



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Integrative Research Center Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit

Untersuchungen zur nickelkatalysierten Synthese von Alkylaromaten zum Einsatz in Kraftstoffen

Felix Hiller

Vollständiger Abdruck der von der promotionsführenden Einrichtung Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Cordt Zollfrank

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Herbert Riepl
2. Prof. Dr. Volker Sieber

Die Dissertation wurde am 27.10.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und von der promotionsführenden Einrichtung Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit am 08.07.2022 angenommen.

Danksagung

An erster Stelle danke ich herzlichst Herrn Prof. Dr. Volker Sieber für die Möglichkeit der Promotion an seinem Lehrstuhl.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Herbert Riepl für die Betreuung meiner Forschungsarbeit, für die Unterstützung bei allen aufgetretenen Fragestellungen und in allen Bereichen der Forschung sowie für die Geduld bis zum Abschluss der Promotion.

Ferner gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Cordt Zollfrank für die Übernahme des Promotionsvorsitzes.

Den Mitarbeitern des Fachgebiets OAC, insbesondere Herrn Dr. Florian Kinzl, Frau Dr. Corinna Urmann und Frau Veronika Huber für die zahlreichen Hilfestellungen und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern des Wissenschaftszentrums Straubing für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit in Straubing.

Der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Familie und allen Freunden für die uneingeschränkte und ausdauernde Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	7
Summary	9
1 Einleitung	11
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung	15
2.1 Allgemeine Grundlagen	15
2.1.1 Ethen – Eigenschaften, Vorkommen, Verwendung.....	15
2.1.2 Chemie der Kraftstoffe	17
2.2 Polymerisation und Oligomerisierung von Ethen	24
2.2.1 Industrielle Verfahren.....	24
2.2.2 Aktueller Stand der Literatur zur Nickel-katalysierten Polymerisation und Oligomerisierung von Ethen	41
3 Ergebnisse	57
3.1 Auswahl des Katalysatorsystems	57
3.2 Synthese der Nickel-Katalysatoren	60
3.2.1 Synthese der Salicylaldimin-Liganden	61
3.2.2 Synthese der Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe.....	69
3.2.3 Synthese der SHOP-Katalysatoren	80
3.3 Katalytische Oligomerisierung von Ethylen	84
3.3.1 Aufbau der Oligomerisierungsapparatur	84
3.3.2 Durchführung der Oligomerisierungsreaktionen	88
3.3.3 Ergebnisse der Oligomerisierungsreaktionen	89
4 Diskussion	103
4.1 Synthese der neuen Nickel-Katalysatoren	103
4.2 Katalytische Oligomerisierung von Ethen	106
4.3 Bedeutung der Ergebnisse für den Treibstoffsektor und die Hof-Bioraffinerie	111
5 Experimenteller Teil	115
5.1 Allgemeines	115
5.1.1 Chemikalien.....	115
5.1.2 Geräte und Methoden	116
5.2 Synthesen 119	
5.2.1 Vorstufen/Sonstiges	119
5.2.2 Liganden	128
5.2.3 Nickel-Komplexe.....	140
5.3 Ethylenoligomerisierung	152

6 Literaturverzeichnis	155
Anhang A Abbildungsverzeichnis.....	169
Anhang B Tabellenverzeichnis.....	172
Anhang C Abkürzungsverzeichnis	173

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Oligomerisierung von Ethylen zur Erzeugung von Kraftstoffen. Die Oligomere sollten unter Normalbedingungen ohne Ethylenüberdruck gewonnen werden und etwa 6 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten. Zur Durchführung der Katalysen sollte ein entsprechender Reaktor konzipiert und aufgebaut werden.

Es konnten sechs neue neutrale Nickel(II)-Komplexe synthetisiert werden, die jeweils einen zweizähligen Salicylaldimin-Liganden und die beiden einzähligen Liganden Triphenylphosphin und Phenyl tragen. Derartige Komplexe wurden erstmals 1998 von Grubbs et al. als sehr aktive Katalysatoren zur Polymerisation von Ethylen eingesetzt (WANG et al. 1998). Die Systeme wurden bei relativ milden Bedingungen (7 bar Ethylen druck, keine Temperaturkontrolle) verwendet und von den Autoren als sehr robust, langlebig und stabil gegenüber polaren Verunreinigungen beschrieben (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2003). Obwohl es sich um Polymerisationskatalysatoren handelt, waren diese Systeme dank ihrer positiven Eigenschaften für das vorliegende Projekt von großem Interesse. Soweit bekannt, wurde die bisher einzige Arbeit, in der Salicylaldiminato-Komplexe zur Oligomerisierung von Ethylen verwendet wurden, von Song et al. veröffentlicht (SONG et al. 2005; SONG et al. 2012). Diese Autoren benutzten Nickel-Komplexe mit fluorierten Salicylaldimin-Liganden in Kombination mit Methylaluminoxan als Cokatalysator, um so hauptsächlich C₄- und C₆-Olefine zu erzeugen.

Basierend auf diesen Ergebnissen, also dass die elektronegativen Fluor-Substituenten die Produktverteilung von Polymeren zu sehr kurzkettingen Oligomeren verschieben können, wurden die neuen Komplexe mit variierenden elektronenziehenden und -donierenden Substituenten am Anilin-Ring (2-Chlor-, 5-Chlor-2-isopropoxy-, 2,4-Dimethoxy-, 2,6-Dibrom-4-fluor- und 2,6-Diphenyl-4-fluor-Substituenten) ausgestattet, um deren Einfluss auf die Produktzusammensetzung beobachten und diese an unsere Bedürfnisse anpassen zu können. Zudem wurden sterisch anspruchsvolle Phenyl-Gruppen um das Nickel-Zentrum herum positioniert, da diese die Stabilität des Katalysators erhöhen sollen (CONNOR et al. 2003).

Die Salicylaldimin-Liganden waren in den meisten Fällen durch eine säurekatalysierte Kondensation der entsprechenden Salicylaldehyd- und Anilinderivate leicht zugänglich und konnten mit guten Ausbeuten zwischen 69 und 99 % erhalten werden. Diese wurden mit Natriumhydrid in die entsprechenden Natriumsalze überführt und dann mit der Nickel-Vorstufe *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) umgesetzt. Durch Rühren der Mischung bei Raumtemperatur unter Schutzgas konnten die Salicylaldiminato-Komplexe in Ausbeuten von 41–86 % dargestellt werden. Die Synthesen erfolgten nach den publizierten Methoden von Grubbs et al. (WANG et al. 1998). *Trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] erhielt man nach einer modifizierten Literaturvorschrift (ZELLER et al. 2003) aus NiCl₂ · 6 H₂O über [NiCl₂(PPh₃)₂].

Die Oligomerisierungsreaktionen wurden in einer Reaktionsäule mit Fritte durchgeführt, in der das Ethylengas fein verteilt von unten durch die Katalysatorlösung strömen konnte. Vor dem Kontakt mit dem Katalysator wurde das Gas zur Reinigung über ein Trockenmittel und einen Sauerstoffabsorber geleitet. Der Säule waren zwei Kühlfallen nachgeschaltet, in denen flüchtige Reaktionsprodukte ausgefroren werden konnten. Die Katalysen fanden unter Inertgasatmosphäre, ohne Ethylenüberdruck und ohne externe Temperaturkontrolle statt. Die Nickel-Katalysatoren wurden mit einem aluminiumorganischen Cokatalysator (AlEtCl_2 oder AlEt_2Cl) aktiviert, ohne diese Zusätze zeigte keiner der Komplexe eine katalytische Aktivität. Der Start der Oligomerisierungen konnte nach einer Induktionsperiode von etwa 30–45 min mit einer deutlich sichtbaren Gasaufnahme, Temperatursteigerung und Volumenzunahme beobachtet werden. Die Reaktionen wurden meist nach 90–120 min und in einem Fall nach 310 min abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt waren die Katalysatoren noch aktiv, was die Langlebigkeit der Systeme zeigt.

Alle neuen Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe bildeten in Kombination mit AlEtCl_2 oder AlEt_2Cl aktive Katalysatoren für die Oligomerisierung von Ethylen unter sehr milden Reaktionsbedingungen. Die erzielten Aktivitäten reichen von $3,62 \cdot 10^4$ bis $7,01 \cdot 10^4$ $\text{g(Produkt)}/(\text{mol(Ni)} \cdot \text{h})$ bei einem Ethylenumsatz von 61–82 % der Masse des eingesetzten Gases. Überraschenderweise waren die Produkte der katalytischen Reaktion größtenteils unabhängig von der Struktur der verschiedenen Salicylaldimin-Liganden, während im Gegensatz dazu die verwendeten Cokatalysatoren einen entscheidenden Einfluss ausübten. Alle Katalysatoren produzierten bei der Aktivierung mit AlEt_2Cl C_4 - und C_6 -Olefine als Hauptprodukte. Octen konnte nur in geringen Mengen und schwerere Oligomere gar nicht gefunden werden. Mit AlEtCl_2 wurden hingegen deutlich längere Alkene mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen gebildet. Butene und Hexene waren auch hier die Hauptprodukte der Reaktion, die schwereren Kohlenwasserstoffe aber ebenfalls zu einem signifikanten Anteil vorhanden.

Bei den Katalysen mit AlEtCl_2 fand neben der Oligomerisierung von Ethylen eine entscheidende Nebenreaktion statt: die aluminiumorganische Verbindung wirkte nicht nur als Aktivator für die Nickel-Komplexe, sondern auch als Friedel-Crafts-Katalysator für die Alkylierung des Lösungsmittels Toluol mit den in der Reaktionslösung vorhandenen Alkenen. Die Folge war die Bildung einer Vielzahl verschiedener Alkylaromaten mit 9 (Toluol + Ethen) bis 21 (Toluol + C_{14}) Kohlenstoffatomen. Diese Nebenreaktion stellte sich aber insofern als Vorteil heraus, da dadurch eine Fixierung von einem großen Teil der flüchtigen Oligomere stattfand und insgesamt schwerere Kohlenwasserstoffe erzeugt wurden. Derartige langkettige Alkylaromaten sind ein gebräuchlicher Bestandteil von Dieselkraftstoffen und werden vor allem zur Verbesserung der Kälteeigenschaften des Diesels zugesetzt. Längere Alkyl-Seitenketten werden dabei bevorzugt, da diese die Qualität bzw. Cetanzahl des Kraftstoffs erhöhen.

Somit konnte durch die Kombination der neuen Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe mit AlEtCl_2 ein Katalysatorsystem entwickelt werden, das Ethylen zu C_4 - bis C_{14} -Olefinen oligomerisiert und dann an das aromatische Lösungsmittel fixiert. Die dabei gebildeten Alkene und Alkylaromaten sind für den Einsatz als Dieselkraftstoff geeignet.

Summary

The goal of this work was the development of a catalytic system for the oligomerization of ethylene to produce motor fuels. The oligomers should be generated under normal conditions without excess ethylene pressure and contain around 6 to 22 carbon atoms. A suitable reactor ought to be designed and constructed to conduct the catalytic reactions.

Six new neutral nickel(II) complexes have been synthesized, bearing a twodentate salicylaldimine ligand and the two monodentate ligands triphenylphosphine and phenyl. Complexes of this kind were used as very active catalysts for the polymerization of ethylene for the first time by Grubbs et al in 1998 (WANG et al. 1998). These systems were applied at relatively mild reaction conditions (7 bar ethylene pressure, no temperature control) and described as very robust, long-living and resistant to polar impurities (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2003). Although they were used as polymerization catalysts, their positive properties made these systems very interesting for the present oligomerization project. The only known literature so far, which describes the use of salicylaldiminato complexes for the oligomerization of ethylene, was published by Son et al. (SONG et al. 2005; SONG et al. 2012). These authors used nickel complexes with fluorinated salicylaldimine ligands in combination with methylaluminoxane to produce mainly C₄- and C₆-olefines.

Based on the results, showing that the electronegative fluorine substituents were able to shift the product distribution from polymers to very short oligomers, the new complexes were equipped with varying electron-withdrawing and -donating substituents at the aniline ring (2-chloro-, 5-chloro-2-isopropoxy-, 2,4-dimethoxy-, 2,6-dibromo-4-fluoro- and 2,6-diphenyl-4-fluoro-substituents), to examine their influence on the product composition and to adapt the latter to our needs. In addition, phenyl groups with high steric bulk were positioned around the nickel center, since these were described to enhance the stability of the catalysts (CONNOR et al. 2003).

In most cases, the salicylaldimine ligands were easily available via an acid catalyzed condensation of the respective salicylaldehyde and aniline derivatives and were obtained in good yields between 69 and 99 %. The ligands were transferred into the corresponding sodium salts by treatment with sodium hydride and then reacted with the nickel precursor *trans*-chloro(phenyl)bis(triphenylphosphine)nickel(II). By stirring the mixture at room temperature under an atmosphere of nitrogen, the salicylaldiminato complexes were synthesized in yields from 41 to 86 %. The syntheses were conducted according to the published methods by Grubbs et al. (WANG et al. 1998). *Trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] was obtained according to a modified literature procedure (ZELLER et al. 2003) from NiCl₂ · 6 H₂O via [NiCl₂(PPh₃)₂].

The oligomerization reactions were conducted in a chromatography column with a sintered glass filter, which allowed the ethylene gas to be dispersed in the catalyst solution and be passed through it from the bottom up. Prior to the contact with the catalyst, the gas was purified by passing it through a drying agent and an oxygen absorber. The reaction column was followed by two cold traps, which

were used to freeze out any volatile reaction products. The catalytic reactions took place under an atmosphere of inert gas, without excess ethylene pressure and without external temperature control. The nickel catalysts were activated by an organoaluminium cocatalyst (AlEtCl_2 or AlEt_2Cl), without those additives, none of the complexes showed any catalytic activity. The start of the oligomerization was typically observed after an induction of about 30–45 min with a clearly visible gas uptake, rise in temperature and volume increase. The reactions were usually terminated after 90–120 min, in one case not before 310 min. At all of these points in time, the catalysts were still active, which shows the high lifetime of these systems.

All new salicylaldiminato nickel complexes formed active catalysts for the oligomerization of ethylene under very mild reaction conditions in combination with AlEtCl_2 or AlEt_2Cl . The activities reached from $3.62 \cdot 10^4$ to $7.01 \cdot 10^4$ g(product)/(mol(Ni)·h) with an ethylene conversion of 61–82 % of the total mass of the used gas. Surprisingly, the products of the catalytic reaction were mostly independent of the structure of the different salicylaldimine ligands. In contrast to this, the used cocatalysts showed a crucial influence. All catalysts produced C_4 - and C_6 -olefins as the major products when activated with AlEt_2Cl . Only minor amounts of octene and no heavier oligomers were detected. AlEtCl_2 on the other hand caused the formation of considerably longer alkenes with up to 14 carbon atoms. Butenes and hexenes were still the major products of the reaction, but the heavier hydrocarbons were also present to a significant amount.

In the catalytic reactions with AlEtCl_2 a crucial side reaction took place alongside the oligomerization of ethylene: the organoaluminium compound acted not only as an activator for the nickel complexes, but also as a Friedel-Crafts catalyst for the alkylation of the solvent toluene with the alkenes present in the reaction solution. As a result, a variety of different alkylbenzenes with 9 (toluene + ethylene) to 21 (toluene + C_{14}) carbon atoms were created. This side reaction actually turned out to be beneficial, since it caused the fixation of a great part of the volatile oligomers and the production of overall heavier hydrocarbons. Such long chain alkylbenzenes are a common component of diesel fuels and are added mainly to improve the low temperature performance of the diesel. Longer alky side chains are preferred in that case, since they increase the cetane number and accordingly the quality of the fuel.

In conclusion, it was possible to develop a catalytic system by combining the new salicylaldiminato complexes with AlEtCl_2 , which was able to oligomerize ethylene to C_4 to C_{14} olefins and then fixate them to the aromatic solvent. The alkenes and alkylbenzenes produced in this way are suited for the use as diesel fuel.

1 Einleitung

Das zunehmende Schwinden der Erdölvorräte der Erde stellt unsere Gesellschaft vor eine große Herausforderung. Nicht nur im Hinblick auf die Mobilität, sondern auch auf die chemische Industrie, die zu einem großen Teil auf fossilen Ressourcen aufgebaut ist. Der Wandel zu nachwachsenden Rohstoffen und die Entwicklung neuer Technologien, mit deren Hilfe dieses Ziel erreicht werden kann, sind daher unumgänglich. Dazu soll auch das Gemeinschaftsprojekt „Hof-Bioraffinerie“ des Kompetenzzentrums für Nachwachsende Rohstoffe und des Wissenschaftszentrums Straubing beitragen, in dessen Kontext diese Arbeit entstanden ist.

Das Ziel des Projektes „Hof-Bioraffinerie“ ist die Entwicklung einer dezentralen, modularen Kleinstanlage, die auch von einzelnen Landwirten betrieben werden kann und zur Gewinnung von Kraftstoffen oder wertvollen Basischemikalien eingesetzt werden soll. Als innovative Rohstoffe sollen Gras oder Grassilage verwendet werden, die derzeit nur selten in Bioraffinerien eingesetzt werden, in Zukunft aber potentiell in einer großen Menge zur Verfügung stehen. Bereits jetzt (Stand 2016) bestehen etwa 28 % der landwirtschaftlich genutzten Fläche Deutschlands, insgesamt 16,7 Millionen Hektar, aus nicht bebautem Dauergrünland (STATISTISCHES BUNDESAMT DEUTSCHLAND 2016). Vor dem Hintergrund des Bevölkerungsrückgangs in Deutschland, einer sich verändernden Ernährung mit immer häufigerer Einschränkung des Konsums von Fleisch und Milchprodukten und der Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Tiere durch Zucht lässt sich in Zukunft ein sinkender Bedarf an Grünland für die Rinderhaltung prognostizieren (SCHÖNLEBER 2009). Durch die bestehenden und möglicherweise in Zukunft freiwerdenden Grünlandflächen würde also theoretisch eine große Rohstoffmenge für eine Hof-Bioraffinerie auf dieser Basis vorhanden sein. Zudem hat Gras als Ressource den Vorteil, nicht in unmittelbarer Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion oder den Mais-Biogasanlagen zu stehen. Die Bereitschaft von Landwirten, ihr Grünland als Rohstoffquelle für eine Hof-Bioraffinerie zur Verfügung zu stellen, wurde im Rahmen der Projektarbeiten untersucht und grundsätzlich positiv bewertet.

Im ersten Schritt des Prozesses soll ein Aufschluss der Gras- oder Silagerohmasse stattfinden, um einen möglichst großen Teil der Kohlenhydratbestandteile der Pflanze in lösliche Zucker zu überführen. Neben den löslichen Sacchariden im Zellextrakt sind diese vor allem in Form von Polysacchariden (Cellulose, Hemicellulose, Lignocellulose) im Gras enthalten. Nach einer mechanischen Zerkleinerung und einem Abpressen der flüssigen und gelösten Bestandteile soll der Feststoffanteil durch eine enzymatische Hydrolyse zu löslichen Monosacchariden aufgeschlossen werden. Die Spaltung der Polysaccharide durch cellulolytische Enzyme sollte am besten in Kombination mit einer mechanischen oder physikalisch-chemischen Aufschlussmethode erfolgen, um eine bessere Ausbeute zu erreichen. Geeignet wäre beispielsweise das Verfahren der Steam-Explosion, bei dem das Substrat zuerst unter Druck mit Wasserdampf bei ca. 200 °C behandelt wird und der Druck dann schlagartig entspannt wird. Durch diese Druckentspannung werden die Cellulosefasern zerrissen und so den Enzymen besser zugänglich gemacht. Der Gras-Presssaft kann dann mit der verzuckerten Polysaccharidfraktion vereinigt und in den nächsten Prozessschritt überführt werden.

Die beim Aufschluss zurückbleibenden Feststoffe, wie Lignin oder die nicht hydrolysierten Polysaccharide, sollen im Zuge der Nachhaltigkeit der Hof-Bioraffinerie nicht entsorgt, sondern einer stofflichen Nutzung zugeführt werden. Die polymeren Reststoffe sollen, eventuell unter Zugabe von Additiven auf Basis nachwachsender Rohstoffe, zu thermoplastischen Werkstoffen weiterverarbeitet werden. Denkbar ist die Produktion von thermoplastischen Pressmassen in Form von Pellets, Granulaten oder Formteilen, die direkt vermarktet werden könnten.

Nach dem Aufschlussverfahren sollen die gewonnenen Kohlenhydrate in einer mikrobiellen Fermentation weiter umgesetzt werden. Das Ziel dieses Schrittes ist die biotechnologische Produktion von Ethylen, welches die Plattformchemikalie der Hof-Bioraffinerie darstellen soll. Dafür sollen Mikroorganismen gefunden werden, die die Zucker verstoffwechseln und mit einer möglichst hohen Ausbeute zu Ethen umsetzen können. Es sollen die beteiligten Enzyme und Stoffwechselwege identifiziert und ein geeigneter Organismus generiert werden, der die mikrobielle Ethylenproduktion in dem vorherrschenden aciden Milieu durchführen kann. Es sind bereits einige Mikroorganismen bekannt, die zur Produktion von Ethylen fähig sind, jedoch verläuft dieser untergeordnete Stoffwechselweg nur mit einer geringen Effizienz und einer sehr kleinen Produktmenge. (NAGAHAMA et al. 1991; WEINGART et al. 1999) Es ist also auch Aufgabe dieses Projektteils, einen Weg zu finden, mit dessen Hilfe ein Großteil des eingesetzten Zuckers effektiv in Ethylen umgesetzt werden kann.

Ethylen wurde als Fermentationsprodukt ausgewählt, da es eine der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie darstellt und zu einer Vielzahl an Folgeprodukten weiterverarbeitet wird (siehe Kapitel 2.1.1). So sind auch für die Hof-Bioraffinerie viele verschiedene Endprodukte denkbar, die an die jeweiligen regionalen Gegebenheiten und mögliche industrielle Abnehmer, sowie die aktuelle Marktsituation angepasst werden können. Zudem ist Ethylen als Gas leicht von der flüssigen Fermentationsbrühe abzutrennen. Mögliche chemisch wertvolle Produkte, die auf Grund der leichteren Lager- und Transportierbarkeit nicht gasförmig sein sollen, wären beispielsweise Ethylencarbonat, Acrylsäure oder Acetaldehyd. Neben diesen Basischemikalien ist auch die Produktion von Kraftstoffen ein möglicher Einsatzbereich der Hof-Bioraffinerie. Der letztgenannte Gesichtspunkt ist der Fokus, unter dem die hier vorliegende Arbeit entstanden.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Oligomerisierung von Ethylen zu Kohlenwasserstoffen mit etwa 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, die für den Einsatz als Benzin- oder Dieselmotorkraftstoff geeignet sind. Welche Bestandteile in diesen Treibstoffen im Einzelnen enthalten und als Produkte wünschenswert sind, ist in Kapitel 2.1.2 näher beschrieben. Zudem sollte ein geeigneter Reaktor für den Einsatz dieser Katalysatoren konzipiert werden.

Die Oligomerisierung von Ethylen ist eine bekannte und industriell weit verbreitete Reaktion, die aber im Rahmen der Hof-Bioraffinerie einige besondere Anforderungen erfüllen muss. Da die gesamte Kleinstanlage im Idealfall von einem einzelnen Landwirt betrieben werden soll, sind vor allem eine einfache Handhabung und eine hohe Sicherheit des täglichen Betriebs entscheidend. Die Katalysatoren sollen daher eine hohe Lebensdauer und Produktivität aufweisen, um möglichst lange, wartungsfreie Produktionszyklen und einen rentablen Betrieb zu gewährleisten. Wichtig ist auch eine hohe Stabilität

der Katalysatorsysteme gegenüber gängigen Verunreinigungen wie Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen, Wasser oder Sauerstoff, die durch die mikrobielle Herstellung des Ethens im Eduktstrom vorhanden sein können. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sollen auch keine teuren Edelmetalle, sondern günstigere Übergangsmetalle eingesetzt werden. Auf die Verwendung besonderer Gefahrstoffe soll aus Sicherheitsgründen verzichtet werden. Die eigentliche Oligomerisierungsreaktion soll unter möglichst milden Bedingungen, am besten Normalbedingungen, stattfinden, um den Betrieb der Anlage zu erleichtern und die laufenden Kosten gering zu halten. Hohe Temperaturen und Drücke stellen zudem ein Sicherheitsrisiko dar, das vermieden werden soll.

Die Verfahrensentwicklung orientiert sich an den bereits publizierten und industriell angewandten Methoden zur Polymerisierung und Oligomerisierung von Ethylen, über die in Kapitel 2.2 ein Überblick gegeben wird. Es werden die wichtigsten industriellen Verfahren beschrieben und einige veröffentlichte Forschungsergebnisse präsentiert, die für die Anwendung in der Hof-Bioraffinerie interessant erscheinen. In den meisten Fällen, vor allem in der Industrie, werden die Reaktionen jedoch unter sehr harschen Bedingungen (hohe Drücke und Temperaturen) oder unter Zusatz von pyrophoren aluminiumorganischen Aktivatoren durchgeführt. Viele Katalysatoren erzeugen zudem Produkte, die für die Verwendung als Kraftstoff nicht geeignet wären. Trotz der großen Menge an veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiet stellt die Durchführung der Ethylenoligomerisierung im Rahmen der Hof-Bioraffinerie also eine Herausforderung dar und es sind deutliche Anpassungen in der Reaktionsführung und bei den Katalysatorsystemen nötig, um die gewünschten Produkte unter den gewünschten Bedingungen zu erhalten.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Allgemeine Grundlagen

2.1.1 Ethen – Eigenschaften, Vorkommen, Verwendung

Ethen bzw. Ethylen ist ein farbloses, entzündliches, süßlich riechendes Gas und mit nur einer Doppelbindung sowie der Summenformel C_2H_4 die einfachste Verbindung aus der Reihe der Alkene (ZIMMERMANN & WALZL 2012).

Vermutlich wurde es erstmals im Jahr 1669 von dem deutschen Alchemisten Johann Joachim Becher durch das Erhitzen von Ethanol mit Schwefelsäure dargestellt (PÖTSCH et al. 1988 S. 33–34). Erste Untersuchungen über die Eigenschaften von Ethylen wurden 1795 von niederländischen Wissenschaftlern veröffentlicht, die das Gas als Kohlenwasserstoff identifizierten und die Addition von Chlor zum 1,2-Dichlorethan entdeckten (GREGORY 1857 S. 156–157; DEIMANN et al. 1795).

Anfang des 20. Jahrhunderts fanden sich für Ethylen bereits vielfältige Anwendungen, beispielsweise zur künstlichen Reifung von Früchten (MILLER 1947) oder als Anästhetikum (TROUT 1929). Verschiedene kommerziell bedeutende Produkte wie zum Beispiel Tetraethylblei, damals verwendet als Antiklopffmittel in Kraftstoffen, wurden aus Ethylen gewonnen (MILLER 1947) und die erste industrielle Produktion von Polyethylen wurde 1939 in Betrieb genommen (WHITELEY 2012).

Obwohl Ethylen von Pflanzen (WANG et al. 2002) und manchen Mikroorganismen (NAGAHAMA et al. 1991; WEINGART et al. 1999) erzeugt wird, ist es bis heute nahezu ausschließlich ein Produkt der Erdölindustrie. Ursprünglich konnte Ethen durch die Eliminierung von Wasser aus Ethanol (siehe Johann Joachim Becher), durch die Hydrierung von Acetylen oder als Nebenprodukt bei der Kohlevergasung gewonnen werden (ACHTEN & BLAß 2009; ZIMMERMANN & WALZL 2012). Mit der Entwicklung der Petrochemie in der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts konnten diese Verfahren aber insgesamt keine größere Bedeutung erlangen.

Heute wird Ethen vor allem aus Erdöl und Erdgas gewonnen, der wichtigste industrielle Prozess ist dabei das Steamcracken von Flüssiggas¹ (USA) oder Naphtha² (Europa, Japan), abhängig von den vorhandenen Rohstoffvorkommen (ACHTEN & BLAß 2009; ZIMMERMANN & WALZL 2012). Dabei wird der jeweilige Ausgangsstoff verdampft und zusammen mit Wasserdampf für kurze Zeit auf 700–875 °C erhitzt. Bei diesen Temperaturen werden die größeren Kohlenwasserstoffe hauptsächlich über einen radikalischen Mechanismus in kleinere Ketten aufgespalten und ungesättigte Verbindungen gebildet. Die Hauptprodukte sind Ethylen, längere Olefine und Diolefine, dank der vielfältigen Edukte

¹ LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids), d.h. verflüssigte kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, etc. (ACHTEN & BLAß 2009).

² Langkettigere Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 30–200 °C (ZIMMERMANN & WALZL 2012).

und Nebenreaktionen entsteht aber ein komplexes Stoffgemisch. Um die gewünschten Produkte rein zu erhalten, muss dieses im Folgenden aufwändig aufgetrennt werden, da die unterschiedlichen Alkene verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt werden (RICE 1931; ZIMMERMANN & WALZL 2012). Je nach Struktur und Kettenlänge können sie beispielsweise zu Weichmachern ($< C_{11}$), Tensiden ($> C_{11}$) oder synthetischen Schmierstoffen (ungefähr C_{10}) weiterverarbeitet werden. Lineare α -Olefine (vor allem C_4 , C_6 und C_8) werden als Comonomere in der Polyethylen-Produktion eingesetzt und können die Eigenschaften des resultierenden Kunststoffes maßgeblich beeinflussen. (GRIESBAUM et al. 2013)

In den letzten Jahren haben ein steigender Ölpreis und die Problematik der hohen CO_2 -Emissionen beim Steamcracken (ca. 1–1,6 Tonnen CO_2 je produzierter Tonne Ethylen (ZIMMERMANN & WALZL 2012)) dazu geführt, dass die Suche nach alternativen Produktionstechnologien verstärkt wurde. Neuere Entwicklungen lassen vor allem die Bildung von Ethen durch die Dehydratisierung von Ethanol wieder als eine attraktive Option erscheinen. Typischerweise handelt es sich dabei um einen katalytischen Prozess, in dem Ethanol bei etwa 300 °C über einen sauren Katalysator geleitet und dabei Wasser abgespalten wird. Obwohl diese Reaktion schon sehr lange bekannt ist, stellte sie bis jetzt auf Grund des hohen Preises und der geringen Verfügbarkeit von Ethanol keine Alternative zur großtechnischen Ethylenproduktion aus Erdöl dar. Die zunehmende Produktion von Bioethanol aus nachwachsenden Rohstoffen, vor allem aus stärke- und zuckerhaltigen Nutzpflanzen wie Zuckerrohr, Zuckerrüben und Getreide, und der damit sinkende Ethanolpreis begünstigen diese Technologie und es wird erwartet, dass diese in Zukunft an Bedeutung gewinnen wird. (ZIMMERMANN & WALZL 2012)

Seit Ende der 1930er Jahre mit der industriellen Produktion von Polyethylen (PE) begonnen wurde (WHITELEY 2012), steigt der Bedarf an Ethen stetig an (ZIMMERMANN & WALZL 2012). Mit einer Produktion von knapp 141 Millionen Tonnen im Jahr 2011 gehört Ethen heute zu den meistproduzierten Grundchemikalien weltweit (TRUE 2012), mehr als die Hälfte davon wird für die Herstellung von PE verwendet (ZIMMERMANN & WALZL 2012). Weitere industriell bedeutende Reaktionen sind die Addition von Chlor zu 1,2-Dichlorethan, welches wiederum zu Vinylchlorid und Polyvinylchlorid (PVC) weiterverarbeitet wird (ALLSOPP & VIANELLO 2012), sowie die Umsetzung mit Sauerstoff in Gegenwart eines Silber-Katalysators zu Ethylenoxid. Letzteres ist eine wichtige Basischemikalie, die als Ausgangsstoff für eine Vielzahl an möglichen Folgeprodukten dient, beispielsweise für Ethylenglycol bzw. Polyethylenglycol (PEG) oder Ethanolamin (WOLF 2006).

Des Weiteren ist die Oligomerisierung von Ethylen zu höheren Alkenen mit 4–18 Kohlenstoffatomen ein bedeutender Zweig. Vor allem lineare α -Olefine sind sehr gefragt, für das Jahr 2011 wird eine Nachfrage von ca. 5,1 Millionen Tonnen angegeben. Die Ethenoligomere werden wiederum für die Produktion von Weichmachern, Waschmitteln und Schmierstoffen oder als Comonomere für die Herstellung von verzweigtem PE verwendet. (GRIESBAUM et al. 2013) Derzeit bedeutende industrielle Prozesse für die Produktion höherer Olefine werden in Kapitel 2.2.1 näher erläutert.

2.1.2 Chemie der Kraftstoffe

Als Kraftstoffe werden allgemein Brennstoffe bezeichnet, die zum Antrieb von Verbrennungsmotoren oder Triebwerken eingesetzt werden und deren chemische Energie im Motor durch Oxidation hauptsächlich mit Luftsauerstoff freigesetzt wird. Es handelt sich dabei vor allem um erdölbasierte Kohlenwasserstoffe, deren Verwendungszweck und Einteilung zum größten Teil auf ihrem Molekulargewicht basiert.

Das Benzin ist, abgesehen von den Gasen CH_4 , C_2H_x und C_3H_x , aus den leichtesten Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt und besteht zum Großteil aus Molekülen mit 4–12 C-Atomen und einem Siedepunkt von 25–280 °C (gewöhnlich 80–130 °C). Es ist ein komplexes Gemisch aus verschiedensten Alkanen, Alkenen, Cycloalkanen, -alkenen und Aromaten, deren genaue Zusammensetzung höchst variabel ist. (ACHTEN 2009)

Vor allem die Art der Herstellung beeinflusst die tatsächliche Zusammensetzung der jeweiligen Rohbenzine. Durch Destillation aus Erdöl werden beispielsweise hauptsächlich die niedriger siedenden Alkane und Cycloalkane gewonnen (*straight-run*-Fraktion), durch Cracken von schwereren Erdölkomponenten werden, je nach Verfahren, deutlich höhere Anteile an Olefinen und Aromaten erhalten. Durch das katalytische Cracken können ca. 19–26 % Olefine und 13–52 % Aromaten, durch thermisches Cracken (Pyrolyse) etwa 10 % Olefine und bis zu 70 % Aromaten gewonnen werden (DABELSTEIN et al. 2012). Eine bedeutende Quelle für hochwertiges Benzin ist zum Beispiel das katalytische Reformieren von *straight-run*-Benzin, das durch Isomerisierung und Dehydrierung in das aromatenreichere Reformat (ca. 55–70 % Aromaten) umgewandelt wird. (DABELSTEIN et al. 2012)

Das als Kraftstoff eingesetzte Motorenbenzin wird am Ende der Produktion aus verschiedenen Rohbenzin-Fractionen, weiteren Kraftstoffbestandteilen (beispielsweise Ether oder Alkohole) und sonstigen Additiven (Antioxidantien, Frost- und Korrosionsschutzmittel, etc.) zusammengesetzt (das sogenannte *Blending*) (DABELSTEIN et al. 2012). Die Spezifikationen und Grenzwerte der in der EU verkauften Motorenbenzine sind in der Norm DIN EN 228 geregelt und auszugsweise in Tab. 2.1 dargestellt.

Das wichtigste Qualitätsmerkmal des Benzins ist die Oktanzahl (OZ), ein Maß für die Klopfestigkeit des Kraftstoffs. Dieser muss eine ausreichend hohe Oktanzahl aufweisen, damit im Motor eine gleichmäßige Verbrennung stattfinden kann. Bei Benzin mit zu geringer Oktanzahl kann es zu einer unkontrollierten/vorzeitigen Selbstentzündung des Kraftstoffs im Motor kommen (das sogenannte *Klopfen*), was eine verminderte Leistungsfähigkeit und eine höhere Belastung des Motors zur Folge hat. (ROEMPP ONLINE 2002c)

Tab. 2.1: Ausgewählte Kennwerte von Motorkraftstoffen nach DIN EN 228 (DIN EN 228 2014).

Kennwert	Anforderung
Research-Octanzahl (MOZ)	≥ 95,0 (Super) bzw. ≥ 98,0 (Super Plus)
Motor-Octanzahl (MOZ)	≥ 85,0 (Super) bzw. ≥ 88,0 (Super Plus)
Dichte (bei 15 °C)	720–775 kg/m ³
Bleigehalt	≤ 5,0 mg/L
Schwefelgehalt	≤ 10,0 mg/kg
Olefingehalt	≤ 18,0 Vol.-%
Aromatengehalt	≤ 35,0 Vol.-%
Benzolgehalt	≤ 1,0 Vol.-%
Ethanolgehalt	≤ 5,0 Vol.-% (E5) bzw. ≤ 10,0 Vol.-% (E10)
Methanolgehalt	≤ 3,0 Vol.-%
Isopropylalkohol ^a	≤ 12,0 Vol.-% (E10)
Isobutylalkohol ^a	≤ 15,0 Vol.-% (E10)
tert-Butylalkohol ^a	≤ 15,0 Vol.-% (E10)
Ether (5 oder mehr C-Atome) ^a	≤ 22,0 Vol.-% (E10)
Andere sauerstoffhaltige Verbindungen ^a	≤ 15,0 Vol.-% (E10)
Sauerstoffgehalt	≤ 2,7 wt% (E5) bzw. ≤ 3,7 wt% (E10)

^a Anforderungen gelten nur für E10-Kraftstoff; im Fall von E5-Benzin sind die Volumenbeimischungen nur auf einen Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 wt% beschränkt.

Die Oktanzahl eines Kraftstoffs wird bestimmt durch den Vergleich mit einer Mischung von Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) und *n*-Heptan. Dem sehr klopfesten Isooctan wurde eine Octanzahl von 100 und dem klopfreudigen *n*-Heptan die Octanzahl 0 zugeordnet, die Octanzahl einer Mischung entspricht dem Mischungsverhältnis der beiden Stoffe. Dies bedeutet, dass beispielsweise ein Kraftstoff mit der Octanzahl 90 die gleiche Klopfestigkeit aufweist, wie eine Mischung aus 90 Vol.-% Isooctan und 10 Vol.-% *n*-Heptan. (ROEMPP ONLINE 2002c)

In der Praxis existieren für jede Substanz mehrere Octanzahlen, je nach den Bedingungen, unter denen diese bestimmt wurden. Die beiden bedeutenden sind die Motor-Octanzahl (MOZ) und die Research-Octanzahl (ROZ), die in einem Prüfmotor unter kontrollierten Bedingungen³ ermittelt werden. Da die ROZ unter milderer Bedingungen festgestellt wird, liegt diese typischerweise bei höheren Werten als die MOZ. Die Octanzahlen einiger typischer Motorbenzin-Komponenten sind in Tab. 2.2 dargestellt. Die Straßen-Oktanzahl (SOZ), die unter realistischen Bedingungen für jedes einzelne Fahrzeug bestimmt werden muss, liegt meist zwischen ROZ und MOZ. (DABELSTEIN et al. 2012; ROEMPP ONLINE 2002c)

³ ROZ: Motordrehzahl 600 rpm, keine Vorwärmung des Kraftstoffgemischs; MOZ: Motordrehzahl 900 rpm, Gemischvorwärmung auf 150 °C. (DABELSTEIN et al. 2012)

Tab. 2.2: Motor- (MOZ) und Research-Octanzahlen (ROZ) einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffverbindungen. (ROEMPP ONLINE 2002c; BALABAN et al. 1992)

Substanz	Summenformel	MOZ	ROZ
n-Butan	C ₄ H ₁₀	90,1	93,4
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	63,2	61,8
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	26,0	24,8
2-Methylbutan	C ₅ H ₁₂	90,3	92,3
2-Methylpentan	C ₆ H ₁₄	73,5	73,4
1-Penten	C ₅ H ₁₀	77,1	90,9
1-Hexen	C ₆ H ₁₂	63,4	76,4
2-Methyl-2-buten	C ₅ H ₁₀	85,5	97,3
Cyclopentan	C ₅ H ₁₀	85	101
Methylcyclopentan	C ₆ H ₁₂	80	91
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	77	83
Toluol	C ₇ H ₈	112	124
Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	107	124
<i>m</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	124	145
Ethanol	C ₂ H ₆ O	96	130
<i>tert</i> -Butylethylether	C ₆ H ₁₄ O	102	118

Generell lässt sich feststellen, dass langkettige, unverzweigte Alkane die niedrigsten Oktanzahlen aufweisen, je länger die Kette, desto niedriger die OZ. Im Vergleich dazu besitzen gleichlange, lineare Alkene eine deutlich bessere Klopfestigkeit, wobei aber deren Sensitivität (Unterschied zwischen MOZ und ROZ) für höhere Motorlast und Temperaturen stärker ausfällt. Verzweigte Kohlenwasserstoffe haben im Vergleich zu den gleich schweren, linearen Alkanen und Alkenen wiederum die höhere Oktanzahl, wobei diese mit jeder weiteren Verzweigung steigt und mit jeder weiteren Alk(en)ylgruppe fällt. Auch Cycloalkane weisen eine sehr gute Klopfestigkeit auf, hier fällt die Oktanzahl im Allgemeinen mit steigender Ringgröße und zunehmender Anzahl und Größe der Substituenten. Aromaten besitzen die höchsten Oktanzahlen, sogar höher als das namensgebende Isooctan. Daher können deren OZ nicht mehr durch einen Vergleich mit dem Isooctan/*n*-Heptan-Referenzsystem bestimmt werden, sondern müssen extrapoliert werden. Auch Alkohole und Ether besitzen sehr hohe Oktanzahlen, weshalb diese dem Kraftstoff neben den reinen Kohlenwasserstoffen zur Erhöhung der Klopfestigkeit zugegeben werden. Mit der Entwicklung neuer, effizienterer Motoren, steigt der Bedarf an Kraftstoff mit hoher Octanzahl an, weshalb ein aromatenreiches und alkanarmes Kohlenwasserstoffgemisch das hochwertigste Benzin darstellt. (ROEMPP ONLINE 2002c; DABELSTEIN et al. 2012)

Beim Dieselkraftstoff handelt es sich, ebenso wie bei Benzin, um ein Gemisch verschiedenster Kohlenwasserstoffe, jedoch mit einem durchschnittlich höheren Molekulargewicht und Siedepunkt. Er besteht zum Großteil aus Molekülen mit 10–22 Kohlenstoffatomen und Siedepunkten zwischen etwa 150 und 400 °C, wobei die leichteren Dieselfraktionen als Treibstoff für Kraftfahrzeuge und die

schwereren als Marinediesel Verwendung finden. Gewonnen wird Diesel in den Raffinerien als die entschwefelte Mitteldestillatfraktion aus der Destillation von Erdöl, den Crackanlagen und dem Koker. Daneben wird synthetischer Diesel auch durch das Fischer-Tropsch-Verfahren aus Kohle und Erdgas gewonnen. Ebenso wie beim Benzin wird der tatsächliche Motordiesel dann aus den einzelnen Fraktionen und Additiven je nach den gewünschten Spezifikationen zusammengestellt. (BACHA et al. 2007; HABERMEYER & GELDSETZER 2012; DABELSTEIN et al. 2012)

Neben den erdölbasierten Kohlenwasserstoffen wird auch Biodiesel aus nachwachsenden Rohstoffen als Kraftstoff eingesetzt, vor allem als Beimischung zu verschiedenen Anteilen in konventionellem Diesel oder auch als Reinkraftstoff. Es handelt sich dabei um Methyl- oder Ethylester langkettiger Fettsäuren, die aus den Ölen verschiedener Nutzpflanzen (Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Palmöl, etc.), tierischen Fetten oder Altspeiseöl gewonnen werden. Die Herstellung erfolgt durch eine säure- oder basenkatalysierte Umesterung der Fette⁴ mit einem einwertigen Alkohol, vor allem Methanol und Ethanol, zu den entsprechenden Monoestern. Die Zusammensetzung des Biodiesels ist abhängig von den eingesetzten Fetten, vor allem was den Gehalt an gesättigten und ungesättigten Fettsäuren sowie deren Kettenlänge anbelangt. Je nach Sorte können Fettsäuren mit üblicherweise 8–24 Kohlenstoffatomen und bis zu vier Doppelbindungen enthalten sein. Die häufigsten Vertreter sind die Ölsäure (C18:1), Linolsäure (C18:2), Palmitinsäure (C16:0) und Stearinsäure (C18:0). So setzen sich beispielsweise die Fettsäuren im Rapsöl, das in Europa mit Abstand der bedeutendste Rohstoff für die Biodieselproduktion ist, zu etwa 63 % aus Ölsäure, 22 % Linolsäure, 8 % Linolensäure, 3 % Palmitinsäure und 1 % Stearinsäure zusammen. (NARODOSLAWSKY & GELDSETZER 2009; SAJADI et al. 2016)

Auf Grund der unterschiedlichen Funktionsweise des Dieselmotors im Vergleich zum Benziner unterscheidet sich auch der Kraftstoff nicht nur im Molekulargewicht, sondern auch vor allem in der chemischen Struktur. Im Dieselmotor wird das Kohlenwasserstoffgemisch stark komprimiert und dadurch auf eine Temperatur von 550–900 °C erhitzt, woraufhin der Kraftstoff von selbst zündet und auf diese Weise den Motor antreibt. Im Gegensatz zum Benzin ist also eine leichte Selbstentzündung des Kohlenwasserstoffgemischs notwendig. Diese Zündwilligkeit wird durch die Cetanzahl (CZ) beschrieben. Eine ausreichend hohe Cetanzahl bedeutet einen kleinen Zündverzögerung und garantiert ein ruhiges Laufen des Motors. Für langsam laufende Motoren ist eine Cetanzahl von 20–40 ausreichend, schneller laufende Motoren benötigen typischerweise eine Cetanzahl größer 45. Analog zur Octanzahl ist die Cetanzahl definiert durch den Vergleich des zu prüfenden Kraftstoffs mit einem Gemisch aus dem sehr zündwilligen Cetan (*n*-Hexadecan; CZ = 100) und dem besonders zündunwilligen 1-Methylnaphthalin (CZ = 0). In Tab. 2.3 sind die Cetanzahlen einiger typischer Dieselbestandteile aufgelistet. (ROEMPP ONLINE 2002a; HABERMEYER & GELDSETZER 2012)

⁴ Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin und drei Fettsäuren (Triglyceride).

Tab. 2.3: Cetanzahlen (CZ) einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffverbindungen. (BACHA et al. 2007; YANOWITZ et al. 2014)

Substanz	Summenformel	CZ
<i>n</i> -Decan	C ₁₀ H ₂₂	65–78
<i>n</i> -Pentadecan	C ₁₅ H ₃₅	95–98
<i>n</i> -Eicosan	C ₂₀ H ₄₂	110
3-Ethyldecan	C ₁₂ H ₂₆	48
4,5-Diethyloctan	C ₁₂ H ₂₆	20
9,10-Dimethyloctadecan	C ₂₀ H ₄₂	59
1-Decen	C ₁₀ H ₂₀	49–60
1-Hexadecen (1-Ceten)	C ₁₆ H ₃₂	76–88
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	13–18
<i>n</i> -Butylcyclohexan	C ₁₀ H ₂₀	48
Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	4
<i>n</i> -Nonylbenzol	C ₁₅ H ₂₄	50
1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	50
Dipentylether	C ₁₀ H ₂₂ O	111–130
Stearinsäuremethylester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	76–101
Ölsäuremethylester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	55–71
Linolsäuremethylester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	38–43

Wie zu sehen ist, besitzen von den reinen Kohlenwasserstoffen die *n*-Alkane die höchsten Cetanzahlen, wobei diese mit steigender Kettenlänge zunehmen. Verzweigungen hingegen verringern, im Gegensatz zum Benzin, die Kraftstoffqualität hinsichtlich der Zündwilligkeit. Je mehr Seitenketten vorhanden sind und je länger diese im Verhältnis zur Hauptkette ausfallen, desto schlechter ist die Cetanzahl. Die *n*-Alkene liegen zwischen den linearen und verzweigten Alkanen, wobei mehrere Doppelbindungen und ebenso Verzweigungen die Cetanzahl verringern. Cycloalkane und -alkene besitzen grundsätzlich eine niedrige Zündwilligkeit, die sich aber durch längere Seitenketten verbessern lässt. Ähnliches trifft auch auf Aromaten zu. Die Cetanzahlen von linearen Alkoholen liegen im mittleren Bereich, jedoch niedriger als die der entsprechenden *n*-Alkane, gleich schwere Ether können hingegen eine massiv höhere Zündwilligkeit aufweisen. Die im Biodiesel enthaltenen Fettsäuremethylester besitzen ebenfalls sehr gute Cetanzahlen wenn gesättigte Fettsäuren enthalten sind. Bei ungesättigten Fettsäureestern fällt die Zündwilligkeit mit jeder weiteren Doppelbindung jedoch wieder ab. Ebenso wie beim Benzin sind die Eigenschaften, die ein Dieselmotorkraftstoff aufweisen muss, durch eine EU Norm (DIN EN 590) geregelt, siehe Tab. 2.4. (DABELSTEIN et al. 2012; SAJJADI et al. 2016)

Tab. 2.4: Ausgewählte Kennwerte von Dieseldieselkraftstoffen nach DIN EN 590 (DIN EN 590 2014).

Kennwert	Anforderung
Cetanzahl	≥ 51,0
Dichte (bei 15 °C)	820–845 kg/m ³
Schwefelgehalt	≤ 10,0 mg/kg
Gehalt polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	≤ 8,0 wt%
Flammpunkt	≥ 55,0 °C
Koksrückstand (von 10 % Destillationsrückstand)	≤ 0,30 wt%
Aschegehalt	≤ 0,010 wt%
Wassergehalt	≤ 200 mg/kg
Gesamtverschmutzung	≤ 24 mg/kg
Viskosität bei 40 °C	2000–4500 mm ² /s
Fettsäuremethylestergesamtgehalt	≤ 7,0 Vol.-%

Eine ausreichend hohe Cetanzahl ist jedoch nicht die einzige wichtige Anforderung, die ein Dieseldieselkraftstoff erfüllen muss. Entscheidend sind auch ein niedriger Schwefelgehalt, ausreichende Dichte und Viskosität, eine möglichst geringe Rußemission und das Kälteverhalten. Letzteres wird charakterisiert durch den sogenannten Cloudpoint, die Temperatur, bei der sich Wackskristalle zu bilden beginnen. Der Punkt, ab dem diese Kristalle so groß werden, dass sie den Kraftstofffilter verstopfen, wird als Filtrierbarkeitsgrenze oder Cold Filter Plugging Point (CFPP) bezeichnet. Dieser liegt bei tieferen Temperaturen als der Cloudpoint. Vor allem in den Wintermonaten muss darauf geachtet werden, dass die Filtrierbarkeitsgrenze nicht unterschritten werden kann. Da die verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen nicht in jeder Kategorie gute Eigenschaften aufweisen, ist beim Blending des Kraftstoffs wichtig, dass die Mischung alle entsprechenden Anforderungen erfüllen kann. In Tab. 2.5 sind die Eigenschaften der einzelnen Komponenten in Bezug auf ihre Eignung als Dieseldieselkraftstoff aufgelistet.

Tab. 2.5: Eigenschaften verschiedener organischer Stoffgruppen in Bezug auf ihre Eignung als Dieseldieselkraftstoff. (DABELSTEIN et al. 2012; SAJJADI et al. 2016)

Kohlenwasserstoffe	Zündwilligkeit	Kälteverhalten	Volumetrischer Heizwert	Dichte	Rußbildung
n-Alkane	gut	schlecht	gering	gering	gering
Isoalkane	gering	gut	gering	gering	gering
Cycloalkane	gering	gut	gering	gering	moderat
Alkene	moderat	gut	moderat	moderat	moderat
Aromaten	schlecht	moderat	hoch	hoch	hoch
Fettsäureester	moderat–gut	schlecht	moderat	hoch	gering

So besitzen beispielsweise *n*-Alkane zwar eine sehr hohe Cetanzahl, jedoch ein schlechtes Kälteverhalten, einen hohen Cloudpoint und eine niedrige Dichte und damit nur einen geringen Heizwert je Volumeneinheit. Zum Teil deutlich bessere Eigenschaften besitzen hier Aromaten und Cycloalkane, deren schlechte Zündwilligkeit sich durch längere lineare Seitenketten noch verbessern lässt. Biodiesel besitzt im Vergleich zu konventionellem Diesel meist gute Cetanzahlen, aber auch einen hohen Cloudpoint und auf Grund des höheren Sauerstoffgehalts einen geringeren Heizwert. In der Praxis kann auch die hohe Viskosität des Biodiesels ein Problem darstellen.

Neben der Destillation und dem Cracken von Erdöl können Benzin und Diesel auch auf synthetischem Wege aus kleineren Molekülen aufgebaut werden. Die bedeutendste Methode ist dabei das Fischer-Tropsch-Verfahren, bei dem aus Synthesegas, einer Mischung aus Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid, und mit Hilfe eines heterogenen Cobalt- oder Eisen-Katalysators schwere Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. In einer Aufbaureaktion werden dabei die beiden Gase zu Wasser und verschiedenen Kohlenwasserstofffraktionen umgesetzt. Das ursprünglich entwickelte Normaldruckverfahren liefert bei 170–200 °C als Produkte Flüssiggas (C₃–C₄, 10–15 %), Benzin (C₅–C₁₀, ca. 50 %), Kogasin I (C₁₀–C₁₄, ca. 15 %), Kogasin II (C₁₄–C₁₈, ca. 12 %), Paraffingatsch (C₁₈–C₂₈, ca. 8 %), Paraffine (>C₂₈, ca. 3 %) und geringe Mengen Alkohole. Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Erhöhung von Druck und Temperatur) und der Prozessführung (beispielsweise Festbett- oder Wirbelschichtverfahren) lassen sich die Anteile der Fraktionen beeinflussen und so die Produktverteilung steuern. Durch Cracken und Hydrieren können die Paraffinfraktionen in kurzkettige, leicht verzweigte Alkane umgewandelt werden. Das verwendete Synthesegas wird hergestellt, indem der Ausgangsstoff mit einem Vergasungsmittel (meist Luft, seltener Sauerstoff oder Wasserdampf) bei hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht wird. Als Ausgangsmaterialien eignen sich Energieträger wie Kohle, Methan und Biomasse, beispielsweise Holz oder landwirtschaftliche Restmassen. Dementsprechend werden die gewonnenen Fischer-Tropsch-Treibstoffe als *CtL*- (*Coal-to-Liquid*), *GtL*- (*Gas-to-Liquid*) oder *BtL*-Kraftstoffe (*Biomass-to-Liquid*) bezeichnet. Die Reaktionsprodukte sind schwefel- und aromatenfrei, besitzen eine hohe Cetanzahl und gute Verbrennungseigenschaften. Auf Grund des niedrigen Verzweigungsgrades sind sie jedoch als Benzin weniger geeignet und im Vergleich zu normalem Diesel weisen sie schlechtere Kälteeigenschaften auf, weshalb die Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffe mit konventionellen Kraftstoffen vermischt werden. Das Fischer-Tropsch-Verfahren war vor allem in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts und in erdölarmlen Ländern von Bedeutung, verlor diese jedoch später auf Grund der Entwicklung der Petrochemie und des niedrigen Ölpreises. Heute wird es lediglich im kohlereichen Südafrika von Sasol noch in größerem Maßstab angewandt. In Zukunft könnte das Verfahren wegen der schwindenden Erdölressourcen und der Möglichkeit, nachwachsende Rohstoffe als Edukte einzusetzen, jedoch wieder einen Aufschwung erfahren. (NARODOSLAWSKY 2009; ROEMPP ONLINE 2002b; ROEMPP ONLINE 2002d)

2.2 Polymerisation und Oligomerisierung von Ethen

Auf Grund der großen Ähnlichkeit der beiden Reaktionen gingen die Entwicklung der Polymerisation und der Oligomerisierung von Ethylen seit jeher Hand in Hand. Häufig sind die gefundenen metallorganischen Katalysatoren aus den gleichen Metallen und Liganden mit sehr ähnlichen Strukturen aufgebaut und können, wenn die Reaktionsbedingungen entsprechend gewählt werden, sowohl zur Erzeugung von Polymeren als auch kurzkettigen Oligomeren eingesetzt werden. Der Reaktionsmechanismus ist in vielen Fällen sehr ähnlich und oft verläuft eine Oligomerisierung wie eine Polymerisationsreaktion, bei der das Wachstum der Polymerkette bereits in einem sehr frühen Stadium unterbrochen wird, wodurch nur sehr kurze Ketten gebildet werden. Durch eine Anpassung der Reaktionsbedingungen oder der Ligandenstruktur kann ein Kettenabbruch häufig gezielt induziert werden und so Moleküle in einem spezifischen Molekulargewichtsbereich erzeugt werden. Auf Grund dieser nahen Verwandtschaft von Polymerisation und Oligomerisierung sollen im folgenden Abschnitt die wichtigsten wissenschaftlichen und industriellen Errungenschaften auf beiden Gebieten beleuchtet werden.

