweise dieser Aluminiumalkyle fehlt allerdings komplett.

Eine eindeutige Beziehung zwischen dem verwendeten Aluminiumaktivator und der Produktivität von 1-Octen durch Vergleich der Literaturdaten abzuleiten, ist jedoch kaum möglich, da sich andere wichtige Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Lösungsmittel und/oder Cr-Vorläufer zum Teil drastisch unterscheiden.^{10, 42, 84, 95}

Vor diesem Hintergrund sollen mit Ziel 2 der vorliegenden Arbeit die Wirkungen verschiedener Aluminiumalkylaktivatoren untersucht und mit MMAO verglichen werden, da festgestellt wurde, dass diese Aktivatoren einen signifikanten Einfluss auf Aktivität, Selektivität und Art des aktiven Cr-Komplexes haben. Außerdem besitzt MMAO eine kaum definierbare, variable Struktur

(*vide infra* Kapitel 4.1), welche eine Aufklärung des Einflusses des Aktivators und die daraus resultierende aktive Spezies deutlich erschwert.

Darauf aufbauend wurden folgende verschiedene Aktivatoren unter Verwendung der gleichen Parameter, des Referenz-PNP-Liganden und $\text{Cr}(\text{acac})_3$ als Präkursor getestet und mit den oben erwähnten spektroskopischen Hilfsmitteln genauer untersucht:

- MMAO
- AlMe_3
- Al^iBu_3
- AlEt_3
- AlOct_3

Dabei wird unter anderem untersucht, ob die Reduktionsfähigkeit des Aluminiumaktivators z. B. von der Art der Alkylreste abhängt.

1.5 Einfluss des Präkursors auf das Redoxverhalten des Cr-Katalysators

Das Redoxverhalten des Cr-Zentrums in Gegenwart eines bestimmten Aktivators und Liganden scheint ebenfalls sehr stark von der Natur des Cr-Vorläufers abzuhängen.^{10, 42, 95}

So wurde ein Cr^{II} -Komplex aus einer Lösung isoliert, die CrCl_3 , einen Carbazolliganden und AlEt_3 bzw. AlClEt_2 enthielt, während ein Cr^{I} -Komplex mit $\text{Cr}(\text{Octanoat})_3$ als Präkursor erhalten wurde.⁹⁶

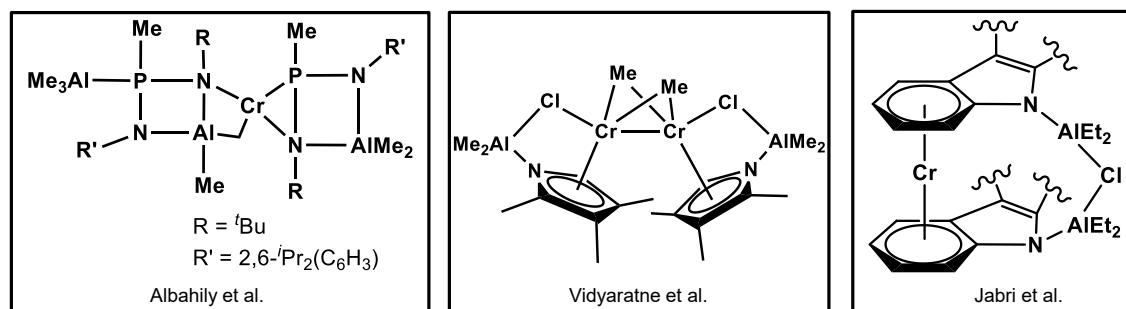
Für die Tetramerisierung wurden aktive Katalysatoren aus Cr-Vorläufern mit verschiedenen Oxidationsstufen untersucht:

- Cr^{I} in $[\text{Cr}(\text{PNP})(\text{CO})_4]^+$ ^{54, 85}
- Cr^{II} in $[\text{Cr}(\text{PNP})_2\text{ClAlMe}_3]^+$ ³⁸ und $\text{Cr}(\text{SNS})\text{Cl}_2$ ^{50, 86}
- Cr^{III} in $\text{Cr}(\text{PNPO}_4)\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{SNS})\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{NNN})\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$.^{24, 35, 43, 53, 83}

In einer Vergleichsstudie zu den katalytischen Eigenschaften von verschiedenen Cr^{III} -Komplexen konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf Aktivität und Selektivität innerhalb der Cr^{III} -Reihe festgestellt werden.⁸³

In Anbetracht der Tatsache, dass Aluminiumalkyle zu Oxidationszustandsänderungen führen, kann die Natur des Vorläufers keinen Hinweis auf die aktiven Spezies geben, die bei der Behandlung **mit** Aluminiumaktivatoren erzeugt werden. Daher sind gut definierte Einkomponentenkatalysatoren von besonderem Interesse bezüglich Untersuchungen zur Oxidationsstufe der aktiven Spezies.

Die Komplexe aus Schema 6 liefern 1-Hexen selektiv nach Behandlung mit Ethen **ohne** Zusatz eines Aktivators.^{1, 96, 97}

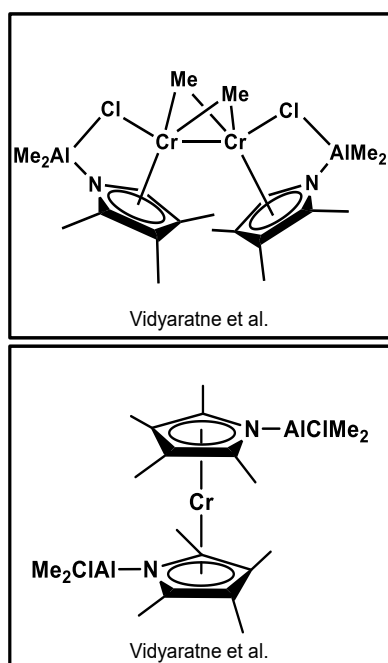


Schema 6: Verschiedene Cr-Vorläufer mit unterschiedlichem Ligandengerüst.^{1, 96, 97}

Doch selbst mit diesen genau definierten Systemen können Redoxreaktionen und strukturelle Umlagerungen vor Eintritt bzw. während des Katalysezyklus nicht ausgeschlossen werden.

Daher wurde in einer Reihe von Studien die unterschiedliche katalytische Reaktivität von Cr/Al-Komplexen untersucht, die von denselben Hilfsliganden umgeben sind, jedoch mit unterschiedlichen Strukturen und/oder Chromoxidationsstufen.^{1, 96-99}

Beispielsweise weisen Chrom-Pyrrol-Komplexe von Vidyaratne et al.¹ (Schema 7) den gleichen Oxidationszustand Cr^{II} auf, besitzen jedoch eine unterschiedliche Anzahl von Trägerpyrroleinheiten



Schema 7: Chrom-Pyrrolid-Komplexe nach Vidyaratne et al.¹

und Aluminiumresten pro Chromatom. Diese Cr-Komplexe bewirken bei Behandlung mit Ethen unterschiedliche katalytische Ergebnisse. Der vierkernige Cr₂-Komplex (oben) katalysiert die Ethen-Trimerisierung, während der von zwei Pyrrolen getragene Cr-Komplex (unten) zu Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht führt. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass Aluminium- oder Pyrroladditive keine unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten aufweisen, was darauf hindeutet, dass sie sich während der Katalyse nicht umwandeln können. Diese Beobachtung stützt die Hypothese, dass der Oxidationszustand des Ausgangsmaterials der aktiven Spezies im Katalysezyklus entspricht.

Jedoch lassen DFT Untersuchungen vermuten, dass der obige Komplex in Gegenwart von Ethen zunächst disproportioniert, um eine Cr^I-Spezies zu erzeugen,¹ was wiederum die Annahme unterstützt, dass ohne *in situ* Messungen keine akkuraten Aussagen über den in der katalytischen Reaktion vorliegenden

Oxidationszustand getroffen werden können.

Weitere vorgebildete Cr(0, I, II, III)-Komplexe wurden ebenfalls als Katalysatoren getestet und im Vergleich zum *in situ* gebildeten System untersucht.^{51, 63, 76, 83, 100} Einzig bei Verwendung von Ph₂PN[Si(CH₃)₃]PPh₂ als Liganden erwies sich die Verwendung eines vorgebildeten Cr^{III}-Komplexes dem *in situ* System überlegen.⁸³ In allen anderen Beispielen war die *in situ* Methode hinsichtlich

Aktivität und Selektivität effizienter. Die verminderte Leistung der vorgebildeten Komplexe wurde unter anderem durch die schlechte Löslichkeit der Komplexe erklärt.

Eine Reihe von Cr⁰- und Cr^I-Carbonylkomplexen mit bereits koordinierten PNP-Liganden wurden ebenfalls untersucht.^{54, 101} Neutrale Cr⁰-Komplexe zeigten keine Aktivität, während spezifische kationische Cr^I-Komplexe Tri- und Tetramerisierungsaktivität zeigten. In beiden Fällen war dennoch die Abstraktion aller CO-Liganden notwendig, damit die Komplexe überhaupt aktiv waren. Ein Aktivator, der gefunden wurde, um dies zu erreichen, war AlEt₃. Mit nichtkoordinierenden Gegenanionen wie BF₄⁻ und PF₆⁻ wurden auch gute Ergebnisse erzielt, wobei das beste Ergebnis mit dem nichtkoordinierenden Anion Al(OC(CF₃)₃)₄ erzielt wurde, mit einer TOF von 257000 h⁻¹.⁵⁴ Jedoch vergifteten diese Anionen den Katalysator und machten sie für eine praktische Anwendung unbrauchbar.

Untersuchungen zur Bestimmung und Aufklärung des Oxidationszustands der aktiven Spezies während der Tetramerisierung von Ethen mittels der Evans-Methode (NMR), XPS- und ESR-Spektroskopie wurden bereits durchgeführt.^{43, 53, 102, 103} Im Falle eines Cr/NNN-Systems wurden NMR-Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Lösung zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt.¹⁰⁴ XPS-Studien wurden an einem Chrompyrrolidkatalysator durchgeführt, um die Auswirkung der Luftexposition auf die Oxidationsstufe und Änderungen des katalytischen Verhaltens zu korrelieren¹⁰³ und ESR-Studien wurden bereits für das Cr(acac)₃/PNP-System für die Tetramerisierung durchgeführt.⁵³ In fast allen Fällen wurden die spektroskopischen Untersuchungen jedoch nicht *in situ*, ohne das Vorhandensein von Ethen und meist an aus der Lösung isolierten Spezies durchgeführt.

Ziel 3 ist vor diesem Hintergrund, dass ausgewählte Cr-Vorläuferverbindungen, die Chrom in unterschiedlichen Oxidationszuständen (Cr^{III}, Cr^{II}, und Cr⁰) enthalten, unter Verwendung des Referenz-PNP-Liganden und des gleichen Aluminiumaktivators (MMAO) unter den gleichen Versuchsbedingungen spektroskopisch (UV-Vis, ATR-IR, ESR und XAS) untersucht werden sollen.

Ein Vergleich ihres Verhaltens könnte explizite Informationen über den Einfluss des Valenzzustandes der Cr-Vorläufer auf die aktive Spezies liefern. Um strukturelle Beziehungen abzuleiten, wird ein Cr^{II}-Komplex hergestellt, der dem Standard Cr(acac)₃-Vorläufer strukturell ähnelt. So soll herausgefunden werden, ob und wie die Cr-Valenz und die Koordinationsumgebung der aktiven Spezies (und folglich die katalytische Aktivität und Selektivität) von der Art der verwendeten Cr-Vorläuferverbindung abhängen.

1.6 Motivation und Zielstellung

Abgesehen von sehr wenigen *in situ* Studien zur selektiven Tetramerisierung von Ethen beruhen fast alle Schlussfolgerungen zur Natur des aktiven Cr-Komplexes auf der *ex situ* Charakterisierung von Komplexen, die aus dem Reaktionsgemisch isoliert wurden und/oder durch den Vergleich des katalytischen Verhaltens wohldefinierter vorgebildeter Cr-Komplexe ohne Verwendung von Ethen. Jedoch sind innerhalb dieser Studien die Reaktionsparameter nicht konsistent, weshalb ein Vergleich abermals erschwert wird. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass Struktur und Valenzzustand der echten aktiven Cr-Spezies unter Reaktionsbedingungen von den so ermittelten und diskutierten Spezies abweichen.

Ziel dieser Dissertation ist es daher, fundierte Rückschlüsse auf die Natur der katalytisch aktiven Spezies bei der Tetramerisierung von Ethen zu ziehen, indem eine maßgeschneiderte Entwicklung und Kombination spektroskopischer *in situ* Techniken etabliert wird, wobei erschwerend hinzu kommt, dass die Reaktion bei erhöhter Temperatur, erhöhtem Druck (45 °C und 20 bar) und unter inerten Bedingungen stattfindet.

Es soll dabei der Einfluss des Aluminiumaktivators, die Wirkungsweise modifizierter Liganden und die Auswirkung des Cr-Präkursors auf Struktur, Valenz und die katalytische Leistung der *in situ* gebildeten aktiven Cr-Spezies unter Verwendung spektroskopischer *in situ* Methoden untersucht werden. Somit sollen umfassende und ergänzende Informationen zu mechanistischen Abläufen, reaktionsabhängigen Änderungen des Valenzzustands (ESR, XANES, UV-Vis) und der Koordinationsumgebung der Cr-Spezies (EXAFS, ESR, FTIR-ATR) sowie zum Verhalten des PNP-Liganden (UV-Vis, FTIR-ATR) gefunden werden.

2. Methodischer Teil

In diesem Kapitel werden die spektroskopischen und analytischen Methoden genauer betrachtet, welche im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden. Zusätzlich erfolgt eine Auflistung der verwendeten Chemikalien. Die Experimente für diese Arbeit sind am Leibniz Institut für Katalyse e. V. in Rostock und am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt worden. Die Arbeit wurde im Rahmen eines DFG-Verbundprojektes (Projektnummer 281469981) mit dem Arbeitskreis von Prof. Matthias Bauer (Universität Paderborn) und Prof. Angelika Brückner (Leibniz Institut für Katalyse e. V.) durchgeführt.

2.1 Chemikalien

Alle Experimente wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mittels einer Glovebox und/oder der Schlenk-Technik durchgeführt. Chrom(III)-acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), Cyclohexan (entgast und über Molekularsieb getrocknet), 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) sowie die Alkylaluminiumverbindungen Trimethylaluminium (AlMe_3 ; 2,0 M in Heptan), Triethyl- und Triisobutylaluminium ($\text{AlEt}_3/\text{Al}^i\text{Bu}_3$; beide 1,0 M in Hexan) und Trioctylaluminium (AlOct_3 ; 25 wt-% in Hexan) wurden von Sigma-Aldrich bezogen. MMAO-3A (7 wt-% Al in Heptan) wurde von Akzo Nobel bezogen und bei 4 °C in der Glovebox unter Argon lichtgeschützt aufbewahrt. Ethen (LINDE) wurde getrocknet mittels Überleiten durch eine Wasser- und Sauerstofffalle (Hydrosorb und Oxytrap von Agilent) und von Unreinheiten befreit.

Die in dieser Arbeit untersuchten Liganden wurden von Svenja Budweg am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock hergestellt. Das für die Synthese verwendete Syntheseprotokoll des *N,N*-bis(diphenylphosphino)isopropylamin-Liganden $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2$ (PNP) und seiner Derivate mit zusätzlichen Substituenten am Aromaten (*p*-Me, *p*-F, *p*-Cl, *p*-OMe, *p*-CF₃, *o*-OMe) basiert auf Verfahren, die zuvor beschrieben wurden.^{78, 79, 105} Triethylamin (4065,8 mg, 5,6 mL, 40,2 mmol, 4,2 Äquivalente) wurde tropfenweise bei 0 °C zu einer kontinuierlich gerührten Lösung von Chlordiphenylphosphin (2162,2 mg, 9,8 mmol, 2 Äquiv.) in Dichlormethan (25 mL) gegeben. Anschließend wurde Isopropylamin (401 µL, 289,6 mg, 4,9 mmol, 1 Äquiv.) zugetropft und die resultierende Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Die flüchtigen Bestandteile wurden mittels Vakuums entfernt. Zu dem rohen weißen Feststoff wurde Diethylether gegeben und die organische Phase mit 20 mL 1 M wässrigem Natriumhydroxid extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile mittels Vakuums entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert, um das analysenreine Produkt als weißen Feststoff zu erhalten (1372,8 mg, 65,5 % Ausbeute). Alle Liganden wurden unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Die erhaltenen NMR-Analysedaten der verschiedenen PNP-Liganden entsprechen den in der Literatur verfügbaren Daten und sind dem Anhang (Tabelle A 1) beigelegt.

Chrom-Präkursoren verschiedener Oxidationsstufen bzw. mit modifizierten Ligandengerüst wurden in der Arbeitsgruppe von Matthias Bauer, Universität Paderborn, Lehrstuhl für

Anorganische Chemie nachhaltiger Prozesse durch Dr. Oliver Groß synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Elektronenspinresonanz - Spektroskopie (ESR)

Das Prinzip der ESR-Spektroskopie (engl. EPR: **E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance) basiert auf Messungen der Richtungsquantelung des magnetischen Moments ungepaarter Elektronen. Es werden Spineinstellungen paramagnetischer Spezies in einem extern angelegten Magnetfeld erfasst. Dieses Phänomen wurde bereits 1896 von Pieter Zeeman erstmals in der Linienaufspaltung optischer Spektren durch Anlegen eines Magnetfeldes beschrieben. Seitdem bezeichnet man die zu einem äußeren Magnetfeld proportionale Aufspaltung von Energieniveaus als Zeeman-Effekt, welcher auf das Bahndrehmoment eines Elektrons zurückzuführen ist.^{106, 107} Stern und Gerlach

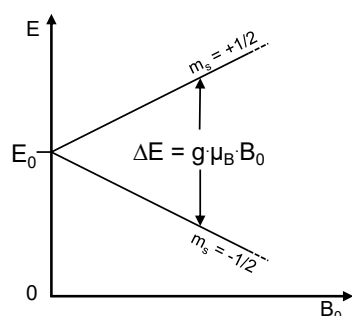


Abbildung 1: Aufspaltung der Energieniveaus $m_s = \pm 1/2$ im äußeren Magnetfeld B_0 .

lieferten 1920 die empirischen Grundlagen in einem Experiment, worin sie zeigten, dass das magnetische Moment des Elektrons im Magnetfeld nur diskrete Orientierungen einnehmen kann.^{108, 109} Uhlenbeck und Goudsmit stellten anhand dieser Ergebnisse 1925 die These über eine bis dahin unbekannte Quantenzahl des Elektrons auf, die Spinquantenzahl S .¹¹⁰ Wird eine paramagnetische Probe einem homogenen Magnetfeld B_0 ausgesetzt, so entstehen parallele und antiparallele Spinrichtungen, welche durch die magnetische Quantenzahl m_s beschrieben werden können (Abbildung 1).¹⁰⁶ Quantenmechanisch bedeutet diese Bewegung des Umklappens der Spinrichtung, dass die magnetische

Quantenzahl lediglich die Werte $\pm 1/2$ (für $S=1/2$) annehmen kann. Durch Anlegen eines Magnetfeldes wird die Entartung der Spinniveaus aufgehoben:¹¹¹

$$E = m_s g \mu_B B_0 \quad (1)$$

Durch Einsetzen der Quantenzahl ergibt sich eine Energiedifferenz ΔE , die auch wie folgt beschrieben werden kann:¹¹¹

$$h * \nu = g \mu_B B_0 \quad (2)$$

Diese Beziehung gilt als die grundlegende Gleichung für die Elektronenspinresonanz.¹⁰⁶ Wird Energie durch Einwirken eines Mikrowellenfeldes zugeführt, kann das Elektron von einem niedrigeren Energieniveau auf ein höheres wechseln: wobei h für das Plancksche Wirkungsquantum $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js, ν für die Frequenz der Mikrowellenstrahlung, g für den gyromagnetischen Faktor eines freien Elektrons $2,0022319$,¹⁰⁶ μ_B für das Bohrsche Magneton $9,27 \cdot 10^{-24}$ J/T und B_0 für die Stärke des äußeren magnetischen Feldes steht.

Einem Elektron ist es möglich, zusätzlich in Wechselwirkung mit dem Kernspin zu treten. Für ^{52}Cr (83,8 % natürliches Vorkommen)⁶ gilt der Kernspin $I=0$. Demnach ergibt sich nach $2I+1$ nur eine Spektrallinie (Abbildung 2). Für Chrom könnten Hyperfeinsatelliten beobachtet werden, welche vom Isotop ^{53}Cr mit $I= 3/2$ stammen würden. Da die natürliche Häufigkeit jedoch nur 9,5 % beträgt,⁶ ist eine Hyperfeinstruktur nicht beobachtbar.

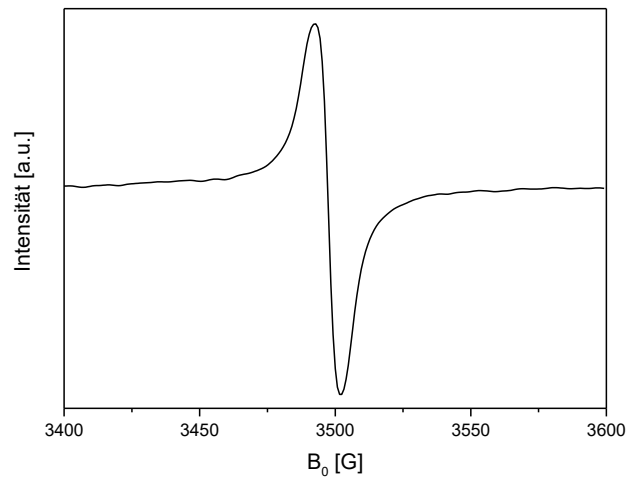


Abbildung 2: ESR-Spektrum von Cr^{I} bei Raumtemperatur.

Auch die Temperatur hat Auswirkungen auf das ESR-Spektrum. So kann man bei Raumtemperatur das obige Cr^{I} -Spektrum beobachten, jedoch kein Cr^{III} -Signal. Dieses wird erst durch Messungen bei tiefen Temperaturen (77 – 100 K) sichtbar. Die Spin-Spin-Relaxationszeit spiegelt die Lebensdauer des angeregten Zustandes wider. Wenn die Elektronenspinrelaxationsrate zu schnell ist, wie im Fall von Cr^{III} , ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes nur sehr kurz und das ESR-Spektrum wird verbreitert. Bei erhöhten Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) kann das Spektrum für den Nachweis zu breit werden, weshalb für einige Oxidationsstufen von Übergangsmetallen Tieftemperaturmessungen verwendet werden.¹⁰⁷

Anwendung findet die ESR bei Materialien mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen (Radikale). Nützlich ist die Methode außerdem für instabile und *in situ* erzeugte paramagnetische Verbindungen, anwendbar aber auch wie in dieser Arbeit zur Aufklärung von Oxidationsstufen bei Übergangsmetallionen.

Experimentelle Vorgehensweise:

Die *in situ*-Messungen (Abbildung 3) wurden mit einem EMXnano - continuous wave (cw) ESR-Spektrometer **6** der Firma Bruker im X-Band bei einer Mikrowellenfrequenz und -leistung von 9 GHz und 6,3 mW, einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und einer Modulationsamplitude bis zu 8 G durchgeführt. Zur Aufzeichnung von *in situ* ESR-Spektren wurde ein eigens für die Reaktion entwickelter dickwandiger Quarzrohrreaktor **4**, der mit einem Gaskreislaufsystem **1** (Warnow Hydraulik) und einem Ethenreservoir verbunden ist, verwendet. Ethen, welches zusätzlich zwei Gasfiltersysteme **2** passierte, wurde kontinuierlich mit einem Aufgabedruck von 20 bar über eine Kapillare in die Reaktionslösung geleitet. Durch ein Rückschlagventil **3** sollte ein Aufsteigen der

Lösung nach Druckaufgabe in das Gaskreislaufsystem **1** verhindert werden. Die Reaktionstemperatur von 40 °C wurde mit Hilfe eines erwärmten Stickstoffstroms **5** erreicht und über ein Thermoelement **7** kontrolliert und ggf. geändert.

Lösungen von 1,25 mM Cr(acac)₃ und 1,25 mM PNP wurden in einer Glovebox hergestellt, indem 6,5 mg Cr(acac)₃ und 8 mg des PNP-Liganden in 15 mL Cyclohexan gelöst wurden. Entsprechend dieser Prozedur wurden auch die weiteren Liganden- und Präkursor-Lösungen vorbereitet. Für jedes Experiment wurden 200 µL Katalysator-Lösung in das Quarzröhrchen gefüllt. Anschließend wurden 200 Äquivalente des Aktivators zugegeben, das Rohr dicht verschlossen und an das Gaszirkulationssystem angeschlossen. Nach dreimaligen Sekurieren mit Argon wurde der Reaktor mit 20 bar Ethen unter Druck gesetzt und auf 40 °C erwärmt. Die ESR-Spektren wurden als Funktion der Zeit während der Reaktion aufgezeichnet, die nach 30 Minuten gestoppt wurde. Der Ethenumsatz wurde aus dem Druckabfall im Reservoir bestimmt. Die Reaktionslösung ist mit Hilfe der gaschromatographischen Produktanalyse untersucht worden.

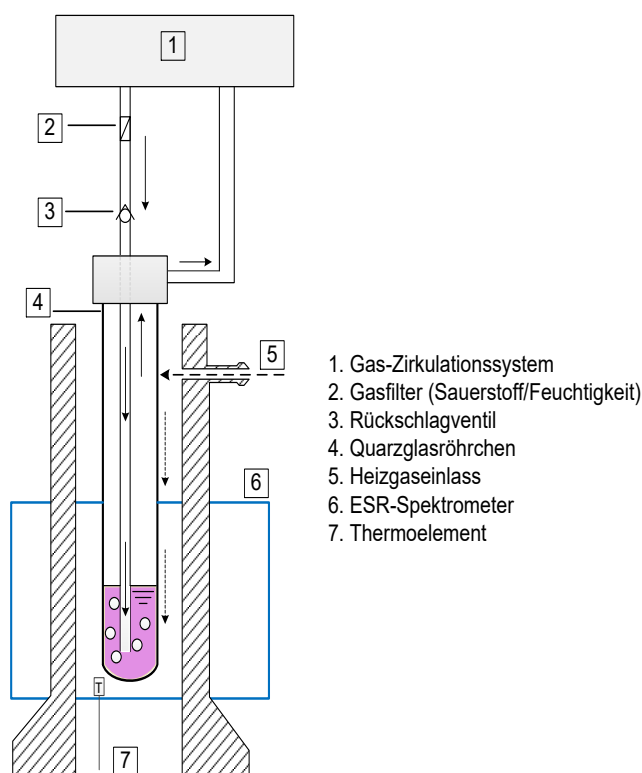


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der *in situ* ESR-Experimente mit der Gasdosiereinheit.

Zur Beurteilung der Reduktionsfähigkeit des Aktivators und des Cr^I-Gehaltes in der Lösung wurden 200 µL der 1,25 mM Cr(acac)₃/Ligand-Lösung in ein normales ESR-Röhrchen gefüllt und bei Raumtemperatur gemessen. Anschließend wurden 200 Äquiv. des Aktivators zugegeben und das Cr^{III}-Signal nach sofortiger Abkühlung auf 100 K gemessen. Danach wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt und das Cr^I-Signal nach verschiedenen Zeiten aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Cr^I-Konzentration wurde die Probe in einen Doppelresonator positioniert und zusammen mit einer DPPH-Standardlösung (2 mg DPPH in 25 mL trockenem Cyclohexan hergestellt und bei 4 °C gelagert) in einem ELEXYS 500 cw-ESR-Spektrometer (Bruker) im X-Band

mit einer Mikrowellenleistung von 6,3 mW, einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und Modulationsamplitude von bis zu 5 G gemessen. Während der Messungen wurde das ESR-Spektrometer kontinuierlich mit N₂ gespült, um die Kondensation von H₂O zu verhindern. Die Cr^I-Konzentration wurde nach Gleichung (3)

$$c_{Cr^I} = \frac{A_{Cr^I}}{A_{DPPH}} c_{DPPH} \quad (3)$$

bestimmt. Die Intensität des ESR-Signals, genauer formuliert die Fläche **A** unter der Absorptionskurve, ist proportional zur Anzahl der resonant angeregten Spins in der Probe. Für die DPPH-Lösung ist die Konzentration bekannt, sodass man durch die Bestimmung von A_{Cr^I}/A_{DPPH} die Konzentration des Cr^I in Lösung berechnen kann. Dabei ist A die Fläche unter dem ESR-Signal, die durch doppelte Integration bestimmt wird und c die Konzentration der beiden Komponenten im System.

2.2.2 UV-Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie im ultravioletten wie auch im sichtbaren Spektralbereich (UV-Vis) gehört zu den ältesten physikalischen Untersuchungsmethoden, die zur Strukturaufklärung

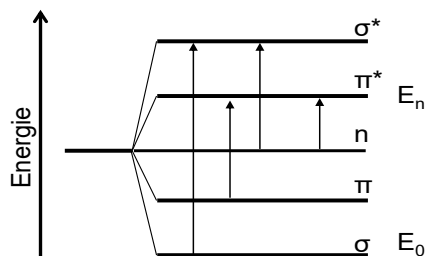


Abbildung 4: Molekülorbitale und Elektronenübergänge.

verschiedenster chemischer Verbindungen herangezogen wird. Die UV-Vis-Spektroskopie ist eine Elektronenspektroskopie, bei der der Übergang von Valenzelektronen in ein höheres Energieniveau (Abbildung 4) durch die Absorption von UV-Vis Strahlung (200 – 780 nm) beobachtet wird.^c Strahlung dieser Wellenlängen kann durch viele organische Moleküle oder Übergangsmetallionen und deren Verbindungen absorbiert werden. Mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie können Aussagen über den Oxidationszustand

und die Koordinationssphäre von Metall-Ionen getroffen werden. Die elektronische Anregung des Atoms oder Moleküls tritt nur dann ein, wenn die Photonenenergie

$$\Delta E = E_n - E_0 = h * \nu \quad (4)$$

gleich der erforderlichen Anregungsenergie ist., wobei E die Energie ist, die zur Anregung benötigt wird, h das Plancksche Wirkungsquantum (siehe 2.2.1) und ν der Frequenz des Lichtes entspricht. Das erhaltene Spektrum zeigt Absorptionsbanden, welche charakteristisch für jede Verbindung sind.

Übergangsmetallkomplexe weisen oftmals eine intensive Färbung auf. So bewirken Cr^{III}-Zentren z. B. die rote Farbe des Rubins⁶ oder die grüne Farbe des Smaragds⁶ und schon Vincent van Gogh verwendete Chromgelb in seinen berühmten Sonnenblumenbildern.¹¹² Die Absorption von

^cEs können auch innere Elektronen angeregt werden, wozu aber Röntgenstrahlung benötigt wird.

sichtbarem Licht erfolgt aufgrund der Aufspaltung der Energieniveaus der d-Orbitale des Cr^{III} -Ions: Trifft Licht auf einen oktaedrischen Übergangsmetallkomplex, so wird ein Elektron von einem d_{xy} , d_{yz} oder d_{xz} -Orbital in ein d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$ -Orbital verschoben. Diese werden d-d-Übergänge genannt (Abbildung 5a).¹¹³ Die notwendige Energie wird aus dem sichtbaren Licht absorbiert. Die Farbe der Verbindung entspricht der Komplementärfarbe des absorbierten Lichts, im Falle des $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ein intensives Violett-rot. Absorptionsbanden von d-d-Übergängen sind meist relativ schwach ausgeprägt (Abbildung 5b), da reine d-d-Übergänge paritätsverboten sind. Neben diesen d-d-Übergängen können Elektronen auch aus den Orbitalen der Liganden in die Orbitale des Metalls angeregt werden (Abbildung 5a).

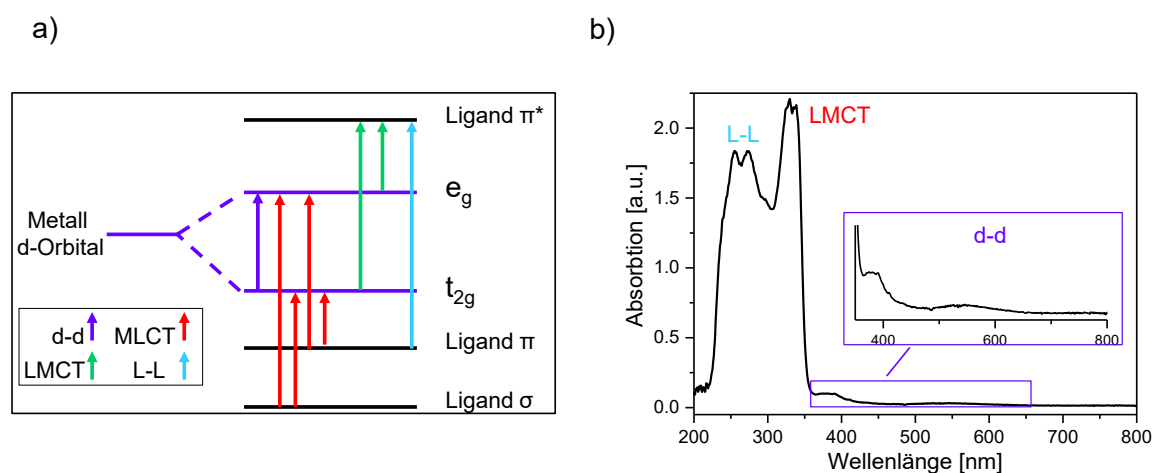


Abbildung 5: a) Übergänge in oktaedrischen Komplexen: Metallzentrierter Übergang (d-d), Ladungsübertragung von Ligand zu Metall (LMCT), Ladungsübertragung von Metall zu Ligand (MLCT) und Ligand-Ligand-Übergang (L-L); b) Übergänge am Beispiel des UV-Vis-Spektrums von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in CH und entsprechende Übergänge.

Eine solche Anregung verschiebt ein Elektron von einem Orbital, das hauptsächlich auf dem Liganden lokalisiert ist, zu einem Orbital mit hauptsächlich metallischem Charakter, was einer Reduktion des Metalls und einer Oxidation des Liganden für die Dauer der Anregung entspricht und umgekehrt. Wegen der Ladungsübertragung werden solche Anregungen „charge-transfer-Übergänge“ (CT-Übergänge) genannt.¹¹³ Dabei unterscheidet man zwischen einem Transfer vom Ligand zum Metall: „LMCT-Übergang“ (Ligand-to-Metal Charge Transfer) und dem Übergang vom Metall auf den Liganden, der sogenannte „MLCT-Übergang“ (Metal-to-Ligand Charge Transfer). Im Gegensatz zu d-d-Übergängen sind CT-Übergänge zulässig (bei oktaedrischen Komplexen) und führen daher zu viel intensiveren Absorptionsbanden (Abbildung 5b). Wenn diese Absorptionen in den sichtbaren Bereich fallen, erzeugen sie oft intensive Farben. Weiterhin gibt es noch den „L-L-Übergang“ (Ligand-to-Ligand Transfer), welcher einer Anregung von einem energetisch tief liegenden Ligandenorbital in ein höheres entspricht.

Experimentelle Vorgehensweise:

Die *in situ* UV-Vis-Spektren wurden mit einem faseroptischen Spektrometer (AvaSpec-2048) der Firma Avantes in einem speziell angefertigten Schlenk-Gefäß nach dreimaligem Sekurieren mit

Argon unter inerten Bedingungen aufgenommen. Das Gefäß wurde mit 3 mL trockenem Cyclohexan gefüllt und das Hintergrundspektrum aufgenommen. Anschließend wurde der Chrom-Precursor und folgend der Ligand stufenweise und bis zur vollständigen Auflösung zugegeben, um eine 1,25 mM Lösung von beiden Komponenten zu bilden. 1 mL des jeweiligen Aktivators wurde mit 5 mL trockenem Cyclohexan verdünnt und 100 µL dieser Lösung wurden zu der Precursor/Ligand-Lösung gegeben. Die Spektren wurden als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

2.2.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Der Infrarot-Spektralbereich schließt am langwelligen Teil des sichtbaren Bereichs des Lichtes an. Die IR-Spektroskopie basiert auf der Anregung von Molekülschwingungen.

Atome in einem Molekül können Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Diese lassen sich vereinfacht mit dem mechanischen Hantelmodell (Abbildung 6a) beschreiben. Die Massen m_1 und m_2 beginnen durch Stauchung oder Streckung zu schwingen. Unter Nutzung der reduzierten Masse m_r kann diese Schwingung auch als Schwingung gegen eine starre Wand beschrieben werden.

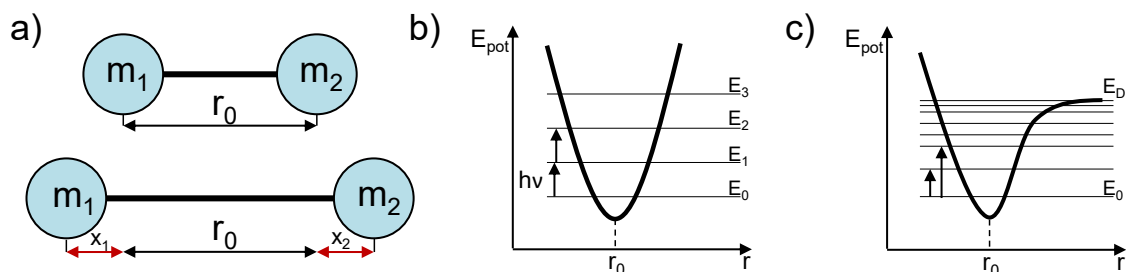


Abbildung 6: Prinzip der IR-Spektroskopie: a) das Hantelmodell, b) der Harmonische Oszillator, c) der Anharmonische Oszillator.

Vereinfacht verhält sich eben diese Schwingung zwischen zwei Atomen wie ein harmonischer Oszillator (Abbildung 6b). Die Schwingungsfrequenz ν dieses Oszillators beträgt:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (5)$$

Die Größe k wird dabei allgemein als Kraftkonstante bezeichnet. In der IR-Spektroskopie kann man die Kraftkonstante auch als Maß für die Bindungsstärke nehmen. In diesem Modell ist die potentielle Energie eine Funktion des Kernabstandes. Diese wird beschrieben als:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 m_r \nu^2 x^2 \quad (6)$$

Die Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus sind energetisch äquidistant. Dabei ist E_n die

Energie der Vibrationszustände und n die Schwingungsquantenzahl, die das Photon für die Anregung benötigt:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (7)$$

Zur Anregung auf ein höheres Niveau ist immer der gleiche Betrag $h\nu$ nötig. Der Nachteil des klassisch-mechanischen Modells des harmonischen Oszillators besteht jedoch darin, dass einerseits die Abstände der einzelnen Energieniveaus gleich sind und andererseits die Bindungsdissoziation bei ausreichender Energiezufuhr nicht beschreibbar ist. Diese Probleme können aber durch das Modell des anharmonischen Oszillators (Abbildung 6c) gelöst werden. Dabei werden die Energiezustände des Systems mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$E_v = h * \nu * \left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{h}{2 * \pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} * \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (8)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

Es gibt in der IR-Spektroskopie verschiedene Messtechniken. Es ist möglich, in Transmission oder in diffuser Reflexion (DRIFTS) zu messen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der ATR-

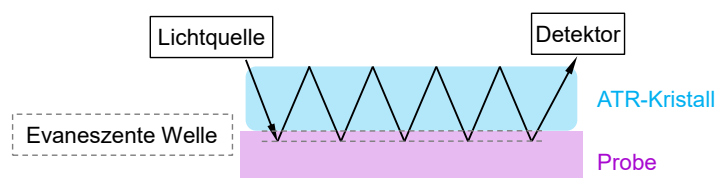


Abbildung 7: ATR-IR Messprinzip.

Infrarotspektroskopie (engl. **A**ttenuated **T**otal **R**eflection) genutzt. Dabei wird Strahlung in einem Reflexionselement in Totalreflexion geführt und es bildet sich an der Grenzfläche des Elements eine evaneszente^d Welle (Abbildung 7).

Diese kann nun an der Grenzfläche mit einer Probe in Wechselwirkung treten. Dabei wird der Lichtstrahl longitudinal versetzt (dieses Phänomen ist auch unter dem Begriff Goos-Hänchen-Effekt bekannt). Es werden bestimmte Frequenzbereiche durch die Probe absorbiert, woraufhin diese absorbierten Bereiche nun im Spektrum des reflektierten Strahls fehlen.

Experimentelle Vorgehensweise:

Ein eigens konstruierter Autoklav (Abbildung 8) ermöglichte die *in situ* Messung der ATR-IR-Spektren bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Es wurde ein ReactIR 15-Spektrometer **6**, gekoppelt mit einer faseroptischen Diamantsonde (beide Mettler Toledo) **3**, verwendet und im Bereich zwischen 3000 und 650 cm^{-1} gemessen. Der Autoklav konnte direkt mit einer Schlenkline **1** verbunden werden, um inerte Bedingungen über den Zeitraum des gesamten Experimentes zu gewährleisten. Nachdem der Autoklav fest verschlossen war, wurde ein Hintergrundspektrum aufgezeichnet und der Reaktor 3-mal sekuriert, währenddessen mittels eines Heizblocks **8** auf ca. 45 °C erwärmt wurde. Im Reaktor wurde ein Unterdruck erzeugt, um das Injizieren der Lösung zu erleichtern. Die Katalysator-Ligand-Lösung (Herstellung siehe Abschnitt 2.2.1) wurde in der

^d Unter Evaneszenz (lat. verschwinden) versteht man das Phänomen, dass Wellen in ein Material, in dem sie sich nicht ausbreiten können, eindringen und unter dessen Oberfläche exponentiell abklingen.

Glovebox vorbereitet, in ein Schlenkgefäß umgefüllt und an die Schlenkline im Labor angeschlossen. Durch ein Septum **2** konnten 5 mL der Katalysator-Ligand-Lösung in den Autoklaven eingespritzt und bei 700 U/min gerührt werden. Ein in der Sonde **3** integriertes Thermoelement erlaubte eine fortwährende Temperaturkontrolle. Nachdem die Lösung die gewünschte Temperatur (45 °C) erreicht hatte, wurden mit einer gasdichten Spritze 200 Äquiv. des Aktivators zugegeben, und der Autoklav mit Ethen aus einem Gasreservoir **4** auf 20 bar unter Druck gesetzt.

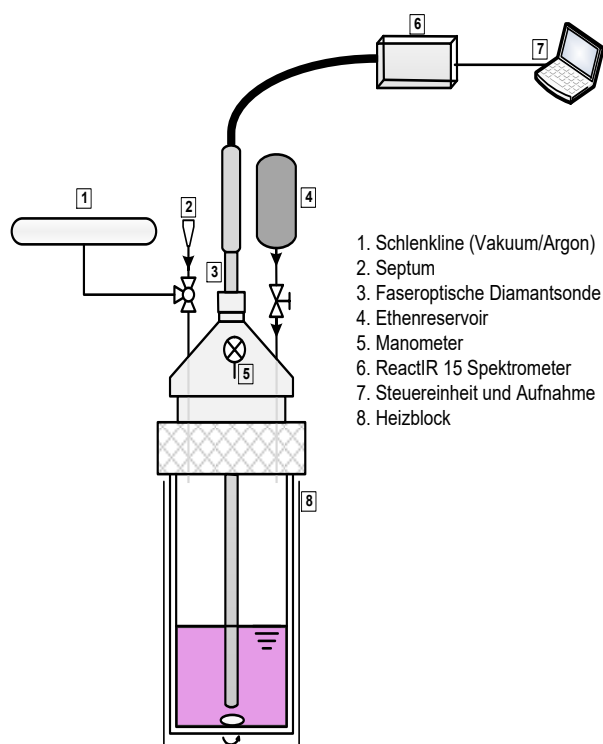


Abbildung 8: Schematischer Aufbau des IR-Reaktors für die *in situ* Druckexperimente.

Die Spektren wurden als eine Funktion der Zeit aufgenommen. Nach 30 min wurde die Reaktion durch sofortiges Abkühlen abgebrochen und der Ethenumsatz aus dem Druckabfall bestimmt. Nach dem Entspannen wurde die Reaktionslösung mit 10 %iger HCl gequench und 1 mL der gefilterten organischen Phase der GC-Produktanalyse unterzogen.

2.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. **X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy) beruht auf der Absorption von Röntgenstrahlung durch Materie. Trifft die Strahlung auf ein homogenes Medium, so sinkt ihre Intensität I exponentiell nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:¹¹⁴

$$I(d) = I_0 e^{-\mu d} \quad (9)$$

Dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, μ ist der Schwächungskoeffizient des Materials^e und d die Weglänge des Lichtes im Material. Wenn die Energie der Strahlung die Bindungsenergie der Elektronen einer inneren Atomschale gerade übersteigt, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Absorption, was sich als Absorptionskante im entsprechenden Spektrum widerspiegelt (Abbildung 9).^{115, 116} So entspricht z. B. die K-Absorptionskante der Bindungsenergie des 1s-Elektrons im Atom. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wird in mehrere röntgenspektroskopische Messverfahren unterteilt (Abbildung 9). Zum einen die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. XANES: **X**-ray **A**bsorption **N**ear-**E**dge **S**tructur), welche Auskunft über Oxidationszustand und die Symmetrie eines Übergangsmetallatoms bzw. eines Moleküls liefert, zum anderen die EXAFS-Spektroskopie (engl. **E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure), welche Aussagen über Art, Anzahl und Entfernung von Nachbaratomen eines bestimmten chemischen Elements in einer Flüssigkeit oder in einem Festkörper erlaubt.¹¹⁶

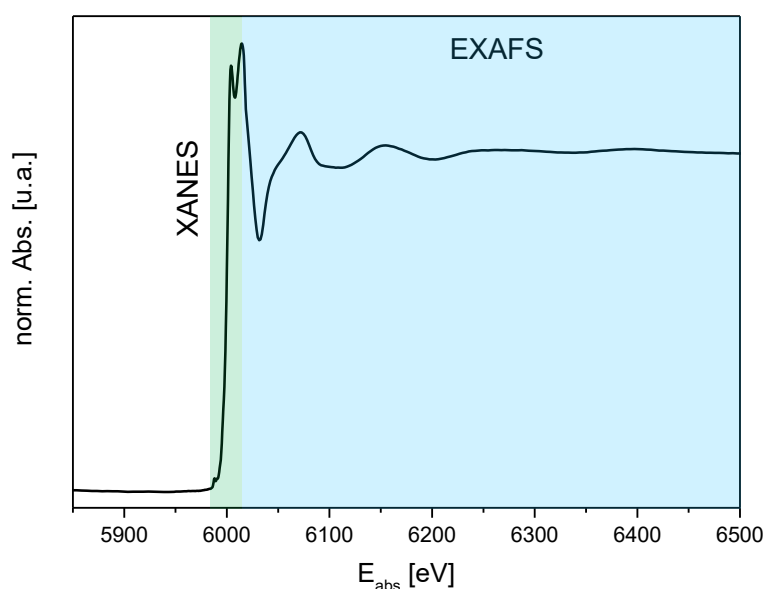


Abbildung 9: Die Hauptbereiche eines XAS-Spektrums dargestellt am Beispiel von $\text{Cr}(\text{acac})_3$: XANES und EXAFS, sowie der Kantensprung.