2.2.1 Industrielle Verfahren

Wie unter 2.1.1 erwähnt, handelt es sich bei der Polymerisation und Oligomerisierung von Ethen um einen sehr wichtigen Industriezweig, weshalb bis heute eine große Anzahl unterschiedlicher Verfahren entwickelt wurden. Die wichtigsten katalytischen Prozesse sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.2.1.1 Polymerisation

Zu Beginn wurde Polyethylen (PE) ausschließlich durch radikalische Polymerisation bei hohen Temperaturen und hohem Druck hergestellt. Bei einer Temperatur von 300 °C und einem Druck von bis zu 3.000 bar liegt überkritisches Ethen vor und die Polymerisation wird durch einen Radikalstarter wie Sauerstoff oder verschiedene Peroxide in Gang gesetzt. Auch heute wird dieses Verfahren noch zur Gewinnung von stark verzweigtem Polyethylen mit geringer Dichte (Low Density Polyethylene, LDPE) genutzt. (WHITELEY 2012; BÖHM 2003)

Zwei Meilensteine auf dem Gebiet der Polymerisation wurden in den 50er Jahren gelegt, als in zwei unabhängigen Forschungsgruppen nahezu gleichzeitig Übergangsmetall-Katalysatoren zur Polymerisation von Ethen gefunden wurden. Zum einen die Ziegler-Natta-Katalysatoren, die 1953/54 von Ziegler entdeckt und später von Natta weiterentwickelt und -untersucht wurden (ZIEGLER et al. 1955a), und zum anderen der von Hogan und Banks 1951 bei Phillips Petroleum Co. entwickelte Phillips-Katalysator (HOGAN & BANKS 1958; MCDANIEL 2010).

Mit Hilfe dieser Katalysatoren lässt sich Ethylen bei deutlich niedrigeren Temperaturen und Drücken, teilweise sogar unter Normaldruck, polymerisieren. Die Kunststoffe, die man mit diesen Niederdruck-Verfahren erhält, sind typischerweise linear und besitzen eine hohe Dichte (High Density Polyethylene, HDPE), durch Copolymerisation mit höheren Olefinen können aber auch lange Ketten mit kurzen Verzweigungen und niedrigerer Dichte (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE) erzeugt werden. Beide Verfahren wurden nach ihrer Entdeckung schnell zur Marktreife weiterentwickelt und eingesetzt.⁵ (WHITELEY 2012)

2.2.1.1.1 Ziegler-Natta-Verfahren

Anfang der 1950er Jahre wurde in der Arbeitsgruppe von Ziegler die Synthese von Aluminiumalkyl-Verbindungen und die sogenannte Aufbaureaktion (näheres in Kapitel 2.2.1.2.1) untersucht. Dabei wurde bei einigen Reaktionen von Triethylaluminium AlEt_3 mit Ethylen beobachtet, dass, anders als in vorhergehenden Experimenten, ausschließlich die Dimerisierung von Ethen zu Buten erhalten wurde. Es stellte sich schließlich heraus, dass Spuren von Nickel-Verunreinigungen im Reaktor diesen schnellen Abbruch der Aufbaureaktion verursachten (der sogenannte Nickel-Effekt). In den darauf folgenden Jahren suchte man nach weiteren Metallen mit einer ähnlichen Wirkung und stieß dabei tatsächlich auf den gegenteiligen Effekt: durch eine Mischung aus Titantrichlorid TiCl_3 und AlEt_3 in einem organischen Lösungsmittel lässt sich Ethylen bei Normaldruck zu einem hochmolekularen Polymer umsetzen. (ZIEGLER et al. 1955a; ZIEGLER 1964; BÖHM 2003)

Es handelt sich dabei um einen heterogenen Katalysator, bei dem die Reaktion an der Oberfläche der TiCl_3 -Partikel stattfindet und die Alkylaluminium-Verbindung als Cokatalysator dient. Der katalytische Zyklus verläuft vermutlich nach einem von Cossee und Arlman 1964 postulierten Mechanismus und ist in Abb. 2.1 dargestellt. (COSSEE 1964; ARLMAN 1964; ARLMAN & COSSEE 1964)

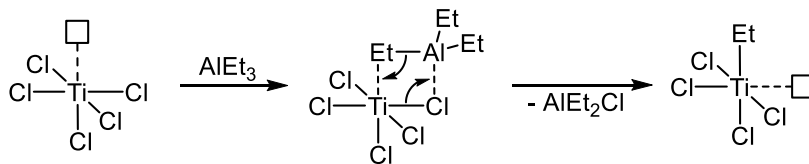
Im Normalfall ist im TiCl_3 -Kristall jedes Titan-Zentrum oktaedrisch von Chlorid-Ionen koordiniert, es existieren jedoch auch wenige Titan-Stellen, die nicht vollständig chloriert sind und eine freie Koordinationsstelle besitzen. Diese Positionen können durch Triethylaluminium alkyliert werden, indem im gleichen Schritt ein benachbartes, exponiertes Chlor-Atom vom Titan abstrahiert wird. Auf diese Weise wird wieder eine freie Koordinationsstelle an dem nun alkylierten Titan-Atom gebildet, wodurch das eigentliche katalytisch aktive Zentrum entsteht. Nun kann Ethylen an der freien Stelle an das Titan koordinieren und über einen viergliedrigen Übergangszustand in die Titan-Alkyl-Bindung inseriert werden. Dadurch wächst der Alkyl-Rest um eine $[-(\text{CH}_2)_2-]$ -Einheit und es entsteht wieder eine freie Koordinationsstelle am Titan. Das Wachstum der Kette kann durch eine β -Wasserstoff-

⁵ Der Vollständigkeit halber muss auch erwähnt werden, dass bereits 1950 bei Standard Oil of Indiana ein Polymerisationskatalysator auf Basis von Molybdänoxid auf Aluminiumoxid entwickelt wurde. Da man sein Potential aber erst zu spät erkannte, konnte diese Entdeckung keine wirtschaftliche Bedeutung mehr erlangen. (MCDANIEL 2010)

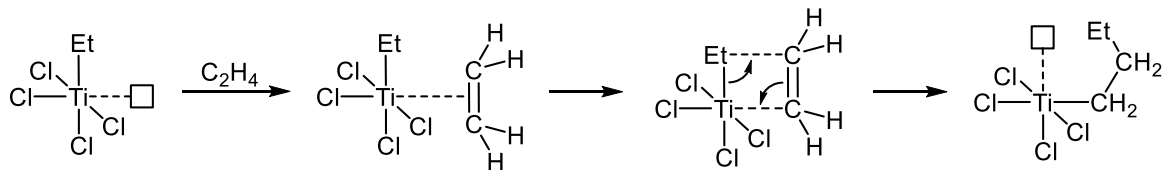
Eliminierung oder durch Reaktion mit elementarem Wasserstoff abgebrochen werden. (BÖHM 2003; COSSEE 1964; ARLMAN 1964; ARLMAN & COSSEE 1964)

In technischen Verfahren wird oft gezielt Wasserstoff zugegeben, um die Kettenlänge der Polymere kontrollieren zu können. Heutige Prozesse arbeiten normalerweise bei Drücken von 1–50 bar und Temperaturen um 90 °C. Die eingesetzten Ziegler-Katalysatoren bestehen oft aus Titan-tetrachlorid TiCl_4 , das auf Magnesiumchlorid MgCl_2 immobilisiert und dann mit Alkylaluminium-Verbindungen zu TiCl_3 reduziert wird. Dadurch lässt sich eine deutlich höhere Anzahl an aktiven Zentren und damit eine höhere Aktivität des Katalysators erzeugen. (BÖHM 2003)

1 - Bildung des aktiven Zentrums



2 - Kettenwachstum



3 - Kettenabbruch

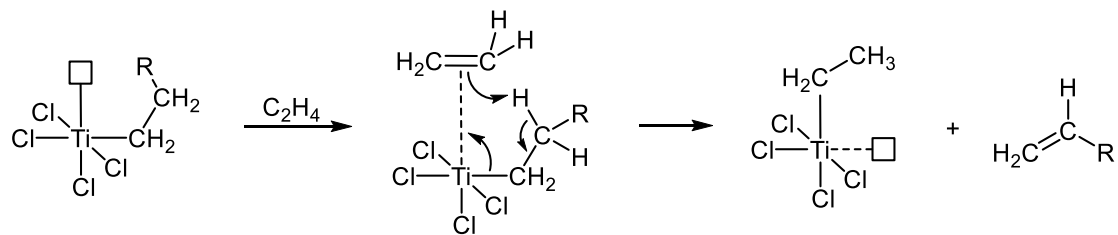


Abb. 2.1 Cossee-Arlman-Mechanismus der Polymerisation von Ethen mit einem Ziegler-Katalysator (COSSEE 1964; ARLMAN & COSSEE 1964)

Oft wird nicht nur die ursprüngliche Kombination $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ als Ziegler-Katalysator bezeichnet, sondern generell Polymerisationssysteme aus einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppen 1, 2 oder 13 und einer Verbindung eines Übergangsmetalls der Gruppen 4–8 (BEHR 2005). Im Laufe der Jahre wurde eine Vielzahl an analogen Katalysatoren entwickelt und beobachtet, dass auch viele andere Übergangsmetalle und Cokatalysatoren die Polymerisation von Olefinen ermöglichen (ZIEGLER 1964; BEHR 2005).

Zu den bedeutendsten Weiterentwicklungen gehören die sogenannten Kaminsky-Katalysatoren, Metallocen-Komplexe von Übergangsmetallen mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator (SINN

et al. 1980). Diese Katalysatoren zeigen eine sehr hohe Aktivität und produzieren Polyethylen mit einer vergleichsweise engen Molmassenverteilung. Die Ligandenstruktur und das Zentralatom dieser Komplexe sind einfach zu modifizieren und es ist dadurch leicht möglich, Kunststoffe aus verschiedensten Monomeren und mit unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen (KAMINSKY 1998; BEHR 2005; RIEPL et al. 1991). Einige Beispiele für verschiedene Kaminsky-Katalysatoren sind in Abb. 2.2 zu sehen.

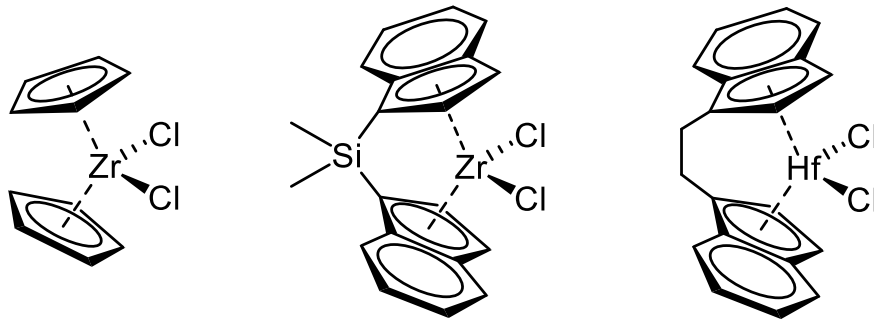


Abb. 2.2: Strukturen einiger Kaminsky-Katalysatoren (KAMINSKY 1998).

Der entscheidende Durchbruch bei dieser Entdeckung waren nicht die Metallocen-Komplexe, die schon vorher bekannt waren, sondern der zusätzliche Einsatz von Methylaluminoxan, durch das die Aktivität der Katalysatoren um mehrere Größenordnungen gesteigert werden konnte (KAMINSKY 1998). Es handelt sich dabei um ein Produkt der kontrollierten Hydrolyse von Trimethylaluminium AlMe_3 , dessen exakte Zusammensetzung und Struktur bis heute noch nicht genau bestimmt werden konnte. Von H. Sinn wurde eine hauptsächliche Zusammensetzung aus $[\text{Al}_4\text{O}_3\text{Me}_6]_4$ -Untereinheiten und eine dreidimensionale Käfigstruktur vorgeschlagen (SINN 1995), es gibt jedoch auch Hinweise auf lineare und ringförmige Gebilde (vgl. Abb. 2.3). Grundsätzlich kann man wohl von einer Mischung verschiedener Oligomere ausgehen, die miteinander im Gleichgewicht stehen (KAMINSKY 1998; CHEN & MARKS 2000).

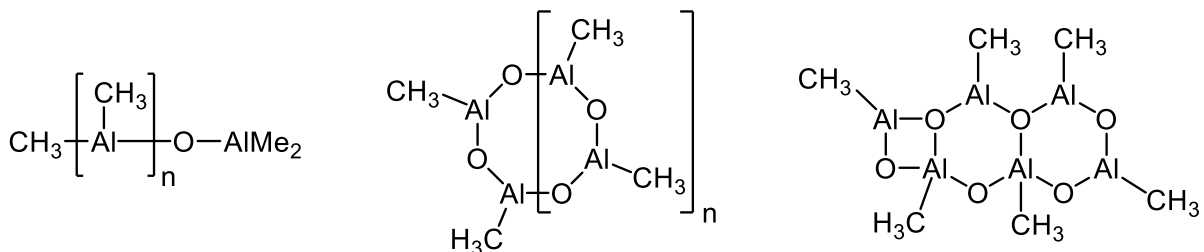
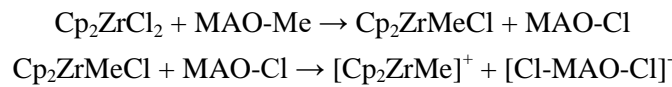


Abb. 2.3: Mögliche Strukturen von Methylaluminoxan-Oligomeren (CHEN & MARKS 2000).

Es wird angenommen, dass bei der Aktivierung eines Übergangsmetallocens, wie beispielsweise Bis(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid Cp_2ZrCl_2 , zuerst ein Ligandenaustausch mit MAO stattfindet und so eine Methylgruppe auf das Zirkonium übertragen wird. Anschließend abstrahiert MAO das

zweite Chlorid und erzeugt so einen kationischen Metallocen-Komplex mit freier Koordinationsstelle, der die aktive Katalysatorspezies darstellt. (KAMINSKY 1998)



Auch in vielen aktuellen Veröffentlichungen und Anwendungen wird MAO verwendet, oft in Form von modifiziertem Methylaluminoxan (MMAO). Dieses wird durch die Hydrolyse einer Mischung aus Trimethyl- und Triisobutylaluminum hergestellt und besitzt eine deutlich höhere Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln als normales MAO. (CHEN & MARKS 2000)

2.2.1.1.2 Phillips-Katalysator

Kurz vor der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde bei Phillips Petroleum Co. ebenfalls ein Katalysator entwickelt, der in der Lage ist, Ethylen zu HDPE zu polymerisieren (HOGAN & BANKS 1958). Es handelt sich dabei um einen heterogenen Katalysator bestehend aus Chrom(VI) auf einem anorganischen Trägermaterial. Die Arbeitsbedingungen dieses Katalysators in kommerziellen Prozessen liegen meist bei Drücken von 10–70 bar und Temperaturen um 70–250 °C (MCDANIEL 2010).

Bei der Herstellung wird eine Lösung von Chrom(VI)-oxid CrO_3 ⁶ meist auf Kieselgel aufgebracht und die Mischung bei etwa 800 °C in einem Luft- oder Sauerstoffstrom kalziniert. In diesem Prozess reagiert die Chromspezies mit den OH-Gruppen auf der Silica-Oberfläche, die übrigen Silanol-Gruppen werden dehydratisiert und bilden so eine inerte Oberfläche. Es bildet sich eine Struktur aus, wie sie in Abb. 2.4 zu sehen ist. (MCDANIEL 2010; WHITELEY 2012)

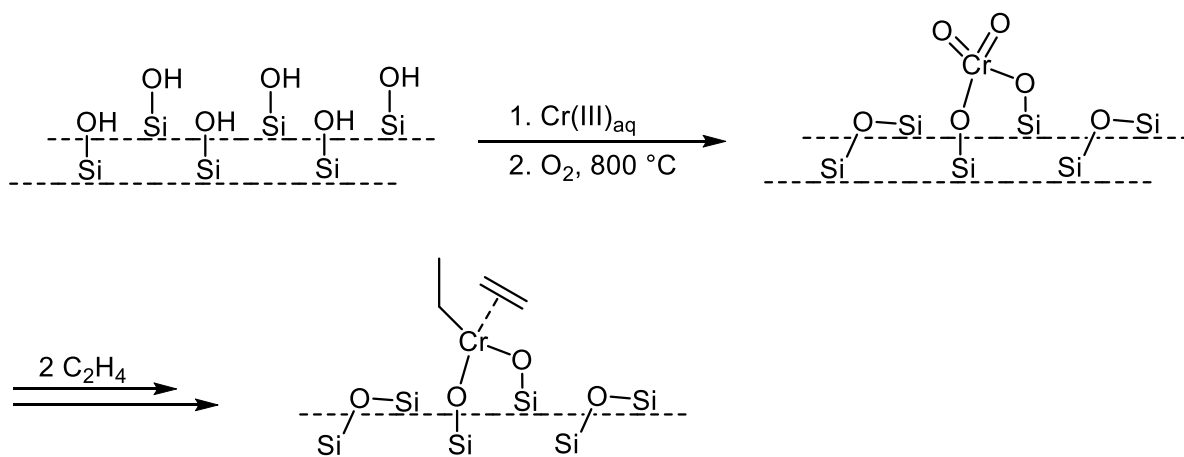


Abb. 2.4: Struktur des immobilisierten, kalzinierten Phillips-Katalysators und des möglichen aktiven Zentrums (THEOPOLD 2014).

⁶ Auf Grund der Giftigkeit von CrO_3 wird es heute normalerweise durch Cr(III) -Salze ersetzt, die bei der anschließenden Kalzinierung zu Cr(VI) oxidiert werden (MCDANIEL 2010).

Anders als die Ziegler-Katalysatoren benötigt der Phillips-Katalysator keinen organometallischen Aktivator, allerdings startet die Polymerisationsreaktion erst nach einer längeren Induktionsperiode. In dieser Zeit wird das fixierte Chrom(VI) reduziert und ein Chrom-Alkyl oder -Hydrid gebildet, in das dann Ethylen nach dem Cossee-Arlman-Mechanismus inserieren und die Polymerkette wachsen kann. Es gilt als gesichert, dass dieser Reduktionsschritt bei 80–120 °C zu einer Cr(II)-Spezies führt, wobei entweder Ethylen direkt oder ein eigens zugesetzter Stoff wie CO, AlEt₃ oder BEt₃ als Reduktionsmittel dienen. Mit Letzteren lässt sich die Induktionsperiode zum Teil drastisch verkürzen. Es wird vermutet, dass sich dann ein Chrom(III)-Alkyl/-Hydrid bildet, von dem aus die Polymerisation starten kann. Trotz vieler Spekulationen bleibt der genaue Mechanismus dieser Selbstaktivierung jedoch bis heute noch ungeklärt. Diskutiert wurden beispielsweise die Bildung eines Alkyldens mit einer Cr-C-Doppelbindung oder die Übertragung eines Protons von einer benachbarten, nicht dehydratisierten Silanol-Gruppe auf das Chrom, wobei diese Möglichkeiten jedoch teilweise experimentellen Erkenntnissen widersprechen. (MCDANIEL 2010)

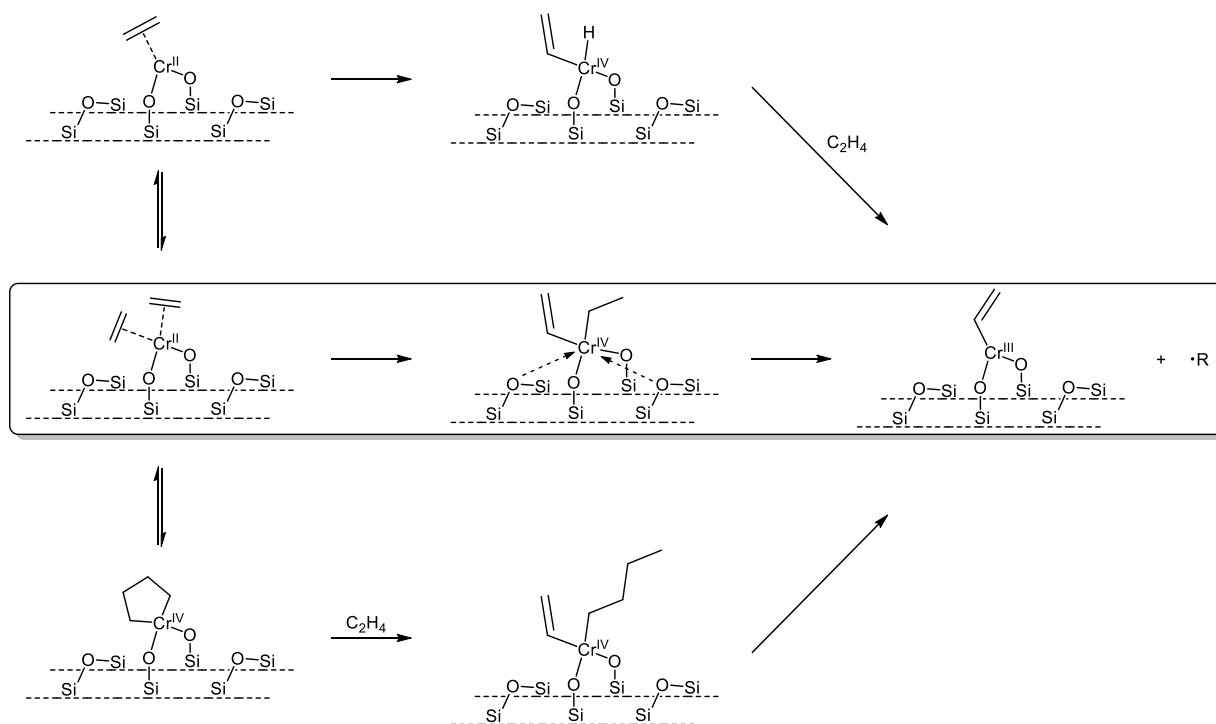


Abb. 2.5: Mögliche Reaktionswege zur Bildung der katalytisch aktiven Cr(III)-Spezies in der Phillips-Polymerisation von Ethen (FONG et al. 2016).

Eine aktuelle Studie von Scott et al. (FONG et al. 2016) untersuchte mit Hilfe computerchemischer Methoden einen Mechanismus, der zuerst von Kissin und Brandolini postuliert wurde (KISSIN & BRANDOLINI 2008) und bei dem durch eine oxidative Addition von Ethen unter Oxidation von Cr(II) zu Cr(IV) die initiale Cr-C-Bindung ausgebildet wird. Durch eine Ein-Elektronen-Reduktion und Bildung eines Alkyl-Radikals entsteht dann die aktive Organo-Cr(III)-Spezies. Es wurden mehrere mögliche Reaktionswege untersucht und es stellte sich der in Abb. 2.5 mittig dargestellte Weg als der energetisch begünstigte heraus, wobei aber die beiden anderen auch als Konkurrenzreaktionen ablaufen können. Einen wichtigen Einfluss haben offenbar auch benachbarte, hemilabile Siloxan-

Gruppen, die an das Chrom-Zentrum koordinieren können und die Energiebarrieren für bestimmte Reaktionsschritte verringern oder auch erhöhen können.

2.2.1.2 Oligomerisierung

Auch wenn der Großteil des weltweit produzierten Ethens zu PE weiterverarbeitet wird, ist die Oligomerisierung von Ethen zu leichten Olefinen (etwa 4–18 C-Atome) von großem industriellen Interesse. Auf Grund der Reaktivität der Doppelbindung sind sie wertvolle Bausteine für eine große Bandbreite industrieller und kommerzieller Produkte. Je nach Anwendung sind vor allem lineare α -Olefine, also unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung am Anfang der Kette, von hoher Bedeutung. Diese finden häufig Verwendung als Monomere für die Copolymerisation mit Ethen oder zur Herstellung von Weichmachern, Tensiden oder Schmierstoffen. (GRIESBAUM et al. 2013)

Für die Verwendung als Treibstoff kommen, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, entweder kurzkettige, verzweigte (C_4 – C_{12}) oder langkettige, unverzweigte Kohlenwasserstoffe (C_{10} – C_{22}) in Frage. Erstere sind für Benzin mit hoher Octanzahl geeignet, während letztere im Diesel für eine ausreichend hohe Cetanzahl sorgen.

2.2.1.2.1 Oligomerisierung nach den Prozessen von Gulf Oil und Ethyl Corporation

Auch bei der Produktion von leichten Oligomeren des Ethens geht ein Teil der industriellen Prozesse auf die Arbeit von Ziegler et al. zurück. Noch vor der Entwicklung des Polymerisations-Katalysators wurde bei der Arbeit an Aluminiumalkyl-Verbindungen die sogenannte Aufbaureaktion entdeckt (ZIEGLER 1952). Dabei findet eine Oligomerisierung von Ethylen an Triethylaluminium statt. Realisiert wurde diese Reaktion in den Prozessen der Firmen Gulf Oil (FERNALD et al. 1968) und Ethyl Corporation (LANIER 1975), heute wird diese Technologie vor allem von Chevron Phillips Chemical (Gulf Oil) und Ineos (Ethyl Corp.) angewendet (GRIESBAUM et al. 2013).

Anfang der 50er Jahre bemerkten Ziegler et. al, dass sich Aluminiumhydrid AlH_3 mit Ethen in einer Additionsreaktion zu Triethylaluminium umsetzen lässt. Bei höheren Temperaturen (100–120 °C) bleibt diese Reaktion aber nicht beim $AlEt_3$ stehen, sondern es findet dann auch eine Insertion von Ethylen in die Al-C-Bindung statt. Durch die wiederholte Insertion entstehen so langkettige Aluminiumalkyle. Bei etwa 200 °C zerfallen diese Aluminiumalkyle durch eine β -H-Eliminierung zu α -Olefinen und einem Aluminiumhydrid R_2Al-H , welches sofort wieder zur entsprechenden Ethylaluminium-Verbindung R_2Al-Et abreagiert. In diesem Prozess, dargestellt in Abb. 2.6, lässt sich also durch die Temperaturführung die Länge der gebildeten Oligomere gezielt beeinflussen. (ZIEGLER 1952)

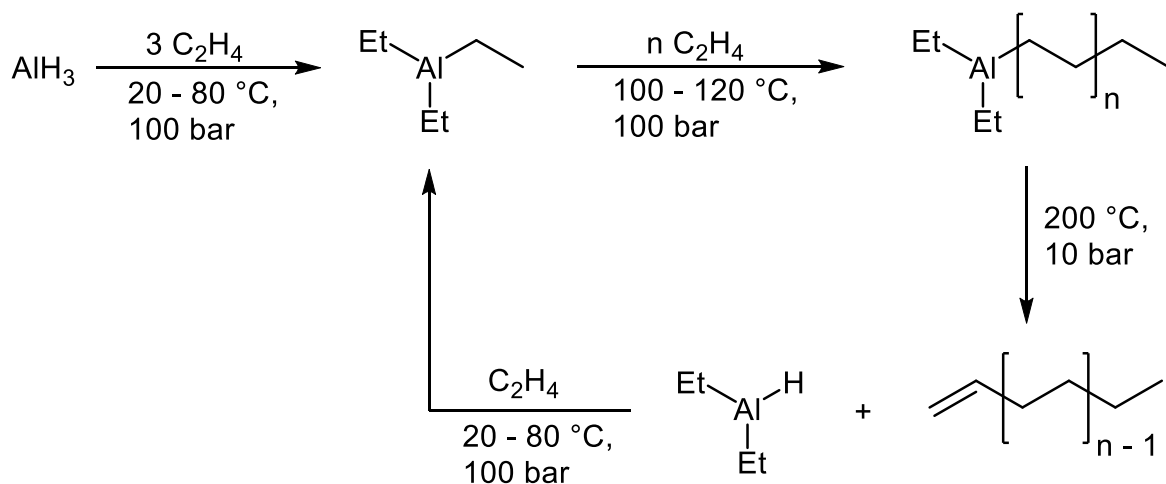


Abb. 2.6: Reaktionsschema der aluminiumalkyl-katalysierten Oligomerisierung von Ethen (ZIEGLER 1952; BEHR 2005).

Im Gulf-Oil-Prozess wird dieser Reaktionszyklus in einem Reaktor bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und 250 bar mit katalytischen Mengen Triethylaluminium durchgeführt. Als Produktstrom wird mit einer Selektivität von $94\text{--}98 \%$ eine Mischung von α -Olefinen mit $4\text{--}30 \text{ C}$ -Atomen erhalten. Die Zusammensetzung entspricht einer Schulz-Flory-Verteilung (siehe unten). (ERNST & PETZNY 2005)

Im Verfahren der Ethyl Corporation werden zusätzlich die kürzeren Oligomere (vor allem C_4) abgetrennt und in einer zweiten Stufe mit länger-kettigen Aluminiumalkylen umgesetzt. Dadurch werden in einer Transalkylierung die gewünschten höheren Olefine ($\text{C}_6\text{--}\text{C}_{18}$) und kurz-kettige Aluminiumalkyle gebildet. Letztere werden isoliert und mit Ethylen zu den in Stufe 2 benötigten Aluminiumalkylen verlängert. Durch diese Recycling-Schritte erhält man eine engere Produktverteilung, ähnlich der Poisson-Verteilung, aber auch einen höheren Anteil an verzweigten Oligomeren. (ERNST & PETZNY 2005)

In den meisten Oligomerisierungsverfahren entsteht keine definierte Zielverbindung, sondern immer eine Mischung von Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Molekülmasse. Die Zusammensetzung dieser Mischungen, die Molmassenverteilung, lässt sich oft durch eine Verteilungsfunktion mathematisch beschreiben. Gängige Modelle, die vor allem in der Polymerchemie Anwendung finden, aber auch auf Oligomerisierungsreaktionen zutreffen können, sind die Poisson- und die Schulz-Flory-Verteilung (MCNAUGHT & WILKINSON 1997b; MCNAUGHT & WILKINSON 1997a):

Poisson-Verteilung:
$$f_w(x) = e^{-a} \frac{a^{x-1}}{(x-1)!}$$

Schulz-Flory-Verteilung:
$$f_w(x) = a^2 x (1 - a)^{(x-1)}$$

Dabei sind x ein Maß für die Kettenlänge, C-Zahl oder Molmasse, $f_w(x)$ die Wahrscheinlichkeit/Häufigkeit mit der die Kettenlänge x auftritt und a ein empirischer Parameter mit $a > 0$ für die Poisson- und $0 < a < 1$ für die Schulz-Flory-Verteilung.

Der Parameter a bestimmt maßgeblich die genaue Form der Verteilungsfunktion. Im Fall der Schulz-Flory-Verteilung kann er anschaulich als die Wahrscheinlichkeit für einen Abbruch der Oligomerisierung und Freisetzung des Produkts angesehen werden⁷. Je größer a , desto wahrscheinlicher findet ein Kettenabbruch statt und desto kürzere Oligomere werden gebildet. In der Praxis bestimmt die Konkurrenz zwischen Aufbaureaktion und β -H-Eliminierung die Kettenlänge der gebildeten Olefine und kann durch die eingesetzten Katalysatoren, Lösungsmittel oder Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Wie verschiedene Faktoren die Produktverteilung bei Ziegler-Katalysatoren beeinflussen können, wird unter 2.2.1.2.2 genauer besprochen.

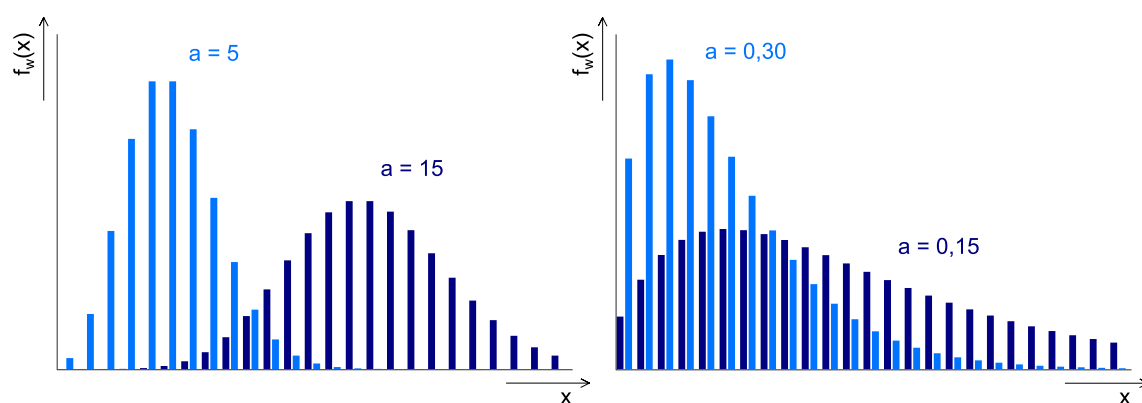


Abb. 2.7: Beispielhafte Poisson- (rechts) und Schulz-Flory-Verteilungen (links) mit $x = 1-25$ und verschiedenen Werten für a .

2.2.1.2.2 Exxon- und α -Sablín-Prozess

Auch Katalysatorkombinationen ähnlich der Ziegler-Natta-Katalysatoren werden zur Oligomerisierung eingesetzt, so zum Beispiel in den Verfahren von Exxon oder Sabic und Linde (α -SABLÍN-Prozess). Dabei wird jeweils ein homogener metallorganischer Mischkatalysator aus einem Alkylaluminiumchlorid und einer Titan- bzw. Zirconium-Verbindung verwendet. Weitere ähnliche Verfahren werden von Axens/IFP (Alpha-Select-Prozess) und UOP/Dow Chemical (Linear-1-Prozess) betrieben. (GRIESBAUM et al. 2013; ERNST & PETZNY 2005)

Die Voraussetzung, dass diese Katalysatoren keine hochmolekularen Polymere, sondern kurz-kettige Oligomere von Olefinen herstellen ist, dass die Reaktionen, die den Abbruch des Kettenwachstums bewirken, verstärkt auftreten. Dazu gehört vor allem die β -Hydrid-Eliminierung, die bei der Polymerisation nur in minimalem Ausmaß vorkommt, bei der Oligomerisierung jedoch deutlich häufiger stattfindet. Je größer das Verhältnis der Rate der Kettenabbruch-Reaktion zur Rate der Kettenverlängerung ist, desto kürzere Oligomere werden gebildet.

⁷ In der Literatur werden oft Werte für die Wahrscheinlichkeit der Kettenverlängerung angegeben (als a oder K), dabei gilt: a bzw. $K = 1 - a$.

Kontrolliert werden kann der Kettenabbruch durch die genaue Zusammensetzung des Katalysators und die Reaktionsbedingungen. Verschiedene Untersuchungen lassen für Ti/Al-Katalysatoren auf folgende Faustregeln schließen (SKUPINSKA 1991):

- *Temperatur:* Mit steigender Temperatur steigt das Molekulargewicht der Produkte. Grund dafür ist vermutlich die höhere Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion, die dann leichter einsetzt.
- *Druck:* Das Molekulargewicht steigt üblicherweise auch mit steigendem Ethylendruck.
- *Katalysator-Konzentration:* Eine geringere Katalysator-Konzentration führt zu kürzeren Oligomeren, während mit steigender Katalysator-Konzentration ein höherer Anteil an Polymeren erhalten wird.
- *Lösungsmittel:* Die Verwendung von polaren Lösungsmitteln führt zu einem höheren Anteil an kurzen Oligomeren.
- *Aluminiumorganische Verbindung:* Eine höhere Lewis-Acidität (beispielsweise von AlEt_2Cl im Vergleich zu AlEt_3) führt ebenfalls zu kürzeren Kettenlängen.
- *Liganden am Titan:* Donor-Liganden (z. B. Alkoxide) führen zu einer schwächeren positiven Partialladung am Titan und damit zu einer geringer polarisierten $\text{C}_\beta\text{-H}$ -Bindung. Dadurch wird die $\beta\text{-H}$ -Eliminierung erschwert und das Molekulargewicht der Produkte erhöht. In Gegensatz dazu bewirken Liganden wie Halogenide oder sonstige Akzeptoren eher die Bildung leichter Olefine.

Auf diese Weise werden bei Exxon mit TiCl_4 und einem Alkylaluminiumchlorid in einem homogenen Prozess bei 25–70 °C $\text{C}_4\text{--C}_{100}$ -Oligomere hergestellt. Der α -Salin-Prozess setzt einen Zirkonium-Komplex in Kombination mit einem Alkylaluminiumchlorid bei 50–80 °C und 20–40 bar ein und erzeugt mit hoher Selektivität hauptsächlich $\text{C}_4\text{--C}_8$ α -Olefine. (GRIESBAUM et al. 2013; ERNST & PETZNY 2005)

2.2.1.2.3 Shell Higher Olefin Process

Das bedeutendste Verfahren heutzutage ist der Shell Higher Olefin Process (SHOP), mit dem derzeit die größte Menge an linearen Olefinen produziert wird, insgesamt ca. 1.280.000 t/a. Der Prozess wurde 1968 von der Shell Development Company entwickelt und besteht aus drei individuellen Schritten: Oligomerisierung, Isomerisierung und Metathese. (KEIM 2013; GRIESBAUM ET AL. 2013)

Zuerst wird Ethen über einen Nickel-Phosphin-Komplex zu linearen α -Olefinen mit etwa 4–40 C-Atomen oligomerisiert. Die gewünschten $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ -Oligomere werden abgetrennt und die leichteren ($\text{C}_4\text{--C}_{10}$) und schwereren ($>\text{C}_{18}$) Fraktionen gemeinsam über einen Magnesiumoxid-Katalysator zu internen Olefinen isomerisiert. Durch eine Metathese an einem Rhenium- oder Molybdän-Katalysator reagieren die internen $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ - und C_{20+} -Alkene zu einem Kohlenwasserstoffgemisch, in dem wieder Produkte mit der gewünschten Molmasse vorhanden sind. Die etwa 10–15 % internen Olefine mit 11–14 C-Atomen werden abgetrennt, alle anderen Metatheseprodukte können wieder in den Prozess

zurückgeführt werden. Auf diese Weise lässt sich ein nahezu vollständiger Umsatz des Ethens in die gewünschten Monoolefine erreichen. (ERNST & PETZNY 2005)

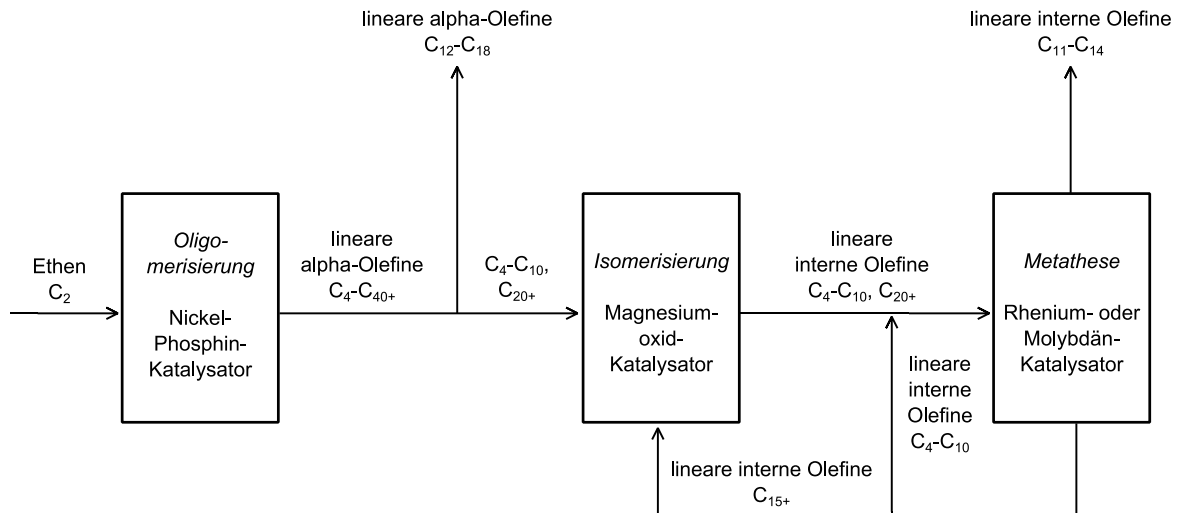


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des Shell Higher Olefin Prozesses (KEIM 2013).

Für den Shell Higher Olefin Process wurde von Keim et al. in den 60er und 70er Jahren ein neuer Typus von Katalysatoren zur Oligomerisierung von Ethylen eingeführt: Nickel-Komplexe mit einem zweizähligen *P,O*-Chelatligand (Phosphanylenolato-Ligand) und zwei einfach gebundenen Liganden, meist ein tertiäres Phosphin und ein organischer Rest (KEIM 2013). Einige typische Beispiele für katalytisch aktive Komplexe sind in Abb. 2.9 zu sehen.

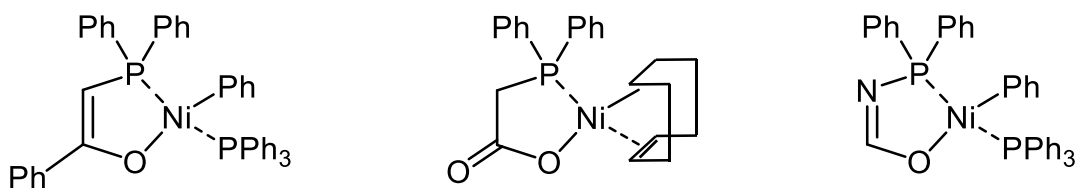


Abb. 2.9: Strukturformeln einiger SHOP-Katalysatoren (KEIM et al. 1978; KEIM 1984).

Diese Katalysatoren, heute auch bekannt als SHOP-artige Katalysatoren, oligomerisieren Ethylen zu einer Mischung linearer α -Olefine mit einer Schulz-Flory-Verteilung. Die Reaktionsbedingungen bei denen der SHOP-Prozess durchgeführt wird liegen bei 80–120 °C und 70–140 bar. Dabei wird kein Cokatalysator zur Aktivierung der Komplexe benötigt. Eine weitere Besonderheit des Verfahrens liegt darin, dass der Katalysator in einem polaren Lösungsmittel, z. B. 1,4-Butandiol, gelöst wird, mit dem sich die gebildeten Oligomere nicht mischen. Am Ende der Reaktion liegen so zwei Phasen vor, die einfach getrennt werden können und die Katalysatorlösung kann wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. (KEIM 1984)

Die Herstellung der SHOP-Katalysatoren erfolgt durch eine oxidative Addition eines Phosphor-Ylids an eine Nickel(0)-Verbindung, zum Beispiel Bis(cyclooctadien)nickel(0) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, in Gegenwart eines tertiären Phosphins, meist Triphenylphosphin PPh_3 . Die Phenyl-Gruppe des Ylids wird dabei auf das Nickel übertragen. (KEIM et al. 1978; KUHN et al. 2007)

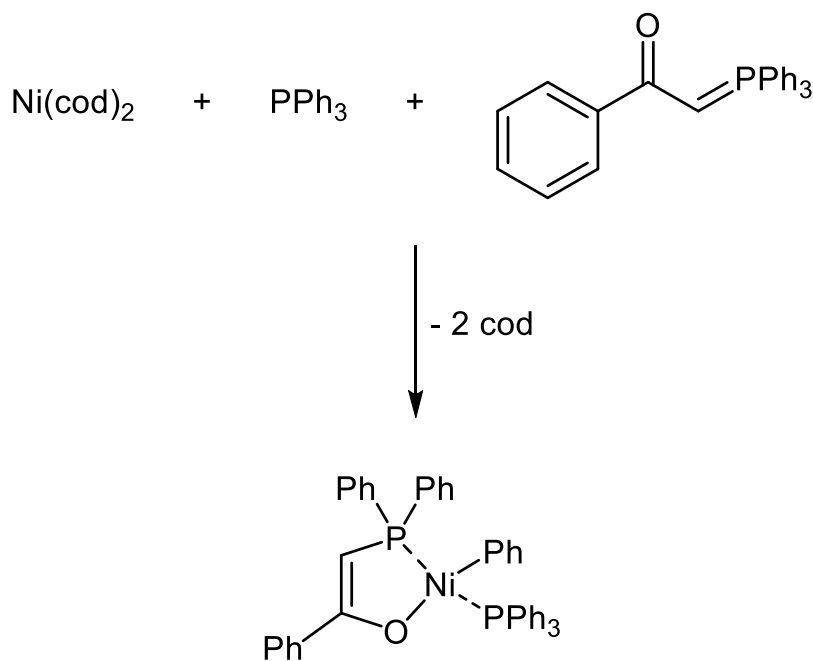


Abb. 2.10: Synthese des SHOP-Katalysators aus einem Phosphor-Ylid, Triphenylphosphin und Nickel(0) (KEIM et al. 1978).

Der Mechanismus der SHOP-Katalyse verläuft vermutlich über die initiale Bildung einer Nickel-Hydrid-Spezies als aktiven Komplex. Diese These wird durch NMR-spektroskopische Untersuchungen (MÜLLER et al. 1989) sowie die Detektion von Styrol in der Reaktionslösung (KEIM 1984) gestützt. Durch die Dissoziation des Phosphin-Liganden vom Nickel-Zentrum entsteht dort eine freie Koordinationsstelle, an der sich Ethylen anlagern und so den Katalysezyklus einleiten kann. Die weitere Reaktion verläuft dann über einen Cossee-Arlman-Mechanismus analog zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren (KEIM 1984): Anlagerung von Ethylen an das Nickel-Zentralatom – migratorische Insertion des koordinierten Moleküls in die Ni-H- bzw. Ni-C-Bindung unter Bildung einer Alkylkette in *trans*-Stellung zum Phosphor und erneuter Entstehung einer freien Koordinationsstelle – Isomerisierung durch Übertragung der Alkylkette auf die stärker koordinierende Position *trans* zum Sauerstoff – Kettenaufbau durch Wiederholung dieser Schritte – Kettenabbruch durch Eliminierung des Olefins und Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies (siehe auch Abb. 2.11).

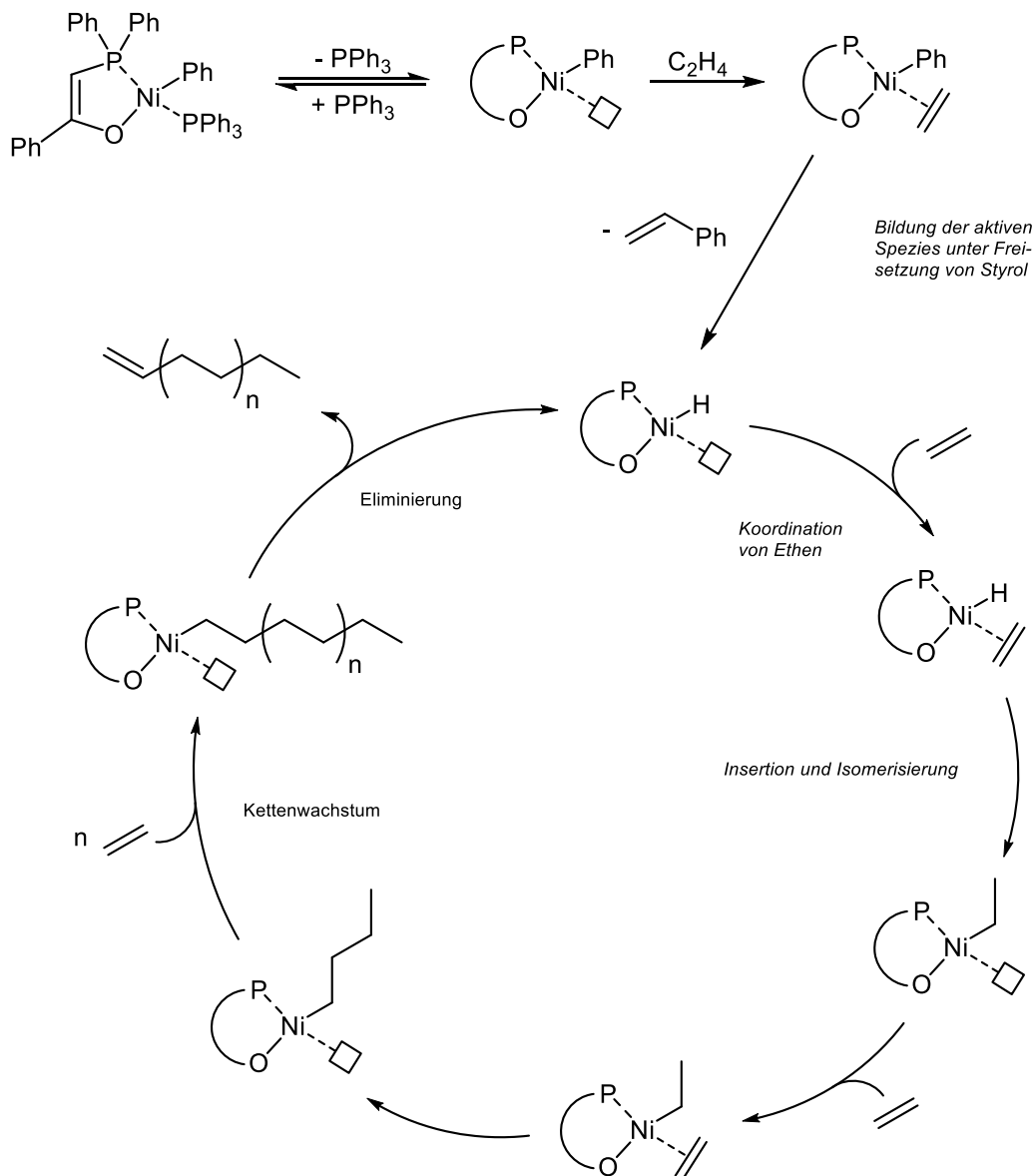


Abb. 2.11: Bildung der aktiven Spezies und katalytischer Kreislauf des Shell Higher Olefin Process (KEIM 1984; KUHN et al. 2007).

2.2.1.2.4 Selektive Oligomerisierung

In allen bisher genannten Verfahren entsteht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlicher Kettenlänge. Mit der zunehmenden Verwendung von 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen als Comonomere für die LLDPE-Produktion stieg jedoch das Interesse daran, diese stark nachgefragten Oligomere gezielt herzustellen (MCGUINNESS 2011). So gehören zu den neueren Entwicklungen Katalysatoren und Verfahren, die eine selektive Oligomerisierung von Ethen zu ausgesuchten Produkten ermöglichen.

In Axens' Alphabutol-Verfahren wird seit ca. 1980 über einen modifizierter Ziegler-Katalysator (ZIEGLER & MARTIN 1960) mit einer Selektivität von etwa 93 % Ethen zu 1-Buten dimerisiert (Reaktionsbedingungen: 50–60 °C, 23–27 bar) (MCGUINNESS 2011).

Die Trimerisierung von Ethylen wurde erstmals von Chevron Phillips im Jahr 2003 kommerzialisiert. In dieser homogenen Katalyse wird ein Chrom-Komplex zusammen mit einem Alkylaluminiumchlorid als Aktivator verwendet. Die Reaktionsbedingungen liegen bei ca. 55 bar Druck und einer Temperatur von 110–130 °C. Bei Ethylenumsätzen von 65–70 % kann eine Selektivität von bis zu 95 % für 1-Hexen erreicht werden. Ein ähnlicher Prozess ist derzeit bei SABIC und Linde in Entwicklung. (GRIESBAUM et al. 2013)

Seit 2014 betreibt Sasol die weltweit erste Anlage zur selektiven Tetramerisierung von Ethen zu 1-Octen (OGJ EDITORS 2014). Das verwendete Katalysatorsystem basiert auf der Kombination eines Chrom-Komplexes und Methylaluminoxan. Ausgehend von Laborversuchen bei 45 °C und 45 bar, ist eine Selektivität von über 70 % für 1-Octen möglich (BOLLMANN et al. 2004).

Die Trimerisierung von Ethen durch Chrom-Verbindungen wurde erstmals 1967 von Manyik et al. als Nebenreaktion bei der Ethylenpolymerisation mit dem Phillips-Katalysator bemerkt (MANYIK et al. 1977). 10 Jahre nach seiner Entdeckung wurde diese katalytische Reaktion in einer Veröffentlichung der gleichen Autoren genauer untersucht und ein möglicher Reaktionsmechanismus diskutiert (DIXON et al. 2004). Erst weitere knapp 15 Jahre später wurde die Reaktion von Phillips Petroleum Co. aufgegriffen und in den folgenden Jahren zum ersten industriellen Trimerisierungsverfahren weiterentwickelt. (REAGEN 1991; REAGEN et al. 1994; REAGEN et al. 1998)

Als bester Katalysator stellte sich eine Mischung aus einer Chrom(III)-Quelle (z. B. Chrom-tris(2-ethylhexanoat) $\text{Cr}(\text{EH})_3$), dem Liganden 2,5-Dimethylpyrrol (2,5-DMP) und den Aktivatoren Triethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid heraus. Dabei werden beide aluminiumorganischen Verbindungen zur gleichen Zeit eingesetzt, da beobachtet wurde, dass durch die Zugabe von Diethylaluminiumchlorid oder anderen halogenierten Verbindungen (z. B. GeCl_4 , SnCl_4) eine deutliche Steigerung der Aktivität und Selektivität des Katalysators erreicht werden kann. Infolge dessen können in dem Prozess aus dem eingesetzten Ethen >99 % flüssige Produkte und insgesamt 93 % 1-Hexen erzeugt werden. (FREEMAN et al. 1999; DIXON et al. 2004)

Im Bemühen diesen Effekt zu erklären, wurde die Bildung eines $[\text{CrAlEt}_3]^-$ -Gegenions postuliert, das während des gesamten Katalysezyklus am Chrom koordiniert bleibt und dadurch die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion absenkt. Unter Einwirkung von Ethylen entsteht dann eine aktive Spezies, wie sie in Abb. 2.12 zu sehen ist. (RENSBURG et al. 2004; DIXON et al. 2004)

Als allgemein anerkannt gilt dann der weitere Verlauf der Reaktion: anders als beim Cossee-Arlman-Mechanismus wächst am Metall-Zentrum keine lineare Alkylkette, vielmehr bildet sich intermediär ein metallorganischer Heterocyclus. Dieser metallazyklische Mechanismus wurde erstmals 1977 von Manyik et al. (MANYIK et al. 1977) vorgeschlagen und seither in vielen weiteren Publikationen diskutiert. (DIXON et al. 2004; MCGUINNESS 2011) Im Allgemeinen findet dabei im ersten Schritt die Koordination von zwei Ethenmolekülen an das Chrom-Zentrum statt. Darauf folgt eine oxidative Addition unter Bildung eines Metallacyclopentans. Nun kann sich, wie erstmals von Briggs 1989 vorgeschlagen (BRIGGS 1989), ein weiteres Ethylenmolekül anlagern und in die Cr-C-Bindung

insertieren, sodass sich ein Siebenring bildet. Der so gebildete Chromacycloheptan-Ring öffnet sich nach Briggs dann zu einer Chrom-Hexenyl-Hydrid-Spezies, aus der durch reduktive Eliminierung das 1-Hexen freigesetzt wird (DIXON et al. 2004). Dieser vollständige Katalysezyklus ist schematisch in Abb. 2.12 dargestellt.

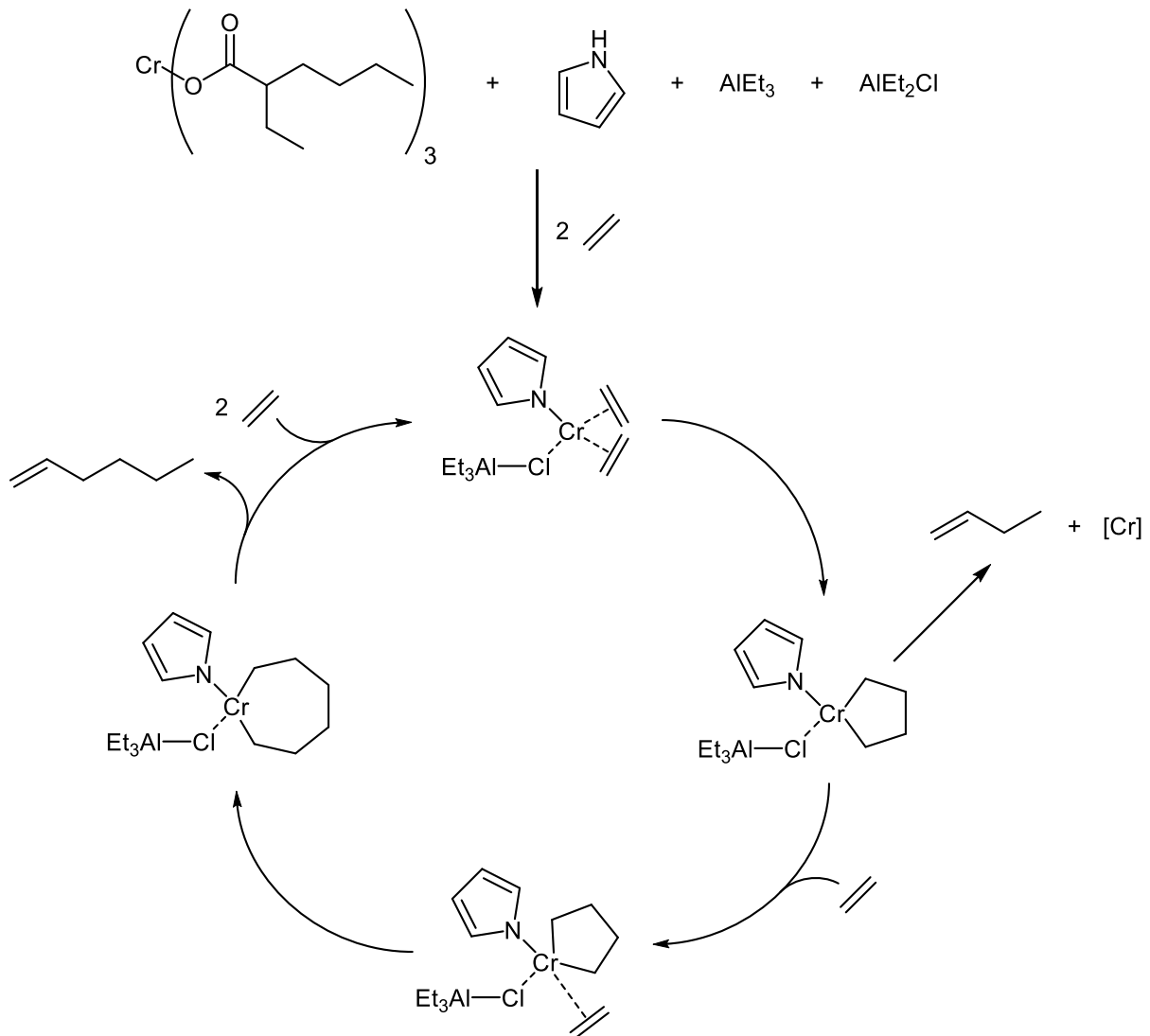


Abb. 2.12: Metallazyklischer Mechanismus der selektiven Ethylentrimierung mit dem Phillips-System (MANYIK et al. 1977; RENSBERG et al. 2004; DIXON et al. 2004).

Die hohe Selektivität dieser Reaktion entsteht durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Ringbildung und Ringöffnung. Für die selektive Bildung von 1-Hexen muss die Öffnung des Chromacyclopentan-Rings langsamer sein, als die Insertion eines weiteren Ethenmoleküls und der Zerfall des Chromacycloheptans muss wiederum schneller stattfinden, als die Bildung eines noch größeren Rings. (BRIGGS 1989)

Unterstützt wird der Vorschlag des metallazyklischen Mechanismus durch Kristallstrukturen stabiler Chromacyclopentan-Derivate (MEIJBOOM et al. 1990; EMRICH et al. 1997) und durch Deuterium-

markierte Oligomerisierungsreaktionen, bei denen die Isotopenverteilung in den Reaktionsprodukten auf den genannten Mechanismus hindeutet (AGAPIE et al. 2004). Durch dichtefunktionaltheoretische Betrachtungen konnte gezeigt werden, dass die Bildung des Siebenrings und dessen anschließender Zerfall im Vergleich zur Dimerisierung oder zur weiteren Vergrößerung des Ringsystems energetisch begünstigt ist (YANG et al. 2014).

Trotz der energetischen Benachteiligung gelang es jedoch Forschern bei Sasol durch Veränderung der Ligandenstruktur die Selektivität dieser Reaktion hin zu 1-Octen zu verschieben (BOLLMANN et al. 2004). Dabei werden Chrom-Komplexe mit dreizähligen PNP-Liganden eingesetzt, wie sie in Abb. 2.13 zu sehen sind. Derartige Komplexe wurden zuerst von der Firma BP als sehr aktive und selektive Katalysatoren für die Ethen-Trimerisierung⁸ (Abb. 2.13 a) vorgestellt (CARTER et al. 2002), durch Modifikation der Liganden gelang jedoch die erste selektive Tetramerisierung von Ethylen (Abb. 2.13 b). Zusammen mit Cr(acac)₃ und MAO als Aktivator konnte 1-Octen mit einer Selektivität von bis zu 67 wt% hergestellt werden, während C₆-Produkte nur zu etwa 14 wt% gebildet wurden (BOLLMANN et al. 2004).

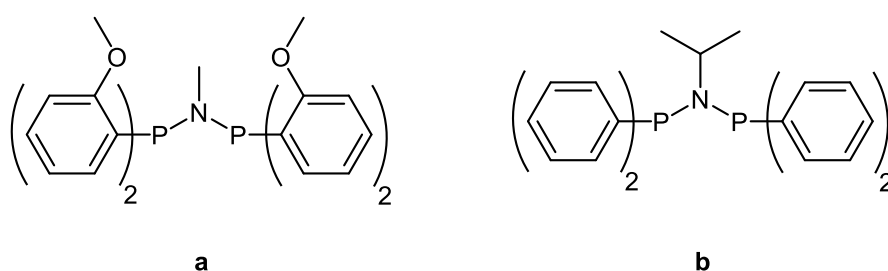


Abb. 2.13: Strukturen der ersten PNP-Chelatliganden zur selektiven Tri- (a) und Tetramerisierung (b) von Ethylen. (CARTER et al. 2002; BOLLMANN et al. 2004)

In weiteren Studien konnte gezeigt werden, dass vor allem der sterische Anspruch und die koordinativen Eigenschaften des Liganden die Selektivität zu 1-Hexen oder 1-Octen bestimmen. Bei Substitution der P-Phenylgruppen zeigte sich, dass die Selektivität für C₆-Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Anzahl und Größe der *ortho*-Substituenten steigt. Der Einfluss von *meta*- und *para*-Substituenten ist schwach, da diese das Nickel-Zentrum nur gering abschirmen (BLANN et al. 2005; LEEUWEN et al. 2011). Durch den Austausch des Methyl-Substituenten am Stickstoff des Liganden durch Isopropyl- oder Cyclohexyl-Gruppen konnte zwar zuerst eine Erhöhung der Octen-Selektivität festgestellt werden, durch noch größere Gruppen wird dieser Effekt jedoch wieder umgekehrt. Insgesamt haben sterisch anspruchsvolle N-Substituenten aber einen positiven Einfluss auf die kombinierte Selektivität für C₆ und C₈ (MCGUINNESS 2011; LEEUWEN et al. 2011). Eine weitere wichtige Rolle spielen Donor-Substituenten, wie z. B. die Methoxy-Gruppen von Ligand a in Abb. 2.13, die an das Metallzentrum koordinieren können. Durch Variation der Position dieses Substituenten am Phenyl-Ring konnte gezeigt werden, dass bereits eine *ortho*-Methoxy-Gruppe

⁸ Selektivität von bis zu 90 wt% für 1-Hexen mit Ligand a (Abb. 2.13), CrCl₃(THF)₃ und MAO bei 80°C und 20 bar Ethendruck (LEEUWEN et al. 2011).

ausreicht, um die Selektivität der Reaktion hauptsächlich auf die Trimerisierung zu beschränken. Der gleiche Substituent in *meta*- oder *para*-Position konnte diesen Effekt jedoch nicht aufweisen (OVERETT et al. 2005b).

Analog zu den Experimenten bei der Trimerisierung wurden auch für die Tetramerisierung Reaktionen mit einer Mischung aus deuteriertem und nicht-deuteriertem Ethylen durchgeführt. Auf Grund der Isotopomerenverteilung der gebildeten Alkene konnte auch hier ein Cossee-Arlman-Mechanismus ausgeschlossen werden, Vielmehr wurde gezeigt, dass die Reaktion ebenfalls über ein metallazyklisches Intermediat verlaufen muss (OVERETT et al. 2005a). Wie genau die Struktur dieses Intermediats aussehen und die selektivitätsbestimmenden Schritte ablaufen könnten, wird jedoch bis heute diskutiert (LEEUWEN et al. 2011; BRITOVSEK et al. 2015). So könnten die kleineren PNP-Liganden die Insertion eines vierten Ethenmoleküls und damit die Ausdehnung des Ringsystems auf eine Chromacyclononan-Struktur ermöglichen. Aus dieser kann, wie bei der Trimerisierung, durch eine β -H-Eliminierung und anschließende reduktive Eliminierung das Produkt gebildet werden. Denkbar ist auch ein β -H-Transfer vom Chromacycloheptan-Ring auf ein koordiniertes Ethenmolekül, wodurch eine Hexenyl-Ethyl-Chrom-Spezies gebildet wird, aus der dann 1-Octen durch eine reduktive Eliminierung freigesetzt wird (OVERETT et al. 2005a). Alternativ wurde von Rosenthal et al. ein Mechanismus postuliert, in dem ein zweikerniger Metallazyklus gebildet wird, wie er in Abb. 2.14 zu sehen ist (PEITZ et al. 2010). Ein weiteres Modell, das von DFT-Berechnungen unterstützt wird, wurde erst kürzlich von Britovsek et al. veröffentlicht (BRITOVSEK et al. 2015; BRITOVSEK & MCGUINNESS 2016). Darin werden als Schlüsselschritte für die Tetramerisierung sowohl die Bildung eines Chromacyclononans als auch eines Bis-(Ethylen)-Chromacyclopentan-Komplexes, in dem zeitgleich zwei Ethenmoleküle an das Metallzentrum koordinieren, angegeben. Es wird vermutet, dass der Weg über die doppelte Ethylen-Koordination überwiegt, die Beteiligung von Chromacyclononan kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. 1-Hexen wird hingegen nur dann selektiv gebildet, wenn sich ausschließlich ein Ethen an das Chromacyclopentan-Zentrum anlagert. Dies erklärt auch warum sterisch anspruchsvolle Liganden oder Chrom-koordinierende Substituenten zur Trimerisierung führen, da derartige Liganden den Zugang zum aktiven Zentrum des Katalysators einschränken und dadurch die Reaktion über einen Bis-(Ethylen)-Komplex verhindern.

Auch für den Titan-katalysierten Alphabutol-Prozess wird oft ein Reaktionsmechanismus über einen Metallazyklus angenommen, bei dem das Reaktionsprodukt offenbar bereits aus dem Metallacyclopentan eliminiert wird. Es existieren allerdings auch diverse experimentelle Erkenntnisse, die auf einen Cossee-Arlman-ähnlichen Mechanismus hinweisen. Abschließend konnte der Mechanismus dieser Reaktion bisher nicht geklärt werden. (MCGUINNESS 2011)

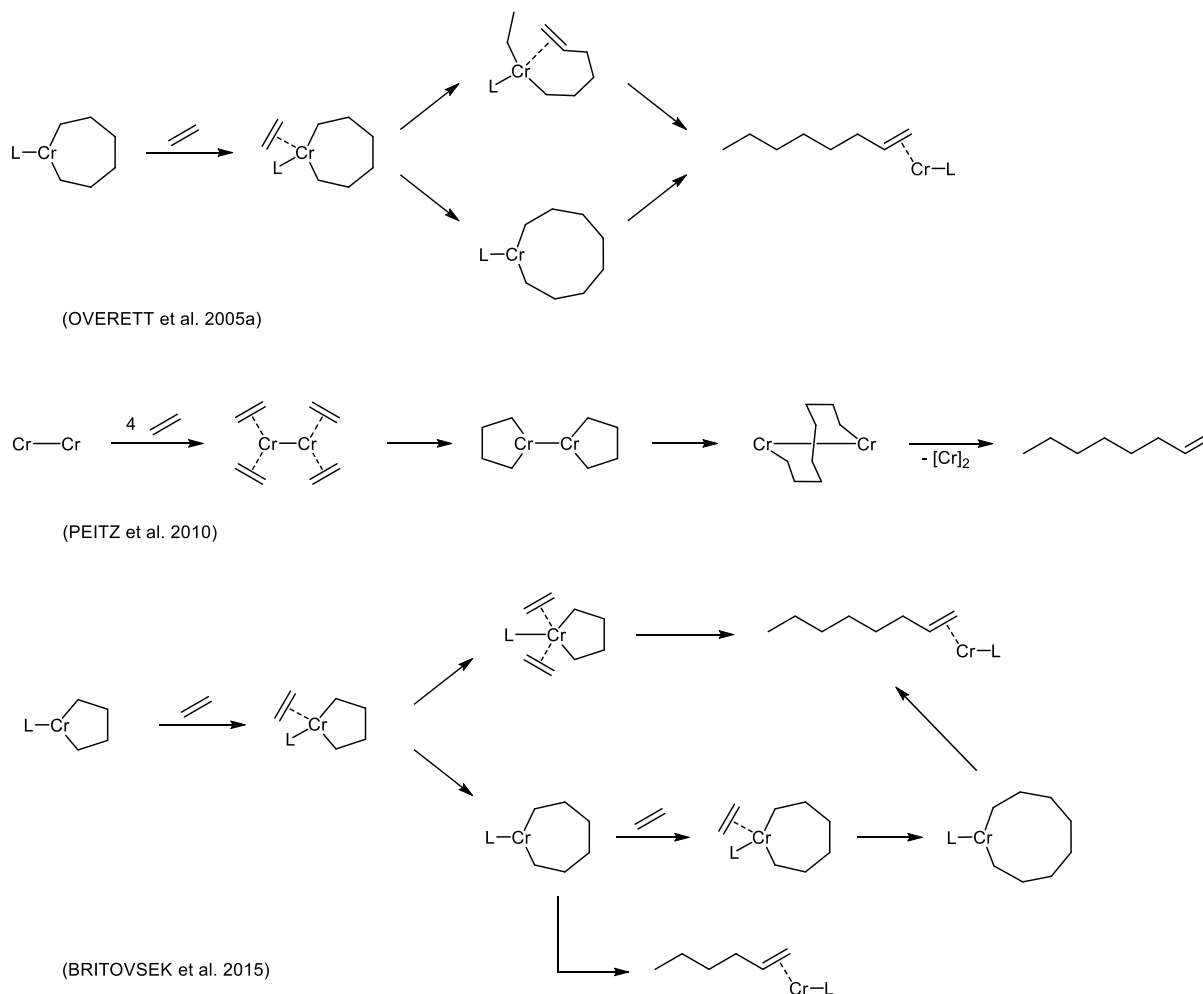


Abb. 2.14: Mögliche Schlüssel-Intermediate des Reaktionsmechanismus der Chrom-katalysierten Tetramerisierung von Ethen.

2.2.2 Aktueller Stand der Literatur zur Nickel-katalysierten Polymerisation und Oligomerisierung von Ethen

In diesem Kapitel sollen die jüngeren Entwicklungen in der Nickel-katalysierten Polymerisation und Oligomerisierung von Ethen näher betrachtet werden. Nach eingehender Literaturrecherche erschienen die Nickel-basierten Systeme für das vorliegende Projekt, also die Produktion von kraftstoffgeeigneten Kohlenwasserstoffen in der Hof-Bioraffinerie, am interessantesten, da sie die viele der geforderten Anforderungen erfüllen: das verwendete Metall ist günstig und kein Edelmetall; ihre Liganden sind leicht herzustellen und zu modifizieren, um so idealerweise die gewünschte Oligomerenverteilung zu erhalten; sie sind zum Teil sehr tolerant gegenüber polaren Verunreinigungen; viele Komplexe können unter milden Reaktionsbedingungen und als Einkomponentenkatalysatoren ohne Cokatalysator eingesetzt werden. Diese Eigenschaften treffen speziell auf die Phosphanylenolato/SHOP- und die Salicylaldiminato-Katalysatoren zu, die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Die Gründe, die letztendlich zu der Auswahl des Katalysatorsystems für die Hof-Bioraffinerie führten, werden in Kapitel 3.1 noch genauer diskutiert.

2.2.2.1 SHOP-artige Komplexe

Ausgehend von den Nickel-Phosphin-Katalysatoren, die Keim et al. für den Shell Higher Olefin Process entwickelten, wurde in den folgenden Jahrzehnten eine Vielzahl darauf basierender, SHOP-artiger Katalysatoren vorgestellt. Vor allem durch Modifikationen des einzähnigen Liganden **L** (meist ein Phosphin) und des *P,O*-Chelatliganden (vgl. allgemeine Strukturformel in Abb. 2.15) lassen sich die Eigenschaften der Katalysatoren und die gewonnenen Produkte zum Teil maßgeblich beeinflussen. (KUHN et al. 2007)

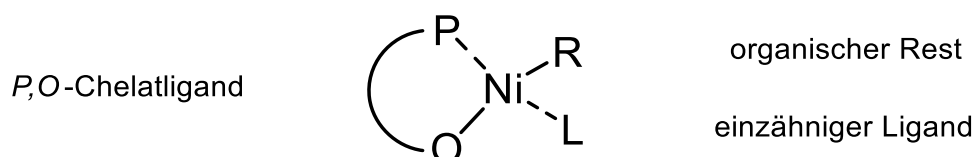


Abb. 2.15: Allgemeine Struktur SHOP-artiger Nickelkomplexe.

Die Natur des Liganden **L** kann einen starken Einfluss auf die Aktivität und Stabilität des Katalysators und auf die Produktverteilung nehmen. Vor allem die Koordinationsstärke und Basizität des Liganden sind dabei entscheidende Faktoren. Während des Katalysezyklus steht Ethylen in Konkurrenz zu **L**, ausgedrückt durch das Gleichgewicht in Abb. 2.16, da auch dieser an die freie Koordinationsstelle des aktiven Katalysatorzentrums binden kann. Somit können stark koordinierende Liganden, bei denen das Gleichgewicht vermehrt auf der rechten Seite liegt, das Kettenwachstum bremsen oder sogar ganz verhindern, da von diesem Intermediat aus keine weitere Ethyleninsertion und Kettenverlängerung mehr stattfinden kann. (PEUCKERT & KEIM 1983; PIETSCH et al. 1998) Es wurde gezeigt, dass mit dem Austausch von PPh_3 durch das stark koordinierende PMe_3 im normalen SHOP-Katalysator (Struktur dargestellt in Abb. 2.10) die Oligomerisierung nahezu vollständig zum Erliegen kommt (PIETSCH et al. 1998).

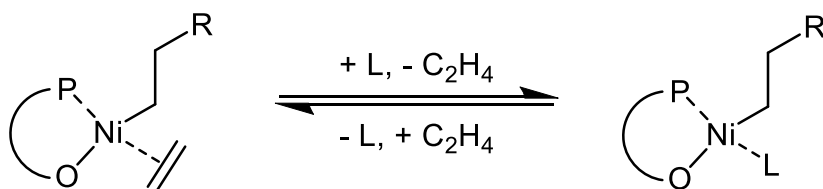


Abb. 2.16: Gleichgewicht der Koordination von Ethen und des Liganden **L** an das aktive Zentrum eines SHOP-Katalysators. (KUHN et al. 2007)

Die Koordinationsstärke von **L** beeinflusst jedoch nicht nur die Aktivität des Katalysators, sondern auch die durchschnittliche Kettenlänge der gebildeten Produkte. Durch die Bindung von **L** an das aktive Zentrum wird sowohl die Reaktionsrate der Kettenverlängerung verringert, als auch die Eliminierung des Reaktionsprodukts begünstigt (MONTEIRO et al. 1996; KUHN et al. 2006b). Es wird vermutet, dass neben der β -H-Eliminierung noch ein weiterer Eliminierungsmechanismus aus dem

L-koordinierten Intermediat stattfindet. Ein von Matt et al. postulierter Mechanismus über ein 18-Elektronen-Intermediat ist in Abb. 2.1 dargestellt. Laut den Autoren könnte durch eine weitere Anlagerung von Ethylen dieses fünffach-koordinierte Intermediat gebildet werden, aus dem durch Übertragung eines β -Wasserstoffs von der Alkylkette auf das koordinierte Ethen das Reaktionsprodukt eliminiert wird. Durch eine Addition dieses Ethylens wird dabei die Ni-Alkyl-Bindung wieder hergestellt. (KUHNS et al. 2006b)

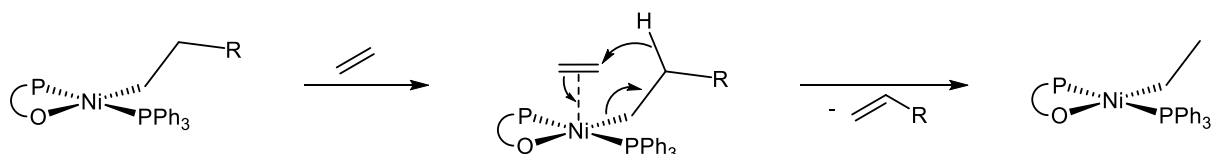
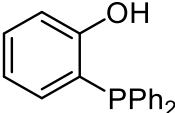


Abb. 2.17: Postulierter Mechanismus des Kettenabbruchs bei der Oligomerisierung mit einem SHOP-Katalysator in Anwesenheit eines koordinierten Liganden L (hier PPh_3). (KUHNS et al. 2006b)

Grundsätzlich führen stark koordinierende, basische Liganden (wie PMe_3 oder PEt_3) zu Oligomeren mit einem geringen Molekulargewicht und schwächer koordinierende Liganden (wie PPh_3 , $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ oder Pyridin) zu längeren Oligomeren bis hin zu Polymeren. In einer Studie von Heinicke et al., in der verschiedene Phosphine mit einem Phosphanylphenolato-Nickel-Komplex auf ihre Eigenschaften bei der Ethenoligomerisierung hin untersucht wurden, konnte dieser Trend bestätigt werden (siehe Tab. 2.6). (HEINICKE et al. 2004; KUHNS et al. 2007)

Tab. 2.6: Einfluss des Phosphin-Liganden auf die Produktverteilung (Butene, leichte Oligomere, wachsartige Oligomere und Polymere) bei der Oligo- und Polymerisierung von Ethen mit einem Phosphanylphenolato-Nickel-Katalysator. (HEINICKE et al. 2004)

Katalysator:  , $\text{Ni}(\text{cod})_2$, L					
Ligand L	pK_s -Wert	Θ^9 [°]	$m(\text{C}_4)$ [g]	$m(\text{C}_6\text{--}\text{C}_{20})$ [g]	$m(>\text{C}_{20})$ [g]
PPh_3	2,73	145	2,5 (mit C_6)	2,8	8,6
PMe_3	8,65	118	>3,8	1,5	-
$\text{P}(p\text{-Tol})_3$	3,83	145	>1,1	5,8	-
$\text{P}(o\text{-Tol})_3$	-	194	-	0,1	6,5 (HDPE)
PCy_3	9,7	170	-	0,5	11,1

Reaktionsbedingungen: 0,1 mmol Katalysator, 16 mL Toluol, 50 bar Ethylen druck, 100 °C, 15 h.

Mit Triphenylphosphin wurden unter den Reaktionsbedingungen vor allem wachsartige Oligomere mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen erhalten, jedoch auch signifikante Mengen kürzerer Oligomere und Dimere. Wird Triphenylphosphin durch das etwas basischere Tris(*p*-tolyl)phosphin $\text{P}(p\text{-Tol})_3$ ersetzt, lässt sich ein deutlicher Abfall der Reaktionsrate und der Molekulargewichte der Produkte feststellen. Noch deutlicher ist dieser Effekt bei Trimethylphosphin PMe_3 , mit dem der Katalysator hauptsächlich

⁹ Tolman-Kegelwinkel des Liganden.

Butene und nur wenig kürzere Oligomere bildet. PMe_3 ist basischer und zudem kleiner, sichtbar an dem kleineren Tolman-Kegelwinkel Θ , und besitzt damit eine deutlich höhere Koordinationsstärke als die anderen getesteten Phosphine. Dennoch ist der hier verwendete Komplex mit PMe_3 noch oligomerisierungsaktiv, anders als der Katalysator in Abb. 2.10, der durch diesen Liganden nahezu vollständig deaktiviert wird. Tris(*o*-tolyl)phosphin $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ besitzt hingegen einen großen Kegelwinkel und ist somit weniger stark koordinierend als $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ oder PPh_3 . Dementsprechend werden durch diesen Liganden die Rate der Kettenverlängerung und das Molekulargewicht der Produkte stark erhöht, so dass letztendlich Polymere gebildet werden. Eine Besonderheit stellt Tricyclohexylphosphin PCy_3 dar, das mit einem pK_S -Wert von 9,7 sogar basischer als Trimethylphosphin ist, auf Grund der sterisch sehr anspruchsvollen Cyclohexylgruppen aber trotzdem weniger stark an das Nickel-Zentrum koordinieren kann. Die Folge ist, dass mit diesem Katalysatorsystem hauptsächlich länger-kettige, wachstartige Oligomere erhalten werden. Mit den beiden letzteren Phosphinen lassen sich auch die höchsten Reaktionsraten dieses Katalysators erreichen. (HEINICKE et al. 2004)

Wird ein SHOP-Katalysator mit einem weniger labilen Liganden aber zusammen mit einem Phosphin-Scavenger eingesetzt, so lässt sich auch mit diesem System Polyethylen erzeugen. Verbindungen wie Bis(cyclooctadien)nickel(0) $\text{Ni}(\text{cod})_2$ oder Trimethylamin-*N*-oxid $\text{Me}_3\text{N}=\text{O}$ binden freies Phosphin in der Lösung und verschieben das Gleichgewicht in Abb. 2.16 fast vollständig auf die linke Seite. Damit wird die Kettenverlängerung gegenüber der Eliminierung des Produkts bevorzugt und es können hochmolekulare Polymere entstehen. Klabunde et al. zeigten mit verschiedenen SHOP-Komplexen und Phosphin-Akzeptoren, dass sich durch die Zugabe derartiger Verbindungen die Reaktivität der Katalysatoren von der Oligomerisierung zur Polymerisation verschiebt. Darüber hinaus konnte die gleiche Reaktivitätsänderung dadurch erreicht werden, dass die Phosphin-Liganden durch das nur schwach koordinierende Pyridin ersetzt wurden. (KLABUNDE et al. 1987)

Wie bereits beschrieben, wird durch Liganden mit hoher Koordinationsstärke die Rate der katalysierten Reaktion oft stark verringert. Allerdings kann in diesen Fällen auch eine erhöhte Stabilität und Produktivität des Katalysators beobachtet werden (HEINICKE et al. 2004). Grund dafür ist vermutlich der Deaktivierungsmechanismus des Katalysators, in dem ein Bis(phosphanylenolato)-Nickel(II)-Komplex (siehe Abb. 2.18) gebildet wird. Diese katalytisch inaktive Spezies konnte von Klabunde et al. nach beendeten Katalysen isoliert und charakterisiert werden (KLABUNDE et al. 1987). Diese Bis-Ligation kann durch Liganden, die stark an das Nickel-Zentrum binden, verhindert und so eine länger anhaltende Aktivität des Katalysators erreicht werden. Komplexe mit schwächer koordinierenden Liganden zeigen hingegen häufig eine anfänglich höhere Aktivität, die mit der Zeit jedoch stärker wieder abnimmt. (HEINICKE et al. 2004; KUHN et al. 2007)

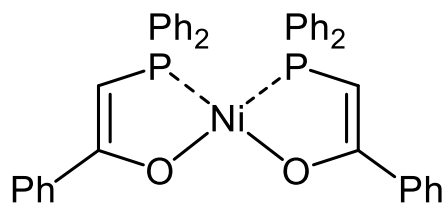


Abb. 2.18: Katalytisch inaktive, bis-ligierte Form des SHOP-Katalysators. (KLABUNDE et al. 1987)

Durch die Modifikation des *P,O*-Chelatliganden lassen sich ebenfalls signifikante Änderungen der Katalysatorreaktivität erreichen. So fand man, dass vor allem elektronenziehende Substituenten am Phosphanylenolato-Rückgrat einen großen Einfluss haben können. Klabunde et al. modifizierten den SHOP-Komplex mit einem Natriumsulfonat-Substituenten in α -Position zum Phosphoratom (Verbindung **a** in Abb. 2.19) und konnten so die Aktivität des Katalysators um ein Vielfaches steigern. Wird er in einer Polymerisation mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ in Toluol-Lösung bei 4 bar Ethylendruck und 28 °C eingesetzt, so lässt sich eine Wechselzahl¹⁰ (engl. *Turnover Frequency*, *TOF*) von 515.000 h^{-1} erreichen, im Vergleich zu nur 6.000 h^{-1} bei 60 °C für den nicht Sulfonato-substituierten Katalysator. Auch die durchschnittliche Molmasse der gebildeten Polymere steigt stark an, von $M_w = 6.000 \text{ g/mol}$ auf $M_w = 133.000 \text{ g/mol}$ mit dem modifizierten Katalysator. (KLABUNDE et al. 1987)

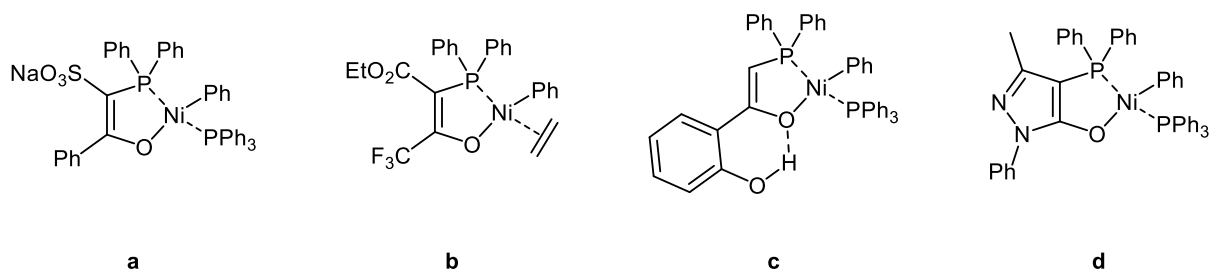


Abb. 2.19: Strukturformeln einiger, am *P,O*-Chelat-Rückgrat modifizierter SHOP-Katalysatoren (KLABUNDE et al. 1987; SOULA et al. 2001; BRAUNSTEIN et al. 1994; KUHN et al. 2005).

Ein Ligand mit zwei elektronenziehenden Substituenten, einer Acyloxygruppe (CO_2Et) in α -Stellung und einer Trifluormethylgruppe (CF_3) in β -Position zum Phosphoratom (Verbindung **b** in Abb. 2.19), wurde von Claverie et al. publiziert. Dieser wurde ebenfalls in einem mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und ohne Phosphinligand *in situ* generierten SHOP-Polymerisationskatalysator eingesetzt, der eine außerordentlich hohe Aktivität ($\text{TOF} > 4,2 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$)¹¹ zeigte. Entscheidend für diese hohe Wechselzahl ist offenbar die im Vergleich zur CO_2Et -Gruppe deutlich elektronegativere CF_3 -Gruppe. Wird diese durch einen Methyl- oder Phenyl-Substituenten ersetzt, so sinkt die TOF bei gleichen Reaktionsbedingungen um etwa zwei Größenordnungen. Im Gegensatz zu vorherigem Sulfonato-Katalysator zeigte sich durch die CF_3 -Substitution in β -Position allerdings eine Verminderung der Molmasse der Produkte ($M_w = 3.500 \text{ g/mol}$ im Vergleich zu $M_w = 10.000 \text{ g/mol}$ mit dem methyl-substituierten Derivat). An diesen Beispielen lässt sich sehen, dass die Anwesenheit eines stark

¹⁰ $\text{Mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \text{ pro mol}(\text{Ni-Katalysator}) \text{ pro Stunde}$.

¹¹ Reaktionsbedingungen: Lösungsmittel: Toluol, 3 bar Ethylendruck, 70°C (SOULA et al. 2001).

elektronenziehenden Substituenten im Allgemeinen zu einer Aktivitätssteigerung des entsprechenden Katalysators führt, die Produktverteilung jedoch stark von der Position dieser Gruppe innerhalb des Liganden abhängt. (SOULA et al. 2001; KUHN et al. 2007)

Dieser Effekt ist auch anhand von Komplex **c** in Abb. 2.19 sichtbar, in dem die Phenylgruppe des Chelatliganden einen *ortho*-OH-Substituenten trägt. Dieser bildet zu dem Nickel-koordinierenden Sauerstoffatom eine starke Wasserstoffbrückenbindung aus und verringert so dessen Elektronendichte. Im Vergleich zum SHOP-Katalysator ohne diese OH-Gruppe wird die Produktverteilung in der Oligomerisierung von Ethen deutlich zu den kürzeren Oligomeren verschoben, während die Wechselzahl des Katalysators unverändert bleibt (siehe Tab. 2.7). Mit beiden Komplexen erhält man eine Schulz-Flory-Verteilung von hauptsächlich linearen α -Olefinen, wobei der unsubstituierte Katalysator eine sehr breite Verteilung von Kohlenwasserstoffen mit 4 bis über 22 Kohlenstoffatomen und einem flachen Maximum bei den C₈-Alkenen produziert. Der Katalysator mit H-Brückenbindung bildet dagegen hauptsächlich Buten (ca. 33 wt%) und Hexen (ca. 26 wt%) und nur sehr geringe Mengen an Olefinen mit einer C-Zahl höher als 16. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit primären und sekundären Aminogruppen in dieser Position erhalten, wobei jedoch die Verringerung der durchschnittlichen Produktmolmasse weniger stark ausfällt. Dies lässt sich vermutlich auf die schwächere Wasserstoffbrückenbindung mit dem elektropositiveren Stickstoff zurückführen. (BRAUNSTEIN et al. 1994; BRAUNSTEIN et al. 2005)

Tab. 2.7: Ethenoligomerisierung durch SHOP-Katalysatoren mit intramolekularen H-Brückenbindungen im Phosphanenolato-Liganden (BRAUNSTEIN et al. 2005).

R	α^a	TOF ^b	Hauptprodukt
H	0,7	5.700	C ₈ (ca. 14 wt%)
OH	0,48	5.700	C ₄ (ca. 33 wt%)
NH ₂	0,61	4.800	C ₄ (ca. 17 wt%)
NHMe	0,62	2.700	C ₆ (ca. 18 wt%)
NHPh	0,56	6.100	C ₆ (ca. 24 wt%)

Reaktionsbedingungen: 0,1 mmol Katalysator, 20 mL Toluol, 55 bar Ethylendruck, 60–80 °C, 1,5–4 h.

^a Faktor der Schulz-Flory-Verteilung, Wahrscheinlichkeit für die Kettenverlängerung.

^b mol(C₂H₄)/(mol(Ni)·h).

Ein von Kuhn et al. synthetisierter SHOP-Komplex enthält einen Pyrazol-Ring im Phosphanenolato-Liganden (Verbindung **d** in Abb. 2.19), der insgesamt sogar eine stärker elektronenziehende Wirkung ausübt, als ein CF₃-Substituent. Dementsprechend ist dieser Katalysator in der Lage, bei milden Bedingungen (70 °C, 5 bar Ethylendruck, 0,25 μ mol/mL Katalysatorkonzentration) und mit einem TOF von 6.600 h⁻¹ Ethylen mit hoher Selektivität zu kurz-kettigen α -Olefinen zu oligomerisieren. Die

Oligomere werden in einer Schulz-Flory-Verteilung erzeugt, wobei die C₄-C₁₆-Olefine ca. 72 wt% der gesamten Produktmasse ausmachen. Im Vergleich dazu werden von Keims SHOP-Katalysator unter den gleichen Bedingungen nur etwa 15 wt% dieser Fraktion produziert. (KUHNS et al. 2005)

Kuhn et al. publizierten 2007 eine vergleichende Studie, in der dieser Effekt elektronenziehender Substituenten auf SHOP-artige Katalysatoren mit Hilfe von experimentellen und theoretischen Methoden genauer untersucht wurde. Es wurde gefunden, dass unter Polymerisationsbedingungen, d. h. bei Abwesenheit eines koordinierenden Phosphin-Liganden, starke Akzeptorsubstituenten die Aktivität des Katalysators stets erhöhen, während dies mit den gleichen Komplexen bei Oligomerisierungen nicht der Fall sein muss. In beiden Fällen jedoch wird die durchschnittliche Molmasse der Produkte durch Akzeptoren verringert. Die Autoren argumentieren, dass die Veränderung der Reaktivität vor allem in der Erniedrigung der Elektronendichte und Basizität der chelatisierenden Phosphor- und Sauerstoffatome begründet liegt. Dies führt zu einer höheren Elektropositivität des Nickel-Zentrums, wodurch wiederum die Energiebarrieren für die Etheninsertion und die β -Eliminierung sinken. Während die Aktivitätssteigerung vermutlich allein durch den Einfluss auf das Sauerstoffatom bewirkt wird, kann die Änderung der Produktselektivität hauptsächlich über den Phosphor, aber zu Teilen auch über den Sauerstoff weitergegeben werden, abhängig davon, in welcher Position die β -H-Eliminierung stattfindet (meist *trans*-P oder in geringerem Maße *trans*-O). Ist ein einzähniger Ligand vorhanden, so kann auch dieser durch die Veränderung der elektronischen Eigenschaften stärker gebunden werden und die Aktivität bei der Oligomerisierung ändert sich nur gering. (KUHNS et al. 2006b)

Eine weitere Möglichkeit die Basizität des Phosphors zu beeinflussen ist, die Phenylgruppen direkt am Phosphor des Chelatliganden durch andere Substituenten zu ersetzen. Heinicke et al. testeten dies mit ihrem Phosphanylphenolato-Komplex (siehe Tab. 2.6) und fanden, dass die Kettenlänge der Produkte in der Reihe Ph – Et – ⁱPr – Cy zusammen mit der Basizität des Phosphoratoms steigt, während sich die Aktivität des Katalysators nur gering ändert (HEINICKE et al. 2005). Dies trifft sowohl unter Polymerisations- als auch Oligomerisierungsbedingungen zu. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Keim et al. mit dem SHOP-Katalysator gefunden, die jeweils eine Phenylgruppe des Ylids durch einen anderen Substituenten austauschten (HIROSE & KEIM 1992; KUHNS et al. 2007).

Nicht nur elektronische, sondern auch sterische Effekte können die Eigenschaften des Katalysators beeinflussen. So wurde beobachtet, dass durch sterisch anspruchsvolle Chelatliganden die katalytische Produktivität von SHOP-Komplexen zunimmt, da durch die Abschirmung des Nickel-Zentrums die Deaktivierung durch Bis-Ligation (siehe Abb. 2.18) erschwert wird. Bei Oligomerisierungen können sperrige Phosphanylphenolato-Liganden die Koordination des einzähnigen Liganden beeinträchtigen, wodurch die Kettenabbruch-Reaktion verlangsamt wird. Dies hat wiederum eine Erhöhung der Aktivität und der Kettenlänge der Produkte zur Folge. (KUHNS et al. 2006a; HIROSE & KEIM 1992; KUHNS et al. 2007)

Eine weitere Modifikationsmöglichkeit ist die Verlängerung des Chelat-Rückgrats, sodass ein größerer Ni(P,O)-Metallazyklus entsteht. Eine Studie dazu wurde von Keim et al. mit verschiedenen

Phosphanylcarboxylato-Nickel-Komplexen durchgeführt. In dieser stellte sich heraus, dass sechs- und siebengliedrige Metallazyklen (Verbindungen **a**₂ und **a**₃ in Abb. 2.20) im Vergleich zum Fünfringsystem (**a**₁ in Abb. 2.20) zu einer drastisch niedrigeren Aktivität des Katalysators führen ($\text{TOF}(\mathbf{a}_1) = 3.740 \text{ h}^{-1}$, $\text{TOF}(\mathbf{a}_2) = 143 \text{ h}^{-1}$, $\text{TOF}(\mathbf{a}_3) = 107 \text{ h}^{-1}$)¹². Wird jedoch die C₂H₄-Gruppe in **a**₂ durch eine C=C-Doppelbindung ersetzt (Verbindungen **b** und **c** in Abb. 2.20), so steigt die Aktivität wieder merklich an ($\text{TOF}(\mathbf{b}) = 582 \text{ h}^{-1}$, $\text{TOF}(\mathbf{c}) = 2.912 \text{ h}^{-1}$). Erklärt wird der negative Effekt auf die Aktivität durch ein flexibleres Rückgrat in **a**₂ und **a**₃, das die Isomerisierung des quadratisch-planaren Nickel-Katalysators zu einem katalytisch inaktiven, tetraedrisch koordinierten Komplex ermöglicht. Mit einer Doppelbindung ist diese Flexibilität geringer und das Gleichgewicht zwischen den beiden Strukturen liegt weiter auf der Seite des quadratisch-planaren Komplexes. (KEIM & SCHULZ 1994; KUHN et al. 2007)

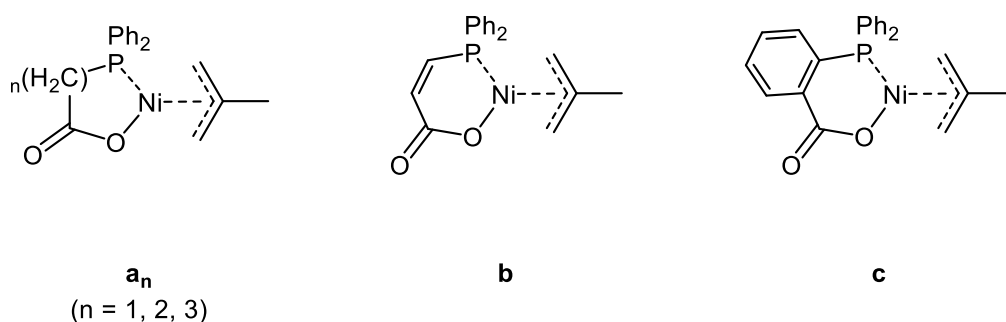


Abb. 2.20: Strukturformeln von Phosphanylcarboxylato-SHOP-Komplexen mit vergrößertem Ni(P,O)-Ring (KEIM & SCHULZ 1994; KUHN et al. 2007).

2.2.2.2 Salicylaldiminato-Komplexe

1998 wurden von Grubbs et al. neue Salicylaldiminato-Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation veröffentlicht, deren grundlegende Struktur in Abb. 2.21 dargestellt ist (WANG et al. 1998). Diese sind analog zu den SHOP-Komplexen aufgebaut, besitzen anstatt des Phosphanylenolato-Liganden aber ein Salicylaldimin als *N,O*-Chelatliganden. Ähnliche Komplexe wurden bereits einige Jahre zuvor von Klein et al. synthetisiert, jedoch nicht auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht (KLEIN & BICKELHAUPT 1996). Die von Grubbs et al. vorgestellten Katalysatoren sind in der Lage in Anwesenheit eines Phosphin-Scavengers wie Ni(cod)₂ oder B(C₆F₅)₃ Ethylen zu Polyethylen mit einer mittleren Molmasse von 4.000–360.000 g/mol und 5–55 Verzweigungen je 1.000 C-Atome zu polymerisieren. Die Komplexe sind bereits bei sehr milden Bedingungen¹³ aktiv und zeigen dabei eine hohe Produktivität von bis zu 253,3 kg Polyethylen pro Mol Katalysator. (WANG et al. 1998)

¹² Reaktionsbedingungen: 0,15 mmol Katalysator, 30 mL Toluol, 50 bar Ethylendruck, 12 h. (KEIM & SCHULZ 1994)

¹³ 75 μmol Katalysator, 150 μmol Cokatalysator, 90 mL Toluol, 7,1 bar Ethylendruck, ohne Temperaturkontrolle (bis 95 °C), 15–40 min (WANG et al. 1998).

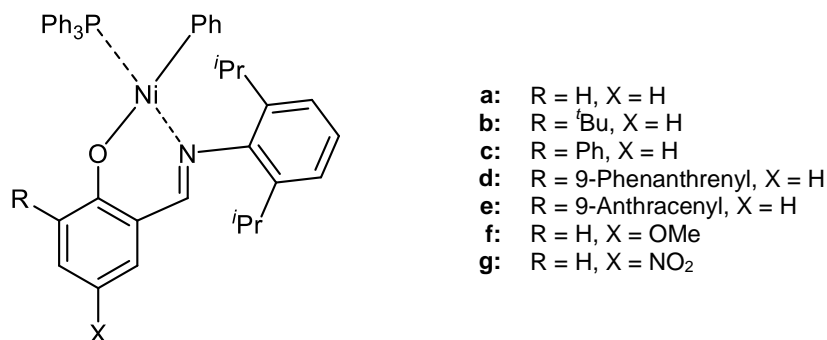


Abb. 2.21: Neutrale Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren zur Polymerisation von Ethylen nach Grubbs et al. (WANG et al. 1998).

Bei den Verbindungen in Abb. 2.21 steigt in der Reihe der Komplexe **a** nach **e** die Größe des Substituenten in Position 3 des Salicylaldiminato-Rings. In der Katalyse mit diesen Verbindungen lässt sich ein deutlicher Trend erkennen, nach dem mit zunehmendem sterischen Anspruch des Liganden bzw. der Gruppen in *ortho*-O-Position die Produktivität und Aktivität des Katalysators sowie die Molmasse der Produkte steigt. So wurden mit Verbindung **a**, dem Komplex mit dem geringsten sterischen Anspruch, nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten 2,0 g eines Polymers mit $M_w = 4.000 \text{ g/mol}$ erhalten, mit dem Anthracenyl-substituierten **e** hingegen nach 15 Minuten unter den gleichen Bedingungen 7,4 g Polymer mit $M_w = 54.000 \text{ g/mol}$. Die höchste Aktivität und Molmasse, jedoch mit einer breiteren Molmassenverteilung, wurde mit Katalysator **g** erhalten (40 min, 19 g Polymer, $M_w = 360.000 \text{ g/mol}$), der eine stark elektronenziehende Nitro-Gruppe in der *para*-O-Position besitzt. Der gegenteilige Effekt wurde mit dem vergleichsweise elektronreichen System **f** erhalten, das deutlich weniger und nur etwas längeres Polyethylen produziert als Katalysator **a**. (WANG et al. 1998)

Die meisten Polymerisationen wurden ohne aktive Kontrolle der Temperatur durchgeführt, sodass sich die Reaktionsmischung auf Grund der stark exothermen Reaktion auf bis zu 95 °C erwärmte. Wurde die Katalyse hingegen unter Kühlung bei 0 °C durchgeführt, so ließ sich in diesem Fall dank der besseren Löslichkeit von Ethen eine Steigerung der erhaltenen Polymermasse auf das 1,5-fache und eine Steigerung der Molmasse der Produkte um eine Größenordnung erreichen. Bei einer Verdopplung des Ethylendruckes konnte beobachtet werden, dass die durchschnittliche Molmasse deutlich steigt, die gesamte Produktmasse jedoch nur marginal. (WANG et al. 1998)

Weitere Untersuchungen in den darauf folgenden Jahren ergaben, dass die Komplexe mit den sterisch anspruchsvollsten Salicylaldiminato-Liganden (Verbindungen **c**, **d** und **e** in Abb. 2.21) tatsächlich auch ohne die Aktivierung durch einen Cokatalysator mit hoher Aktivität gering verzweigtes Polyethylen produzieren können. So konnte mit Katalysator **e** ein TOF von $9,4 \cdot 10^5 \text{ g(PE)/(mol(Ni) \cdot h)}$ erreicht und Polyethylen mit $M_w = 236.000 \text{ g/mol}$ und nur 5 Verzweigungen je 1.000 C-Atome erzeugt werden¹⁴. Diese Reaktionen wurden mit einer externen Kühlung durchgeführt, wobei beobachtet

¹⁴ Reaktionsbedingungen: 65 μmol Katalysator, 90 mL Toluol, 6,9 bar Ethylendruck, 10 °C, 1–2 h (YOUNKIN et al. 2000).

wurde, dass die Aktivität der Katalysatoren mit höherer Temperatur steigt, jedoch Produkte mit geringerem Molekulargewicht und einer größeren Anzahl an Verzweigungen gebildet werden. Ab etwa 80 °C trat eine beschleunigte Deaktivierung der Katalysatoren auf. (YOUNKIN et al. 2000)

Bei der Verwendung ohne Aktivator ist auch die Lebensdauer dieser Katalysatoren außerordentlich hoch, laut den Autoren sogar nahezu unbegrenzt. Wie bei den SHOP-Katalysatoren geht man auch hier davon aus, dass die Deaktivierung des Katalysators durch eine Bis-Ligation des Nickels geschieht (vgl. Abb. 2.18). Durch einen sterisch anspruchsvollen Salicylaldehyd-Liganden kann dieser Mechanismus aber effektiv unterbunden werden. Hier spielen auch die Isopropylgruppen am Anilin-Teil des Salicylaldehyds eine wichtige Rolle, da ohne diese ebenfalls eine beschleunigte Deaktivierung beobachtet wurde. Beim Einsatz eines Cokatalysators wurde hingegen eine deutlich kürzere Zeitspanne bis zur Inaktivität des Katalysators festgestellt, was mit einem nicht näher erläuterten beschleunigten Zerfall des Komplexes in Anwesenheit des Aktivators begründet wurde. (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2003)

Wie bei den SHOP-Katalysatoren erläutert, werden als Cokatalysatoren üblicherweise Phosphin-Scavenger zugegeben, die den einzähnigen Liganden bzw. das Phosphin binden und aus der Katalysator-Lösung entfernen sollen. So wird die Koordinationsstelle am Nickel-Zentrum für Ethen freigehalten und das Gleichgewicht in Abb. 2.16 auf die linke Seite verschoben. Bei sehr großen Liganden ist die Koordinationsstärke des Phosphins bereits durch die sterische Behinderung stark verringert und die Koordination von Ethen wird daher bevorzugt. In NMR-Studien der Polymerisationsreaktion wurden drei verschiedene Phosphin-Nickel-Spezies festgestellt, die dem Ausgangsmaterial, einem Nickel-Alkyl-Komplex mit der wachsenden Polymerkette und einem Nickel-Hydrid zugeordnet wurden. Letzteres repräsentiert den Punkt, an dem das Polymerprodukt eliminiert wurde und ein neuer Katalysezyklus beginnen kann. Die Phosphin-Alkyl-Spezies stellt einen Ruhezustand des Systems dar, in dem keine weitere Polymerisation stattfinden kann, bis das Phosphin wieder dissoziiert ist. Mit diesen Ergebnissen wurde von Grubbs et al. ein Mechanismus postuliert, der in Abb. 2.22 dargestellt ist. (YOUNKIN et al. 2000)

Bei der Untersuchung der Reaktivität der Systeme wurde außerdem beobachtet, dass durch die Zugabe von zusätzlichem Phosphin die Aktivität des Katalysators deutlich reduziert wurde, da dadurch das Gleichgewicht auf die Seite der Phosphin-Alkyl-Spezies verschoben wird. Mit mehreren Äquivalenten Phosphin konnte die Polymerisationsreaktion sogar komplett gestoppt werden. Im Gegensatz dazu zeigten sich die Katalysatoren erstaunlich tolerant gegenüber anderen polaren Additiven. Bei der Zugabe von Estern, Ketonen, Ethern und Wasser in großem Überschuss (ca. 1.500 Äquivalente) konnte immer noch mit guter Aktivität Polyethylen produziert werden. Beispielsweise konnte mit Katalysator **e** in Abb. 2.21 und 1.500 Äquivalenten Wasser unter den Bedingungen, die oben genannt wurden, ein TOF von $5,4 \cdot 10^4$ g(PE)/(mol(Ni)·h) und ein M_w von 90.100 g/mol erreicht werden. Auch mit protischen Additiven wie Alkoholen und Aminen war noch eine Polymerisation möglich, jedoch verbunden mit einer deutlichen Abnahme der Aktivität und Stabilität des Katalysators. Dank ihrer Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen ist mit den Salicylaldehyd-Komplexen

auch eine Copolymerisation von Ethen mit polaren Monomeren wie substituierten Olefinen möglich. (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2002)

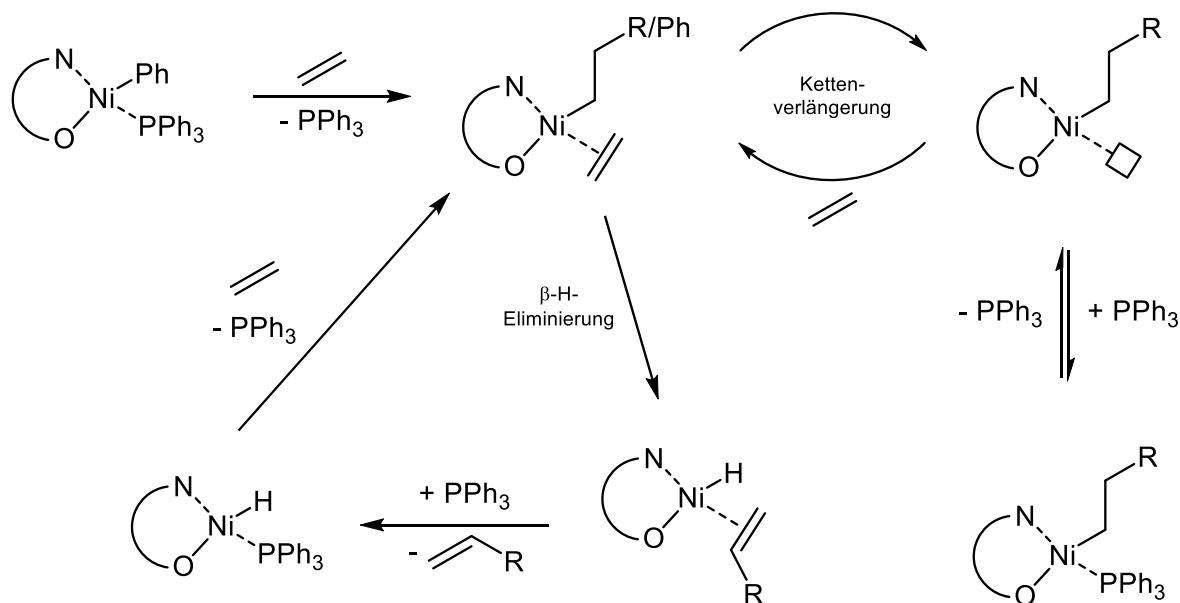


Abb. 2.22: Möglicher Reaktionsmechanismus der Ethylenpolymerisation mit Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren basierend auf den in der NMR-Spektroskopie gefundenen Phosphin-Spezies (YOUNKIN et al. 2000).