Bei den XAS-Messungen stehen verschiedene Messmodi zur Verfügung: Bei der Transmission misst man das Verhältnis der Röntgenintensität des Strahls vor und nach Durchlaufen der Probe und bestimmt somit die Intensitätsabnahme. Ein Nachteil ist, dass die Probe dünn genug sein muss, sodass ausreichend Röntgenstrahlung hindurchtreten kann. Ist eine Probe dicker bzw. hat die zu messende Lösung nur eine sehr geringe Konzentration, wird auf den Fluoreszenz-Modus zurückgegriffen, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Dabei dringt ein monochromatischer Primärstrahl unter einem 45° -Winkel in eine Probe ein und ionisiert dort in der Tiefe die Probe. Es kommt zur Emission von Fluoreszenz-Photonen, welche über einen Detektor mit guter Energieauflösung detektiert werden.

^eDer Schwächungskoeffizient ist eine Materialkonstante, die von der Dichte des Materials und von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängt.

Experimentelle Vorgehensweise:

Die XAS-Messungen wurden an der Beamline P65 am DESY-PETRA III (Deutsches Elektronen-Synchrotron) in Hamburg (Deutschland) durchgeführt. Der Synchrotronstrahlstrom betrug 100 mA bei 6 GeV Speicherringenergie. Für die Messungen an der Chrom-K-Kante (5989 eV) wurde ein Si(111)-Doppelkristallmonochromator verwendet. Die Energiekalibrierung erfolgte mit Hilfe einer Chromfolie. Die *in situ* Messungen wurden im Fluoreszenzmodus mit einem 7-Element-Hyper-Pure-Ge-Detektor durchgeführt. Feste Referenzproben wurden in Bornitrid verdünnt und zu dünnen Plättchen gepresst. Die Messungen von flüssigen Proben wurden in einer speziellen, im Arbeitskreis von Prof. Matthias Bauer (Paderborn) entwickelten Probenzelle durchgeführt, welche auch Messungen unter Inertgasatmosphäre ermöglicht (Abbildung 10). Die Zelle kann vor den Messungen evakuiert und mit Argon gespült werden und ermöglicht zusätzlich das Rühren der Lösung während der Aufzeichnung der Spektren.

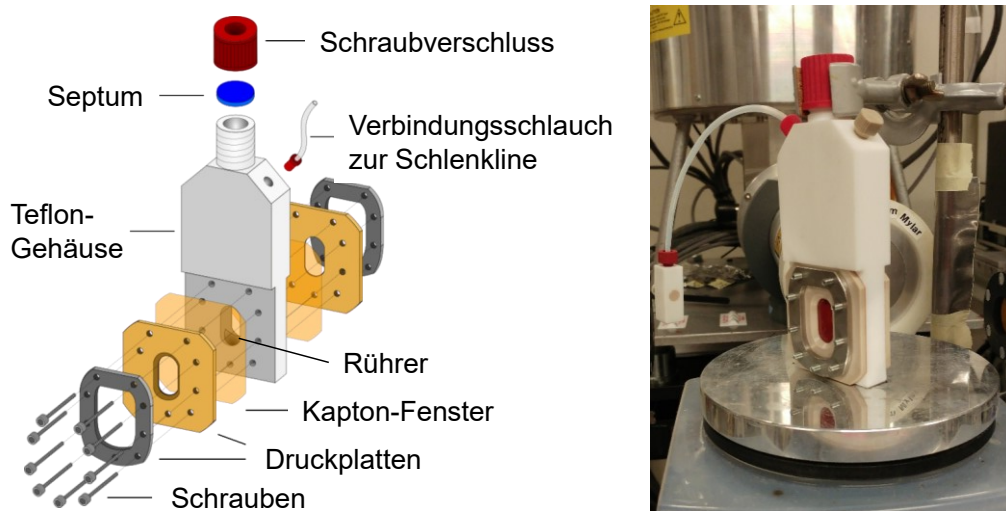


Abbildung 10: links: Explosionsdarstellung einer XAS-Flüssigkeitszelle für Messungen unter Inertgas und Rühren. Rechts: Montierte XAS-Flüssigkeitszelle.

Die Katalysator-Ligand-Lösungen wurden unter inerten Bedingungen in die Zelle überführt und 200 Äquiv. des jeweiligen Aktivators unter Rühren zugegeben. Für alle Proben wurden 5 bis 10 Spektren gesammelt und zusammengeführt, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

In nachfolgenden Experimenten konnten mit Hilfe einer eigens konstruierten Druckzelle (Abbildung 11) bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur analoge Versuche durchgeführt werden.

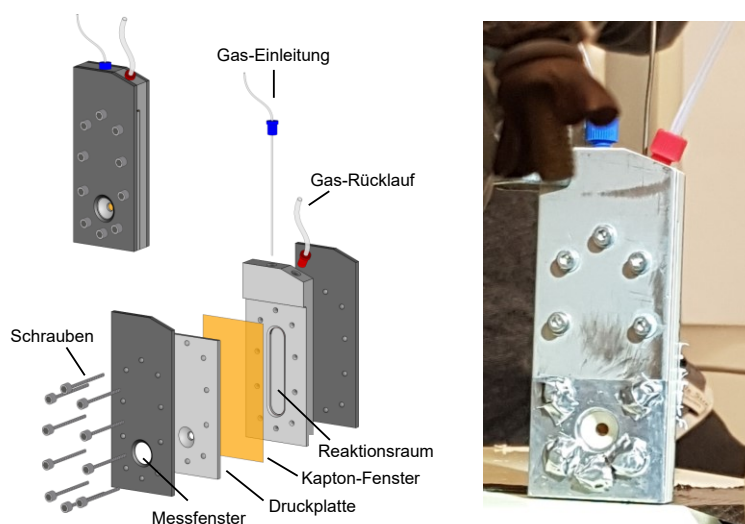


Abbildung 11: links: Explosionsdarstellung der XAS-Druckzelle für *in situ* Messungen unter erhöhtem Druck. Rechts: Montierte XAS-Druckzelle.

Es war möglich, die Druckzelle vor Versuchsbeginn zu evakuieren, um inert zu arbeiten. 300 μL der zu untersuchenden Katalysator-Lösung wurden zusammen mit 200 Äquiv. eines Aktivators in die Zelle gefüllt und diese verschlossen. Dabei war darauf zu achten, dass der Schlauch, der zur Eintragung des Ethens diente und in die Lösung reichte sowie für eine Durchmischung sorgte, sich nicht vor das Fenster der Zelle legte. 2-Wege-Hähne an beiden PTFE-Schläuchen ermöglichten es, dass keine Luft beim Transport an die Lösung gelangte. Nach dem Befüllen der Zelle wurde diese in die Versuchshalterung eingebaut und mit der Gasdosiereinheit verbunden (Abbildung 12). Das Gaszirkulationssystem war dasselbe wie bei den ESR-Versuchen.

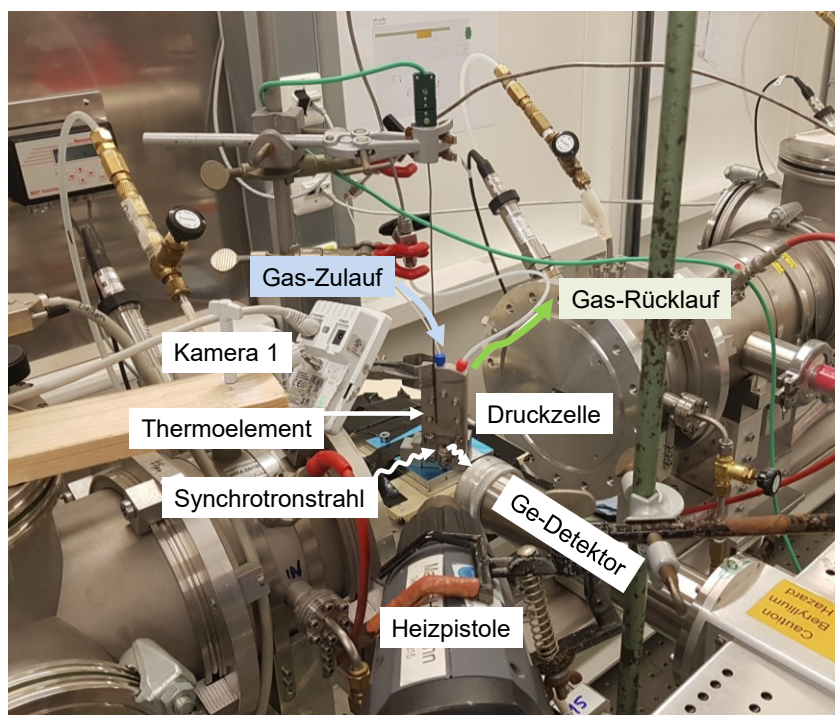


Abbildung 12: Versuchsaufbau für *in situ* Experimente bei erhöhtem Druck und Temperatur an der Beamline P65 am DESY.

Gleichzeitig mit dem mehrmaligen Evakuieren und Spülen des Vor- und Rücklaufs mit Argon wurde die Reaktionslösung auf ca. 40 - 45°C erwärmt. Die Leitungen wurden mit Ethen gespült, um anschließend 20 bar Ethen aufzugeben. Der Durchfluss wurde auf ca. 30 mL/min gestellt und das Experiment gestartet. Für alle Proben sind 5 bis 10 Spektren aufgenommen und zusammengeführt worden, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Die EXAFS-Datenanalyse wurde im Arbeitskreis von Prof. Matthias Bauer (Universität Paderborn) durchgeführt und startete mit der Entfernung der Hintergrundabsorption vom experimentellen Absorptionsspektrum durch Subtraktion eines Victoreen-Polynoms.¹¹⁷⁻¹²⁰ Das dritte Maximum der ersten Ableitung wurde für die EXAFS-Analyse als E_0 festgelegt, um eine gute Vergleichbarkeit zwischen allen Systemen zu gewährleisten. Anschließend wurde der glatte Teil des Spektrums korrigiert, um die Absorption vor der Kante zu bestimmen. Dazu wurde ein stückweises Polynom verwendet, das so angepasst wurde, dass die Low-R-Komponenten der resultierenden Fourier-Transformation minimal waren. Das vom Hintergrund subtrahierte Spektrum wurde durch seinen glatten Teil geteilt und dann wurde die Photonenenergie in Photoelektronenzahlen k umgewandelt. Um Fehler während des Anpassungsvorgangs zu vermeiden, wurde das resultierende $\chi(k)$ mit $k=1-3$ gewichtet und mit einem Hanning-Funktionsfenster fouriertransformiert. Entsprechend dem Kurvenformalismus wurde die Datenanalyse im k -Raum mit dem Programm EXCURV9814 durchgeführt, welche die EXAFS-Funktionen nach einer Formulierung in Form von radialen Verteilungsfunktionen berechnet:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) F_j(k) \int P_j(r_j) \frac{e^{-2r_j/\lambda}}{kr_j^2} \sin[2kr_j + \delta_j(k)] dr_j \quad (10)$$

Dabei ist S der amplitudenreduzierende Faktor, F die Rückstreuamplitude von jedem der N Nachbaratome in der j -ten Schale, P ist die pseudo radiale Verteilungsfunktion, $[1/kr_j]$ ist die Abstandsabhängigkeit der Schwingungsamplitude, $e^{-2r_j/\lambda}$ erklärt die Anregung der Nachbarumgebung durch das austretende Photoelektron mit λ als freie Weglänge und $\sin[2kr_j + \delta_j(k)]$ stellt die sinusförmige Schwingung in Abhängigkeit von interatomaren Abständen $[2kr_j]$ und der Phasenverschiebung $[\delta_j(k)]$ dar. Zur Berechnung der theoretischen Spektren wurden XALPHA-Phasen- und -Amplitudenfunktionen¹²¹ verwendet und der mittlere freie Pfad der gestreuten Elektronen aus dem Imaginärteil des Potentials berechnet (VPI auf -4,00 eingestellt). Zusätzlich wurde eine Korrektur für das innere Potential E_f eingeführt, um die Phasendifferenzen der experimentellen und theoretischen EXAFS-Funktionen anzupassen. Die Qualität der angewendeten kleinsten Fehlerquadrate wird durch den R-Faktor bestimmt, der die prozentuale Nichtübereinstimmung zwischen Experiment und Theorie darstellt und systematische und zufällige Fehler gemäß

$$R = \sum_i^N \frac{k_i^n}{\sum_j^N k_j^n} \left| \frac{\chi_j^{exp}(k_j)}{\chi_j^{theo}(k_j)} - 1 \right| \cdot 100\% \quad (11)$$

berücksichtigt.^{122, 123} Die Genauigkeit der ermittelten Abstände beträgt 1 %, des Debye-Waller-ähnlichen Faktors 10 % und der Koordinationszahlen in Abhängigkeit vom Abstand 5-15%.¹²⁴ Bei Messung unmittelbar an der Absorptionskante kann es zur sogenannten Selbst-Absorption kommen, das heißt, dass bei den Röntgenenergien, bei welchen die Absorption höher ist, der Primärstrahl weniger weit in die Probe eindringt und somit nur ein geringeres Probenvolumen erfasst wird. Durch die geringen Konzentrationen können Selbstabsorptionseffekte jedoch ausgeschlossen werden.

2.2.5 Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Bei der Magnetischen Kernspinresonanzspektroskopie (engl. **Nuclear Magnetic Resonance**) handelt es sich um eine spektroskopische Methode zur Untersuchung der elektronischen Umgebung einzelner Kerne von Atomen und deren Wechselwirkungen mit Nachbaratomen. Sie ermöglicht die Aufklärung der Struktur und der Dynamik von Molekülen. Es handelt sich um eine Methode, die bei Atomkernen mit diamagnetischem Moment anwendbar ist. Werden derartige Kerne in ein statisches, homogenes Magnetfeld gebracht, treten sie mit diesem Feld in Wechselwirkung. Entsprechend der Quantenmechanik ist nur eine begrenzte Anzahl von Zuständen möglich, die sich als verschiedene Orientierungen des magnetischen Moments bezüglich einer frei wählbaren, festen Richtung, z. B. z-Achse, als Richtung des Magnetfeldes interpretieren lassen. Den verschiedenen Zuständen kann man verschiedene Energien zuordnen. Wird mit der entsprechenden Larmor-Frequenz eingestrahlt, kommt es zur Resonanz (Spinumkehr). Nach der Anregung fallen die Kerne in den energieärmeren Zustand zurück und geben die absorbierte Energie als Wärme an die Umgebung ab. Dies wird als Relaxation bezeichnet. Der zur Kernresonanz benötigte Energiebetrag ist abhängig von der elektronischen Umgebung der Kerne und spiegelt sich in der chemischen Verschiebung wider. Es sind nur solche Isotope der NMR-Spektroskopie zugänglich, die im Grundzustand einen von Null verschiedenen Kernspin und damit ein magnetisches Moment besitzen.¹²⁵

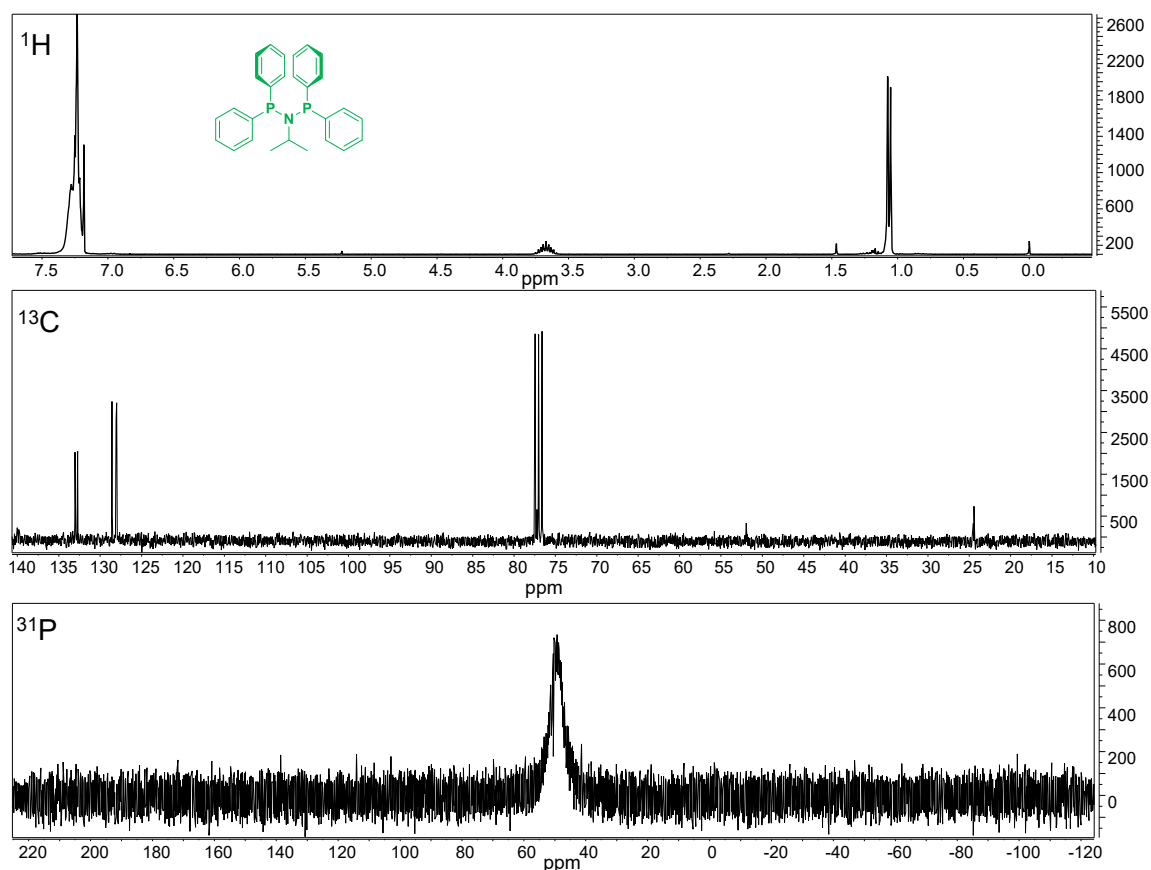


Abbildung 13: Beispiel-NMR-Spektren für einen N, N-Bis(diphenylphosphino)isopropylamin – Liganden: oben: ^1H -, mitte: ^{13}C -, unten: ^{31}P -Spektrum.

In dieser Arbeit wurde die NMR-Spektroskopie zur Strukturbestimmung und zur Überprüfung der Reinheit der Liganden genutzt (Abbildung 13). Des Weiteren sind Ligand-Aktivator-Versuche mit Hilfe der NMR Spektroskopie durchgeführt worden, um einen Einfluss der WW des Aluminiums im Aktivator mit den Liganden zu untersuchen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker 300 Fourier-, Bruker AV 300- (Magnetfeld 7,0 Tesla, Protonen-Resonanz-Frequenz 300 MHz) und einem Bruker AV 400- (Magnetfeld 9,4 Tesla, Protonen-Resonanz-Frequenz 400 MHz) Spektrometer angefertigt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zum deuterierten Lösungsmittel angegeben. Kopplungskonstanten werden in Hertz (Hz) ausgedrückt. Die folgenden Abkürzungen werden verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett und bs = broad signal. Die analytischen Daten für die erhaltenen Liganden sind im Anhang (Tabelle A 1) aufgeführt.

Experimentelle Vorgehensweise:

Für die Ligand-Aktivator-Untersuchungen wurde der Ligand in deuteriertem Benzol aufgelöst und die verschiedenen Aktivatoren (200 Äquiv.) zugegeben. Von den erhaltenen Lösungen wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Spektren aufgenommen, um einen möglichen Einfluss des Aktivators auf den Liganden zu analysieren.

2.2.6 Gaschromatographie

Die Bestimmung der Produktzusammensetzung erfolgt mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC). Bei der Chromatographie handelt es sich um ein Verfahren zur Trennung chemisch und physikalisch sehr ähnlicher Stoffe. Sie ermöglicht das Arbeiten mit kleinen Stoffmengen. Im einfachsten Fall erfolgt die Trennung aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte der Einzelsubstanzen in dem Gemisch, wobei keine spezielle Wechselwirkung mit der stationären Phase erfolgt, sondern nur eine wiederholte Ad- und Desorption.¹¹¹ Ein Chromatographie-System besteht im Wesentlichen aus zwei Phasen, einer stationären und einer mobilen. Das Stoffgemisch wird in der mobilen Phase transportiert und wird über die Oberfläche der stationären Phase geleitet. Aufgrund der unterschiedlichen Stärke der Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit den Phasen kommt es zu einer Auftrennung. Im Falle der GC kann die stationäre Phase aus einem thermisch stabilen Flüssigkeitsfilm und die mobile Phase aus einem inerten Trägergas bestehen. Beide Phasen dürfen nicht miteinander und nicht mit der Probensubstanz reagieren. Das Trägergas strömt aus einer Vorratsflasche über ein Reduzierventil durch die Trennsäule, welche die stationäre Phase enthält, und erreicht schließlich den Detektor. Vor der Trennsäule wird die Analysesubstanz eingespritzt und in den gasförmigen Zustand überführt. Aufgrund der Wechselwirkungen wird das Substanzgemisch in der Trennsäule in seine Komponenten aufgetrennt. Die einzelnen Komponenten werden vom Detektor qualitativ und quantitativ in Form eines Signals (Peaks) erfasst. Die Auflösung und die Breite des Signals werden durch zahlreiche Parameter beeinflusst, wie Fließgeschwindigkeit des Trägergases, Polarität, Länge und Temperatur der Säule, die Art des Lösungsmittels und die Konzentration des Analyten. Ist der Peak nicht in einer idealen Gauß-Form, sondern der vordere oder hintere Teil in die Breite gezogen, so spricht man von „Fronting“ bzw. „Tailing“. Die Darstellung eines Signals erfolgt in einem Chromatogramm (Abbildung 14), bei welchem die Signalintensität über der Retentionszeit (die Zeit von der Injektion bis zur Detektion) aufgetragen wird. Als Detektoren können verschiedene Varianten zum Einsatz kommen. Für Kohlenwasserstoffe eignet sich der FID (Flammenionisationsdetektor). Die organische Substanz wird in einer Wasserstoffflamme verbrannt und dabei teilweise ionisiert.¹²⁶ Die Ionen treffen auf einen Detektor, wobei ein elektrisches Signal entsteht und dieses dann aufgezeichnet wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Probenanalyse ein Gaschromatograph der Firma Agilent Technologies, Baureihe 7890A mit Autosampler und eine 19091J-433HP-55 % Phenyl Methyl Silox Säule verwendet.

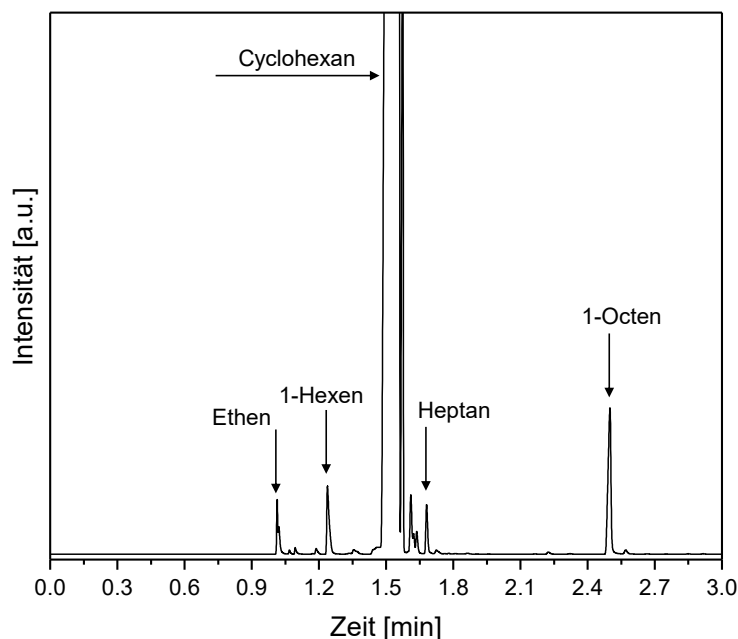


Abbildung 14: Gas-Chromatogramm des Produktspektrums einer Tetramerisierung von Ethen mit PNP als Liganden und MMAO als Aktivator.

Experimentelle Vorgehensweise:

Die zu untersuchende Reaktionslösung (Experiment durchgeführt im ESR-Quarzröhrchen oder IR-Autoklaven) wurde unmittelbar nach Versuchsende abgekühlt und mit einigen Tropfen 10%iger HCl gequenchet, filtriert und 0,5 bzw. 1 mL der organischen Phase in eine GC-Phiole überführt, welche 100 μ L Heptan (interner Standard) enthält. Im Falle der ESR-Experimente wurde das Fläschchen noch mit weiteren 0,7 mL Cyclohexan aufgefüllt, um genug Material für die Analyse zu haben.

2.2.7 Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

Die Retentionszeiten vieler Substanzen konnten durch Referenzsubstanzen den Produkten zugeordnet werden (z.B. 1-Hexen und 1-Octen als Hauptkomponenten). Jedoch sind nicht für alle Substanzen im Produktgemisch Referenzen vorhanden, weswegen die Proben auch mittels GC-MS analysiert werden mussten. Dabei handelt es sich bei der GC-MS um eine Kopplung aus Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer (MS). Zur Auftrennung des zu untersuchenden Stoffgemisches dient der Gaschromatograph (wie oben beschrieben) und das Massenspektrometer zur Identifizierung der einzelnen Komponenten.

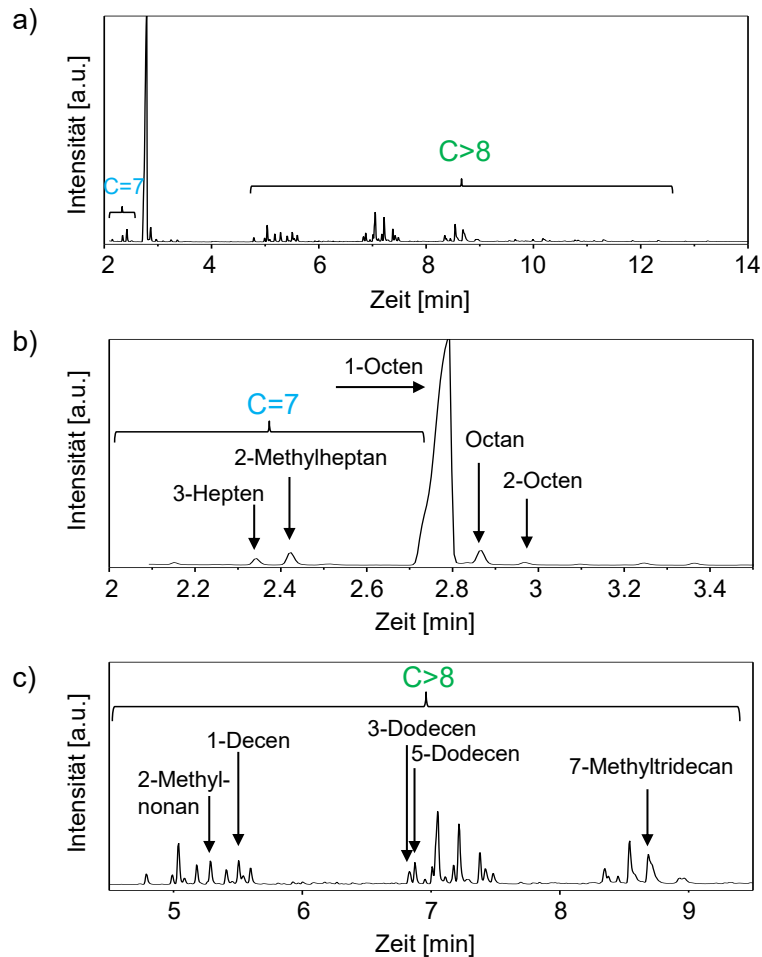


Abbildung 15: GC-MS einer Tetramerisierung von Ethen mit PNP als Liganden und MMAO als Aktivator:
 a) gesamtes Spektrum; b) Bereich der Kettenlänge C= 7-8; c) Bereich der Kettenlänge C>8

Die getrennten Stoffe werden nach Durchlaufen der Chromatographiesäule ionisiert. Zur Ionisierung der Substanzen in der Ionenquelle wird in dieser Arbeit ein FID der Firma Agilent Technologies genutzt. Durch die Ionisierung werden die Moleküle fragmentiert und es kann auf die Struktur- und Summenformel der Substanz geschlossen werden (Abbildung 15).

Experimentelle Vorgehensweise:

Die GC-MS Probe ist dieselbe wie bei der GC-Messung und somit die präparative Vorgehensweise wie in Kapitel 2.2.6.

Ergebnisse und Diskussion

3. Einfluss der Parameter

Im folgenden Kapitel wird die Parameteroptimierung für die Tetramerisierung von Ethen zu 1-Octen genauer betrachtet. Dafür wurden *in situ* ESR-Experimente mit anschließender GC-Charakterisierung durchgeführt, um eine Auswahl an Parametern für anschließende Experimente zu treffen. Zum besseren Verständnis der folgenden ESR-Spektren werden diese kurz anhand von Beispielspektren (Abbildung 16) erklärt.

ESR-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ - bzw. $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ -Lösungen in Cyclohexan zeigen bei Raumtemperatur aufgrund kurzer Relaxationszeiten kein Signal (siehe Kapitel 2). Bei 100 K kann im Spektrum des $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Komplexes jedoch ein Signal mit einem effektiven g -Wert von $g' \approx 4,3$ (Abbildung 16a) beobachtet werden. Dieses stammt von einer Cr^{III} -Spezies mit einer verzerrten Geometrie¹²⁷ und der g -Wert des Signals stimmt mit der aus vorherigen Studien überein.¹²⁸

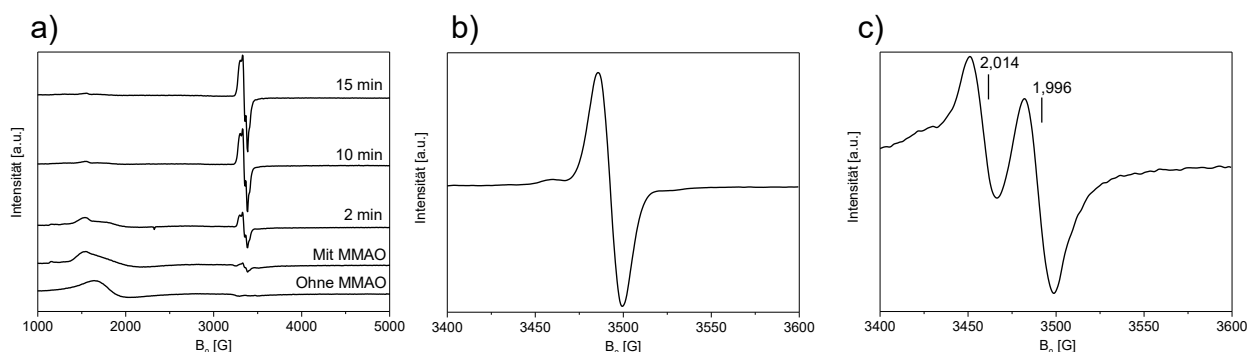


Abbildung 16: ESR Spektren von (a) $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ bei 100 K; (b) Cr^{I} bei Raumtemperatur und (c) $\text{Cr}^{\text{I}}/\text{PNP}$ bei Raumtemperatur. Alle Messungen wurden in Cyclohexan und mit MMAO als Aktivator durchgeführt.

Sobald der $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ -Lösung ein Aluminiumalkyl bzw. ein Methylaluminoxan, wie z. B. MMAO zugesetzt wird, nimmt das Signal und somit die Gesamtintensität von Cr^{III} allmählich ab, bis es nach ca. 15 min gänzlich verschwindet. Mit der Abnahme des Cr^{III} -Signals entstehen gleichzeitig mehrere Signale im Bereich zwischen 3200-3600 G. Ein ähnliches Signal erscheint auch, wenn eine $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Lösung in Abwesenheit des PNP-Liganden mit MMAO versetzt wird (nicht gezeigt). Die neuen Signale konnten mit Hilfe einer Spektrensimulation spezifiziert werden.⁵⁵ Dabei kommt es zu einer Überlagerung der Signale von zwei verschiedenen Cr^{I} -Spezies. Eine Spezies besitzt eine axiale Symmetrie, die ähnlich einem $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -MMAO-System ohne Ligand (mit $g_{\parallel}=2,0127$ und $g_{\perp}=1,9868$) ist, und die andere Spezies hat eine rhombische Symmetrie, die durch drei Haupt- g -Tensorkomponenten ($g_1=2,0406$, $g_2=2,0099$ und $g_3=1,9695$) gekennzeichnet werden kann. Signale mit ähnlichen g -Tensorkomponenten wurden bei Cr^{I} -Komplexen mit verschiedenen Liganden, jedoch in gefrorenen Lösungen, beobachtet.^{70, 129, 130} Somit zeigt dieses Ergebnis, dass Cr^{III} in Gegenwart von MMAO zu Cr^{I} reduziert wird, obwohl der Anteil des Cr^{I} nur einen geringen

Prozentsatz des gesamten Cr-Gehalts in der Probe ausmacht, was im Kapitel 4 ausführlicher erörtert wird.

Bei höheren Temperaturen geht die anisotrope g-Tensor-Aufspaltung der Cr^{I} -Signale verloren (Abbildung 16b, c). Aufgrund der schnellen Molekülbewegung („tumbling“) der Cr^{I} -Spezies in Lösung wird die g-Anisotropie herausgemittelt. Infolgedessen werden für das $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ -System (Abbildung 16c) zwei isotrope Cr^{I} -Signale mit g-Werten von 2,014 und 1,996 beobachtet, während bei Abwesenheit des Liganden (Abbildung 16b) nur ein Signal bei $g_{\text{iso}}=1,996$ auftritt. Ein isotropes Cr^{I} -ESR-Signal wurde auch bei einer Lösung von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und AlEt_3 in verschiedenen aromatischen Lösungsmitteln beobachtet.^{91, 130} Wie für Cr^{I} mit low-spin kann ein ähnliches ESR-Signal theoretisch auch für einen Cr^{V} -Komplex erwartet werden, der den gleichen Gesamtspin ($d1, S=1/2$) aufweist.¹³⁰⁻¹³² Jedoch wurden für Cr^{V} -Spezies g-Werte ermittelt, die deutlich kleiner sind als bei den hier beobachteten Cr^{I} -Signalen ($g\sim 1,97$ oder niedriger). Darüber hinaus ist bekannt, dass MMAO ein starkes Reduktionsmittel ist und somit eine Oxidation von Cr^{III} zu Cr^{V} ausgeschlossen werden kann.^{73, 90, 133, 134} Somit können die Signale, die bei Kontakt mit MMAO bei g-Werten um 2 auftreten, eindeutig Cr^{I} zugeordnet werden.

Zusammenfassend zeigte sich, dass das im $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Präkursor anfänglich vorhandene Cr^{III} bei Zugabe von MMAO teilweise zu Cr^{I} reduziert wird. Es werden zwei verschiedene Cr^{I} -Signale beobachtet, die auf die Bildung von zwei verschiedenen Cr^{I} -Komplexen hinweisen. Da Cr^{I} als eine inaktive Spezies im Redoxzyklus der Tetramerisierung von Ethen angenommen wird,⁵³ gilt es, die Bildung eben dieser Oxidationsstufe des Chroms zu vermeiden bzw. zu minimieren. Im Folgenden werden die Parameter Druck, Temperatur, Konzentration und eine „Standzeit“ genauer betrachtet, um optimale Bedingungen für weitere Experimente zu finden.

Frühere Messungen mit einem PNP:Cr-Verhältnis > 1 zeigten eine deutlich verringerte Bildung von ESR-sichtbarem Cr^{I} , woraus geschlossen wurde, dass überschüssiges PNP und somit die Koordination von mehr als einem PNP-Liganden an das Cr-Zentrum die Alkylierung und Reduktion unterdrückt.⁵⁵ Dies wird auch durch ESR-Messungen von Lösungen mit einem Cr/PNP-Verhältnis von 1:3 bestätigt. In diesem Fall ist die Menge an ESR-sichtbarem Cr^{I} deutlich geringer, aber auch die Aktivität ist deutlich niedriger. Höchstwahrscheinlich unterdrückt die Koordination mehrerer PNP-Liganden nicht nur die Reduktion zu Cr^{I} , sondern blockiert auch mögliche Koordinationsstellen für Ethen. Dementsprechend wurde in den folgenden Experimenten ein Cr:PNP-Verhältnis von 1:1 verwendet.

3.1 Druck

Die Auswirkung des Reaktionsdruckes auf die Bildung von Cr^{I} ist in Abbildung 17 dargestellt. Eine Erhöhung des Ethendruckes von 5 auf ca. 20 bar führte zu einer Abnahme der Cr^{I} Signalintensität in der Lösung. Bei steigendem Druck wurde auch eine erhöhte katalytische Aktivität festgestellt. Die Selektivität für 1-Hexen nahm ab, wohingegen die Selektivität für 1-Octen mit zunehmendem

Ethendruck zunahm. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein.^{32, 66, 82, 89, 135}

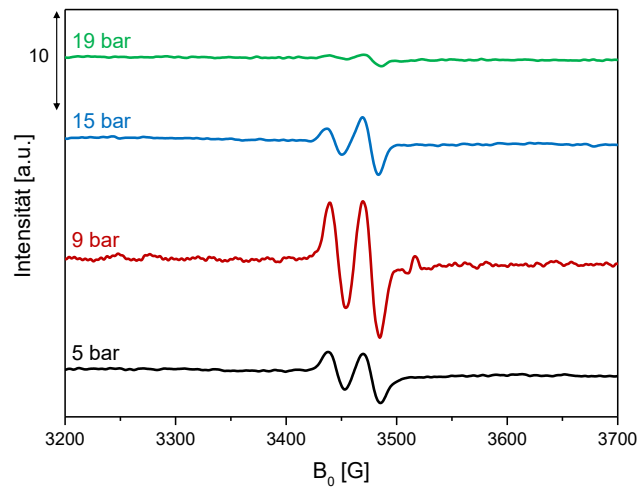
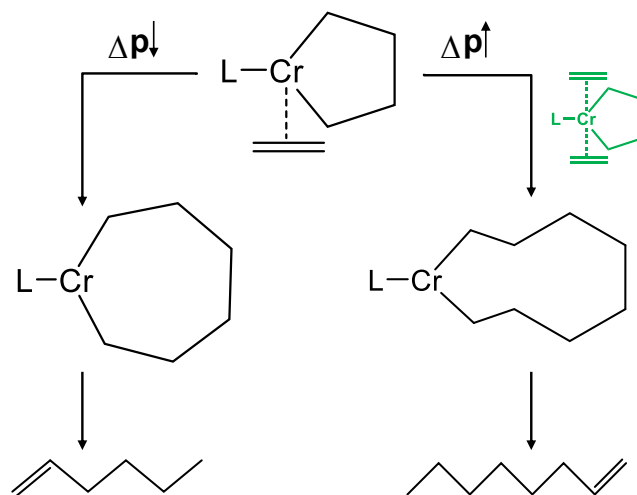


Abbildung 17: ESR-Spektren eines $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ -Systems in Cyclohexan bei verschiedenen Ethendrücken (5-19 bar) und 313 K

Ein erhöhter Ethendruck führt zu einer Zunahme der Ethenkonzentration im Lösungsmittel (*vide infra*),⁶⁶ was auch eine erhöhte katalytische Aktivität induzierte. Dies deutet auf einen Einfluss der Ethenkonzentration auf die Produktverteilung im Allgemeinen und die Bildung von 1-Octen im Besonderen hin. Höhere Aktivitäten können sowohl auf den erhöhten Ethendruck, als auch auf die verringerte Desaktivierung (z. B. durch die Reduktion zu Cr^{I}) des Katalysators zurückgeführt werden.⁸² Für die bevorzugte Bildung von 1-Octen sind eine Reihe von Interpretationen möglich. Britovsek et al. stellt ein „bis-Ethen-Intermediat“ vor (Schema 8), von dem angenommen wird, dass das längere α -Olefin bei höheren Drücken, durch Doppelinsertion von Ethen in den Metallazyklus entsteht.³²



Schema 8: Mono- und Bis-Ethen-Koordination bei niedrigem und erhöhtem Druck und entsprechender Bildung verschiedener Intermediate und Produkte nach Britovsek.³²

Es scheint jedoch eine maximale Ausbeute an 1-Octen zu geben, die nicht überschritten werden kann. Druckvariationsexperimente von Wasserscheid et al.¹³⁵ zeigten, dass ein Druckanstieg von 20 auf 45 bar zu einer erhöhten Bildung von 1-Octen führte. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass die Bildung von 1-Octen beim Erhöhen des Drucks von 45 auf 80 bar nur um 6 % zunahm, während ein weiterer Druckanstieg auf 100 bar die Selektivität von 1-Octen nicht mehr weiter erhöhte, obwohl sich die Ethenkonzentration in der flüssigen Phase über diesen Druckbereich mehr als verdoppelte und daher eine signifikante Verschiebung der Selektivität erwartet wurde.

Für die folgenden Experimente wurde ein Ethendruck von ca. 20 bar gewählt. Aus technischen Gründen war dies der höchst mögliche Druck für die ESR-Experimente.

3.2 Temperatur

Die Reduktion des $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Precursors, die katalytische Aktivität und die Produktverteilung werden von der Reaktionstemperatur beeinflusst. Abbildung 18 stellt die ESR-Spektren von Cr^{I} bei Raumtemperatur (296 K), 40 °C (313 K) und 57 °C (330 K) dar. Bei ca. 40 °C ist das kleinste Cr^{I} -Signal zu beobachten. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur von 23 °C auf 40 °C nahmen sowohl die katalytische Aktivität als auch die Selektivität für 1-Octen zu. Bei einer erneuten Erhöhung der Temperatur von 40 °C auf fast 60 °C nahm das Cr^{I} -Signal bei $g = 2,014$ ohne PNP deutlich zu. Es kam jedoch zu keiner weiteren Produktivitätssteigerung und auch die Selektivität von 1-Octen sank. Im Gegensatz dazu erhöhte sich die Selektivität von 1-Hexen.

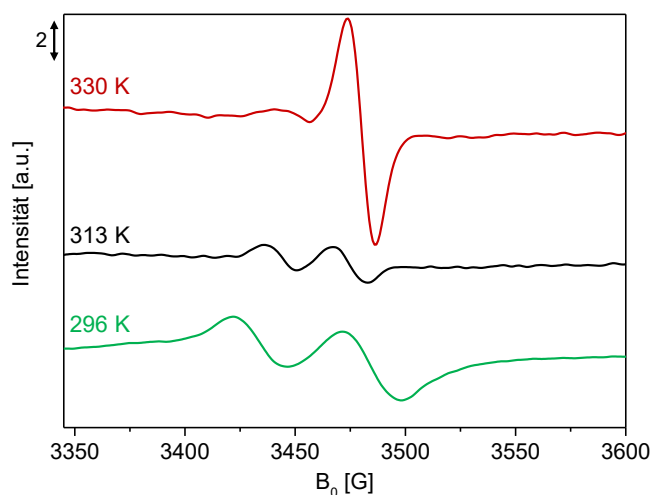


Abbildung 18: ESR-Spektren des $\text{Cr}(\text{acac})_3$ /PNP/MMAO-Systems in Cyclohexan bei:
 - Raumtemperatur, - 40 °C und - 57 °C.

Dieses Phänomen wurde auch in der Literatur beschrieben und könnte auf eine geringere Ethenlöslichkeit in der flüssigen Phase und eine höhere Desaktivierungsrate des Katalysators zurückzuführen sein.^{66, 89, 135-137} Der Trend der deutlichen Erhöhung der Selektivität in Richtung 1-Hexen mit steigender Temperatur auf Kosten von 1-Octen könnte dadurch hervorgerufen werden, dass die reduktive Eliminierung von 1-Hexen gegenüber dem β -Hydrid-Transfer auf das

Chrom thermodynamisch begünstigt ist.⁶⁶ Des Weiteren kann auch ein Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Ethens in der flüssigen Phase eine wichtige Rolle spielen. Die Ethenlöslichkeit (als molare Konzentration) in Cyclohexan wurde von Kuhlmann et al. unter Verwendung der perturbed chain statistical associating fluid Theorie (PC-SAFT) berechnet.^{135, 138} Erwartungsgemäß geht ein Temperaturanstieg bei konstantem Druck mit einer Abnahme der Ethenkonzentration in Lösung einher (für 40 °C: $X_{\text{Ethen}} = 0,52$ und für 80 °C: $X_{\text{Ethen}} = 0,35$; beide bei 45 bar). Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion lässt sich bei Reaktionsbedingungen mit vergleichbaren Ethenkonzentrationen in der flüssigen Phase bestimmen. Der Vergleich der Selektivitäten von 1-C₆ und 1-C₈ bei Bedingungen mit einer ähnlichen Ethenlöslichkeit zeigte, dass der vorherrschende Parameter, tatsächlich die Temperatur ist. Für $X_{\text{Ethen}} = 0,52$ steigt beispielsweise die Gesamtselektivität für 1-Hexen von 16,3 % bei 40 °C auf 41,6 % bei 80 °C, während die Selektivität für 1-Octen gleichzeitig von 72,7 % auf 46,4 % sinkt. Der Druckeinfluss auf die C₆- vs. C₈-Selektivität ist dabei viel geringer. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Stabilität größerer Metallacyclus-Zwischenprodukte (siehe Schema 8) vorwiegend von der Reaktionstemperatur abhängt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde eine Temperatur von ca. 40 – 45 °C für die weiteren Experimente gewählt.

3.3 Konzentration

Durch eine Erhöhung der Konzentration des Cr(acac)₃-Precursors von 1 auf 1,25 mM in der Lösung nimmt die Intensität beider Cr^I Signale deutlich ab (Abbildung 19). Zudem steigt der Umsatz an. Darauf aufbauend wurde für die folgenden Experimente die höhere Konzentration verwendet.

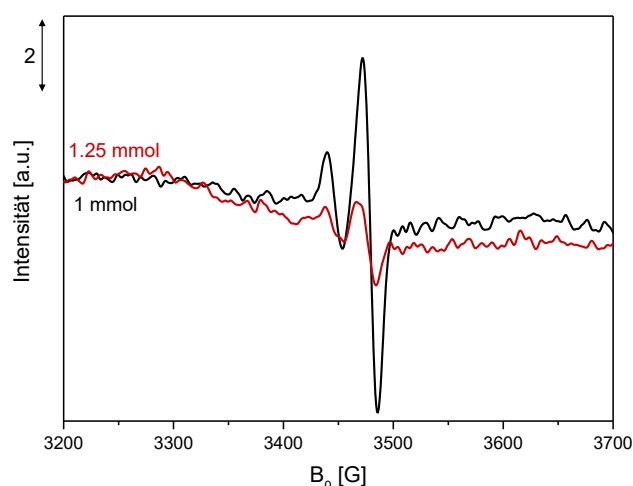


Abbildung 19: ESR-Spektren von Cr(acac)₃/PNP/MMAO in Cyclohexan bei 40 °C mit verschiedenen Konzentrationen: - 1 mM und - 1.25 mM.