Des Weiteren konnten Komplexe synthetisiert werden, die statt Triphenylphosphin einen deutlich labileren Acetonitril-Liganden tragen. Dank der niedrigeren Koordinationsstärke dieses Liganden befindet sich das System weniger in dem oben genannten Ruhezustand, in dem der einzählige Ligand an das Nickel-Zentrum koordiniert ist. In Folge dessen konnte eine deutliche Zunahme der Aktivität auf das Zwei- bis Dreifache der vergleichbaren Phosphin-Katalysatoren gefunden werden. Das Molekulargewicht der Produkte nahm bei gleichbleibendem sterischen Anspruch jedoch deutlich ab, was aber durch noch größere Substituenten am Chelatliganden wieder ausgeglichen werden konnte. Die Produktivität und Stabilität der Katalysatoren blieb durch den labileren Liganden unberührt, solange die räumliche Ausdehnung des zweizähligen Liganden ausreichte, um die Bis-Ligation des Nickels zu verhindern. (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2003)

Nach der Publikation der ersten Salicylaldiminato-Nickel-Systeme durch Grubbs et al. wurde in den darauf folgenden Jahren eine große Zahl darauf basierender Katalysatoren veröffentlicht, von denen einige in Abb. 2.23 zu sehen sind. Mit dem Cyclohexyl-substituierten Komplex **a** konnten Sun et al. unter optimierten Bedingungen¹⁵ mit einem TOF von $3,62 \cdot 10^5$ g(PE)/(mol(Ni)·h) Polyethylen mit $M_w = 5,73 \cdot 10^4$ g/mol produzieren. Anders als bei den Katalysatoren von Grubbs et al. war jedoch die Zugabe eines Cokatalysators nötig, ohne den keine Aktivität beobachtet werden konnte. Neben Ni(cod)₂ wurden auch Aluminiumalkyle wie Triisobutylaluminium (TIBA) als Aktivatoren eingesetzt,

¹⁵ 20 μ mol Katalysator, 60 μ mol Ni(cod)₂, 30 mL Toluol, 12 bar Ethylendruck, 45 °C, 20 min (SUN et al. 2004).

die in der Industrie auf Grund des niedrigeren Preises bevorzugt werden. Es wurde gefunden, dass mit TIBA (20 μmol Katalysator, 80 μmol TIBA, 12 bar, 55 $^{\circ}\text{C}$, 40 min) statt $\text{Ni}(\text{cod})_2$ der erreichbare TOF ($2,26 \cdot 10^5 \text{ g(PE)}/(\text{mol}(\text{Ni}) \cdot \text{h})$) und M_w ($3,21 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$) leicht sinken, jedoch in der gleichen Größenordnung bleiben. Als signifikanter Unterschied wurde festgestellt, dass die Aktivität des Katalysators mit TIBA im Gegensatz zu $\text{Ni}(\text{cod})_2$ mit längerer Reaktionszeit bis 60 Minuten zunimmt, was darauf hinweist, dass mit Aluminiumalkylen eine längere Induktionsperiode existent ist. (SUN et al. 2004)

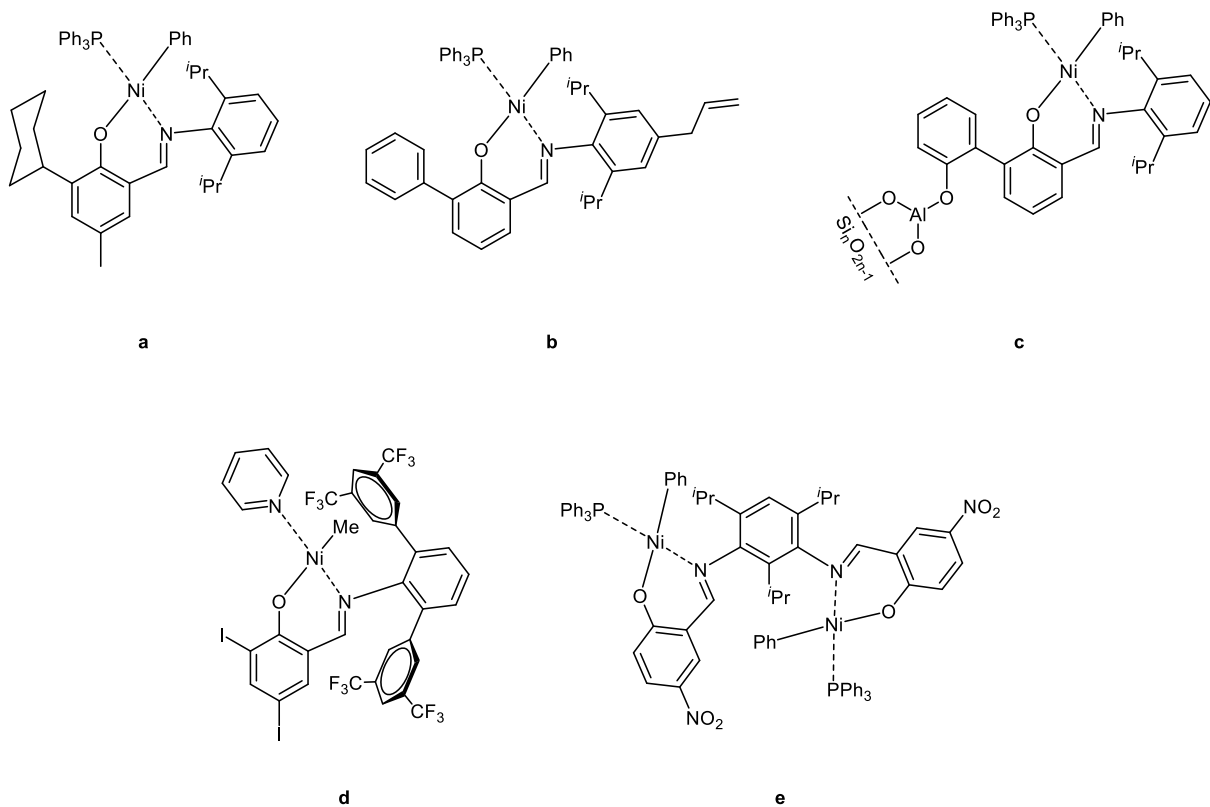


Abb. 2.23: Strukturformeln einiger ausgewählter Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren zur Ethylenpolymerisation basierend auf dem Komplexen von Grubbs et al. (SUN et al. 2004; ZHANG et al. 2002; HU et al. 2007; ZUIDVELD et al. 2004; CHEN et al. 2007).

Bei Komplex **b** in Abb. 2.23 handelt es sich um einen Polymerisationskatalysator mit einer Allylgruppe in *para*-Position zum Aldimin-Stickstoff. Die Besonderheit ist, dass der Komplex durch die Doppelbindung am Kohlenwasserstoffrest während der Reaktion direkt in die Polymerkette eingebaut wird. Durch diese Selbst-Immobilisierung des Katalysators findet während der Polymerisation ein Übergang von einer homogenen zu einer heterogenen Katalyse statt. Laut den Autoren ließ sich dadurch eine Verdopplung der Aktivität im Vergleich zum Allyl-freien Analogon beobachten. (ZHANG et al. 2002)

Heterogene Salicylaldiminato-Katalysatoren (Verbindung **c** in Abb. 2.23) wurden auch von Hu et al. vorgestellt, die die Komplexe über eine freie OH-Gruppe am Chelatliganden auf einem festen Trägermaterial immobilisierten. Die Heterogenisierung erfolgte mit einem Trimethylaluminium-

Linker, mit dem die OH-Gruppe kovalent an eine Silica-Oberfläche gebunden wurde. Dieser Komplex polymerisierte Ethylen ohne Cokatalysator mit einer Aktivität von $3,0 \cdot 10^5$ g(PE)/(mol(Ni)·h) und produzierte Polyethen mit $M_w = 5,34 \cdot 10^4$ g/mol und 21 Verzweigungen je 1.000 C-Atome¹⁶. Der nicht heterogenisierte Katalysator mit freier OH-Gruppe wies im Vergleich dazu unter den gleichen Bedingungen eine höhere Aktivität (TOF = $1,14 \cdot 10^6$ g(PE)/(mol(Ni)·h)) auf, erzeugte aber auch deutlich leichteres und stärker verzweigtes Polyethylen ($M_w = 6,5 \cdot 10^3$ g/mol, 90 Verzweigungen je 1.000 C-Atome). Wie bei Braunsteins SHOP-Katalysatoren (siehe Abb. 2.19, Komplex **c** und Tab. 2.7) existiert auch hier eine intramolekulare H-Brückenbindung zwischen der freien Hydroxygruppe und dem zweiten Sauerstoffatom. Man geht davon aus, dass durch diese die Elektronendichte am Nickel reduziert und dadurch die β -Hydrideliminierung beschleunigt wird, was letztendlich die Reduktion der Produktmolmasse zur Folge hat. (HU et al. 2007)

Zuideveld et al. publizierten mehrere Katalysatoren analog zu Komplex **d** Abb. 2.23 mit elektronenziehenden Iod-Substituenten am Salicylaldehyd-Teil und Pyridin als labilen einzähnigen Liganden. Außerdem besitzen die Komplexe verschiedene Aryl-Gruppen in *ortho*-Position des Anilin-Teils des Liganden, welche die üblichen Isopropyl-Gruppen an dieser Stelle ersetzen. Diese zusätzlichen *ortho*-Phenyl-Gruppen besitzen selbst weitere *ortho*-Substituenten, wie beispielsweise die in der Abbildung dargestellten CF_3 -Gruppen oder Methyl- und Methoxygruppen. Grundsätzlich ließ sich durch diese Modifikationen eine deutliche Steigerung der Aktivität der Katalysatoren auf mehr als das Fünffache im Vergleich zum Isopropyl-substituierten Derivat erreichen. Sind die Phenylgruppen nicht oder nur mono-substituiert, so wurde jedoch eine vollständige Deaktivierung des Katalysators innerhalb von ca. 20 Minuten festgestellt. Dies geschah möglicherweise auf Grund des zu geringen sterischen Anspruchs des Chelatliganden in Kombination mit dem eingesetzten sehr labilen Pyridin-Liganden. Mit dem vierfach CF_3 -substituierten Komplex **d** konnte hingegen ein TOF von 41.800 mol(Ethen)/(mol(Ni)·h) und eine auch nach Stunden bestehende katalytische Aktivität festgestellt werden¹⁷. Es wurde außerdem beobachtet, dass der Austausch der CF_3 - durch Me- oder OMe-Gruppen nahezu keinen Einfluss auf die Aktivität nimmt, jedoch einen deutlichen auf die Eigenschaften der gewonnenen Produkte. Mit Katalysator **d** wurde ein halbkristallines, steifes Polymer mit relativ geringer Anzahl an Verzweigungen und breiter Molmassenverteilung erhalten, mit den Me- und OMe-substituierten Katalysatoren hingegen ein amorphes, vergleichsweise hochverzweigtes Polyethylen. (ZUIDEVELD et al. 2004)

Mehrere zweikernige Katalysatoren wurden von Chen et al. vorgestellt, einer der aktivsten davon ist in Abb. 2.23 (Struktur **e**) zu sehen. Auch ohne einen großen Substituenten in *ortho*-Position zum Salicylaldehyd-OH handelt es sich dabei um aktive und stabile Einkomponentenkatalysatoren, bei denen eine Deaktivierung durch Bis-Ligation offenbar durch die *trans*-Anordnung der beiden Nickel-Zentren und durch den gesamten sterischen Anspruch des Komplexes verhindert werden konnte.

¹⁶ Reaktionsbedingungen: 10 μ mol Katalysator (0,81 wt% Ni), 60 mL Toluol, 21 bar Ethylendruck, 40 °C, 60 min (HU et al. 2007).

¹⁷ Reaktionsbedingungen: 40 μ mol Katalysator 100 mL Toluol, 40 bar Ethylendruck, 50 °C, 30 min (ZUIDEVELD et al. 2004).

Grundsätzlich zeigten diese Katalysatoren eine ähnliche Aktivität wie die vergleichbaren einkernigen Komplexe, besitzen jedoch eine deutlich höhere thermische Stabilität. Während bei Letzteren ab etwa 80 °C eine Deaktivierung eintrat, konnten die zweikernigen Katalysatoren auch bei 90 °C noch mit moderater Aktivität betrieben werden. (CHEN et al. 2007)

Die bisher einzigen Oligomerisierungskatalysatoren auf Basis des Salicylaldiminato-Grundgerüsts wurden von Song et al. publiziert und sind in Abb. 2.24 dargestellt. Diese besitzen stark elektronenziehende Fluor-Substituenten am Anilin-Teil des Chelatliganden, welche eine Verschiebung der Selektivität der Reaktion mit Ethylen von der Polymerisation zur Oligomerisierung bewirken. Als Produkte wurden ausschließlich C₄- und C₆-Kohlenwasserstoffe erhalten, wobei unter den Standard-Reaktionsbedingungen¹⁸ hauptsächlich Hexen-Isomere (1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen und 2-Methyl-2-penten; insgesamt 83,4–86,0 %) und geringere Mengen 1-Buten (14,0–16,6 %) gebildet wurden. Mit dem aktivsten Katalysator, Komplex **m** in Abb. 2.24, konnte unter diesen Bedingungen ein TOF von $9,96 \cdot 10^5$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h) erreicht werden. Anders als die meisten Salicylaldiminato-Polymerisationskatalysatoren waren diese Komplexe jedoch nur unter Zugabe eines Cokatalysators aktiv, von Song et al. wurde dazu hauptsächlich Methylaluminoxan (MAO) verwendet. (SONG et al. 2005; SONG et al. 2012)

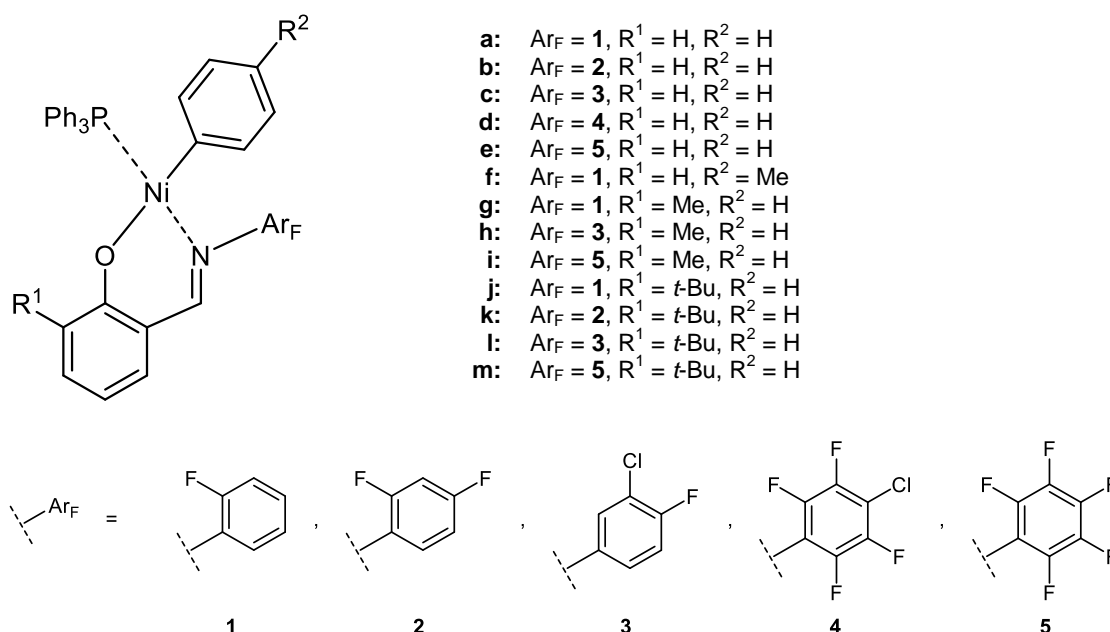


Abb. 2.24: Fluorierte Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren zur Oligomerisierung von Ethylen (SONG et al. 2005; SONG et al. 2012).

Es konnte beobachtet werden, dass grundsätzlich die Aktivität der Katalysatoren mit dem Fluorierungsgrad des Anilins steigt. So wies beispielsweise Komplex **j** im Vergleich zu **m** einen etwas niedrigeren TOF von $7,35 \cdot 10^5$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h) auf. Im Fall der Katalysatoren **d** und **e** mit Ar_F = 2,3,5,6-Tetrafluor-4-chlorphenyl bzw. Pentafluorphenyl wurde allerdings keine signifikante

¹⁸ 1,5 μmol Katalysator, 3 mmol MAO, 30 mL Toluol, 12 bar Ethylen druck, 30 °C, 30 min (SONG et al. 2012).

Änderung mehr bei weiterer Fluorierung beobachtet. Einen entscheidenden Einfluss besitzt auch hier wieder die Substitution in *ortho*-Stellung zur OH-Gruppe des Liganden: je höher der sterische Anspruch des Substituenten an dieser Position, desto höher die Aktivität des Katalysators (**e**: TOF = $5,08 \cdot 10^5$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h); **i**: TOF = $6,50 \cdot 10^5$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h)). Kein Unterschied in Aktivität und Selektivität wurde beobachtet, wenn statt Benzol *p*-Toluol (**f**) als einzähniger Ligand verwendet wurde. Es ließ sich feststellen, dass die Oligomerenverteilung im Unterschied zur Aktivität nur in geringem Maße von dem genauen Substitutionsmuster des Chelatliganden abhängig ist. Wie bereits erwähnt wurden unter den gleichen Standard-Reaktionsbedingungen lediglich geringe Schwankungen von 14,0–16,6 % 1-Buten und 83,4–86,0 % Hexene beobachtet. (SONG et al. 2012)

Entscheidend für die Ergebnisse der Oligomerisierung und die Oligomerenverteilung waren vielmehr die Reaktionsbedingungen, deren Einfluss mit Katalysator **d** näher untersucht wurde (SONG et al. 2012):

- *Temperatur*: Die besten Reaktionsergebnisse wurden bei einer Temperatur von 30 °C erzielt. Bei einer Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit von Ethylen ab und es wurde dementsprechend bei 60 und 90 °C eine zunehmend geringere Aktivität festgestellt. Auch der Anteil an kürzeren Oligomeren nahm mit steigender Temperatur zu, bis zu 52,8 % 1-Buten bei 90 °C.
 - *Ethylen*druck: Mit steigendem Ethylen
- druck ließ sich ein deutlicher Anstieg der Aktivität des Katalysators feststellen. Zudem wurde durch die veränderte Ethylenkonzentration in der Reaktionslösung die Produktverteilung zwischen C₄- und C₆-Kohlenwasserstoffen beeinflusst. Bei nur 3 bar war 1-Buten das Hauptprodukt (55,3 %), auch bei 6 bar wurde etwas mehr Dimer (19,6 %) produziert, als unter den Standard-Reaktionsbedingungen (12 bar). Bei 9 und 12 bar war jedoch nahezu kein Unterschied mehr in der Produktverteilung zwischen den Katalysen zu erkennen.
- *Art und Menge des Cokatalysators*: MAO wurde stets in großem Überschuss eingesetzt, mit 500, 1.000, 1.500, 2.000 oder 2.500 Äquivalenten im Verhältnis zur Nickel-Spezies. Dabei wurde in dieser Reihe ein merklicher Anstieg der Aktivität bis 2.000 Äq. MAO beobachtet, von einem TOF von $2,84 \cdot 10^5$ (500 Äq.) auf $5,30 \cdot 10^5$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h). Eine weitere Erhöhung der MAO-Konzentration führte dann aber wieder zu einem Abfall der Aktivität. Die Produktverteilung wurde durch die Menge des Cokatalysators nicht beeinflusst, jedoch merklich durch eine Änderung der Art des Aktivators. In einer Reaktion mit 2 Äq. Ni(cod)₂ als Cokatalysator konnte eine Verschiebung der Selektivität zu längeren Oligomeren beobachtet werden. In dieser Reihe wurden nicht mehr Hexene, sondern C₈-Kohlenwasserstoffe als Hauptprodukte erhalten (10,1 % C₄, 15,6 % C₆, 74,3 % C₈). Noch längere Olefine wurden unter diesen Bedingungen allerdings nicht gebildet.

Von den C₆-Olefinen wurden in den Reaktionen stets vier verschiedene Isomere mit vergleichbaren Anteilen erhalten: 1-Hexen (17–20 %), 2-Hexen (20–29 %), 3-Hexen (21–29 %) und 2-Methyl-2-penten (29–32 %). Ein Reaktionsmechanismus für die Bildung von diesen internen und verzweigten Olefinen wurde bereits von Svejda und Brookhart für deren α -Diimin-Nickel(II)-Katalysatoren

postuliert (SVEJDA & BROOKHART 1999) und von Song et al. analog auch für die fluorierten Salicylaldiminato-Komplexe angenommen. Entscheidend ist ein Isomerisierungsschritt, zu sehen in Abb. 2.25, nach dem durch weitere Etheninsertion oder β -H-Eliminierung dann die verschiedenen Hexen-Isomere gebildet werden. (SONG et al. 2012)

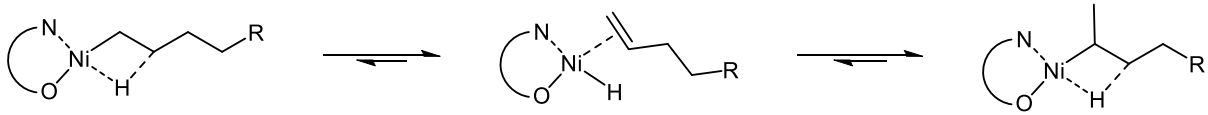


Abb. 2.25: Möglicher Mechanismus der Kettenisomerisierung zur Bildung von internen und verzweigten Olefinen mit Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren (SONG et al. 2012; SVEJDA & BROOKHART 1999).

3 Ergebnisse

3.1 Auswahl des Katalysatorsystems

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Katalysatorsystems für die Oligomerisierung von Ethen im Rahmen der Hof-Bioraffinerie. Für den Einsatz des Katalysators in dieser Kleinanlage wurden verschiedene Ansprüche an das gewünschte Zielsystem gestellt. Die Oligomerisierungsreaktion sollte unter möglichst milden Bedingungen, also bei niedrigen Drücken und Temperaturen stattfinden. Um einen sicheren Betrieb der Anlage zu erleichtern, sollte auf den Einsatz besonderer Gefahrstoffe möglichst verzichtet werden. Es sollten keine teuren Edelmetalle, sondern Katalysatoren auf Basis günstigerer Alternativen wie Nickel, Chrom, Eisen oder Cobalt eingesetzt werden. Eine weitere Voraussetzung war eine hohe Robustheit des Katalysators und eine möglichst hohe Stabilität gegenüber gängigen Verunreinigungen wie Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen, Wasser oder Sauerstoff, die im täglichen Betrieb der Anlage und in Verbindung mit der mikrobiellen Ethenproduktion auftreten können. Gewünscht wurden auch eine möglichst hohe katalytische Produktivität und lange Produktionszyklen um einen möglichst langen wartungsfreien Betrieb zu ermöglichen.

Durch die Konzentration auf günstigere Metalle als Basis des Katalysatorsystems konnten die typischen Edelmetalle Platin und Palladium ausgeschlossen werden. Von den weiteren Übergangsmetallen sind vor allem Nickel und Chrom interessant, deren Komplexe für die Polymerisation und Oligomerisierung von Ethylen von herausragender wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Bedeutung sind und in einer Vielzahl von technischen und wissenschaftlichen Publikationen thematisiert werden. Weitaus weniger vertreten sind dagegen Systeme auf Basis von Titan, Cobalt, Zirkonium oder Eisen.

Chrom-Katalysatoren sind vor allem deshalb von Interesse, da mit ihnen selektiv bestimmte Oligomere hergestellt werden können, während viele andere Systeme nur eine mehr oder weniger breite Oligomerenverteilung produzieren. Mit letzteren müssten also Ligandendesign und Reaktionsbedingungen so abgestimmt werden, dass eine Verteilung im gewünschten, kraftstoffgeeigneten Bereich entsteht. Vorteilhafter wäre es, wenn gezielt C₆- oder C₈-Kohlenwasserstoffe hergestellt werden könnten, da ein definiertes Einzelprodukt sowohl die Herstellung als auch die spätere Verwendung erleichtert.

Problematisch ist jedoch, dass, soweit bekannt, alle bisher publizierten Chrom-Katalysatoren zur selektiven Ethylenoligomerisierung einen zusätzlichen aluminiumorganischen Cokatalysator zur Bildung einer katalytisch aktiven Spezies benötigen (DIXON et al. 2004; MCGUINNESS 2011; LEEUWEN et al. 2011). Je nach System handelt es sich dabei um Alkylaluminoxane (vor allem Methylaluminoxan (MAO) und modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO), seltener auch Ethylaluminoxan (EAO) oder *iso*-Butylaluminoxan (*i*-BAO)) oder um Aluminiumalkyle (Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA) oder Triisobutylaluminium (TIBA)), die

üblicherweise in großem Überschuss eingesetzt werden (LEEUWEN et al. 2011). Alle diese Substanzen sind jedoch leichtentzündlich, stark ätzend und pyrophor. Sie reagieren äußerst heftig mit Wasser und anderen protischen Verunreinigungen (SIGMA-ALDRICH 2015a; SIGMA-ALDRICH 2015b; SIGMA-ALDRICH 2016). Damit stellen diese Gefahrstoffe ein erhöhtes Sicherheitsrisiko dar, das für die Hof-Bioraffinerie vermieden werden sollte.

Zudem sind Einkomponentenkatalysatoren bevorzugt, da diese den Betrieb der Anlage und eine mögliche Wiedergewinnung des Katalysators erleichtern könnten. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, sind derartige Einkomponentensysteme mit zwei prominenten Gruppen, den SHOP- und Salicylaldiminato-Katalysatoren, unter den Nickel-Komplexen vertreten.

SHOP-Katalysatoren benötigen zur Oligomerisierung von Ethen grundsätzlich keine Aktivatoren, diese werden nur zugesetzt, wenn Polyethylen gebildet werden soll (KUHN et al. 2007). Die originalen SHOP-Katalysatoren von Keim et al. werden derzeit im industriellen Umfeld unter vergleichsweise harschen Bedingungen (80–120 °C, 70–140 bar) eingesetzt und produzieren zu einem großen Teil auch schwerere Oligomere mit bis zu 40 C-Atomen (KEIM 1984; ERNST & PETZNY 2005). Damit sind sie für einen Einsatz in der Hof-Bioraffinerie ungeeignet. Durch ein verändertes Ligandendesign (BRAUNSTEIN et al. 2005; KUHN et al. 2005) ließen sich diese Faktoren jedoch so beeinflussen, dass unter milderen Bedingungen Oligomere im kraftstoffgeeigneten Bereich hergestellt werden konnten (beispielsweise mit Katalysator **d** in Abb. 2.19: ca. 72 wt% C₄–C₁₆-Kohlenwasserstoffe bei 70 °C und 5 bar Ethylen druck).

Salicylaldiminato-Komplexe werden zwar nicht ausschließlich, aber zum Großteil ohne Cokatalysatoren eingesetzt. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Polymerisationskatalysatoren, die aber, wie von Song et al. gezeigt werden konnte (SONG et al. 2012), durch die Substitution mit stark elektronenziehenden Gruppen auch zur Bildung von kurzkettigen Oligomeren fähig sind. Diese sind jedoch wiederum nur unter Zugabe von MAO oder Ni(cod)₂ als Phosphin-Scavenger katalytisch aktiv. Es ließ sich aber beobachten, dass die Notwendigkeit eines Cokatalysators vor allem vom sterischen Anspruch des Chelatliganden und der Labilität des einzähnigen Liganden abhängig ist (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2003). Im Falle der fluorierten Salicylaldiminato-Oligomerisierungskatalysatoren war weder der sterische Anspruch besonders hoch, noch wurde ein außergewöhnlich labiler Ligand eingesetzt. Es könnte also möglich sein, dass man durch die Kombination von elektronenziehenden und sterisch anspruchsvollen Substituenten in einem Liganden ein Einkomponentenkatalysatorsystem erhält, das für die Bildung von kürzeren Ethylenoligomeren geeignet ist.

Die Vorteile der Salicylaldiminato-Systeme sind zudem die einfache Darstellung der *N,O*-Liganden durch Kondensation der entsprechenden Salicylaldehyd- und Anilin-Derivate, sowie die hohe Aktivität und Stabilität der Katalysatoren. Sie sind tolerant gegenüber vielen polaren Verunreinigungen (SUN et al. 2004; YOUNKIN et al. 2000) und können in manchen Fällen laut den Autoren eine unbegrenzte Lebensdauer aufweisen (YOUNKIN et al. 2000). Die Reaktionsbedingungen der Katalysen fallen in den meisten Fällen mit ca. 7–21 bar Ethylen druck und Temperaturen um 50 °C, oft auch ohne Temperaturkontrolle, relativ mild aus.

Aus diesen Gründen wurden die Salicylaldiminato-Katalysatoren als passendes System für die Hof-Bioraffinerie ausgewählt. Durch Substitution des Chelatliganden mit elektronenziehenden Gruppen soll die Selektivität der Reaktion so modifiziert werden, dass eine Produktverteilung mit einem Maximum bei Oligomeren mit etwa 6–16 C-Atomen entsteht. Zugleich soll durch die eingesetzten Liganden ein ausreichender sterischer Anspruch bestehen, sodass auf den Einsatz von Cokatalysatoren verzichtet werden kann. Zusätzlich zu den neuen Salicylaldiminato-Katalysatoren sollen auch einige bekannte SHOP-Komplexe synthetisiert werden, um deren Einsatzfähigkeit unter den gewählten Bedingungen zu testen.

3.2 Synthese der Nickel-Katalysatoren

Alle neuen Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und erfolgreich zur Oligomerisierung von Ethen eingesetzt wurden, sind in Abb. 3.1 dargestellt.

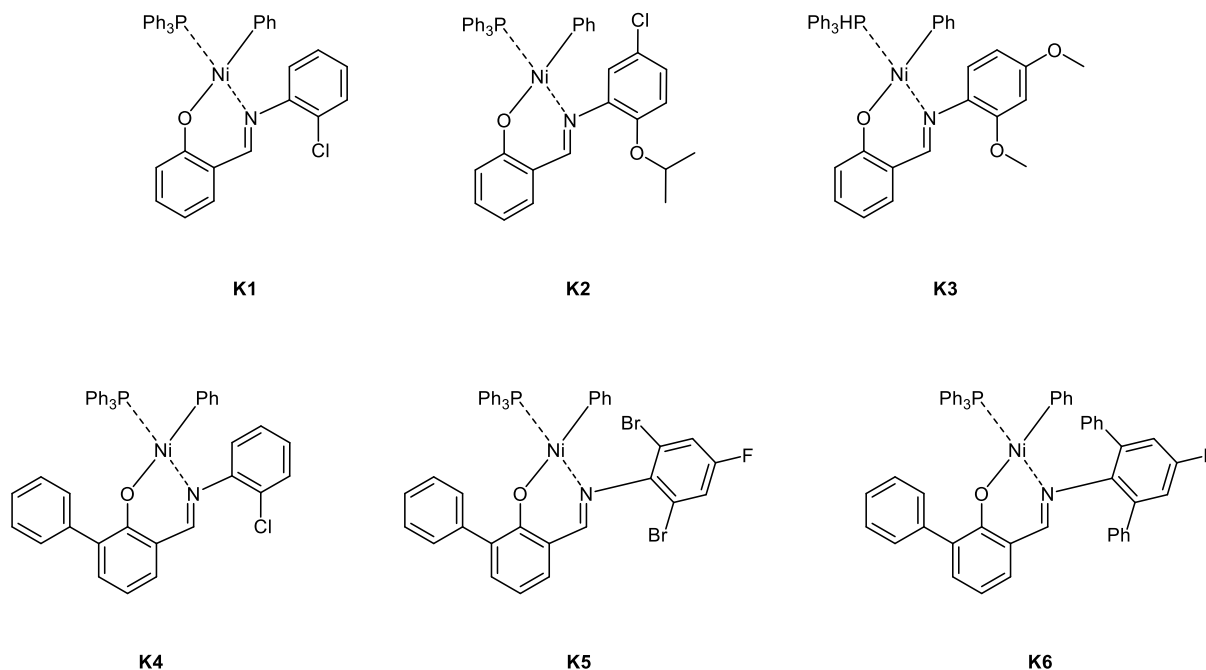


Abb. 3.1: Strukturformeln der neuen Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe.

In **K1** wurde das Salicylaldiminato-Grundgerüst mit einem elektronenziehenden Chlor-Substituenten in der *ortho*-Position des Anilin-Rings versehen. Im Vergleich zu den fluorierten Oligomerisierungskatalysatoren (SONG et al. 2012) wurde hier das weniger elektronegative Chlor als Substituent verwendet, da mit den Katalysatoren von Song et al. vor allem Buten produziert wurde. Mit der Verwendung des schwächeren Akzeptorsubstituenten sollte die Produktverteilung zu schwereren Oligomeren verschoben werden. Im Gegensatz dazu wurde Komplex **K3** mit Donoren in *ortho*- und *para*-Position substituiert, um deren Effekt auf die Oligomerenverteilung zu prüfen. **K2** ist sowohl donor-, als auch akzeptorsubstituiert und besitzt mit dem Isopropylrest zudem eine größere Gruppe in *ortho*-Stellung des Anilin-Rings. Auch in Komplex **K4** wurde durch die Phenylgruppe am Salicylaldehyd-Teil der sterische Anspruch des Chelatliganden im Vergleich zu **K1** erhöht. Weiter gesteigert wird die räumliche Ausdehnung des Liganden in **K6**, der Phenylgruppen in allen *ortho*-Positionen um das Nickel-Zentrum herum besitzt. Der stark elektronegative Fluor-Substituent wurde gewählt, um mögliche Donor-Einflüsse der Phenylgruppen auszugleichen. Bei dem Liganden von **K5** handelt es sich um eine Zwischenstufe auf dem Weg der Synthese von **K6**. Mit den beiden Brom- und dem Fluor-Substituenten besitzt **K5** im Chelatliganden das größte Elektronendefizit von allen neu dargestellten Komplexen.

3.2.1 Synthese der Salicylaldimin-Liganden

Die Darstellung der Liganden erfolgte durch eine meist säurekatalysierte Kondensation von 2-Hydroxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) oder 2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**) mit den entsprechenden Anilin-Derivaten. Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Synthese analog zur Vorschrift von Grubbs et al. (WANG et al. 1998).

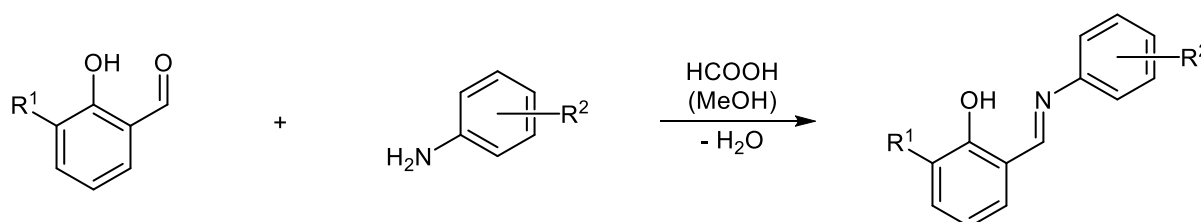


Abb. 3.2: Allgemeines Schema der säurekatalysierte Kondensationsreaktion zur Bildung Salicylaldimine.

Salicylaldehyd wurde kommerziell erworben, 2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**) wurde durch eine *ortho*-Formylierung von 2-Phenylphenol mit Paraformaldehyd (BERKESSEL et al. 2013). erhalten. Die Synthese erfolgte nach einer Methode von Hofsløkken und Skattebøl, nach der mit Hilfe von Triethylamin und Magnesiumchlorid eine selektive Formylierung von Phenolen in *ortho*-Position möglich ist (HOFSLØKKEN & SKATTEBØL 1999).

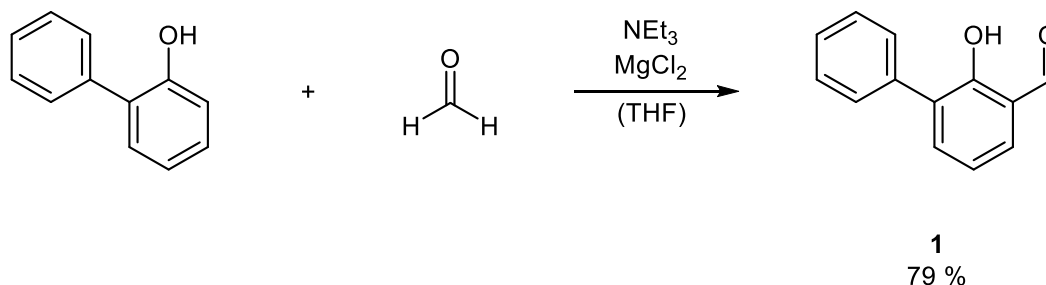


Abb. 3.3: *Ortho*-Formylierung von 2-Phenylphenol zu 2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**).

3.2.1.1 Synthese der Anilin-Derivate

2-Chloranilin, 2,4-Dichloranilin, 2,4-Dimethoxyanilin, 4-Nitroanilin und 4-Fluoranilin wurden kommerziell erworben, die Synthese der übrigen Aniline wird im Folgenden beschrieben.

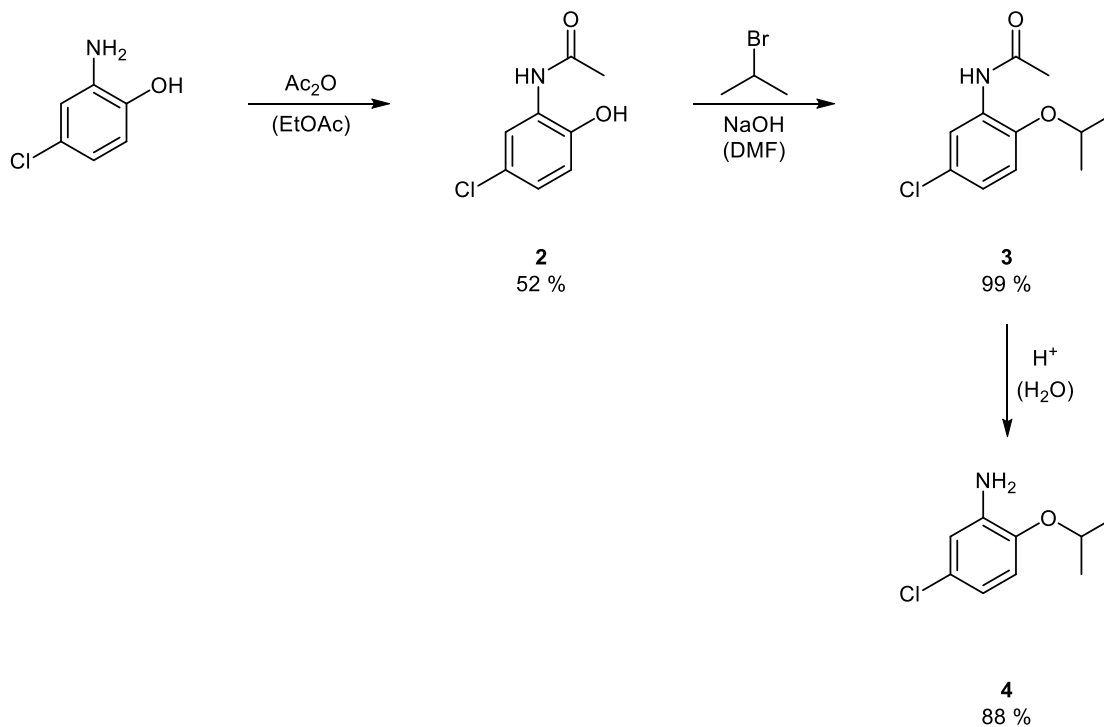


Abb. 3.4: Synthese von 5-Chlor-2-isopropoxyanilin (**4**) aus 5-Chlor-2-hydroxyanilin.

5-Chlor-2-isopropoxyanilin (**4**) wurde über drei Stufen aus kommerziell erhältlichem 5-Chlor-2-hydroxyanilin dargestellt. Im ersten Schritt wurde die Aminogruppe mit einer Acetylschutzgruppe versehen. Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid verlief mit geringerer Ausbeute als mit ähnlichen Edukten in der Literatur angegeben (94–98 % (KUMARASAMY et al. 2014)), jedoch konnte das Produkt N-(5-Chlor-2-hydroxyphenyl)acetamid (**2**) sehr einfach durch Filtration und Waschen des ausfallenden Niederschlags mit ausreichender Reinheit erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Filtrats zeigten eine Mischung aus **2** und dem *N*- und *O*-acetylierten 5-Chlor-2-hydroxyanilin, die Ausbeute könnte also beispielsweise durch chromatographische Reinigung noch gesteigert werden. Da das gewünschte *N*-geschützte Produkt aber leicht durch Filtration erhältlich war, wurde dies nicht weiter verfolgt. Im nächsten Schritt erfolgte eine Veretherung der freien OH-Gruppe mit 2-Brompropan unter basischen Bedingungen (MORGAN et al. 2010), die mit quantitativer Ausbeute verlief. Das Rohprodukt N-(5-Chlor-2-isopropoxyphenyl)acetamid (**3**) wurde durch Extraktion mit Diethylether aus der Reaktionslösung erhalten und ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt. In dieser wurde die Acetylgruppe durch Refluxieren in 6-molarer Salzsäure entfernt (HARTMANN & STUDER 2014). Nach der Basifizierung mit Natronlauge wurde das Rohprodukt mit Ethylacetat extrahiert und säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt **4** wurde mit einer guten Ausbeute von 88 % erhalten.

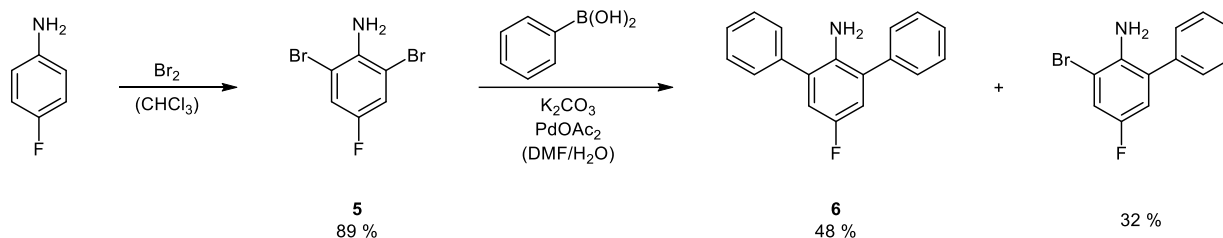


Abb. 3.5: Synthese von 2,6-Dibrom-4-fluoranilin (**5**) und 2,6-Diphenyl-4-fluoranilin (**6**) aus 4-Fluoranilin.

2,6-Dibrom-4-fluoranilin (**5**) konnte durch Bromierung von 4-Fluoranilin in Chloroform erhalten werden (GELDERN et al. 1999). Nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie wurde das Produkt mit einer sehr guten Ausbeute von 89 % isoliert. Ein Teil von **5** wurde dann in einer Suzuki-Kreuzkupplung mit Kaliumcarbonat als Base und Palladiumacetat als Katalysator mit Phenylboronsäure zu 2,6-Diphenyl-4-fluoranilin (**6**) umgesetzt. Die Durchführung erfolgte nach einer Methode, in der die Vorschriften nach Liu et al. (LIU et al. 2012) und Yuan et al. (YUAN et al. 2013) kombiniert wurden. Die Edukte wurden mehrere Tage in einer DMF/Wasser-Mischung bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Reaktion abgebrochen, das Produkt mit Ethylacetat extrahiert und mit Hilfe von Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 48 % isoliert wurde. Die lange Reaktionszeit war nötig, da auch nach längerer Zeit kein vollständiger Umsatz beobachtet wurde. Auch nach mehreren Tagen wurde noch ein erheblicher Anteil des nur einfach gekuppelten Produkts 2-Brom-4-fluor-6-phenylanilin (32 %) isoliert. Da auch größere Mengen an Biphenyl in der Reaktionsmischung gefunden wurden, ist zu vermuten, dass Phenylboronsäure zum Teil mit sich selbst reagierte und daher nicht mehr für die Kreuzkupplung zur Verfügung stand. Möglicherweise könnte aber durch eine weitere Zugabe von Phenylboronsäure während der Reaktion die Ausbeute an **6** noch gesteigert werden.

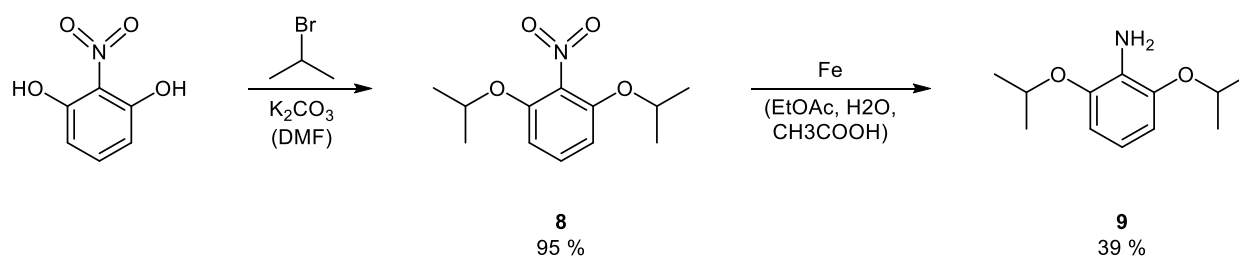


Abb. 3.6: Synthese von 2,6-Diisopropoxyanilin (**9**) aus 2-Nitroresorcin.

Die Synthese von 2,6-Diisopropoxyanilin erfolgte über zwei Stufen aus 2-Nitroresorcin (CHEN et al. 2016). Im ersten Schritt wurden die beiden OH-Gruppen mit 2-Brompropan unter basischen Bedingungen in DMF-Lösung verethert. Nach dem vollständigen Verbrauch des Edukts wurde die Reaktionslösung wässrig aufgearbeitet und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das gesamte DMF entfernt war. Nach der Trocknung und Entfernung des Lösungsmittels konnte so das Rohprodukt **8** mit guter Reinheit und nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. 1,3-Diisopropoxy-2-nitrobenzol (**8**) wurde dann ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt, in der die Nitro-Gruppe mit Eisenpulver durch Refluxieren in einer

Ethanol/Essigsäure/Wasser-Mischung zum Amin reduziert wurde. Problematisch gestaltete sich dabei die Aufarbeitung. Die Reaktionsmischung wurde nach Vorschrift auf Eiswasser gegeben und dann mit Natriumcarbonat versetzt, bis ein basischer pH-Wert erreicht war. Dabei bildete sich jedoch eine enorm zähflüssige Suspension, die eine Aufarbeitung durch Filtration oder Extraktion unmöglich machte. Nur durch erneutes Ansäuern konnte die Suspension wieder stärker verflüssigt werden und es setzte sich ein feiner Niederschlag ab, der anschließend langsam abfiltriert werden konnte. Die saure Lösung wurde dann mit Ethylacetat extrahiert und das Produkt mittels Säulenchromatographie isoliert. 2,6-Diisopropoxyanilin (**9**) konnte lediglich mit einer Ausbeute von 39 % gewonnen werden, was vermutlich auf die schwierige Aufarbeitung zurückzuführen ist. Neben den Verlusten bei der Filtration konnte vermutlich auf Grund des sauren pH-Werts nur ein Teil desamins bei der Extraktion in die organische Phase überführt werden.

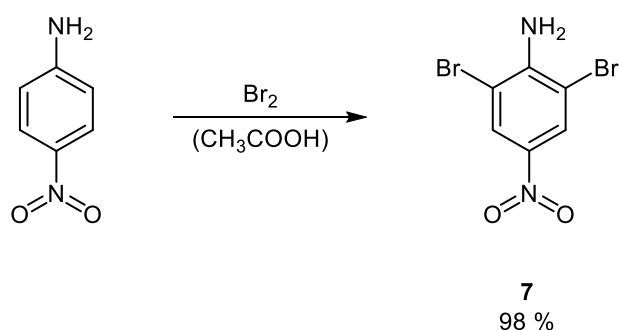


Abb. 3.7: Bromierung von 4-Nitroanilin zu 2,6-Dibrom-4-Nitroanilin (**7**).

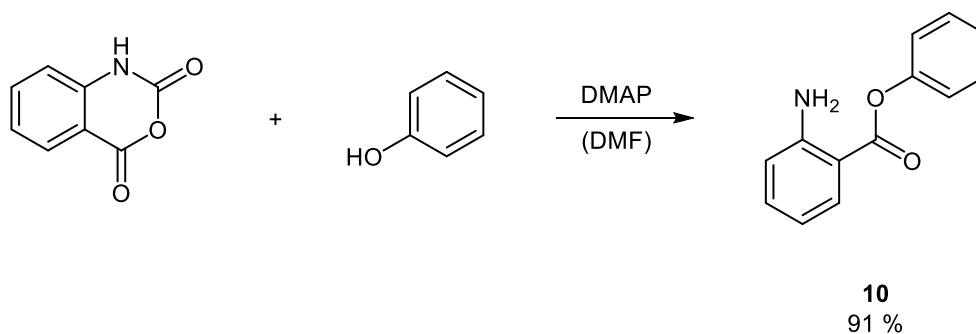


Abb. 3.8: Steglich-Veresterung von Isatosäureanhydrid und Phenol zu 2-Aminobenzoesäurephenylester (**10**).

2,6-Dibrom-4-Nitroanilin (**7**) und 2-Aminobenzoesäurephenylester (**10**) wurden mit der Absicht hergestellt, diese für die Synthese von Nitro- und Ester-substituierten Liganden zu verwenden, was jedoch nicht erfolgreich war (siehe Beschreibungen in Kapitel 3.2.1.2). Verbindung **7** wurde durch die Bromierung von 4-Nitroanilin in Essigsäure gewonnen (CHANTEAU & TOUR 2003), welche mit quantitativer Ausbeute verlief. Produkt **10** wurde durch eine Steglich-Veresterung von Phenol und Isatosäureanhydrid mit 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) als Katalysator (VENUTI 1982) in sehr guter Ausbeute erhalten.

3.2.1.2 Synthese der Liganden

Alle erfolgreich synthetisierten Salicylaldimine und die in den Synthesen erreichten Ausbeuten sind in Abb. 3.9 zu sehen.

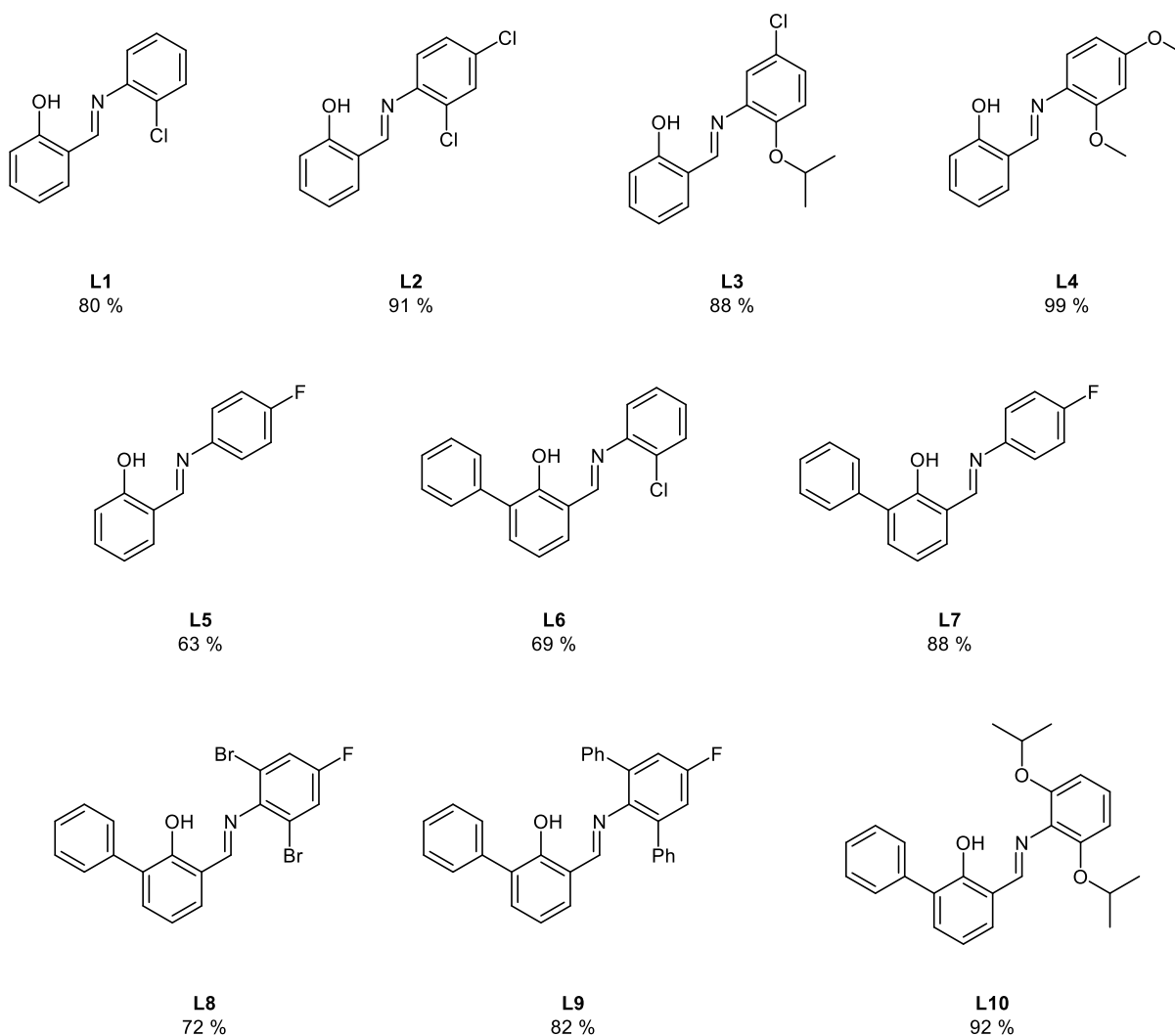


Abb. 3.9: Strukturformeln und Ausbeuten aller synthetisierten Salicylaldimine.

Der Großteil der Liganden konnte durch die bereits erwähnte säurekatalysierte Kondensation synthetisiert werden (WANG et al. 1998). Die Edukte wurden in Methanol gelöst, Ameisensäure zugegeben und die Mischung meist über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Fall von **L6** und **L9** wurde für mehrere Stunden refluxiert, um einen vollständigeren Umsatz oder eine kürzere Reaktionszeit zu erreichen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und die Produkte durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Methanol bzw. Ethanol (**L1**, **L9**), Hexan/Ethylacetat (**L2**, **L5**, **L7**) oder Ethylacetat (**L8**) in analytischer Reinheit erhalten. Da **L3** und **L4** als zähflüssiges Öl anfallen, wurden diese mittels Säulenchromatographie gereinigt. Die Synthese von **L5** und **L7** erfolgte ähnlich zu der Vorschrift von Song et al. (SONG et al. 2012). Dabei wurden die Edukte ohne Lösungsmittel und ohne die Zugabe von Säure vermischt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Produkte

konnten dann durch mehrmaliges Umkristallisieren des entstandenen Feststoffs isoliert werden. Im Fall von **L6** und **L10** gestaltete sich die Reinigung etwas schwieriger, da Umkristallisieren auf Grund der öligen Konsistenz nicht möglich war und die ähnlichen Retentionsfaktoren eine chromatographische Trennung von Edukten und Produkt verhinderten. Daher wurde nach der Entfernung des Lösungsmittels der ölige Rückstand in Diethylether aufgenommen und das überschüssige, saure Salicylaldehyd mit Natronlauge extrahiert. Nach Waschen und Trocknen der organischen Phase konnten die Produkte mit hoher Reinheit erhalten werden.

Mit dem Ziel neben den Halogenen weitere elektronenziehende und sterisch anspruchsvollere Substituenten in die Liganden einzuführen, sollten die in Abb. 3.10 zu sehenden Nitro- und Phenyloxycarbonyl-substituierten Salicylaldimine hergestellt werden. Leider waren diese Synthesen jedoch nicht erfolgreich.

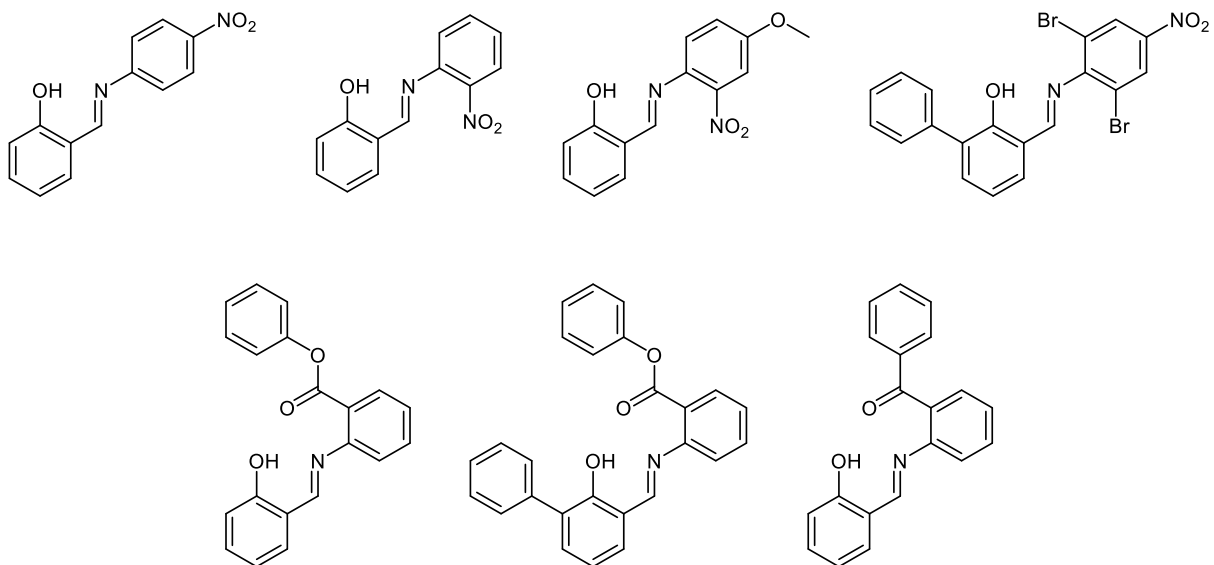


Abb. 3.10: Strukturformeln der nicht erfolgreich synthetisierten Salicylalimine.

Die jeweiligen Edukte wurden mit Ameisensäure in Methanol für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei jedoch keine Reaktion beobachtet werden konnte. Nach weiterer Säurezugabe wurde für mehrere Stunden refluxiert, aber auch dann war mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie kein Verbrauch der Edukte zu sehen. Auch eine basenkatalysierte Kondensation mit Natriumhydroxid in Methanol (SHARMA et al. 2011) führte nicht zu den gewünschten Produkten. In weiteren Ansätzen wurden die Edukte in Toluol gelöst und mit Essigsäure, Phosphorpentoxid oder *para*-Toluolsulfonsäure und Magnesiumsulfat (ANDREWS et al. 2004) refluxiert. Nachdem auch diese Reaktionen erfolglos waren, wurde kein weiterer Versuch unternommen, diese Liganden zu synthetisieren.

3.2.1.3 Analytik der Salicylaldimin-Liganden

Alle synthetisierten Liganden wurden mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) und Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS) untersucht.

Für die NMR-Spektroskopie wurden die Substanzen in deuteriertem Chloroform oder Aceton gelöst, wobei beobachtet wurde, dass einige der Imine in Chloroform nicht stabil waren und sie nach einiger Zeit wieder in die entsprechenden Aldehyde und Amine zerfielen. In diesen Fällen war Aceton das geeignetere Lösungsmittel, mit dem dieser Zerfall nicht beobachtet wurde. Die Iminogruppen aller Liganden zeigten im ^1H - und ^{13}C -Spektrum ein charakteristisches Signal, jeweils ein Singulett bei ca. 8,2–9,3 (^1H) bzw. 162–173 (^{13}C) ppm. In den Spektren der fluorierten Salicylaldimine sind die F-H bzw. F-C-Kopplungen mit ihren charakteristischen Kopplungskonstanten zu sehen. Im Kohlenstoff-NMR treten diese als Dubletts auf und sind bis über sechs Bindungen zu sehen. Das heißt in diesen Fällen koppelt das Kohlenstoffatom der Iminogruppe mit Fluor und erzeugt somit ein Dublett-Signal. Auch die N- und O-gebundenen Kohlenstoffatome sind in den ^{13}C -Spektren deutlich an ihrer Tieffeldverschiebung zu erkennen. Das ^1H - und das ^{13}C -Spektrum von **L1** sind beispielhaft in Abb. 3.11 und Abb. 3.12 dargestellt.

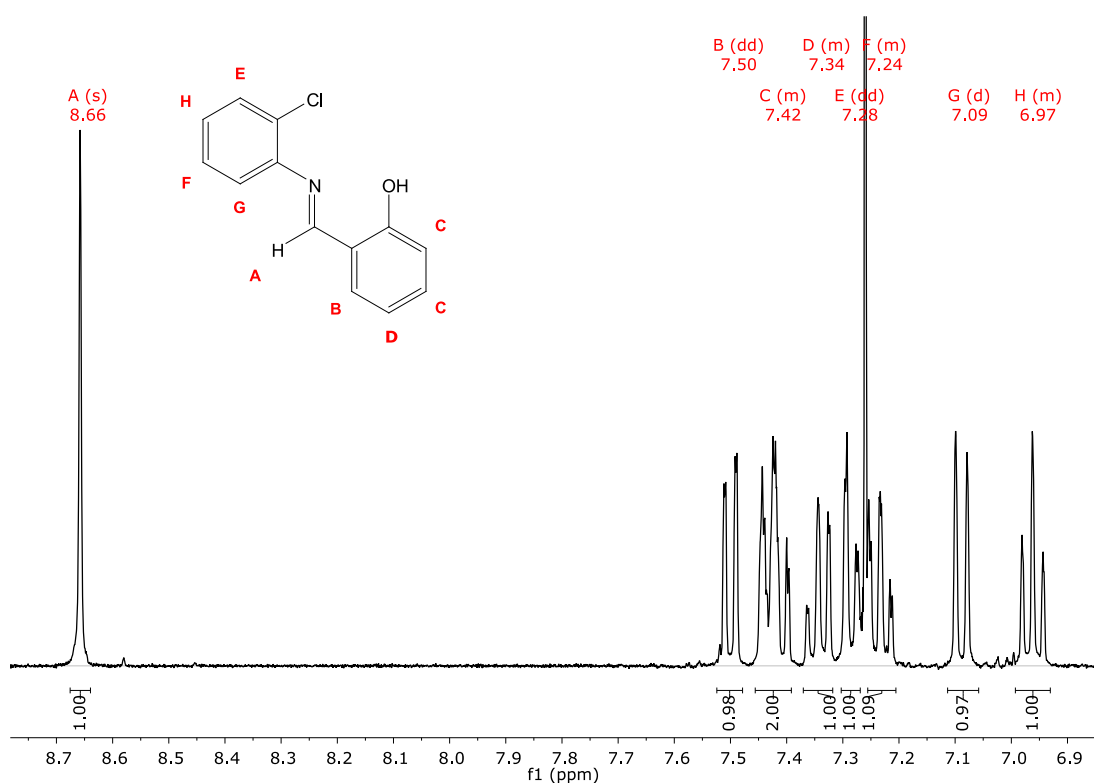


Abb. 3.11: ^1H -NMR-Spektrum von Salicylaldimin **L1**.

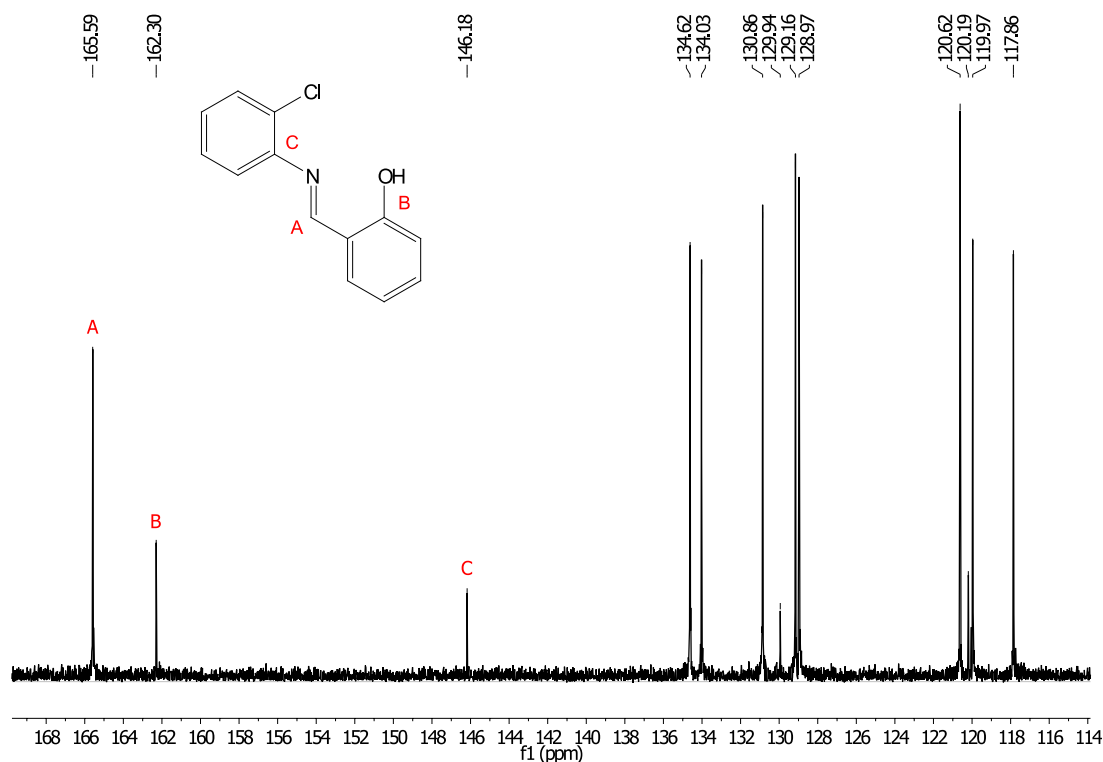


Abb. 3.12: ^{13}C -NMR-Spektrum von Salicyaldimin L1.

In den IR-Spektren sind die typischen C-H-Valenzschwingungen aromatischer Verbindungen bei ca. 3.047 bis 3.087 cm^{-1} zu sehen. Die OH-Gruppe zeigt auf Grund der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zum Imin-Stickstoff nur ein äußerst breites und schwaches Signal zwischen etwa 2.500 und 3.000 cm^{-1} . In den meisten Fällen ist sie nur schwer zu sehen und mit anderen Peaks in diesem Bereich überlagert. Die Bande der C-H-Streckschwingung der Iminogruppe könnte in einem ähnlichen Bereich zu sehen sein, wie vergleichbare Aldehyde (2.900–2.800 cm^{-1}) und wurde den schwachen Signalen zwischen 2.982 und 3.045 cm^{-1} zugeordnet. Im Fall der mit Alkoxygruppen substituierten Liganden L3, L4 und L10 sind die entsprechenden Alkyl-C-H-Valenzschwingungen in den Spektren zu sehen. Diese treten als Banden mittlerer Intensität zwischen 2.834 und 2.976 cm^{-1} auf. In allen Spektren sind charakteristische Signale mit mittlerer bis starker Intensität bei 1.604–1.615 cm^{-1} vorhanden, die den C=N-Streckschwingungen der Iminogruppe zugeordnet werden können. Die weiteren Banden in diesem Bereich können von den C=C-Streckschwingungen der aromatischen Ringe (ca. 1.625–1.590, 1.590–1.575, 1.525–1.470 und 1.465–1.430 cm^{-1}), den C-O-Streckschwingungen (ca. 1.085–1.030 cm^{-1}), den phenolischen O=H-Deformationsschwingungen (ca. 1.410–1.310 cm^{-1}) oder den Alkyl-C-H-Deformationsschwingungen (ca. 1.300–1.500 cm^{-1}) stammen (SOCRATES 1994). Das IR-Spektrum von L3 ist beispielhaft in Abb. 3.13 dargestellt.

Mit Hilfe der Gaschromatographie konnte die Reinheit der dargestellten Liganden bestätigt werden. In den dabei erhaltenen Massenspektren wurden die entsprechenden Molekülionenpeaks gefunden, die mit den berechneten Molekülmassen übereinstimmen.

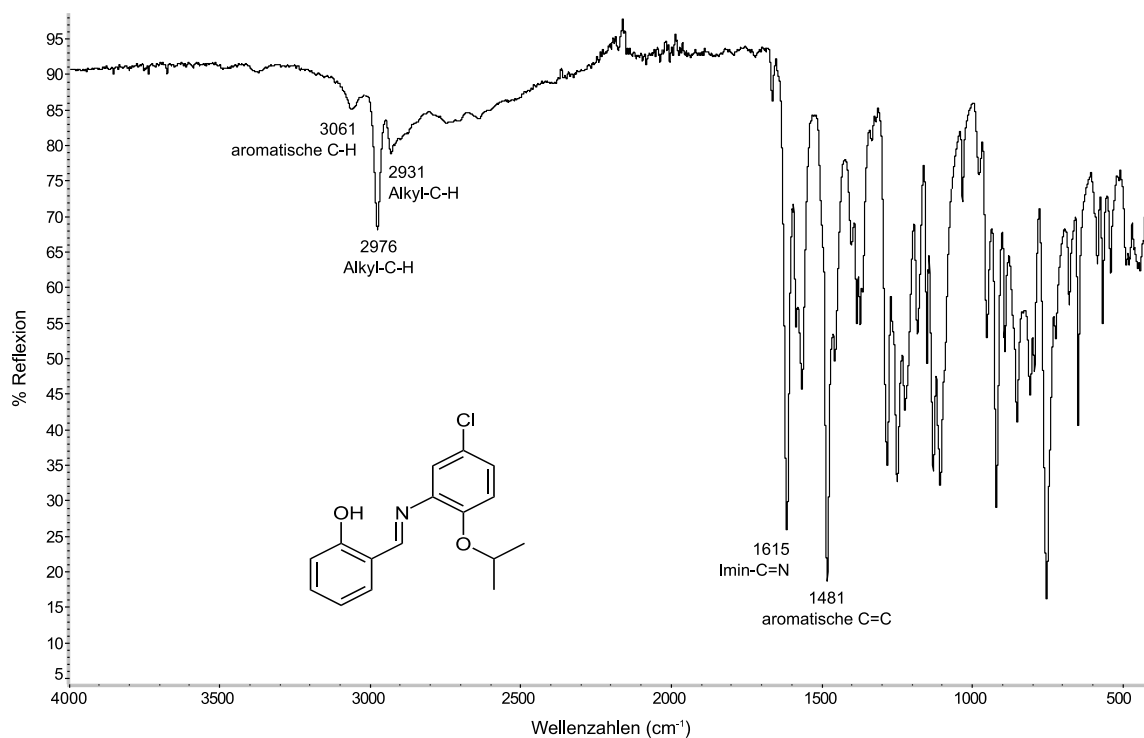


Abb. 3.13: Infrarot-Spektrum von Salicylaldimin **L3**.

3.2.2 Synthese der Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe

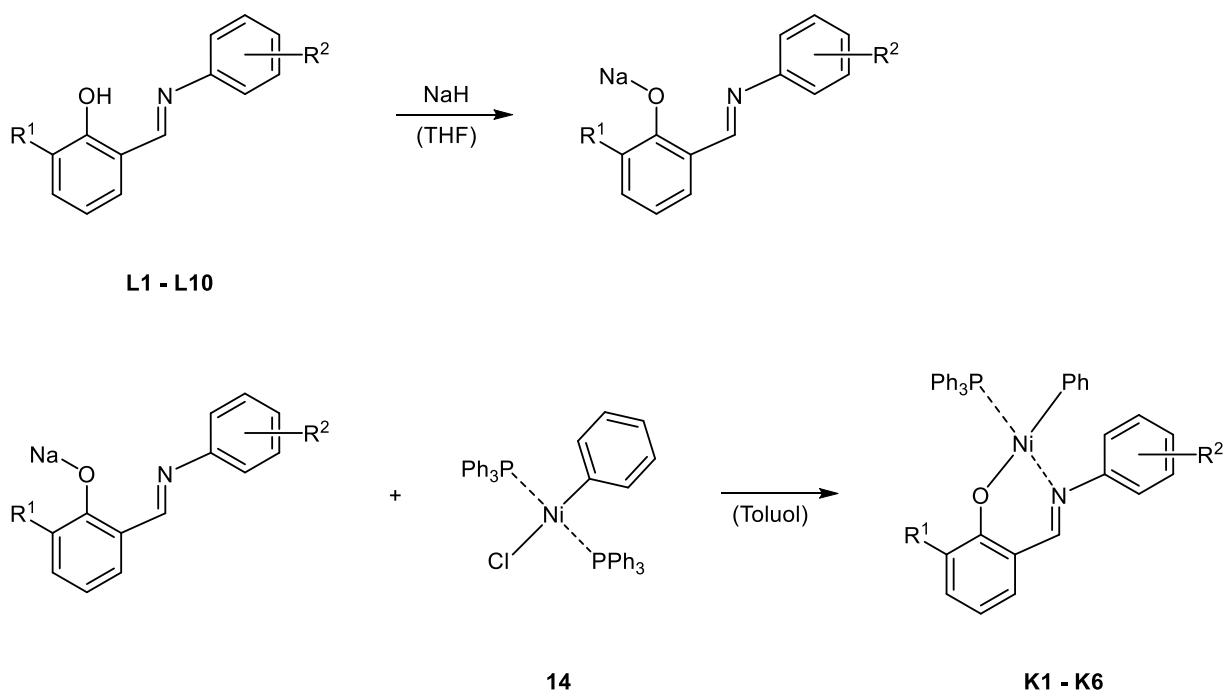


Abb. 3.14: Reaktionsschema der Synthese der Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe **K1–K10** durch Überführen der Salicylaldimin-Liganden in die entsprechenden Natriumsalze und deren Reaktion mit der Nickel-Vorstufe *trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] (**14**).

Die Synthese der Komplexe **K1–K6** erfolgte ebenfalls nach der von Grubbs et al. publizierten Methode, schematisch dargestellt in Abb. 3.14. Die Liganden wurden zuerst mit Natriumhydrid in das entsprechende Natriumsalz überführt. Dies geschah durch langsames Tropfen einer Lösung der Salicylaldimine in THF zu einer Suspension von NaH in THF unter Stickstoffatmosphäre. Die Reaktionsmischung wurde dann für ca. 90 min. bei Raumtemperatur gerührt, unter Stickstoff filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Salz wurde ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt. (WANG et al. 1998)

3.2.2.1 Synthese der Vorstufe *trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] (**14**)

Als Nickel-Vorstufe wurde *trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] (**14**) eingesetzt, hergestellt mittels einer leicht abgeänderten Methode nach Zeller, Herdtweck und Strassner (ZELLER et al. 2003).

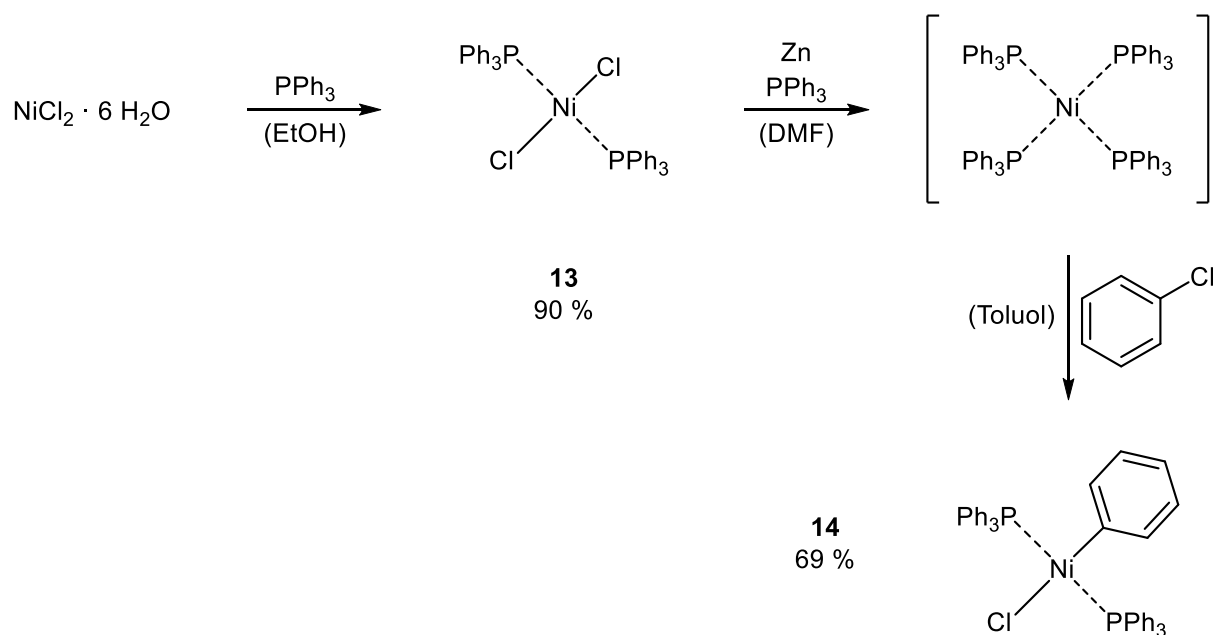


Abb. 3.15: Synthese von *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) aus Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat über Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-Dichlorid (**13**).

Anders als in der Vorschrift wurde nicht von wasserfreiem Nickelchlorid NiCl_2 ausgegangen, sondern von dem deutlich günstigeren Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Dieses wurde durch Refluxieren mit Triphenylphosphin in Ethanol zuerst zu Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-Dichlorid (**13**) umgesetzt, das beim Abkühlen aus der Reaktionslösung ausfiel. Der Feststoff konnte dann isoliert und im Trockenschrank getrocknet werden (STANDLEY et al. 2014). In dieser Form war der Komplex ausreichend wasserfrei, um in der Reaktion zu **14** eingesetzt zu werden und konnte im Gegensatz zu wasserfreiem Nickel(II)-chlorid auch in der Anwesenheit von Luft gelagert werden.

Das weitere Vorgehen gleicht der Vorschrift von Zeller et al. mit dem Unterschied, dass nur zwei Äquivalente Triphenylphosphin benötigt wurden. **13** wurde mit Triphenylphosphin in absolutem DMF

gelöst, Zinkpulver zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde Nickel(II) durch Zink zu Nickel(0) reduziert und es bildete sich ein tieferer Niederschlag von Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0). Dies ist deutlich an der Färbung der Reaktionsmischung zu erkennen, die von einem dunklen Blau über Grün zu dem charakteristischen tiefen Ziegelrot des $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ wechselt. Die Reduktion von $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit Zink in Anwesenheit von PPh_3 ist eine bekannte Methode zur Herstellung von $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ (KENDE et al. 1975). Letzteres wurde bereits als Edukt für die Synthese von *trans*- $[\text{NiClPh}(\text{PPh}_3)_2]$ verwendet (HIDAI et al. 1971), die Eintopfsynthese von Zeller et al. (ZELLER et al. 2003) bietet jedoch praktische Vorteile, da sie ohne die Isolation des sehr empfindlichen $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ auskommt. Nach dem Reduktionsschritt wurde das DMF über mehrere Stunden am Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und unter Stickstoffatmosphäre filtriert. Diese Schritte wurden durchgeführt, da bekannt ist, dass Nickelchlorid und Zink für die Kupplung von Arylchloriden zu Biarylen verwendet werden können (COLON & KELSEY 1986). Um diese Nebenreaktion zu verhindern wurde das restliche Zink aus der Reaktionsmischung entfernt und das für die Kupplung bevorzugte Lösungsmittel DMF gegen Toluol ausgetauscht.

Trans- $[\text{NiClPh}(\text{PPh}_3)_2]$ (**14**) konnte schließlich durch eine Oxidative Addition von Chlorbenzol an $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ erhalten werden. Dazu wurde die filtrierte Lösung von $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ in Toluol bei 0 °C mit trockenem Chlorbenzol versetzt und einige Stunden bei 0 °C gerührt, wobei **14** als gelber Feststoff aus der Lösung ausfiel. Die Suspension wurde am Hochvakuum eingengt und das restliche Produkt mit trockenem Hexan oder Pentan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit Hilfe einer Transferkanüle, die mit einem Filterpapier verschlossen wurde, unter Stickstoff abfiltriert und mehrmals mit dem Alkanol-Lösungsmittel gewaschen. Zur Aufreinigung des Produkts wurde dieses mit Hilfe eines Ultraschallbads erneut in Toluol suspendiert, wieder ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. Vor allem Reste von DMF konnten nur schwer entfernt werden, weshalb die Reinigungsschritte mehrmals wiederholt wurden und das Produkt über mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet wurde.

Die Produkte **13** und **14** wurden mit Hilfe von NMR- und Infrarotspektroskopie analytisch untersucht. Die beiden Triphenylphosphin-Gruppen in Komplex **13** zeigen in den NMR-Spektren die bekannten, charakteristischen Signale dieses Liganden. Im Vergleich zum freien Triphenylphosphin treten die Peaks in den ^1H - und ^{13}C -Spektren des Komplexes bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen auf, das Singulett im ^{31}P -Spektrum von **13** ist leicht tieffeldverschoben (-4,71 ppm im Vergleich zu ca. -6 ppm beim freien PPh_3). Im ^{13}C -Spektrum sind die $^1\text{J}_{\text{CP}}$ - und $^2\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungen mit typischen Kopplungskonstanten von 6,9 und 16,3 Hz zu sehen.

Die NMR-Spektren von Komplex **14** sind nur sehr schlecht aufgelöst, was jedoch mit den Angaben in der Literatur übereinstimmt (ZELLER et al. 2003). Im ^1H -Spektrum sind lediglich mehrere breite Singuletts im aromatischen Bereich zwischen 6,16 und 7,55 ppm vorhanden (siehe Abb. 3.16), die Intensitäten und chemischen Verschiebungen entsprechen aber den Literaturangaben. Selbiges gilt für die Verschiebungen der Peaks im ^{13}C -Spektrum. Laut Zeller et al. sollten die Signale aller Triphenylphosphin-Kohlenstoffatome durch die Kopplung mit Phosphor zu Triplets aufspalten, in dem erhaltenen Spektrum ist jedoch nur die $^1\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplung mit der größten Kopplungskonstante (ca.

21 Hz) als Triplet zu erkennen. Das Signal des *ipso*-Ni-Ph-C-Atoms bei 147,73 ppm ist nur sehr schwer vom Hintergrund zu unterscheiden, für dieses Signal ist in der Literatur jedoch ebenfalls eine sehr geringe Intensität angegeben. Das beste Spektrum konnte mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie erhalten werden, es zeigt in Übereinstimmung mit Zeller et al. ein Singulett bei 21,81 ppm.

In den Infrarot-Spektren sind die C-H-Valenzschwingungen der Triphenylphosphin-Gruppe bei 3.048 bzw. 3.046 cm^{-1} zu sehen, die Signale des Nickel-gebundenen Phenyls von **14** treten bei 2.862 und 2.928 cm^{-1} auf. Die starken Absorptionsbanden bei 1.432/33 ($\tilde{\nu}_{\text{P-C}}$) und 690 ($\tilde{\nu}_{\text{Ni-P}}$) in den Spektren beider Komplexe deuten ebenfalls auf die Anwesenheit eines Triphenylphosphin-Liganden hin (SONG et al. 2012).

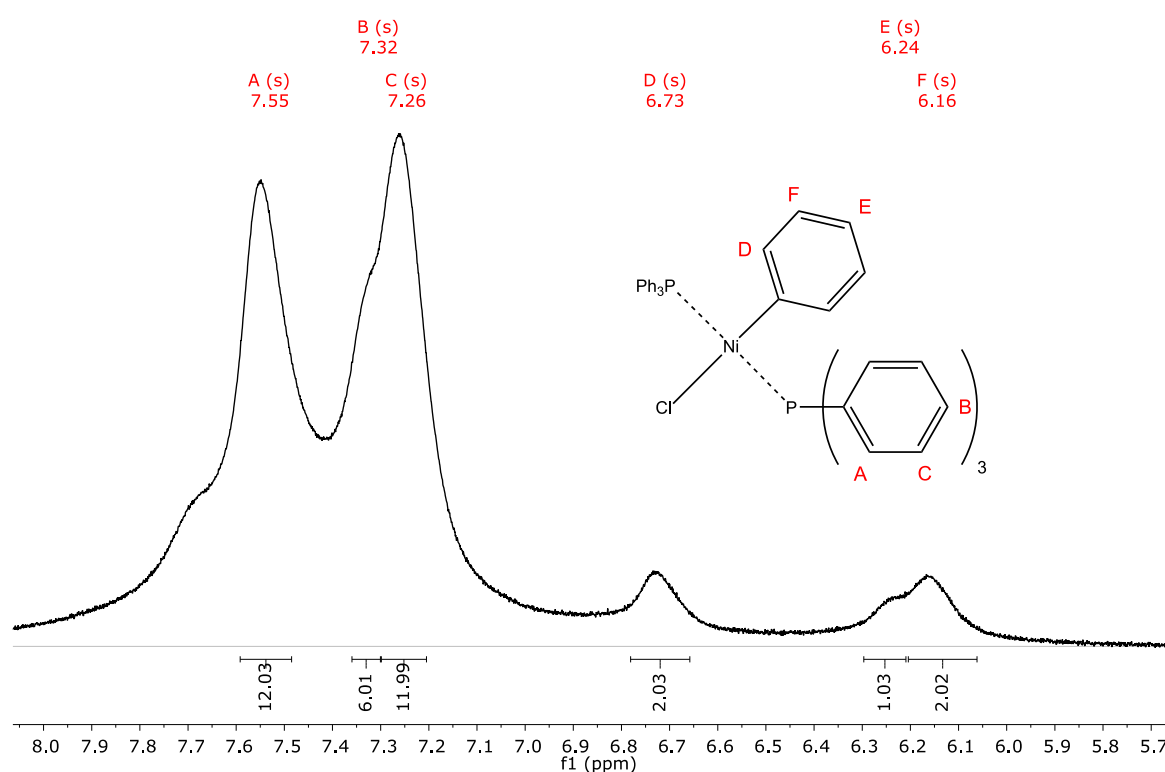


Abb. 3.16: ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] (**14**).

3.2.2.2 Synthese der Salicylaldiminato-Komplexe K1–K6

Die Komplexe **K1–K6** konnten durch Mischen von *trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] und den Natriumsalzen der Liganden in trockenem Toluol erhalten werden. Die Lösung wurde für mindestens 20 Stunden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gerührt und dann über eine mit einem Filterpapier verschlossene Kanüle von dem ausgefallenen Natriumchlorid abgetrennt. Das meist dunkelbraune Filtrat wurde am Hochvakuum auf ca. 30 % des Volumens eingengt und mit trockenem Pentan oder Hexan versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde wieder mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert und mehrmals mit trockenem Alkan gewaschen. Falls nötig wurde das Produkt zur Reinigung wieder in

Toluol suspendiert, erneut ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. So konnten die Komplexe mit guter Reinheit und Ausbeuten von 49 (**K1**), 65 (**K2**), 53 (**K3**), 41 (**K4**), 86 (**K5**) und 77 % (**K6**) erhalten werden. Die Produkte sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und wurden daher in Stickstoffkolben unter Schutzgas aufbewahrt.

Die erreichten Ausbeuten sind vergleichbar mit den publizierten Werten (z. B. Grubbs et al.: 75–89 % (WANG et al. 1998) oder Song et al.: 56–99 % (SONG et al. 2012)), jedoch zum Teil etwas niedriger. Es ließ sich beobachten, dass mit den verwendeten Liganden eine längere Reaktionszeit für eine vollständigere Umsetzung der Edukte nötig war. Nach den in der Literatur angegeben sechs (WANG et al. 1998) bzw. acht (SONG et al. 2012) Stunden konnte noch kein sichtbarer Niederschlag von Natriumchlorid in der Reaktionsmischung festgestellt werden, was auf eine unvollständige Reaktion schließen ließ. Wurde weiter über Nacht gerührt war in den meisten Fällen am nächsten Tag ein deutlicher Niederschlag sichtbar, woraufhin die Reaktion beendet wurde.

Die Synthese von **K3** wurde nach etwa 20 Stunden abgebrochen und aufgearbeitet, nach spektroskopischen Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, dass der erhaltene Feststoff noch zu einem erheblichen Teil aus dem Edukt *trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] (**14**) zusammengesetzt war. Das Mischungsverhältnis der beiden Komplexe (**K3/14** = 1/0,72) lässt sich anhand des ³¹P-NMR-Spektrums bestimmen, dessen Signalintensitäten direkt proportional zur Stoffmenge der signalgebenden Stoffe ist (siehe Abb. 3.17). Da das Natriumsalz des Liganden stets im Überschuss eingesetzt wurde, könnte der Grund für den unvollständigen Umsatz in der zu kurzen Reaktionszeit liegen. Der verwendete Ligand **L4** ist mit Methoxy-Gruppen in *ortho*- und *para*-Position des Anilin-Rings substituiert und damit der elektronenreichste Ligand. Es ist denkbar, dass diese Donor-Substituenten am Liganden die Koordination des Nickel-Zentrums erschweren oder eventuell auch bereits die Bildung des Natriumsalzes nicht vollständig ablaufen lassen. Bei einer Wiederholung der Reaktion mit deutlich längerer Reaktionszeit konnte der gewünschte Komplex **K3** leider gar nicht mehr erhalten werden. Dennoch zeigte er auch in der Mischung mit dem Edukt **14** eine katalytische Aktivität und konnte erfolgreich für die Oligomerisierungsreaktionen eingesetzt werden. Die erhaltene Aktivität ist vergleichbar mit der der anderen Komplexe. Beim Ansatz dieser Reaktionen wurde obiges Mischungsverhältnis von **K3** zu **14** in der zugegebenen Menge der Mischung berücksichtigt.

Die Liganden **L2**, **L5**, **L7** und **L10** konnten unglücklicherweise nicht erfolgreich zu den entsprechenden Nickelkomplexen umgesetzt werden, auch mehrmalige Ansätze mit variierenden Reaktionszeiten und -bedingungen lieferten nicht die gewünschten Produkte. Ähnliches konnte auch von Song et al. beobachtet werden, deren *ortho*- und *para*-fluorierter Ligand aus unbekanntem Gründen nicht zu den Komplexen reagierte, andere sehr ähnlich substituierte Salicylaldehyde hingegen schon (SONG et al. 2012).

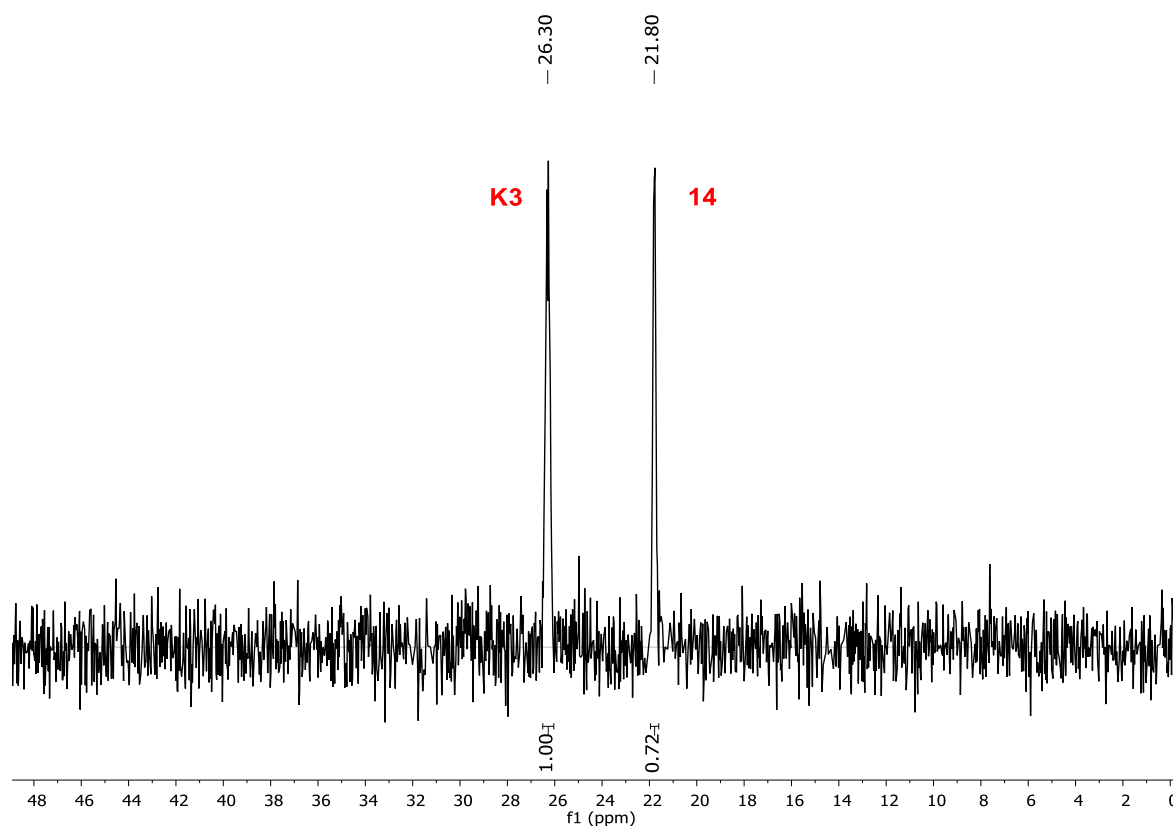


Abb. 3.17: ^{31}P -NMR-Spektrum der Mischung aus *trans*-[NiClPh(PPh_3) $_2$] (**14**) (21,80 ppm) und Komplex **K3** (26,30 ppm) erhalten bei der Synthese von **K3**.

3.2.2.3 Analytik der Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe

Für die NMR-Spektroskopie wurden die Komplexe unter Stickstoff in verschließbare Probenröhrchen gefüllt, in trockenem deuterierten Chloroform gelöst und möglichst bald darauf vermessen. Das prominenteste Signal im ^1H -Spektrum wird wie bei den Liganden von der Iminogruppe erzeugt. Es liegt zwischen 7,91 und 8,17 ppm und ist im Vergleich zu den freien Salicylaldimininen etwas hochfeldverschoben. Mit dem in *trans*-Position gebundenen Phosphin tritt eine $^4J_{\text{HP}}$ -Kopplung auf, es wird also Dublett mit Kopplungskonstanten von 8,4–8,9 Hz erzeugt. Damit ist dieses Signal ein eindeutiger Indikator für eine erfolgreiche Komplexierung des Nickels. Die Signale im aromatischen Bereich zwischen 5,80 und 7,75 ppm konnten durch die Integrale und Multiplizitäten meist den entsprechenden Protonen zugeordnet werden. Der relevante Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von Komplex **K2** ist als Beispiel in Abb. 3.18 dargestellt. Insgesamt sind die beobachteten Signale im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Spektren vergleichbarer Komplexe (SONG et al. 2012; WANG et al. 1998; YOUNKIN et al. 2000).

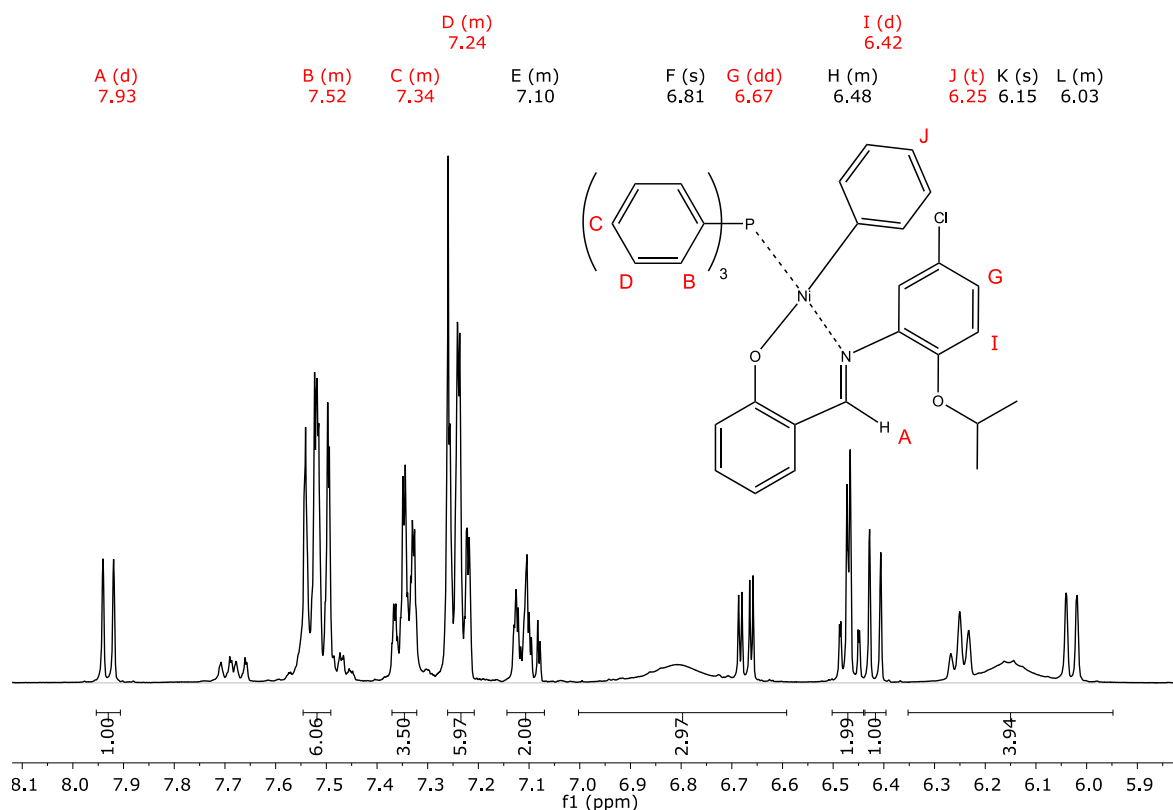


Abb. 3.18: Aromatischer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Komplex **K2**.

In den ^{13}C -Spektren sind die Signale der Imino- und Salicyl-OH-Gruppen stark tieffeldverschoben und daher leicht zu identifizieren. Sie treten zwischen 151,27 und 169,30 ppm auf, wobei das Kohlenstoffatom der Iminogruppe meist das stärker tieffeldverschobene Signal erzeugt (vgl. Abb. 3.19). In diesem Bereich befinden sich auch die Peaks der fluorierten C-Atome der Komplexe **K5** und **K6**, die durch die Bindung an den stark elektronegativen Substituenten in das Tieffeld verschoben werden. Das Signal wird durch die Kopplung mit Fluor in ein Dublett mit einer sehr hohen Kopplungskonstante von 151,0 bzw. 244,3 Hz aufgespalten. Die Peaks der übrigen aromatischen C-Atome sind zwischen 113,49 und 149,39 ppm lokalisiert.

Darunter befinden sich auch die Signale der Triphenylphosphin-Gruppe, die durch die Kopplung mit Phosphor als Dubletts aufgespalten werden. Durch die charakteristischen Kopplungskonstanten konnten die Signale den entsprechenden Kohlenstoffatomen eindeutig zugeordnet werden. Die höchsten Kopplungskonstanten von 42,5 bis 44,7 Hz im Triphenylphosphin weisen die $^2\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungen auf, deutlich geringer sind die $^1\text{J}_{\text{CP}}$ - (10,0–10,5 Hz) und $^3\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten (8,0–9,9 Hz). Die $^4\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungen sind mit ihrer relativ kleinen Kopplungskonstante (2,3–5,0 Hz) noch in den meisten, aber nicht in allen Spektren zu erkennen. (HESSE et al. 2005)

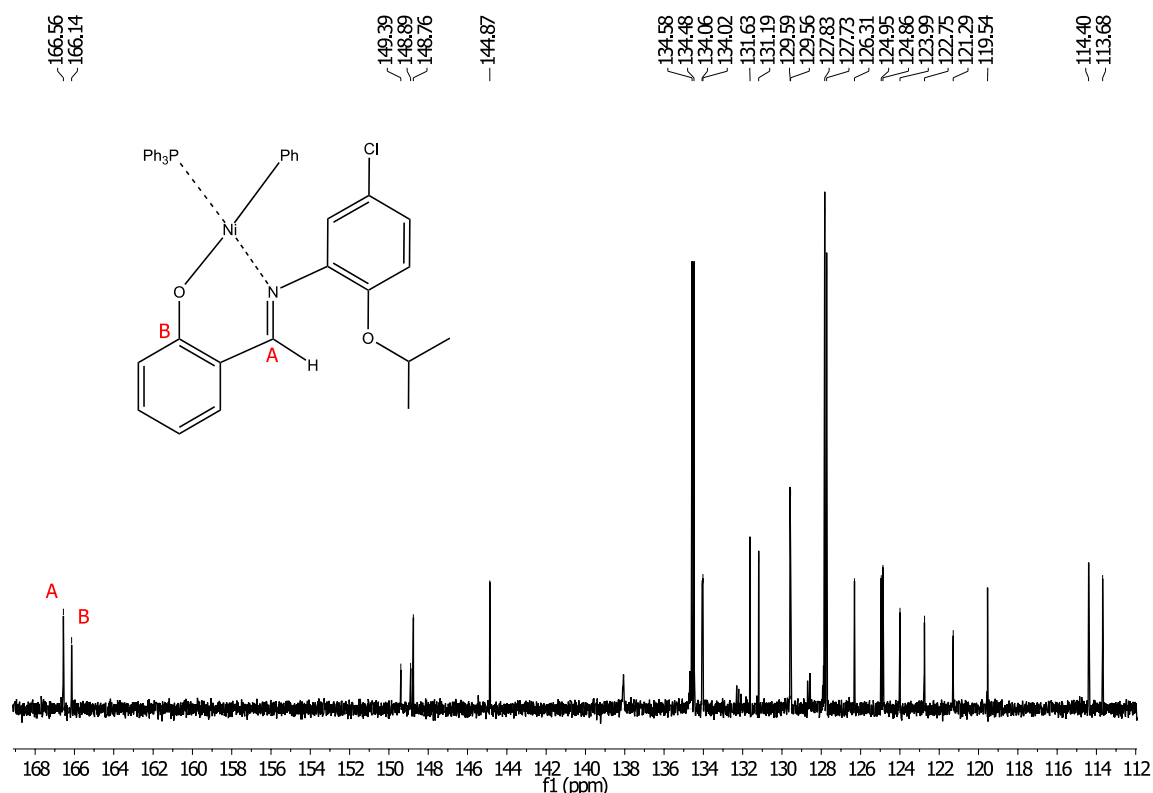


Abb. 3.19: Aromatischer Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von Komplex **K2**.

Bei den Komplexen mit fluorierten Liganden (**K5** und **K6**) sind weitere Kopplungen mit Fluor in den ^{13}C -Spektren zu sehen und die entsprechenden Signale sind auch hier in Dubletts aufgespalten. Die Kopplungs-konstanten sinken dabei mit zunehmendem Abstand zum Fluor-Substituenten: 251,0/244,3 Hz ($^1J_{CF}$) – 25,0/22,2 Hz ($^2J_{CF}$) – 10,7/8,2 Hz ($^3J_{CF}$) – 4,2/3,1/3,3 Hz ($^4J_{CF}$) (HESSE et al. 2005). Wie schon bei den freien Liganden tritt auch in den Spektren der Komplexverbindungen eine Kopplung des Fluors über sechs Bindungen mit dem Imin-Kohlenstoffatom auf, die trotz der kleinen Kopplungskonstante von 1,4 bzw. 1,8 Hz noch zu erkennen ist.

In den ^{31}P -Spektren ist jeweils ein Singulett des Triphenylphosphin-Liganden bei 19,64–26,73 ppm zu sehen, die chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit den literaturbekannten Werten. (WANG et al. 1998; SONG et al. 2012)

Die Signale in den Infrarotspektren sind eine Kombination aus den Banden der Spektren der freien Liganden und der Nickel-Vorstufe **14**. Zwischen 2.831 und 3.088 cm^{-1} sind die Banden der C-H-Valenzschwingungen der Aromaten und, falls vorhanden, der Alkoxy-Substituenten zu sehen. Durch die Komplexbildung ist das Signal der OH-Gruppe nicht mehr vorhanden, welches aber auch schon in den Spektren der Liganden kaum sichtbar war. Die C=N-Streckschwingungen der Iminogruppe treten im Vergleich zu den Liganden bei etwas kleineren Wellenzahlen von 1.595 bis 1.608 cm^{-1} auf, was vermutlich in der Bildung der Ni-N-Koordinationsbindung begründet liegt. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben sind die Absorptionsbanden des Triphenylphosphin-Liganden mit mittlerer bis

starker Intensität um 690 ($\tilde{\nu}_{Ni-P}$) und 1.430 ($\tilde{\nu}_{P-C}$) cm^{-1} in den IR-Spektren der Salicylaldiminato-Komplexe wiederzufinden (SONG et al. 2012).

3.2.2.4 Versuche zum Ersatz des Phosphins durch einen schwächer koordinierenden Liganden

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, kann der Phosphin-Ligand in Salicylaldiminato-Komplexen auch durch einen schwächer koordinierenden einzähnigen Liganden ersetzt werden. Nach bisherigen Beobachtungen kann so die Aktivität der Katalysator-Systeme erhöht und die Notwendigkeit eines Phosphin-Scavengers als Cokatalysator möglicherweise vermieden werden. Es wurde daher versucht, Komplexe aus den vorhandenen zweizähnigen Chelatliganden und einem besonders labilen Acetonitril-Liganden zu synthetisieren. Dies sollte nach einer Vorschrift von Grubbs et al. erfolgen, welche die derartigen Komplexe durch Reaktion des freien Liganden mit (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(dimethyl)nickel(II) [(tmeda)NiMe₂] (**17**) in trockenem Acetonitril unter Luftausschluss (siehe Abb. 3.20) erhalten konnten (CONNOR et al. 2003).

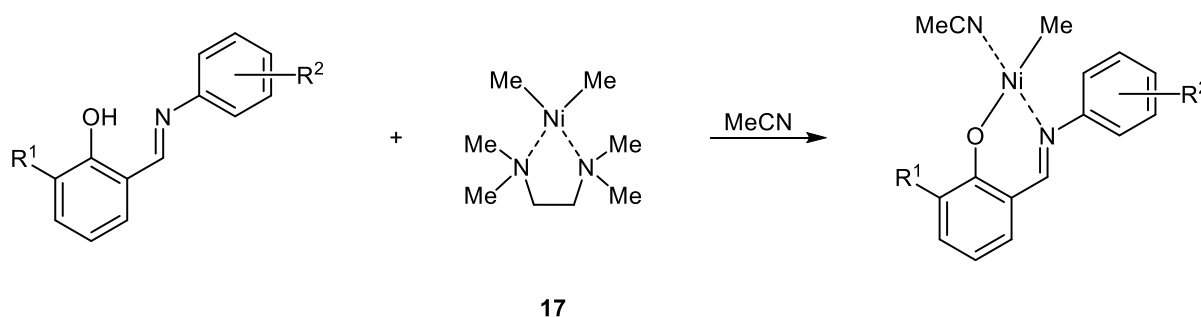


Abb. 3.20: Syntheschema von Phosphin-freien Salicylaldiminato-Nickel-Komplexen mit einem labilen Acetonitril-Liganden (CONNOR et al. 2003).

Die Synthese von **17** erfolgte nach dem in Abb. 3.21 dargestellten Reaktionsweg aus [(tmeda)Ni(acac)₂] (**15**) und [(tmeda)MgMe₂] (**16**). Die Darstellung des Komplexes wurde erstmals 1988 von Kaschube et al. beschrieben (KASCHUBE et al. 1988a). Die Isolation des Produkts wurde nach einer von Grubbs et al. modifizierten Aufarbeitungsmethode durchgeführt (CONNOR et al. 2003).

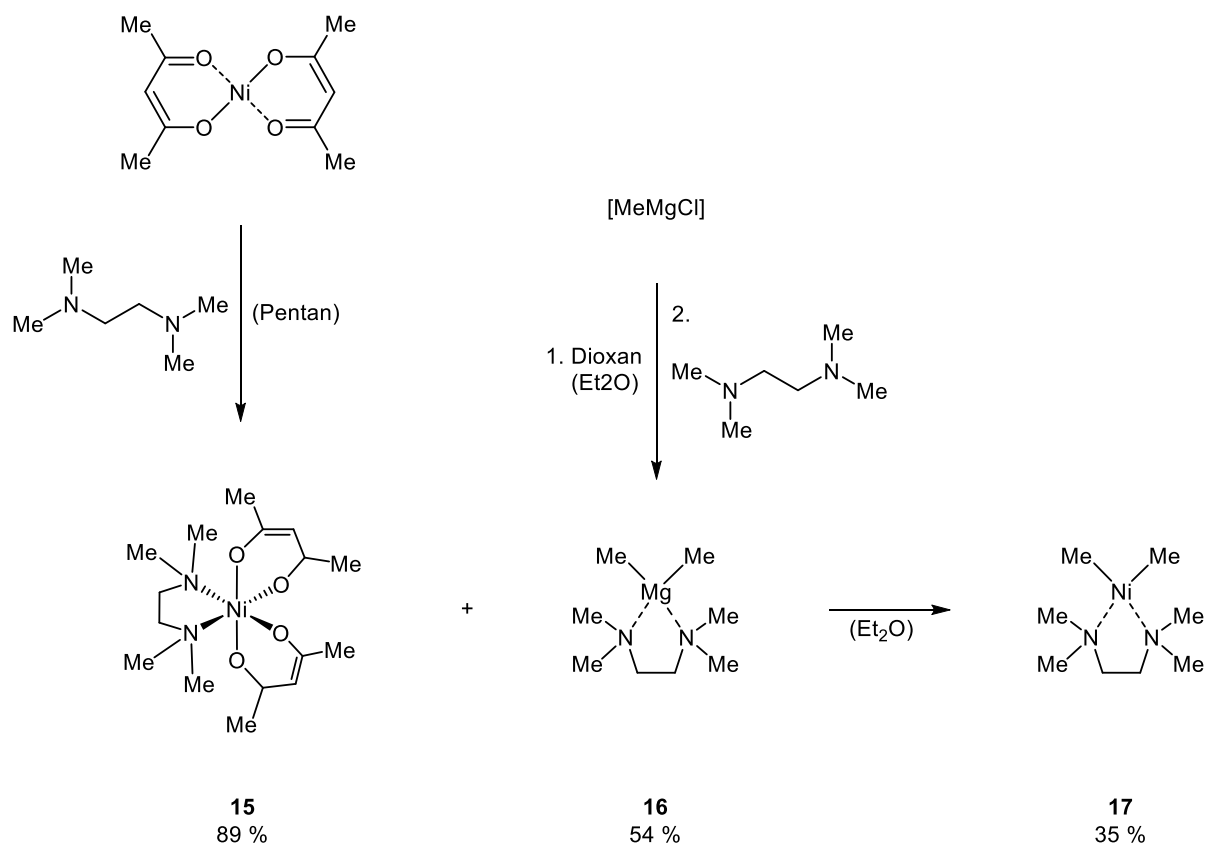


Abb. 3.21: Synthese von $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$ (**17**) über $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (**15**) und $[(\text{tmeda})\text{MgMe}_2]$ (**16**).