Im gewählten Lösungsmittel Cyclohexan können maximal 1,25 mM des Precursors gelöst werden. Um die Konzentration weiter zu erhöhen, müsste gleichzeitig die Temperatur des Lösungsmittels steigen, was jedoch, wie vorher beschrieben, auf Kosten der 1-Octen Selektivität gehen würde.

3.4 Zeit

Abbildung 20 stellt zum einen die ESR-Spektren nach Zugabe von MMAO zu der $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ -Lösung und sofortigem Reaktionsbeginn dar (unten, schwarze Linie) und zeigt zum anderen Spektren eines Experiments, bei dem nach Zugabe von MMAO noch eine Stunde gewartet wurde, bis die Reaktion durch Ethenzugabe gestartet wurde (oben, grüne Linie). Die Intensität beider Cr^{I} -Signale ist im Falle sofortigen Startens der Reaktion nur minimal ausgeprägt (unten, schwarze Linien). Im Gegensatz dazu sind in Abwesenheit von Ethen und einer Stunde warten bis Reaktionsbeginn, beide Cr^{I} -Signalen intensiver, wobei das PNP-freie Cr^{I} -Signal größer ist, als das Signal für den PNP-haltigen Cr^{I} -Komplex (Abbildung 20, oben, gestrichelte grüne Linie). Während der Reaktion mit Ethen und bei erhöhter Temperatur verändert sich dieses Signal jedoch kaum (oben, rot-gepunktete Linie). Die Aktivität und der Ethenumsatz sanken im zweiten Fall etwas. Die Wechselwirkung von MMAO mit $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ in Cyclohexan ohne Ethen könnte zu einer bevorzugten Koordination von Methylgruppen des MMAOs ans Chrom anstelle des PNP-Liganden führen und somit zur teilweisen Desaktivierung. Dieser Effekt kann möglicherweise durch die Zugabe von Ethen unterdrückt werden.

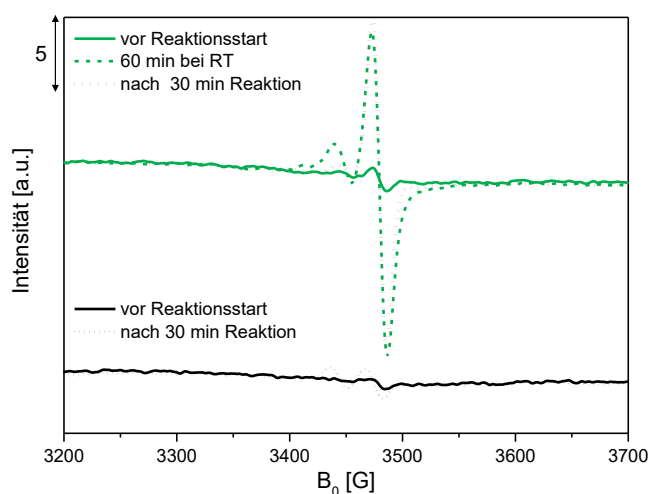


Abbildung 20: ESR-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ in Cyclohexan: - nach sofortigen Reaktionsstart nach Aktivatorzugabe und - mit 60 Minuten Lagerung bei Raumtemperatur nach Zugabe des Aktivators und ... nach 30 min Reaktion bei 40 °C und 20 bar Ethen.

3.5 Schlussfolgerungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen

Als Resümee der Vorversuche kann festgestellt werden, dass ein höherer Ethendruck eine höhere Aktivität und einen niedrigeren Cr^{I} -Gehalt zur Folge hat. Ein Druck von 20 bar Ethen wurde folglich als ideal angesehen und bei allen weiteren Experimenten verwendet. Der optimale Temperaturbereich liegt bei ca. 40 °C, da für diese Temperatur die größte 1-Octen Selektivität erwartet werden kann. Ein niedrigerer Druck und eine höhere Temperatur begünstigten die Bildung von kurzkettigen Produkten von $\text{C}<6$. Die höchstmögliche Konzentration an Cr von 1,25 mM führt ebenfalls zu einem Anstieg der katalytischen Aktivität, weswegen diese Konzentration beibehalten wurde. Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass die Reaktion sofort nach Zugabe des Aktivators gestartet wird, da es sonst zu einer Desaktivierung kommt.

4. Einfluss des Aktivators

4.1 Koordination des Liganden, Reduktion und Produktbildung

Im Allgemeinen wird die aktive Katalysatorspezies bei der selektiven Tetramerisierung *in situ* durch Zusammenbringen eines Cr-Vorläufers (z. B. $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, CrCl_2), des jeweiligen Liganden und eines Aluminium enthaltenden Aktivators (Methylaluminoxan oder Aluminiumalkyl) hergestellt.^{32, 76, 80, 84, 135, 139} Eine eindeutige Korrelation zwischen dem verwendeten Aluminiumaktivator und der Produktivität von 1-Octen durch Vergleich der Literaturergebnisse aufzuklären, ist, wegen der Abhängigkeit der Reaktion von den Parametern (Temperatur, Druck, Lösungsmittel und/oder Cr-Vorläufer) diffizil. Außerdem beruhen mechanistische Vorstellungen zur Wirkung des Aktivators in der Literatur oftmals auf der Analyse von Komplexen, die aus dem Reaktionsgemisch in Abwesenheit von Ethen isoliert wurden. Dies bedeutet jedoch, dass sich die isolierten und charakterisierten Spezies von den unter realen Reaktionsbedingungen gebildeten Spezies möglicherweise unterscheiden und die daraus abgeleiteten Mechanismen von begrenzter Relevanz sind. Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel im vorliegenden Kapitel, den Einfluss von Aktivatoren mit verschiedenen Alkylaluminiumresten am Aluminiumzentrum auf Aktivität, Selektivität und Natur des aktiven Cr-Komplexes in der Ethen-Tetramerisierung zu diskutieren. Dabei soll unter anderem untersucht werden, ob die Reduktionsfähigkeit des Aluminiumaktivators z. B. von der Art der Alkylreste abhängt. Um zuverlässige und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde $\text{Cr}(\text{acac})_3$ als Präkursor, ein $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2$ -Ligand und die gleichen Reaktionsparameter (siehe Kapitel 3) verwendet, um den aktiven Cr-Komplex *in situ* unter den vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu bilden.

Üblicherweise wird MAO (Methylaluminoxan) bzw. MMAO (modifiziertes Methylaluminoxan) als Aktivator im industriellen Oligomerisierungsverfahren eingesetzt. Hergestellt durch kontrollierte Hydrolyse eines Gemisches von AlR_3 (für MAO mit $\text{R} = \text{Methyl}$ und für MMAO mit $\text{R} = \text{Methyl}$ und *iso*-Butyl), ist es trotz detaillierter spektroskopischer Studien nicht möglich, eine definierte Struktur für das Methylaluminoxan anzugeben. Es handelt sich vielmehr um einen UVCB-Stoff^f, der aus einer Mischung aus linearen, cyclischen und komplexen polycyclischen Einheiten,^{73, 140, 141} welche sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden (Abbildung 21)^g, besteht.

^f Ein UVCB-Stoff ist im Chemikalienrecht ein chemischer Stoff mit unbekannter oder variabler Zusammensetzung bzw. ein komplexes Reaktionsprodukt. Dabei steht UVCB für: **U**nknown or **V**ariable composition, **C**omplex reaction products or **B**iological materials.

^g Die Cluster basieren auf isolierten und kristallographisch untersuchten *tert*-Butylaluminoxanen. NMR-Untersuchungen zum Aluminium zeigen, dass vierfach-koordiniertes Aluminium die bevorzugte Struktur ist, aber auch dreifach-koordiniertes existiert.

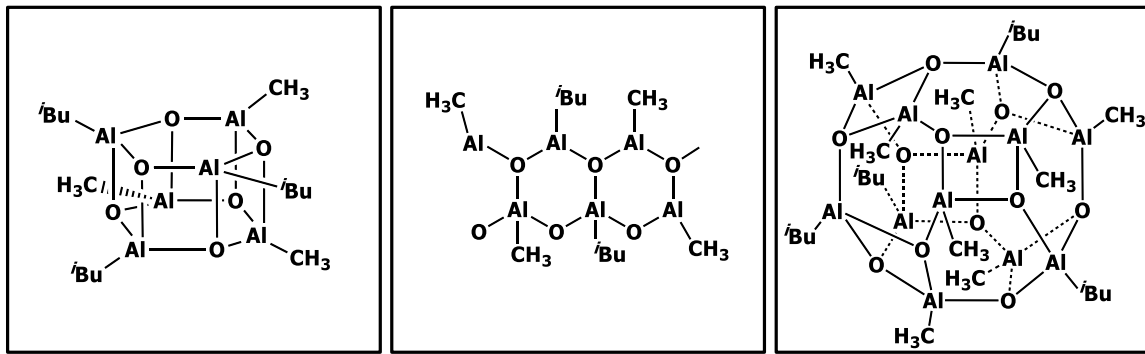
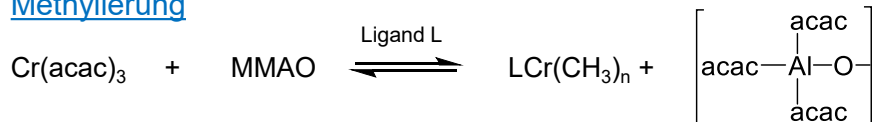


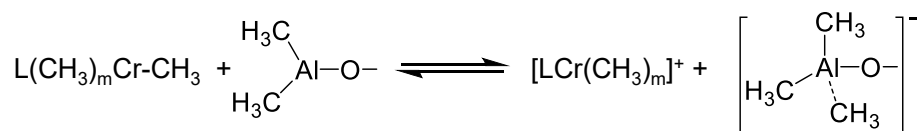
Abbildung 21: Beispielhafte Strukturmotive des modifizierten Methylaluminoxan-Oligomers.

Der Aktivator dient bei metallkatalysierten Polymerisationsverfahren, wie z. B. der chrombasierten Tetramerisierung von Ethen zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies durch einen Ligandenaustausch mit anschließender Methyl-Migration vom Cr-Komplex zum Al-Komplex (Schema 9). Nur durch den Aktivator kann ein katalytisch aktives Kation-Anion-Ionenpaar entstehen, wodurch die Produktverteilung und die Polymereigenschaften erheblich beeinflusst werden.^{142, 143}

Methylierung



Abstrahierung

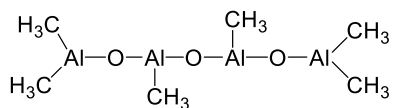


Schema 9: Aktivierungsprozess eines Cr-Vorläufers mit MMAO im industriellen Oligomerisierungsverfahren.

Es wird angenommen, dass die Rolle des Aktivators als erstes eine Alkylierung des Cr-Zentrums bewirkt.⁸⁵ Im zweiten Schritt wirkt der Aktivator als Lewis-Säure und erzeugt eine unbesetzte Koordinationsstelle durch Abspaltung eines Alkyl-Anions (Schema 9) unter Bildung eines kationischen Cr-Komplexes.^{50, 51, 54, 73, 86, 91, 142, 144} Wie nachgewiesen, entstehen kationische Monomethylverbindungen eines Metallocens, aktiviert mit MAO, bereits bei -60 °C innerhalb von Sekunden und bilden ein Gleichgewicht zwischen dem Ionenpaar des kationischen Metallocens und dem anionischen MAO. Überschüssiges MAO führt zu dialkylierten Spezies, wie NMR-Messungen zeigten.¹⁴³

Bei den verschiedenen MAO-Oligomeren sind die Al-O-Einheiten (Schema 10) wichtig. Diese Einheiten können sich verbinden, was zur Koordination der ungesättigten Aluminiumatome führt. Es gibt tri- und tetrakoordinierte Aluminiumatome, wobei die dreiwertigen starke Lewis-Säuren sind. Vier der $\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ -Einheiten können eine Käfigstruktur bilden, die einem halb offenen

Dodekaeder ($\text{Al}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3)_{24}$) ähnelt. Dieser Käfig ist mit unterschiedlichen Mengen an Trimethylaluminium komplexiert. Der MAO-Komplex kann ein Methyl-Anion (Schritt 2, Schema 9)



Schema 10: Alternierende Al-O-Einheit im MAO.

aufnehmen und ein AlL_4^- -Anion bilden, wobei das Elektron über den gesamten Käfig verteilt ist und so das geladene System stabilisiert (Schema 9). Dadurch entsteht bei der Methylabstrahierung eine kationische $\text{LCr}(\text{CH}_3)^+$ -Spezies, welche das aktive Zentrum der Olefinpolymerisation darstellt.

Das Auftreten von kationischen Metallkomplexen der Form $\text{L}_2\text{M}(\text{CH}_3)^+$, insbesondere $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$, konnte in Gegenwart von MAO-Lösung durch ^{13}C -NMR-Messungen bestätigt werden.¹⁴⁵

Eine zweite Möglichkeit zur Reduzierung und somit Aktivierung des Cr besteht auch in der Abstrahierung von Methylgruppen, wobei Methan entsteht. Durch Freisetzen von Methan (über eine Cr-H-Spezies) wird der Cr-Präkursor zu Cr^{II} oder Cr^{I} reduziert.^{35, 72, 146}

Die undefinierte Struktur des MMAO erschwert eine vollständige Charakterisierung der katalytisch aktiven Spezies. Und die Aufklärung des gesamten Aktivierungsprozesses sowie die Natur der resultierenden aktiven Spezies. Dadurch ist die Aufklärung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehung für die Tetramerisierung entsprechend schwer fassbar.

Vor diesem Hintergrund werden im Folgenden die Wirkungen vier verschiedener, strukturell bekannter und industriell relevanter Aluminiumalkylaktivatoren (AlR_3 , wobei R = Methyl, Ethyl, *iso*-Butyl und *n*-Octyl) untersucht und mit der von MMAO verglichen. In vorherigen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass diese Aktivatoren einen signifikanten Einfluss auf Aktivität, Selektivität und Art des gebildeten Cr-Komplexes haben.^{51, 91, 93, 147, 148}

Zur Ableitung zuverlässiger Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen wurden komplementäre *in situ* spektroskopische Techniken (ESR, UV-Vis, ATR-IR und XAS) eingesetzt.

4.1.1 Spektroskopische Untersuchungen

Das UV-Vis-Spektrum von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in Cyclohexan zeigt Banden bei 260 nm und 336 nm, die einem L-L-Übergang bzw. einem LMCT-Übergang zugeordnet werden können (Abbildung 22).¹⁴⁹⁻¹⁵¹ Die schwache Bande bei 385 nm ist auf einen dd-Übergang von Cr^{III} zurückzuführen.¹⁴⁹⁻¹⁵² Wird nun der PNP-Ligand zu dieser Lösung gegeben, nimmt nur die Absorption bei kürzerer Wellenlänge zu. Der Vergleich mit dem Spektrum von PNP allein zeigt, dass dies nur auf eine Überlagerung mit der Bande des freien PNP-Liganden bei 255 nm zurückzuführen ist. Die schwache Bande, die dem Cr^{III} zugeordnet wird, ändert sich hingegen nicht.

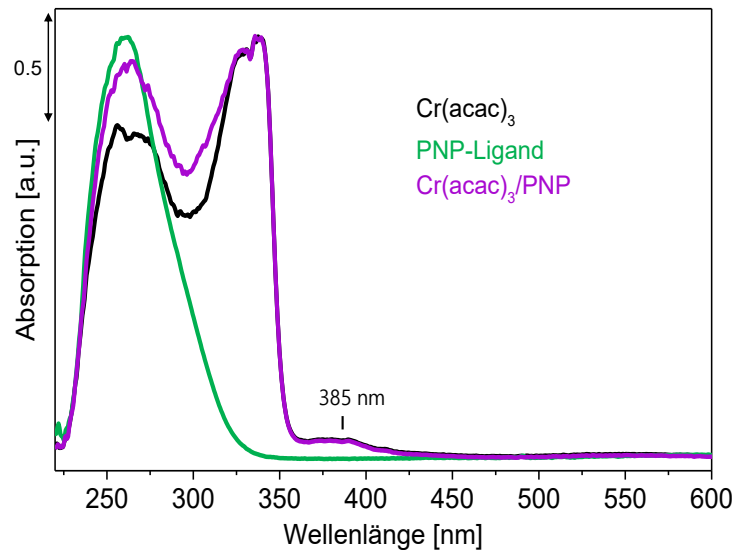


Abbildung 22: *In situ* UV-Vis Spektrum von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in CH vor und nach Zugabe des PNP Liganden, verglichen mit dem Spektrum des PNP-Liganden.

Daraus ergibt sich die Frage, ob der PNP-Ligand unter diesen Bedingungen überhaupt an das Cr-Zentrum koordinieren kann?

Der XANES-Bereich (Abbildung 23) nach Zugabe des PNP-Liganden zu einer $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Lösung ist identisch mit dem Spektrum von reinem $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Die typische Form des Doppelsignals der White Line des acac-Liganden¹⁵³⁻¹⁵⁶ bleibt bestehen. Dies bekräftigt die Vermutung, dass der PNP-Ligand und Cr-Vorläufer in Abwesenheit eines Aktivators nicht interagieren.

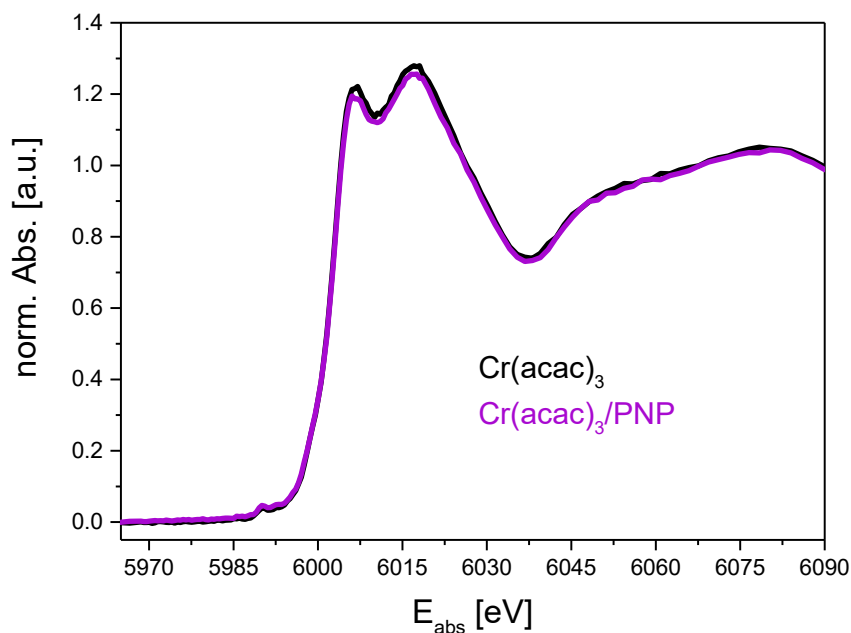


Abbildung 23: *In situ* XANES-Spektren einer $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ -Lösung in Cyclohexan im Vergleich zu $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

Die ATR-IR-Spektren von Cyclohexan, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in Cyclohexan und das Spektrum nach Hinzufügen von PNP zur genannten Lösung sind in Abbildung 24 gezeigt. Die typischen Banden der

acac-Liganden, die an das Cr^{III}-Zentrum koordinieren, erscheinen bei 1579 cm⁻¹ (νC=O), 1519 cm⁻¹ (ν_{as}C-C-C), 1388/1352 cm⁻¹ (δCH₃) und 1274 cm⁻¹ (ν_sC-C-C).¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Nach Zugabe des Liganden erscheinen zwei neue Banden bei 740 und 695 cm⁻¹, die dem PNP-Liganden zugeordnet werden können, während sich alle anderen Banden, insbesondere des Cr(acac)₃, nicht verändern. Dies zeigt deutlich, dass die Zugabe von PNP die Koordinationssphäre des Cr^{III}-Zentrums – in Übereinstimmung mit den erhaltenen UV-Vis- und XANES-Daten– nicht beeinflusst.

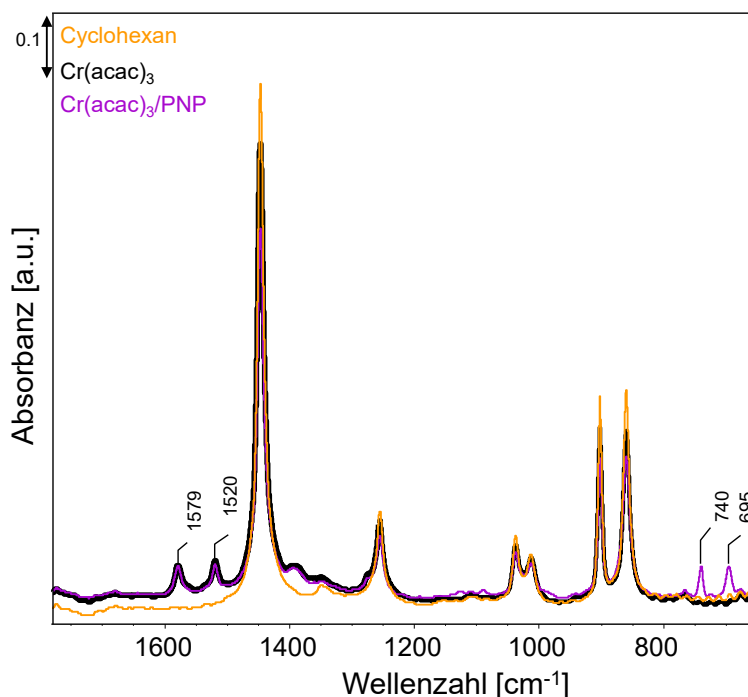


Abbildung 24: *In situ* ATR-IR-Spektren von - Cyclohexan (CH), - Cr(acac)₃ in CH und - nach anschließender Beimischung des PNP-Liganden.

Dies konnte auch mittels Ramanspektroskopie (Abbildung A 1. im Anhang) nachgewiesen werden.

Wird ein Aktivator, wie z. B. MMAO, zur Cr(acac)₃/PNP-Lösung hinzugefügt, zeigt sich eine deutliche Farbänderung von hellviolett nach gelb-braun, was auf die Bildung von Cr^{II} hindeutet (Abbildung 25).^{52, 152, 160}

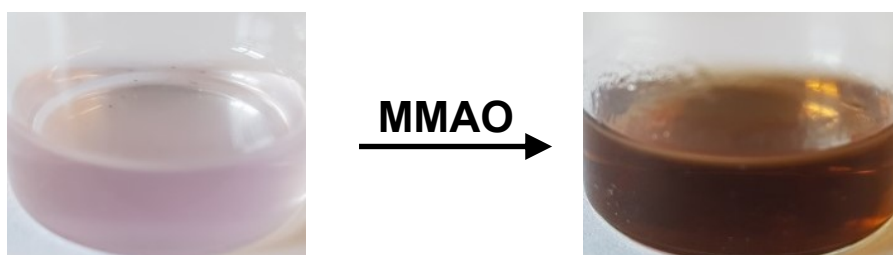


Abbildung 25: Farbänderung der violetten Cr(acac)₃/PNP-Lösung nach Zugabe von MMAO zu gelb-braun.

Im UV-Vis-Spektrum kann dies dadurch belegt werden, dass die anfängliche LMCT-Bande von Cr(acac)₃ bei ca. 350 nm verschwindet und eine neue LMCT-Bande bei 325 nm entsteht (Abbildung 26b). Dies ist auf eine Änderung der Cr-Koordinationsumgebung zurückzuführen, die

höchstwahrscheinlich auf den Austausch von acac-Liganden durch PNP und/oder CH₃-Gruppe(n) des MMAOs zurückzuführen ist (*vide infra*). Beobachtete Alkyl-Cr-Komplexe in 85 %iger DMF-H₂O-Lösung (*i*-Propyl-Cr und *n*-Butyl-Cr) zeigten ebenfalls Banden im Bereich zwischen 300-400nm.¹⁶¹ Dies könnte ein weiterer Hinweis sein, dass es sich bei der Bande bei 325 nm um eine alkylierte Chromspezies handelt.

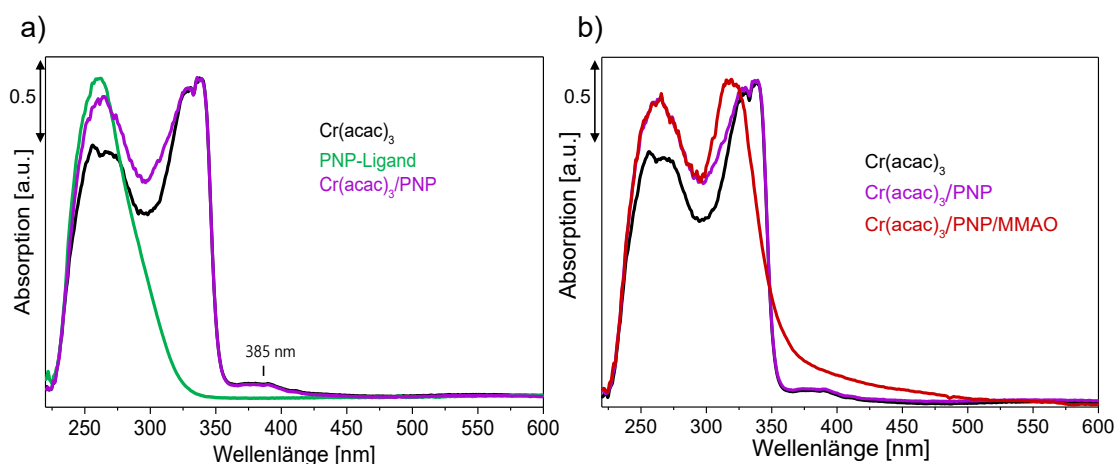


Abbildung 26: a) *in situ* UV-Vis-Spektren in CH von Cr(acac)₃ vor und nach Zugabe des PNP-Liganden sowie der reine PNP-Liganden und b) *in situ* UV-Vis-Spektren in CH von Cr(acac)₃, Cr(acac)₃/PNP und Cr(acac)₃/PNP nach Zugabe von MMAO. © gedruckt mit Genehmigung von Referenz 162.

Im *in situ* ATR-IR Spektrum (Abbildung 27a) verschieben sich nach Zugabe von MMAO die Cr(acac)₃-Banden bei 1579 und 1519 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen (1583 und 1522 cm⁻¹). Dies deutet insbesondere auf eine Änderung der acac-Koordination hin. In Anwesenheit von MMAO kommt es zu einem Ligandenaustausch mit dem Aluminiumzentrum des Aktivators, wobei Al(acac)_n entsteht. Banden bei 1588 und 1526 cm⁻¹ (Streckschwingungen des Liganden) wurden auch für in Chloroform gelöstes Al(acac)₃ beobachtet.¹⁵⁸ Des Weiteren konnte auch durch eigene Messungen von reinem Al(acac)₃ in Cyclohexan (Abbildung 27b) gezeigt werden, dass die verschobenen Banden dem neu entstandenen Al-Komplex zuzuordnen sind.

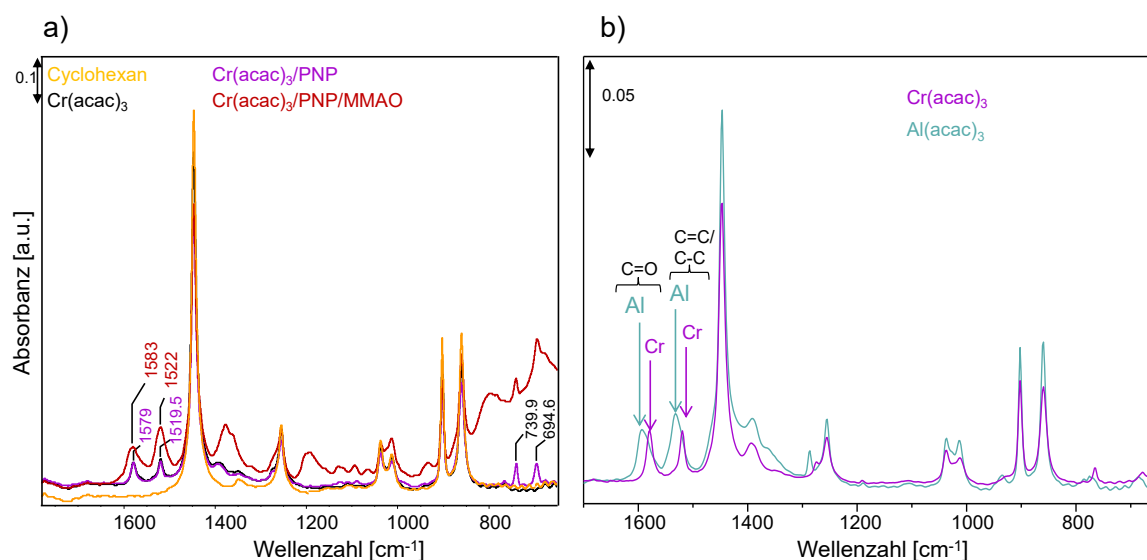


Abbildung 27: a) *in situ* ATR-IR-Spektren von -CH-, -Cr(acac)₃ in CH-, -Cr(acac)₃/PNP in CH- und nach - Zugabe von MMAO und b) Vergleich von -Cr(acac)₃ und -Al(acac)₃ in CH-.

Dies bedeutet, dass nach Zugabe von MMAO eine neue Spezies entsteht. Anhand von früheren *in situ* ESR- und XAS-Messungen⁵³ (Abbildung 28) wurde die Bildung einer (PNP)Cr^{II}(CH₃)₂-Spezies postuliert. Der XANES-Bereich in Abbildung 28a zeigt klar die Reduktion des Cr^{III}-Präkursors zu einem Cr^{II}-Komplex. Das Verschwinden des charakteristischen Doppelpeaks der White Line (6006,1 eV und 6016,5 eV), welche für den an das Cr-Zentrum koordinierten acac-Liganden kennzeichnend ist, zeigt die Abstrahierung eben jenes Liganden. Zusätzlich ändern sich die Struktur und Energie des Prepeaks beim Hinzufügen des Aktivators. Reines Cr(acac)₃ weist zwei schwache Vorkantensignale bei 5990,1 und 5992,6 eV auf, die Lösungen von Cr(acac)₃/PNP mit MMAO zwei Merkmale, wobei ihre Positionen jedoch zu niedrigeren Energien verschoben sind. Da der Prepeak einen Dipol-verbotenen 1s→3d-Übergang darstellt, ermöglicht nur eine 3d→4p-Hybridisierung paritätszulässige Übergänge. In Komplexen mit einem Symmetriezentrum, wie z. B. in oktaedrisch koordiniertem Cr(acac)₃, ist die Intensität des Prepeaks normalerweise viel geringer als in Komplexen ohne Symmetriezentrum. Die signifikant erhöhte Intensität des Prepeaks in Gegenwart eines Aktivators deutet daher auf einen Wechsel von einer oktaedrischen zu einer niedrigeren Symmetrie hin, vermutlich aufgrund der Koordination des PNP-Liganden und/oder von CH₃-Gruppen am Cr-Zentrum. Die ermittelte relevante Energie stimmt mit der Energie für Cr^{II}-Komplexe in der Literatur überein.¹⁵⁶

Daraus wurde geschlossen, dass ein Cr^{II}/Cr^{IV}-Redoxzyklus bei der Ethen-Tetramerisierung vorliegt.⁵³ Für die durchgeführten XAS-Messungen ist es mit Schwierigkeiten verbunden, Cr-Spezies mit unterschiedlichen Valenzzuständen zu unterscheiden, da die Region der Absorptionskante und des XANES-Bereiches stark durch Ligandenkoordination beeinflusst werden. Zur Vermeidung dieser Probleme, soll durch Bauer et al. eine Datenbank mit verschiedenen Cr-Oxidationszuständen und modifiziertem Ligandengerüst erstellt werden, indem zahlreiche Cr-Komplexe per XAS vermessen werden, sodass eine bessere Vergleichbarkeit gegeben ist.

Durch ESR-Messungen konnte jedoch gezeigt werden, dass neben dem Cr^{II} -Komplex auch verschiedene Cr^{I} -Spezies vorliegen (Abbildung 28b), welche auf einen $\text{Cr}^{\text{I}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Zyklus hindeuten könnten. In dieser Arbeit durchgeführte quantitative Spinkonzentrationsexperimente^h zur Beurteilung der Reduktionsfähigkeit des Aktivators zeigten allerdings, dass die in Lösung vorhandene Cr^{I} -Konzentration nach der Zugabe von MMAO bei nur 2 % liegt (Tabelle 6, Seite 62) und somit vernachlässigbar klein ist.

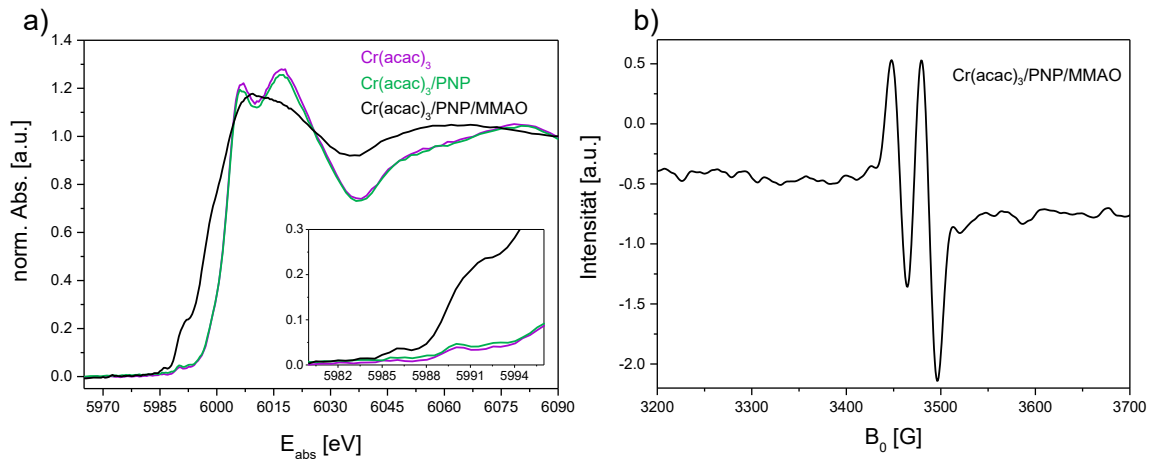


Abbildung 28: a) *in situ* XANES Spektren in CH von $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ und $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ bei Raumtemperatur. Inset: Vergrößerter Vorkantenbereich und b) *in situ* ESR-Spektrum des Systems $\text{Cr}/\text{PNP}/\text{MMAO}$ in CH bei 40°C, das die Bildung von Cr^{I} belegt.

Folglich bestätigen diese Ergebnisse die vorherigen Ergebnisse,⁵³ die Cr^{II} als aktive Spezies bei der Tetramerisierung von Ethen identifizierten.

Wird ein anderer Aktivator als MMAO hinzugefügt, ist im ATR-IR-Spektrum eine ähnliche Verschiebung der acac-Banden im Bereich zwischen 1520 und 1600 cm^{-1} zu beobachten (Abbildung 29), welches in allen Fällen ($R = \text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}$ und Oct) auf einen Ligandenaustausch zwischen $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und Aktivator, gefolgt von der Bildung von $\text{Al}(\text{acac})_n$ schließen lässt.

^h Für eine genaue quantitative Auswertung werden die durch Doppelintegration erhaltenen ESR-Signalfächen betrachtet. Dies wurde für das Cr^{III} -Signal bei $g \approx 4,3$ (gemessen bei 77 K) und die Cr^{I} -Signale bei $g \approx 2$ (gemessen bei Raumtemperatur) im System $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ als Funktion der Zeit durchgeführt. Die Cr^{I} -Konzentrationen wurden durch Vergleich der ESR-Doppelintegrale mit denen der DPPH-Spin-Standardlösung ermittelt.

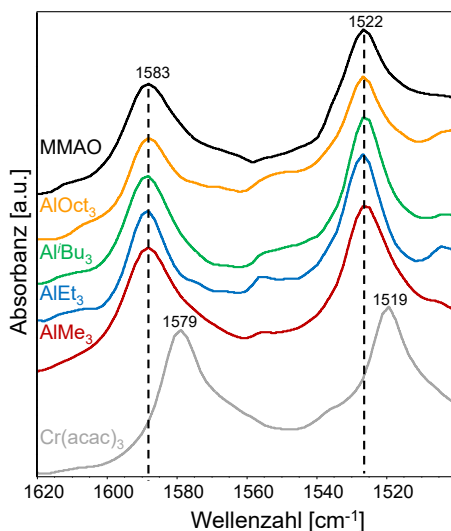


Abbildung 29: Normierte ATR-IR-Spektren von CH-Lösungen, die $\text{Cr}(\text{acac})_3$, PNP und verschiedene Al-Aktivatoren enthalten.

Wenn AlMe_3 anstelle von MMAO verwendet wird, kann im UV-Vis-Spektrum ebenfalls eine intensive und breite Bande bei ca. 325 nm beobachtet werden (Abbildung 30a). Dies ist möglicherweise auf eine methylierte Chromspezies zurückzuführen, da die Extinktion im Absorptionsbereich des freien PNP-Liganden zunimmt (vergleiche Abbildung 22). Das könnte darauf hindeuten, dass mit AlMe_3 als Aktivator der Ligand nicht koordinieren kann und frei in Lösung vorliegt.

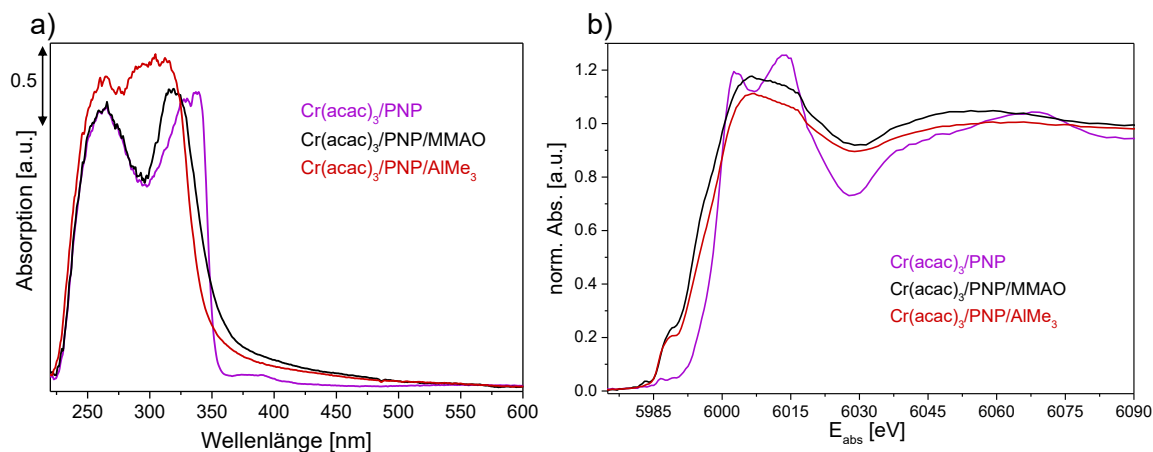


Abbildung 30: a) *in situ* UV-Vis-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PPN}$ mit MMAO bzw. AlMe_3 und b) *in situ* XANES-Spektren.

Es ist bekannt, dass AlMe_3 ein sehr wirksames Methylierungsmittel ist,^{73, 163-165} was zu einer schnellen und vollständigen Methylierung des Cr-Zentrums und damit einhergehender Verdrängung von PNP aus der Koordinationssphäre führen könnte.¹⁶⁶ DFT-Rechnungen der Reaktion von $(\text{PNP})\text{CrCl}_3$ -Komplexen mit AlMe_3 enthaltendem MAO zeigen auch eine deutliche Tendenz zum Austausch aller Liganden durch Methylgruppen, wobei die Methylierungsfähigkeit von AlMe_3 im Vergleich der von MAO sogar noch überlegen ist.⁷³

Das XANES-Spektrum für Cr/AlMe₃ im Vergleich zu Cr/MMAO (Abbildung 30b) zeigt ebenfalls den Verlust des intensiven Doppelsignals der White Line (6006,1 eV und 6016,5 eV) wie mit MMAO, welches für den an das Chrom koordinierten acac-Liganden charakteristisch ist. Lösungen mit Cr(acac)₃/PNP und MMAO weisen zwei Vorkantensignale auf. Der Vorkantenpeak bei ca. 5991 eV ist auch mit AlMe₃ sichtbar, der zweite Peak fehlt jedoch. Neben dem Vorkantenmerkmal ändert sich auch die Kantenposition beim Hinzufügen des Aktivators aufgrund der Änderungen des Oxidationszustands (*vide infra*).

Beides weist auf eine veränderte Symmetrie im neu entstandenen Komplex hin. Die Bestimmung des Chromvalenzzustands anhand von K-Kanten-Daten gestaltet sich schwierig, da die Vorkanten- und XANES-Region von der Ligandenumgebung abhängt und auch durch das Vorhandensein verschiedener Spezies beeinflusst wird, die im Spektralsignal gemittelt werden.^{53, 156} Es ist daher hervorzuheben, dass die folgende Diskussion unter der Arbeitshypothese zu betrachten ist, dass ein geringer Anteil an Cr^I, gemäß den ESR-Ergebnissen, vorliegt.

Anhand der Kantenposition kann unter anderem der durchschnittliche Oxidationszustand in der Lösung festgestellt werden. Es wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Kantenposition E₀ etabliert,^{118, 156, 167, 168} von denen zwei in dieser Arbeit angewendet wurden, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Methode 1 von Tromp et al.¹⁵⁶ verwendet den letzten Randbeitrag vor der White Line, der aus der zweiten Ableitung des Spektrums bestimmt wird. Methode 2 basiert auf der Energie der normalisierten Absorption beim Wert von 0,5 im Kantensprung (entspricht dann E₀). Beide Methoden zeigen einen ähnlichen Verschiebungstrend wie in Tabelle 4 dargestellt. Methode 1 führt zu einer Kantenverschiebung von maximal 2 eV zwischen dem Cr^{III}-Vorläufer und der Cr(acac)₃/PNP/Aktivator-Lösung, während die zweite Methode eine maximale Kantenverschiebung von 5,0 eV zwischen der Cr(acac)₃/PNP/Aktivator-Lösung und dem reinen Cr^{III}-Vorläufer zeigt. In früheren XAS-Studien zur Cr-katalysierten Ethen-Oligomerisierung wurde festgestellt, dass die aktivierte Cr-Spezies den Oxidationszustand +II aufweist.^{53, 166} Die nach Methode 1 für Cr(acac)₃/PNP/MMAO ermittelte relevante Energie stimmt mit der Energie in der Referenz von Tromp et al.¹⁵⁶ überein und bestätigt somit den hier verwendeten Ansatz. Dieser Wert dient im Weiteren als Referenzwert.⁵³ Unter Berücksichtigung des Cr^I-Gehalts von 2 % mit MMAO als Aktivator kann davon ausgegangen werden, dass Cr^{II} die dominierende Spezies darstellt.

Tabelle 4: Vergleich der Methoden 1 und 2.

Aktivator-Lösung	Vorkantenpeak [eV]	Meth. 1: E ₀ [eV] (Verschiebung relativ zu Cr(acac) ₃)	Meth. 2: E ₀ [eV] (Verschiebung relativ zu Cr(acac) ₃)
Cr(acac) ₃	5990,1 / 5992,6	6005,1	6001,3
Cr(acac) ₃ /PNP/MMAO	5986,0 / 5992,0	6003,6 (-1,5)	5996,3 (-5,0)
Cr(acac) ₃ /PNP/AlMe ₃	5992,0	6004,9 (-0,2)	5997,8 (-3,5)
Cr(acac) ₃ /PNP/AlEt ₃	5990,5	6003,7 (-1,4)	5996,3 (-5,0)
Cr(acac) ₃ /PNP/Al ⁱ Bu ₃	5986,5 / 5991,0	6005,0 (-0,1)	5998,0 (-3,3)
Cr(acac) ₃ /PNP/AlOct ₃	5990,5	6004,1 (-1,0)	5996,6 (-4,7)

Wird AlMe_3 als Aktivator eingesetzt, können auch Cr^{II} -Komplexe als aktive Spezies nachgewiesen werden, wobei sogar ein noch geringerer Cr^{I} -Anteil durch die ESR beobachtet wird (Tabelle 6, Seite 62). Wie auch in der Literatur beschrieben, zeigte sich jedoch eine viel geringere Aktivität und niedrigere 1-Octen-Selektivität.^{10, 28, 92, 148, 169} Für AlMe_3 werden keine langkettigen Produkte ($C > 4$) beobachtet. Folglich lässt sich keine eindeutige Korrelation zwischen der Kantenverschiebung, das heißt dem durchschnittlichen Oxidationszustand, und der beobachteten Aktivität und Selektivität herstellen. Aus dem Gehalt an nachgewiesenem Cr^{I} mit Hilfe der ESR Spektroskopie im Vergleich zu den beobachteten Verschiebungen wird gefolgert, dass Ligandeneffekten eine wichtige Rolle zukommt. Daher ist es sinnvoll, strukturelle Unterschiede zur Erklärung der beobachteten Unterschiede im katalytischen Verhalten zu berücksichtigen.

Detailliertere Schlussfolgerungen zu Änderungen der Cr-Koordination in Gegenwart der verschiedenen Aktivatoren können nicht allein auf der Grundlage des XANES-Bereiches abgeleitet werden. Die lokale Struktur kann nur durch Untersuchungen der EXAFS-Daten eingehender untersucht werden. Die Ergebnisse der EXAFS-Analyse sind in Tabelle 5 und Abbildung 31 zusammengefasst. Die Interpretation dieser Daten erfolgt anhand eines einzelnen, durchschnittlichen Strukturmodells, das einer Cr^{II} -Spezies zugeordnet ist. Aufgrund des Vorhandenseins von Cr^{I} unterliegen die aus den Strukturparametern abgeleiteten vorgeschlagenen Strukturen jedoch einer systematischen Abweichung, die in Tabelle 5 von oben nach unten zunimmt. Eine Einschränkung der hier beschriebenen EXAFS-Analyse ist außerdem die relativ lange Zeitskala für die Datenerfassung ($\sim 3\text{-}6$ h), bedingt durch die geringe Konzentration und die zu untersuchende niedrige Energie der Cr-Kante.

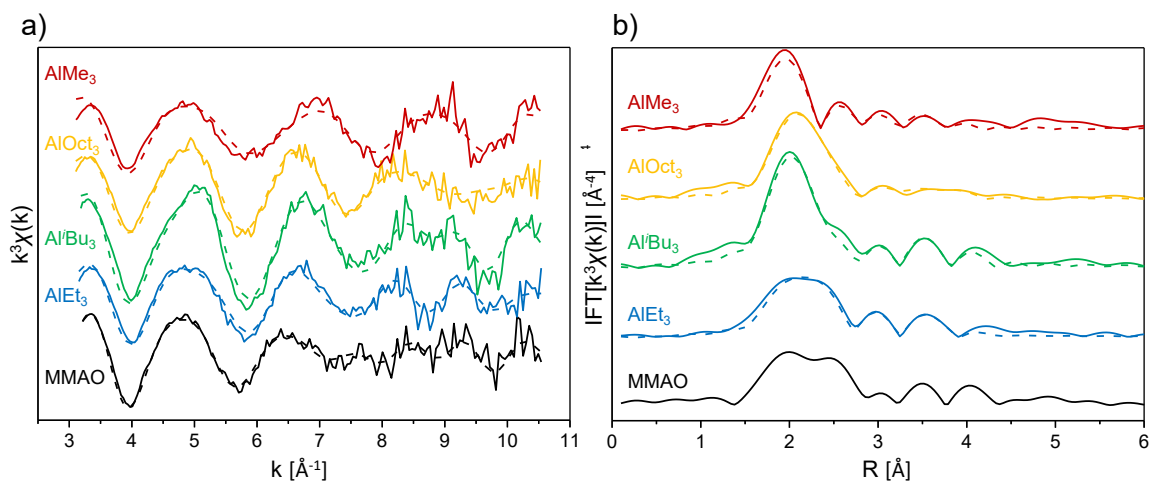


Abbildung 31: Experimentelle (durchgezogene Linien) und berechnete EXAFS-Spektren (gestrichelte Linien) der verschiedenen $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{Aktivator}$ -Lösungen. © gedruckt mit Genehmigung von Referenz 162.

Tabelle 5: Nachbaratome, Koordinationszahlen und Abstände abgeleitet durch EXAFS-Analyse für die Cr(acac)₃/PNP/Aktivator-Lösungen.

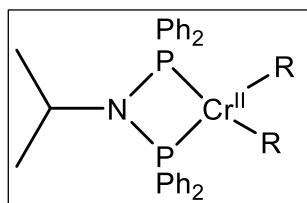
Probe	Abs-Bs ^{a)}	N(Bs) ^{b)}	R(Abs-Bs) ^{c)} [Å]	σ ^{d)} [Å ⁻¹]	R ^{e)} [%]	Ef ^{f)} [eV]	Afac ^{g)}
reines Cr(acac) ₃	Cr-O	6	1,96±0,02	0,055±0,006	26,74	5,90	0,8000
	Cr-C	6	2,91±0,03	0,067±0,007			
	Cr-C	3	3,18±0,03	0,032±0,003			
Cr(acac) ₃ / PNP/ MMAO	Cr-C	2,0±0,2	2,03±0,02	0,059±0,006	22,38	10,45	0,8000
	Cr-P	2,1±0,2	2,38±0,02	0,105±0,011			
	Cr-N	1,7±0,2	2,80±0,03	0,112±0,011			
Cr(acac) ₃ / PNP/AlMe ₃	Cr-C	2,6±0,3	2,04±0,02	0,032±0,003	28,59	7,21	0,8000
	Cr-C	0,9±0,1	2,29±0,02	0,032±0,006			
	Cr-C	2,3±0,2	2,83±0,03	0,112±0,011			
Cr(acac) ₃ / PNP/AlEt ₃	Cr-C	2,1±0,2	2,04±0,02	0,039±0,004	22,91	8,70	0,8000
	Cr-P	1,0±0,1	2,36±0,02	0,050±0,005			
	Cr-N	1,0±0,1	2,91±0,03	0,039±0,004			
Cr(acac) ₃ / PNP/Al ⁱ Bu ₃	Cr-C	3,5±0,4	2,03±0,02	0,032±0,003	23,96	8,54	0,8000
	Cr-P	1,0±0,1	2,34±0,02	0,063±0,006			
	Cr-N	0,5±0,1	2,97±0,03	0,032±0,003			
Cr(acac) ₃ / PNP/AlOct ₃	Cr-C	2,2±0,2	2,05±0,02	0,032±0,003	21,98	8,95	0,8000
	Cr-P	1,5±0,2	2,34±0,02	0,081±0,008			
	Cr-N	0,7±0,1	2,92±0,03	0,089±0,009			

Alle Werte sind gemittelte Werte der k-Gewichtung k = 1-3. a) Abs = Röntgenstrahlen absorbierendes Atom, Bs = Rückstreungsatom, b) Anzahl der Rückstreungsatome, c) Abstand des absorbierenden Atoms zum Rückstreungsatom, d) Debye-Waller-ähnlicher Faktor, e) Anpassungsindex, f) Fermi Energie, die die Verschiebung zwischen Theorie und Experiment erklärt, g) Amplitudenreduzierungsfaktor.

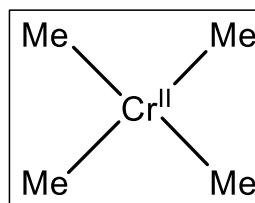
Als Ausgangsstruktur für das Anpassungsverfahren wurde ein Modell mit zwei Kohlenstoffatomen bei 2,0 Å, zwei Phosphoratomen bei 2,4 Å und einem Stickstoffnachbarn bei 2,8 Å verwendet. Rückstreuungseignisse bei etwa 3,4 bis 3,9 Å müssen mit einbezogen werden, um eine zufriedenstellende Anpassung an die ungefilterten Daten zu erreichen. Sie werden mit Kohlenstoff als leichtem Rückstreuer modelliert, enthalten jedoch keine verlässlichen Strukturinformationen, da sich die Streuung von leichten Atomen mit mehreren Streusignalen in diesen Abständen überlagert. Sie sind daher nicht in Tabelle 5, sondern im Anhang (Tabelle A. 2) aufgeführt.

Für das bekannte Cr(acac)₃/PNP/MMAO-System finden sich die Bindungsabstände und Koordinationszahlen in guter Übereinstimmung mit der vorherigen Studie.⁵³ Zusammen mit den XANES-Daten ist auch hier die Bildung des (PNP)Cr^{II}(CH₃)₂-Komplexes als aktive Spezies wahrscheinlich (Schema 11). In Gegenwart des AlMe₃-Aktivators wird jedoch eine völlig andere Struktur gefunden. Simulationen, die eine Cr-P-Schale miteinschließen, führten zu statistisch nicht signifikanten Ergebnissen. Stattdessen spiegeln die in Tabelle 5 aufgeführten Anpassungen die vollständige Methylierung des Cr-Zentrums wider und führen zu einem [Cr(CH₃)_n]ⁿ⁻²-Komplex mit n≈4. Die Anpassung mit einer dritten Cr-C-Schale führte zu valideren Ergebnissen als durch Einbeziehen einer Cr-N-Schale (Schema 12). Die effektive Methylierung durch AlMe₃ verhindert somit die Koordination des PNP-Liganden. In Gegenwart eines sehr wirksamen Alkylierungsmittels,

wie AlMe_3 , ist der Austausch von acac durch Methyl bevorzugter als die Koordination des PNP-Liganden.



Schema 11: Hypothetische Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ mit MMAO.



Schema 12: Mögliche Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ mit AlMe_3 .

Wie anfänglich erwähnt, verändert sich bei Zugabe von MMAO die Farbe der Cr/PNP -Lösung von violett zu bräunlich, was auf die enthaltene Cr^{II} -Spezies hinweist.⁵² Auch durch die anderen Aktivatoren ändert sich die Farbe in verschiedenen Abstufungen (Abbildung 32). Diese unterschiedlichen Ausprägungen der Farbe könnten unter Umständen auf einen unterschiedlichen Gehalt an Cr^{II} in der Lösung hindeuten. So ist mit AlMe_3 wie bei MMAO ebenfalls ein deutlicher Braunton erkennbar, was auf vergleichbare Mengen an Cr^{II} in Lösung schließen lässt und durch die XANES- und ESR-Daten bestätigt wird. Für die restlichen Aktivatoren ($\text{R} = \text{Et}$, tBu und Oct) verändert sich jedoch die Farbe der Lösung zu rotbraun für AlEt_3 und für Al^iBu_3 sowie AlOct_3 zu grünbraun, was offenbar durch unterschiedliche Anteile von Cr^{II} bedingt ist.

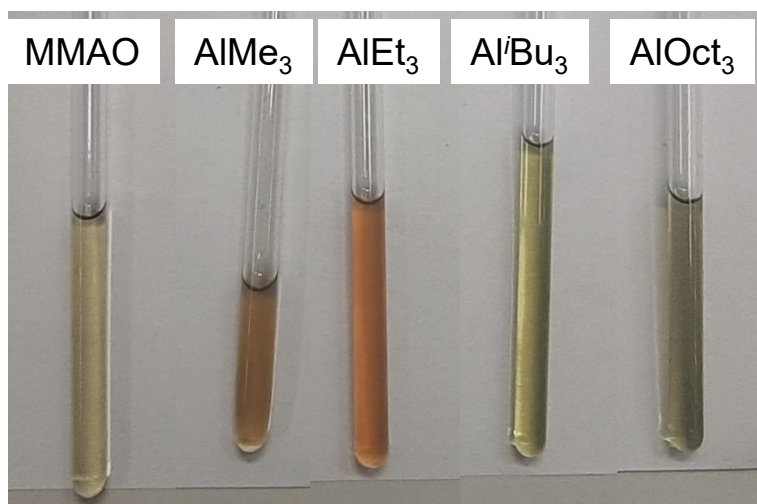


Abbildung 32: Farbveränderung der Lösungen von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ nach Zugabe der verschiedenen Aktivatoren.

In Gegenwart von AlEt_3 und AlOct_3 wurde eine viel höhere Menge Cr^{I} gebildet: 15 % für AlEt_3 bzw. doppelt so viel für AlOct_3 (Tabelle 6, Seite 62). Beide zeigen eine geringere Aktivität und 1-Octen-Selektivität im Vergleich zu MMAO, bei ähnlichen Ethenumsätzen. Allerdings unterscheiden sich die 1-Octen-Selektivitäten deutlich. So wurde für AlEt_3 eine 1-Octen-Selektivität von 0 % und für AlOct_3 von 32 % erreicht. Bei Letzterem entsteht sogar ein polymerartiges Produkt in geringen

Mengen. Der Unterschied zeigt sich auch in den ESR-Spektren, aus denen ersichtlich ist, dass das ESR-Signal von PNP-koordiniertem Cr^I bei $g = 2,0017$ von AlEt_3 zu AlOct_3 an Intensität gewinnt, während es für MMAO vernachlässigbar ist (Abbildung 33).

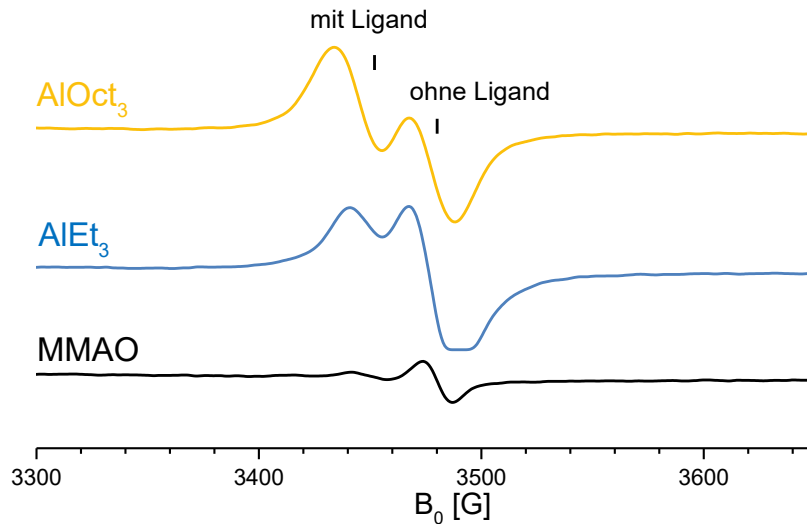


Abbildung 33: ESR-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ mit MMAO, AlEt_3 und AlOct_3 in Cyclohexan, bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ und 20 bar Ethen.

Im UV-Vis-Spektrum entsteht für beide Aktivatoren nach Zufügen zur $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ -Lösung eine sehr breite Absorptionsbande bei $\sim 275\text{ nm}$ (Abbildung 34a). Die UV-Vis-Spektren der reinen Aktivatoren (Abbildung A. 7) zeigen, dass die veränderte Absorptionsbande nicht von den Aktivator-Lösungen stammen kann, was auf eine veränderte Koordination des PNP und/oder der Alkylgruppen im Vergleich zu MMAO-System schließen lässt.

Die erhaltenen XANES- (Abbildung 34b) und EXAFS-Ergebnisse (Tabelle 5) für $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ nach Zugabe von AlEt_3 und AlOct_3 , sind allerdings sehr ähnlich.

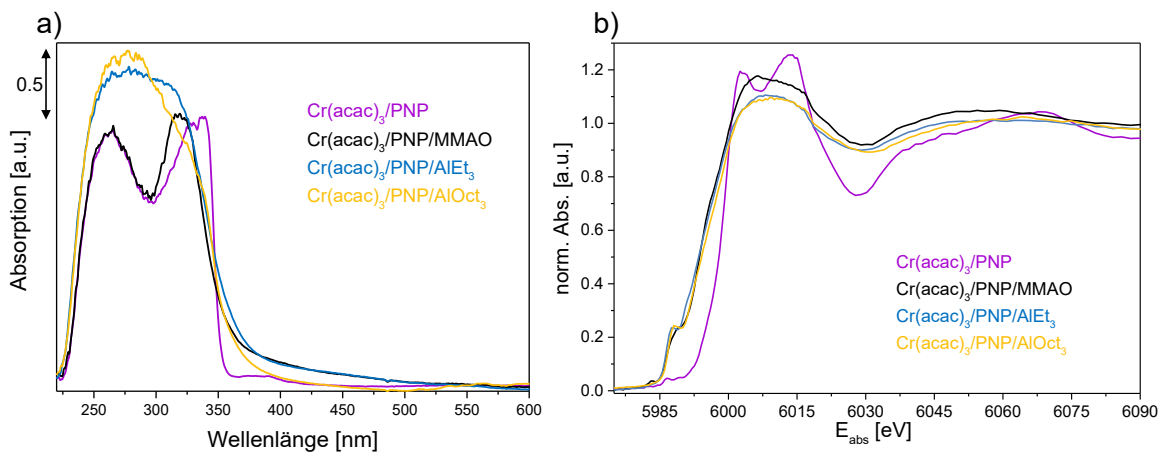
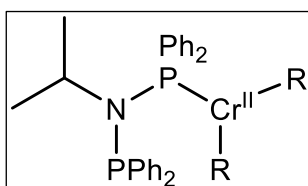


Abbildung 34: a) UV-Vis-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ und AlEt_3 bzw. AlOct_3 und b) entsprechende XANES-Spektren.

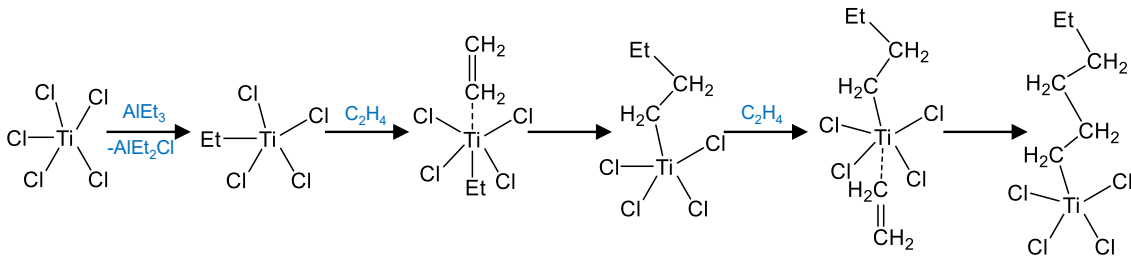
Lösungen mit $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ und MMAO weisen zwei Vorkantensignale auf. Der Vorkantenpeak bei etwa 5991 eV ist auch bei AlEt_3 bzw. AlOct_3 vorhanden, der zweite Peak fehlt jedoch. In beiden Fällen wird Cr von etwa zwei Kohlenstoffatomen koordiniert. Im Gegensatz zum MMAO-System weisen die Fitting-Ergebnisse auf die Koordination von nur einem P-Atom des PNP-Liganden (an das Cr-Zentrum) hin. Darüber hinaus vergrößert sich der Cr-N-Bindungsabstand in beiden Systemen. Dies könnte darauf hindeuten, dass die größeren Alkylgruppen die vollständige Koordination des PNP-Liganden unter Bildung eines Chelatkomplexes behindern (Schema 13). Aufgrund des Vorhandenseins von 15 % bzw. 30 % Cr^{I} unterliegen die aus den Strukturparametern abgeleiteten vorgeschlagenen Strukturen jedoch einer systematischen Abweichung. Es wird bei diesen Proben die Cr^{II} -P-Koordinationszahl in Tabelle 5 überschätzt. Mit zunehmender Länge oder Verzweigung der Alkylreste wird die einzählige Koordination von PNP bevorzugt, was wahrscheinlich in der sterischen Hinderung der Alkylreste begründet liegt. Dies wiederum erleichtert die weitere Reduktion zu Cr^{I} , welches in Übereinstimmung mit den intensiveren ESR-Signalen für beide Aktivatoren steht.



Schema 13: Hypothetische Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ mit AlEt_3 bzw. AlOct_3 .

In Gegenwart von AlOct_3 wird mit 32 % die größte 1-Octen-Selektivität aller Aluminiumalkyl-Aktivatoren erreicht. Die Vermutung liegt nahe, dass die 1-Octen-Bildung vom Octylrest des Aktivators ausgeht. Durch eine β -Hydrid-Eliminierung wäre es hierbei möglich, dass 1-Octen gebildet wird. Es konnte jedoch durch Blindversuche *ohne* Ethen gezeigt werden, dass aus dem Aktivator selbst nur Octan entsteht, welches auch in den Versuchen *mit* Ethen gefunden wurde, wodurch gut zwischen Produkt aus der Tetramerisierung und Produkt vom Aktivator selbst unterschieden werden kann. Die Bildung von 1-Octen aus AlOct_3 kann hiermit ausgeschlossen werden.

Des Weiteren konnte bei diesen Versuchen auch festgestellt werden, dass Polymer nur dann entsteht, wenn Ethen anwesend ist. Möglicherweise sind die Alkylreste zu sperrig, sodass der benötigte Metallazyklus (Schema 4, Einleitung) zur Produktion von 1-Octen nicht gebildet werden kann. Das Polymer könnte somit durch koordinative Insertionspolymerisation von Olefinen mit einem Übergangsmetallkomplex entstehen.^{170, 171} Das berühmteste Beispiel dafür ist das Ziegler-Natta-Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, welches technische Anwendung in der Synthese von Polyethylen und Polypropylen findet (Schema 14).⁴



Schema 14: Ziegler-Natta-Katalyse durch koordinative Insertionspolymerisation von Olefinen.⁴

Für die Aktivierung mit Al^iBu_3 ergeben sich im Vergleich zu den vorherigen Aktivatoren weitere Unterschiede. Im *in situ* UV-Vis-Spektrum mit Al^iBu_3 (Abbildung 35a) ist die Bande bei 325 nm viel geringer ausgeprägt als mit MMAO und zeigt immer noch den Ansatz einer Bande bei 336 nm, welche vom acac-Liganden stammt. Der Grund hierfür könnte sein, dass Al^iBu_3 die Alkylierung und die optimale Koordination von PNP an das Cr-Zentrum behindert. Dies bedeutet, dass der acac-Ligand am Cr teilweise koordiniert bleibt, wie auch aus den XANES-Daten hervorgeht (Tabelle 5).

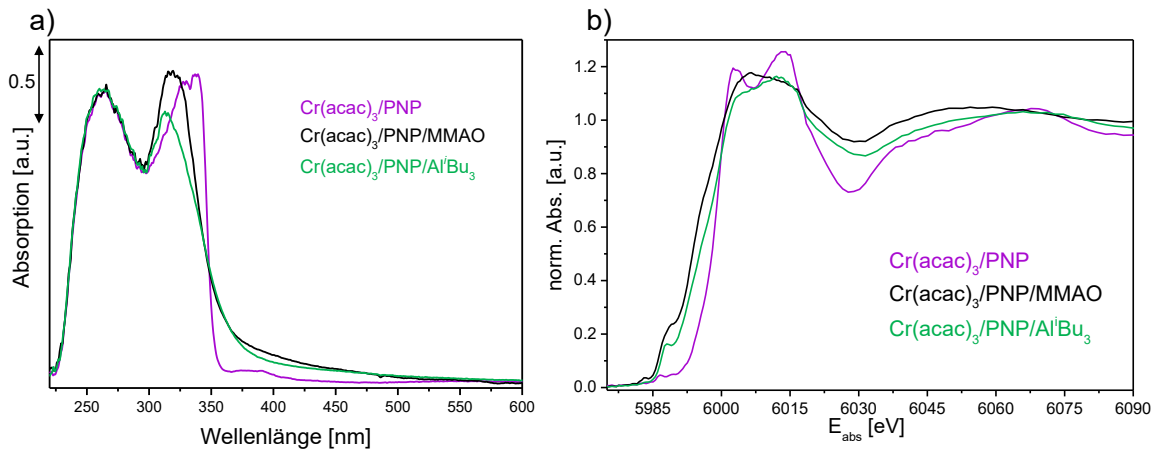
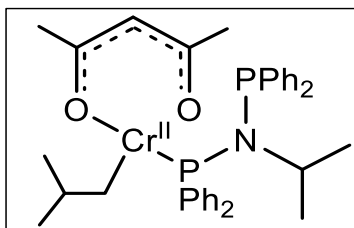


Abbildung 35: a) UV-Vis-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ mit MMAO sowie Al^iBu_3 und b) die entsprechenden XANES-Spektren.

Die Aktivierung mit Al^iBu_3 weist in der XAS ein anderes Bild auf. Für die Anpassung des XANES-Spektrums war eine neue Parameteranpassung nötig. Für die erste Koordinationssphäre bei $\approx 2,0 \text{ \AA}$



Schema 15: Vorgeschlagene Struktur der aktiven Spezies nach Aktivierung von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}$ mit Al^iBu_3 .

wird ein gefitteter C-Atom-Wert von $3,5 \pm 0,4$ erhalten, was fast dem doppelten Wert des MMAO-Systems entspricht. Wie bei AlEt_3 und AlOct_3 ist nur ein Phosphoratom mit einem gegenüber MMAO leicht verkürzten Cr-P-Abstand ans Cr-Zentrum koordiniert. Darüber hinaus ist die Anzahl der koordinierten Stickstoffatome bei $2,97 \text{ \AA}$ nahezu Null und der Cr-N-Abstand im Vergleich zu den AlEt_3 - und AlOct_3 -Systemen noch einmal weiter erhöht. Die XANES-Daten (Abbildung 35b) zeigen immer noch eine schwache Doppelsignalstruktur der White Line, welche für den acac-Liganden

charakteristisch ist. Des Weiteren weisen Lösungen mit Al^iBu_3 ebenfalls zwei Prepeaks auf, wobei ihre Position im Vergleich zu MMAO jedoch zu niedrigeren Energien verschoben ist (Tabelle 5). In Anbetracht der Tatsache, dass leichte Elemente wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff als Rückstreuer durch EXAFS nur sehr schwer zu unterscheiden sind, können die erhaltenen Koordinationszahlen somit durchaus als eine Mischung von Cr-*i*-Butyl-, Cr-acac- und Cr-P-Spezies interpretiert werden. Die deutlich erhöhte Kohlenstoffanzahl entsteht somit entweder durch den weiterhin koordinierten acac-Liganden und/oder aber jedoch durch *iso*-Butylsubstituenten, wodurch sich die gemittelte „scheinbare“ Kohlenstoffanzahl in unmittelbarer Umgebung des Chromzentrums erhöht. Auch im Fall von Al^iBu_3 bleibt zu erwähnen, dass aufgrund des Vorhandenseins von 28 % Cr^I die aus den Strukturparametern abgeleitete Struktur (Schema 15) einer Abweichung unterliegt. Auch zeigt hier das erhöhte Cr^I-Signal, dass die einzählige Koordination des PNP-Liganden die weitere Reduktion zu Cr^I erleichtert.

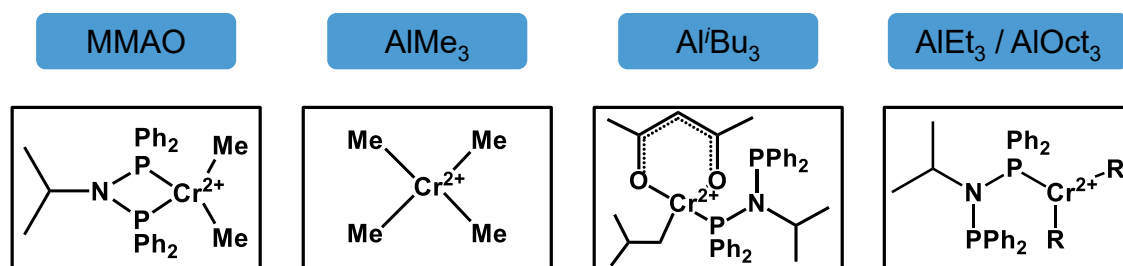
Tabelle 6: Selektivität von 1-Octen und 1-Hexen, Cr^I-Anteil und Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit.

Aktivator	S_{C<6} [%]	S_{1-Hexene} [%]	S_{1-Octene} [%]	Cr^I [%]	Aktivität [g _{Ethen} /g _{Cr} /h]
MMAO	22	13	65	2	60326
AlMe ₃	100	0	0	0,5	25441
AlEt ₃	66	34	0	15	32710
Al ⁱ Bu ₃	75	23	2	28	29075
AlOct ₃	51	17	32	30	39979

Allgemeine Reaktionsbedingungen: Cr(acac)₃: 1,25 mM, PNP-Ligand: 1,25 mM, Aktivator: 200 Äquiv, Lösungsmittel: Cyclohexan, 20 bar Ethen, 40 - 45 °C, 200 µl Reaktionslösung.

4.2 Struktur-Aktivitäts-Beziehung

Basierend auf der kombinierten Auswertung aller spektroskopischen *in situ* Ergebnisse ist es möglich, eine Struktur-Aktivitäts-Korrelation zu erhalten. Die postulierten Strukturen des aktiven Cr-Komplexes, der in Cyclohexan beim Mischen des Cr(acac)₃ mit dem Ph₂PN(*i*Pr)PPh₂-Liganden und verschiedenen Aktivatoren gebildet wird, sind in Schema 16 noch einmal zusammenfassend dargestellt.



Schema 16: Postulierte Strukturen der aktiven Komplexe, die *in situ* aus $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2$ und verschiedenen Aktivatoren gebildet wurden.

Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass es sich bei den Strukturen um das Ergebnis des kombinierten spektroskopischen Ansatzes von *in situ*- ESR, UV-Vis, ATR-IR und XAS unter Berücksichtigung der individuellen methodischen Einschränkungen handelt. Jedoch können ausgehend von den Strukturvorschlägen für die jeweiligen Cr-Komplexe Aussagen zu deren Aktivität gemacht werden.

In Abwesenheit eines Aktivators tritt keine Reaktion zwischen $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und PNP auf. Die Zugabe der jeweiligen Aktivatoren mit Ausnahme von AlMe_3 ermöglicht die Koordination von PNP an das Cr-Zentrum. Nur im Fall von MMAO wird eine zweizählige Koordination der P-Atome beobachtet, während in Gegenwart von AlR_3 ($\text{R} = \text{Et}$, tBu oder Oct) der PNP-Ligand nur über ein P-Atom koordiniert. Höchstwahrscheinlich besteht eine Konkurrenzsituation um die Besetzung vakanter Koordinationsstellen, die durch Abstraktion des acac-Liganden vom Cr-Zentrum erzeugt werden und zwar zwischen Alkylierung des Cr-Zentrums durch den Aktivator einerseits und der Koordination von PNP andererseits.

In Gegenwart eines sehr wirksamen Alkylierungsmittels, wie AlMe_3 , wird eine vollständige Methylierung beobachtet. Mit zunehmender Länge und/oder Verzweigung der vom Aktivator auf das Cr-Zentrum übertragenen Alkylgruppen wird aus den EXAFS-Ergebnissen eine einzählige Koordination des PNP-Liganden abgeleitet, welche wahrscheinlich durch die räumliche Ausdehnung der Alkylreste bestimmt wird.

Eine Verringerung der Alkylierungsrate mit steigender Länge des Alkylrests in der Reihenfolge Methyl > Ethyl > Allyl > Propyl > Butyl wurde genauso auch in anderen Alkylierungsreaktionen gefunden.^{172, 173} Dies könnte ein Grund dafür sein, dass mit dem verzweigten Al^iBu_3 -Aktivator keine vollständige Substitution von acac möglich ist.

Der Ersatz von acac durch PNP und/oder Alkylgruppen geht mit der Reduktion des Cr-Zentrums einher. Dies ist sowohl aus der XAS- als auch aus der UV-Vis- und der ESR-Spektroskopie ersichtlich, wobei die ESR selektiv nur Cr^{I} detektiert, während XAS den durchschnittlichen Chromvalenzzustand widerspiegelt. Vernachlässigbare Mengen an Cr^{I} wurden sowohl mit MMAO als auch mit AlMe_3 gemessen. Der durch EXAFS in Gegenwart von MMAO identifizierte $(\text{PNP})\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CH}_3)_2$ -Komplex impliziert, dass das Cr-Zentrum zweiwertig ist. Da die relative Verschiebung der XANES-Kantenenergien für alle AlR_3 -Aktivatoren im Hinblick auf MMAO vergleichsweise gering ist, beträgt der Chromvalenzzustand der Hauptfraktion in allen Fällen +II.

Die mittels EXAFS festgestellten Unterschiede in der Cr-Koordination und die unterschiedlichen Anteile von Cr^I in Gegenwart von AlR₃ sind demnach für die geringen Abweichungen der Kantenenergien verantwortlich. Die Reduktion zu Cr^I, von dem angenommen wird, dass es katalytisch inaktiv ist,⁵³ ist für die Methylierungsaktivatoren AlMe₃ und MMAO vernachlässigbar. Die Cr^I-Bildung nimmt in der Reihenfolge AlEt₃ < AlⁱBu₃ < AlOct₃ mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigung des Alkylrestes zu, wodurch eine schnelle Koordination von PNP gehemmt wird. Andererseits ist bekannt, dass die Chelatisierung durch PNP eine weitere Reduktion von Cr^{II} verhindert.⁵⁵ Es ist daher leicht nachvollziehbar, dass nicht nur der Gesamtgehalt an Cr^I, sondern auch der Prozentsatz an PNP-haltigem Cr^I-Komplex mit zunehmender Kettenlänge/Verzweigung des Alkylrests ansteigt, was in den Fällen AlEt₃, AlⁱBu₃ und AlOct₃ zu einer einzähnigen Koordination von PNP führt. Ein Vergleich der hypothetischen Struktur der *in situ* gebildeten Cr-Komplexe mit der katalytischen Aktivität (Tabelle 6) legt die folgenden Beziehungen nahe:

Die höchste Aktivität bei gleichzeitig höchster Selektivität von 1-Octen und unterdrückter Bildung kurzkettiger Produkte wird mit MMAO als Aktivator erreicht, wenn der PNP-Ligand über beide P-Atome zweizähnig an das Cr-Zentrum koordiniert und einen geeigneten Chelatkomplex ausbildet. Zusammen mit den zwei zusätzlichen CH₃-Liganden wird eine optimale sterische Konfiguration gebildet. Dies stabilisiert das Metallazyklus-Intermediat (Schema 4, Einleitung), von dem angenommen wird, dass es bei der anschließenden Koordination von Ethen an die (PNP)Cr^{II}(CH₃)₂-Spezies gebildet wird, aus der schließlich 1-Octen freigesetzt wird.^{35-37, 53, 64, 68, 76, 162, 174}

Dies ist offensichtlich nicht möglich, wenn der PNP-Ligand nicht an das Cr-Zentrum koordiniert, wie im Falle von AlMe₃. Hierbei entstehen nur kurzkettige Produkte mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen. Die einzähnige Koordination von PNP (mit AlEt₃, AlⁱBu₃ und AlOct₃) erhöht den Prozentsatz von 1-Hexen. Jedoch wird dieser Effekt mit zunehmender Kettenlänge/Verzweigung des Alkylrests abgeschwächt, da es wegen der sterischen Hinderung nicht zur Ausbildung des Chromazyklus-Intermediats kommen kann. Bei AlOct₃, dem längsten Alkylrest am Aktivator, wird die Bildung langer Polymerketten begünstigt.

4.3 Schlussfolgerungen zum Einfluss des Aktivators

Durch Kombination der komplementären spektroskopischen *in situ* Techniken ATR-IR, UV-Vis, ESR und XAS konnten neue Erkenntnisse zur Funktion des Aktivators bezüglich der für die Ethen-Tetramerisierung gebildeten aktiven Spezies gewonnen werden. Durch die mit allen angewandten spektroskopischen Techniken erhaltenen Ergebnissen konnte übereinstimmend bestätigt werden, dass in Abwesenheit eines Aktivators keine Koordination des PNP-Liganden an Cr(acac)₃ erfolgt.

Während des Aktivierungsprozesses konkurrieren der PNP-Ligand und die Alkylgruppen des Aktivators um die Besetzung der durch Abstraktion der acac-Liganden entstandenen vakanten Koordinationsstellen am Cr. In Übereinstimmung mit Literaturdaten wurde festgestellt¹⁷², dass die Alkylierung mit Methylresten von AlMe₃ am schnellsten ist. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen,

dass die Koordination von PNP behindert wird. Folglich werden mit diesem Aktivator keine C>4-Produkte gebildet.

Die zweizählige Koordination des Liganden unter Bildung eines PNP-Cr-Chelatkomplexes ist von substantieller Bedeutung für die Erzielung einer maximalen Selektivität von 1-Octen, die nur mit MMAO erreicht wird. Ein zunehmender sterischer Effekt der Alkylreste aufgrund einer höheren Kettenlänge und/oder Verzweigung begünstigt die einzählige Koordination des PNP-Liganden am Cr-Zentrum durch nur ein Phosphoratom, wobei kein Chelatkomplex gebildet wird. In diesen Fällen ist 1-Hexen durch Blockade eines größeren Metallazyklus-Intermediats, neben signifikanten Mengen kurzkettiger Produkte, das Hauptprodukt.

Bei allen getesteten Aktivatoren wird das ursprüngliche Cr^{III} aus der Vorstufe zu Cr^{II} reduziert, was in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen als Teil des aktiven Cr^{II}/Cr^{IV}-Redoxzyklus angesehen wird.^{25, 50, 53, 95, 169} Eine weitere Reduktion zu Cr^I tritt mit zunehmender sterischer Hinderung der Alkylreste in den Aktivatoren auf und erreicht mit ca. 30 % den höchsten Wert für AlOct₃. Im Vergleich zu den Effekten der PNP-Koordination scheint dies jedoch eine untergeordnete Rolle für die katalytische Aktivität zu spielen.

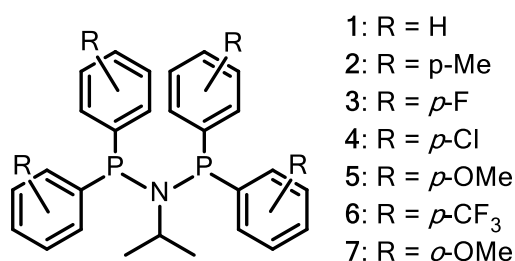
5. Einfluss der Ligandenmodifikation auf das Reaktionsverhalten

Im vorherigen Kapitel konnte festgestellt werden, dass der Einfluss des Liganden eine deutlich größere Rolle spielt als z. B. die Reduktion von Cr^{III} zu Cr^I, welches als Desaktivierung des aktiven Katalysators interpretiert wird. Es konnte gezeigt werden, dass eine zweizählige Koordination des PNP-Liganden die optimale Konfiguration darstellt und dadurch die 1-Octen-Selektivität erhöht wird.

Basierend auf Literaturdaten ist es wahrscheinlich, dass die Substituenten an den Phenylringen der Ph₂P-Gruppen die elektronische Situation und damit die Koordinationseigenschaften sowie das Redoxverhalten des Cr-Zentrums beeinflussen.^{35, 61, 76, 81, 82, 100} Spektroskopische Untersuchungen für entsprechende Cr-Komplexe sind jedoch selten.

Um den Einfluss elektronenschiebender oder -ziehender Substituenten an den Phenylringen des PNP-Liganden auf die elektronischen Eigenschaften und die sterische Situation des Cr-Zentrums, im Vergleich zum ursprünglichen PNP-Liganden, zu untersuchen, wurden verschieden substituierte (RPh)₂PN(iPr)P(RPh)₂-Liganden (*s*-PNP) verwendet, wobei der Substituent entweder in *para*- oder in *ortho*-Position steht (Schema 17), während alle anderen Bedingungen konstant gelassen wurden. Dies ermöglicht, zwischen rein elektronischen, sterischen und zusätzlichen Koordinationseffekten zu unterscheiden.

In der Literatur wird diskutiert, dass die substituierten Phenylgruppen sowohl die Ligandenkoordination als auch die für die Reaktion notwendige Koordination von Ethen und die Wechselwirkung des Aluminiumaktivators am Cr-Zentrum beeinflussen.^{35, 61, 76, 81, 82, 100} Letzterer Effekt könnte erstens die Komplexgeometrie der aktiven Spezies ändern und zweitens die Reduktion des Cr-Vorläufers beeinflussen und dadurch die Aktivität und Selektivität der Reaktion verändern. Zur genaueren Bestimmung des Einflusses dieser Faktoren wurden in der vorliegenden Arbeit ESR-, UV-Vis-, ATR-IR- und XAS-Spektroskopie *in situ* eingesetzt.



Schema 17: Substituierte Liganden, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Betrachtet werden nur Liganden mit Substitution an den Phenylringen. Der am Stickstoff befindliche Rest wurde nicht variiert. Die Gründe für diese Auswahl werden im Folgenden kurz erläutert:

Wasserscheid et al. konnten in vorherigen Studien zeigen, dass eine Änderung der Alkylkettenlänge am zentralen Stickstoffatom von N-Me zu N-Pr zu einer signifikanten

Verschiebung der Selektivität hin zu kurzkettigeren Produkten führt (1-C₈/1-C₆ (molar): von 2,4 auf 0,5).⁸²

Der Schutz des Stickstoffzentrums ist daher von wesentlicher Bedeutung, da eine freie N-H-Gruppe zu einer schlechten Selektivität und mäßigen Aktivität führt, wahrscheinlich aufgrund von Nebenreaktionen (z. B. *in situ*-Deprotonierung¹⁷⁵) während der Katalyse.⁸³ Mit geschützten sekundären Alkyl-N-Substituenten *i*Pr, Cy (C₆H₁₁) oder größer als Cy konnte eine etwas höhere Gesamtselektivität von 1-Octen erreicht werden als mit primären Alkyl- oder Arylsubstituenten. Eine höhere sterische Hinderung des Stickstoffzentrums führt zu einer Abnahme der 1-Octen-Selektivität. Das katalytische System favorisiert in diesem Falle wieder die selektive Trimerisierung.⁸³ In diesen Studien konnte auch festgestellt werden, dass die sterische Hinderung und nicht die Basizität des N-Substituenten für die Selektivität des katalytischen Systems verantwortlich ist.^{10, 28, 37, 82, 83, 133} Diese Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass der sterische Gesamtanspruch des R¹Ph₂PN(R²)PPh₂R¹-Liganden der Schlüsselfaktor für die Bestimmung der relativen Selektivität zu 1-Octen oder 1-Hexen ist, wobei sterisch anspruchsvollere Liganden die Trimerisierung gegenüber der Tetramerisierung begünstigen. Aufgrund dieser Studien wurde *i*Pr als N-Substituent gewählt und beibehalten, während nur die Substituenten an den Aromaten variieren.

5.1 Reduktion, Aktivität und Produktzusammensetzung

5.1.1 Änderung des Zugabeprotokolls

Das Standardsystem besteht aus einem Cr-Vorläufer, einem PNP-Liganden und einem aluminiumhaltigen Aktivator. Üblicherweise entsteht die aktive Spezies durch aufeinander folgende Zugabe von Cr-Präkursor, Ligand und Aktivator in einem unpolaren Lösungsmittel (CH₂Cl₂).

Zunächst wurde der Einfluss der Zugabereihenfolge untersucht.

In Abbildung 36 sind die zugehörigen *in situ* UV-Vis Spektren dargestellt. Abbildung 36a stellt die Standard-Zugabemethode dar, wobei deutlich gezeigt werden konnte, dass nach Zugabe des Liganden (violette Linie) nur die Bande bei ca. 255 nm an Intensität zunimmt. Es ist keine Änderung im Bereich der d-d-Bande des Chroms (385 nm) zu sehen und demnach liegt keine Änderung in der Koordinationsphäre des Cr vor. Erst nach Zugabe des Aktivators (rote Linie) entsteht eine neue Bande bei ca. 325 nm. Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, kommt es nur zu einer Koordination des Liganden am Cr-Zentrum, wenn der Aktivator zugefügt wird, wodurch vakante Stellen am Chrom entstehen. Diese, nach Aktivatorzugabe entstandene Bande, wurde auf eine Änderung der Cr-Koordinationsumgebung zurückgeführt, die höchstwahrscheinlich auf den Austausch von acac-Liganden durch PNP und/oder CH₃-Gruppe(n) des MMAOs entsteht.

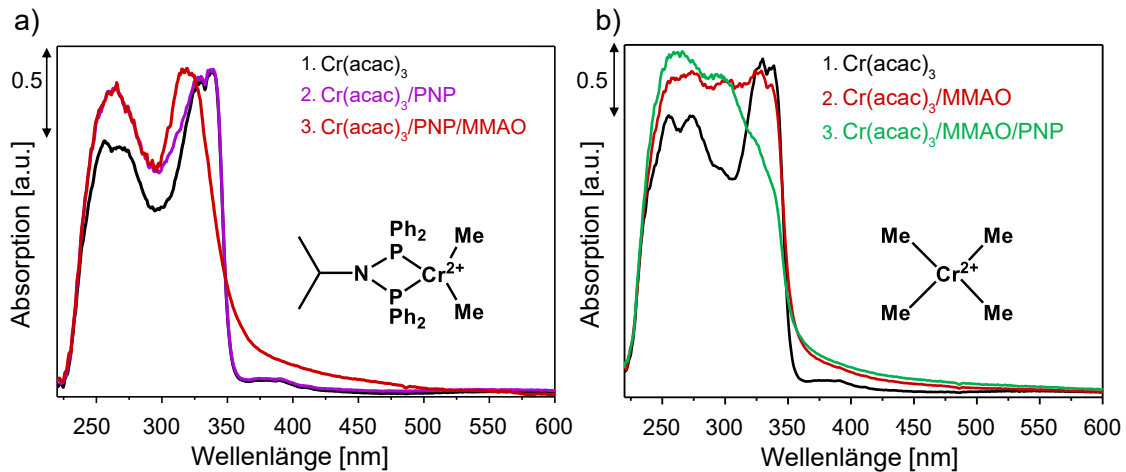


Abbildung 36: Vergleich der *in situ* UV-Vis-Spektren mit geänderter Zugabereihenfolge der Komponenten Cr^{III} , PNP-Ligand und MMAO; a) das Standardprotokoll; b) Zugabe des Aktivators vor dem Liganden.

Wird jedoch erst der Aktivator mit dem Cr-Vorläufer in Kontakt gebracht, gelangt man zu einem anderen UV-Vis-Spektrum (Abbildung 36b). Nach Aktivatorzugabe zur Cr-Lösung (rote Linie) bildet sich eine breite Bande bei ca. 325 nm aus. Wird nun anschließend der PNP-Ligand zu dieser Lösung gegeben (grüne Linie), ist nur ein Anstieg der Absorption bei kürzerer Wellenlänge zu beobachten. Das lässt darauf schließen, dass der Ligand nicht mehr am Cr-Zentrum koordinieren kann und somit frei in Lösung vorliegt. Durch die vorherige Zugabe des Aktivators bildet sich möglicherweise eine methylierte Chromspezies aus, die keine freien Koordinationsstellen mehr besitzt.

In Kapitel 4.1.1 konnte außerdem gezeigt werden, dass AlMe_3 eine schnelle und effektive Methylierung des Cr-Zentrums bewirkt, wodurch PNP aus der Koordinationssphäre verdrängt wird. Dies würde bedeuten, dass sich die *in situ* Spektren von Cr/MMAO und $\text{Cr}/\text{PNP}/\text{AlMe}_3$ gleichen sollten. Dieser Vergleich ist in Abbildung 37 dargestellt.

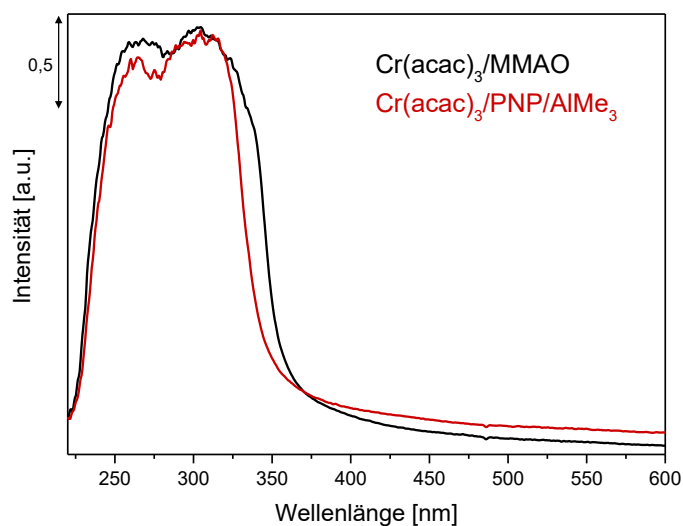


Abbildung 37: Vergleich der *in situ* UV-Vis-Spektren von $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MMAO}$ und $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{AlMe}_3$.

Abbildung 37 zeigt das *in situ* UV-Vis-Spektrum nach Zugabe von MMAO zu einer Cr^{III}-Lösung ohne Liganden (schwarze Linie) und das Standardexperiment mit AlMe₃ als Aktivator (rote Linie). Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Spektren eine breite Bande bei 325 nm aufweisen, welches als Vorhandensein einer methylierten Chromspezies gedeutet wird. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass durch das geänderte Zugabeprotokoll keine Koordination des PNP-Liganden mehr möglich ist.

5.1.2 Einfluss von Substituenten am Phenylring

Das Substitutionsmuster am Arylring des Diphosphinaminliganden spielt eine wichtige Rolle sowohl für die Selektivität der Ethen-Oligomerisierungsreaktion als auch für die katalytische Aktivität des Cr-Katalysators.^{61, 64, 76, 81-83, 100, 133}

PNP-Liganden mit substituierten Ph-Ringen bewirken in allen Cr/*s*-PNP-Katalysatoren eine verminderte Aktivität im Vergleich zum ursprünglichen System (Tabelle 7). Nahezu alle Liganden brachten jedoch aktive Katalysatoren für die Herstellung von 1-Octen hervor, während 1-Hexen, Methylcyclopentan, 2-Methylheptan und Produkte mit C>8 als Hauptnebenprodukte in unterschiedlichen Molverhältnissen gebildet wurden.

Tabelle 7: Selektivität von 1-Octen, 1-Hexen und Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit für die verschiedenen Liganden.

Ligand	Rest (C<6/C>8) [%]	S _{1-Hexen} [%]	S _{1-Octen} [%]	Umsatz [%]
Standard (H)	42	20	38	69
<i>p</i> -Me	45,5	19,5	35	74
<i>p</i> -F	50,5	17,5	32	51
<i>p</i> -Cl	51,5	15,5	33	37
<i>p</i> -CF ₃	37,5	25	37,5	54
<i>p</i> -OMe	45	24,5	30,5	57
<i>o</i> -OMe	98,4 (Polymer)	Spuren	0	20

Allgemeine Reaktionsbedingungen: Cr(acac)₃: 1,25 mmol, *s*-PNP-Ligand: 1,25 mmol, Aktivator: MMAO, 200 Äquiv., Lösungsmittel: Cyclohexan, 20 bar Ethen, 40 - 45 °C, 5 mL Reaktionslösung.