Für die Darstellung von **15** wurde wasserfreies Nickel(II)-acetylacetonat ($[\text{Ni}(\text{acac})_2]$) benötigt, das durch azeotrope Destillation von Nickel(II)-acetylacetonat-Dihydrat ($[\text{Ni}(\text{acac})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) mit Toluol am Wasserabscheider gewonnen wurde. $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ wurde dann unter Stickstoffatmosphäre in absolutem Pentan suspendiert und durch Zutropfen von trockenem Tetramethylethylenediamin in den gewünschten TMEDA-Komplex überführt. Nach der Abtrennung unlöslicher Verunreinigungen konnte der hellblaue Komplex durch Kristallisation bei -70 bis -80 °C isoliert werden. Der Feststoff wurde mit Pentan gewaschen, am Hochvakuum getrocknet und unter Schutzgas gelagert. (KASCHUBE et al. 1988a)

$[(\text{Tmeda})\text{MgMe}_2]$ (**16**) wurde nach einer Vorschrift von Kaschube et al. synthetisiert, die das Produkt durch die Zugabe von TMEDA zu einer Lösung von Dimethylmagnesium in absolutem Diethylether erhielten (KASCHUBE et al. 1988b). Nach Rühren bei Raumtemperatur für mehrere Stunden konnte das Produkt durch Kühlen auf -80 °C als weißer Feststoff aus der Lösung ausgefällt werden. Dimethylmagnesium konnte durch die von Schlenk entdeckte Methode zur Synthese von Dialkylmagnesium-Verbindungen aus Grignard-Verbindungen erhalten werden. Grignard-Verbindungen liegen in etherischer Lösung im sogenannten Schlenk-Gleichgewicht zwischen dem Alkylmagnesiumhalogenid und den disproportionierten Magnesiumdihalogenid/Dialkylmagnesium vor. Durch die Zugabe von Dioxan wird das Dihalogenid als unlöslicher Dioxanat-Komplex ausgefällt, sodass das Gleichgewicht vollständig auf die rechte Seite verschoben wird (siehe Abb. 3.22). Nach der Abtrennung des Niederschlags kann eine reine Dialkylmagnesium-Lösung erhalten werden. (SCHLENK & SCHLENK JUN. 1929)

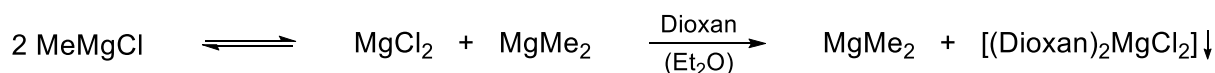


Abb. 3.22: Schlenk-Gleichgewicht von Methylmagnesiumchlorid und Gewinnung von Dimethylmagnesium durch Ausfällung von MgCl_2 -Dioxanat (SCHLENK & SCHLENK JUN. 1929).

Dimethylmagnesium wurde aus kommerziell erhältlicher Methylmagnesiumchlorid-Lösung (3-molar in THF) dargestellt, wobei nach einer Methode von Ziegler et al. vorgegangen wurde, die das MgMe_2 in sehr guter Ausbeute erhalten konnten (ZIEGLER et al. 1955b). Das Lösungsmittel der MeMgCl -Lösung wurde zuerst am Hochvakuum entfernt und der feste Rückstand dann mit trockenem Diethylether aufgenommen. Dieser Austausch des Lösungsmittels wurde unternommen, da in einem vorherigen Syntheserversuch keine Fällung des Produkts erreicht werden konnte, was möglicherweise auf das dort verwendete THF-Lösungsmittel zurückzuführen war. Trockenes Dioxan wurde dann unter Schutzgas langsam über einen Tropftrichter zu der siedenden Etherlösung getropft, wobei sich ein feiner weißer Niederschlag abschied. Nach Filtration erhielt man die Dimethylmagnesium-Lösung, die anschließend mit TMEDA weiterverarbeitet werden konnte.

Zur Synthese von $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$ (**17**) wurden **15** und **16** unter Schutzgas bei -20 bis -30 °C in Diethylether gelöst und zusammen für mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Filtration bei -10 °C wurde das Filtrat auf -70 °C gekühlt, wobei sich nach einiger Zeit ein dunkler Feststoff abschied. Durch Umkristallisieren mit Diethylether (Lösen bei -10 °C, Ausfällen bei -70 °C) konnte das Produkt als braun-gelber Feststoff erhalten werden. Wie auch Grubbs et al. erwähnten, ist das Produkt äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser und zerfällt bei Raumtemperatur innerhalb von kurzer Zeit zu schwarzem Nickel(0) (CONNOR et al. 2003). Als nach der Filtration Septumkappe und Kanüle im Stickstoffgegenstrom gegen einen Glasstopfen ausgetauscht wurden, bildete sich bereits wieder ein sichtbarer Rand des schwarzen Zerfallsproduktes in der oberen Kolbenhälfte. Daher wurden alle weiteren Arbeiten mit dem Komplex in der Glovebox durchgeführt und dieser unter Schutzgas bei -35 °C aufbewahrt.

Auf Grund dieser Sensibilität, die auch auf $[(\text{tmeda})\text{MgMe}_2]$ zutrifft, konnten auch keine analytischen Daten von **16** und **17** gewonnen werden. Farbe und Reaktivität gegenüber Sauerstoff lassen jedoch auf die korrekten Produkte schließen. Von Komplex **15** wurde zur Charakterisierung ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, dessen Signale sich bei außergewöhnlich hohen und tiefen chemischen Verschiebungen befinden (siehe Abb. 3.23) und mit den Literaturwerten übereinstimmen (ZELLER et al. 2004).

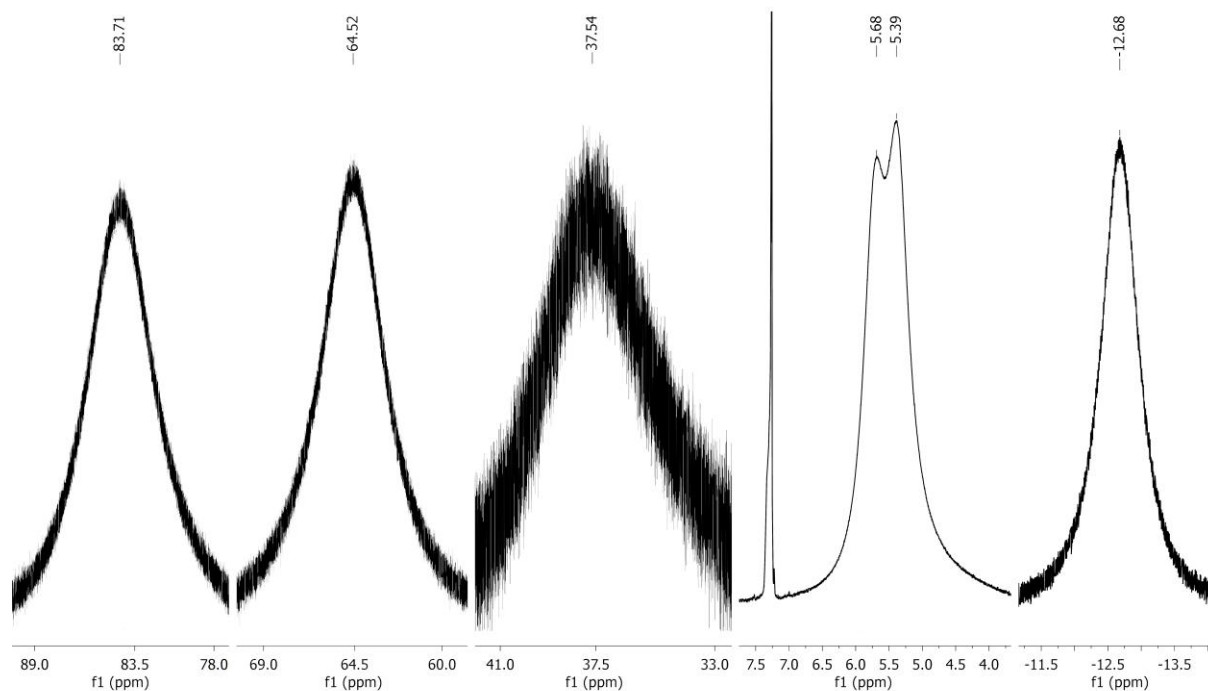


Abb. 3.23: Ausschnitte des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Komplex **15**.

$[(\text{Tmeda})\text{NiMe}_2]$ (**17**) wurde zusammen mit dem sterisch anspruchsvollsten Liganden **L9** unter Schutzgas in trockenem Acetonitril gelöst und für ca. 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich direkt eine dunkelrote Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein oranger Feststoff ausfiel. Am nächsten Tag lag eine braune Suspension vor, die mit Hilfe einer Kanüle mit Filterpapier filtriert wurde. Der erhaltene gelb-braune Feststoff konnte jedoch nicht als das gewünschte Produkt identifiziert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ sind Signale zu sehen, die einem freien Liganden zugeordnet werden könnten, vergleicht man das Spektrum mit dem von **L9**, fällt es jedoch deutlich unterschiedlich aus. So ist auch das Singulett der Iminogruppe im Vergleich zu den freien Salicylaldimininen etwas hochfeldverschoben, wie es auch bei den anderen dargestellten Salicylaldiminato-Komplexen der Fall ist. Die Signale der Methylgruppen, die im Spektrum des richtigen Produktes vorhanden sein müssten, sind nicht zu sehen. Dies lässt darauf schließen, dass es zu einer Bisligation des Nickel-Zentralatoms gekommen ist, da offenbar der sterische Anspruch des verwendeten Liganden nicht ausreichend groß war. Ein weiterer Hinweis darauf ist die dunkelrote Farbe, die auch von Grubbs et al. bei der Bildung des bisligierten Komplexes beobachtet wurde (CONNOR et al. 2003).

3.2.3 Synthese der SHOP-Katalysatoren

Zum Vergleich mit den neuen Salicylaldiminato-Katalysatoren wurden auch einige literaturbekannte Phosphanylenolato-Komplexe hergestellt, zum einen der von Keim et al. entwickelte originale SHOP-Katalysator (KEIM et al. 1978), zum anderen die in Kapitel 2.2.2.1 beschriebenen modifizierten Katalysatoren von Kuhn et al (KUHN et al. 2005) und Braunstein et al. (BRAUNSTEIN et al. 1994). Die Synthesen erfolgten nach den jeweils publizierten Methoden.

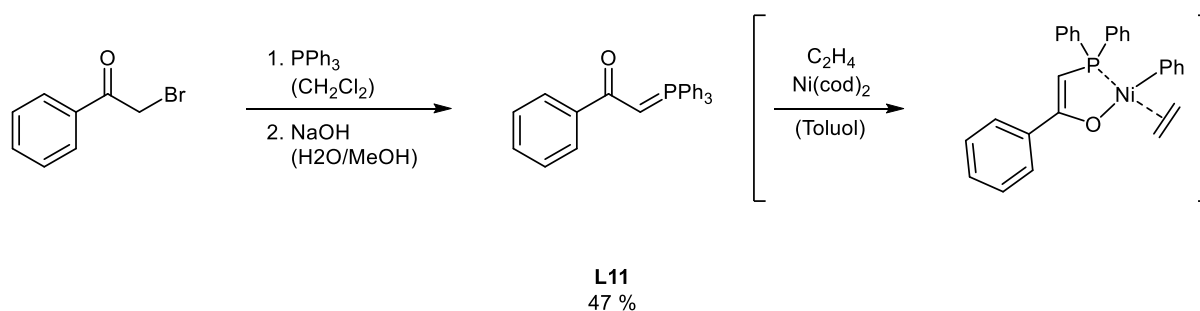


Abb. 3.24: Synthese des Liganden 1-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)ethan-1-on (**L11**) und Struktur der *in situ* generierten aktiven Spezies des SHOP-Katalysators.

Von Keims originalen SHOP-Katalysator wurde nur der Ligand dargestellt, aus dem die katalytisch aktive Spezies für die Oligomerisierungsreaktionen *in situ* generiert wurde. Dazu wurde der Ligand **L11** in wasserfreiem Toluol gelöst und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ unter Rühren zugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelrot beobachtet werden konnte. Die Mischung ließ man für ca. 2 Stunden unter Schutzgas bei Raumtemperatur rühren und überführte die gebildete Katalysatorlösung dann direkt in die Oligomerisierungsapparatur. Der Ligand wurde über den in Abb. 3.24 dargestellten Reaktionsweg erhalten. 2-Bromacetophenon und Triphenylphosphin wurden in Dichlormethan gerührt, bis der gesamte Verbrauch des Edukts festgestellt wurde. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer auf etwa ein Drittel des Volumens eingengt, das ausgefallene weiße Phosphoniumsalz abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde in Wasser und Methanol aufgenommen und die Mischung mit 2-molarer Natronlauge auf einen pH-Wert von 8–9 eingestellt. Nach 3 Stunden Rühren wurde das Rohprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mehrmals mit Ethylacetat umkristallisiert, bis man das Produkt als weißen Feststoff erhielt.

Die Synthese von Komplex $[(\text{PPh}_3)\text{PhNi}(\text{L12})]$ (**K7**) (Abb. 3.25) sind von Braunstein et al. leider nur unzureichend dokumentiert und es werden in der Literatur lediglich die groben Reaktionsbedingungen für die Reaktion des Liganden **L12** zu **K7** angegeben (BRAUNSTEIN et al. 1994). Für die Synthese des Liganden wurde daher weitere Literatur hinzugezogen. 2-(Phenylamino)-benzoesäure (**11**) wurde über eine modifizierte $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ -katalysierte Ullmann-Reaktion aus 2-Brombenzoesäure und Anilin erhalten (WOLF et al. 2006; ORDA-ZGADZAJ & ABRAHAM 2007). Die Reaktionsmischung wurde unter basischen Bedingungen in 1-Pentanol über Nacht bei 120 °C gerührt und nach Filtration über Celite sauer aufgearbeitet, wodurch das Produkt ausfiel. Problematisch waren feine Kupfer-/Kupferoxidreste, die trotz der Filtration noch im Rohprodukt vorhandenen waren. Daher wurde erneut in Ethanol gelöst und mehrmals Aktivkohle zugegeben und wieder abfiltriert, bis alle Schwebstoffe entfernt waren. Durch die aufwändigere Aufarbeitung ist vermutlich auch die geringere Ausbeute (70 %) als in der Literatur angegeben (86 %) (WOLF et al. 2006) zu erklären. Die Carbonsäure wurde anschließend mit Thionylchlorid und Methanol zum Methylester **12** umgesetzt, den man nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer sehr guten Ausbeute von 87 % erhielt (KIM et al. 2011).

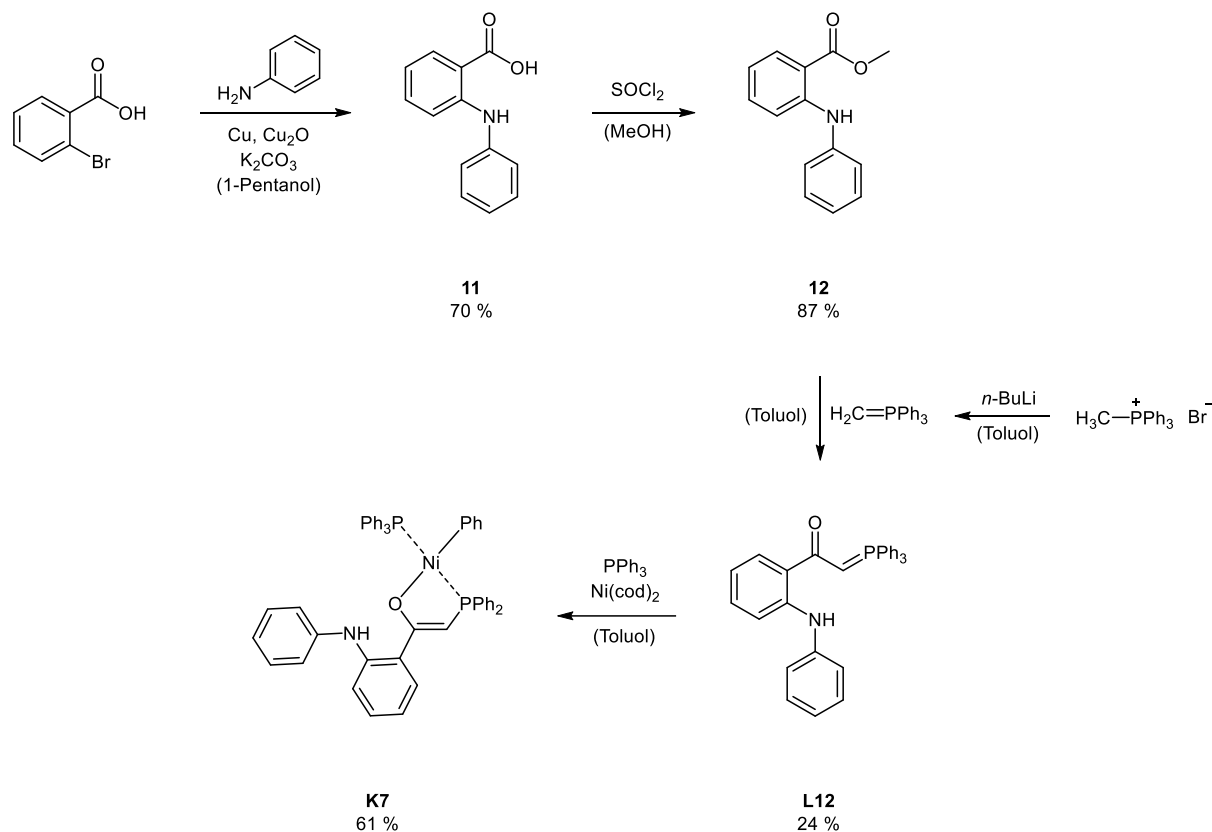


Abb. 3.25: Synthese von $[(\text{PPh}_3)\text{PhNi}(\text{L12})]$ (**K7**) über 1-(2-(Phenylamino)phenyl)-2-(triphenylphosphoran-ylidene)ethan-1-on (**L12**).

Im nächsten Schritt ließ man den Ester mit *in situ* generiertem Methyltriphenylphosphoran in einer nucleophilen Substitution zum Liganden **L12** reagieren (BALDOLI et al. 1987). Das Ylid wurde durch langsame Zugabe der starken Base *n*-Butyllithium unter Schutzgas zu einer Suspension von Methyltriphenylphosphoniumbromid in Toluol bei 0 °C gewonnen (GALLON et al. 2012). Die bei vollständigem Umsatz des Phosphoniumsalzes gebildete gelbe Lösung des Phosphorans wurde im Anschluss mit einer Toluol-Lösung von **12** vereinigt und für einige Stunden bei 50 °C gerührt, wobei sich ein dichter Niederschlag von Lithiumbromid bildete. Dieser wurde abfiltriert, das Lösungsmittel des Filtrats gegen absolutes Dichlormethan ausgetauscht und das Produkt durch die Zugabe von trockenem Hexan ausgefällt. **L12** wurde zu Beginn als gelber Feststoff erhalten, der unter Stickstoff aufbewahrt wurde, sich mit der Zeit aber dunkelgrün verfärbte. Trotz der Verfärbung konnte in der NMR-Spektroskopie aber keine Veränderung der Substanz festgestellt werden. Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der charakteristischen Signale im ^1H -Spektrum (N-H: 10,17 ppm, s; P=C-H: 4,29 ppm, d, 24,3 Hz) entsprachen weiterhin den Literaturangaben (BRAUNSTEIN et al. 1994; BALDOLI et al. 1987). Der Ligand konnte nur in einer sehr geringen Ausbeute von 24 % erhalten werden, obwohl bei ähnlichen Substanzen mit freier Aminogruppe laut Literatur 49–70 % erreicht werden konnten (BALDOLI et al. 1987). Problematisch war vor allem der sehr dicke und schleimige Niederschlag von LiBr, der den Magnetrührer verklebte und für eine unzureichende Durchmischung sorgte, sodass die Reaktion beim Abbruch möglicherweise noch nicht vollständig abgelaufen war.

Zur Gewinnung von Komplex **K7** wurde **L12** unter Schutzgas mit Triphenylphosphin und Bis(cyclooctadien)nickel(0) in absolutem Toluol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter Zugabe von trockenem Hexan fiel das gewünschte Produkt als grünlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % aus der tiefroten Lösung aus. Zur Identifikation wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie des Feststoffs durchgeführt, wobei die charakteristischen Signale (N-H: 8,42 ppm, s) mit den Angaben von Braunstein et al. übereinstimmten (BRAUNSTEIN et al. 1994). Dies trifft vor allem auf die Multipletts im ^{31}P -Spektrum (21,37 ppm, d, 284,5 Hz; 17,59 ppm, d, 284,0 Hz) zu, die eine erfolgreiche Komplexbildung zeigen.

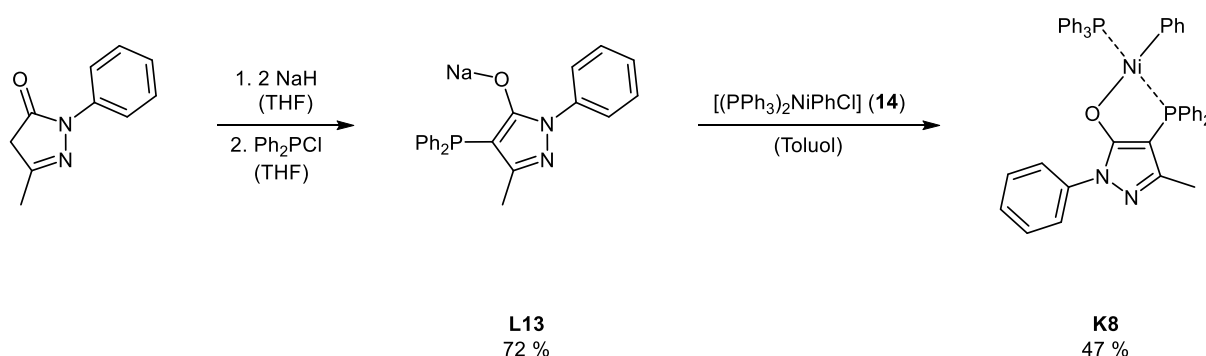


Abb. 3.26: Synthese von $[(\text{PPh}_3)_2\text{PhNi}(\text{L13})]$ (**K8**) aus 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on über 3-Methyl-1-phenyl-4-(diphenylphosphanyl)-1H-pyrazol-5-ol-Natriumsalz (**L13**).

Die Synthese des Pyrazolonato-substituierten Katalysators von Kuhn et al. (**K8**) ist in Abb. 3.26 zu sehen. Kommerziell erhältliches 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (Edavaron) wurde in absolutem THF gelöst und mit Natriumhydrid am aciden Kohlenstoffatom in α -Position zur Carbonylgruppe deprotoniert. Anschließend wurde Chlordiphenylphosphin zugegeben, dessen Chlorid von dem gebildeten Enolat nucleophil substituiert wird. Da zwei Äquivalente Natriumhydrid eingesetzt wurden, wurde das in Abb. 3.26 dargestellte Natriumsalz **L13** erhalten. Zur Isolation des Produkts wurde das Lösungsmittel gegen Dichlormethan getauscht, von den unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und im Hochvakuum eingeeengt. Bei Zugabe von trockenem Hexan fiel das Produkt als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 72 % (Literatur: 80 %) aus. (MATT et al. 1993)

Die Synthese von Komplex **K8** erfolgte auf die gleiche Weise wie die der Salicylaldiminato-Komplexe durch Reaktion mit *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{NiPhCl}]$ in Toluol. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde das Produkt als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 47 % (Literatur: 60 %) erhalten. Zur Charakterisierung wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des Feststoffs aufgenommen, die mit den Werten in der Literatur weitgehend übereinstimmen. Lediglich die chemischen Verschiebungen weichen auf Grund der unterschiedlichen NMR-Lösungsmittel etwas voneinander ab. Im ^1H -Spektrum ist neben den aromatischen Peaks das charakteristische Singulett der Methylgruppe bei 1,88 ppm zu sehen. Das ^{31}P -Spektrum enthält zwei charakteristische Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ca 287 Hz bei 20,29 und -7,97 ppm. Das Vorhandensein der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung lässt auf eine erfolgreiche Komplexbildung schließen. (KUHN et al. 2005)

3.3 Katalytische Oligomerisierung von Ethylen

3.3.1 Aufbau der Oligomerisierungsapparatur

Eine schematische Darstellung der Apparatur, die für die Durchführung der Nickel-katalysierten Ethylenoligomerisierung aufgebaut wurde, ist in Abb. 3.27 zu sehen. Fotografien der fertigen Apparatur sind in Abb. 3.28 bis Abb. 3.30 dargestellt.

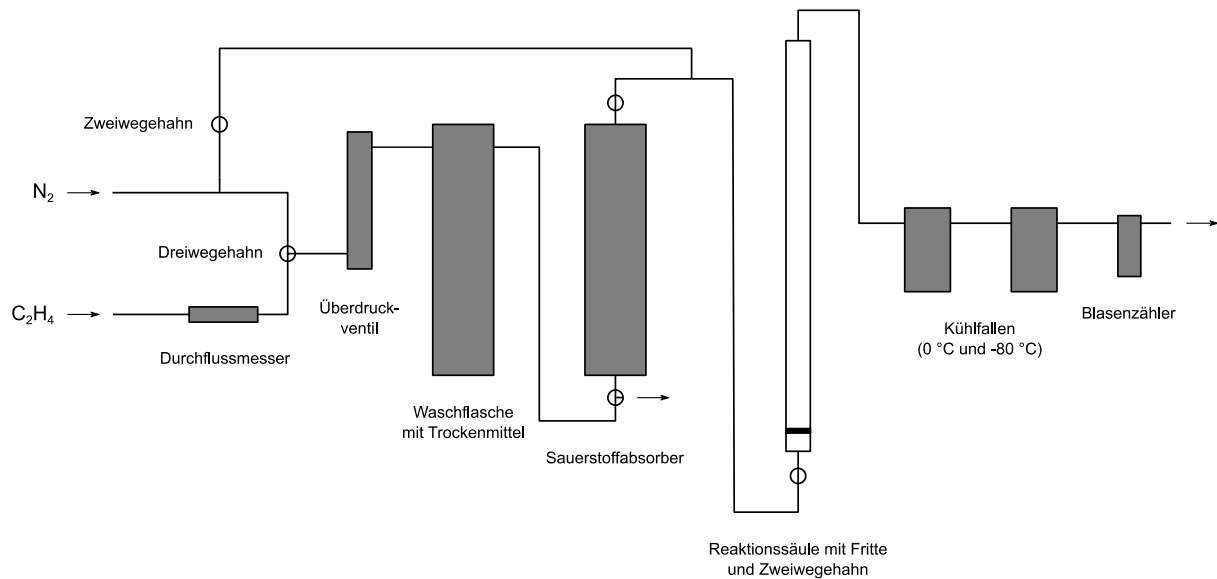


Abb. 3.27: Schematische Darstellung der Oligomerisierungsapparatur.



Abb. 3.28: Fotografie der finalen Oligomerisierungsapparatur.

Die Oligomerisierungsreaktionen konnten in der Anlage bei Normaldruck und ohne Temperaturkontrolle durchgeführt werden. Es waren ein Stickstoff- und Ethylengas-Anschluss vorhanden, die über einen Dreiwegehahn mit der Apparatur verbunden wurden. Der Ethylen-Vordruck wurde am Druckminderer der Flaschenstation auf etwa 1,2 bar eingestellt, die Regelung des Ethylenstroms in der Reaktionsapparatur erfolgte dann mit Hilfe eines thermischen Massendurchflussmessers der Firma Vögtlin Instruments GmbH (Produktreihe red-y compact 1), mit dem auch der Ethylen-Druck innerhalb der Anlage auf 1 bar reduziert wurde. Das verwendete Ethen 2.5 wurde zur Reinigung zuerst durch eine mit Phosphorpentoxid-Trocknungsmittel gefüllte Waschflasche und anschließend über einen metalloxidhaltigen Sauerstoff-Absorber geleitet. Um Beschädigungen oder Unfälle durch einen Druckaufbau in der Anlage zu vermeiden, wurde zwischen dem Durchflussmesser und der Gasreinigung ein gläsernes Überdruck-/Rückschlagventil nach Stutz (maximaler Überdruck 0,1 bar) eingesetzt.

Alle Bestandteile der Apparatur wurden durch chemikalienbeständige PE-Schläuche miteinander verbunden und die Schlauchverbindungen mit Schlauchschellen gesichert. Schliffverbindungen wurden mit Teflonmanschetten und Schliffklemmen abgedichtet. Vor dem Einsatz wurde die Anlage stets über mehrere Stunden mit Stickstoff gespült. Um einen übermäßigen Verbrauch des Sauerstoffabsorbers zu vermeiden wurde eine zusätzliche Leitung vom Stickstoffanschluss zum Reaktionsgefäß gelegt, um nur dieses gezielt mit Stickstoff zu spülen. Vor dem Sauerstoffabsorber wurde ein Dreiwegehahn eingebaut, über dessen Auslass der vordere Teil der Apparatur gespült werden konnte.

Nach der Gasreinigung wurde das Ethylen in das Reaktionsgefäß geleitet, wobei es durch eine Glasfritte mit Porosität 3 (Porenweite 16–40 μm) strömte und dadurch in der Katalysatorlösung fein verteilt wurde. Als Reaktionsgefäß wurde zu Beginn ein 100 mL-Dreihalskolben verwendet, bei dem einer der äußeren Schliffe mit einer Septumkappe verschlossen wurde und über den anderen Ethen über ein Gaseinleitungsrohr mit Lochstopfen zugeführt wurde. Der mittlere Schliff wurde mit einem Rückflusskühler versehen, über den unverbrauchtes Ethylen und flüchtige Reaktionsprodukte abgeführt wurden. Diese wurden durch zwei U-Rohr-Kühlfallen aus der Anlage geleitet, die zum einen mit Eiswasser (0 °C) und zum anderen mit einer Isopropanol-Flüssigstickstoff-Kältemischung (ca. -80 °C) gekühlt wurden. So konnten bei 0 °C ausgetriebenes Lösungsmittel und schwerere Reaktionsprodukte und bei -80 °C hauptsächlich C₄- und möglicherweise C₆-Oligomere ausgefroren werden, während Ethylen mit einem Siedepunkt von -103,8 °C nicht verflüssigt wurde. Das Ende der Apparatur wurde durch einen mit Mineralöl gefüllten Blasenähler verschlossen, mit dem der Gasfluss vor und während der Reaktion beobachtet werden konnte.

Nach einigen Experimenten mit dem Dreihalskolben als Reaktionsgefäß wurde dieser gegen eine Chromatographiesäule (Länge: 20 cm, Innendurchmesser: 1,5 cm, Volumen: ca. 35 mL) mit einem PTFE-Hahn und einer Fritte der Porosität 3 ausgetauscht (dargestellt in Abb. 3.27). Hierbei strömte das Gas von unten durch die Fritte und die mit Katalysatorlösung gefüllte Säule. Auf die Säule wurde ein Zweihalsaufsatz gesetzt, wobei einer der Schliffe mit einer Septumkappe verschlossen und der andere mit der Leitung zu den Kühlfallen verbunden wurde. Der Zweck des Umbaus war, dass durch

den weiteren Weg des Gases durch die Lösung möglicherweise ein stärkerer Kontakt des Ethylens mit dem Katalysator erreicht werden konnte. Durch die kleinere freie Flüssigkeitsoberfläche der Reaktionslösung bei Verwendung der Säule im Vergleich zum Kolben fand zudem ein deutlich geringerer Austrag des Lösungsmittels und der Produkte aus dem Reaktionsgefäß statt. Die Folge war, dass nach der Reaktion nahezu kein Rückstand in den Kühlfallen zu finden war und die gebildeten Produkte mit diesem Aufbau vollständig in der Reaktionslösung zurückblieben. Die gesamte Oberfläche der Säule war jedoch deutlich größer, was den Temperatenausgleich mit der Umgebung erleichterte und dazu führte, dass sich die Reaktionslösung weniger stark erhitze. Mit Hilfe einer Skalierung der Säule wurde außerdem die volumetrische Quantifizierung der Ausbeute ermöglicht.



Abb. 3.29: Fotografie der Oligomerisierungsapparatur mit einem Dreihalskolben als Reaktionsgefäß.



Abb. 3.30: Nahaufnahmen der Gasreinigung und der Reaktionssäule.

3.3.2 Durchführung der Oligomerisierungsreaktionen

Die Katalysatorlösung wurde vor Beginn der Reaktion in einem Stickstoffkolben vorbereitet. Die Nickel-Komplexe wurden unter Inertgas abgewogen, in trockenem Toluol gelöst und der Kolben mit einer Septumkappe verschlossen. In den meisten Fällen wurde die Cokatalysatorlösung, die kommerziell bezogen wurde, kurz vor Reaktionsstart zugegeben und die Lösungen durch Schwenken des Kolbens miteinander vermischt. Unmittelbar nach dem Kontakt der beiden Substanzen ließ sich ein Farbumschlag der gelben, orangen oder roten Katalysatorlösung zu einer gelb-grünen Farbe beobachten. Die Katalysatormischung wurde mit Hilfe einer Spritze mit Kanüle unter Stickstoffgegenstrom über das Septum in das Reaktionsgefäß überführt. Anschließend wurde der Gasstrom von Stickstoff auf Ethen gewechselt und ein Ethylenfluss von ca. 12–35 mL/min eingestellt.

Nach einer Induktionsperiode von 15–45 Minuten (bei Verwendung der Chromatographiesäule meist mindestens 30 min) war der Start der katalytischen Reaktion durch eine starke Erwärmung der Lösung und eine deutlich sichtbare Ethylenaufnahme (kein Gasfluss mehr am Blasenähler) erkennbar. Im Laufe der Oligomerisierung blieb die erhöhte Temperatur bestehen und es konnte eine stetige Volumenzunahme beobachtet werden. Während der Reaktion wurden der Gasfluss und die Temperaturen der Kühlfallen regelmäßig überprüft. In manchen Fällen bildete sich direkt nach der Zugabe des Cokatalysators ein schwarzer Niederschlag, der nicht näher identifiziert werden konnte. Dennoch blieb die Aktivität der Katalysatoren bestehen, weshalb davon auszugehen ist, dass es sich nicht um ein Zerfallsprodukt der Komplexe handelte, oder zumindest der Großteil des aktiven Katalysators intakt blieb. Problematisch war, dass durch den feinen Feststoff die Poren der Fritte in der Reaktionssäule verstopfen konnten und so der Gasfluss und der Fortlauf der Reaktion unterbrochen wurde. Oft konnte man durch den höheren Gasdruck aus der Stickstoffleitung die Fritte wieder frei spülen, in manchen Fällen musste die Reaktion jedoch vorzeitig abgebrochen werden. Es ließ sich aber nicht feststellen, dass die Aktivität und Lebensdauer des Katalysators an sich durch die Bildung des Niederschlags negativ beeinflusst wurden.

Am Ende der Reaktion, meist nach 1,5–2 Stunden, wurde der Ethylenfluss abgestellt, die gesamte Apparatur kurz mit Stickstoff gespült und die Reaktionslösung in einen gewogenen Rundkolben überführt. Eine geringe Menge der Lösung (ca. 1 g) wurde für eine GC/MS-Analyse entnommen, der Rest wurde mit einer definierten Menge Ethanol gequenchet, mit dem auch das Reaktionsgefäß gründlich gespült wurde. Die GC/MS-Probe wurde zur Entfernung der (Co-)Katalysatorreste über basisches Aluminiumoxid filtriert und ohne weitere Probenaufbereitung oder Verdünnung direkt vermessen. Eventuelle Rückstände in den Kühlfallen wurden mit Hilfe einer gekühlten Pasteurpipette in ein gewogenes Schnapdeckelglas überführt und bei -35 °C gelagert.

Das Reaktionsgefäß, insbesondere die Fritte, wurde mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Aceton gereinigt und vor dem nächsten Einsatz im Trockenschrank für mehrere Stunden bei 120 °C getrocknet. Zur Berechnung der Ausbeute wurden die Massen des Kolbeninhalts, der GC/MS-Probe und der Kühlfallenrückstände bestimmt und addiert. Von diesem Wert wurde die Summe der Massen

aller Einzelkomponenten (Lösungsmittel, Katalysatoren, Ethanol) abgezogen, um die Gesamtmasse der gebildeten Oligomere zu erhalten. Da zu erwarten ist, dass ein Teil der Masse während der Reaktion durch den Austrag des Lösungsmittels und durch das Umfüllen in den tarierten Kolben verloren geht, wurde die Berechnung der Ausbeute kalibriert. Dazu wurde die Anlage mehrmals ohne Katalysator nur mit Lösungsmittel betrieben und anschließend der Massenverlust bestimmt. Der Durchschnittswert wurde als Korrekturfaktor bei jeder Ausbeutebestimmung addiert.

$$m_{\text{Produkt}} = (m_{\text{Kolbeninhalt}} + m_{\text{Kühlfalleninhalt}} + m_{\text{GC-Probe}}) - (m_{\text{Lösungsmittel}} + m_{\text{Katalysatoren}}) + \text{Korrekturfaktor}$$

Detaillierte Angaben über die Ansatzgrößen und Ausbeuten der durchgeführten Oligomerisierungen sind in Tab. 5.1 und Tab. 5.2 in Kapitel 5.3 des experimentellen Teils zu finden.

3.3.3 Ergebnisse der Oligomerisierungsreaktionen

Mit allen synthetisierten Salicylaldiminato-Katalysatoren konnte unter den gewählten Bedingungen eine katalytische Aktivität für die Oligomerisierung von Ethylen festgestellt werden. Die Reaktion startete immer nach einer gewissen Induktionsperiode (meist 30–45 Minuten), erkennbar durch den Temperaturanstieg, einen sichtbaren Ethylenverbrauch und eine konstante Volumenzunahme. Leider ist jedoch in allen Fällen für die Aktivierung des Katalysators ein aluminiumorganischer Cokatalysator notwendig. Auch mit dem sterisch anspruchsvollsten Komplex **K6** konnte keine selbstständige Aktivierung festgestellt werden. Es wurden mehrere Versuche durchgeführt, in denen zuerst nur der Nickel-Komplex in Lösung in den Reaktor injiziert wurde und für etwa 1,5 Stunden Ethen durch die Lösung geleitet wurde, ohne dass eine Reaktion festgestellt werden konnte. Wurde dann der Cokatalysator nachträglich zugegeben, konnte kurze Zeit später eine Aktivierung mit Temperaturanstieg beobachtet werden.

Es lässt sich vermuten, dass die Induktionsperiode benötigt wird, um eine ausreichend hohe Konzentration an gelöstem Ethylen aufzubauen, sodass genügend Ethenmoleküle für eine Oligomerisierung vorhanden sind. Hinweise auf diese Annahme geben die Reaktionen, bei denen der Cokatalysator erst nachträglich, frühestens nach etwa 40 Minuten, zugegeben wurde. Es fand dann eine deutlich schnellere Aktivierung der Oligomerisierung, meist schon nach ca. 10 Minuten statt.

Als wirkungsvolle Cokatalysatoren stellten sich die chlorhaltigen aluminiumorganischen Verbindungen Diethylaluminiumchlorid AlEt_2Cl und Ethylaluminiumdichlorid AlEtCl_2 heraus. Erstaunlicherweise konnte mit Triethylaluminium AlEt_3 keine Aktivierung der Komplexe erreicht werden, auch hier wurde erst mit nachträglicher Zugabe von einer der beiden anderen Verbindungen die Oligomerisierung in Gang gebracht. Über die Gründe dafür lässt sich spekulieren, möglicherweise ist die Lewis-Acidität des Cokatalysators, die in der Reihe $\text{AlEt}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{AlEtCl}_2$ steigt (HALLPAP et al. 1986), entscheidend für seine Aktivierungsfähigkeit. Je höher die Acidität bzw. Elektrophilie,

desto höher ist auch die Affinität zum nucleophilen Triphenylphosphin und damit die Tendenz dieses vom Nickel-Komplex zu abstrahieren. Das am wenigsten saure AlEt_3 ist offenbar nicht in der Lage, dies in ausreichendem Maße zu bewerkstelligen.

Es wurden auch Versuche mit anderen Lewis-Säuren unternommen, um festzustellen, ob durch diese die pyrophoren Aluminiumorganyle ersetzt werden können. Mit Methylmagnesiumchlorid (MeMgCl), Bortrifluorid-Diethyletherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) und Aluminiumchlorid (AlCl_3) konnte jedoch keine Aktivierung der Komplexe erreicht werden. In einem Fall wurde Natriumborhydrid (NaBH_4) zugesetzt, das eine Nickel-Hydrid-Spezies erzeugen sollte, die oft als Startpunkt des Katalysezyklus angesehen wird (siehe Abb. 2.11 und Abb. 2.22). Eine erfolgreiche Oligomerisierung wurde damit jedoch nicht beobachtet. Obwohl Bis(cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{cod})_2$) bereits häufig als Cokatalysator eingesetzt wurde, so auch von Song et al. mit ihren fluorierten Salicylaldiminato-Komplexen (SONG et al. 2012), war auch mit dieser Verbindung unter den gewählten Bedingungen keine Aktivierung der Katalysatoren möglich. Eine weitere Idee war die Generierung eines Cokatalysators *in situ* aus Magnesium und 1,2-Dibromethan. Die Produkte dieser Reaktion sind Magnesiumbromid und Ethylen und mit Hilfe eines reaktiven, aktivierten Intermediats sollte durch eine Alkylierung des Nickels oder die Bindung des freien Phosphins in der Lösung die katalytische Reaktion in Gang gebracht werden.

Leider konnten auch hiermit keine positiven Ergebnisse erzielt werden. Dies könnte unter anderem auch daran liegen, dass in reinem Toluol keine Reaktion zwischen Magnesium und 1,2-Dibromethan stattfindet. Damit sich eine Grignard-Verbindung bzw. eine Vorstufe davon bilden kann, ist das Vorhandensein eines Elektronendonors, meist Diethylether, notwendig (SASSIAN et al. 2002). Es stellte sich jedoch in Versuchen, in denen nach Alternativen für das Lösungsmittel Toluol gesucht wurde, heraus, dass etherische Lösungsmittel die katalytische Reaktion stark behindern. Dies ist auch mit dem weniger stark koordinierenden Ethylenglycoldimethylether und in Mischungen mit Toluol der Fall. Nur 0,75 mL Ethylenglycoldimethylether (200 Äquivalente bezogen auf den Nickel-Komplex) führten bereits zur Deaktivierung des Katalysators. Für eine sichtbare Reaktion zwischen Magnesium und 1,2-Dibromethan waren bei 1-molarer Konzentration mindestens 3 Äquivalente Diethylether nötig, was ca. 2.700 Äquivalente Ether bezogen auf die typische Menge des eingesetzten Nickel-Katalysators bedeutet. In weiteren Versuchen wurde zuerst die Bildung der Grignard-Verbindung in reinem Diethylether in Gang gebracht und dann der Nickel-Komplex in Toluol zugegeben. Nach einiger Zeit konnte jedoch keine selbstständige Gasentwicklung mehr und letztlich auch keine Aktivierung des Katalysators beobachtet werden.

Mit den SHOP-Katalysatoren, die zum Vergleich mit den Salicylaldiminato-Komplexen hergestellt wurden, konnte unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (Normaldruck, keine Temperaturkontrolle) ebenfalls keine Oligomerisierung durchgeführt werden. Diese Katalysatoren wurden von den Autoren bei deutlich höheren Drucken und Temperaturen betrieben (siehe Kapitel 2.2.2.1) und sind augenscheinlich, anders als die neu dargestellten Salicylaldiminato-Komplexe, nicht in der Lage bei mildereren Bedingungen aktive Systeme zu bilden.

Die Ergebnisse, die in den Oligomerisierungsreaktionen mit den Cokatalysatoren AlEt_2Cl und AlEtCl_2 erhalten wurden, sind in Tab. 3.1 und Tab. 3.2 zusammengefasst. Während der Reaktionszeit konnten 61–82 % der Masse des Ethylens, das durch die Katalysatorlösung geleitet wurde, in schwerere Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden. Die Aktivitäten der Katalysatoren liegen zwischen $3,62 \cdot 10^4$ und $7,01 \cdot 10^4$ $\text{g(Produkt)}/(\text{mol(Ni)} \cdot \text{h})$ und damit etwa eine Größenordnung unterhalb der Werte, die von Grubbs et al. (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2002) und Song et al. (SONG et al. 2012) erzielt wurden. In diesen Arbeiten wurden jedoch Autoklaven und deutlich höhere Ethylen drücke (ca. 7–12 bar) verwendet, sodass diese Unterschiede nicht verwunderlich sind. Wie von Song et al. beschrieben (SONG et al. 2012), wird die Aktivität maßgeblich vom angelegten Druck und damit der Konzentration von gelöstem Ethylen in der Katalysatorlösung beeinflusst. In einer Versuchsreihe, in der der Ethylen druck schrittweise von 3 auf 12 bar erhöht wurde, konnte von diesen Autoren eine Steigerung der Aktivität von $5,2 \cdot 10^4$ auf $4,2 \cdot 10^5$ $\text{g(Produkt)}/(\text{mol(Ni)} \cdot \text{h})$ beobachtet werden. Somit lässt sich sagen, dass die Aktivitäten der Katalysatoren **K1–K6** auf dem Niveau der literaturbekannten Systeme liegen.

Es stellte sich heraus, dass mit AlEtCl_2 als Cokatalysator insgesamt etwas höhere Aktivitäten erreicht werden konnten, die höchste Aktivität zeigte der isopropoxy- und clorsubstituierten Komplex **K2**. Erstaunlicherweise liegt dessen Aktivität mit AlEt_2Cl jedoch nur im Mittelfeld. Umgekehrt verhält es sich mit dem sterisch anspruchsvollsten Katalysator **K6**, bei dem die Aktivität mit AlEt_2Cl nur knapp unter dem Höchstwert liegt, während andererseits mit AlEtCl_2 nur ein deutlich niedrigerer Wert erzielt werden konnte. Der ausschließlich mit Elektronendonoren substituierte **K3** zeigte mit AlEt_2Cl eine größere Aktivität als der einfach mit Chlor substituierte **K1**, welcher wiederum mit AlEtCl_2 den höheren Wert aufweist. Möglicherweise werden also Katalysatoren mit elektronenreichen Liganden, wie z. B. **K3**, von dem basischeren AlEt_2Cl stärker aktiviert, als elektronenarme Komplexe. Auch **K6** besitzt mit zwei Phenylgruppen und nur einem elektronenziehenden Fluorsubstituenten tendenziell eine höhere Elektronendichte als die übrigen Komplexe (mit Ausnahme von **K3**), was diese Theorie unterstützen würde.

Tab. 3.1: Ergebnisse der katalytischen Ethylenoligomerisierung mit den Salicylaldiminato-Komplexen **K1–K6** und AlEt_2Cl als Cokatalysator.

Katalysator	Masse Katalysator [mg]	Stoffmenge Katalysator [μmol]	Masse Produkt [g]	Reaktionszeit [min]	Ausbeute [%]	Aktivität [10^4 $\text{g(Prod.)}/\text{mol(Ni)} \cdot \text{h}$]
K1	22	35	2,32	110	61	3,62
K2	26	38	2,26	85	75	4,19
K3	23	35	1,58	70	82	3,87
K4	21	30	2,68	121	63	4,44
K5	26	31	1,78	75	69	4,60
K6	19	23	2,32	87	75	6,94

Die Phenyl-Gruppe in *ortho*-Position zur OH-Gruppe des Liganden sorgt allerdings im Durchschnitt für eine höhere Aktivität des entsprechenden Katalysators. Im direkten Vergleich von **K1** und **K4**, die sich nur durch diesen Substituenten unterscheiden, ist dieser Trend deutlich zu sehen. Vergleicht man **K4** mit dem deutlich elektronegativer substituierten **K5**, so ist eine erneute Steigerung der Aktivität zu erkennen. Der elektronenärmste Komplex **K5** kann mit beiden Cokatalysatoren eine überdurchschnittlich hohe Aktivität vorweisen, die jedoch jeweils unter den Werten von **K2** bzw. **K6** liegt.

Tab. 3.2: Ergebnisse der katalytischen Ethylenoligomerisierung mit den Salicylaldiminato-Komplexen **K1–K6** und AlEtCl_2 als Cokatalysator.

Katalysator	Masse Katalysator [mg]	Stoffmenge Katalysator [μmol]	Masse Produkt [g]	Reaktionszeit [min]	Ausbeute [%]	Aktivität [$10^4 \text{ g}_{(\text{Prod.})}/\text{mol}_{(\text{Ni})}\cdot\text{h}$]
K1	18	27	1,31	60	63	4,85
K2	17	25	2,04	70	70	7,01
K3	21	32	1,52	70	63	4,07
K4	22	31	1,69	64	77	5,11
K5	21	25	1,23	45	77	6,55
K6	26	31	1,49	63	67	4,58

Bei Variation der Reaktionsbedingungen zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Aktivität vom eingestellten Ethylenfluss und der Konzentration von Katalysator und Cokatalysator (siehe Tab. 3.3). Standardmäßig wurde ein Ethylenfluss von ca. 24–30 mL/min gewählt, wurde dieser jedoch auf die Hälfte reduziert, konnten keine Aktivität des Katalysators, keine Temperatursteigerung und keine Volumenzunahme mehr festgestellt werden. Offenbar war hier die Konzentration an gelöstem Ethen zu gering, als dass eine Oligomerisierung stattfinden konnte. Ein höherer Gasfluss wurde mit der Chromatographiesäule als Reaktionsgefäß nicht verwendet, da dann die Verwirbelung der Katalysatorlösung zu stark wurde und diese Gefahr lief, über den Rand der Säule zu steigen und in die Kühlfallen zu laufen. Von den Cokatalysatoren wurden 50 Äquivalente in Bezug auf die Stoffmenge des Nickel-Katalysators eingesetzt, was einer deutlich geringeren Menge entspricht, als beispielsweise bei Song et al. verwendet wurde. Diese beschrieben 2.000 Äquivalente MAO als das beste Verhältnis (SONG et al. 2012), während mit den hier verwendeten Salicylaldiminato-Komplexen bereits bei 150 Äquivalenten AlEt_2Cl eine deutlich reduzierte Ausbeute und Aktivität festgestellt wurde. Von den Nickel-Komplexen wurden 17–26 mg (25–31 μmol) in ca. 20 mL Toluol eingesetzt, was etwas mehr als der von Grubbs et al. publizierten Konzentration (14–17 μmol) entspricht (WANG et al. 1998; YOUNKIN et al. 2000). Bei einer Halbierung der Katalysatorkonzentration (10 mg/12 μmol in 20 mL) konnte unter den verwendeten Bedingungen jedoch keine Oligomerisierungsaktivität beobachtet werden. Durch eine Verdopplung der Menge konnte eine Erhöhung der Ausbeute festgestellt werden, während jedoch gleichzeitig die Aktivität auf fast die Hälfte reduziert wurde. Dieses Ergebnis lässt sich dadurch erklären, dass nur die Katalysatorkonzentration deutlich erhöht wurde, während der Ethylenfluss und damit die Substratkonzentration beibehalten wurde. Die Wahrscheinlichkeit, dass

also ein Ethenmolekül umgesetzt wird, stieg dadurch an, während aber zugleich die vorhandene Substratmenge nicht ausreichte, um das volle Potential des Katalysators auszuschöpfen.

Tab. 3.3: Oligomerisierungsreaktionen bei Veränderten Reaktionsbedingungen im Vergleich zu den Standardbedingungen.

Katalysator	Stoffmenge Katalysator	Cokatalysator	Äquivalente Cokatalysator	Ethylenfluss	Ausbeute	Aktivität [10^4 g _(Prod.) /mol _(Ni) ·h]
K1	35 µmol	AlEt ₂ Cl	50	30 mL/min	61 %	3,62
K1	41 µmol	AlEt ₂ Cl	50	12 mL/min	–	–
K1	27 µmol	AlEtCl ₂	50	30 mL/min	63 %	4,85
K1	30 µmol	AlEtCl ₂	50	12 mL/min	–	–
K6	31 µmol	AlEtCl ₂	50	30 mL/min	67 %	4,58
K6	31 µmol	AlEtCl ₂	50	12 mL/min	–	–
K2	38 µmol	AlEt ₂ Cl	50	30 mL/min	75 %	4,19
K2	35 µmol	AlEt ₂ Cl	150	30 mL/min	54 %	3,23
K6	23 µmol	AlEt ₂ Cl	50	30 mL/min	75 %	6,94
K6	12 µmol	AlEt ₂ Cl	50	30 mL/min	–	–
K6	50 µmol	AlEt ₂ Cl	50	30 mL/min	86 %	3,67

Wie in Tab. 3.1 und Tab. 3.2 zu sehen ist, kann sich auch unter milden Reaktionsbedingungen die Struktur des Katalysators deutlich auf dessen Aktivität auswirken. Allerdings wurde festgestellt, dass dies nicht auf die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte zutrifft. Unabhängig vom Substitutionsmuster des Chelatliganden wurde mit allen Salicylaldiminato-Komplexen in etwa die gleiche Oligomerenverteilung erhalten. Möglicherweise kommen also die Einflüsse der Substituenten der Liganden erst bei höheren Ethyldrücken stärker zum Tragen. Dies wurde auch von Song et al. beschrieben, wobei sich deren Komplexe jedoch deutlich weniger voneinander unterschieden (SONG et al. 2012). Auch bei diesen Autoren hatte das Substitutionsmuster der Katalysatoren nur einen marginalen Einfluss auf die prozentuale Zusammensetzung der Produktmischung aus C₄- und C₆-Oligomeren. Mit **K1–K6** wurde hier hingegen beobachtet, dass hauptsächlich der verwendete Cokatalysator einen entscheidenden Einfluss auf die Produktzusammensetzung hat.

Mit AlEt₂Cl wurden als Hauptprodukte der Oligomerisierung das Ethen-Dimer Buten und das Trimer Hexen erhalten, Octen konnte nur in geringen Mengen detektiert werden, schwerere Oligomere waren in der Produktmischung nicht vorhanden. In Abb. 3.31, Abb. 3.32 und Abb. 3.33 sind die Gaschromatographie-Spektren der Oligomerisierungen mit den Katalysatoren **K2**, **K3** und **K6** zu sehen und die entsprechenden Produkte markiert. Obwohl sich die drei Komplexe in den elektronischen Eigenschaften ihrer Liganden deutlich unterschieden, ist die Produktverteilung äußerst ähnlich. Möglicherweise kann anhand der Signalintensitäten ein leicht höherer C₆-Anteil in der Produktmischung mit **K6** abgelesen werden. Insgesamt lässt sich aber festhalten, dass alle neuen Katalysatoren in Kombination mit AlEt₂Cl die nahezu identische Produktverteilung liefern. Solange

eine Oligomerisierungsaktivität vorlag, waren dabei die Konzentrationen von Katalysator und Aktivator sowie der Ethylenfluss ohne Einfluss. Die Reproduktivität dieser Ergebnisse wurde durch mehrere Wiederholungen der Oligomerisierung unter Standardbedingungen mit **K2** und **K6** bestätigt.