Die substituierten Liganden können die sterische Hinderung um das aktive Cr-Zentrum herum erhöhen und daher den Zugang von Ethen zum Cr-Zentrum behindern. In Abbildung 38 sind die *in situ* ESR-Messungen mit verschiedenen substituierten Liganden dargestellt. Leider kann ESR nicht alle möglichen Cr-Valenzzustände bei erhöhter Temperatur erfassen, so dass nur zwei Cr^I-Signale beobachtbar sind. Sie können, wie vorher bereits erwähnt, einer Cr^I-Spezies mit

koordinierendem Liganden ($g = 2,0017$) und ohne koordinierenden Liganden ($g = 1,998$) zugeordnet werden.⁵⁵

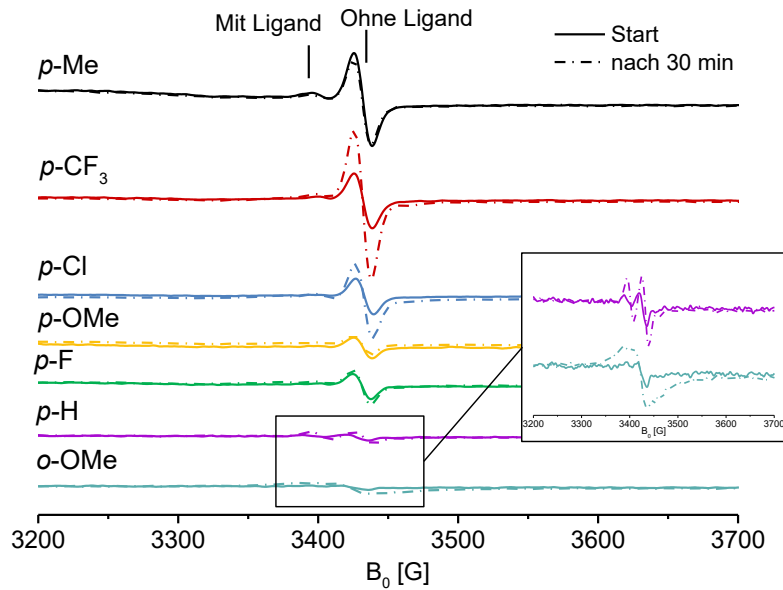


Abbildung 38: *In situ* ESR-Spektren von $\text{Cr}^{\text{I}}/s\text{-PNP}/\text{MMAO}$ in Cyclohexan, 20 bar Ethen und $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, gemessen direkt nach Zugabe des Aktivators sowie nach 30 min Reaktion.

Für drei ausgewählte substituierte Liganden ($p\text{-Cl}$, $p\text{-OMe}$, $o\text{-OMe}$) wurden *in situ* XAS-Messungen am DESY durchgeführt und mit denen des Standard-Liganden verglichen (Abbildung 39).

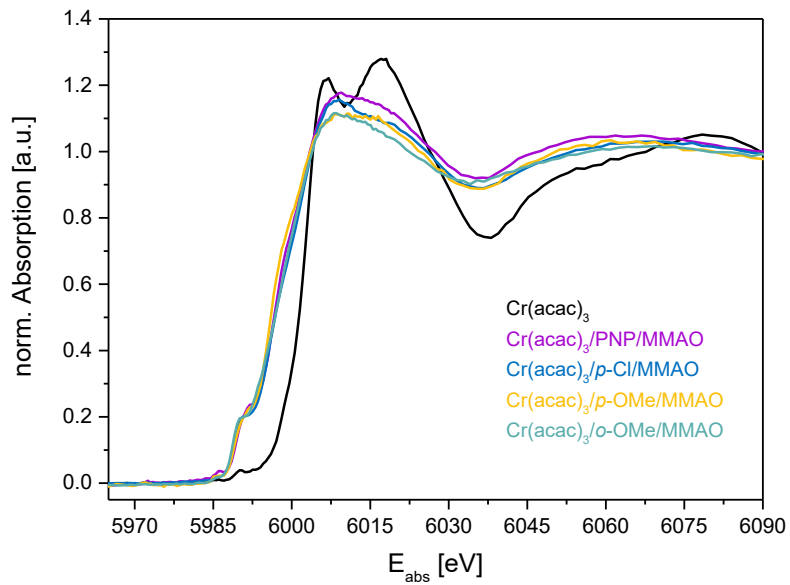


Abbildung 39: *In situ* XANES Spektren in CH bei Raumtemperatur für $\text{Cr}(\text{acac})_3$ mit verschiedenen $s\text{-PNP}$ -Liganden und MMAO als Aktivator.

Tabelle 8: Kantenpositionen der Lösungen in CH aus Cr(acac)₃, *s*-PNP-Ligand und MMAO.

Ligand	PNP	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -OMe	<i>o</i> -OMe
Kanten-position [eV]	6002,55	6002,08	6002,08	6002,08

Der XANES-Bereich in Abbildung 39 zeigt klar die Reduktion des Cr^{III}-Precursors zu einem Cr^{II}-Komplex für alle Liganden (vergleiche Kapitel 4.1.1). Das Verschwinden des charakteristischen Doppelsignals der White Line (6006,1 eV und 6016,5 eV), welche für den an das Cr-Zentrum koordinierten acac-Liganden kennzeichnend ist, zeigt die Abstrahierung von acac für alle *s*-PNP-Liganden. Zusätzlich ändern sich die Struktur und Energie des Vorkantensignals beim Hinzufügen von MMAO. Reines Cr(acac)₃ weist zwei schwache Vorkantensignale auf. Die Lösung von Cr(acac)₃/PNP/MMAO zeigt ebenfalls solche Peaks, wobei ihre Positionen jedoch zu niedrigeren Energien verschoben sind. Für die *s*-PNP-Liganden ist nur ein Vorkantensignal zu beobachten. In Tabelle 8 sind die Kantenpositionen der substituierten Liganden im Vergleich zum Standard PNP-Liganden gelistet. Im Vergleich der Kantenmerkmale des Standard-Liganden mit denen der *s*-PNP-Liganden sind nur sehr kleine Änderungen beobachtbar, die vermutlich durch Änderungen der elektronischen Situation verursacht werden.

***p*-F, *p*-Cl und *p*-CF₃**

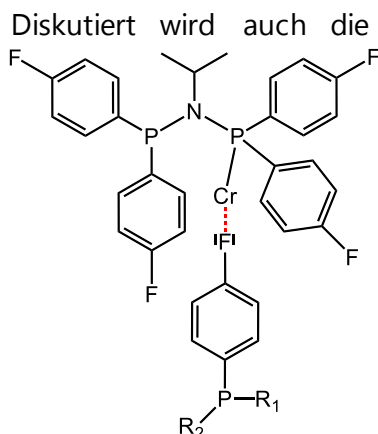
Mit Einführung von elektronenziehenden Substituenten (Cl, F, CF₃) in *para*-Position am Phenylring nimmt die Signalintensität der Cr^I-Spezies und somit deren Konzentration zu. Insbesondere das Signal des PNP-freien Cr^I-Komplexes ist intensiver, während das des PNP-haltigen Cr^I-Komplexes in allen Fällen gering ist (Abbildung 38). Dies legt nahe, dass eine Koordination des Liganden an das Cr-Zentrum unter Reaktionsbedingungen erschwert ist und die Bildung von inaktivem PNP-freiem Cr^I bevorzugt wird. Die Intensität des Cr^I-Signals ist für Fluor- und Chlor-Substituenten weniger ausgeprägt als bei CF₃.

Im Weiteren sollte untersucht werden, ob die Bindung des Liganden an das Chrom durch einen negativen induktiven Effekt geschwächt wird.

Eine Methode zur Kategorisierung solcher Effekte ist die Substituenten-Konstante σ_p nach Hammett und Taft.¹⁷⁶ Sie ist ein Maß für den rein induktiven Effekt von Substituenten und beschreibt den Einfluss elektronischer Effekte auf das Reaktionszentrum eines Moleküls.

Die Konstante σ_p drückt die Wirkung eines Substituenten auf ein Reaktionszentrum in *para*-Position aus. Der Vergleich von σ_p für Cl, F und CF₃ zeigt, dass CF₃ den höchsten Wert (0,54) und damit den maximalen Effekt auf das Reaktionszentrum hat, der sich offensichtlich auch im ESR-Signal widerspiegelt. Cl hat den zweitgrößten Wert (0,23) und auch das zweitstärkste ESR-Signal. F mit $\sigma_p=0,06$ ¹⁷⁶ hat die kleinste Substituentenkonstante und zeigt auch das kleinste

ESR-Signal. Aufgrund dieses Effekts kann gefolgert werden, dass durch Abziehen der Elektronendichte es Auswirkungen auf das freie Elektronenpaar am Phosphor hat. Es folgt eine erschwerte Koordination an das Cr-Zentrum und die Reduktion zur PNP-freien Cr^I-Spezies wird deutlich erleichtert.



Schema 18: Intermolekulare WW zwischen einem Cr-Zentrum und einem benachbarten *s*-PNP-Liganden.

Möglichkeit einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen benachbarten Spezies,^{177, 178} wobei der Substituent des Liganden über ein freies Elektronenpaar mit einem benachbarten kationischen Cr-Zentrum wechselwirkt (Schema 18). So werden die vakanten Stellen am Metall blockiert, was eine zweizählige Ligandenkoordination verhindert (woraus das erhöhte Cr^I-Signal folgt) und keine Annäherung von Ethen zulässt und/oder die Ausbildung des Metallzyklus blockiert, was zur geringeren 1-Octen-Selektivität führt. Des Weiteren werden halogenverbrückte-Dimere auch als Deaktivierungsschritt beobachtet und diskutiert.³⁴

Einen Einfluss auf die Selektivität könnte auch eine mögliche Isomerisierung von PNP zu einer PPN-Spezies haben. Die PNP-Spezies tritt dabei in Wechselwirkung mit einem Metallkation

(Lewis-Säure) und wird in ein PPN-Isomer umgewandelt. Diese Reaktion konnte schon für verschiedene Systeme nachgewiesen werden.¹⁷⁹⁻¹⁸¹ Die Isomerisierung verändert das Reaktivitätsmuster der Liganden, was zu einer Vielzahl von Produkten führt.¹⁷⁹ Wie weiter unten noch detaillierter dargelegt wird, zeigt sich ein Unterschied in der Reaktivität verschiedener Al-Reagenzien.

Ein solches Verhalten könnte sich in der Aktivität widerspiegeln, was sich auch in der Katalyse zeigt. Obwohl der Ligand mit R = CF₃ das intensivste Cr^I-Signal zeigt, wird die höchste 1-C₈-Selektivität im Vergleich zu den Liganden mit F und Cl erzielt (Tabelle 7). Dies steht in Einklang mit den im vorherigen Kapitel dargestellten Ergebnissen, wo bereits gezeigt werden konnte, dass die katalytische Aktivität stärker von der PNP-Koordination als von der Reduktion zu Cr^I beeinflusst wird.

Kleinere Substituenten, wie F und Cl, unterdrücken möglicherweise die Bildung von 1-Octen durch eine intermolekulare Wechselwirkung mit anderen Cr-Zentren (Schema 18). Möglichkeiten zur Überprüfung dieser These bestünden in XAS-Messungen und Analyse des EXAFS-Bereichs, wodurch eine Wechselwirkung des Cr-Zentrums mit einem Halogensubstituenten belegt werden könnte. Werden allerdings Komplexe verwendet, die eine CF₃-Gruppe als Substituent aufweisen, wird angenommen, dass aufgrund des sterischen Anspruchs eine intermolekulare Wechselwirkung unwahrscheinlich ist und daher keine Koordination an ein benachbartes Metallzentrum möglich ist, wodurch die Bildung eines Metallzyklus als reaktives Intermediat realisierbarer erscheint.

***p*-Me**

Einen günstigen Einfluss auf die 1-Octen-Selektivität konnte bei einem positiven induktiven Effekt wie z. B. bei einer Methyl-Gruppe in *para*-Position am Aromaten beobachtet werden.

Obwohl ESR-spektroskopisch auch eine deutliche Cr^I-Konzentration festgestellt werden konnte, ist die Selektivität mit diesem Liganden nach dem Standardliganden und CF₃ am größten (Standard > *p*-CF₃ > *p*-Me). Da mit einer Methylgruppe als Substituent eine inter- oder intramolekulare Wechselwirkung eher unwahrscheinlich ist, kann ein Metallazyklus-Intermediat ausgebildet werden, wodurch eine hohe 1-Octen-Selektivität erreicht wird.

Dass eine Methyl-Gruppe keinen elektronischen sondern nur einen sterischen Einfluss auf die Reaktion hat, konnten Licciulli et al. in einem ähnlichen System durch Veränderung des Substitutionsmusters der Methylsubstituenten von der *ortho*- zur *para*-Position an den aromatischen Resten des Liganden zeigen. Die Selektivität der Bildung von 1-Octen war im Fall der *para*-ständigen Methylgruppe gegenüber der *ortho*-ständigen erhöht.¹⁸²

Overett et al. beobachteten den gleichen Trend, dass die Selektivität für entweder Tri- oder Tetramerisierung abhängig von der Position und Anzahl der Substituenten an den Arylringen ist. Durch die sterische Hinderung der Methyl-Gruppe in *ortho*-Position erwiesen sich diese Liganden als aktiv und selektiv für die Ethen-Trimerisierung. Die beste Selektivität für 1-Hexen zeigten *ortho*-Ethyl und *ortho*-Isopropyl.⁸¹ Andererseits ergaben die unsubstituierten PNP-Liganden überwiegend 1-Octen. Es konnte ein allgemeiner Trend gezeigt werden, dass es durch Erhöhung der Anzahl der *ortho*-(Alkyl)Gruppen und damit einhergehend der größeren sterischen Hinderung direkt am Metallzentrum zu einer bevorzugten Bildung von 1-Hexen auf Kosten von 1-Octen kommt.⁸¹

Hingegen führt die *para*-Position der Methylgruppe am Phenyl zu einer schlechteren Koordination des Liganden, woraus sich das intensivere Cr^I-Signal ergibt.

***p*-OMe**

Mit dem *para*-Methoxy-substituierten Liganden ist die Intensität des ESR-Signals sehr klein im Vergleich zu den anderen *para*-substituierten Liganden. Dies deutet darauf hin, dass mehr nicht ESR-aktive Spezies erzeugt wurde. Obwohl der Ligand mit einer *para*-Methoxygruppe ungefähr den gleichen Umsatz wie der Standardligand aufweist, erhöht sich der Anteil an 1-Hexen. Es wird vermutet, dass 1-Hexen und 1-Octen über ein gemeinsames Metallacycloheptan-Intermediat gebildet werden.^{82, 183} Daher kann angenommen werden, dass die Selektivität für diese Produkte durch die relativen Geschwindigkeiten des β -Hydridtransfers (1-Hexen) vs. weitere Ethen-Insertion zur Bildung eines Metallacyclononans (1-Octen) beeinflusst wird. Der positive mesomere Effekt der Methoxy-Gruppe könnte die elektronische Situation am katalytischen Zentrum ändern und somit

den metallvermittelten β -Hydrid-Transfer erzwingen und so die Koordination und Insertion von Ethen in den Metallacyclus verzögern, was zu einer Erhöhung des 1-Hexen-Anteils führt.

***o*-OMe**

Durch die Einführung von OMe in *ortho*-Position zeigt sich in der ESR nur ein sehr kleines und breites Cr^I -Signal. Dies könnte durch eine veränderte Koordination des Liganden an das Chrom verursacht werden. Die Selektivität zu 1-Octen sinkt auf 0 % und im Fall einer Oligomerisierung sind nur kurzkettenige Produkte zu beobachten. Der Hauptteil jedoch besteht aus Polymer (Abbildung 40).

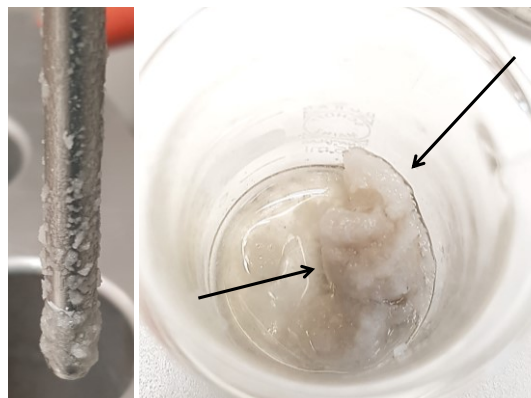
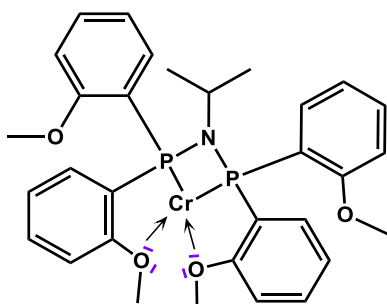


Abbildung 40: ATR-IR-Sonde mit Polymer und Polymer im Becherglas, welches bei der Verwendung des *o*-OMe-substituierten Liganden entsteht.

Sasol testete in einer Studie Methoxy-tragende $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAR}_2$ -Liganden mit den Gruppen an



Schema 19: Mögliche Koordination der *o*-OMe-Gruppe an das Cr-Zentrum.

verschiedenen Positionen. Beim Wechsel der Methoxysubstitution von *ortho* zu *meta* und schließlich zu *para* wurde eine drastische Verschiebung von selektiver Trimerisierung zu hauptsächlich Tetramerisierung beobachtet.⁸² Diese Selektivitäten stimmten mit dem zuvor festgestellten Trend überein, dass die Entfernung der sterischen Belastung am Metallzentrum die Tetramerisierung begünstigt (*vide supra*). Um den Effekt der partiellen Substitution von *ortho*-Gruppen zu untersuchen, wurden verschiedene Liganden getestet. Die Entfernung von nur einer *ortho*-Methylgruppe verursachte eine dramatische Verschiebung der Produktselektivität, wobei die

C_8 -Selektivität auf 42 % anstieg und die C_6 -Fraktion abnahm.⁸² Nach weiteren Untersuchungen und Vergleichen mit einem Liganden, der nur eine *ortho*-Methoxygruppe enthält, mit einem Liganden mit nur einer *ortho*-Ethylgruppe schlussfolgerten die Autoren, dass die Methoxygruppe an den P-Arylsubstituenten bei relativ ähnlicher Sterik einen zusätzlichen speziellen Effekt haben muss.⁸² Dies hat zu der Hypothese geführt, dass *ortho*-Methoxygruppen als Donorliganden

fungieren können und zusätzlich am Cr-Zentrum koordinieren und somit ein negativer Faktor für die Tetramerisierung sind (Schema 19).⁸⁰

Es ist wahrscheinlich, dass ein Donor-Effekt für die verminderte Aktivität und schlechte Selektivität verantwortlich ist. Die mögliche Koordination der Methoxygruppe (Schema 19) an das Metallzentrum in einem solchen Ligandensystem konnte röntgenkristallographisch nachgewiesen werden.¹⁸⁴ Bercaw et al. zeigten in einer Reihe von isolierten $[(Ar_2PN(Me)PAr_2)CrX_3]$ -Komplexen mit $Ar = o\text{-OMePh}$, dass die Methoxygruppe an das Cr^{III} -Metallzentrum koordiniert.^{35, 36, 184} Temperaturabhängige 2H -NMR-Spektren dieser Komplexe zeigten außerdem ein dynamisches Verhalten in Lösung aufgrund eines Austauschs koordinierender Methoxygruppen.

Aufgrund dieser intramolekularen Koordination der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs der Methoxygruppe an das Cr-Zentrum werden vorhandene, freie Koordinationsstellen des Metallzentrums blockiert^{80, 82} und so die Bildung des Metallacyclus behindert. Dadurch wird die Polymerisation durch lineares Kettenwachstum (Insertionspolymerisation) gefördert (Abbildung 40). Denn dabei ist das Metallzentrum derart von Liganden umgeben, sodass nur eine Polymerkette ausgebildet werden kann.

Der Ligand bewirkt eine starke Abnahme der 1-Octen-Selektivität von fast 40 auf 0 % und eine drastische Erhöhung der Polymerausbeute.

Eine weitere Möglichkeit zum Nachweis der in den Schema 18 und Schema 19 dargestellten Struktur besteht in *in situ* XAS-Messungen. Mit Hilfe der Analyse der EXAFS-Daten der XAS-Messungen aus Tabelle 8 könnten Schlussfolgerungen über die Koordination der Methoxygruppen oder Halogene getroffen werden. Denn die Ergebnisse von Bercaw et al. beinhalten ausschließlich isolierte Komplexe, die aus der Reaktionsmischung gewonnen wurden, aber während der Reaktion eine andere Komplexgeometrie zeigen könnten.

5.1.2 UV-Vis und IR-Spektroskopie

Abbildung 41 zeigt *in situ* UV-Vis Spektren von den jeweiligen Reaktionsmischungen mit verschiedenen Liganden (*p*-Me, *p*-Cl, *p*-OMe und *o*-OMe) im Vergleich zum Standard-Liganden (violette Linie). Die Mischungen mit den *para*-substituierten Liganden zeigen alle eine intensivere Absorptionsbande bei niederen Wellenlängen (ca. 255 nm). Durch die vorher beschriebenen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Liganden mit benachbarten Cr-Zentren ist es möglich, dass die freien Koordinationsstellen, die sonst durch den Liganden besetzt würden, blockiert werden und möglicherweise dadurch freier Ligand in Lösung vorliegt. Das Vorliegen von freiem Liganden könnte sich einerseits in einer intensiveren Bande im UV-Vis Spektrum äußern und andererseits die PNP-freien Cr^I -Signale im ESR Spektrum (Abbildung 38) bewirken. Beide Indizien könnten darauf hindeuten, dass eine Koordination des Liganden an das Cr-Zentrum behindert wird.

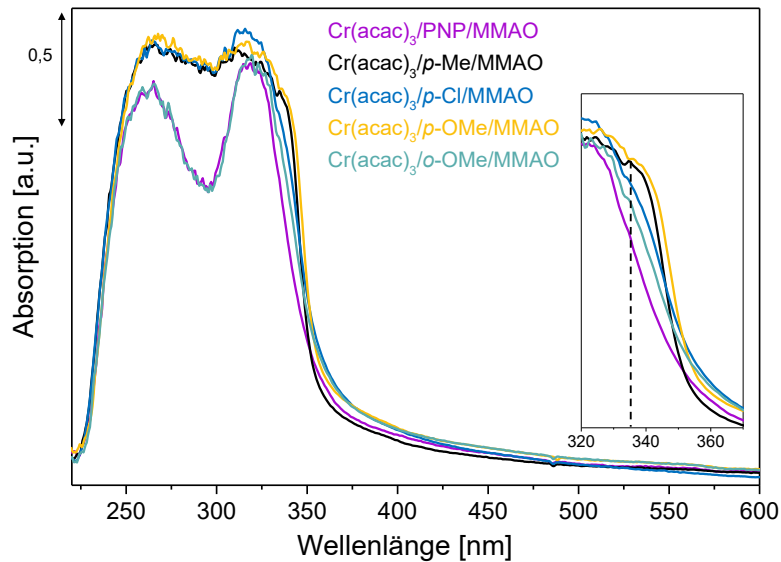


Abbildung 41: *In situ* UV-Vis Spektrum in CH von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ mit dem Standard-Liganden im Vergleich zu $\text{Cr}(\text{acac})_3$ mit den substituierten Liganden mit *p*-Me, *p*-Cl, *p*-OMe und *o*-OMe - Gruppen an den Arylringen; Inset: Vergrößerung des Bereichs zwischen 320-380 nm.

Einzig der *o*-OMe-Ligand zeigt bei 255 nm keine intensivere Bande im Vergleich zum Standard-Liganden, was auf eine veränderte Koordination des Liganden hindeutet. Es stellt aber auch kein Ausschlusskriterium für eine intramolekulare Wechselwirkung dar. Diese WW wiederum erklärt sich möglicherweise durch das veränderte ESR-Signal und wäre durch die EXAFS-Datenanalyse evtl. belegbar.

Alle substituierten PNP-Liganden weisen ebenfalls die neu entstandene Bande bei ca. 325 nm auf, welche die Spezies mit *s*-PNP und/oder CH_3 -Gruppe(n) des MMAOs darstellt. Jedoch zeigen alle Systeme mit einem substituierten Liganden bei ca. 345 nm (Abbildung 41, Inset) noch den Ansatz einer Bande, welche möglicherweise durch die veränderte elektronische Situation aufgrund der Substituenten und/oder eine zusätzliche Koordination hervorgerufen wird.

Die Verfolgung der 1-Octen-Bildung für die verschiedenen *s*-PNP-Systeme erfolgte *in situ* IR-spektroskopisch mit Hilfe eines speziell entwickelten Autoklaven (siehe Kapitel 2.2.3) bei 45 °C und 20 bar Ethen. Abbildung 42a zeigt die IR-Spektren des Standardsystems mit MMAO als Aktivator und die Spektren von 1-Octen und Ethen in Cyclohexan. Deutlich zu erkennen sind die Banden für 1-Octen bei ca. 1639 cm^{-1} und für das in CH gelöste Ethen bei 945 cm^{-1} .

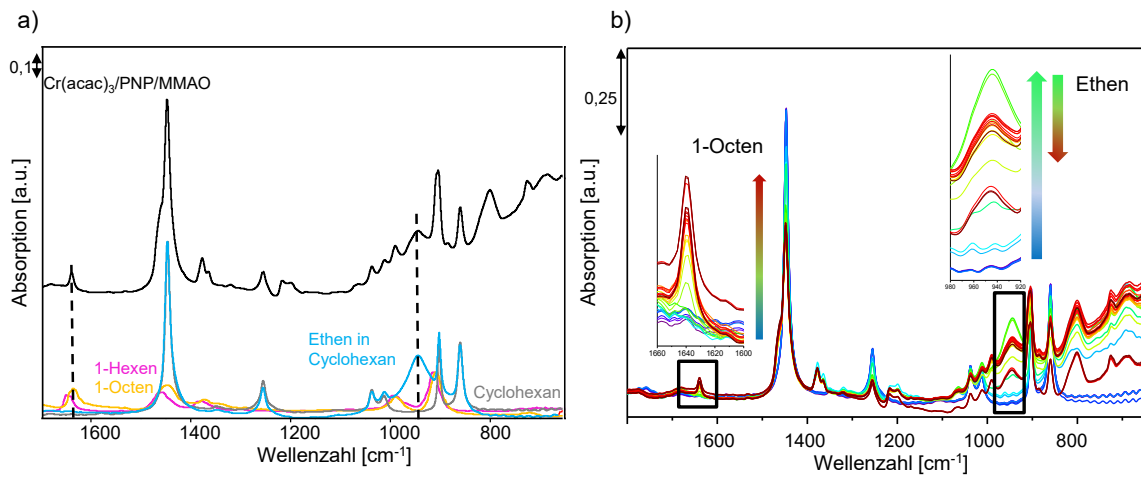


Abbildung 42: *In situ*IR-Spektren links: 1-Octen, Ethen und $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PPN}/\text{MMAO}$ in CH und rechts: zeitliche Verfolgung der Reaktion des Standardssystem bei 45 °C und 20 bar Ethen.

Abbildung 42b zeigt den Standard-Versuch in Abhängigkeit von der Zeit. Bei Reaktionsbeginn sind im Reaktor alle Komponenten bis auf Ethen vorhanden und auf Reaktionstemperatur (45 °C) erwärmt. Anschließend wurden 20 bar Ethen aufgegeben, was sich auch an der Bande bei 945 cm^{-1} erkennen lässt. Sie erreicht innerhalb kürzester Zeit maximale Intensität (hellgrüne Bande). Während der Reaktion ist deutlich zu sehen, dass diese Ethen-Bande mit der Zeit an Intensität verliert, was auf den Verbrauch an Ethen zurückzuführen ist. Gleichzeitig ist die Bildung von 1-Octen durch die Bande bei 1639 cm^{-1} charakterisiert. Über den Zeitraum von 30 min entsteht 1-Octen als Hauptkomponente.

Die Bildung von 1-Octen ist für fast alle *s*-PNP-Liganden nachvollziehbar (Abbildung 43).

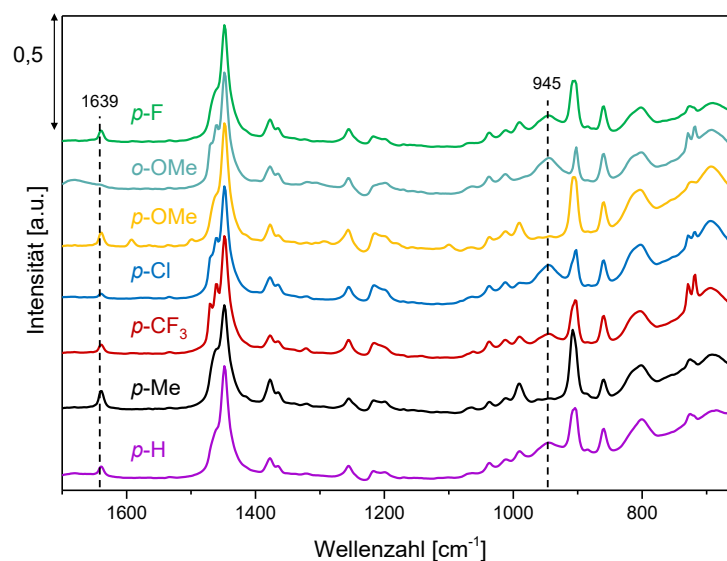


Abbildung 43: *In situ*IR-Spektren für $\text{Cr}(\text{acac})_3$ mit den verschiedenen *s*-PNP-Liganden und MMAO als Aktivator bei 45 °C und 20 bar Ethen in CH nach 30 min Reaktionszeit.

Einzig in Gegenwart des *ortho*-substituierten Liganden tritt die Bande bei 1639 cm^{-1} nicht auf. Wie aber schon aus den katalytischen Daten hervorging, entsteht bei Verwendung eben jenes Liganden

auch kein 1-Octen, sondern hauptsächlich Polymer. Die Ethen-Bande bei 945 cm^{-1} ist nach Ende der Reaktion immer noch sichtbar, was einen unvollständigen Umsatz widerspiegelt.

Die weiteren Banden im Spektrum sind auf das Lösungsmittel Cyclohexan ($1445, 1254, 1038, 1012, 901, 858\text{ cm}^{-1}$), den Aktivator MMAO ($1379, 1361, 1211\text{ cm}^{-1}$) sowie die breiten Banden zwischen $650 - 730\text{ cm}^{-1}$) und den reinen Liganden (*p*-OMe: 1590 cm^{-1}) zurückzuführen. Die einzelnen Spektren der verschiedenen Aktivatoren und Liganden sind im Anhang (Abbildung A. 5) aufgeführt.

Die Bildung von 1-Octen und der Verbrauch von Ethen lassen sich besser nachvollziehen, wenn man die einzelnen Banden zeitlich verfolgt. Abbildung 44 zeigt beispielhaft die Systeme von PNP ohne Substituent (Abbildung 44a) und PNP mit *p*-OMe als Substituent (Abbildung 44b).

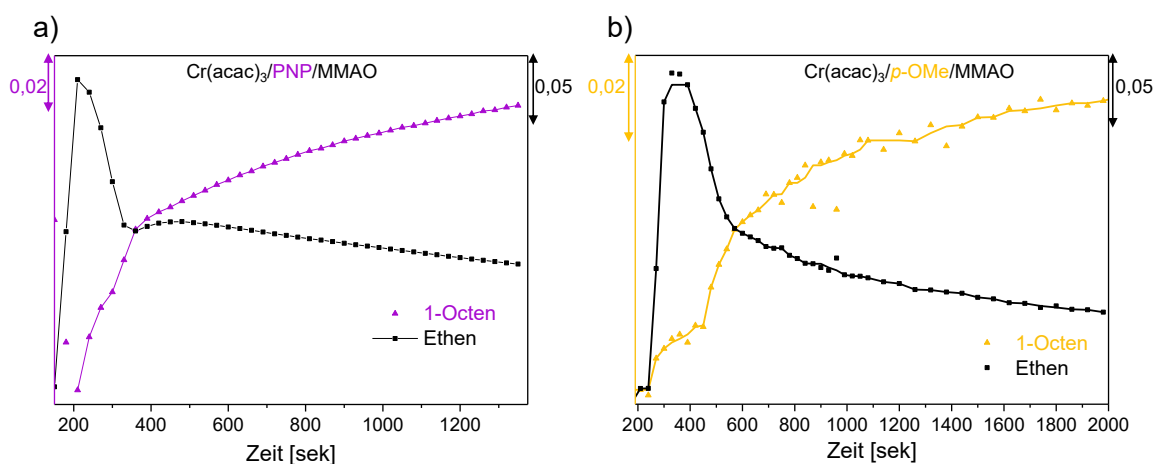


Abbildung 44: zeitlicher Verlauf der Bildung von 1-Octen und der Verbrauch von Ethen mit a) $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ und b) $\text{Cr}(\text{acac})_3/p\text{-OMe}/\text{MMAO}$ in Cyclohexan bei 45°C und 20 bar Ethen.

Beide Systeme zeigen deutlich die Druckaufgabe mit Ethen nach ca. 200 sek und anschließendem Verbrauch des Ethens. Zur gleichen Zeit setzt auch die Bildung von 1-Octen ein und zeigt über den Verlauf der Reaktion einen stetigen Anstieg. Die Druckabnahme des Ethens ist in den ersten 200 sek am größten, da sich das Ethen im Lösungsmittel löst und dann umgesetzt wird. Die restlichen Systeme (*p*-Cl, *p*-F, *p*-Me, *p*-CF₃) sind dem Anhang (Abbildung A. 6) beigelegt. Nur der Verlauf von *o*-OMe ist nicht dargestellt, da mit diesem Liganden kein 1-Octen entsteht und der Ethenverbrauch nach kürzester Zeit in ein Plateau läuft, aufgrund der sehr schnellen Bildung von sehr viel Polymer (Abbildung 40).

Für alle substituierten Liganden und dem Standard PNP-Liganden sind die Verläufe für die Bildung von 1-Octen sehr ähnlich. Nur der Verlauf der Kurve des Verbrauchs von Ethen unterscheidet sich

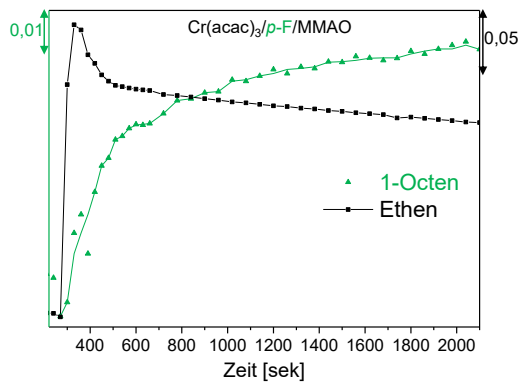


Abbildung 45: zeitlicher Verlauf der Bildung von 1-Octen und der Verbrauch von Ethen von $\text{Cr}(\text{acac})_3/p\text{-F/MMAO}$ in CH bei 45°C und 20 bar Ethen.

von Ligand zu Ligand. Obwohl mit $p\text{-F}$ 32 % 1-Octen entsteht, ist der Ethenumsatz deutlich geringer als bei den anderen $s\text{-PNP}$ -Liganden. Diese Tatsache spiegelt sich im Verlauf der Verbrauchskurve wider (Abbildung 44). Es ist deutlich die Druckaufgabe zu erkennen, wobei auch gleichzeitig die Bildung von 1-Octen beginnt. Nach anfänglicher Abnahme des Ethens durch Lösen im Cyclohexan, nimmt der Ethenverbrauch jedoch viel geringer und langsamer ab als z. B. mit dem Standardliganden (Abbildung 44a). Gründe, warum gerade mit dem $p\text{-F}$ -substituierten Liganden solch ein Verlauf sichtbar ist (z. B. intermolekulare Koordination), könnten durch die Analyse der EXAFS-Daten

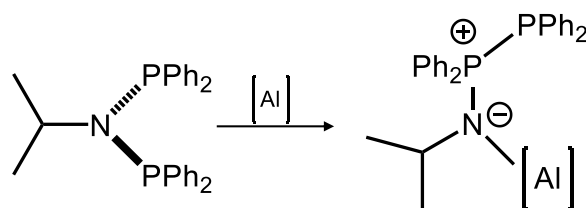
möglicherweise aufgeklärt werden.

5.2 Interaktion des Liganden mit den Aktivatoren

Während die katalytische Aktivität durch den verwendeten Aktivator beeinflusst wird, ist über das Verhalten der PNP-Liganden in Gegenwart typischer Aktivatoren auf Al-Basis wenig bekannt. Wie in Kapitel 4 beschrieben, findet zwischen $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und dem Liganden keine Wechselwirkung statt, wenn beide Komponenten zusammen in Lösung vorliegen. Erst nach Aktivatorzugabe werden vakante Stellen am Cr-Zentrum frei, an denen der Ligand koordinieren kann.

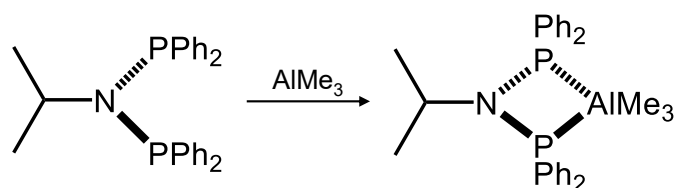
Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass der Ligand in Interaktion mit dem Al-Kation des Aktivators tritt. Mögliche Reaktionen des Liganden mit dem Aktivator konnten schon in vorherigen Studien beobachtet werden.^{49, 179, 180, 185, 186}

Eine mögliche PNP \rightarrow PPN-Isomerisierung, die durch verschiedene Einflüsse ausgelöst werden kann, konnte schon durch Agapie et al. nachgewiesen werden.¹⁷⁹ durch diese Umwandlung entsteht ein anderes Ligandengerüst, das die Produktselektivität bei der Oligomerisierungskatalyse beeinflusst (Schema 20). Es konnte festgestellt werden, dass solche isomerisierten Spezies anfälliger für nukleophile Angriffe durch Alkylgruppen sind und ebenfalls zu Reaktivität neigen. Das führt letztendlich zu unerwünschten, aber hochaktiven Komplexen und resultiert folglich in einer Vielzahl von Abbauprodukten sowie Polymerisierung.



Schema 20: Isomerisierung von PNP zu PPN nach Agapie.¹⁷⁹

Eine weitere Möglichkeit ist die Koordination des Liganden an den Al-haltigen Aktivator (Schema 21) und somit ist es auch wieder einer Beeinflussung des Reaktionssystems. Dieser Prozess kann bei der Wechselwirkung mit Lewis-sauren Al-Aktivatoren auftreten.^{179, 185}



Schema 21: Koordination von PNP an einen Al-haltigen Aktivator.

Um zu testen, ob eine mögliche Isomerisierung oder eine Koordination des Liganden mit dem in der Katalyse verwendeten Aktivator stattfindet, wurden alle Aktivatoren zusammen mit dem Standard-PNP-Liganden NMR-spektroskopisch untersucht.

Abbildung 46 zeigt die ³¹P-NMR-Spektren für den reinen Liganden, den Liganden zusammen mit dem Cr-Vorläufer (Cr(acac)₃) und die Lösungen mit dem Liganden mit den verschiedenen Aktivatoren (MMAO und AlR₃).

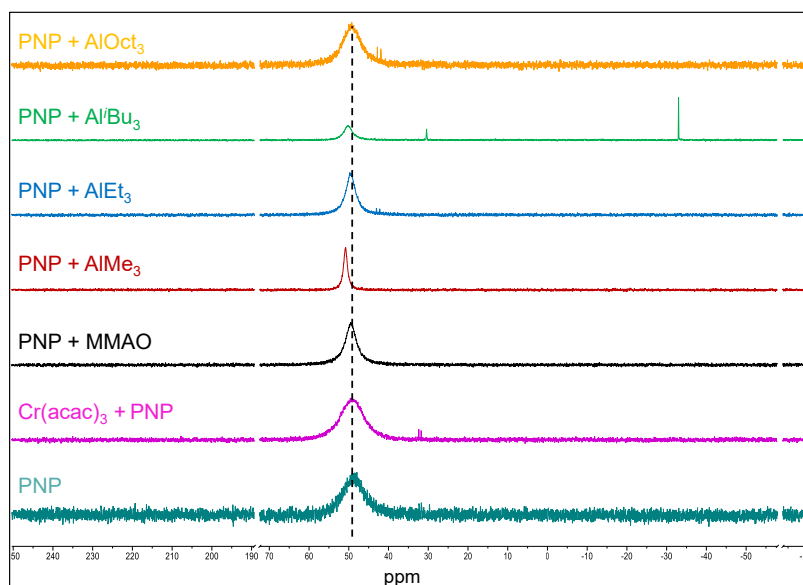


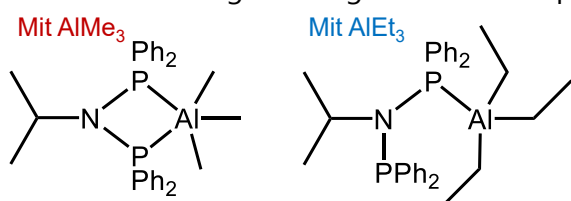
Abbildung 46: ³¹P-NMR-Spektren des PNP-Liganden in Anwesenheit von Cr(acac)₃, MMAO, AlMe₃, AlEt₃, AlBu₃ und AlOct₃.

Dabei ist zu sehen, dass der reine PNP-Ligand ein verbreitertes Phosphor-Signal bei 49 ppm zeigt, wobei ein breites Signal typisch für eine solche Verbindung ist.^{82, 187} Nach Zugabe des Cr-Vorläufers ist keine Veränderung im ³¹P-NMR zu sehen. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Kapitel 4 diskutierten Ergebnissen, dass unter diesen Umständen keine Koordination des Liganden an das Cr-Zentrum möglich ist.

Wird jedoch ein Al-haltiger Aktivator nur mit dem PNP-Liganden zusammengebracht, ergibt sich für MMAO sowie für AlEt_3 eine leicht veränderte Signalform. Das Signal wird etwas schmaler, verschiebt sich jedoch nicht.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum eines Gemisches aus PNP und AlMe_3 zeigt eine leichte Tieffeld-Verschiebung und eine schmalere Signalform. Beides weist auf eine Wechselwirkung zwischen P und der Lewis-sauren Al-Verbindung hin, ohne dass sich jedoch die PNP-Bindung ändert.¹⁷⁹ Dieser Effekt konnte auch durch Höhne et al. beobachtet werden. Es zeigte sich, dass in Gegenwart von Al-haltigen Aktivatoren sowohl eine veränderte Form als auch eine Verschiebung des Signals auftritt. Es wurde eine Koordination des Liganden an das Al-Zentren sowie eine *in situ* Methylierung angenommen.⁴⁹

Die Verschiebung des Signals im ^{31}P -Spektrum von AlMe_3 im Vergleich zu AlEt_3 könnte möglicherweise durch die Ethyl-Reste des AlEt_3 -Aktivators entstehen. Durch die sterisch anspruchsvolleren Reste ist es möglich, dass die Ausbildung einer Spezies wie in Schema 21 nicht erfolgen kann, sondern eine einzählige Koordination des P an das Al-Zentrum (Schema 22) erfolgt. Dies könnte auch die verschmälerte Form

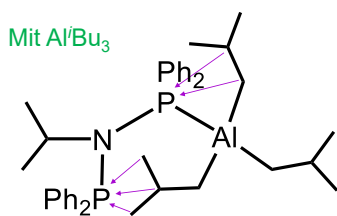


Schema 22: Mögliche WW des PNP-Liganden mit einem Al-haltigen Aktivator.

des Signals für AlEt_3 erklären.

Das ^{31}P -Signal von Al^iBu_3 zusammen mit dem PNP-Liganden weist ebenfalls eine gering verschobene Resonanz ins Tieffeld auf, was wieder auf die Koordination zum Al hinweist. Es zeigen sich jedoch neben dem Hauptsignal bei 51 ppm zwei kleinere Signale bei 29 und -37 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Der Grund hierfür ist noch nicht geklärt. Es könnte sich hierbei um eine Aufspaltung des Liganden in einen PPh_2 - und einen NPPH_2 -Teil handeln.¹⁷⁹ Möglich wäre auch, dass die zwei Phosphor-



Schema 23: Mögliche WW des PNP-Liganden mit Al^iBu_3 .

Einheiten des Liganden wegen der voluminösen ^iBu -Reste auf unterschiedliche Weise mit dem Al^iBu_3 -Aktivator in Wechselwirkung treten (Schema 23), somit keine äquivalenten Phosphoratome vorliegen und deswegen verschiedene P-Signale entstehen. Das wäre ein ähnlicher Effekt, wie bei der EXAFS-Analyse in Kapitel 4.1.1, wo eine „scheinbar“ erhöhte Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Umgebung des Chroms vorliegt.

AlOct_3 zeigt keinerlei veränderte Form oder Lage des ^{31}P -Signals, was darauf schließen lässt, dass es zu keiner WW zwischen Al und Ligand kommt.

Eine mögliche Isomerisierung durch die verschiedenen Aktivatoren wie in Schema 20 wird nicht beobachtet. Die Neigung zur Isomerisierung hängt mit der Fähigkeit der N-Substituenten zusammen, die teilweise negative Ladung in den PPN-Isomeren zu stabilisieren, wobei Arylsubstituenten die Isomerisierung im Vergleich zu Alkylsubstituenten stärker begünstigen.¹⁷⁹

Da der Standard-PNP-Ligand jedoch nur eine i Pr-Gruppe am Stickstoff besitzt, ist diese Möglichkeit zur Stabilisierung nicht gegeben.

Die Natur des Al-Aktivators hat einen großen Einfluss auf die PNP-Isomerisierung. Während die hier getesteten Trialkylaluminium-Reagenzien und MMAO nicht zu einer Isomerisierung führen, fördern hydrolysierte und chlorierte Versionen diese. Die Abwesenheit von zwei Sätzen von Dubletts im ^{31}P -Spektrum mit großer P-P-Kupplung zeigt, dass keine Isomerisierung stattgefunden hat.¹⁷⁹

5.3 Schlussfolgerungen zum Einfluss von Substituenten am Liganden

Es konnte gezeigt werden, dass Art, Position und Anzahl der Arylsubstituenten an den Diphosphinoaminliganden eine wichtige Rolle bei der Selektivität der Cr-katalysierten Tetramerisierung spielen.

Die *ortho*-Substitution an den Diphosphinoamin-Arylringen ist der Hauptfaktor zur Steuerung der Selektivität zwischen Tri- und Tetra- bzw. Polymerisierung. *Ortho*-substituierte Liganden begünstigen durch die zusätzliche sterische Masse in unmittelbarer Nähe zum katalytischen Zentrum die Bildung von 1-Hexen, indem sie den entstehenden Metallacyclus in eine günstigere Position für den metallvermittelten β -Hydrid-Transfer zwingen und so die Koordination und Insertion von Ethen in den Metallazyklus verzögern, was zu 1-Hexen anstelle von 1-Octen führt. Durch eine zusätzliche Koordination (durch freie Elektronenpaare am Sauerstoff) am Cr-Zentrum könnten die vakanten Stellen blockiert werden, weshalb es zu keiner Ausbildung eines Metallazyklus kommen kann und nur Polymer entsteht.

Durch *para*-substituierte Liganden entsteht mehr Cr^I , was jedoch nur einen marginalen Einfluss auf die Produktzusammensetzung hat.

Für die Wechselwirkung des Liganden mit dem Aktivator zeigte sich, dass das Al-Zentrum mit dem Cr aus dem Cr-Vorläufer um die Koordination des Liganden konkurrieren und eine Koordination des Liganden an das Al-Zentrum während des Aktivierungsprozesses nicht ausgeschlossen werden kann.

6. Einfluss des Präkursors

Wie bereits erwähnt, wird angenommen, dass die Natur des Cr-Präkursor Einfluss auf die Struktur und das katalytische Verhalten der *in situ* gebildeten aktiven Cr-Spezies hat.^{1, 51, 63, 83, 96, 182, 188} Üblicherweise werden Ethen-Oligomerisierungsversuche durchgeführt, indem der Katalysator *in situ* durch Vermengen des Liganden mit der Chrom-Quelle und einem Aktivator erzeugt wird.

Für Chrom wurden für die Tri- und Tetramerisierung von Ethen Mechanismen vorgeschlagen, an denen Cr^{II}/Cr^{IV}, Cr^I/Cr^{III}, Cr^{III}/Cr^V Redoxzyklen beteiligt sind.^{1, 34, 35, 50, 51, 53, 86, 87, 146, 184, 189} Dafür wurde die aktive Spezies durch Aktivierung von Präkursoren mit verschiedenen Oxidationsstufen erzeugt:

Cr^I durch [Cr(PNP)(CO)₄]⁺,^{54,85} Cr^{II} aus [Cr(PNP)₂ClAlMe₃]⁺ bzw. Cr(SNS)Cl₂,^{50, 86} sowie Cr^{III} durch eine variable Möglichkeiten: u.a. aus Cr(acac)₃, Cr(PNP^{O4})Cl₃, Cr(SNS)Cl₃ und Cr(NNN)Cl₃.^{24, 35, 43, 53}

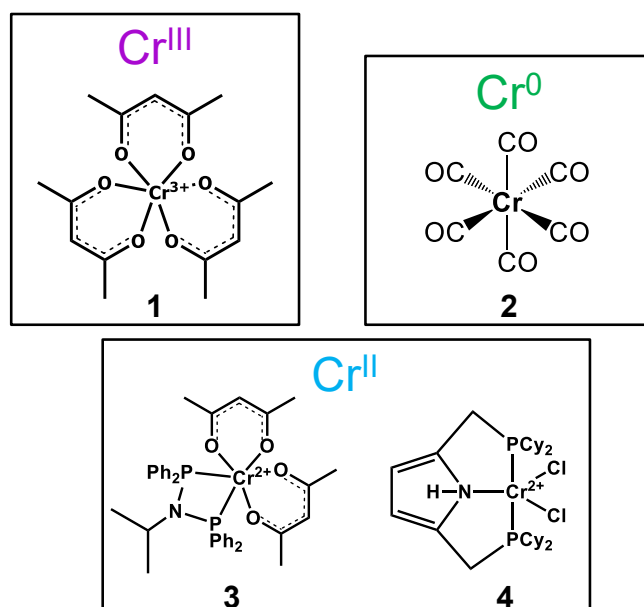
Ein Vergleich der Literaturergebnisse ist insoweit schwer, da die Reaktionsbedingungen oft uneinheitlich sind. Einzig eine von Wasserscheid et al. durchgeführte Vergleichsstudie mit verschiedenen Cr^{III}-Vorläufern (Cr(acac)₃, CrCl₃(THF)₃, Cr(Tris-2-ethylhexanoat) der katalytischen Eigenschaften ergab keine signifikanten Unterschiede innerhalb dieser Versuchsreihe.⁸¹

Vergleichsstudien zwischen verschiedenen Cr-Oxidationszuständen bei gleichen Versuchsbedingungen fehlen jedoch in der Literatur.

Da bei der Verwendung von Aluminiumalkylen Änderungen des Cr-Oxidationszustandes zu erwarten sind, gibt die Oxidationsstufe des Vorläufers keinen Hinweis auf die aktive Spezies, die bei der Behandlung mit Aluminiumaktivatoren erzeugt wird. Daher sind gut definierte Monokatalysatoren von besonderem Interesse für Untersuchungen im Zusammenhang mit der Oxidationsstufe der aktiven Spezies, da hierbei der Aktivierungsschritt durch einen Aktivator entfällt. Einige vorgebildete Cr(0, I, II, III)-Komplexe wurden als Katalysatoren getestet.^{51, 63, 76, 83, 100} In diesen Studien konnte gezeigt werden, dass derartige Komplexe zwar 1-Hexen/1-Octen in Gegenwart von Ethen ohne Zugabe eines Aktivators erzeugten, jedoch keine zufriedenstellende Aktivität besaßen.

In einer weiteren Reihe von Studien wurde die unterschiedliche katalytische Aktivität von (L)-Cr^{II}/Al-Komplexen diskutiert. Die dort verwendeten Chrom-Pyrrolid-Komplexe weisen den gleichen Oxidationszustand Cr^{II} auf, besitzen jedoch eine unterschiedliche Anzahl von Pyrrolid-Liganden bzw. aktive Al-Zentren pro Cr-Zentrum.^{1, 96-99} Diese Chromkomplexe weisen bei Behandlung mit Ethen unterschiedliche katalytische Ergebnissen auf. Der von zwei Pyrrolid-Liganden getragene CrAl₂-Komplex bildet Polyethylen, während der Cr₂Al₂-Komplex die Trimerisierung durchführte. Allerdings fehlen tiefgehende spektroskopische Betrachtungen und Vergleichsstudien zu Cr-Komplexen, die sich in ihrer Oxidationsstufe unterscheiden.

Daher wurden ausgewählte Cr-Komplexe, die Cr in unterschiedlichen ursprünglichen Oxidationszuständen (Schema 24) enthalten, unter Verwendung des Referenz-PNP-Liganden und des gleichen Aluminiumaktivators (MMAO) bei gleichen Reaktionsbedingungen miteinander verglichen.



Schema 24: Verwendete Cr-Präkursoren in den Oxidationsstufen Cr⁰, Cr^{II} und Cr^{III}.

Ein Vergleich der Aktivität/Selektivität soll Informationen sowohl über den Effekt eines vorkoordinierten PNP-Liganden als auch über den Einfluss des Cr-Valenzzustands und die Variation des Ligandengerüsts auf das Reaktionsverhalten liefern.

Die Synthese von Cr⁰- bzw. Cr^I-Komplexen, die mit den Reaktionsbedingungen kompatibel sind, war nicht möglich, da sie sich z.B. nicht im Cyclohexan lösten.

Um verlässliche Aussagen zu treffen, ob und wie der Cr-Valenzzustand und die Koordinationsumgebung der aktiven Spezies von der Art des verwendeten Cr-Präkursors abhängen, wurden spektroskopische *in situ* Techniken wie ESR, UV-Vis, ATR-IR und XAS eingesetzt.

6.1 Cr^{II}-Präkursoren

6.1.1 PNPCr(acac)₂

Die Synthese, Lagerung und Verwendung von Cr^{II}-Verbindungen sind durch ihre hohe Reaktivität mit Sauerstoff und Wasser deutlich erschwert. Eine Strukturaufklärung gestaltet sich schwierig, da bei den meisten Synthesen nur ein amorphes Pulver hergestellt werden konnten. Eine Strukturaufklärung mittels XRDⁱ (Röntgendiffraktion) oder NMR ist daher unter den gegebenen Umständen mit diesen Cr-Verbindungen nicht möglich. Einzig die Analyse der XAS-Daten kann Informationen über die Struktur der erhaltenen Präkursoren liefern.

Zuerst wurde ein Cr^{II}-Präkursor hergestellt, der dem Cr(acac)₃-Vorläufer in seiner Struktur ähnelt (Abbildung 47). Es sollte so der Einfluss des Cr-Valenzzustands auf die Tetramerisierung abgebildet

ⁱ engl. **X-Ray Diffraction**, ist die Beugung von Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen.

werden. Durch die Synthese konnte ein bräunlicher Feststoff erhalten werden, was auf das Vorhandensein von Cr^{II} hindeutet.^{52, 152, 160}

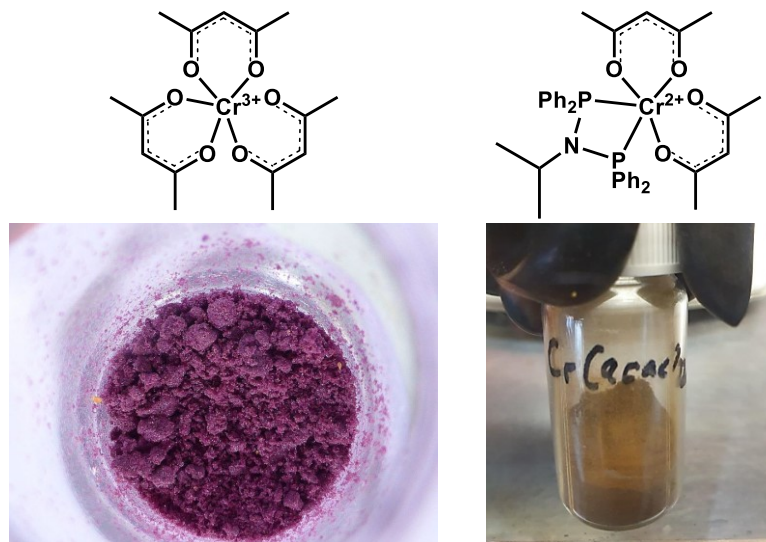
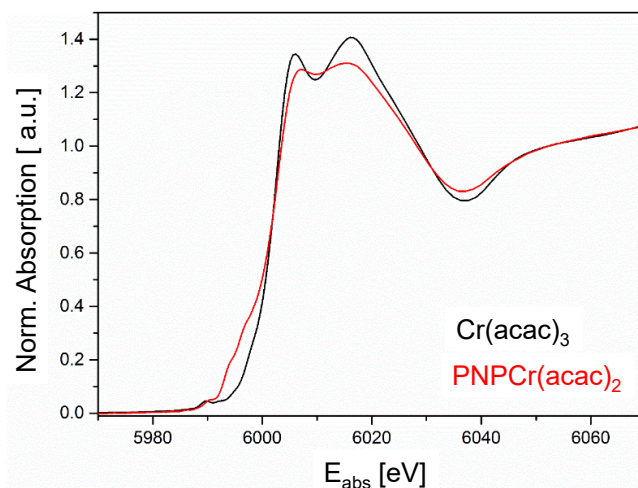


Abbildung 47: Farbliche Änderung von violett für Cr(acac)₃ zu braun für PNPCr(acac)₂.

Ein Vergleich der XANES-Bereiche von Cr(acac)₃ und PNPCr(acac)₂ in Abbildung 48 zeigt die reduzierte Form des Cr^{II}-Präkursors im Vergleich zum Cr(acac)₃. Die Struktur und Energie des Prepeaks ändert sich signifikant für den PNPCr(acac)₂-Komplex im Vergleich zu reinem Cr(acac)₃, welches zwei schwache Vorkantensignale bei 5990,1 und 5992,6 eV aufweist. Der Cr^{II}-Präkursor weist ebenfalls zwei Merkmale auf, wobei ihre Positionen jedoch verschoben sind. In Komplexen mit einem Symmetriezentrum, wie z. B. in oktaedrisch koordiniertem Cr(acac)₃, ist die Intensität des Prepeaks viel geringer als in Komplexen ohne Symmetriezentrum. Die signifikant erhöhte Intensität des Prepeaks im Cr^{II}-Komplex deutet daher auf einen Wechsel von einer oktaedrischen zu einem verzerrten oktaedrischen Ligandenfeld, aufgrund der Koordination des PNP-Liganden, hin. Der charakteristische Doppelpick der White Line (6006,1 und 6016,5 eV), welcher für die acac-Liganden steht, die an das Cr-Zentrum koordinieren, ist zudem auch für den Cr^{II}-Komplex immer noch vorhanden. Die geringere Intensität deutet darauf hin, dass nicht mehr drei acac-Liganden koordinieren und somit weist einiges auf die obige Struktur hin.

Abbildung 48: Vergleich der XANES-Bereiche von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und $\text{PNPCr}(\text{acac})_2$.

Da angenommen wird, dass in der Tetramerisierung von Ethen mittels $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ die aktive Spezies ein Cr^{II} -Komplex ist (Kapitel 4), stellte sich die Frage, ob ein typverwandter Cr^{II} -Präkursor möglicherweise auch ohne Aktivator eingesetzt werden kann, um den direkten Einfluss der Oxidationsstufe des Präkursors zu identifizieren. Dafür wurden katalytische Experimente gekoppelt mit ESR-Versuchen durchgeführt. Tabelle 9 fasst neben dem Ethenumsatz auch die Produkte (C<6, 1-Hexen und 1-Octen) der katalytischen Tests zusammen. Es wurden dabei vier Variationen der Experimente durchgeführt:

- Cr^{II} -Vorläufer bei 20 bar Ethen und ca. 45°C
- Cr^{II} -Vorläufer + PNP-Ligand bei 20 bar Ethen und ca. 45°C
- Cr^{II} -Vorläufer + MMAO bei 20 bar Ethen und ca. 45°C
- Cr^{II} -Vorläufer + PNP + MMAO bei 20 bar Ethen und ca. 45°C

Tabelle 9: Produkte der katalytischen Tests (C<6, 1-Hexen, 1-Octen) und der Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit mit $\text{PNPCr}(\text{acac})_2$ als Präkursor.

Cr-Präkursor	C<6	1-Hexen	1-Octen	Polymer	Umsatz [%]
3^a	-	-	-	-	7
3^b	-	-	-	-	6,5
3^c	-	-	-	X	5,5
3^d	X	X	X	X	8,5

allgemeine Reaktionsbedingungen: 200 Äquiv. Aktivator, Lösungsmittel: Cyclohexan, 200 μl Reaktionslösung.

Abbildung 49 stellt die dazugehörigen *in situ* ESR-Spektren dieser Versuche dar.

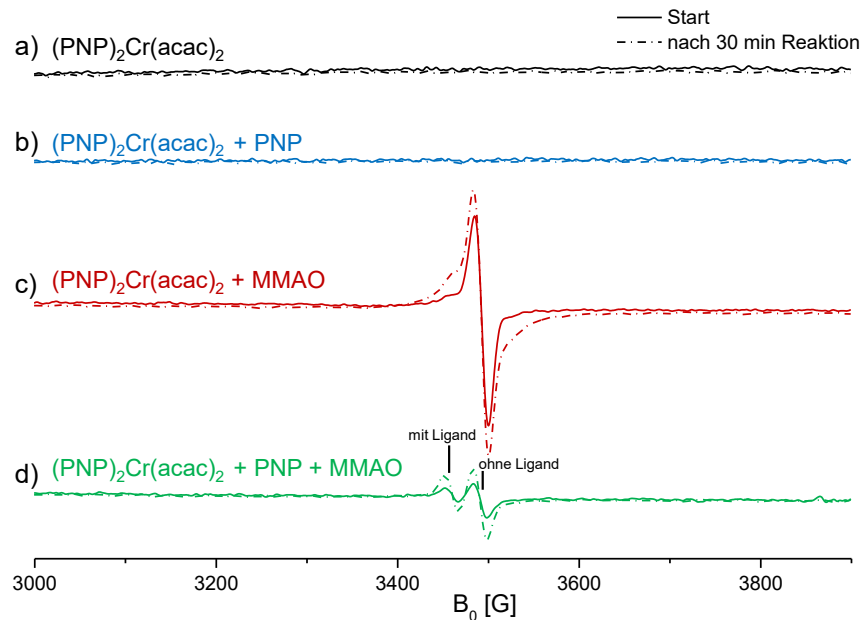


Abbildung 49: *In situ* ESR-Spektren von a) $\text{PNPCr}(\text{acac})_2$, b) $\text{PNPCr}(\text{acac})_2/\text{PNP}$, c) $\text{PNPCr}(\text{acac})_2/\text{MMAO}$ und d) $\text{PNPCr}(\text{acac})_2/\text{PNP}/\text{MMAO}$ zu Beginn der Reaktion und nach 30 min bei ca. 45°C und 20 bar Ethen in CH.

Für den ersten Fall **a**), in dem nur der Cr^{II}-Präkursor eingesetzt wurde (Abbildung 49a), zeigte sich im ESR-Spektrum keine Änderung. Zu Beginn der Reaktion sowie nach 30 min ist kein Cr-Signal im ESR-Spektrum sichtbar. Die anschließende gaschromatographische Auswertung zeigte, dass sich kein Produkt gebildet hat. Der dennoch vorhandene aber geringe Ethenumsatz ist durch die Löslichkeit des Ethens im Cyclohexan erklärbar.

Die zweite Variante **b**) der Versuche umfasst den Cr^{II}-Präkursor mit zusätzlichen PNP-Liganden. Abbildung 49b zeigt das dazugehörige ESR-Spektrum. Wie in Variante a) ist auch mit diesem System keine Änderung über die Zeit zu beobachten. Ebenfalls ergab die Auswertung der katalytischen Daten, dass auch in diesem Fall keine Produkte entstanden sind. Der Ethenumsatz liegt wie in Fall a) im gleichen Bereich und entsteht nur durch das Lösen des Ethens im Cyclohexan. Cr^{II}-Komplexe ohne eine Aktivierung sind demnach nicht für die Tetramerisierung von Ethen geeignet, da es keine freien Koordinationsstellen am Cr-Zentrum gibt, um den bekannten Metallacyclus aufzubauen. Der Cr^{II}-Komplex weist unter diesen Umständen eine hohe Stabilität auf und bietet keine Möglichkeit zur Koordination des Ethens.

In Variante **c**) wurde der Cr^{II}-Präkursor zusammen mit MMAO eingesetzt. Im ESR-Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass sofort nach Zugabe des Aktivators Cr^I entsteht. Der Anteil an Cr^I in Lösung verändert sich über den Zeitraum von 30 min nur marginal. Der eingesetzte Cr^{II}-Komplex wird infolge der Aktivierung mit MMAO zerstört. Daraus folgt eine aktive Spezies deren einziges Produkt Polymer ist (Abbildung 50).

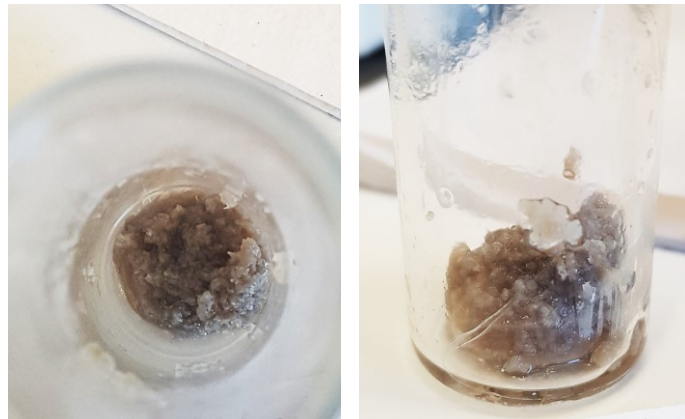


Abbildung 50: Polymer, welches durch $\text{PNPCr}(\text{acac})_2/\text{MMAO}$ in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen entsteht.

Der Ethenumsatz ist sogar noch geringer als im Vergleich zu Fall a), da durch die schnelle Bildung des Polymeren sich weniger Ethen im Cyclohexan lösen kann. Das spiegelt sich auch in den *in situ* ATR-IR-Spektren (Abbildung 51) wider. Die Intensität der Ethenbande bei ca. 945 cm^{-1} verändert sich im Verlauf der Reaktion kaum. Durch die IR-Spektroskopie ist es außerdem möglich nachzuvollziehen, dass keine weiteren Produkte entstehen. Die spezifischen Banden für 1-Hexen bzw. 1-Octen im Bereich zwischen $1700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ (Kapitel 5) können in diesem Fall nicht beobachtet werden. Auch mit Hilfe der GC-MS-Analyse lässt sich kein weiteres Produkt neben dem Polymer feststellen. Dagegen kann die Bildung des $\text{Al}(\text{acac})_3$, gekennzeichnet durch die zwei Banden bei 1583 und 1523 cm^{-1} , mittels IR-Spektroskopie nachvollzogen werden.

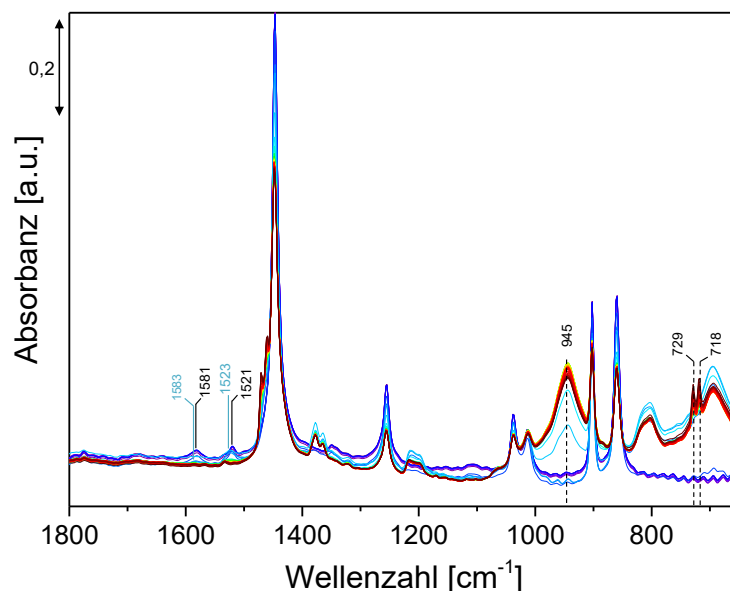


Abbildung 51: *In situ* IR-Spektren von $\text{PNPCr}(\text{acac})_2/\text{MMAO}$ in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen.

Dieser Umstand deutet darauf hin, dass der $\text{PNPCr}(\text{acac})_2$ -Komplex durch MMAO zerstört und der PNP-Ligand dekoordiniert wird. Die daraus entstehende aktive Spezies kann anscheinend nicht mehr stabilisiert werden, was die Reduktion zum Cr^{I} verdeutlicht. Des Weiteren ermöglicht die neu gebildete aktive Spezies nur die Bildung von Polymer, da die Ausbildung eines stabilen Metallzyklus nicht mehr möglich ist.

Im letzten Fall **d)** wird neben dem Cr^{II}-Präkursor zusätzlich PNP der Lösung hinzugefügt und anschließend MMAO zugesetzt. Der hinzugefügte Ligand soll die entstehende aktive Spezies wieder stabilisieren und somit eine Reduktion zum Cr^I verhindern. Abbildung 49d zeigt das typische ESR-Spektrum, welches aus den vorherigen Kapiteln bekannt ist. Zwei Cr^I-Spezies, eine mit und eine ohne koordiniertem PNP-Liganden bilden sich aus. Mit Hilfe der gaschromatographischen Produktanalyse konnte in diesem System neben Polymer auch 1-Octen sowie 1-Hexen gefunden werden. Mit 8,5 % war auch der größte Ethenumsatz zu beobachten. Durch den Aktivator wird der Cr^{II}-Komplex wie in Fall c) zerstört und es findet ebenfalls eine Reduktion zu Cr^I statt. Durch Hinzufügen von PNP-Ligand kann jedoch die aktive Cr^{II}-Spezies vermutlich stabilisiert werden und entsteht möglicherweise eine ähnliche Spezies, wie mit dem Standard Cr(acac)₃/PNP/MMAO-System. Jedoch ist das Cr^{II}-System im Vergleich zum Standard-System mit Cr(acac)₃ deutlich schlechter. Es muss erwähnt werden, dass mit Hilfe der GC/GC-MS-Analytik nur Spuren der Produkte gefunden wurden (Abbildung 52), weswegen keine zuverlässigen prozentualen Selektivitäten angegeben werden können. Der im Vergleich zum Standard-System geringe Ethenumsatz kann auch hier durch die Bildung von viel Polymer erklärt werden.

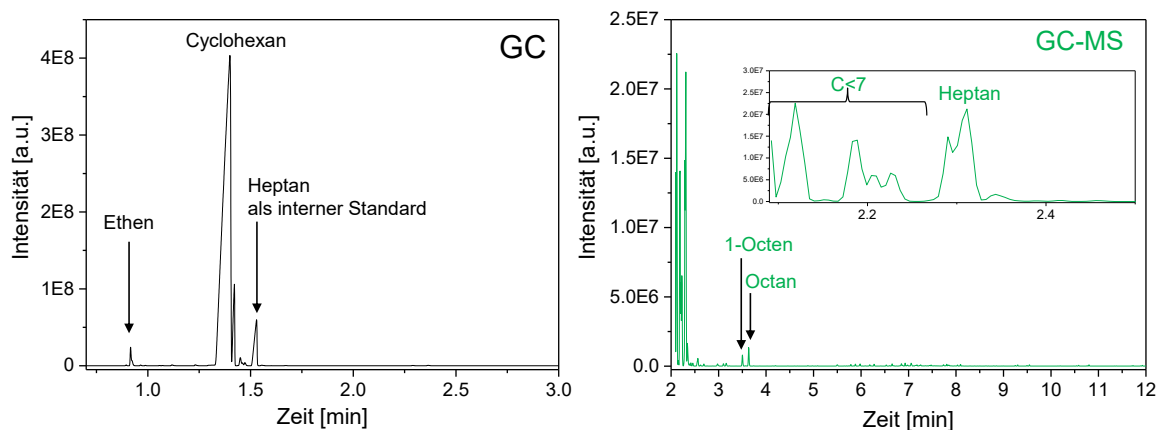


Abbildung 52: Gaschromatographische- und Massenspektroskopische Analyse der Produktzusammensetzung mit dem System PNP-Cr(acac)₂/PNP/MMAO in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen.

Die UV-Vis-Spektren des letzten Falls **d)** sind in Abbildung 53a dargestellt. Es ist ein ähnliches Verhalten wie für das Standard-System mit Cr(acac)₃/PNP/MMAO erkennbar. Der PNP-Cr(acac)₂-Komplex zeigt im UV-Vis-Spektrum ähnliche Banden wie Cr(acac)₃ (siehe Kapitel 4, Abbildung 22), wobei die intensivere Bande im Falle des Cr^{II}-Präkursor bei ca. 335 zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Nach Zugabe des PNP-Liganden ist auch in diesem Fall nur eine Intensitätszunahme bei ca. 255 nm beobachtbar. Dies ist auf die Überlagerung mit der Bande des freien PNP-Liganden zurückzuführen. Nach anschließender Zugabe des Aktivators verschiebt sich die Bande bei 335 nm zu 320 nm, was auch wieder auf eine neu entstandene Spezies hindeutet. Eine genaue Charakterisierung dieser Spezies könnte durch die Analyse der *in situ* EXAFS-Daten geschehen.

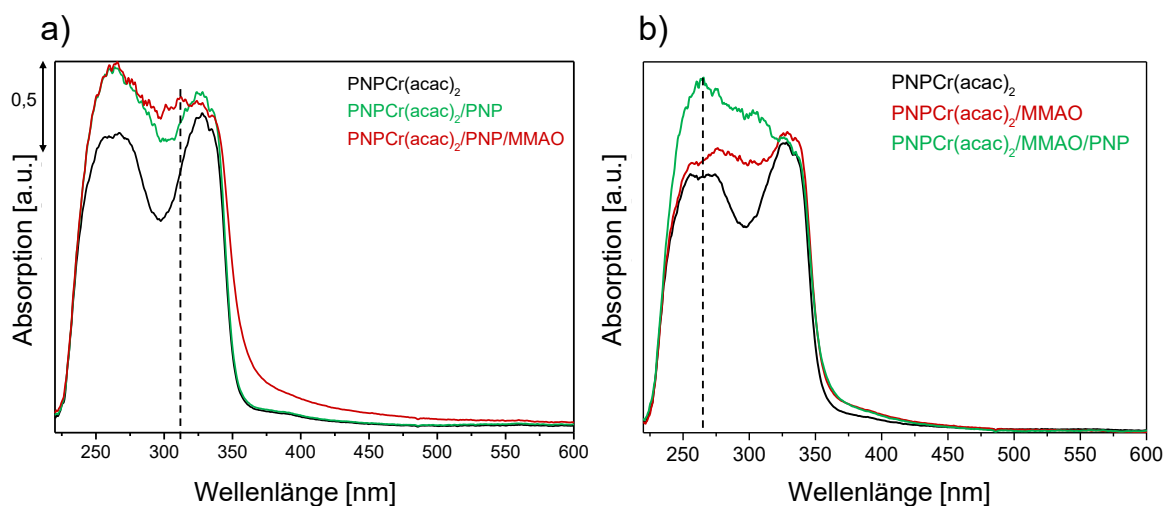
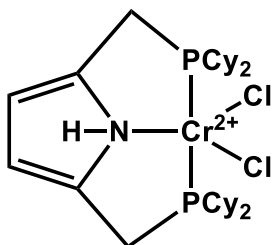


Abbildung 53: *In situ* UV-Vis-Spektren von a) PNPCr(acac)₂/PNP/MMAO und b) PNPCr(acac)₂/MMAO/PNP in CH bei Raumtemperatur.

Abbildung 53b) zeigt zum einen den Fall **c**), wobei erst MMAO zur Cr^{II}-Lösung zugefügt wurde. Dabei zeigte sich, dass die Intensität im Bereich des freien Liganden bei 255 nm zunimmt. Daraus könnte geschlossen werden, dass wie oben bereits erwähnt, der vorkoordinierte PNP-Ligand abgespalten und somit die Reduktion zum Cr^I erleichtert wird. Wird anschließend noch einmal PNP hinzugegeben, nimmt wie in Abbildung 53a) die Bande im Bereich des freien PNP-Liganden an Intensität zu und eine ähnliche Bande bei 320 nm, die für eine neue aktive Spezies steht, bildet sich ebenfalls aus.

6.1.2 CrCl₂(Hpyr(CH₂PCy₂)₂)

Ein weiterer Cr^{II}-Präkursor, der für die Tetramersierung von Ethen getestet wurde, ist in Schema 25 dargestellt. Dieser CrCl₂(Hpyr(CH₂PCy₂)₂)-Pincer-Komplex hat im Vergleich zu den Präkursoren Cr(acac)₃ und dem PNPCr(acac)₂ ein stark modifiziertes Ligandengerüst. Durch die Variation des Liganden, unter Beibehaltung der gleichen Oxidationsstufe +2 des Chromszentrums, sollte der Einfluss der Valenz und auch eben jenes Liganden auf die Reaktion untersucht werden. Es muss jedoch betont werden, dass eine exakte Charakterisierung aufgrund von Problemen bei der Isolierung des Präkursors auch in diesem Fall nicht möglich war, weshalb die abgebildete Struktur nur unter Vorbehalt zu berücksichtigen ist.



Schema 25: Weiterer Cr^{II}-Präkursor:
CrCl₂(Hpyr(CH₂PCy₂)₂).

Die spektroskopische Identifizierung der Cr-Spezies wird zudem dadurch erschwert, dass diese Cr-Komplexe schlecht in Cyclohexan löslich sind und nur durch Sonifikation hinreichend gelöst werden können. Abbildung 54 stellt das UV-Vis-Spektrum des CrCl₂(Hpyr(CH₂PCy₂)₂)-Komplexes dar.

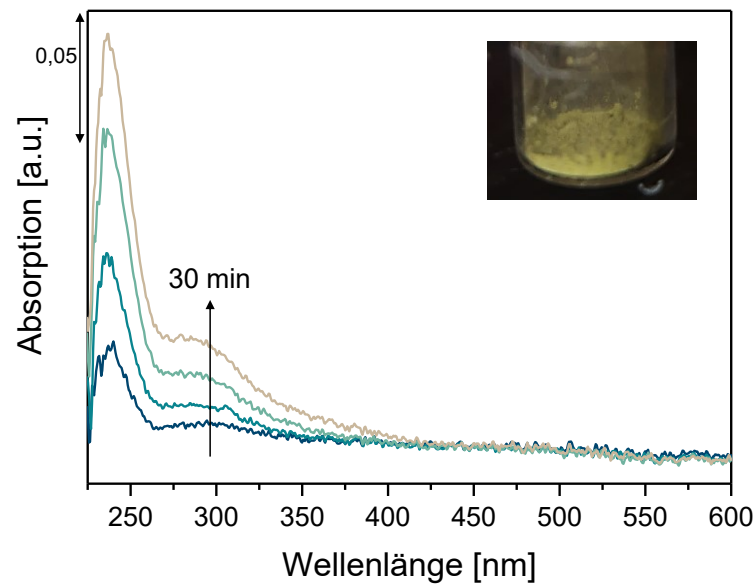


Abbildung 54: UV-Vis-Spektrum des $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ -Komplexes in Cyclohexan.

Im Vergleich zu den *acac*-Ligand-Komplexen unterscheidet sich das UV-Vis-Spektrum des Pincer-Komplexes signifikant. Zwei Banden bei ca. 245 und 300 nm bilden sich nach einiger Zeit deutlich heraus. Diese können jedoch nicht genau zugeordnet werden, da nicht eindeutig geklärt ist, wie der Komplex tatsächlich aussieht. Auffällig ist jedoch, dass die Intensitäten der Banden deutlich geringer als bei den vorherigen Präkursoren sind, was der schlechten Löslichkeit geschuldet ist.

Tabelle 10 fasst die katalytischen Daten unter Verwendung dieses $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ -Komplexes zusammen und Abbildung 55 stellt die dazugehörigen *in situ* ESR-Spektren dar. Mit diesem Cr^{II} -Präkursor wurden zwei verschiedene katalytische Tests durchgeführt:

- $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ -Komplex in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen
- $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ + MMAO in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen

Tabelle 10: Produkte der katalytischen Tests (C<6, 1-Hexen, 1-Octen) und der Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit mit $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ als Präkursor.

Cr ^{II} -Präkursor	C<6	1-Hexen	1-Octen	Polymer	Umsatz [%]
4^a	-	-	-	-	4,5
4^b	X	X	-	-	6,5

allgemeine Reaktionsbedingungen: 200 Äquiv. MMAO, Lösungsmittel: Cyclohexan, 200 µl Reaktionslösung.

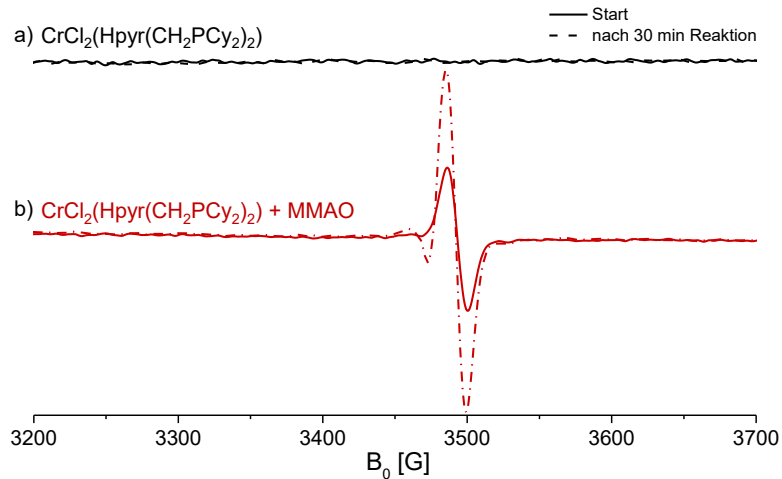


Abbildung 55: *In situ* ESR-Spektren von a) $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ und b) $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)/\text{MMAO}$ in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen.

Wird, wie im Fall **a)**, nur der Cr^{II} -Präkursor verwendet, zeigt sich im ESR-Spektrum keine Änderung während der Reaktion. Durch die Analyse der gaschromatographischen Daten zeigte sich auch, dass keine Reaktion mit diesem Komplex stattfindet. Der Präkursor bietet keine Möglichkeit der Koordination von Ethen und somit wird auch keine Bildung von Produkten beobachtet. Der angegebene Ethenumsatz entsteht ebenso nur durch Lösen von Ethen im Lösungsmittel.

Daraufhin wurde in der Variante **b)** MMAO als Aktivator der Lösung hinzugefügt, wobei eine Reduktion zu Cr^{I} erfolgt. Zwei deutliche Cr^{I} -Signale sind im ESR-Spektrum zu erkennen, die während der Reaktion an Intensität zunehmen. Der $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ -Präkursor wird, wie der $\text{PNPCr}(\text{acac})_2$ -Komplex auch, durch das MMAO zerstört, weshalb eine Reduktion des Cr zu Cr^{I} eintreten kann. Durch diesen Prozess ist es nun denkbar, dass das Ethen an das Metallzentrum koordiniert und somit eine Reaktion stattfindet. Abbildung 56 stellt die UV-Vis-Spektren für die Aktivierung mit MMAO dar.

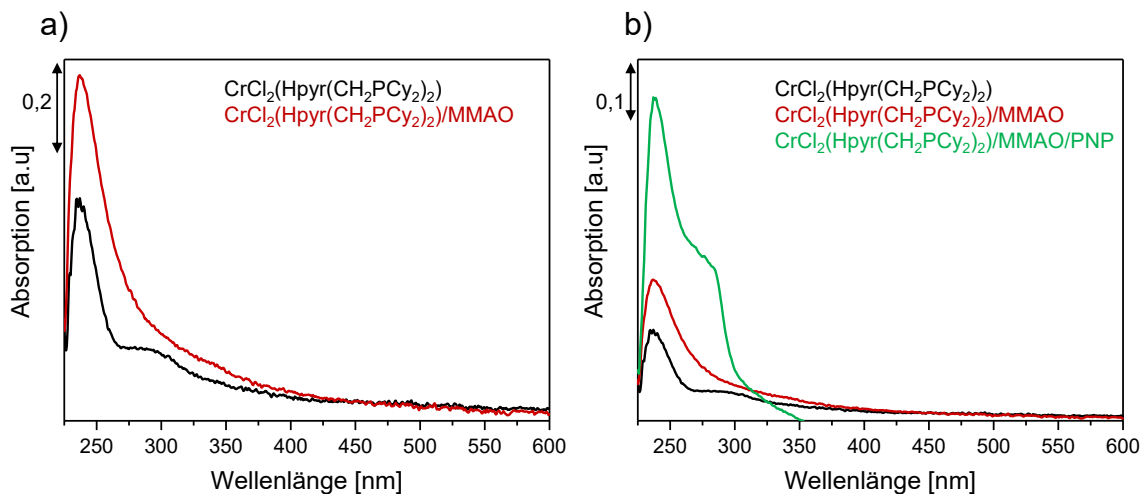


Abbildung 56: UV-Vis-Spektren von a) $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)/\text{MMAO}$ und b) $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)/\text{MMAO}/\text{PNP}$ in Cyclohexan.

Nach Zugabe des Aktivators (Abbildung 56a) verschwindet die Bande bei ca. 300 nm, was bedeuten könnte, dass wie oben vermutet, der Komplex zerstört wird, indem der Pincer-Ligand abstrahiert wird. Wird nun anschließend der Standard-PNP-Ligand hinzugefügt (Abbildung 56b), nimmt erstens die Bande bei ca. 255 nm an Intensität zu, was durch die Überlagerung der Bande des freien Liganden geschieht und zudem bildet sich eine neue Bande bei ca. 290 nm aus, die möglicherweise auf eine PNP-Cr-Spezies hindeutet. Wie genau die erhaltene Spezies aussieht wäre evtl. durch die Auswertung der *in situ* XAS-Experimente aufschlussreich. Mit Hilfe der GC-Analyse des Reaktionsprodukts (Abbildung 57) für den Fall **b)** konnten sogar kleinste Mengen an C<6-Produkte und 1-Hexen festgestellt werden.

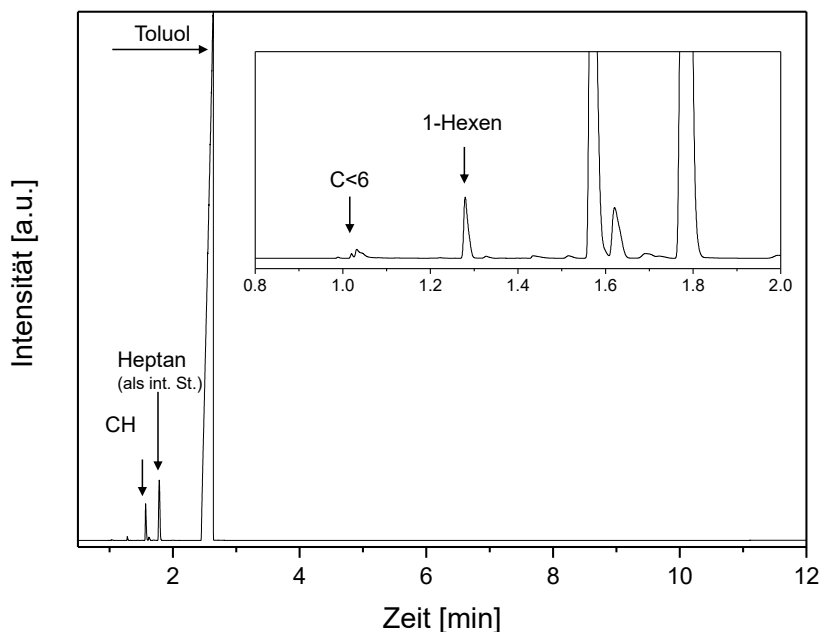


Abbildung 57: Gaschromatographische Analyse des Reaktionsprodukt von $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)/\text{MMAO}$ in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen, Inset: Vergrößerung des Bereichs zwischen 0,8 – 2 min.

Im Vergleich zum $\text{PNPCr}(\text{acac})_2$ -Präkursor ist für den $\text{CrCl}_2(\text{Hpyr}(\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)$ -Komplex hingegen keine Tetramerisierung des Ethens möglich.

Somit konnte mit dieser Versuchsreihe belegt werden, dass selbst wenn der Präkursor den gleichen Valenzzustand Cr^{II} , wie die vorher identifizierte aktive Cr-Spezies für das $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ -System aufweist, immer noch eine Aktivierung dieses Cr^{II} -Komplexes stattfinden muss. Alleinige Verwendung des Cr^{II} -Präkursors ergibt keine reaktive Spezies. Erst durch *in situ* Modifikation der stabilen Cr-Komplexe können vakante Stellen am Cr-Zentrum geschaffen werden, die für die Ethenkoordination geeignet sind und somit die Ausbildung des Metallzyklus einsetzen kann.

Der Einfluss des Ligandengerüsts spielt in dieser Versuchsreihe nur eine untergeordnete Rolle, da beide Cr^{II} -Präkursoren aktiviert werden müssen, indem der vorkoordinierte Ligand abstrahiert wird

6.2 Cr⁰-Präkursor

Alle bisher diskutierten Katalysatorsysteme auf Chrombasis enthalten Cr^{II}- oder Cr^{III}-Präkursoren unter Verwendung von MMAO als Aktivator. Dies wirft die Frage auf, ob Tetramerisierungskatalysatoren auf Basis von Cr⁰ existieren können. Ein alternativer Ansatz geht von Cr⁰-Carbonylkomplexen aus. Die Tosoh Corporation hat tatsächlich eine Reihe solcher Cr⁰-basierter Systeme für die Trimerisierung von Ethen entwickelt. Alle diese Tosoh-Systeme basieren auf Chromtricarbonyl-Präkursoren und verwendeten Triisobutylaluminium als Aktivator.¹⁹⁰ Es konnte dabei auch gezeigt werden, dass eine Vielzahl von Liganden wirksam für die Trimerisierung mit Cr⁰ sind. Hierzu zählen Schwefelverbindungen wie Dibutylsulfid, Isonitrile und Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methan.¹⁹⁰ Obwohl die meisten dieser Cr⁰-Katalysatoren nur für 1-Hexen selektiv sind, zeigen sie jedoch im Allgemeinen eine sehr geringe Katalysatoraktivität. Für die Tetramerisierung von Ethen sind jedoch nur sehr wenige Cr⁰-Komplexe getestet worden. Zum Beispiel wurde ein Cr(CO)₄PNPⁱPr-Komplex eingesetzt, der jedoch mit Hilfe von AgBF₄ eine Ein-Elektronenoxidation durchführen musste, um überhaupt reaktiv zu sein.⁵⁴ Eine spektroskopische Betrachtung von Cr⁰-Komplexen fehlt darüber hinaus.

6.2.1 Cr(CO)₆

In der vorliegenden Arbeit wurde nur der käufliche Cr(CO)₆-Präkursor in der Tetramerisierung von Ethen getestet.

Das UV-Vis-Spektrum des Cr(CO)₆-Komplexes ist in Abbildung 58 dargestellt.

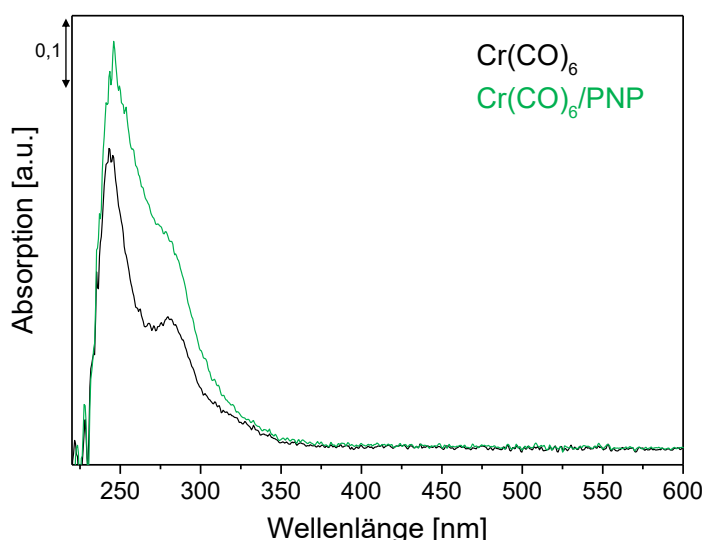


Abbildung 58: UV-Vis-Spektren von Cr(CO)₆ und Cr(CO)₆/PNP in Cyclohexan.

Im UV-Vis-Spektrum von Cr(CO)₆ sind zwei Banden zu sehen. Das Maximum liegt bei ca. 250 nm, wobei alle Verbindungen, die eine Metall-Carbonyleinheit enthalten, diese Absorption zeigen.¹⁹¹ Darüber hinaus wird vermutet, dass die Bande bei ca. 290 nm auf elektronische Übergänge zurückzuführen ist, an denen die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung beteiligt ist.¹⁹¹ Fügt man

der Lösung den Standard-PNP-Liganden hinzu, ist eine Überlagerung der Bande bei ca. 255 nm zu erkennen, was darauf hindeutet, dass der Ligand unter diesen Umständen nicht koordinieren kann.

Es wurden ebenfalls vier Varianten der katalytischen Tests durchgeführt:

- Cr⁰-Vorläufer bei 20 bar Ethen und ca. 45°C
- Cr⁰-Vorläufer + PNP-Ligand bei 20 bar Ethen und ca. 45°C
- Cr⁰-Vorläufer + MMAO bei 20 bar Ethen und ca. 45°C
- Cr⁰-Vorläufer + PNP + MMAO bei 20 bar Ethen und ca. 45°C

Tabelle 11 führt die katalytischen Daten auf und Abbildung 59 zeigt die dazugehörigen ESR-Spektren.