Von Buten wurde laut den GC/MS-Spektren nur ein Isomer produziert. Vermutlich handelt es sich dabei um 1-Buten, das auch von Song et al. als einzige C₄-Komponente erhalten wurde (SONG et al. 2012), eine eindeutige Identifizierung ist anhand des Massenspektrums jedoch nicht möglich, da alle Buten-Isomere das gleiche Fragmentierungsmuster zeigen (NIST Datenbank "1-Buten" 2014a; NIST Datenbank "2-Buten" 2014b; NIST Datenbank "Isobuten" 2014f). Von den C₆-Kohlenwasserstoffen wurden bis zu drei verschiedene Isomere erhalten, die anhand der Massenspektren ebenfalls nur schwer zugeordnet werden können. Alle Massenspektren der C₆-Oligomere weisen einen sehr prominenten Peaks mit m/z = 41 auf, der durch eine Allylsplattung (Abspaltung eines C₃H₅-Fragments) typischerweise aus linearen Alkenen entsteht. Da die cyclischen Kohlenwasserstoffe Cyclohexan und Methylcyclopentan dieses Signal nur mit geringer Intensität zeigen, können diese ausgeschlossen werden (NIST Datenbank "Cyclohexane" 2014e; NIST Datenbank "Methylcyclopentane" 2014g). In einem der Massenspektren ist ein Fragment mit m/z = 69 mit deutlich stärkerer Intensität als in den beiden anderen Spektren zu sehen, was auf eine verzweigte Kette schließen lässt. Dieses entsteht durch die Abspaltung eines CH₃-Fragments und bildet im Fall eines verzweigten Alkens ein stabilisiertes sekundäres Ion, das daher im Massenspektrum mit einer höheren Intensität auftritt (NIST Datenbank "2-Methyl-2-pentene" 2014c; NIST Datenbank "3-Methyl-1-pentene" 2014d).

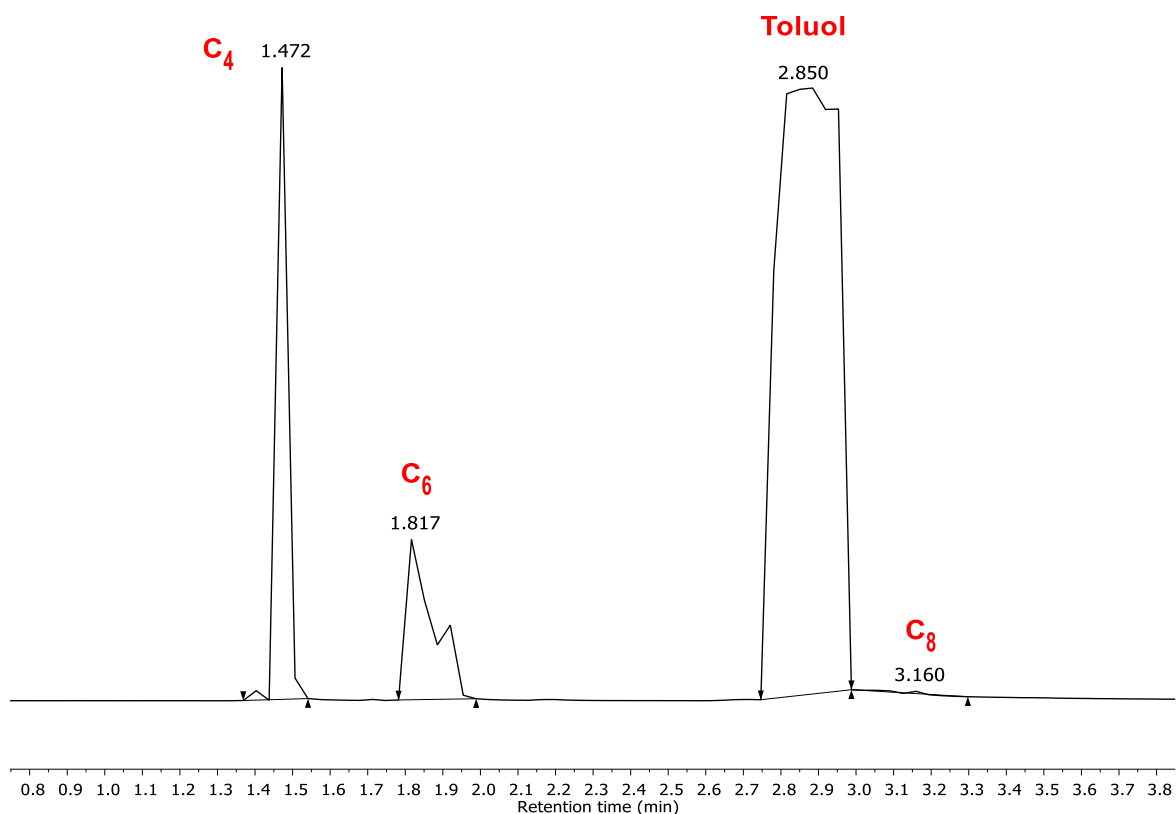


Abb. 3.31: Gaschromatographie-Spektrum der Al₂O₃-filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit **K2** und AlEt₂Cl.

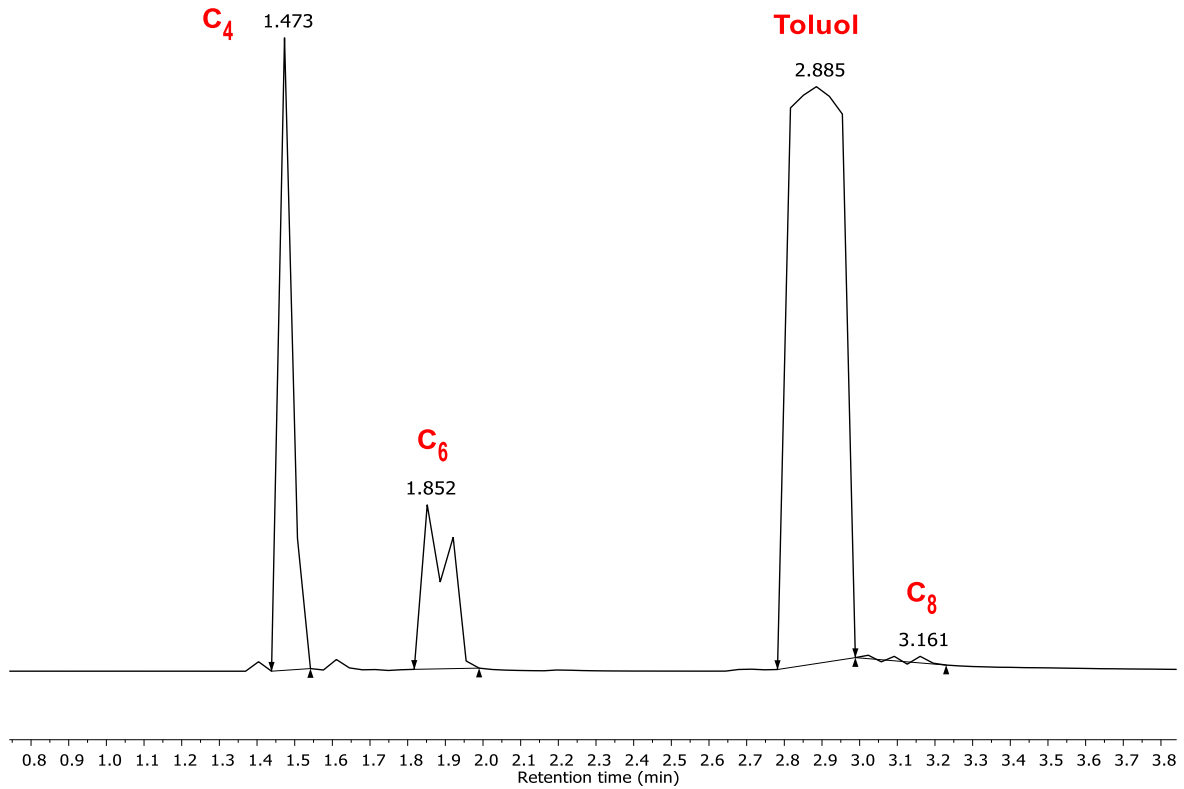


Abb. 3.32: Gaschromatographie-Spektrum der Al₂O₃-filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit **K3** und AlEt₂Cl.

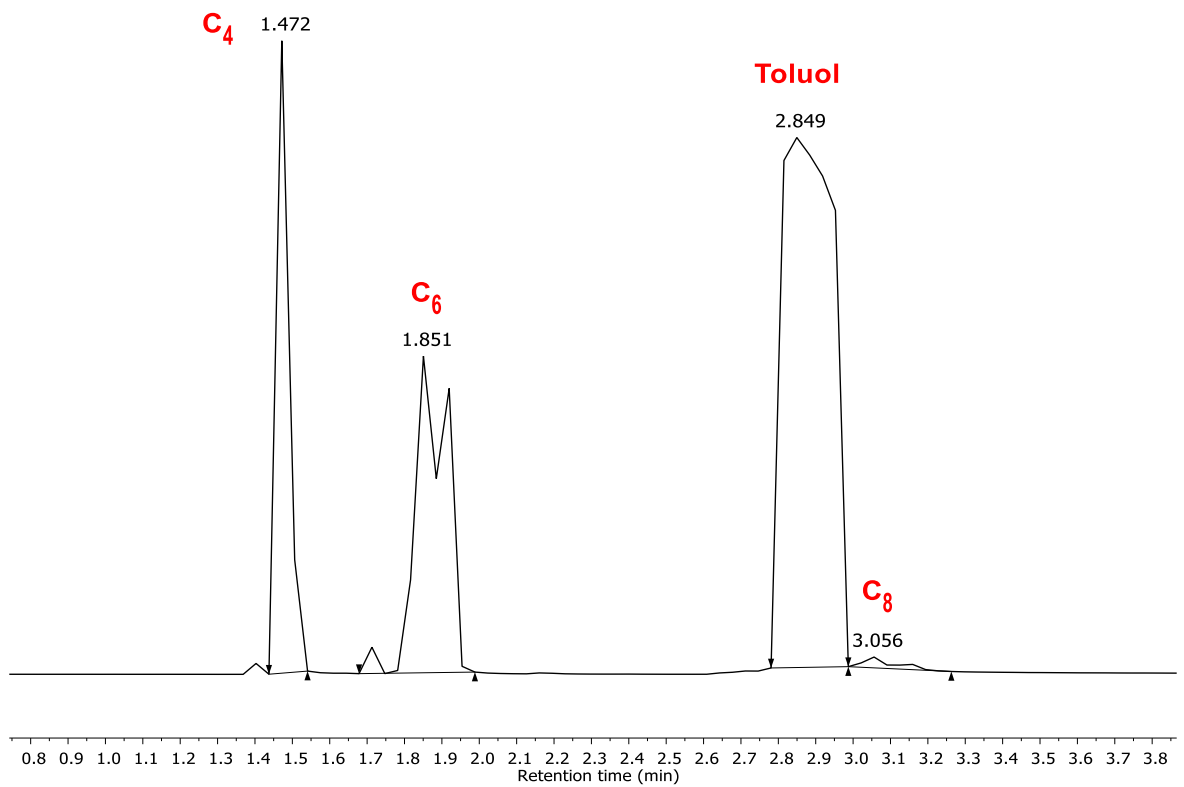


Abb. 3.33: Gaschromatographie-Spektrum der Al₂O₃-filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit **K6** und AlEt₂Cl.

Mit AlEtCl_2 als Cokatalysator konnten im Schnitt etwas schwerere Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Zwar wurden auch hier Buten und Hexene als Hauptprodukte produziert, es konnten in den GC-Spektren jedoch auch größere Mengen von C_8 - und vor allem C_{10} -Olefinen identifiziert werden. Jedoch konnte mit AlEtCl_2 auch eine entscheidende Nebenreaktion beobachtet werden: neben der Aktivierung der Nickelkomplexe wirkt diese Substanz zudem als Katalysator für die Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten. Es bewirkte also nicht nur die Aktivierung des Oligomerisierungskatalysators, sondern auch die Alkylierung des Lösungsmittels Toluol mit den in der Reaktionslösung vorhandenen Olefinen. Dadurch bildete sich im Laufe der Reaktion eine Vielzahl verschiedener Alkylaromaten. Die Reaktion erfolgt vermutlich nach dem in Abb. 3.34 dargestellten Mechanismus, wobei eine Regioselektivität bezüglich der substituierten Position am aromatischen Ring nicht besteht, da immer mehrere Isomere mit der gleichen Masse gebildet wurden. Zudem ist unter Lewis-sauren Bedingungen auch eine Isomerisierung der Seitenkette der bereits gebildeten Produkte möglich.

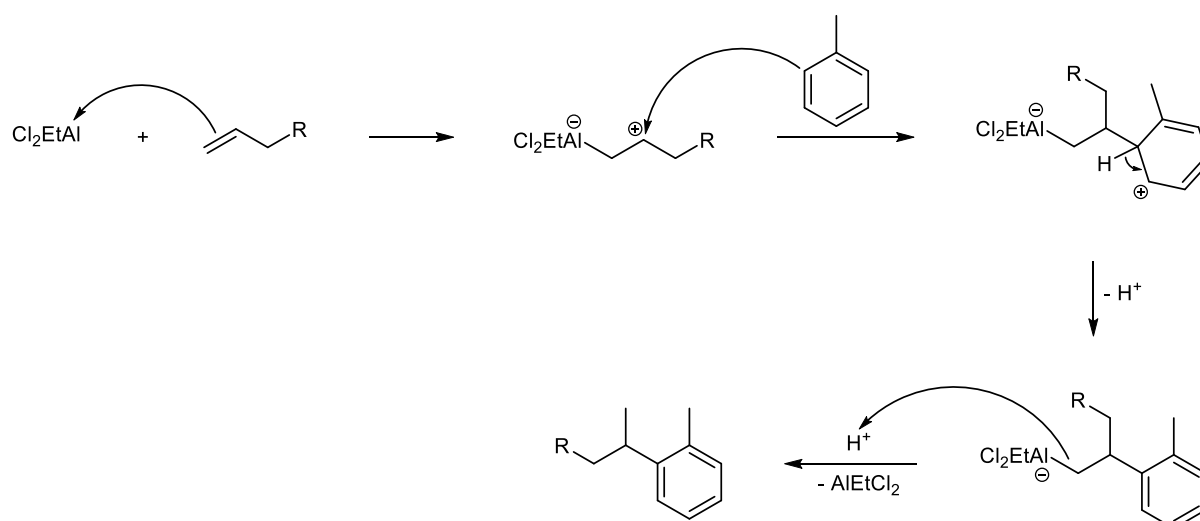


Abb. 3.34: Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol mit Alkenen durch AlEtCl_2 .

Die Hauptprodukte dieser Reaktion waren Moleküle mit der Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ ($m/z = 148$), die aus der Addition von Buten an Toluol ($m/z = 92$) entstanden. Außerdem wurden $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ ($m/z = 176$), $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ($m/z = 204$), $\text{C}_{17}\text{H}_{28}$ ($m/z = 232$), $\text{C}_{19}\text{H}_{32}$ ($m/z = 260$) und $\text{C}_{21}\text{H}_{36}$ ($m/z = 288$) gebildet, wobei unter diesen der Anteil der C_{15} -Kohlenwasserstoffe in der Reaktionsmischung am höchsten war. Diese Moleküle entstehen durch die Alkylierung von Toluol mit Hexen (C_6), Octen (C_8), Decen (C_{10}), Dodecen (C_{12}) und Tetradecen (C_{14}). Letztere wurden dabei vollständig in der Alkylierungsreaktion verbraucht, da die freien Olefine nicht mehr in der Reaktionslösung gefunden werden konnten. Eine Mehrfachalkylierung von Toluol, beispielsweise mit zwei Butenmolekülen zur Bildung eines C_{15} -Körpers, ist unter den gegebenen Bedingungen sehr unwahrscheinlich, da der Aromat als Lösungsmittel in einem massiven Überschuss vorliegt. Die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einer Reaktion mit einem bereits alkylierten Toluolmolekül kommt ist also äußerst gering. Dies bestätigte sich auch in einem Versuch, in dem Ethen durch eine reine AlEtCl_2 -Lösung ohne Nickel-Komplex geleitet wurde. Hierbei beobachtete man ebenfalls die Alkylierung von Toluol, es wurden jedoch lediglich

Produkte mit $m/z = 120$ gefunden. Diese entstehen durch die Reaktion von Toluol mit nur einem Ethenmolekül, schwerere Produkte waren nicht vorhanden.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass der Nickel-Katalysator zuerst Olefine mit bis zu 14 C-Atomen erzeugt, die dann anschließend in der Friedel-Crafts-Reaktion wieder verbraucht wurden. Neben den genannten Produkten wurde auch ein Molekül mit $m/z = 162$ gebildet, was einer Summenformel von $C_{12}H_{18}$ entspricht. Diese Formel passt weder zu den Ethen-Oligomeren mit geraden C-Zahlen, noch zu einem damit alkylierten Toluol. Dennoch muss es sich auf Grund der Fragmentierung im Massenspektrum um einen Aromaten handeln. Möglicherweise entsteht dieses Molekül durch Cyclisierung und anschließende Aromatisierung eines linearen Olefins oder durch die Abspaltung einer Alkylgruppe aus einem schwereren Alkylbenzol.

Auch hier wurde wie schon bei den Reaktionen mit $AlEt_2Cl$ festgestellt werden, dass die erhaltenen Produkte nahezu unabhängig vom eingesetzten Katalysator und den Konzentrationen der Reaktanden sind. Leichte Schwankungen sind lediglich bei dem Gehalt der flüchtigen C_4 - und C_6 -Olefine zu sehen. In Abb. 3.35 ist das Gaschromatographie-Spektrum der Oligomerisierung von Ethen mit **K2** und $AlEtCl_2$ dargestellt. Bei den darin angegebenen Summenformeln mit einer geraden Anzahl von C-Atomen handelt es sich, mit Ausnahme von $C_{12}H_{18}$, um Oligomere von Ethen. Bei einer ungeraden Anzahl von C-Atomen repräsentieren die Peaks die Produkte der Alkylierung von Toluol. In der Reaktion wurden $C_{11}H_{16}$ -Körper in mindestens vier verschiedenen Isomeren als Hauptprodukte erhalten. Signifikante Mengen sind auch von $C_{13}H_{20}$ und $C_{15}H_{24}$ vorhanden, wobei von diesen jeweils eine noch größere Anzahl an Isomeren gebildet wurde. Die einfachen Olefine, die im ersten Schritt durch die nickelkatalysierte Reaktion erzeugt wurden, sind nur noch in vergleichsweise geringen Mengen (C_4H_8 und C_6H_{12}) bzw. in Spuren (C_8H_{16} und $C_{10}H_{20}$) in der Reaktionsmischung enthalten.

Diese grundsätzliche Produktverteilung wurde auch bei allen weiteren Oligomerisierungsversuchen mit den anderen Katalysatoren gefunden. Dies ist beispielsweise an den in Abb. 3.36 und Abb. 3.37 dargestellten Spektren zu sehen, die mit Abb. 3.35 größtenteils übereinstimmen. Im Vergleich zu letzterem Spektrum könnte man anhand der Signalintensitäten bei der Ethenoligomerisierung mit **K3** bzw. **K6** und $AlEtCl_2$ lediglich einen etwas geringeren Anteil der schwereren Alkylaromaten im Verhältnis zur $C_{11}H_{16}$ -Gruppe erkennen. Insgesamt lässt sich aber festhalten, dass alle neuen Katalysatoren in Kombination mit $AlEtCl_2$ eine äußerst ähnliche Produktverteilung liefern. Auch bei den mehrmals durchgeführten Oligomerisierungsversuchen von Ethen mit **K6** und $AlEtCl_2$ wurden jeweils nahezu identische Oligomerenverteilungen erhalten, die sich untereinander lediglich in geringen Ausmaßen bei den Mengenverhältnissen der einzelnen Isomere unterscheiden. Diese Beobachtungen konnten auch in den Versuchsreihen mit den weiteren Komplexen **K1**, **K3**, **K4** und **K5** gemacht und die generelle Reproduzierbarkeit dieser Reaktionsergebnisse mit allen Nickel-Katalysatoren bestätigt werden.

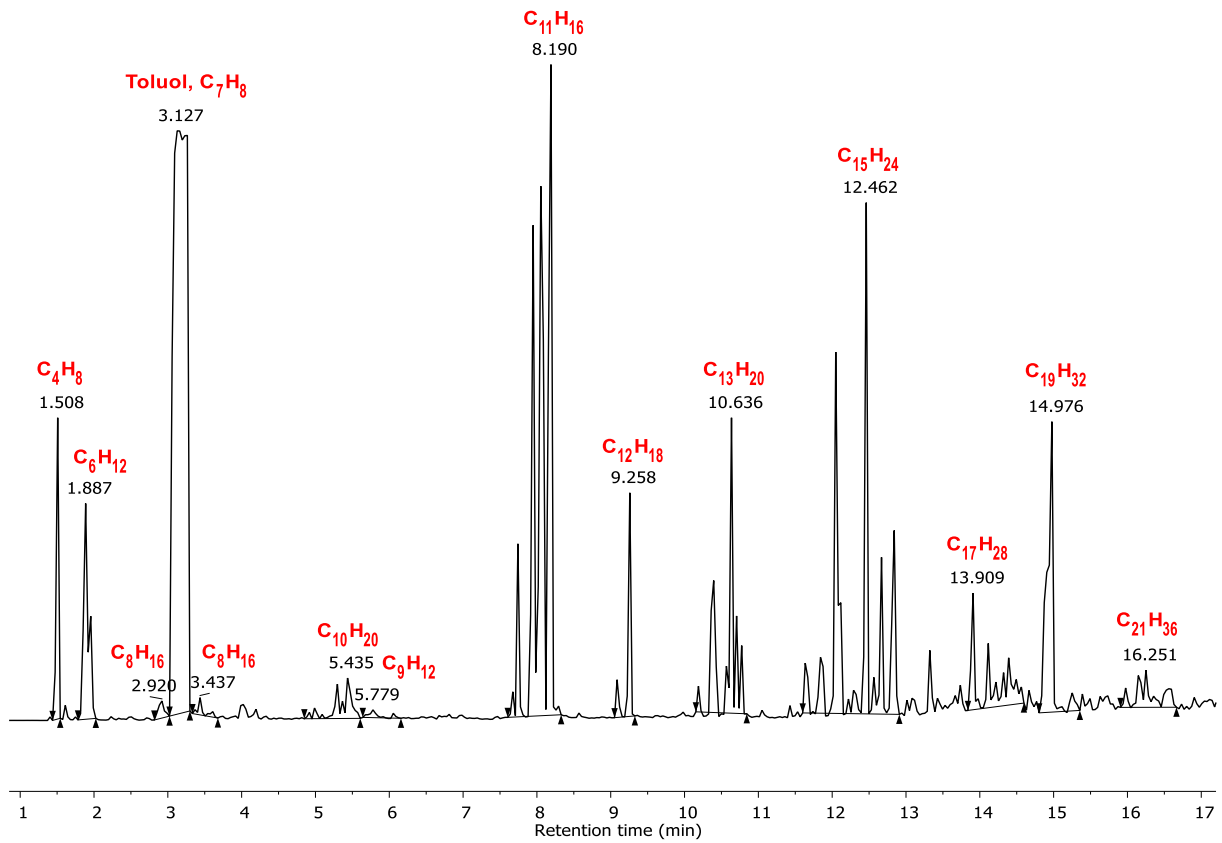


Abb. 3.35: Gaschromatographie-Spektrum der Al_2O_3 -filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit **K2** und $AlEtCl_2$.

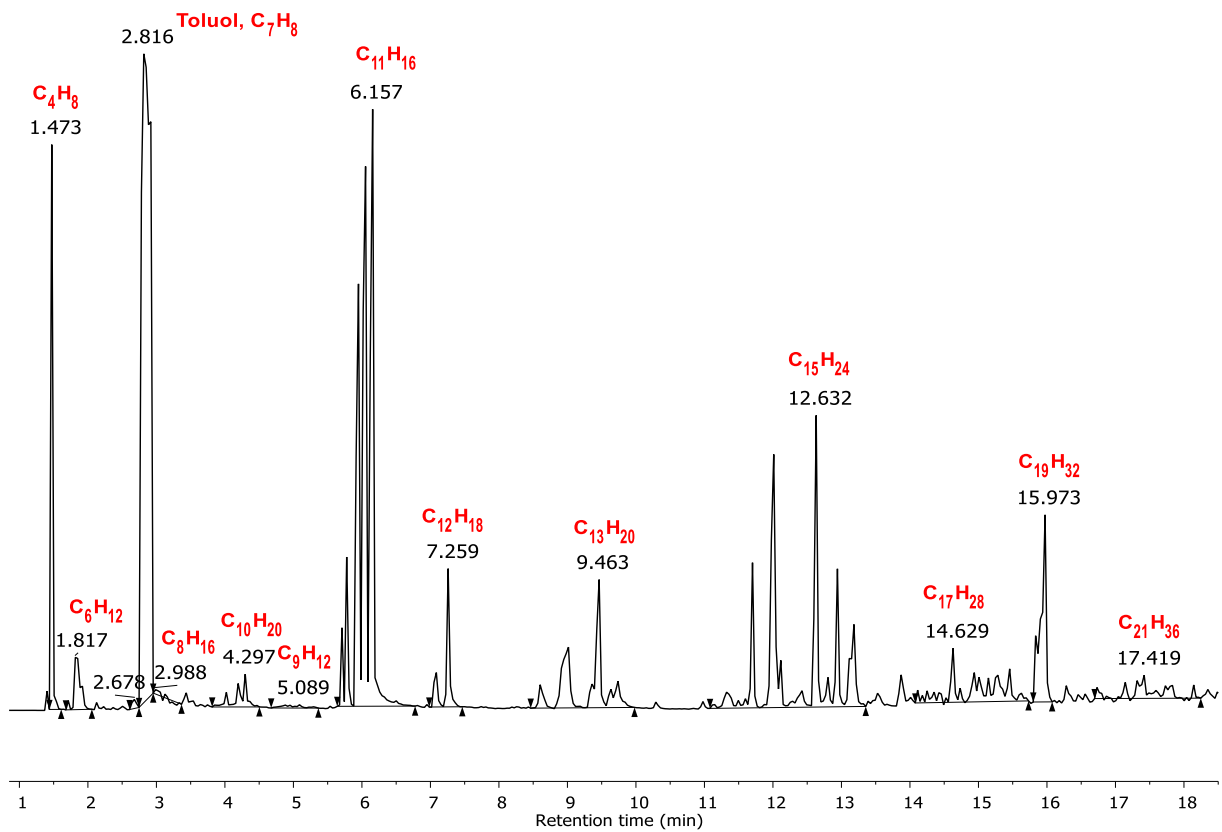


Abb. 3.36: Gaschromatographie-Spektrum der Al_2O_3 -filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit **K3** und $AlEtCl_2$.

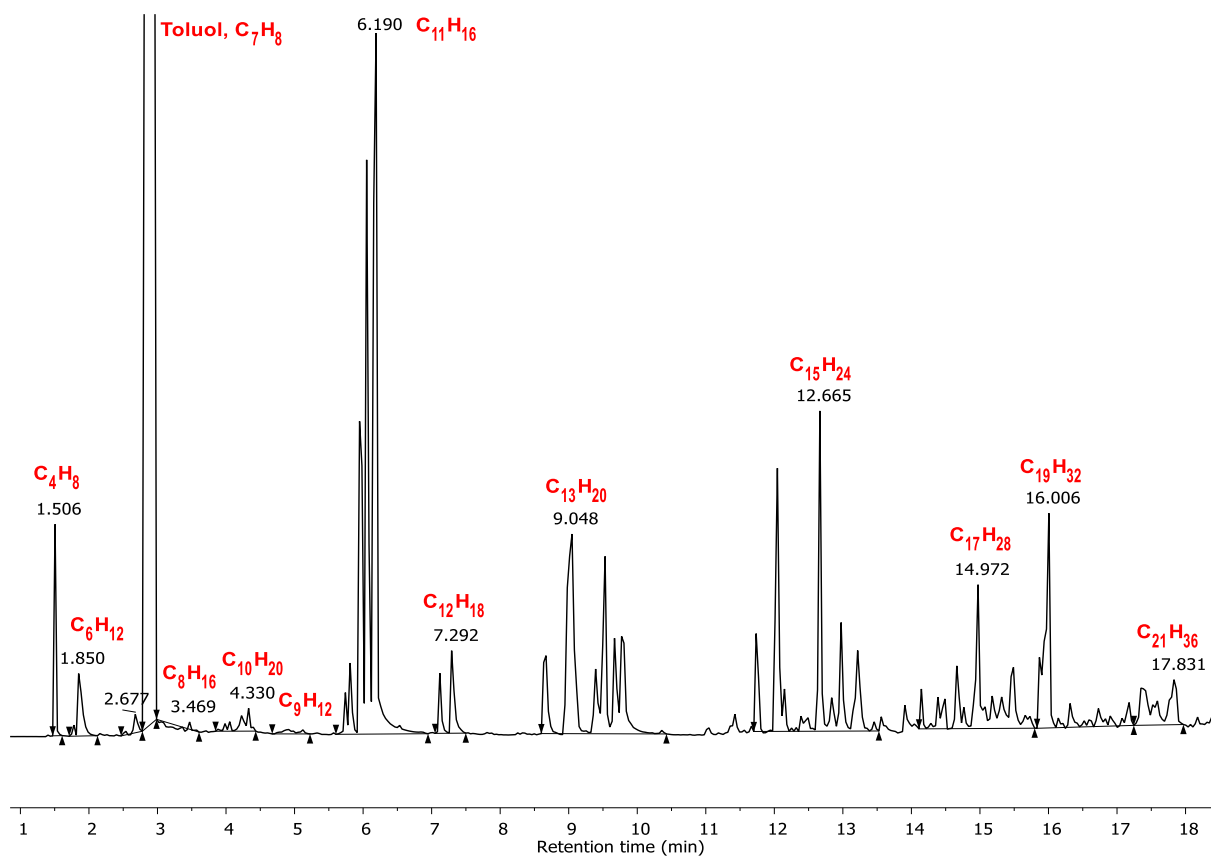
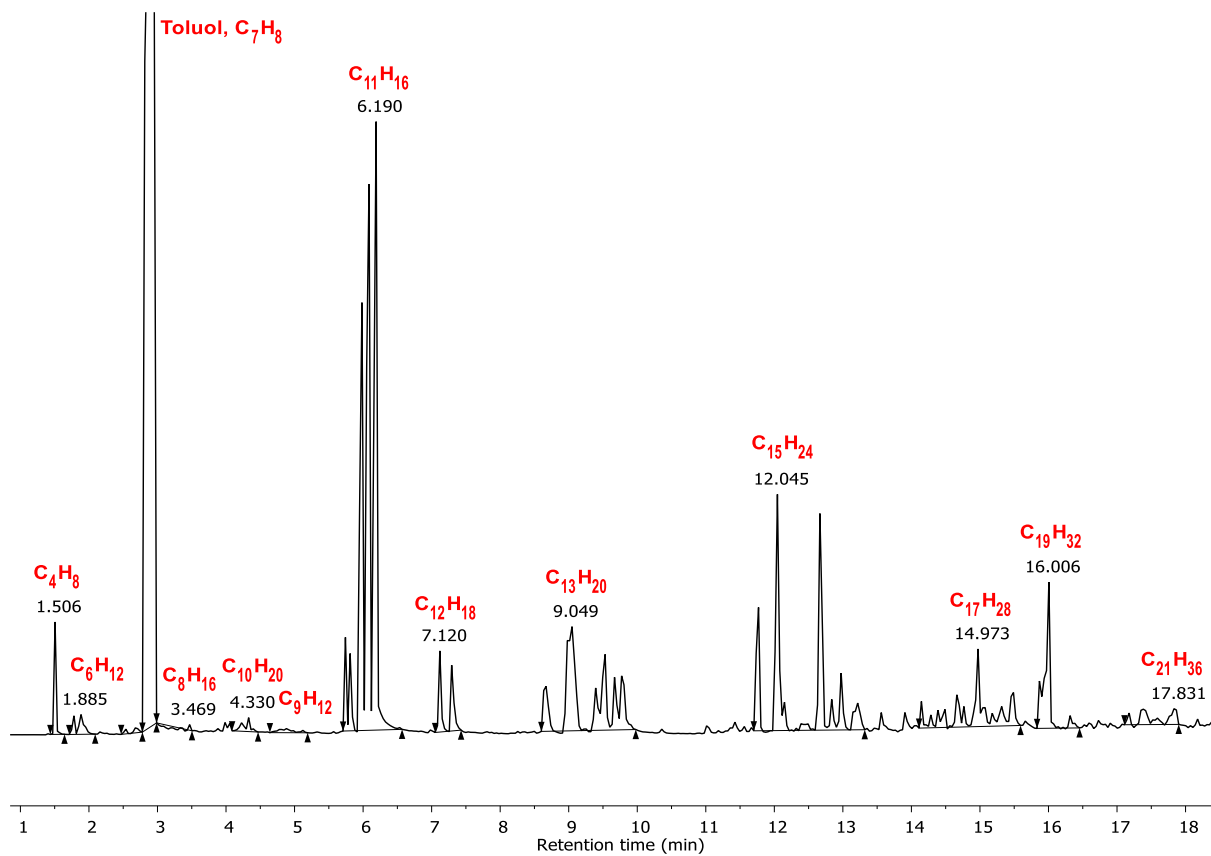


Abb. 3.37: Gaschromatographie-Spektren der Al_2O_3 -filtrierten Reaktionsmischung aus verschiedenen Oligomerisierungen von Ethen mit **K6** und $AlEtCl_2$.

Um die Skalierbarkeit und die Langlebigkeit der Katalysatorsysteme zu testen, wurde die Oligomerisierung in einem größeren Ansatz mit **K6** und AlEt_2Cl durchgeführt. Dazu wurden eine größere Säule (Durchmesser ca. 3 cm statt 1,5 cm) und die etwa sechsfache Ansatzgröße verwendet. Eingesetzt wurden 120 mg (143 μmol) **K6** und 50 Äquivalente AlEt_2Cl in 120 mL Toluol als Katalysatorlösung und ein Ethylenfluss von ca. 195 mL/min. Die orange Lösung des Nickel-Komplexes verfärbte sich nach der Zugabe des Cokatalysators nach tiefrot und dann schnell nach schwarzbraun mit der Bildung eines dunklen Niederschlags. Dennoch startete die Reaktion bereits etwa 15 Minuten nach Zuschalten des Ethylenstroms mit starkem Ethenverbrauch und schneller Volumenzunahme. Um den Verlauf der Reaktion zu beobachten wurden ab diesem Zeitpunkt in regelmäßigen Abständen von anfangs ca. 7 und später ca. 15 bis 25 Minuten Proben aus der Reaktionslösung entnommen. Diese wurden direkt über Al_2O_3 filtriert und per GC/MS-Analyse untersucht. Um mögliche Konzentrationsunterschiede und Messfehler auszugleichen wurden die Proben jeweils über ein Septum an einer oberen und einer unteren Entnahmestelle zeitgleich mit Hilfe einer Spritze entnommen.

Die Ergebnisse der GC/MS-Messungen sind in Abb. 3.38 und Abb. 3.39 zu sehen, wobei jeweils die Peakflächen unterhalb der Signale der C_4 - und C_6 -Gruppe aus den Gaschromatographie-Spektren dargestellt sind. Die Messwerte wurden zwischen den oben und unten entnommenen Stichproben gemittelt. Die Graphen zeigen die Entwicklung dieser Peakflächen während dem Reaktionsverlauf, woraus auch auf die Konzentrationsverhältnisse in der Reaktionslösung geschlossen werden kann. Es sind allerdings nur die C_4 - und C_6 -Moleküle dargestellt, da die C_8 -Körper auch hier nur in geringen Mengen gebildet wurden. Deren Gehalt lässt sich daher aus den gemessenen Daten nicht zuverlässig ablesen. Als Trend ist aber zu erkennen, dass C_8 erst im späteren Reaktionsverlauf gebildet wird.

Des Weiteren ist aus Abb. 3.38 und Abb. 3.39 abzuleiten, dass etwa im ersten Fünftel der Reaktionszeit eine deutliche Zunahme der Produkte stattfindet. In der Praxis konnte dies anhand eines merklichen Ethenverbrauch und einer deutlichen Volumenzunahme beobachtet werden. Nach etwa 40–50 Minuten schien die Volumenzunahme im Reaktionsrohr zu stoppen, allerdings füllten sich ab diesem Zeitpunkt die nachgeschalteten Kühlfallen mit einer immer größeren Menge an Flüssigkeit, die zwischendurch immer wieder geleert werden mussten, um eine Überfüllung zu vermeiden. In den Graphen ist ab etwa Minute 50 eine erhebliche Abnahme der C_4 - und C_6 -Konzentration zu sehen. Diese Beobachtungen sind möglicherweise dadurch zu erklären, dass sich die gesamte Lösung während der Reaktion stark erwärmte. Dadurch wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte aus der Lösung ausgetrieben, die dann in den Kühlfallen wieder kondensierten. Zudem nimmt die Löslichkeit von Ethylen mit steigender Temperatur ab, sodass auch die Oligomerisierungsrate im Reaktionsverlauf abgenommen haben könnte. Diese Faktoren haben zur Folge, dass die Oligomerisierungsprodukte schneller aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden, als sie nachgebildet werden können, und so die Konzentration in der Lösung abnimmt. Ab etwa 140 Minuten ist wieder ein Anstieg der C_4 - und C_6 -Peakflächen zu sehen, nach dem sich dann offenbar ein Gleichgewicht zwischen dem Verdampfen der Produkte und deren Nachbildung durch die Oligomerisierung einstellt. Diese Equilibrierung findet bei Buten deutlich schneller statt als, bei den Hexenen, deren Konzentration gegen Ende der Reaktion wieder abzufallen scheint.

Darüber hinaus ist zu erkennen, dass der Gehalt an C_4 zu Beginn der Reaktion höher liegt, als der von C_6 . Im Verlauf der Reaktion nimmt dieser Unterschied jedoch ab und im Gleichgewichtszustand ist sogar ein höherer Gehalt an C_6 zu erkennen. Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, dass das Buten durch die steigenden Temperaturen stärker aus der Lösung getrieben wird. Insgesamt kann über den zeitlichen Reaktionsverlauf ausgesagt werden, dass die Oligomerisierung zu den kurzkettigen Olefinen (C_4 im Vergleich zu C_6 , C_6 im Vergleich zu C_8) deutlich schneller stattfindet und für diese daher eine größere Ausbeute erhalten wird. Die Reaktion wurde nach 310 Minuten abgebrochen, obwohl der Katalysator zu diesem Zeitpunkt noch immer aktiv war. **K6** zeigt also sowohl eine hohe Aktivität, als auch eine sehr hohe Produktivität und Lebensdauer. Eine genaue Ausbeute- und Aktivitätsbestimmung konnte auf Grund der kontinuierlichen Probenentnahme nicht durchgeführt werden.



Abb. 3.38: Entwicklung der GC/MS-Peackflächen der C_4 -Fraktion im Reaktionsverlauf der Oligomerisierung von Ethen mit **K6** und $AlEt_2Cl$.

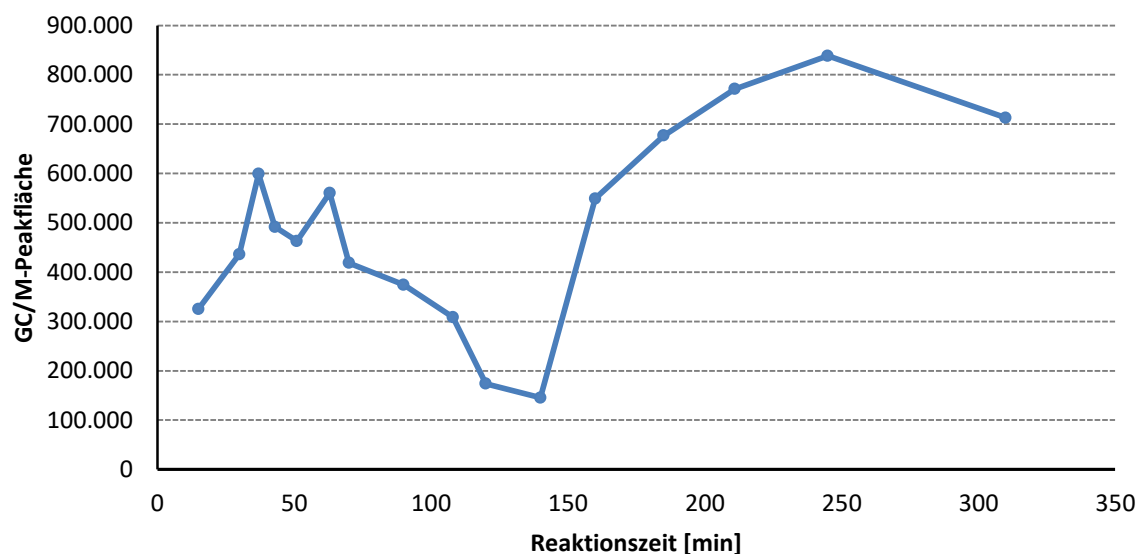


Abb. 3.39: Entwicklung der GC/MS-Peackflächen der C_6 -Fraktion im Reaktionsverlauf der Oligomerisierung von Ethen mit **K6** und $AlEt_2Cl$.

4 Diskussion

4.1 Synthese der neuen Nickel-Katalysatoren

Abschließend lässt sich sagen, dass mit den Salicylaldiminato-Komplexen **K1–K6** sechs neue Katalysatoren synthetisiert werden konnten, die zusammen mit einem aluminiumorganischen Cokatalysator aktiv in der Oligomerisierung von Ethen unter sehr milden Bedingungen sind. Vorteilhaft ist, dass diese in vergleichsweise wenigen Reaktionsschritten zu synthetisieren sind und in relativ guten Ausbeuten zwischen 41 und 86 % erhalten werden konnten. Der Großteil der Salicylaldimin-Liganden war durch eine säurekatalysierte Kondensation der entsprechenden Salicylaldehyde und Aniline leicht zugänglich, wobei vor allem die festen Liganden durch ein einfaches Umkristallisieren in hoher Reinheit erhalten werden konnten.

Bemerkenswert ist, dass einige der Imine in dem deuterierten Chloroform für die NMR-Spektroskopie nicht stabil waren. Nach einiger Zeit zerfielen sie wieder in die entsprechenden Aldehyde und Amine, sodass deuteriertes Aceton als NMR-Lösungsmittel verwendet werden musste. Der Grund könnte darin liegen, dass Chloroform durch Sauerstoff unter Lichteinfluss photochemisch zersetzt wird. Dabei entsteht neben Phosgen und Chlor auch Chlorwasserstoff, der selbst in sehr geringer Konzentration eine säurekatalysierte Spaltung der Salicylaldimine verursacht haben könnte. Das verwendete Chloroform wurde mit Phosphorpentoxid getrocknet, unter Stickstoff abdestilliert und über Molekularsieb 4 Å mit Aluminiumfolie als Lichtschutz in einem Kolben aufbewahrt. Dennoch könnte durch unsaubere Handhabung oder zu lange Verwendung eine photochemische Zersetzung eingetreten sein, die wiederum die Spaltung der Imine bei der NMR-Spektroskopie zur Folge hatte.

Bei der Synthese der verschiedenen Liganden war die Herstellung der in Abb. 3.10 abgebildeten Nitro- und Phenyloxycarbonyl-substituierten Salicylaldimine problematisch. Diese wurde unternommen, um neben den Halogenen auch noch sterisch anspruchsvollere elektronenziehende Substituenten einzuführen. Obwohl die Edukte für mehrere Tage bei den ansonsten erfolgreichen Reaktionsbedingungen vermischt wurden, konnte keine Reaktion beobachtet werden. Auch bei anderen in der Literatur beschriebenen Methoden zur Iminbildung, wie einer basenkatalysierten Kondensation (SHARMA et al. 2011) oder mit *para*-Toluolsulfonsäure und Magnesiumsulfat (ANDREWS et al. 2004), war die Reaktion erfolglos. Es ist aber zu betonen, dass sich diese Vorschriften nicht auf Nitro- oder Phenyloxycarbonyl-substituierten Salicylaldimine beziehen. Es ist also zu vermuten, dass der -M-Effekt der Nitro- und Carbonylgruppen das Anilin-Derivat derart deaktiviert, dass die Kondensation auch unter harscheren Reaktionsbedingungen nicht erfolgen kann.

Die neuen Nickel-Salicylaldiminato-Komplexe konnten anschließend nach dem Verfahren von Grubbs et al. erhalten werden (WANG et al. 1998). Die Synthese erfolgte über das Natriumsalz des Liganden, das in Toluol zusammen mit dem ebenfalls in wenigen Schritten erhältlichen *trans*-[NiClPh(PPh₃)₂] umgesetzt wurde. Die Synthese der Nickel-Vorstufe erfolgte nach einer verbesserten Vorschrift von Zeller, Herdtweck und Strassner (ZELLER et al. 2003), bei der, anders als in der Vorgabe, kein

wasserfreies Nickelchlorid eingesetzt werden musste. Vielmehr wurde zuerst das deutlich günstigere Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat mit Triphenylphosphin zu $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ umgesetzt, das ausreichend getrocknet und auch in der Anwesenheit von Luft gelagert werden konnte. Im Vergleich zur ursprünglichen Vorschrift ergeben sich dadurch in der praktischen Handhabung deutliche Vorteile. Das gewünschte *trans*- $[\text{NiClPh}(\text{PPh}_3)_2]$ wurde dann durch eine oxidative Addition von Chlorbenzol an das intermediäre $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ in guter Ausbeute und Reinheit erhalten.

Die Komplexe **K1–K6** konnten durch Mischen von *trans*- $[\text{NiClPh}(\text{PPh}_3)_2]$ und den Natriumsalzen der Liganden in trockenem Toluol mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten zwischen 41 und 86 % erhalten werden. Bemerkenswert ist dabei, dass die in dieser Arbeit benötigten Reaktionszeiten die Angaben in der Literatur deutlich übersteigen. So konnten Grubbs et al. (WANG et al. 1998) sowie Song et al. (SONG et al. 2012) bereits nach 6–8 Stunden ausreichende Ausbeuten der angestrebten Komplexe erhalten. Im vorliegenden Fall wurde aber erst nach frühestens 20 Stunden ein sichtbarer Niederschlag von Natriumchlorid beobachtet, der die erfolgte Umsetzung anzeigt. Aktuell kann nicht genau abgeschätzt werden, was diese geringere Reaktionsgeschwindigkeit verursacht, es ist jedoch denkbar, dass die elektronenarmen Liganden in Kombination mit deren sterischen Anspruch für eine langsamere Komplexbildung sorgen. Im Vergleich dazu sind die Liganden bei Grubbs bzw. Song et al. nur entweder mit sterisch anspruchsvollen oder elektronenziehenden Gruppen substituiert, die jeweils nur für sich genommen offenbar keinen derartigen Einfluss ausüben.

Die Liganden **L2**, **L5**, **L7** und **L10** (vgl. Abb. 4.1) konnten bei diesen Synthesen jedoch nicht erfolgreich zu den entsprechenden Nickelkomplexen umgesetzt werden. Auch mehrmalige Ansätze mit variierenden Reaktionszeiten (bis zu 62 Stunden) und Reaktionsbedingungen (u. a. höhere NaH-Äquivalente, höhere Konzentration des Ansatzes), lieferten nicht die gewünschten Produkte. Ähnliches konnte auch von Song et al. beobachtet werden, deren *ortho*- und *para*-fluorierter Ligand aus unbekanntem Gründen nicht zu den Komplexen reagierte, aber andere ähnlich substituierte Salicylaldimine hingegen schon (SONG et al. 2012). Die Herstellung eines rein *para*-fluorierten Liganden wurde von den Autoren nicht untersucht. Der Grund für dieses Reaktionsverhalten ist bei **L2**, **L5** und **L7** eventuell in dem starken negativen induktiven Effekt des Fluor-Substituenten zu sehen. Durch diesen wird die Elektronendichte und Basizität des chelatisierenden Stickstoffatoms möglicherweise so stark erniedrigt, dass die Komplexbildung mit dem ebenfalls elektronenarmen Nickelzentrum verhindert wird. Im Fall von **L10** kann diese Erklärung durch den weniger ausgeprägten induktiven und sogar stärkeren +M-Effekt der Ethergruppen aber vermutlich nicht zutreffen. Hier wurde allerdings in der Praxis bereits bei der Herstellung des Natriumsalzes im Vergleich zu den anderen Salicylaldimininen ein anderes Verhalten (kein Aufschäumen bei der Entfernung des THFs im Vakuum, keine grünliche Verfärbung des ursprünglich gelben Feststoffs) beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass bei **L10** bereits dieser Schritt nicht erfolgreich war und daher auch die Komplexbildung scheiterte. In diesem Zusammenhang ist auch auf den Komplex **K3** zu verweisen, der ebenfalls einen Liganden mit ausschließlich zwei Methoxy-Substituenten besitzt. Bei diesem wurde zwar eine grundsätzlich erfolgreiche aber dennoch verlangsamte und auch nach 20 Stunden noch unvollständige Komplexbildung beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die

elektronenschiebenden Ether-Substituenten und damit ein elektronenreicher Ligand die Bildung des Natriumsalzes oder die Komplexbildung behindern bzw. deutlich verlangsamen.

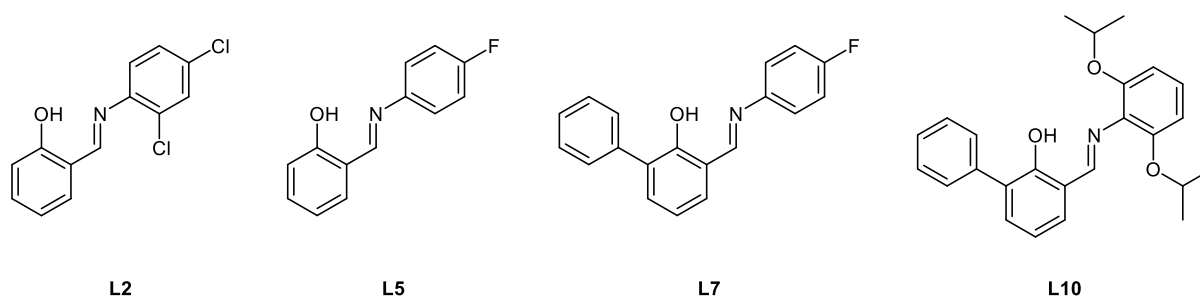


Abb. 4.1: Strukturformeln der Liganden, mit denen keine erfolgreiche Komplexsynthese möglich war.

Nicht erfolgreich war darüber hinaus die Synthese eines Komplexes mit einem labilen Acetonitril-Liganden. Derartige Verbindungen wurden ebenfalls von Grubbs et al. beschrieben, die feststellten, dass durch diesen schwächer koordinierenden Liganden der Katalysator nicht mehr mit Hilfe eines Cokatalysators aktiviert werden musste (CONNOR et al. 2003). Wie die Autoren aber auch berichten, führt ein zu geringer sterischer Anspruch des Chelatliganden zu einer Bisligation des Nickel-Zentralatoms und damit zu einem katalytisch inaktiven Komplex. Dies wurde auch im vorliegenden Fall mit **L9**, dem sterisch anspruchsvollsten in dieser Arbeit synthetisierten Liganden, beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die gleichen Signale und Multiplizitäten zu sehen, wie im Spektrum des freien Liganden, jedoch bei deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Dies lässt auf die Bildung eines Komplexes schließen, der von zwei Chelatliganden koordiniert wird, dargestellt in Abb. 4.2. Auch wenn in diesem Fall offenbar der sterische Anspruch des verwendeten Liganden **L9** nicht ausreichend groß war, birgt dieser Syntheseweg das Potential eines Aluminiumalkyl-freien Oligomerisierungskatalysators. Möglicherweise könnte dies mit einem noch größeren Substituenten, beispielsweise einer Anthracenylgruppe, in ortho-Position zu OH-Gruppe erreicht werden. Nachteilig wäre dann aber vermutlich die deutlich geringere Stabilität dieser reaktiveren Komplexe im Vergleich zu **K1** bis **K6** was wiederum deren Einsatz in einer Hof-Bioraffinerie fraglich erscheinen lässt.

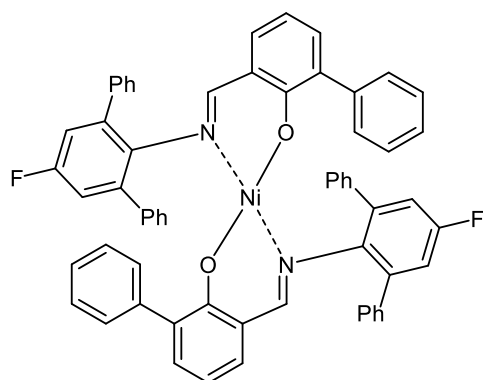


Abb. 4.2: Bisligierter Nickelkomplex aus der Reaktion von Ligand **L9** und $[(tmeda)NiMe_2]$ (**17**).

4.2 Katalytische Oligomerisierung von Ethen

Alle sechs neuen Salicylaldiminato-Komplexe **K1–K6** sind zusammen mit den aluminiumorganischen Cokatalysatoren AlEt_2Cl und AlEtCl_2 aktive Katalysatoren für die Oligomerisierung von Ethen unter sehr milden Bedingungen. Ohne Ethylen-Überdruck und ohne Temperaturkontrolle konnten Aktivitäten von bis zu $7,01 \cdot 10^4$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h) erzielt werden. Dies liegt zwar etwa eine Größenordnung unter den Werten literaturbekannter Katalysatoren (YOUNKIN et al. 2000; CONNOR et al. 2002; SONG et al. 2012), die einen TOF von bis zu $9,96 \cdot 10^5$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h) erreichten, was aber mit großer Wahrscheinlichkeit auf die vorherrschenden Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. So beobachteten Song et al. (SONG et al. 2012), dass bei der schrittweisen Erhöhung des Ethylen drucks von 3 auf 12 bar die Aktivität des Testkatalysators von $5,2 \cdot 10^4$ auf $4,2 \cdot 10^5$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h) anstieg. Weiterhin wurde von Grubbs et. al. in einer der ersten Arbeiten zu den Salicylaldiminato-Polymerisationskatalysatoren (WANG et al. 1998) beobachtet, dass bei aktiver Kühlung der Reaktionsmischung auf 0 °C die erzeugte Polymermasse im Vergleich zur ungekühlten Polymerisation (Erwärmung auf bis zu 95 °C) deutlich anstieg. In beiden Fällen ist der Grund dafür vermutlich in der höheren Konzentration an gelöstem Ethylen in der Reaktionsmischung zu sehen. Dies zeigt, dass die Aktivität der Salicylaldiminato-Katalysatoren maßgeblich von Ethylen-Druck und Temperatur abhängig ist und sich die in dieser Arbeit erzielten Werte auf dem Niveau der literaturbekannten Systeme bei niedrigem Druck und ohne Temperaturkontrolle befinden.

Beim Vergleich der neuen Katalysatoren **K1–K6** untereinander zeigte sich, dass die höchste Aktivität mit dem System aus dem isopropoxy- und clorsubstituierten Komplex **K2** und dem Cokatalysator AlEtCl_2 erreicht werden konnte ($7,01 \cdot 10^4$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h)). Allgemein führte die Aktivierung mit AlEtCl_2 bei allen Komplexen außer **K6** zu aktiveren Systemen. Der Grund für diesen generellen Trend ist vermutlich in der höheren Lewis-Acidität von AlEtCl_2 im Vergleich zu AlEt_2Cl zu sehen. Ersteres weist dadurch eine höhere Affinität zum nucleophilen Triphenylphosphin auf und kann dieses so leichter bzw. zu einem größeren Anteil vom Nickel-Zentrum abstrahieren.

Im Gegensatz zu diesem Trend zeigt allerdings der sterisch anspruchsvollste Katalysator **K6** mit AlEt_2Cl eine besonders hohe Aktivität, die mit $6,94 \cdot 10^4$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h) sogar nur knapp unter dem Höchstwert von **K2** mit AlEtCl_2 liegt. Bei Aktivierung von **K6** mit AlEtCl_2 ergibt sich hingegen nur eine mittlere Aktivität von $4,58 \cdot 10^4$ g(Produkt)/(mol(Ni)·h). **K6** verhält sich also umgekehrt zu **K2**, der wiederum mit AlEt_2Cl nur eine Aktivität im Mittelfeld erreicht. Dieses Ergebnis ist verwunderlich, da der sterische Anspruch des Liganden von **K6** eigentlich die Abstraktion des Phosphins noch weiter erleichtern sollte. Daher wäre zu erwarten gewesen, dass sich die Aktivitäten mit den beiden verschiedenen Cokatalysatoren angleichen oder gleichermaßen steigern würden. Warum sich das Verhältnis bei **K6** im Vergleich zu allen anderen Katalysatoren umkehrt, wäre in weiteren Studien noch genauer zu untersuchen.