Tabelle 11: Produkte der katalytischen Tests (C<6, 1-Hexen, 1-Octen) und der Ethenumsatz, gemessen nach 30 Minuten Reaktionszeit mit Cr(CO)₆ als Präkursor.

Cr ⁰ -Präkursor	C<6	1-Hexen	1-Octen	Polymer	Umsatz [%]
2^a	X	-	-	-	10
2^b	X	-	-	-	10
2^c	X	-	-	-	10
2^d	X	-	X	-	10,8

allgemeine Reaktionsbedingungen: 200 Äquiv. MMAO, Lösungsmittel: Cyclohexan, 200 µl Reaktionslösung.

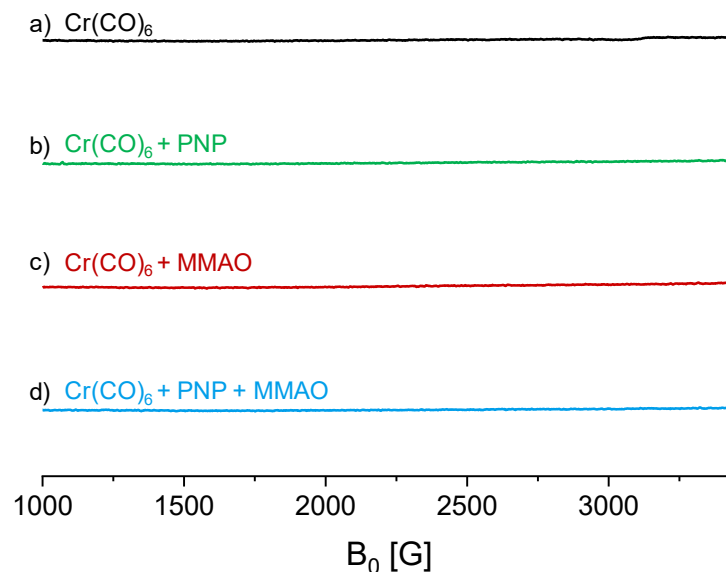


Abbildung 59: *In situ* ESR-Spektren von a) Cr(CO)₆, b) Cr(CO)₆/PNP, c) Cr(CO)₆/MMAO und d) Cr(CO)₆/PNP/MMAO nach 30 min bei ca. 45°C und 20 bar Ethen in CH.

Für keine der oben aufgeführten Varianten ist eine Änderung in den ESR-Spektren während der Reaktion erkennbar.

Für den Fall **a)**, in dem nur der Cr^0 -Präkursor verwendet wurde, konnten sogar Kleinstmengen kurzkettiger Produkte gefunden werden (Abbildung A. 8).

Fall **b)** mit Cr^0 und zusätzlichem PNP-Ligand ist nahezu identisch zu Fall a).

Im Fall **c)** wurde zusätzlich zum Cr^0 -Komplex MMAO hinzugefügt, da in der Literatur berichtet wurde, dass Aluminiumalkyle in der Lage sind, die Carbonylgruppen zu abstrahieren. Dadurch könnten vakante Stellen am Cr-Zentrum geschaffen werden, die wiederum für die Ethen-Koordination wichtig sind. Es zeigte sich jedoch nach Analyse der GC-Daten, dass auch in diesem Fall keine weitere Änderung in der Produktzusammensetzung eintritt (Abbildung A. 9). Für alle drei bisher erwähnten Fälle liegt auch der Ethenumsatz bei ca. 10 %, was jedoch zum größten Teil durch Lösen des Ethens im Cyclohexan zustande kommt.

Im letzten Fall **d)**, nach Zugabe des PNP-Liganden und MMAO zum Cr^0 -Präkursor kann hingegen bei genauerer Betrachtung der GC-Daten neben den auch hier vorhandenen kurzkettigen Produkten, auch Produkte mit $\text{C}>7$ gefunden werden (Abbildung 60). Ein minimaler Anstieg des Ethenumsatzes ist auch beobachtbar. Jedoch ist zu erwähnen, dass es sich dabei auch nur um Spuren von langkettigen Produkten im Reaktionsgemisch handelt.

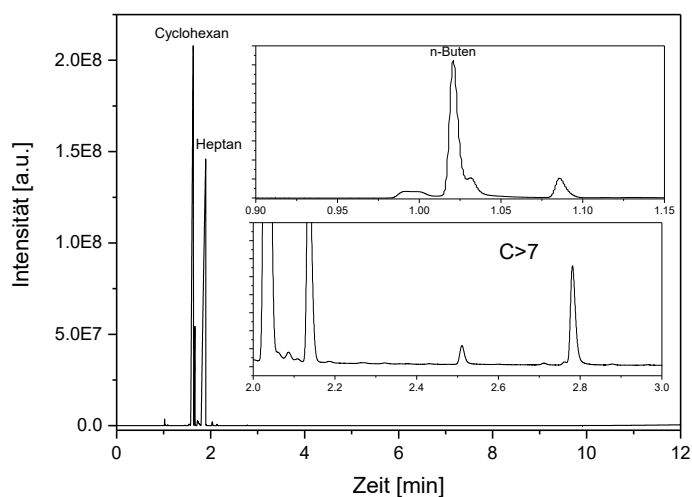


Abbildung 60: Gaschromatographische Analyse des Reaktionsprodukts von $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{PPN}/\text{MMAO}$ in CH bei ca. 45°C und 20 bar Ethen, Inset: Vergrößerung des Bereichs zwischen 0,9 - 2 min und zwischen 2 - 3 min.

Der Carbonyl-Komplex scheint unter den gegebenen Umständen sehr stabil zu sein. Obwohl in der Literatur berichtet wurde, dass Carbonylabstraktion durch Aluminiumalkyle stattfinden kann,^{54, 85} wird dies in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet. Die *in situ* ATR-IR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{PPN}/\text{MMAO}$ (Abbildung 61) zeigen nach Zugabe des PNP-Liganden keine wesentliche Änderung. Dies weist wieder darauf hin, dass keine signifikante Änderung in der Koordinationsumgebung des Cr-Komplexes z. B. durch Ligandenaustausch vorliegt. Die Carbonylbande bei 1987 cm^{-1} verändert sich nicht.⁵⁴ Auch nach Zugabe des Aktivators MMAO ist keine Veränderung in der Carbonylbande sichtbar.

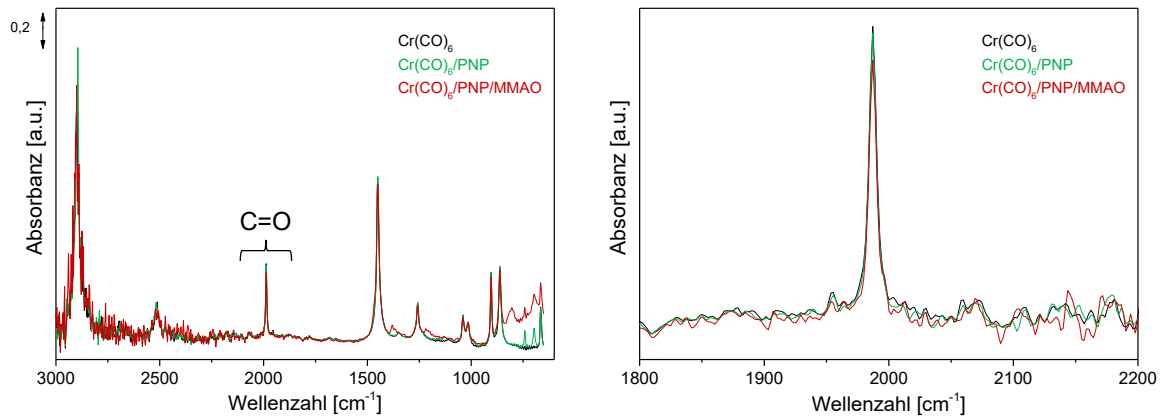


Abbildung 61: ATR-IR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{PNP}/\text{MMAO}$ in CH und eine Vergrößerung der Carbonylbande.

Einzig die Intensität wird nach Zugabe von MMAO etwas geringer, was aber durch die Verdünnung der Reaktionslösung durch MMAO erklärbar ist.

Zur Abstraktion der Carbonylliganden reicht also eine Behandlung mit MMAO im Überschuss (200 Äquiv.) in diesem Fall nicht aus, was durch die IR-Spektroskopie belegt werden konnte. Eine Aktivierung mit UV-Licht wäre eine Möglichkeit, um die Carbonylgruppen zu abstrahieren.

6.2 Schlussfolgerungen zum Einfluss des Präkursors

Unabhängig davon, welche Oxidationsstufe der Cr-Präkursor besitzt, wird in allen Fällen ein Aktivator benötigt, beispielsweise ein Überschuss an Alkylaluminoxan, um einen aktiven Metallkatalysator zu erzeugen. Nur dann ist eine Ethenkoordination an das Cr-Zentrum möglich. Durch zu stark stabilisierte Komplexe und Liganden, die das Cr-Atom sterisch zu stark hindern, ist es nicht möglich, dass eine Tetramerisierung von Ethen stattfindet. Voraussetzung ist auch hier wieder ein kationischer Komplex, der vakante Stellen besitzt. Dadurch ist es möglich, dass eine Olefinmetathese abläuft, welche jedoch sehr unselektiv und wenig aktiv abläuft.

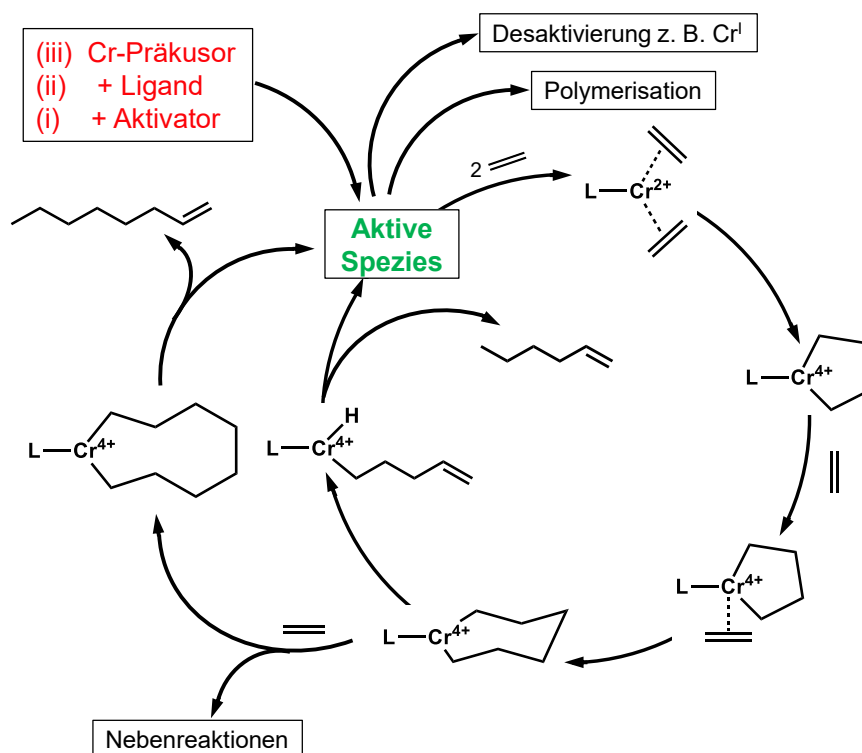
Wird ein neutraler Cr-Komplex wie $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verwendet, kann festgestellt werden, dass dieser als Präkursor allein nicht ausreicht. Auch die Zugabe von MMAO bewirkt keine Aktivierung. Für effektivere Resultate müsste solcher Komplex entweder photochemisch aktiviert oder aber oxidiert werden, woraus wieder eine kationische aktive Spezies entstehen würde.

7. Schlussfolgerung und Ausblick

Kunststoffe spielen eine Schlüsselrolle in der Welt der Werkstoffe und Verpackungsmaterialien, da ihre Eigenschaften exakt auf die jeweiligen spezifischen Bedürfnisse zugeschnitten sind und sie so vielfältig eingesetzt werden können. Ein Großteil aller Kunststoffe basiert auf Polyethylen, dessen Eigenschaften durch Copolymerisation mit linearen α -Olefinen, wie 1-Octen, modifiziert werden. Die Herstellung dieser Verbindungsklasse erfolgt heutzutage durch selektive chromkatalysierte Tetramerisierung von Ethen. Die Entwicklung und vor allem das Verständnis aktiver und selektiver Katalysatorsysteme ist demzufolge eine Herausforderung mit hohem ökonomischem Potenzial.

Es ist daher wichtig den Einfluss verschiedener Komponenten des katalytischen Systems in Bezug auf den Mechanismus zu verstehen und dadurch weiter zu entwickeln. Mit Hilfe neu konzipierter experimenteller Aufbauten und *in situ* spektroskopischer Methoden (ESR, UV-Vis, ATR-IR und XAS) ist es innerhalb dieser Dissertation gelungen, wichtige Fragen zur selektiven Tetramerisierung von Ethen zu klären.

Diese betreffen (i) den Einfluss des Aktivators auf die aktive Spezies während der selektiven Tetramerisierung von Ethen, (ii) den Einfluss des Liganden und damit einhergehend die Modifikation des Ligandengerüsts auf Selektivität und Aktivität im Vergleich zum Standard-PNP-Liganden und (iii) die Auswirkung der Cr-Valenz des Cr-Präkursor auf die katalytischen Eigenschaften (Schema 26).



Schema 26: Zusammenfassendes Schema der selektiven Cr-katalysierten Tetramerisierung von Ethen.

Es konnte erstmalig gezeigt werden, dass eine zweizählige Koordination des PNP-Liganden von elementarer Bedeutung für die Selektivität von 1-Octen ist. Erreicht wird die Bildung eines PNP-Cr-Chelatkomplexes nur unter Verwendung von MMAO als Aktivator. Ein zunehmender sterischer Effekt der Alkylreste aufgrund einer höheren Kettenlänge und/oder Verzweigung verursacht eine einzählige Koordination des PNP-Liganden am Cr-Zentrum, wodurch kein Chelatkomplex gebildet werden kann. Bei Verwendung von AlR_3 ($\text{R} = \text{Et}, \text{tBu}, \text{Oct}$) als Aktivator ist 1-Hexen neben signifikanten Mengen kurzkettiger Produkte das Hauptprodukt. Darüber hinaus erleichtert die einzählige Koordination des Liganden eine weitere Reduktion zu Cr^{I} . Je größer der sterische Anspruch der Alkylreste der Aktivatoren ist, desto höher ist die Desaktivierungsrate zu Cr^{I} . Eine andere Art der Desaktivierung geschieht durch gute Methylierungsmittel, wie AlMe_3 . Durch die mit diesem Aktivator entstehende aktive Spezies kommt es zu einer drastischen Verringerung der Aktivität und zu keiner Ausbildung langkettiger Produkte. Eine weithin oft diskutierte Frage bei der Tetramerisierung von Ethen ist der Cr-Valenzzustand der aktiven Spezies während der Reaktion. Durch umfangreiche *in situ* ESR- und XAS-Experimente konnte ein aktiver $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ -Redozyklus für die selektive Tetramerisierung von Ethen für alle verwendeten Aktivatoren nachgewiesen werden.

Dass Art, Position und Anzahl der Arylsubstituenten an den Diphosphinoaminliganden eine wichtige Rolle bei der Selektivität der Cr-katalysierten Tetramerisierung spielen, konnte schon in vielen Studien experimentell ermittelt werden. Durch spektroskopische *in situ* Methoden konnte in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden, dass durch Substituenten an den Phenylringen eine erleichterte Reduktion zu Cr^{I} und somit eine Desaktivierung stattfindet, beeinflusst je nach Natur des Substituenten. Elektronenreiche *para*-substituierte Systeme (*p*-F oder *p*-Cl) besitzen durch eine mögliche intermolekulare Koordination eine verringerte Aktivität. Durch eine *ortho*-Substitution mit einer Methoxygruppe an den Phenylresten wird durch den sterischen Anspruch der Gruppe um das katalytische Zentrum und/oder durch zusätzliche Koordination des Substituenten am Cr-Zentrum die Ausbildung des Metallazyklus-Intermediats gehemmt, wodurch es ausschließlich zur Polymerisation kommt.

Bei der Ermittlung des Einflusses der Oxidationsstufe des Cr-Präkursors konnte gezeigt werden, dass selbst mit gut definierten und der aktiven Spezies nachempfundenen Cr-Präkursoren eine Aktivierung mit einem Aluminium-haltigen Aktivator notwendig ist. Eingesetzte Präkursoren, die die gleiche Oxidationsstufe Cr^{II} wie die vermutete aktive Spezies besitzen, sind ohne Aktivator inaktiv. Es gibt bei diesen stabilen Komplexen keine Möglichkeit der Ethenkoordination. Selbst nach Aktivierung sind diese Cr^{II} -Präkursoren deutlich schlechter in ihrer katalytischen Leistung, im Vergleich zum Standard $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{PNP}/\text{MMAO}$ -System. Mit einem neutralen Cr-Komplex konnte keine katalytische Aktivität festgestellt werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass dieser Komplex auch unter Verwendung von MMAO eine hohe Stabilität aufweist, es zu keiner Ligandenabstraktion kommt und somit keine Möglichkeit zur Ausbildung eines Metallazyklus bietet. Da ein kationischer Komplex als aktive Spezies wahrscheinlich Voraussetzung ist, könnte durch ein Oxidationsmittel der neutrale Cr^0 -Präkursor aktiviert werden.

Trotz der umfangreichen Betrachtung der selektiven Cr-katalysierten Tetramerisierung von Ethen bleiben offene Fragen, die in zukünftigen Arbeiten geklärt werden könnten:

- Wie sieht die desaktivierte Cr^I-Spezies aus und ist diese wirklich inaktiv?
- Weitere experimentelle Untersuchungen zu den Mechanismen der Desaktivierung und Bildung von Nebenprodukten sowie die Vermeidung beider Reaktionsschritte sollten genauer untersucht werden.
- Die Betrachtung der zeitlichen Änderung der Katalysatoraktivität und -selektivität könnte konstruktive Informationen bereitstellen, die aus industrieller und ökonomischer Sicht hilfreich wären.
- Durch die Konstruktion der neu entwickelten Druckzelle für die Verwendung von *in situ* XAS-Messungen wurde eine neue Möglichkeit geschaffen, zukünftig unter den erschwerten Bedingungen (erhöhter Druck, erhöhte Temperatur und kontinuierlicher Ethenfluss) die aktive Spezies während der Reaktion zu beobachten, um noch effektiver den Mechanismus (z. B. die Ethenkoordination) zu beschreiben.
- Isotopenmarkierungsexperimente könnten dabei helfen, das Verständnis des Einflusses des Aktivators zu erweitern.
- Ferner könnten auch Messungen an der Aluminiumkante während der XAS-Experimente zeigen, in welcher Art und Weise der Aktivator seine Struktur ändert und somit weitere Informationen liefern, wie der Aktivator mit der aktiven Cr-Spezies interagiert.
- Rechnerische Untersuchungen könnten darüber hinaus nützlich sein, um den Mechanismus genauer zu beschreiben.

Das anhaltend große Interesse auf diesem Gebiet, angetrieben von dem Wunsch, diese Fragen noch zu beantworten, zeigt angesichts der bedeutenden Fortschritte im letzten Jahrzehnt, dass es noch viel zu entdecken gibt.

Literatur

1. Vidyaratne, I.; Nikiforov, G. B.; Gorelsky, S. I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Korobkov, I., Isolation of a self-activating ethylene trimerization catalyst. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48* (35), 6552-6556.
2. Steinborn, D., Oligomerisation von Olefinen. In *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner: Wiesbaden, **2010**; pp 138-151.
3. Skupinska, J., Oligomerization of alpha-olefins to higher oligomers. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (4), 613-648.
4. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H., Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angew. Chem.* **1955**, *67* (19-20), 541-547.
5. Kissin, Y. V., Polymers of Higher Olefins. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. **2005**, pp 1-25.
6. Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., Lehrbuch der anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter Verlag*. **2007**.
7. Signaigo, F. K.; Wilmington, D. Hydrogenation of aliphatic dinitriles. *US Patent* **1938**.
8. Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hinrichsen, K. O.; Hofmann, H.; Onken, U.; Palkovits, R.; Renken, A., Technische Chemie. *Wiley* **2014**.
9. Behr, A.; Agar, D. W.; Jörissen, J.; Vorholt, A. J., Einführung in die Technische Chemie. *Springer Berlin Heidelberg* **2017**.
10. van Leeuwen, P. W. N. M.; Clément, N. D.; Tschan, M. J. L., New processes for the selective production of 1-octene. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13-14), 1499-1517.
11. Karol, F. J.; Karapinka, G. L.; Wu, C.; Dow, A. W.; Johnson, R. N.; Carrick, W. L., Chromocene catalysts for ethylene polymerization: Scope of the polymerization. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1972**, *10* (9), 2621-2637.
12. Hogan, J. P., Ethylene polymerization catalysis over chromium oxide. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1970**, *8* (9), 2637-2652.
13. Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L., Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts. *Oil gas sci. technol.* **2009**, *64* (6), 649-667.
14. Breuil, P.-A. R.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H., Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins : Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes. *Catal. Lett.* **2015**, *145* (1), 173-192.
15. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Beller, M.; Paciello, R., Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes. *Wiley* **2017**.
16. Kissin, Y. V., Polymers of Higher Olefins. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp 1-25.

17. Han, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Cheng, A.; Hu, Y.; Wang, Z., Selective ethylene tetramerization with iron-based metal-organic framework MIL-100 to obtain C8 alkanes. *Appl. Catal. A*: **2018**, *564*, 183-189.
18. Broene, R. D.; Brookhart, M.; Lamanna, W. M.; Volpe, A. F., Cobalt-Catalyzed Dimerization of α -Olefins to Give Linear α -Olefin Products. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (49), 17194-17195.
19. Hessen, B., Monocyclopentadienyl titanium catalysts: Ethene polymerisation versus ethene trimerisation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213* (1), 129-135.
20. Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H., Catalytic Trimerization of Ethene with Highly Active Cyclopentadienyl-Arene Titanium Catalysts. *Organometallics* **2002**, *21*, 5122.
21. Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H., Switching a catalyst system from ethene polymerization to ethene trimerization with a hemilabile ancillary ligand. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40* (13), 2516-2519.
22. Andes, C.; Harkins, S. B.; Murtuza, S.; Oyler, K.; Sen, A., New Tantalum-Based Catalyst System for the Selective Trimerization of Ethene to 1-Hexene. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (30), 7423-7424.
23. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Hu, C.; Englert, U.; Dixon, J. T.; Grove, C., Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerisation of ethylene. *Chem. Commun.* **2003**, *9* (3), 334-335.
24. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U., First Cr(III)-SNS complexes and their use as highly efficient catalysts for the trimerization of ethylene to 1-hexene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (18), 5272-5273.
25. Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H., Advances in selective ethylene trimerisation - A critical overview. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (23), 3641-3668.
26. Döhning, A.; Göhre, J.; Jolly, P. W.; Kryger, B.; Rust, J.; Verhovnik, G. P. J., Donor-Ligand-Substituted Cyclopentadienylchromium(III) Complexes: A New Class of Alkene Polymerization Catalyst. 1. Amino-Substituted Systems. *Organometallics* **2000**, *19* (4), 388-402.
27. McDaniel, M. P., Supported Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization. In *Adv. Catal.* **1985**; Vol. 33, pp 47-98.
28. Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; McGuinness, D. S.; Slawin, A. M. Z., Ethylene tetramerization: A new route to produce 1-octene in exceptionally high selectivities, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; pp 930.
29. Jensen, V. R.; Angermund, K.; Jolly, P. W.; Børve, K. J., Activity of Homogeneous Chromium(III)-Based Alkene Polymerization Catalysts: Lack of Importance of the Barrier to Ethylene Insertion. *Organometallics* **2000**, *19* (4), 403-410.

30. Tang, S.; Liu, Z.; Yan, X.; Li, N.; Cheng, R.; He, X.; Liu, B., Kinetic studies on the pyrrole–Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system. *Appl. Catal. A* **2014**, *481*, 39-48.
31. McGuinness, D. S., Olefin oligomerization via metallacycles: Dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond. *Chem. Rev. ACS Catal.* **2011**, *111* (3), 2321-2341.
32. Britovsek, G. J. P.; McGuinness, D. S.; Tomov, A. K., Mechanistic study of ethylene tri- and tetramerisation with Cr/PNP catalysts: effects of additional donors. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (23), 8234-8241.
33. Britovsek, G. J. P.; McGuinness, D. S.; Wierenga, T. S.; Young, C. T., Single- and Double-Coordination Mechanism in Ethylene Tri- and Tetramerization with Cr/PNP Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 4152-4166.
34. Agapie, T.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., Mechanistic Studies of Olefin and Alkyne Trimerization with Chromium Catalysts: Deuterium Labeling and Studies of Regiochemistry Using a Model Chromacyclopentane Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (46), 14281-14295.
35. Agapie, T.; Day, M. W.; Henling, L. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., A Chromium-Diphosphine System for Catalytic Ethylene Trimerization: Synthetic and Structural Studies of Chromium Complexes with a Nitrogen-Bridged Diphosphine Ligand with ortho-Methoxyaryl Substituents. *Organometallics* **2006**, *25* (11), 2733-2742.
36. Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium–Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (5), 1304-1305.
37. Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H., Mechanistic Investigations of the Ethylene Tetramerisation Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (30), 10723-10730.
38. Manyik, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P., A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization. *J. Catal.* **1977**, *47* (2), 197-209.
39. McGuinness, D. S., Oligomerization of α -olefins via chromium metallacycles. *Organometallics* **2009**, *28* (1), 244-248.
40. Do, L. H.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., Mechanistic Studies of Ethylene and α -Olefin Co-Oligomerization Catalyzed by Chromium–PNP Complexes. *Organometallics* **2012**, *31* (14), 5143-5149.
41. Müller, T.; Dixon, J. T.; Haumann, M.; Wasserscheid, P., Trimerization and tetramerization of ethylene in continuous gas-phase reaction using a Cr-based supported liquid phase catalyst. *Reaction Chemistry & Engineering* **2019**, *4* (1), 131-140.

42. Bariashir, C.; Huang, C.; Solan, G. A.; Sun, W.-H., Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *385*, 208-229.
43. Köhn, R. D.; Haufe, M.; Kociok-Köhn, G.; Grimm, S.; Wasserscheid, P.; Keim, W., Selective trimerization of α -olefins with triazacyclohexane complexes of chromium as catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39* (23), 4337-4339.
44. Gong, M.; Liu, Z.; Li, Y.; Ma, Y.; Sun, Q.; Zhang, J.; Liu, B., Selective Co-Oligomerization of Ethylene and 1-Hexene by Chromium-PNP Catalysts: A DFT Study. *Organometallics* **2016**, *35* (7), 972-981.
45. McGuinness, D. S., Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond. *Chem. Rev. ACS Catal.* **2010**, *111* (3), 2321-2341.
46. Wass, D. F., Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation -breaking the rules in olefin oligomerisation. *Dalton Trans.* **2007**, 816-819.
47. Yu, Z. X.; Houk, K. N., Why trimerization? Computational elucidation of the origin of selective trimerization of ethene catalyzed by $[\text{TaCl}_3(\text{CH}_3)_2]$ and an agostic-assisted hydride transfer mechanism. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42* (7), 808-811.
48. De Wet-Roos, D.; Dixon, J. T., Homogeneous tandem catalysis of bis(2-decylthioethyl)amine-chromium trimerization catalyst in combination with metallocene catalysts. *Macromolecules* **2004**, *37*(25), 9314-9320.
49. Martha, H.; Normen, P.; Katharina, K.; H., M. B.; Uwe, R., Chromium-Catalyzed Highly Selective Oligomerization of Ethene to 1-Hexene with N,N-Bis[chloro(aryl)phosphino]amine Ligands. *ChemCatChem* **2017**, *9*(13), 2467-2472.
50. McGuinness, D. S.; Brown, D. B.; Tooze, R. P.; Hess, F. M.; Dixon, J. T.; Slawin, A. M. Z., Ethylene trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS complexes: Effect of ligand structure, metal oxidation state, and role of activator on catalysis. *Organometallics* **2006**, *25* (15), 3605-3610.
51. Jabri, A.; Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R., Isolation of a Cationic Chromium(II) Species in a Catalytic System for Ethylene Tri- and Tetramerization. *Organometallics* **2006**, *25*(3), 715-718.
52. Janse van Rensburg, W.; Grové, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J.; Steynberg, P. J., A DFT Study toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization. *Organometallics* **2004**, *23*(6), 1207-1222.
53. Rabeah, J.; Bauer, M.; Baumann, W.; McConnell, A. E. C.; Gabrielli, W. F.; Webb, P. B.; Selent, D.; Brückner, A., Formation, Operation and Deactivation of Cr Catalysts in Ethylene Tetramerization Directly Assessed by Operando EPR and XAS. *ACS Catalysis* **2013**, *3* (1), 95-102.

54. Rucklidge, A. J.; McGuinness, D. S.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z.; Pelletier, J. D. A.; Hanton, M. J.; Webb, P. B., Ethylene Tetramerization with Cationic Chromium(I) Complexes. *Organometallics* **2007**, *26*(10), 2782-2787.
55. Brückner, A.; Jabor, J. K.; McConnell, A. E. C.; Webb, P. B., Monitoring Structure and Valence State of Chromium Sites during Catalyst Formation and Ethylene Oligomerization by in Situ EPR Spectroscopy. *Organometallics* **2008**, *27*(15), 3849-3856.
56. Venderbosch, B.; Oudsen, J.-P. H.; Wolzak, L. A.; Martin, D. J.; Korstanje, T. J.; Tromp, M., Spectroscopic Investigation of the Activation of a Chromium-Pyrrolyl Ethene Trimerization Catalyst. *ACS Catal.* **2019**, *9*(2), 1197-1210.
57. Do, L. H.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., Spectral Studies of a Cr(PNP)–MAO System for Selective Ethylene Trimerization Catalysis: Searching for the Active Species. *ACS Catal.* **2013**, *3*(11), 2582-2585.
58. Small, B. L.; Brookhart, M., Iron-Based Catalysts with Exceptionally High Activities and Selectivities for Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(28), 7143-7144.
59. Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J., Oligomerisation of Ethylene by Bis(imino)pyridyliron and -cobalt Complexes. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*(12), 2221-2231.
60. Gao, X.; Carter, C. A. G.; Henderson, L. D. Ethylene tetramerization catalysts comprising P-N-P ligands. US Patent **2010**.
61. Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; de, V. R.; Dixon, J. T.; Killian, E.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Rucklidge, A.; Slawin, A. M. Z., Carbon-bridged diphosphine ligands for chromium-catalyzed ethylene tetramerization and trimerization reactions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *283*, 114-119.
62. Jiang, T.; Zhang, S.; Jiang, X.; Yang, C.; Niu, B.; Ning, Y., The effect of N-aryl bisphosphineamine ligands on the selective ethylene tetramerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *279*(1), 90-93.
63. Weng, Z.; Teo, S.; Hor, T. S. A., Chromium(III) catalyzed ethylene tetramerization promoted by bis(phosphino)amines with an N-functionalized pendant. *Dalton Trans.* **2007**, 3493-3498.
64. Kuhlmann, S.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Killian, E.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Pretorius, M.; Taccardi, N.; Wasserscheid, P., N-substituted diphosphinoamines: Toward rational ligand design for the efficient tetramerization of ethylene. *J. Catal.* **2007**, *245*, 279-284.
65. Ji, X.; Song, L.; Zhang, C.; Jiao, J.; Zhang, J., Highly active chromium-based selective ethylene tri-/tetramerization catalysts supported by N,N-diphospholylamines. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *466* (Supplement C), 117-121.

66. Jiang, T.; Tao, Y.; Gao, X.; Mao, G.; Chen, H.; Cao, C.; Ning, Y., Ethylene tetramerization with a highly active and long-lifetime trinuclear diphenylphosphinoamine/Cr(III)/MAO catalyst. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*(13), 1510-1515.
67. Emrich, R.; Heinemann, O.; Jolly, P. W.; Krüger, C.; Verhovnik, G. P. J., The role of metallacycles in the chromium-catalyzed trimerization of ethylene. *Organometallics* **1997**, *16*(8), X-1513.
68. Gunasekara, T.; Kim, J.; Preston, A.; Steelman, D. K.; Medvedev, G. A.; Delgass, W. N.; Sydora, O. L.; Caruthers, J. M.; Abu-Omar, M. M., Mechanistic Insights into Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization. *ACS Catal.* **2018**, 6810-6819.
69. Peitz, S.; Aluri, B. R.; Peulecke, N.; Mueller, B. H.; Woehl, A.; Mueller, W.; Al-Hazmi, M. H.; Mosa, F. M.; Rosenthal, U., An Alternative Mechanistic Concept for Homogeneous Selective Ethylene Oligomerization of Chromium-Based Catalysts: Binuclear Metallacycles as a Reason for 1-Octene Selectivity? *Chem.--Eur. J.* **2010**, *16*, 7670-7676.
70. Farrell, I. R.; Hartl, F.; Záliš, S.; Wanner, M.; Kaim, W.; Vlček Jr, A. n., Electrochemical oxidation of [Cr(CO)₄(tmp)] to the low-spin Cr(I) species [Cr(CO)₄(tmp)]⁺ (tmp=3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline): an IR, UV-Vis, and EPR spectroelectrochemical and DFT computational study of the accompanying changes in molecular and electronic structure. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*(1-2), 143-151.
71. De Bruin, T. J. M.; Magna, L.; Raybaud, P.; Toulhoat, H., Hemilabile ligand induced selectivity: A DFT study on ethylene trimerization catalyzed by titanium complexes. *Organometallics* **2003**, *22*(17), 3404-3413.
72. Tobisch, S.; Ziegler, T., Catalytic oligomerization of ethylene to higher linear α -olefins promoted by the cationic group 4, [(η 5-Cp-(CMe₂-bridge)-Ph)MII(ethylene)₂]⁺ (M = Ti, Zr, Hf) active catalysts: A density functional investigation of the influence of the metal on the catalytic activity and selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(29), 9059-9071.
73. Janse van Rensburg, W.; van den Berg, J.-A.; Steynberg, P. J., Role of MAO in Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization: A DFT Study. *Organometallics* **2007**, *26*(4), 1000-1013.
74. McConville, D.H, Ackermann, L. J., Robert, L. T., Bei, X, Kuchta, M. C., Boussie, T. R., Walzer Jr., J.F., Diamond, G. M., Rix, F. C., Hall, K.A., La Pointe, A.M. Longmire, J.M., Murphy, V. J., Sun, P., Schofer, S., Dias, E., Verdugo, D., Methods for oligomerizing olefins US Patent **2006**.
75. Dulai, A.; De Bod, H.; Hanton, M. J.; Smith, D. M.; Downing, S.; Mansell, S. M.; Wass, D. F., C-substituted bis(diphenylphosphino)methane-type ligands for chromium-catalyzed selective ethylene oligomerization reactions. *Organometallics* **2009**, *28*(15), 4613-4616.
76. Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A. M. Z.; Wasserscheid, P.;

- Kuhlmann, S., Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (45), 14712-14713.
77. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T., Ethylene Trimerization with Mixed-Donor Ligand (N,P,S) Chromium Complexes: Effect of Ligand Structure on Activity and Selectivity. *Organometallics* **2005**, *24* (4), 552-556.
78. Cooley, N. A.; Green, S. M.; Wass, D. F.; Heslop, K.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G., Nickel Ethylene Polymerization Catalysts Based on Phosphorus Ligands. *Organometallics* **2001**, *20* (23), 4769-4771.
79. Dossett, S. J.; Gillon, A.; Orpen, A. G.; Fleming, J. S.; Pringle, P. G.; Wass, D. F.; Jones, M. D., Steric activation of chelate catalysts: efficient polyketone catalysts based on four-membered palladium(II) diphosphine chelates. *Chem. Commun.* **2001**, (8), 699-700.
80. Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F., High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands. *Chem. Commun.* **2002**, (8), 858-859.
81. Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M. J., Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands. *Chem. Commun.* **2005**, 620-621.
82. Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S., Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands. *Chem. Commun.* **2005**, 622-624.
83. Blann, K.; Bollmann, A.; de Bod, H.; Dixon, J. T.; Killian, E.; Nongodlwana, P.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; McConnell, A. E.; Morgan, D. H.; Overett, M. J.; Prétorius, M.; Kuhlmann, S.; Wasserscheid, P., Ethylene tetramerisation: Subtle effects exhibited by N-substituted diphosphinoamine ligands. *J. Catal.* **2007**, *249* (2), 244-249.
84. Belov, G. P., Tetramerization of ethylene to octene-1 (a review). *Pet. Chem.* **2012**, *52* (3), 139-154.
85. Bowen, L. E.; Haddow, M. F.; Orpen, A. G.; Wass, D. F., One electron oxidation of chromium N,N-bis(diarylphosphino)amine and bis(diarylphosphino)methane complexes relevant to ethene trimerisation and tetramerisation. *Dalton Trans.* **2007**, 1160-1168.
86. Jabri, A.; Temple, C.; Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R., Role of the metal oxidation state in the SNS-Cr catalyst for ethylene trimerization: Isolation of Di- and trivalent cationic intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (28), 9238-9247.
87. Temple, C.; Jabri, A.; Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R., The question of the Cr oxidation state in the {Cr(SNS)} catalyst for selective ethylene trimerization: An unanticipated re-oxidation pathway. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45* (42), 7050-7053.

88. McGuinness, D.; Rucklidge, A.; Tooze, R.; Slawin, A., Cocatalyst Influence in Selective Oligomerization: Effect on Activity, Catalyst Stability, and 1-Hexene/1-Octene Selectivity in the Ethylene Trimerization and Tetramerization Reaction. *Organometallics* **2007**, *26*, 4696.
89. Jiang, T.; Ning, Y.; Zhang, B.; Li, J.; Wang, G.; Yi, J.; Huang, Q., Preparation of 1-octene by the selective tetramerization of ethylene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259* (1-2), 161-165.
90. Jiang, T.; Liu, X.; Ning, Y.; Chen, H.; Luo, M.; Wang, L.; Huang, Z., Performance of various aluminoxane activators in ethylene tetramerization based on PNP/Cr(III) catalyst system. *Catal. Commun.* **2007**, *8* (7), 1145-1148.
91. McDyre, L.; Carter, E.; Cavell, K. J.; Murphy, D. M.; Platts, J. A.; Sampford, K.; Ward, B. D.; Gabrielli, W. F.; Hanton, M. J.; Smith, D. M., Intramolecular Formation of a CrI(bis-arene) Species via TEA Activation of [Cr(CO)₄(Ph₂P(C₃H₆)PPh₂)]⁺: An EPR and DFT Investigation. *Organometallics* **2011**, *30* (17), 4505-4508.
92. Kim, E. H.; Lee, H. M.; Jeong, M. S.; Ryu, J. Y.; Lee, J.; Lee, B. Y., Methylaluminoxane-Free Chromium Catalytic System for Ethylene Tetramerization. *ACS Omega* **2017**, *2* (3), 765-773.
93. Liu, S.; Pattacini, R.; Braunstein, P., Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium(III) Precatalyst and Aluminum-Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a Tridentate NPN Ligand. *Organometallics* **2011**, *30* (13), 3549-3558.
94. Liu, B.; Tian, Z.; Jin, Y.; Zhao, N.; Liu, B., Effect of Alkyl Aluminums on Ethylene Polymerization Reactions with a Cr-V Bimetallic Catalyst. *Macromol. React. Eng.* **2018**, *12* (2), 1700059.
95. Agapie, T., Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (7-8), 861-880.
96. Jabri, A.; Mason, C. B.; Sim, Y.; Gambarotta, S.; Burchell, T. J.; Duchateau, R., Isolation of single-component trimerization and polymerization chromium catalysts: The role of the metal oxidation state. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47* (50), 9717-9721.
97. Albahily, K.; Al-Baldawi, D.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Koç, E.; Burchell, T. J., Preparation and characterization of a switchable single-component chromium trimerization catalyst. *Organometallics* **2008**, *27* (21), 5708-5711.
98. Albahily, K.; Al-Baldawi, D.; Gambarotta, S.; Koç, E.; Duchateau, R., Isolation of a chromium hydride single-component ethylene polymerization catalyst. *Organometallics* **2008**, *27* (22), 5943-5947.
99. Albahily, K.; Koç, E.; Al-Baldawi, D.; Savard, D.; Gambarotta, S.; Burchell, Tara J.; Duchateau, R., Chromium Catalysts Supported by a Nonspectator NPN Ligand: Isolation of Single-Component Chromium Polymerization Catalysts¹³. *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, *47* (31), 5816-5819.

100. McGuinness, D. S.; Overett, M.; Tooze, R. P.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Slawin, A. M. Z., Ethylene Tri- and Tetramerization with Borate Cocatalysts: Effects on Activity, Selectivity, and Catalyst Degradation Pathways. *Organometallics* **2007**, *26*(4), 1108-1111.
101. Bowen, L. E.; Charernsuk, M.; Hey, T. W.; McMullin, C. L.; Orpen, A. G.; Wass, D. F., Ligand effects in chromium diphosphine catalysed olefin co-trimerisation and diene trimerisation. *Dalton Trans.* **2010**, *39*(2), 560-567.
102. Morgan, D. H.; Schwikkard, S. L.; Dixon, J. T.; Nair, J. J.; Hunter, R., The Effect of Aromatic Ethers on the Trimerisation of Ethylene using a Chromium Catalyst and Aryloxy Ligands. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*(8), 939-942.
103. Fang, Y.; Liu, Y.; Ke, Y.; Guo, C.; Zhu, N.; Mi, X.; Ma, Z.; Hu, Y., A new chromium-based catalyst coated with paraffin for ethylene oligomerization and the effect of chromium state on oligomerization selectivity. *Appl. Catal. A.* **2002**, *235*(1-2), 33-38.
104. Köhn, R. D.; Haufe, M.; Mihan, S.; Lilge, D., Triazacyclohexane complexes of chromium as highly active homogeneous model systems for the Phillips catalyst. *Chem. Commun.* **2000**, 1927.
105. Balakrishna, M. S.; Prakasha, T. K.; Krishnamurthy, S. S.; Siriwardane, U.; Hosmane, N. S., Organometallic derivatives of diphosphinoamines, X₂PN(R)PX₂. Reactions with carbonyl derivatives of group 6 metals and iron pentacarbonyl. The crystal structures of [Mo(CO)₄PhN(P(OPh)₂)₂] and [W(CO)₄iPrN(PPh₂)₂]. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*(2), 203-216.
106. Scheffler, K.; Stegmann, H. B., Elektronenspinresonanz. *Springer Verlag* **1970**.
107. Cammack, R., EPR Methods. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Oxford, **1999**; pp 457-469.
108. Gerlach, W.; Stern, O., Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. *Zeitschrift für Physik* **1922**, *9*(1), 349-352.
109. Gerlach, W.; Stern, O., Das magnetische Moment des Silberatoms. *Zeitschrift für Physik* **1922**, *9*(1), 353-355.
110. Uhlenbeck, G. E.; Goudsmit, S., Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons. *Die Naturwissenschaften* **1925**, *13*(47), 953-954.
111. Naumer, H.; Heller, W., Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik. *Wiley* **2005**.
112. Monico, L.; Van der Snickt, G.; Janssens, K.; De Nolf, W.; Miliani, C.; Dik, J.; Radepon, M.; Hendriks, E.; Geldof, M.; Cotte, M., Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. *Anal. Chem.* **2011**, *83*(4), 1224-1231.
113. Perkampus, H. H., UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen. *Springer Berlin Heidelberg* **2013**.

114. Schleede, A.; Schneider, E., Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse. *De Gruyter Verlag* **2011**.
115. Werner, M. L., A XANES Study of Chromium and Iron Speciation in Laboratory-generated and Ambient PM_{2.5}. *University of California* **2007**.
116. van Bokhoven, J. A.; Lamberti, C., X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications. *Wiley* **2016**.
117. Ertel, T. S.; Bertagnolli, H.; Hückmann, S.; Kolb, U.; Peter, D., XAFS Spectroscopy of Liquid and Amorphous Systems: Presentation and Verification of a Newly Developed Program Package. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46* (4), 690-698.
118. B., R.; M., N., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12* (4), 537-541.
119. Newville, M.; Liviņš, P.; Yacoby, Y.; Rehr, J. J.; Stern, E. A., Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. *Physical Review B* **1993**, *47* (21), 14126-14131.
120. Newville, M., IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8* (2), 322-324.
121. Binsted, N.; Hasnain, S. S., State-of-the-Art Analysis of Whole X-ray Absorption Spectra. *J. Synchrotron Rad.* **1996**, *3* (4), 185-196.
122. Binsted, N.; Strange, R. W.; Hasnain, S. S., Constrained and restrained refinement in EXAFS data analysis with curved wave theory. *Biochemistry* **1992**, *31* (48), 12117-12125.
123. Bauer, M.; Bertagnolli, H., The Amplitude Reduction Factor and the Cumulant Expansion Method: Crucial Factors in the Structural Analysis of Alkoxide Precursors in Solution. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (49), 13756-13764.
124. Koningsberger, D. C.; Mojet, B. L.; van Dorssen, G. E.; Ramaker, D. E., XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Top. Catal.* **2000**, *10* (3), 143-155.
125. Breitmaier, E.; Jung, G., Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe ; 133 Tabellen. *Thieme* **2009**.
126. Elsner, A., H.-J. Hübschmann: Handbuch der GC/MS. Grundlagen und Anwendung. XVI und 586 Seiten, zahlreiche Abbildungen und Tabellen. *VCH Weinheim* **1996**, *40* (6), 352-352.
127. Weckhuysen, B. M.; De Ridder, L. M.; Grobet, P. J.; Schoonheydt, R. A., Redox Behavior and Dispersion of Supported Chromium Catalysts. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (1), 320-326.
128. Singer, L. S., Paramagnetic Resonance Absorption in Some Cr⁺³ Complexes *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (2), 379-388.

129. Rieger, A. L.; Rieger, P. H., EPR Study of Photochemical Reactions of fac- and mer-[Cr(CO)₃(η¹-L₂)(η²-L₂)]⁺ (L₂ = Bidentate Phosphine, Arsine, or Phosponite Ligand). *Organometallics* **2002**, *21* (26), 5868-5873.
130. Cummings, D. A.; McMaster, J.; Rieger, A. L.; Rieger, P. H., EPR spectroscopic and theoretical study of chromium(I) carbonyl phosphine and phosphonite complexes. *Organometallics* **1997**, *16* (20), 4362-4368.
131. Angelescu, E.; Nicolau, C.; Simon, Z., Electron Spin Resonance Investigations of Some Soluble Organometallic Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (17), 3910-3912.
132. Strassner, T.; Muehlhofer, M.; Grasser, S., Isolation of a stable Cr(V) intermediate in the oxidation of aryl-substituted alkenes by chromylchloride. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641* (1), 121-125.
133. Killian, E.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Kuhlmann, S.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Nongodlwana, P.; Overett, M. J.; Pretorius, M.; Hoefener, K.; Wasserscheid, P., The use of bis(diphenylphosphino)amines with N-aryl functionalities in selective ethylene tri- and tetramerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 214-218.
134. Drzeżdżon, J.; Sikorski, A.; Chmurzyński, L.; Jacewicz, D., New type of highly active chromium(III) catalysts containing both organic cations and anions designed for polymerization of beta-olefin derivatives. *Scientific Reports* **2018**, *8* (1), 2315.
135. Kuhlmann, S.; Dixon, J. T.; Haumann, M.; Morgan, D. H.; Ofili, J.; Spuhl, O.; Taccardi, N.; Wasserscheid, P., Influence of Elevated Temperature and Pressure on the Chromium-Catalysed Tetramerisation of Ethylene. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (10-11), 1200-1206.
136. Jiang, T.; Chen, H. X.; Ning, Y. N.; Chen, W., Highly selective diphosphinoamine/Cr(III) catalysts for ethylene tetramerization. *Chin. Chem. Lett.* **2006**, *17* (3), 358-360.
137. Hang, W.; Weidong, Y.; Tao, J.; Binbin, L.; Wenqing, X.; Jianjiang, M.; Youliang, H., Ethylene oligomerization by novel iron(II) diimine complexes/MAO. *Chin. Sci. Bull.* **2002**, *47* (1001-6538), 1616.
138. Gross, J.; Sadowski, G., Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (22), 5510-5515.
139. Monillas, W. H.; Young, J. F.; Yap, G. P. A.; Theopold, K. H., A well-defined model system for the chromium-catalyzed selective oligomerization of ethylene. *Dalton Trans* **2013**, *42* (25), 9198-9210.
140. Pédeutour, J.-N.; Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A., Use of "TMA-depleted" MAO for the activation of zirconocenes in olefin polymerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185* (1), 119-125.
141. Tritto, I.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Li, S. X., Low-temperature ¹H and ¹³C NMR investigation of trimethylaluminium contained in methylaluminumoxane cocatalyst for

- metallocene-based catalysts in olefin polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (4), 1537-1544.
142. Tritto, I.; Li, S.; Sacchi, M. C.; Zannoni, G., Proton and carbon-13 NMR spectroscopic study of titanium metallocene-aluminoxane catalysts for olefin polymerizations. *Macromolecules* **1993**, *26*(26), 7111-7115.
143. Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J., Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure–Activity Relationships. *Chem. Rev.* **2000**, *100*(4), 1391-1434.
144. McGuinness, D. S.; Rucklidge, A. J.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z., Cocatalyst Influence in Selective Oligomerization: Effect on Activity, Catalyst Stability, and 1-Hexene/1-Octene Selectivity in the Ethylene Trimerization and Tetramerization Reaction. *Organometallics* **2007**, *26*(10), 2561-2569.
145. Kaminsky, W., New polymers by metallocene catalysis. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*(12), 3907-3945.
146. Agapie, T.; Schofr, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium-Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(5), 1304-1305.
147. Karbach, F. F.; Severn, J. R.; Duchateau, R., Effect of Aluminum Alkyls on a Homogeneous and Silica-Supported Phenoxy-Imine Titanium Catalyst for Ethylene Trimerization. *ACS Catal.* **2015**, *5*(9), 5068-5076.
148. Kilpatrick, A. F. R.; Kulangara, S. V.; Cushion, M. G.; Duchateau, R.; Mountford, P., Synthesis and ethylene trimerisation capability of new chromium(ii) and chromium(iii) heteroscorpionate complexes. *Dalton Trans.* **2010**, *39*(15), 3653-3664.
149. Holm, R. H.; Cotton, F. A., Spectral Investigations of Metal Complexes of β -Diketones. I. Nuclear Magnetic Resonance and Ultraviolet Spectra of Acetylacetonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*(21), 5658-5663.
150. Gairola, A.; Kunte, G. V.; Chopra, D.; Row, T. N. G.; Umarji, A. M.; Shivashankar, S. A., Synthesis and characterization of metal substituted $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{acetylacetonate})_3$ single-source precursors for their application to MOCVD of thin films. *Polyhedron* **2010**, *29*(13), 2680-2688.
151. Schrauben, J. N., Electronic structure and excited state dynamics of chromium(III) complexes. *Thesis Michigan State University*, **2010**.
152. Schmidt, W.; Swinehart, J. H.; Taube, H., Oxidations of aqueous chromium(II). II. Chromium-carbon bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*(5), 1117-1123.
153. Mitsuru, S., XANES Spectra of $\text{Co}(\text{ala})_3$ and $\text{Co}(\text{acac})_3$ in Solid and Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*(5), 1684-1685.

154. Fernando, D. R.; Mizuno, T.; Woodrow, I. E.; Baker, A. J.; Collins, R. N., Characterization of foliar manganese (Mn) in Mn (hyper)accumulators using X-ray absorption spectroscopy. *New Phytol.* **2010**, *188* (4), 1014-27.
155. Sardar, K.; Petrucco, E.; Hiley, C. I.; Sharman, J. D. B.; Wells, P. P.; Russell, A. E.; Kashtiban, R. J.; Sloan, J.; Walton, R. I., Water-Splitting Electrocatalysis in Acid Conditions Using Ruthenate-Iridate Pyrochlores. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (41), 11140-11144.
156. Tromp, M.; Moulin, J.; Reid, G.; Evans, J., Cr K-Edge XANES Spectroscopy: Ligand and Oxidation State Dependence - What is Oxidation State? *AIP Conf. Proc.* **2007**, 699-701.
157. Tarcan, E., Structural and Dielectric Properties of Polythiophene/Chrom(III) Acetylacetonate Composites. *J Macromol Sci B.* **2015**, *54* (8), 897-906.
158. Larsson, R.; Eskilsson, O.; Svensson, S.; Holme, T.; A. Lindberg, A.; Jansen, G.; Lamm, B.; Samuelsson, B., On the Infrared Spectra of Some Tris(acetylacetonato) Metal(III) Complexes and Some Bromo- and Nitro-analogues in Chloroform Solution. *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 1765-1779.
159. Weckhuysen, B. M.; Ramachandra Rao, R.; Pelgrims, J.; Schoonheydt, R. A.; Bodart, P.; Debras, G.; Collart, O.; Van Der Voort, P.; Vansant, E. F., Synthesis, Spectroscopy and Catalysis of [Cr(acac)₃] Complexes Grafted onto MCM-41 Materials: Formation of Polyethylene Nanofibres within Mesoporous Crystalline Aluminosilicates. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6* (16), 2960-2970.
160. Cotton, F. A.; Rice, C. E.; Rice, G. W., The crystal and molecular structures of bis(2,4-pentanedionato)chromium. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, 231-234.
161. Kochi, J. K.; Powers, J. W., Mechanism of reduction of alkyl halides by chromium(II) complexes. Alkylchromium species as intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (1), 137-146.
162. Grauke, R.; Schepper, R.; Rabeah, J.; Schoch, R.; Bentrup, U.; Bauer, M.; Brückner, A., Impact of Al activators on structure and catalytic performance of Cr catalysts in homogeneous ethylene oligomerization – A multitechnique in situ/operando study. *ChemCatChem* **2020**.
163. Okajima, Y.; Nakayama, Y.; Shiono, T.; Tanaka, R., Preparation of Methylaluminoxane from CO₂ and Me₃Al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (18), 2392-2395.
164. Zijlstra, H. S.; Harder, S., Methylaluminoxane – History, Production, Properties, and Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (1), 19-43.
165. Rieger, B.; Janiak, C., Concentration effects of methylaluminoxane, zirconocene dichloride and trimethylaluminum in ethylene polymerization. *Angew. Makromolekul Chem.* **1994**, *215* (1), 35-46.
166. Moulin, J. O.; Evans, J.; McGuinness, D. S.; Reid, G.; Rucklidge, A. J.; Tooze, R. P.; Tromp, M., Probing the effects of ligand structure on activity and selectivity of Cr(III)

- complexes for ethylene oligomerisation and polymerisation. *Dalton Trans.* **2008**, (9), 1177-1185.
167. Capehart, T. W.; Herbst, J. F.; Mishra, R. K.; Pinkerton, F. E., X-ray-absorption edge shifts in rare-earth--transition-metal compounds. *Phys. Rev.B* **1995**, *52* (11), 7907-7914.
168. Bunker, G. Introduction to XAFS. A practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy **2010**.
169. Alferov, K. A.; Belov, G. P.; Meng, Y., Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results. *Appl. Catal. A.* **2017**, *542*, 71-124.
170. Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S., Katalysatoren für die lebende Insertionspolymerisation von Alkenen: mit Ziegler-Natta-Chemie zu neuartigen Polyolefin-Architekturen. *Angew. Chem.* **2002**, *114*(13), 2340-2361.
171. Steinborn, D., Polymerisation von Olefinen. In Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, *Springer Berlin Heidelberg* **2019**; pp 248-304.
172. Manso, J. A.; Pérez-Prior, M. T.; García-Santos, M. d. P.; Calle, E.; Casado, J., A Kinetic Approach to the Alkylating Potential of Carcinogenic Lactones. *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, *18* (7), 1161-1166.
173. Gong, D.; Liu, W.; Chen, T.; Chen, Z. R.; Huang, K. W., Ethylene polymerization by PN3-type pincer chromium(III) complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *395*, 100-107.
174. Hirscher, N. A.; Labinger, J. A.; Agapie, T., Isotopic Labelling in Ethylene Oligomerization: Addressing the Issue of 1-Octene vs. 1-Hexene Selectivity. *Dalton Trans.* **2018**.
175. Adomeit, S.; Rabeah, J.; Surkus, A. E.; Bentrup, U.; Brückner, A., Effects of Imidazole-Type Ligands in CuI/TEMPO-Mediated Aerobic Alcohol Oxidation. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 684-691.
176. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W., A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 165-195.
177. Sanzenbacher, R.; Böttcher, A.; Elias, H.; Hüber, M.; Haase, W.; Glerup, J.; Jensen, T. B.; Neuburger, M.; Zehnder, M.; Springborg, J.; Olsen, C. E., Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Ferromagnetically Coupled Difluoro-Bridged Dinuclear Chromium(III) Complex with a Substituted Tetrahydrosalen Derivative as Ligand. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (26), 7493-7499.
178. Birk, T., Fluoride as ligand: chemistry of some new terminal and bridged systems. *ChemistryOpen* **2013**, *2* (1), 13-16.
179. Lifschitz, A. M.; Hirscher, N. A.; Lee, H. B.; Buss, J. A.; Agapie, T., Ethylene Tetramerization Catalysis: Effects of Aluminum-Induced Isomerization of PNP to PPN Ligands. *Organometallics* **2017**, *36* (8), 1640-1648.

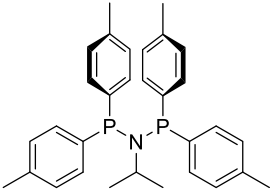
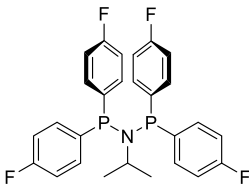
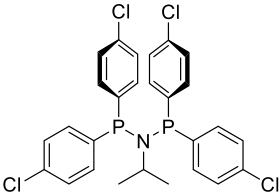
180. Fei, Z.; Biricik, N.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J., Transformation between Diphosphinoamines and Iminobiphosphines: a Reversible PNP NP–P Rearrangement Triggered by Protonation/Deprotonation. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (7), 2228-2230.
181. Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, Paul J., On the Reactivity of the Iminodiphosphane C₆H₄(o-CN)N=PPh₂–PPh₂: Fragmentation Versus Isomerisation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (3), 530-537.
182. Licciulli, S.; Thapa, I.; Albahily, K.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Chevalier, R.; Schuhen, K., Towards Selective Ethylene Tetramerization. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9225-9228
183. Briggs, J. R., The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, (11), 674-675.
184. Schofer, S. J.; Day, M. W.; Henling, L. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., Ethylene trimerization catalysts based on chromium complexes with a nitrogen-bridged diphosphine ligand having ortho-methoxyaryl or ortho-thiomethoxy substituents: Well-defined catalyst precursors and investigations of the mechanism. *Organometallics* **2006**, *25* (11), 2743-2749.
185. Martha, H.; Markus, J.; Katharina, K.; H., M. B.; Anke, S.; Normen, P.; Uwe, R., Selective Reductions of N,N-Bis{chloro(aryl)-phosphino}-amines Yielding Three-, Five-, Six-, and Eight-Membered Cyclic Azaphosphanes. *Chem.: Eur. J.* **2017**, *23* (18), 4298-4309.
186. Rosenthal, U.; Müller, B. H.; Peulecke, N.; Peitz, S.; Aluri, B. R.; Al-Hazmi, M. H.; Mosa, F. M.; Wöhl, A.; Müller, W., Activity enhancement of a catalyst system for the selective trimerization of ethene to 1-hexene by modification of the chromium to chloride to aluminium ratio. *Chem.: Eur. J.* **2011**, *17* (25), 6935-6938.
187. Mokhadinyana, M. S.; Maumela, M. C.; Mogorosi, M. M.; Overett, M. J.; Van den Berg, J.-A.; Van Rensburg, W. J.; Blann, K. TETRAMERISATION OF ETHYLENE. US Patent **2014**.
188. Hirscher, N. A.; Perez Sierra, D.; Agapie, T., Robust Chromium Precursors for Catalysis: Isolation and Structure of a Single-Component Ethylene Tetramerization Precatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**.
189. Meijboom, N.; Schaverien, C. J.; Orpen, A. G., Organometallic chemistry of chromium(VI): synthesis of chromium(VI) alkyls and their precursors. X-ray crystal structure of the metallacycle Cr(NBu-tert)₂{o-(CHSiMe₃)₂C₆H₄}. *Organometallics* **1990**, *9* (3), 774-782.
190. H. Mimura, M. O., T. Yamamoto, H. Murakita, H. Okada, T. Yoshida CATALYST FOR TRIMERIZATION OF ETHYLENE AND PROCESS FOR TRIMERIZING ETHYLENE USING THE CATALYST. US Patent **2002**.
191. Lundquist, R. T.; Cais, M., Ultraviolet Spectra of Organometallic Compounds. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (4), 1167-1172.

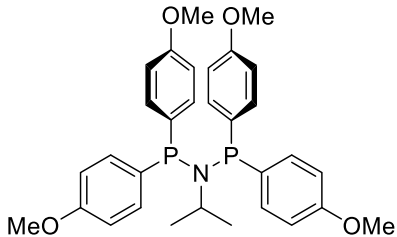
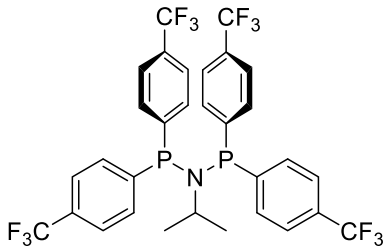
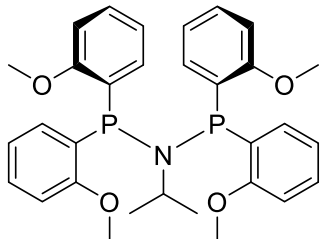
192. Brown, S. J.; Carter, C. A.; Chisholm, P., Scott; Zoricak, P.; Golovchenko, O. BULK ETHYLENE OLIGOMERIZATION USING A LOW CONCENTRATION OF CHROMIUM CATALYST AND THREE-PART ACTIVATOR. US Patent **2013**.

Anhang

NMR

Tabelle A. 1: Analytische Daten der hergestellten Liganden (*s*-PNP).

<i>N,N</i>-bis[di-<i>p</i>-tolylphosphino]isopropylamine	
	<p>Synthese nach der allgemeinen Vorschrift ausgehend von chlordi-<i>p</i>-tolylphosphin (4,4 mmol) und Isopropylamin (2,2 mmol). Weißer Feststoff (59,8 % Ausbeute). Die erhaltenen Analysedaten sind den in der Literatur verfügbaren ähnlich.¹⁸⁷</p>
	<p>Formel: C₃₁H₃₅NP₂ Molekulargewicht: 483,2 g/mol</p>
<p>¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,75 – 6,97 (m), 3,78 – 3,59 (m), 3,18 – 2,97 (m), 2,35 (s), 1,19 – 1,03 (m)</p> <p>¹³C NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 138,32, 132,90 (d), 128,75 (d), 45,78, 21,35</p> <p>³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃) δ = 49,20 (br s)</p>	
<i>N,N</i>-bis-[di-(4-fluorophenyl)phosphino]isopropylamine	
	<p>Synthese nach der allgemeinen Vorschrift ausgehend von Bis-(4-fluorophenyl) chlorphosphin (4 mmol) und Isopropylamin (2 mmol). Weißer Feststoff (40,6 % Ausbeute). Ausnahmsweise wurde MeCN zur Rekristallisation des Produktes verwendet. Die erhaltenen Analysedaten sind den in der Literatur verfügbaren ähnlich.¹⁹²</p>
	<p>Formel: C₂₇H₂₃F₄NP₂ Molekulargewicht: 499,4 g/mol</p>
<p>¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,42 – 7,18 (m), 7,13 – 6,88 (m), 3,84 – 3,51 (m), 1,13 (d)</p> <p>¹³C NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 165,03, 134,65 (dd), 115,42 (dd), 76,60, 24,44 (d)</p> <p>³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃) δ = 47,75 (br s)</p>	
<i>N,N</i>-bis-[di-(4-chlorophenyl)phosphino]isopropylamine	
	<p>Synthese nach der allgemeinen Vorschrift ausgehend von Bis-(4-chlorophenyl) chlorphosphin (4,1 mmol) und Isopropylamin (2,0 mmol). Weißer Feststoff (64,9 % Ausbeute).</p>
	<p>Formel: C₂₇H₂₃Cl₄NP₂ Molekulargewicht: 565,2 g/mol</p>

<p>$^1\text{H NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,36 - 7,14$ (m), $3,71 - 3,58$ (m), $3,16 - 3,03$ (m), $1,12$ (d)</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$: (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 135,34, 134,02$ (d), $128,55$ (d), $24,47$</p> <p>$^{31}\text{P NMR}$ (122 MHz, CDCl_3) $\delta = 47,5$(br s)</p>	
N,N-bis-[di-(4-methoxyphenyl)phosphino]isopropylamine	
	<p>Synthese nach der allgemeinen Vorschrift ausgehend von Bis-(4-methoxyphenyl) chlorphosphin (2 mmol) und Isopropylamin (1 mmol). Weißer Feststoff (26,7 % Ausbeute). Ausnahmsweise wurde MeCN zur Rekristallisation des Produktes verwendet. Die erhaltenen Analysedaten sind den in der Literatur verfügbaren ähnlich.⁸²</p>
<p>Formel: $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{NP}_2$ Molekulargewicht: $547,6 \text{ g/mol}$</p>	
<p>$^1\text{H NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,29 - 7,14$ (m), $6,84 - 6,71$ (m), $3,75$ (s), $3,66 - 3,55$ (m), $1,05$ (d)</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$: (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 160,00, 134,43, 134,19, 113,63$ (d), $55,21, 46,34, 24,44$</p> <p>$^{31}\text{P NMR}$ (122 MHz, CDCl_3) $\delta = 46,38$ (br s)</p>	
N,N-bis-[di-(4-trifluoromethylphenyl)phosphino]isopropylamine	
	<p>Synthese nach der allgemeinen Vorschrift ausgehend von Bis-(4-trifluormethylphenyl) chlorphosphin (2,8 mmol) und Isopropylamin (1,4 mmol). Weißer Feststoff (86,04 % Ausbeute).</p>
<p>Formel: $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{NP}_2$ Molekulargewicht: $699,1 \text{ g/mol}$</p>	
<p>$^1\text{H NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,78 - 7,29$ (m, 16H), $3,87 - 3,62$ (m, 1H), $1,21 - 1,15$ (m, 6H)</p> <p>$^{13}\text{C NMR}$: (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 133,18, 132,89, 125,52 - 125,08$ (m), $52,98, 24,61$</p> <p>$^{31}\text{P NMR}$: (122 MHz, CDCl_3) $\delta = 53,38$ (br s)</p>	
N,N-bis-[di-(2-methoxyphenyl)phosphino]isopropylamine	
	<p>Nach dem allgemeinen Verfahren ausgehend von Bis-(2-methoxyphenyl) chlorphosphin (3,7 mmol) und Isopropylamin (1,9 mmol) synthetisiert. Weißer Feststoff (74,5 % Ausbeute). Die erhaltenen Analysedaten sind den in der Literatur verfügbaren ähnlich.⁸²</p>
<p>Formel: $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{NP}_2$ Molekulargewicht: $547,6 \text{ g/mol}$</p>	

¹H NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,73 – 7,55 (m), 7,35 – 7,10 (m), 6,92 – 6,54 (m), 3,76 (s), 3,53 – 3,37 (m), 1,16 (d)
¹³C NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 95,64 (d), 35,88, 33,77, 28,51, 27,15 (d), 21,54 (d), 19,30, 8,84, -38,03, -40,15
³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃) δ = 55,05 (br s)

Folgenden Abkürzungen werden verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett und bs = broad signal.

EXAFS

Tabelle A. 2: Nachbaratome, Koordinationszahlen und Abstände abgeleitet durch EXAFS-Analyse. Im Gegensatz zum Haupttext sind hier die Cr-C-Schalen zur Berücksichtigung von Mehrfachstreuung und höheren Kohlenstoffanteilen enthalten.

Probe	Abs-Bs ^{a)}	N(Bs) ^{b)}	R(Abs-Bs) ^{c)} / Å	σ^d / Å ⁻¹	R ^{e)} / %	Ef ^{f)} / eV	Afac ^{g)}
reines Cr(acac)₃	Cr-O	6	1.96±0.02	0.055±0.006	26.74	5.90	0.8000
	Cr-C	6	2.91±0.03	0.067±0.007			
	Cr-C	3	3.18±0.03	0.032±0.003			
Cr(acac)₃/PNP/MMAO	Cr-C	2.0±0.2	2.03±0.02	0.059±0.006	22.38	10.45	0.8000
	Cr-P	2.1±0.2	2.38±0.02	0.105±0.011			
	Cr-N	1.7±0.2	2.80±0.03	0.112±0.011			
	Cr-C	6.9±0.7	3.65±0.04	0.092±0.009			
	Cr-C	3.7±0.4	3.90±0.04	0.032±0.003			
Cr(acac)₃/PNP/AlMe₃	Cr-C	2.6±0.3	2.04±0.02	0.032±0.003	28.59	7.21	0.8000
	Cr-C	0.9±0.1	2.29±0.02	0.032±0.006			
	Cr-C	2.3±0.2	2.83±0.03	0.112±0.011			
	Cr-C	6.4±0.6	3.73±0.04	0.112±0.011			
	Cr-C	2.8±0.3	3.97±0.04	0.045±0.005			
Cr(acac)₃/PNP/AlMe₃	Cr-C	2.3±0.2	2.03±0.02	0.032±0.003	28.20	8.71	0.8000
	Cr-P	0.3±0.1	2.44±0.02	0.063±0.006			
	Cr-N	1.6±0.2	2.81±0.03	0.112±0.011			
	Cr-C	5.5±0.6	3.69±0.04	0.107±0.011			
	Cr-C	2.6±0.3	3.94±0.04	0.055±0.006			
Cr(acac)₃/PNP/AlEt₃	Cr-C	2.1±0.2	2.04±0.02	0.039±0.004	22.91	8.70	0.8000
	Cr-P	1.0±0.1	2.36±0.02	0.050±0.005			
	Cr-N	1.0±0.1	2.91±0.03	0.039±0.004			
	Cr-C	4.8±0.5	3.68±0.04	0.084±0.008			
	Cr-C	1.7±0.2	3.95±0.04	0.032±0.003			
Cr(acac)₃/PNP/AlⁱBu₃	Cr-C	3.5±0.4	2.03±0.02	0.032±0.003	23.96	8.54	0.8000
	Cr-P	1.0±0.1	2.34±0.02	0.063±0.006			
	Cr-N	0.5±0.1	2.97±0.03	0.032±0.003			
	Cr-C	4.6±0.5	3.67±0.04	0.039±0.004			
	Cr-C	3.6±0.4	3.90±0.04	0.039±0.004			

Cr(acac)₃/	Cr-C	2.2±0.2	2.05±0.02	0.032±0.003	21.98	8.95	0.8000
PNP/	Cr-P	1.5±0.2	2.34±0.02	0.081±0.008			
AlOct₃	Cr-N	0.7±0.1	2.92±0.03	0.089±0.009			
	Cr-C	4.1±0.4	3.66±0.04	0.112±0.011			
	Cr-C	2.4±0.2	3.87±0.04	0.081±0.008			

Alle Werte sind gemittelte Werte der k-Gewichtung $k = 1-3$. a) Abs = Röntgenstrahlen absorbierendes Atom, Bs = Rückstreuatome, b) Anzahl der Rückstreuatome, c) Abstand des absorbierenden Atoms zum Rückstreuatome, d) Debye-Waller-ähnlicher Faktor, e) Anpassungsindex, f) Fermi Energie, die die Verschiebung zwischen Theorie und Experiment erklärt, g) Amplitudenreduzierungsfaktor.

Raman

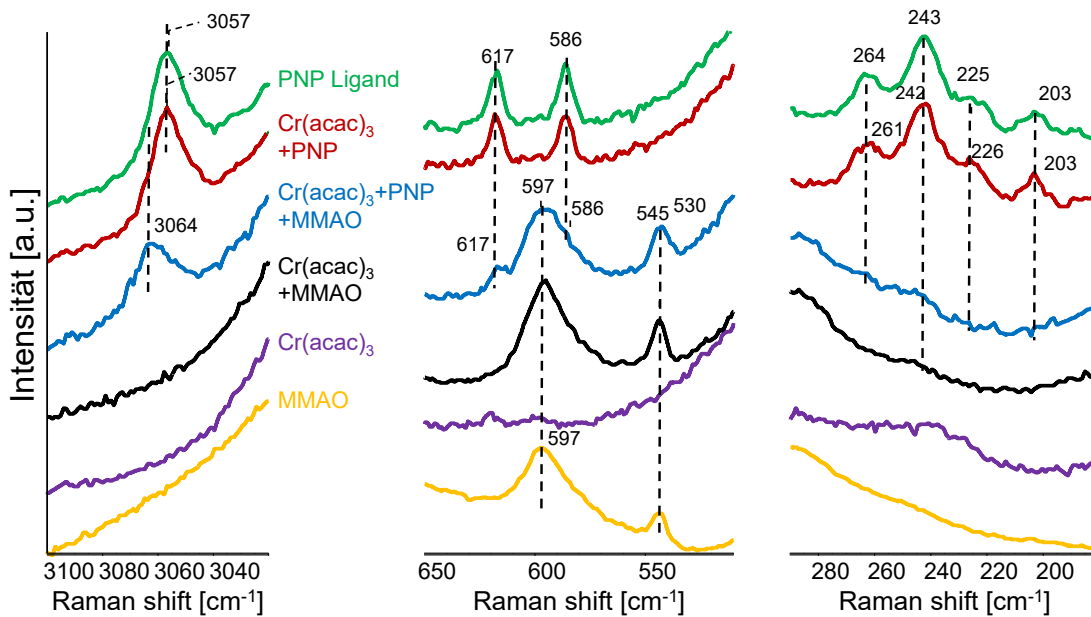


Abbildung A. 1: *In situ* Raman Spektren für Cr(acac)₃, PNP-Ligand, reines MMAO, Cr(acac)₃/MMAO, Cr(acac)₃/PNP und Cr(acac)₃/PNP/MMAO; alles Cyclohexan und bei Raumtemperatur.

ATR-IR

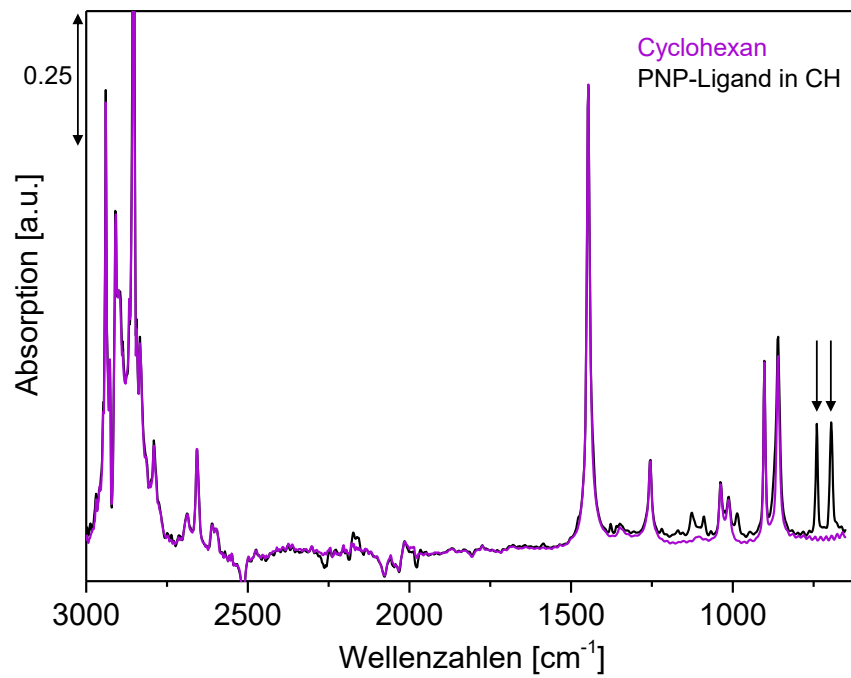
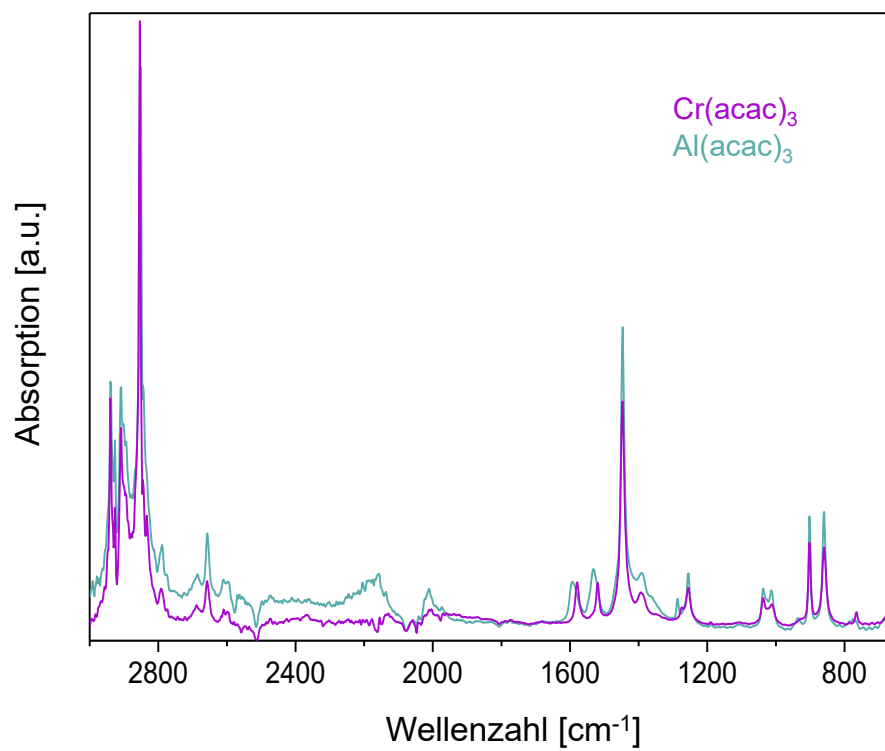
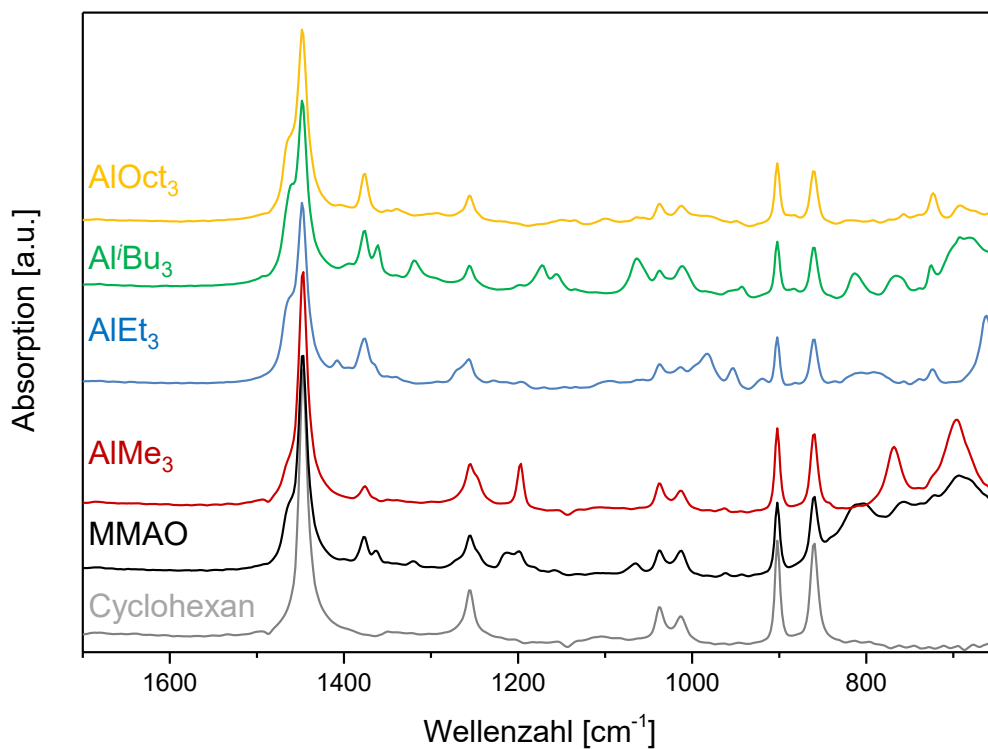
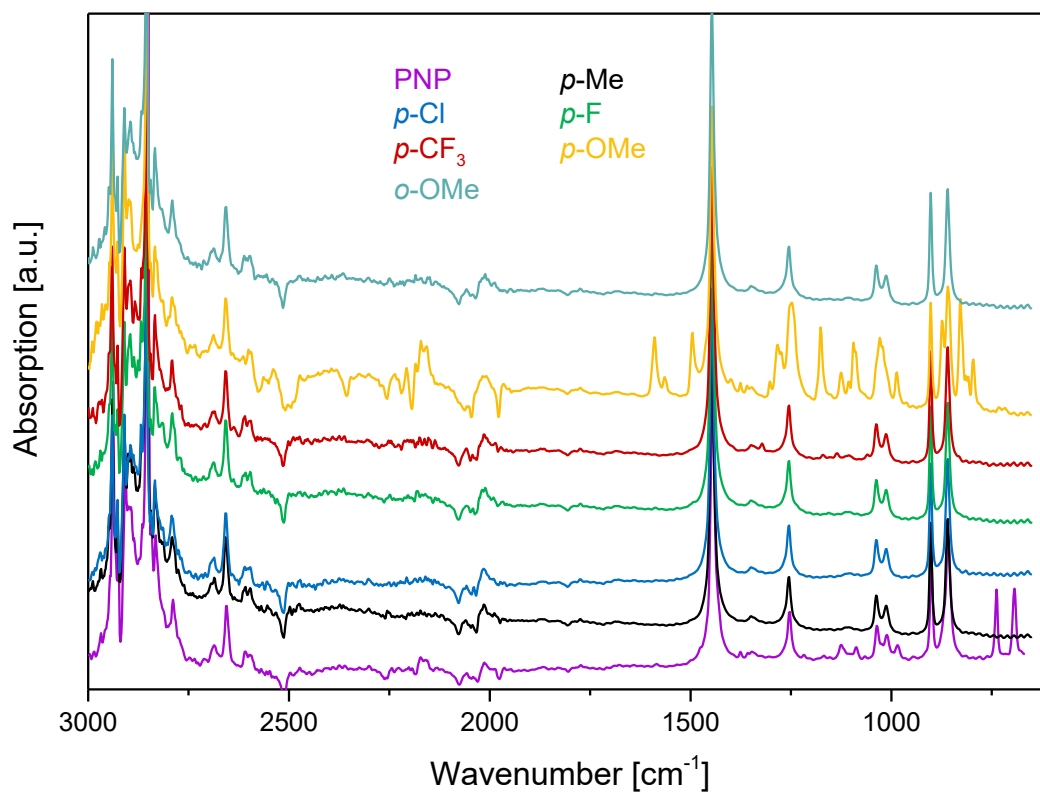


Abbildung A. 2: ATR-IR-Spektren von Cyclohexan und des PNP-Liganden in Cyclohexan.

Abbildung A. 3: ATR-IR-Spektren von Cr(acac)₃ und Al(acac)₃ in Cyclohexan.

Abbildung A. 4: ATR-IR-Spektren in Cyclohexan von MMAO, AlMe₃, AlEt₃, AlⁱBu₃ und AlOct₃.Abbildung A. 5: ATR-IR-Spektren in Cyclohexan der verschiedenen *s*-PNP-Liganden.

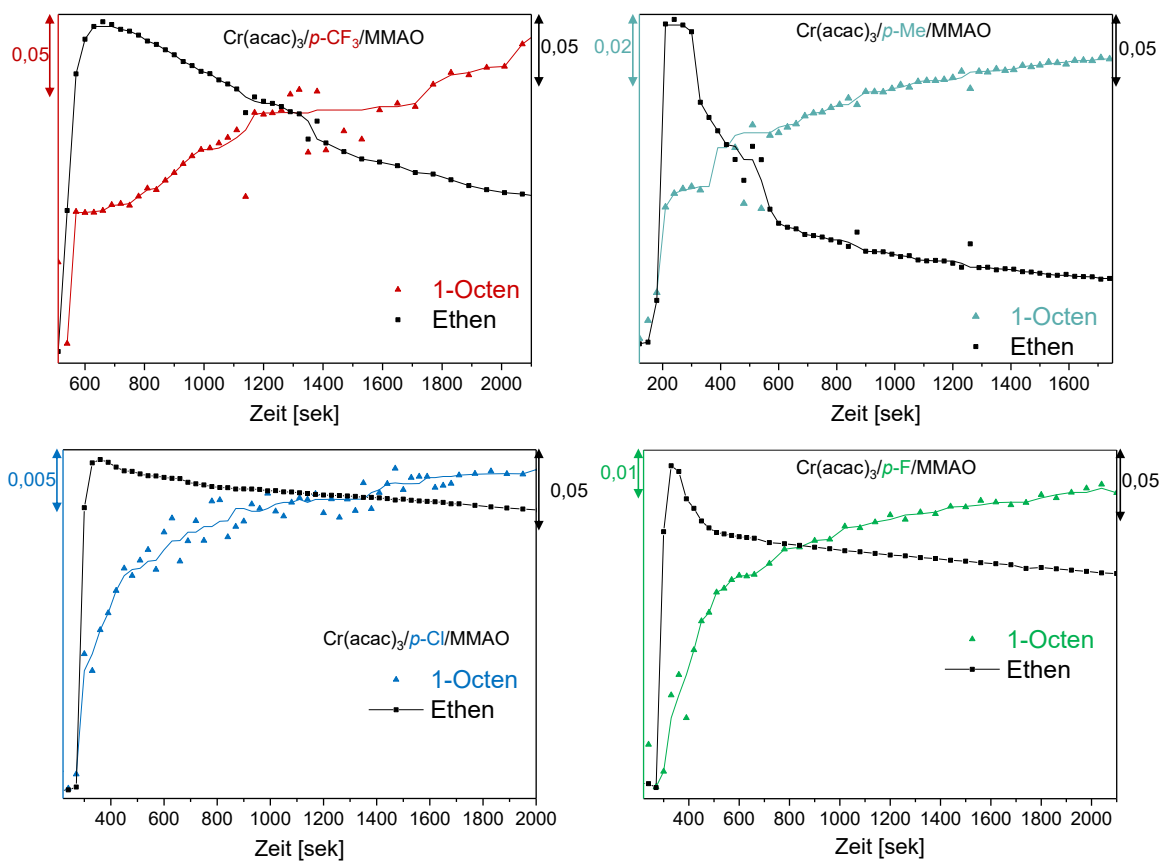


Abbildung A. 6: zeitlicher Verlauf der Bildung von 1-Octen und der Verbrauch von Ethen mit $\text{Cr}(\text{acac})_3/p\text{-CF}_3/\text{MMAO}$, $\text{Cr}(\text{acac})_3/p\text{-Me}/\text{MMAO}$, $\text{Cr}(\text{acac})_3/p\text{-Cl}/\text{MMAO}$ und $\text{Cr}(\text{acac})_3/p\text{-F}/\text{MMAO}$ in Cyclohexan bei 45 °C und 20 bar Ethen.

UV-Vis

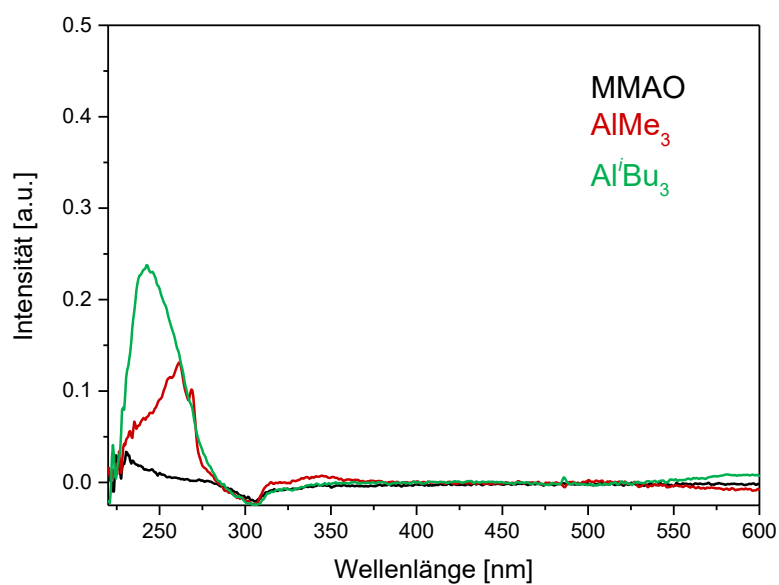
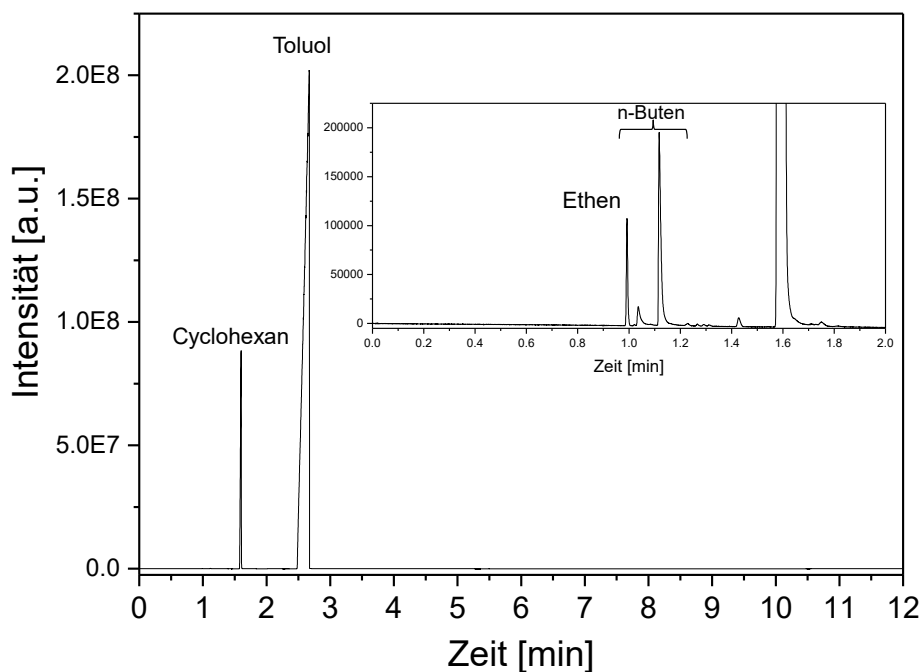
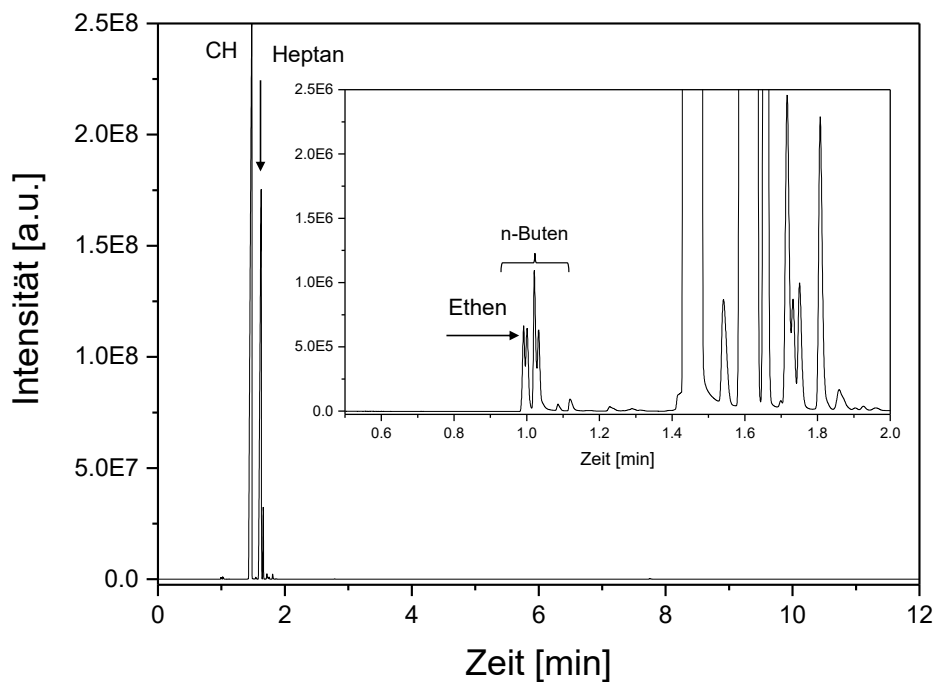


Abbildung A. 7: UV-Vis-Spektren von MMAO, AlMe_3 und Al^iBu_3 in Cyclohexan.

GC-/GC-MS-Analyse**Cr⁰**Abbildung A. 8: GC-Analyse des katalytischen Tests mit Cr⁰ als Präkursor.**Cr⁰ + MMAO**Abbildung A. 9: GC-Analyse des katalytischen Tests mit Cr⁰ als Präkursor und MMAO als Aktivator.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

- 01/2016–06/2020 Promotion
Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock im
Arbeitskreis von Prof. Dr. Angelika Brückner
- 10/2013-04/2015 Masterstudium Chemieingenieurwesen: Molekulare und strukturelle
Produktgestaltung
Masterabschluss mit Auszeichnung
- 05/2011-09/2013 Bachelorstudium Wirtschaftsingenieur Verfahrens- und Energietechnik
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- 10/2007-04/2011 Bachelorstudium Molekulare und strukturelle Produktgestaltung Otto-
von-Guericke-Universität Magdeburg
- 06/2007 Abitur, Friedrich-Ludwig-Jahn Gymnasium Salzwedel