Darüber hinaus ist zu bemerken, dass der einfach mit Chlor substituierte **K1** mit AlEt_2Cl insgesamt die geringste Aktivität aller getesteten Katalysatoren besitzt und sogar der nur mit elektronenschiebenden

Methoxygruppen substituierte **K3** mit AlEt_2Cl eine größere Aktivität erreicht. Mit AlEtCl_2 kehrt sich dieses Verhältnis jedoch wieder um und **K3** zeigt nur die geringste Aktivität in dieser Gruppe. Dies könnte darauf hindeuten, dass Katalysatoren mit elektronenreichen Liganden, wie eben z. B. **K3**, von dem basischeren AlEt_2Cl stärker aktiviert werden, als elektronenarme Komplexe. Elektronenreiche Komplexe besitzen eine geringere Affinität zum nucleophilen Triphenylphosphin, wodurch sich dieses möglicherweise von einer schwächeren Lewis-Säure leichter abstrahieren lässt. Dies würde erklären, warum **K3** durch AlEt_2Cl im Vergleich zu den anderen Komplexen stärker aktiviert wird. Auch **K6** besitzt mit zwei Phenylgruppen und nur einem elektronenziehenden Fluorsubstituenten tendenziell eine höhere Elektronendichte als die übrigen Komplexe (mit Ausnahme von **K3**), was diese Theorie unterstützen würde. Dennoch lässt sich auch damit nicht erklären, wie es sogar zu einer Umkehr der Aktivitäten bei **K6** kommen kann.

Zur Durchführung der Oligomerisierungsversuche wurde eine Apparatur aufgebaut, in der Ethylen, nachdem es durch eine Gasreinigung von Sauerstoff und Wasser befreit wurde, von unten fein verteilt durch die Katalysatorlösung strömen konnte. Über die verwendete Reaktionssäule konnte das Gas ohne zusätzlichen Druck mit dem Katalysator in Kontakt gebracht werden. Im Anschluss an die Säule wurden Kühlfallen angebracht, um die flüchtigen Reaktionsprodukte aufzufangen. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese bei den standardmäßig verwendeten Ansatzgrößen nicht notwendig waren, da die kleine Flüssigkeitsoberfläche das Austreiben der Reaktionsprodukte oder des Lösungsmittels nahezu vollständig verhinderte. Insgesamt konnten die grundlegenden Eigenschaften der neuen Katalysatorsysteme mit Hilfe der kontinuierlich durchströmten Apparatur gut charakterisiert werden. Dennoch waren die Versuche hinsichtlich der einstellbaren Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) beschränkt. Um diese weitergehend untersuchen zu können, wären eventuell weitere Arbeiten mit einem diskontinuierlichen Reaktor mit Druckbehälter sinnvoll, selbst wenn dieser Reaktortyp nicht für die Hof-Bioraffinerie eingesetzt werden soll.

Die Aktivierung der Komplexe konnte bei Zugabe der aluminiumorganischen Cokatalysatoren durch einen charakteristischen Farbumschlag der Lösung nach Gelb-Grün eindeutig beobachtet werden. Ebenso war auch der Start der Oligomerisierungsreaktion nach einer kurzen Induktionsperiode durch eine starke Erwärmung und die Volumenzunahme klar sichtbar. Die Lebensdauer und Produktivität der Komplexe ist insgesamt als sehr hoch zu bewerten. In den meisten Fällen wurde die Reaktion nach 1–2 Stunden abgebrochen, ein Zeitpunkt zu dem die Katalysatoren deutlich sichtbar noch aktiv waren. Auch in einem Langzeitversuch und größerem Ansatz mit **K6** blieb die katalytische Aktivität auch noch nach über fünf Stunden bestehen. Eine selbstständige Deaktivierung der Katalysatorsysteme konnte unter optimalen Bedingungen nicht beobachtet werden.

In manchen Fällen bildete sich aber direkt nach der Zugabe des Cokatalysators ein schwarzer Niederschlag, der nicht genau charakterisiert werden konnte. Der Feststoff ist in verdünnter Salzsäure aber nicht in organischen Lösungsmitteln löslich, was eine anorganische Nickel- oder Aluminiumverbindung vermuten lässt. Da die Nickel-Komplexe gegenüber Sauerstoff und Wasser empfindlich reagieren, könnte es sich um Zerfallsprodukte bei Kontakt mit Verunreinigungen handeln. Dennoch konnte in diesen Fällen beobachtet werden, dass die Aktivität der Katalysatoren weiterhin

bestehen blieb, weshalb davon auszugehen ist, dass der Großteil des aktiven Katalysators nicht zerstört wurde. Problematisch war, dass durch den feinen Feststoff zum Teil die Poren der Fritte in der Reaktionssäule verstopft wurden und daher die Reaktion in manchen Fällen vorzeitig abgebrochen werden musste. Es ließ sich aber nicht feststellen, dass die Aktivität und Lebensdauer des Katalysators selbst durch die Bildung des Niederschlags negativ beeinflusst wurden.

Bezüglich der gebildeten Produkte stellte sich in den Oligomerisierungsreaktionen heraus, dass deren Zusammensetzung, anders als erwartet, nur marginal von der eigentlichen Struktur des Katalysators beeinflusst wurde. Unabhängig vom Substitutionsmuster des Chelatliganden wurde mit allen Salicylaldiminato-Komplexen bei gleichem Aktivator in etwa die gleiche Oligomerenverteilung erhalten. Ähnliches wurde auch von Song et al. beobachtet, bei denen sich ebenfalls bei Komplexen mit verschiedenen Substitutionsmustern immer sehr ähnliche $C_4:C_6$ -Verhältnisse einstellten (SONG et al. 2012). Dabei ist aber auch zu betonen, dass sich die Katalysatoren dieser Autoren in ihrer Struktur deutlich geringer unterschieden, als die in dieser Arbeit untersuchten. Mit **K1–K6** stellte sich vielmehr heraus, dass hauptsächlich der verwendete Cokatalysator einen entscheidenden Einfluss auf die Produktzusammensetzung hat.

Anders als zu Beginn erwartet, konnte in der Praxis nicht festgestellt werden, dass die Liganden mit elektronenziehenden Substituenten die Produktverteilung zu kürzeren Oligomeren verschieben, während Elektronendonoren für länger-kettige Oligomere sorgen. Mit $AlEt_2Cl$ wurden stets als Hauptprodukte das Ethen-Dimer Buten und das Trimer Hexen erhalten. Octen konnte nur in geringen Mengen detektiert werden und schwerere Oligomere waren in der Produktmischung nicht vorhanden. Auch Song et al. konnten mit ihren fluorierten Katalysatoren lediglich 1-Buten und verschiedene Hexen-Isomere erzeugen (SONG et al. 2012). Anders als ursprünglich erhofft, konnte mit weniger elektronegativen Substituenten also keine Verschiebung zu höheren Oligomeren erreicht werden. Song et al. beobachteten aber auch, dass mit steigendem Ethylendruck ein deutlich höherer C_6 -Anteil gebildet wurde (ca. 84 % bei 12 bar im Vergleich zu ca. 44 % bei 3 bar und jeweils 30 °C). Der gegenteilige Effekt stellte sich wiederum bei Erhöhung der Temperatur ein (Verringerung von ca. 84 % C_6 bei 30 °C auf ca. 47 % bei 90 °C und jeweils 12 bar). Dementsprechend könnten also auch die neuen Komplexe **K1–K6** mit $AlEt_2Cl$ in der Lage sein, bei optimierten Reaktionsbedingungen (höherer Ethylendruck, aktive Kühlung der Reaktionsmischung) kraftstoffgeeignete Olefine mit größerer Kettenlänge zu erzeugen. Dazu wäre aber überarbeiteter Versuchsaufbau mit Druckreaktor notwendig.

Ein interessanter Unterschied in der Produktzusammensetzung mit $AlEt_2Cl$ ist bei der Auswertung der analytischen Daten aufgefallen und betrifft den Einfluss der Menge an zugegebenem Cokatalysator. Vergleicht man die Produktmischungen der Oligomerisierung mit **K2** und 50 Äquivalenten $AlEt_2Cl$ sowie **K2** und 150 Äquivalenten $AlEt_2Cl$, kann in den Gaschromatographie-Spektren ein leichter Anstieg der C_6 -Anteile erkannt werden (vgl. Abb. 4.3). Diese Beobachtung steht im Kontrast zu den Aussagen von Song et al., die keine Veränderung der C_4/C_6 -Verhältnisse feststellten, als sie die Menge von zugegebenem MAO schrittweise von 500 auf 2500 Äquivalente steigerten. Im vorliegenden Fall könnte es sich zwar um einen statistischen Fehler handeln, möglicherweise birgt das Al/Ni-Verhältnis

aber noch Optimierungspotential. Wegen des deutlichen Rückgangs von Ausbeute und Aktivität bei Erhöhung der AlEt_2Cl -Äquivalente (vgl. Tab. 3.3) wurde dies aber nicht weiter verfolgt.

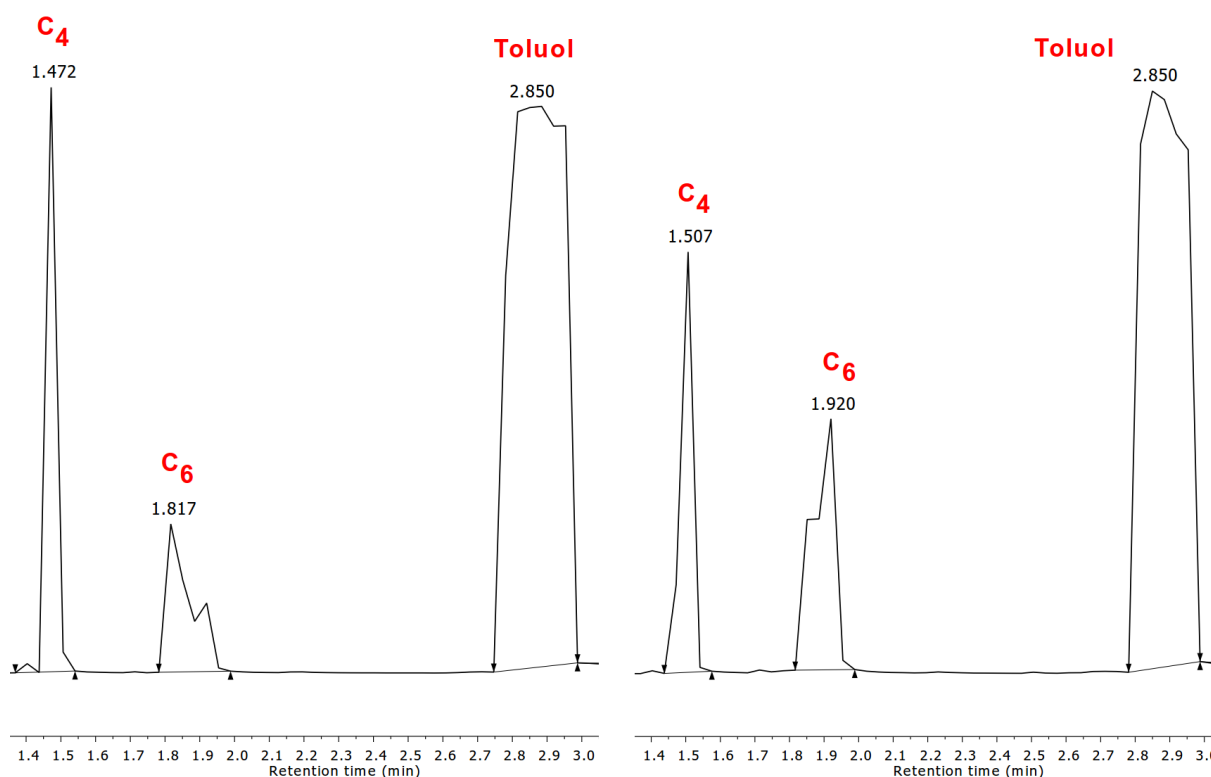


Abb. 4.3: Ausschnitte der Gaschromatographie-Spektren der Al_2O_3 -filtrierten Reaktionsmischungen der Oligomerisierung von Ethen mit **K2** und 50 Äq. AlEt_2Cl (links) bzw. 150 Äq. AlEt_2Cl (rechts).

Mit AlEtCl_2 als Cokatalysator konnten zwar deutlich längere Oligomere mit bis zu 14 C-Atomen produziert werden, allerdings wurde dabei festgestellt, dass in einer entscheidenden Nebenreaktion die Oligomerisierungsprodukte mit dem Lösungsmittel Toluol zu verschiedensten Alkyларomaten umgesetzt wurden. Dies ist darin begründet, dass AlEtCl_2 zugleich als Katalysator für die Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol mit den gebildeten Alkenen wirkt. In den Reaktionen wurden also durch den aktivierten Nickel-Katalysator zuerst Olefine mit bis zu 14 C-Atomen erzeugt, die dann anschließend in einer Friedel-Crafts-Alkylierung wieder verbraucht wurden. Für die generelle Reaktivität der neuen Katalysatorsysteme bedeutet dies, dass mit den Komplexen **K1–K6** grundsätzlich durchaus Oligomere mit der gewünschten C-Zahl erzeugt werden können. Entscheidend ist dafür offenbar die Stärke des Aktivators, der das Phosphin des Ausgangskomplexes bindet und so die Kettenabbruch-Reaktion verlangsamt. (vgl. auch den postulierten Reaktionsmechanismus in Abb. 2.22). Dies ist im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen, dass die Aktivierung mit dem weniger Lewis-sauren AlEt_2Cl generell zu geringeren Aktivitäten des Katalysatorsystems und zu kürzeren Oligomeren führt. Im Vergleich dazu besitzt AlEtCl_2 eine höhere Lewis-Acidität und damit eine höhere Affinität zum nucleophilen Triphenylphosphin, was wiederum aktivere Katalysatoren und länger-kettige Olefine zur Folge hat.

Um diese Nebenreaktion zu umgehen, wurden verschiedene Versuche unternommen, den eigentlich unerwünschten aluminiumorganischen Cokatalysator zu ersetzen. Leider waren diese jedoch nicht erfolgreich. Diverse Lewis-Säuren (BF_3 , AlCl_3) konnten die Komplexe ebenso wenig aktivieren, wie Grignard-Verbindungen, Natriumborhydrid und erstaunlicherweise auch Bis(cyclooctadien)nickel. Obwohl letzteres in vielen publizierten Arbeiten als Cokatalysator mit Nickel-Komplexen eingesetzt wurde, war es in diesem Fall nicht als Aktivator wirksam. Dies trifft ebenfalls auf Triethylaluminium zu, das trotz der Ähnlichkeit zu den verwendeten Cokatalysatoren unwirksam war. Der Grund dafür ist möglicherweise in der zu geringen Lewis-Acidität von AlEt_3 zu sehen. Bei den Versuchen mit Grignard-Verbindungen wurden etherische Lösungsmittel in wechselnden Anteilen eingesetzt, wodurch jedoch die Katalysatoren vollständig deaktiviert wurden. Dies zeigte sich sowohl mit Diethylether, als auch mit dem weniger stark koordinierenden Ethylenglycoldimethylether und bereits bei relativ geringen Konzentrationen der Ether in der Reaktionslösung. Die in der Literatur beschriebene Toleranz von Salicylaldiminato-Komplexen gegenüber polaren Additiven (SUN et al. 2004; YOUNKIN et al. 2000) konnte mit **K1–K6** also nicht bestätigt werden.

Als alternative Lösungsmittel zur Vermeidung der Friedel-Crafts-Alkylierung mit AlEtCl_2 sind polare und protische Verbindungen also aller Voraussicht nach gänzlich ungeeignet. Ebenso können keine Alkane eingesetzt werden, da die Salicylaldiminato-Komplexe in diesen unlöslich sind und sie vielmehr zur Fällung der Komplexe während der Synthese genutzt werden. Inwiefern dies auch auf andere aliphatische Kohlenwasserstoffe zutrifft, wurde jedoch nicht untersucht. Insgesamt deutet dies aber darauf hin, dass aromatische Verbindungen grundsätzlich die Lösungsmittel der Wahl für das Katalysatorsystem sind. Die Friedel-Crafts-Alkylierung ist jedoch insofern eine Besonderheit, da das alkylierte Reaktionsprodukt durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppe ein besseres Nucleophil ist, als das Edukt. So werden oft mehrfachsubstituierte Produkte isoliert und es kann durch die Reaktion beispielsweise selbst bei Hexamethylbenzol noch eine siebte Methylgruppe eingeführt werden. Da mit AlEtCl_2 auch die Alkylierung von Benzol beobachtet wurde und jede bereits vorhandene Alkylgruppe den aromatischen Ring gegenüber weiteren Substitutionsreaktionen noch zusätzlich aktiviert, sind also z. B. auch Xylole oder Trimethylbenzol als Lösungsmittel für das Katalysatorsystem aus **K1–K6** und AlEtCl_2 nicht geeignet. Dennoch wären ein weiteres Screening potentieller Lösungsmittel, wie z. B. halogener Kohlenwasserstoffe, und die Untersuchung der Reaktivität in diesen Medien sicherlich interessant, wobei aber im Sinne der Hof-Bioraffinerie auch Faktoren wie Verfügbarkeit und Preis zu berücksichtigen sind.

Da laut Grubbs et al. vor allem der sterische Anspruch des Liganden beeinflusst, ob ein Cokatalysator benötigt wird oder nicht (YOUNKIN et al. 2000), läge weiteres Potential noch darin, die Komplexe zu Einkomponentensystemen zu verändern. Dazu muss das Phosphin durch einen labileren einzähnigen Liganden, z. B. Acetonitril, ersetzt werden, damit so der Cokatalysator als Phosphin-Scavenger obsolet wird. Ein derartiger Komplex konnte jedoch nicht synthetisiert werden, da selbst der sterisch anspruchsvollste Ligand **L9** nur zu einem bisligierten Nickelkomplex führte, was offenbar im zu geringen sterischen Anspruch begründet liegt. Vor allem die *ortho*-Position zur OH-Gruppe des Liganden ist bei einigen von Grubbs' Katalysatoren mit deutlich größeren Gruppen substituiert. Würde man hier statt der Phenyl-Gruppe einen Anthracenyl- oder Terphenyl-Substituenten einsetzen,

würde das die Katalysatoren möglicherweise verbessern und die Einführung eines labilen einzähnigen Liganden erlauben. Speziell **K6**, der auch schon am Anilin-Ring einen hohen sterischen Anspruch besitzt, könnte von dieser Modifikation profitieren und dann auch ohne Cokatalysator oligomerisierungsaktiv sein. Inwiefern ein derartiger Katalysator dann aber die gewünschte Kettenlänge erzeugt oder für die Hof-Bioraffinerie ausreichend stabil ist, wäre noch zu untersuchen.

Zuletzt ist zu den durchgeführten Oligomerisierungsversuchen noch zu erwähnen, dass die synthetisierten SHOP-artigen Phosphanylenolato-Komplexe **K7** und **K8** sowie das **L11**/Ni(cod)₂-System unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich eingesetzt werden konnten. Dies zeigt, dass es durchaus eine Besonderheit darstellt, dass die neuen Salicylaldiminato-Katalysatoren unter solch milden Bedingungen aktiv sind, während andere Systeme dabei nicht zu Reaktion gebracht werden können. Bei den Oligomerisierungsreaktionen, in denen der Ethylenfluss variiert wurde, zeigte sich, dass eine gewisse Ethylenkonzentration vorhanden sein muss, damit eine Reaktion stattfinden kann. Bei den SHOP-Katalysatoren liegt dieser Grenzwert möglicherweise höher und kann nur durch den industriell eingesetzten Ethylen-Überdruck erreicht werden.

4.3 Bedeutung der Ergebnisse für den Treibstoffsektor und die Hof-Bioraffinerie

Das Ziel dieser Arbeit war die Oligomerisierung von Ethylen zu kraftstofftauglichen Kohlenwasserstoffen mit etwa 6–20 Kohlenstoffatomen. Dies konnte leider nicht direkt erreicht werden, da als Hauptprodukt in allen Oligomerisierungsreaktionen das Dimer Buten erhalten wurde. C₄-Kohlenwasserstoffe werden zwar als Benzinbestandteile, vor allem im Winterbenzin, zur Erhöhung der Klopfestigkeit eingesetzt, sind im Rahmen der Hof-Bioraffinerie jedoch auf Grund der schwereren Handhabung von Gasen wenig praktikabel. Ziel war die Überführung des gasförmigen Ethylens in flüssige Produkte, die leichter gelagert, umgefüllt und transportiert werden können.

Mit AlEt₂Cl als Cokatalysator waren die produzierten Oligomere für den gewünschten Verwendungszweck generell zu kurz. Würde man die Reaktion ohne die gewählten Beschränkungen doch unter erhöhtem Ethylendruck und Kühlung der Reaktionsmischung durchführen, wäre dies eventuell eine Möglichkeit um zu den gewünschten Produkten zu kommen. Es lässt sich vermuten, dass durch eine höhere Konzentration von Ethylen in der Reaktionslösung die Oligomerenverteilung zu längeren Ketten verschoben werden kann. Ebenso würde sich ein Recycling des unverbrauchten Ethylens und flüchtigen Butens anbieten, die kontinuierlich in die Reaktion zurückgeführt werden könnten, bis sie zu längeren Oligomeren umgesetzt werden.

Mit AlEtCl₂ konnten zwar mehr Produkte im erwünschten Bereich gewonnen werden, allerdings trat durch diesen Cokatalysator auch die Alkylierung des Lösungsmittels ein. Diese Nebenreaktion tritt auch mit dem weniger stark aktivierten Benzol auf, weitere Aromaten wurden nicht getestet. Dennoch ist zu erwarten, dass auch die meisten anderen aromatischen Lösungsmittel unter den

Reaktionsbedingungen alkyliert werden. Auf den ersten Blick könnte diese Nebenreaktion als Nachteil angesehen werden, tatsächlich sorgt sie aber erst für die Produktion von kraftstofftauglichen Kohlenwasserstoffen.

Durch die gesamte Reaktion findet eine Fixierung der flüchtigen Olefine Ethen und Buten statt und es entstehen flüssige Produkte. In Folge der Alkylierung von Toluol auch mit den längeren Oligomerisierungsprodukten bilden sich langkettige Alkylaromaten, die einen wichtigen Bestandteil des Dieselkraftstoffs darstellen. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ist Diesel ein Gemisch von verschiedensten Kohlenwasserstoffen, deren unterschiedliche Eigenschaften im Zusammenspiel erst für einen voll funktionsfähigen Kraftstoff sorgen. Für die Qualität ist nicht nur die Cetanzahl, welche die Zündwilligkeit des Gemischs beschreibt, sondern auch das Kälteverhalten, der volumetrische Heizwert und die Dichte entscheidend. Aromaten werden im Diesel normalerweise zugesetzt, da sie eine hohe Dichte und damit einen guten volumetrischen Heizwert aufweisen und vor allem das Kälteverhalten des Gemischs positiv beeinflussen. Durch die Verwendung von Aromaten wird der Cold Filter Plugging Point des Kraftstoffs nach oben gesetzt, wodurch ein störungsfreier Betrieb auch bei niedrigen Temperaturen gewährleistet wird. Der Nachteil ist jedoch die niedrige Cetanzahl von unsubstituierten Aromaten, die wiederum bei linearen Alkanen und Alkenen deutlich höher ausfällt. Aus diesem Grund werden bevorzugt Aromaten mit langen Seitenketten verwendet, da durch diese Seitenketten die Cetanzahl der Moleküle verbessert wird. Je länger der Alkylsubstituent ist, desto besser wird die Zündwilligkeit des jeweiligen Aromaten.

Zusammenfassend kann durch den entwickelten Prozess also ein Gemisch aus Alkylaromaten und langkettigen Oligomeren erzeugt werden, die grundsätzlich durchaus für den Einsatz als Bestandteile im Dieselkraftstoff geeignet sind. Ethylen und Buten, das durch erhöhte Temperatur aus der Reaktionslösung ausgetrieben werden kann, könnten möglicherweise wieder in den Prozess zurückgeführt werden, um diese vollständig in die gewünschten Produkte umzusetzen. Da die Katalysatoren eine sehr lange Lebenszeit aufweisen, wäre denkbar, die katalytische Reaktion so lange laufen zu lassen, bis ein ausreichender Teil des Lösungsmittels alkyliert wurde. Durch die Reaktion können also nicht nur Ethylen zu längeren Ketten oligomerisiert und flüchtige Olefine fixiert, sondern auch Aromaten mit niedrigen Cetanzahlen zu höherwertigem Kraftstoff veredelt werden.

Für die Hof-Bioraffinerie wäre beispielsweise eine Möglichkeit, dass der Katalysator und AlEtCl_2 in separaten, luftdichten Kapseln eingeschlossen werden. Diese werden erst unmittelbar vor Beginn der Reaktion aufgebrochen, um die Katalysatoren freizusetzen und die Reaktanden miteinander in Kontakt zu bringen. Auf diese Weise könnten die Katalysatoren vor Umwelteinflüssen geschützt und das Gefahrenpotential durch die pyrophoren und korrosiven aluminiumorganischen Verbindungen minimiert werden.

Ein Nachteil des Prozesses ist der Verbrauch des aromatischen Lösungsmittels während der Reaktion. Dies wäre letztendlich auch dann der Fall, wenn keine Alkylierung des Toluols auftreten würde, da eine Abtrennung des Lösungsmittels von den sehr ähnlich siedenden Reaktionsprodukten wohl zu aufwändig wäre. Es widerspricht aber etwas dem Gedanken des Kraftstoffs aus nachwachsenden

Rohstoffen, der dem Projekt zu Grunde liegt, wenn ein nicht unerheblicher Teil der Produkte aus erdölbasierten Aromaten besteht. Industriell werden Aromaten heutzutage nahezu ausschließlich aus Erdöl gewonnen, es gibt jedoch auch auf diesem Feld neue Forschungen, die sich mit der Produktion von Aromaten aus nachwachsenden Rohstoffen beschäftigen. Speziell das aromatenreiche Lignin wird als vielversprechender Ausgangsstoff angesehen und es wurden bereits Arbeiten veröffentlicht, die die Gewinnung von Aromaten aus Lignin mit Hilfe einer Alkalischmelze (FORSTNER et al. 2015) oder durch Pyrolyseverfahren (PROCHAZKA et al. 2011; SCHENK et al. 2015) beschreiben. Sollte man eine derartigen Anlage mit der Hof-Bioraffinerie kombinieren oder das Verfahren in die Hof-Bioraffinerie integrieren können, wäre in Zukunft die Herstellung eines vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Dieselmotorkraftstoffs durchaus möglich.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Merck Millipore, Acros Organics, Alfa Aesar und VWR Chemicals bezogen und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Bei den verwendeten gesättigten und x %-igen Lösungen handelt es sich, wenn nicht anderweitig angegeben, um Lösungen in Wasser, die Prozentwerte beziehen sich dabei auf Massenprozent.

Trockene Lösungsmittel wurden ebenfalls kommerziell erworben und unter Schutzgas in einer Glovebox oder in Stickstoffkolben über Natrium oder Molekularsieb mit einer Porenweite von 4 Å aufbewahrt. Als Schutzgas wurde Stickstoff 5.0 der Firma Linde AG verwendet, die Schlenkkolben wurden mit einem PTFE-Küken und einem Glasstopfen mit PTFE-Manschette verschlossen.

In einigen Fällen wurden Lösungsmittel oder Reagenzien nach folgenden Methoden absolutiert (HÜNIG et al. 2006; HEYN et al. 1986):

- Triethylamin wurde 2 h mit KOH refluxiert, von dem schrittweise so viel zugegeben wurde, bis sich eine gesättigte Lösung bildete (ca. 2 g KOH auf 30 mL NEt_3). Nach dem Abkühlen wurde von dem ausgefallenen KOH abdekantiert und erneut die gleiche Menge frisches KOH zugegeben. Es wurde 1 h unter Stickstoffatmosphäre refluxiert und dann abdestilliert. Das trockene NEt_3 wurde lichtgeschützt, unter Stickstoff und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.
- Chlorbenzol wurde unter Schutzgas mehrere Tage über Molekularsieb mit einer Porenweite von 4 Å unter Stickstoff aufbewahrt und dadurch statisch getrocknet.
- Nickel(II)-acetylacetonat-Dihydrat ($[\text{Ni}(\text{acac})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) wurde durch azeotrope Destillation in das wasserfreie $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ überführt. Dazu wurde das Dihydrat (7,03 g, 25,6 mmol) in 150 mL Toluol gelöst und am Wasserabscheider bei 140 °C Ölbadtemperatur für 18 h refluxiert. Unlösliche Bestandteile wurden unter Stickstoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das wasserfreie Nickel(II)-acetylacetonat wurde als dunkelgrüner Feststoff (5,81 g, 22,6 mmol) erhalten.
- Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wurde für 2 h mit 50 g/L KOH refluxiert, abdekantiert und erneut mit 50 g/L KOH versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und TMEDA unter Stickstoff vom KOH-Rückstand abdestilliert. Das Destillat wurde mit 10 g/L Natrium versetzt, über Nacht unter Schutzgas gerührt und dann abdestilliert. Das trockene TMEDA wurde lichtgeschützt, unter Stickstoff und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.
- Dioxan wurde unter Stickstoff über 800 g/L basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I filtriert, für 2 h mit 10 g/L Natrium refluxiert und abdestilliert. Das trockene Dioxan wurde lichtgeschützt, unter Stickstoff und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

- Deuteriertes Chloroform wurde für mindestens 24 h über Calciumchlorid vorgetrocknet, abdekantiert und für 2 h mit 10 g/L Phosphorpentoxid refluxiert. Es wurde unter Stickstoff abdestilliert und das trockene CDCl_3 lichtgeschützt, unter Stickstoff und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.
- 1,2-Dibromethan wurde nach der gleichen Methode wie CDCl_3 absolutiert.

Zur Oligomerisierung wurde Ethen 2.5 (Reinheit 99,5 %) der Firma Westfalen AG eingesetzt. Vor der Verwendung wurde das Gas zur Reinigung über ein Trocknungsmittel (Sicapent der Firma Merck Millipore, Phosphorpentoxid auf einem inerten Trägermaterial) und einen Sauerstoff-Absorber (Oxiclear DGP-250-R1 der Firma LabClear, Bestandteile: vor allem aktiviertes Kupfer(II)-oxid auf Aluminiumoxid) geleitet.

5.1.2 Geräte und Methoden

5.1.2.1 Chromatographie

Dünnschichtchromatographie wurde auf Aluminiumplatten mit aufgebrachtem Kieselgel 60 und Fluoreszenzindikatoren der Firma Merck Millipore durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Detektion mit Hilfe einer UV-Lampe durch Fluoreszenz-Löschung bei Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm.

Säulenchromatographie erfolgte in Glas-Chromatographiesäulen mit eingeschmolzener Fritte und mit Kieselgel 60 (40–63 μm Partikelgröße) der Firmen Merck Millipore oder VWR Chemicals. Das Kieselgel wurde dabei mit dem jeweiligen Laufmittel aufgeschlämmt und in die Säule gegeben. Überschüssiges Laufmittel wurde abgelassen, die zu trennende Substanz in möglichst wenig Laufmittel gelöst und auf die Silicaoberfläche gegeben. Falls die Löslichkeit der Substanz im Laufmittel nicht ausreichend war, wurde ein *dry load* durchgeführt, also die Säule mit trockenem Kieselgel bepackt. Die Substanz wurde in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, es wurde etwas Kieselgel zugegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Dies wurde wiederholt, bis ein rieselfähiges Gemisch entstanden war, das dann auf die Säule gegeben wurde.

5.1.2.2 Arbeiten unter Inertgas

Alle Tätigkeiten mit feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Substanzen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden eine Unilab Glovebox der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH oder die Schlenktechnik eingesetzt. Für letztere standen eine Glasapparatur mit Verteilerrechen und zwei Flüssigstickstoff-Kühlfallen, sowie eine Drehschieberpumpe RZ 6 der Firma Vacuubrand GmbH + Co. KG mit einem Endvakuum von bis zu 10^{-3} mbar zur Verfügung. Als Schutzgas wurde Stickstoff 5.0 (Reinheit $\geq 99,999$ %) der Firma Linde AG verwendet.

Alle Reaktionen mit feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Substanzen wurden in mehrfach im Vakuum ausgeheizten Stickstoff-Glaskolben durchgeführt. Der Schliff der Kolben wurde mit einer Septumkappe oder mit einem Glasstopfen, abgedichtet mit Hochvakuumfett oder einer PTFE-Manschette, verschlossen. Verwendete Flüssigkeiten wurden mit Hilfe von stickstoffgespülten Kunststoffspritzen über das Septum, Feststoffe über einen Trichter im Schutzgas-Gegenstrom zugegeben.

5.1.2.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines ECS 400 Mhz NMR Spektrometer der Firma JEOL Ltd. bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle Substanzen wurden in geeigneten deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Im Falle der feuchtigkeits- und luftempfindlichen Nickel-Komplexe wurden getrocknete Lösungsmittel verwendet und die Proben in einer Glovebox in luftdicht verschließbaren Probenröhrchen abgefüllt.

Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben und bezieht sich in den ^1H -Spektren auf das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels (Deuteriochloroform (CDCl_3): 7.26 ppm (s); Dimethylsulfoxid- D_6 (DMSO-D_6): 2.50 ppm (qi); Aceton- D_6 : 2.05 ppm (qi)). In den ^{13}C -Spektren dienen die deuteriumgekoppelten Multipletts der Lösungsmittel als Referenz (CDCl_3 : 77.16 ppm (t); DMSO-D_6 : 39.52 ppm (sep); Aceton- D_6 : 29.84 ppm (sep), 206.26 ppm (s); Methanol- D_4 : 49.00 ppm (sep)). (FULMER et al. 2010)

Die Multiplizitäten der Signale sind mit folgenden Abkürzungen angegeben: *s* – Singulett, *d* – Dublett, *t* – Triplett, *q* – Quartett, *qi* – Quintett, *sx* – Sextett, *sep* – Septett, *dd* – Dublett von Dubletts, *dt* – Dublett von Triplets, *td* – Triplett von Dubletts, *tt* – Triplett von Triplets, *ddd* – Dublett von Dubletts von Dubletts, *m* – Multiplett, *br. s* – breites Singulett, *br. m* – breites Multiplett.

5.1.2.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektroskopie wurde an einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einem Smart Diamond ATR der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Stabile Substanzen wurden ohne weitere Probenvorbereitung gemessen, von feuchtigkeits- und luftempfindlichen Komplexen wurden vor der Messung Kaliumbromid-Presslinge hergestellt. Dazu wurden in einer Glovebox ca. 1 mg der Substanz und 400 mg KBr mit einem Mörser fein verrieben. Aus ca. einem Drittel der Mischung wurde in einer Presse unter Vakuum eine Tablette gepresst, die dann ohne weitere Schutzmaßnahmen vermessen werden konnte. Die Lage der Absorptionsbanden ist als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} angegeben. Die Intensität der Signale ist durch folgende Abkürzungen charakterisiert: *s* – starke Intensität, *m* – mittlere Intensität, *w* – wenig intensiv, *b* – breites Signal.

5.1.2.5 Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS)

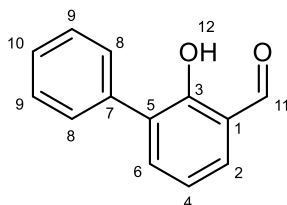
GC/MS-Messungen wurden an einem Gaschromatographen mit gekoppeltem Massenspektrometer der Firma Hewlett Packard (GC: HP 6890; MS: HP MS 5973) und Autosampler der Firma Agilent durchgeführt. Als Trägergas diente Helium 5.0 der Firma Westfalen.

Standartproben wurden in Aceton oder, falls nötig, in Toluol gelöst, Proben aus der Ethylenoligomerisierung wurden ohne weiter Verdünnung gemessen. Letztere wurden vor der Messung über wenig basisches Aluminiumoxid filtriert, um Katalysator- und Aktivatorreste sowie sonstige polare Verunreinigungen zu entfernen.

5.2 Synthesen

5.2.1 Vorstufen/Sonstiges

2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd **1**



Wasserfreies Triethylamin (27,7 mL, 20,2 g, 200 mmol, 2,5 Äq.) und 160 mL absolutes THF wurden unter Schutzgas vorgelegt. 2-Phenylphenol (13,6 g, 80,0 mmol, 1 Äq.) und MgCl_2 (15,2 g, 160 mmol, 2 Äq.) wurden im Schutzgasgegenstrom zugegeben, wobei eine Wärmeentwicklung zu beobachten war. Die weiße Suspension wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt und dann Paraformaldehyd (11,0 g, 366 mmol, 4,6 Äq.) portionsweise im Gegenstrom zugegeben. Man ließ für 3,5 h unter Schutzgas refluxieren, wobei sich eine gelbe, anfangs sehr zähe Suspension bildete. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit 2-molarer Salzsäure (ca. 100 mL) auf einen pH-Wert von 4–5 angesäuert. Das klare Zweiphasengemisch wurde getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 30 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (2 x 20 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Die organischen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl (12,6 g, 63,3 mmol, 79 %) erhalten.

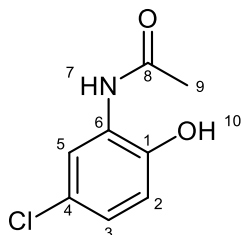
DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1; R_f = 0,32 [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 11.53 (s, 1H; H12), 9.96 (s, 1H; H11), 7.64 – 7.55 (m, 4H; H2, H6, H8), 7.48 – 7.43 (m, 2H; H9), 7.38 (tt, 1H; H10), 7.11 (t, J = 7.6 Hz, 1H; H4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 196.98 (C11), 159.04 (C3), 137.96 (C6), 136.44 (C7), 133.33 (C2), 130.65 (C5), 129.41 (2C; C9), 128.44 (2C; C8), 127.83 (C10), 121.02 (C1), 120.07 (C4).

GC/MS (EI): m/z = 198 (M^+), 181, 169, 152, 141, 126, 120, 115, 102, 98, 89, 75, 70, 63, 58, 51, 39, 29.

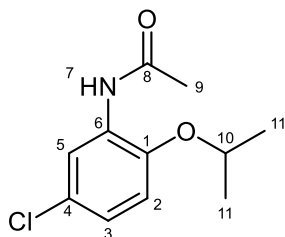
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3033 (w, b), 2844 (w), 2748 (w), 1650 (s), 1614 (s), 1477 (w), 1452 (m), 1428 (s), 1386 (m), 1276 (s), 1215 (s), 1172 (w), 1098 (m), 1066 (m), 1028 (m), 911 (m), 831 (m), 797 (w), 755 (s), 691 (s), 652 (s), 581 (s), 565 (m), 526 (s), 459 (w), 428 (w), 412 (w).

N-(5-Chlor-2-hydroxyphenyl)acetamid 2

5-Chlor-2-hydroxyanilin (4,49 g, 31,2 mmol, 1 Äq.) wurde in 30 mL Ethylacetat gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Essigsäureanhydrid (6,52 mL, 7,04 g, 69 mmol, 2,2 Äq.) wurde über einen Tropftrichter unter Rühren im Eisbad über 30 min langsam zutropft. Die Reaktionsmischung wurde für 60 min bei 0 °C gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Man ließ die Suspension über 3 h unter Rühren bei Raumtemperatur auftauen, wobei sich weiterer Feststoff abschied. Der Niederschlag wurde über eine Filternutsche abfiltriert, zweimal mit Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhielt 3,01 g (16,2 mmol, 52 %) eines weißen Feststoffs. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

DC: Laufmittel: Ethylacetat; $R_f = 0,49$ [UV].

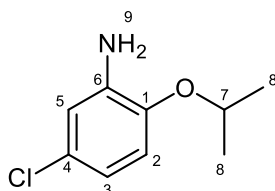
$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.41 (br. s, 1H; H10), 7.41 (br. s, 1H; H7), 7.11 – 7.05 (m, 2H; H2, H3), 6.97 – 6.91 (m, 1H; H5), 2.28 (s, 3H; H9).

N-(5-Chlor-2-isopropoxyphenyl)acetamid 3

N-(5-Chlor-2-hydroxyphenyl)acetamid (**2**) (3,01 g, 16,2 mmol, 1 Äq.) wurde in 6 mL DMF gelöst und 2-Brompropan (1,83 mL, 2,40 g, 19,5 mmol, 1,2 Äq.) und NaOH (779 mg, 19,5 mmol, 1,2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht (ca. 16 h) bei 70 °C unter Rückfluss gerührt, wobei sich die Farbe von Braun nach Rot änderte. Nach dem Abkühlen wurden 20 mL Wasser zugegeben, wodurch auch das übrige NaOH vollständig in Lösung ging. Es wurde mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert, die organische Phase mit Wasser (2 x 10 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Diethylethers am Rotationsverdampfer wurde ein rotes Öl (3,66 g, 16,1 mmol, 99 %) erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.44 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H; H5), 7.74 (br. s, 1H; H7), 6.96 (dd, $J = 8.7, 2.6$ Hz, 1H; H3), 6.77 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H; H2), 4.55 (sep, $J = 6.1$ Hz, 1H; H10), 2.20 (s, 3H; H9), 1.37 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H; H11).

5-Chlor-2-isopropoxyanilin **4**



N-(5-Chlor-2-isopropoxyphenyl)acetamid (**3**) (3,66 g, 16,1 mmol) wurde in 7 mL 6-molarer Salzsäure suspendiert und für 5 h refluxiert. Währenddessen löste sich das Edukt vollständig in der wässrigen Phase. Nach dem Abkühlen wurde 4-molare Natronlauge (ca. 13 mL) zugegeben, bis die Reaktionslösung einen pH-Wert von etwa 14 erreichte. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (10 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Ethylacetat wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mit Hilfe von Säulenchromatographie (Laufmittel Hexan/Ethylacetat = 4/1) isoliert. Man erhielt 2,64g (14,2 mmol, 88 %) einer roten Flüssigkeit.

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 4/1; $R_f = 0,43$ [UV].

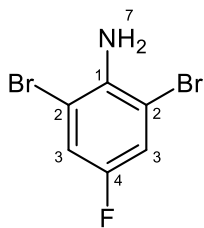
$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.72 – 6.67 (m, 2H; H2, H3), 6.64 (ddd, $J = 8.5, 2.4, 0.6$ Hz, 1H; H5), 4.48 (sep, $J = 6.1$ Hz, 1H; H7), 3.86 (br. s, 2H; H9), 1.34 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H; H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.07 (C1), 138.41 (C6), 125.96, 117.93, 115.11, 114.53, 71.27 (C7), 22.28 (2C; C8).

GC/MS (EI): $m/z = 185$ (M^+), 170, 143, 126, 114, 108, 99, 87, 80, 63, 51, 41, 27.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3477 (w, b), 3381 (w, b), 2976 (m), 2931 (w), 1610 (m), 1498 (s), 1465 (w), 1423 (w), 1384 (m), 1372 (m), 1326 (w), 1273 (m), 1209 (s), 1175 (m), 1137 (m), 1111 (s), 953 (m), 900 (m), 845 (s), 789 (m), 660 (s), 586 (m), 521 (m), 450 (m), 430 (m).

2,6-Dibrom-4-fluoranilin **5**



4-Fluoranilin (1,34 mL, 1,56 g, 14,0 mmol, 1 Äq.) wurde in 30 mL Chloroform gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Brom (1,43 mL, 4,47 g, 28,0 mmol, 2 Äq.) wurde in 8 mL Chloroform gelöst und die Mischung langsam unter Rühren über einen Tropftrichter zur Anilinlösung gegeben. Die braune Suspension ließ man für 15 min bei 0 °C rühren und gab dann 20 mL Wasser zu. Das klare Zweiphasengemisch wurde getrennt, die organische Phase mit Wasser (20 mL), gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das organische Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende violette Feststoff mittels Säulenchromatographie (*dry load*, Laufmittel: Hexan) gereinigt. Man erhielt das Produkt als weißen Feststoff (3,34 g, 12,4 mmol, 89 %).

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 98/2; R_f = 0,27 [UV].

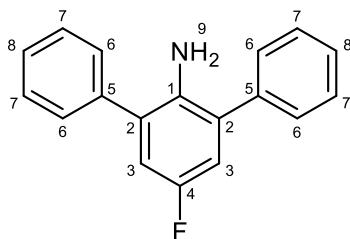
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.19 (d, *J*_{HF} = 7.7 Hz, 2H; H3), 4.23 (br. s, 2H; H5).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 154.29 (d, *J*_{CF} = 243.3 Hz; C4), 139.05 (d, *J*_{CF} = 2.7 Hz; C1), 119.12 (d, *J*_{CF} = 25.1 Hz 2C; C3), 108.12 (d, *J*_{CF} = 8.6 Hz, 2C; C2).

GC/MS (EI): *m/z* = 269 (M⁺), 241, 188, 161, 134, 108, 94, 89, 81, 76, 61, 55, 44, 37, 31, 28.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3418 (m), 3308 (m, b), 3098 (m), 3080 (m), 1614 (m), 1582 (s), 1567 (s), 1464 (s), 1401 (m), 1293 (m), 1198 (m), 1047 (m), 916 (s), 858 (s), 852 (s), 787 (m), 737 (s), 701 (s), 600 (m), 570 (s), 469 (s), 430 (m), 408 (m).

2,6-Diphenyl-4-fluoranilin **6**



2,6-Dibrom-4-fluoranilin (**5**) (1,90 g, 7,06 mmol, 1 Äq.), Phenylboronsäure (1,89 g, 15,5 mmol, 2,2 Äq.), Kaliumcarbonat (2,93 g, 21,2 mmol, 3 Äq.) und Palladiumacetat (7,9 mg, 35 μmol, 0,5 mol-%) wurden in 60 mL DMF und 30 mL Wasser gelöst und für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 60 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit Wasser (3 x 50 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (20 mL)

gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Da nach der Entfernung des Ethylacetats am Rotationsverdampfer noch eine zu große Menge an Flüssigkeit (DMF) vorhanden war, wurde der Rückstand mit 50 mL Diethylether aufgenommen und die Lösung erneut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das organische Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie (*dry load*, Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 96/4) aufgetrennt. Nach der Trennung wurden zwei Hauptfraktionen erhalten, darunter das Produkt **6** als gelblicher Feststoff (890 mg, 3,38 mmol, 48 %). Als Nebenprodukt wurde das nur einfach gekuppelte 2-Brom-4-fluor-6-penylanilin als weißer Feststoff (604 mg, 2,27 mmol, 32 %) isoliert.

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1; $R_f = 0,31$ [UV].

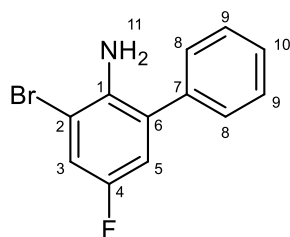
$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.53 – 7.44 (m, 8H; H6, H7), 7.41 – 7.35 (m, 2H; H8), 6.89 (d, $J_{\text{HF}} = 8.9$ Hz, 2H; H3), 3.99 (br. s, 2H; H9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.30 (d, $J_{\text{CF}} = 237.4$ Hz; C4), 138.78 (d, $J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz, 2C; C5), 136.15 (d, $J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz; C1), 129.68 (d, $J_{\text{CF}} = 7.4$ Hz, 2C; C2), 129.33 (4C; C6), 129.11 (4C; C7), 127.90 (2C; C8), 116.17 (d, $J_{\text{CF}} = 22.2$ Hz, 2C; C3).

GC/MS (ED): $m/z = 263$ (M^+), 246, 241, 233, 220, 215, 207, 202, 194, 185, 170, 164, 157, 150, 139, 130, 121, 107, 89, 77, 63, 51, 39.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3428 (m), 3347 (m), 3059 (w), 1749 (w), 1614 (w), 1591 (m), 1574 (m), 1493 (m), 1467 (m), 1456 (m), 1424 (m), 1335 (m), 1317 (w), 1301 (m), 1275 (w), 1211 (w), 1178 (w), 1160 (m), 1076 (w), 1052 (w), 1025 (m), 1000 (w), 919 (m), 875 (m), 864 (m), 778 (s), 767 (m), 737 (s), 709 (s), 697 (s), 656 (m), 641 (m), 621 (m), 591 (m), 582 (m), 511 (m), 464 (m), 429 (s), 403 (m).

2-Brom-4-fluor-6-penylanilin

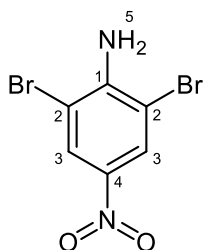


DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1; $R_f = 0,35$ [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.49 – 7.45 (m, 2H; Ar-H), 7.43 – 7.37 (m, 3H; Ar-H, H10), 7.21 (dd, $J_{\text{HF}} = 7.8$, $J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1H; H5), 6.86 (dd, $J_{\text{HF}} = 8.7$, $J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1H; H3), 3.73 (br. s, 2H; H11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155.46 (d, $J_{\text{CF}} = 241.1$ Hz; C4), 138.01 (d, $J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz; C7), 137.12 (d, $J_{\text{CF}} = 2.3$ Hz; C1), 129.85 (d, $J_{\text{CF}} = 7.5$ Hz; C6), 129.23 (2C; C8), 128.93 (2C; C9), 128.32 (C10), 118.61 (d, $J_{\text{CF}} = 25.2$ Hz; C3), 116.53 (d, $J_{\text{CF}} = 22.3$ Hz; C5), 109.77 (d, $J_{\text{CF}} = 10.3$ Hz; C2).

GC/MS (ED): $m/z = 265$ (M^+), 250, 239, 185, 170, 166, 157, 144, 139, 133, 126, 120, 113, 107, 99, 93, 87, 83, 80, 74, 69, 63, 57, 51, 39, 28.

2,6-Dibrom-4-nitroanilin 7

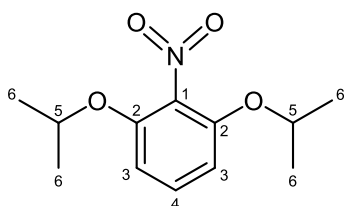
4-Nitroanilin (2,43 g, 17,6 mmol, 1 Äq.) wurde bei 65 °C in 22 mL Essigsäure gelöst. Brom (1,80 mL, 5,63 g, 35,2 mmol, 2 Äq.) wurde in 13 mL Essigsäure gelöst und die Lösung über einen Tropftrichter unter Rühren über 2 h langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe ließ man 45 min bei 65 °C rühren und gab die gelbe Suspension nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zu 100 mL Eiswasser. Der Feststoff wurde über eine Filternutsche abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Sicapent getrocknet. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (*dry load*, Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1 bis 3/1) isoliert und als gelber Feststoff (5,12 g, 17,3 mmol, 98%) erhalten.

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 3/1; $R_f = 0,44$ [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399,7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.35 (s, 2H; H3), 5.28 (br. s, 2H; H5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, $\text{DMSO-}D_6$): δ (ppm) = 149.20 (C4), 136.48 (C1), 127.99 (2C; C3), 105.34 (2C; C2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3479 (w), 3369 (m), 3083 (w), 1600 (m), 1558 (w), 1497 (m), 1471 (m), 1317 (s), 1297 (s), 1264 (s), 1126 (s), 943 (m), 898 (s), 821 (m), 741 (m), 730 (m), 720 (m), 694 (m), 638 (m), 574 (m), 533 (m), 455 (s), 431 (s), 416 (s), 408 (m).

1,3-Diisopropoxy-2-nitrobenzol 8

2-Nitroresorcin (1,55 g, 10,0 mmol, 1 Äq.) wurde in 22 mL DMF gelöst und Kaliumcarbonat (5,53 g, 40,0 mmol, 4 Äq.) und 2-Brompropan (3,76 mL, 4,92 g, 40,0 mmol, 4 Äq.) zugegeben. Die tiefrote Suspension wurde über Nacht (ca. 22 h) bei 70 °C gerührt. Man ließ abkühlen und gab 100 mL Wasser und 100 mL Ethylacetat hinzu. Die beiden Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase anschließend mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 50 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nachdem eine NMR-Untersuchung noch große Mengen DMF im

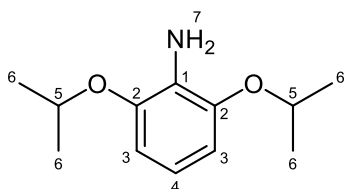
Rohprodukt zeigte, wurde mit 100 mL Diethylether aufgenommen, erneut mit Wasser (3 x 30 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Diethylethers am Rotationsverdampfer wurde ein oranges Öl (2,27 g, 9,47 mmol, 95 %) erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 4/1; R_f = 0,37 [UV].

¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.24 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H; H4), 6.58 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H; H3), 4.59 (hept., *J* = 6.1 Hz, 2H; H5), 1.32 (d, *J* = 6.1 Hz, 12H; H6).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.59, 130.58, 106.73, 72.54 (2C; C5), 22.01 (4C; C6).

2,6-Diisopropoxyanilin **9**



1,3-Diisopropoxy-2-nitrobenzol (**8**) (2,27 g, 9,47 mmol, 1 Äq.) wurde in 34 mL Ethanol, 34 mL Essigsäure und 17 mL Wasser gelöst. Es wurde Eisenpulver (4,23 g, 75,8 mmol, 8 Äq.) zugegeben und über Nacht (ca. 18 h) bei 90 °C unter Rückfluss gerührt. Die abgekühlte Suspension wurde auf eine Mischung aus Na₂CO₃ und Eiswasser gegeben und unter Rühren weiter festes Na₂CO₃ zugegeben, bis ein basischer pH-Wert erreicht war. Dies führte jedoch zur Bildung einer sehr zähflüssigen schwarzen Suspension, die eine Trennung der Phasen und eine Filtration unmöglich machte. Es wurde daher wieder mit Essigsäure angesäuert, bis eine leichtere Aufarbeitung möglich war. Die Reste des Eisenpulvers und das gebildete Eisenoxid wurden mit Hilfe einer Filternutsche abgetrennt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert (2 x 100 mL), die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (50 mL), gesättigter NaHCO₃-Lösung (2 x 50 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Die organischen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende schwarze Feststoff mittels Säulenchromatographie (*dry load*, Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1) gereinigt. Man erhielt das Produkt als blass-orange Flüssigkeit (776 mg, 3,71 mmol, 39 %).

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1; R_f = 0,41 [UV].

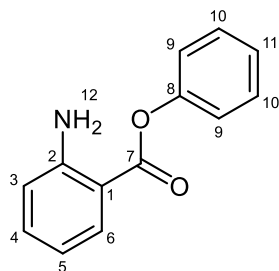
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.65 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H; H4), 6.50 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H; H3), 4.52 (hept., *J* = 6.1 Hz, 2H; H5), 4.05 (br. s, 2H; H7), 1.35 (d, *J* = 6.1 Hz, 12H; H6).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.46 (2C; C2), 126.79 (C4), 117.64 (C1), 107.01 (2C; C3), 71.08 (2C; C5), 22.52 (4C; C6).

GC/MS (EI): *m/z* = 209 (M⁺), 167, 152, 136, 125, 107, 96, 79, 67, 52, 41, 27.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3480 (w, b), 3383 (w, b), 2974 (m), 2929 (w), 1602 (m), 1561 (w), 1495 (m), 1474 (s), 1382 (m), 1371 (m), 1334 (w), 1287 (m), 1170 (s), 1109 (s), 1012 (s), 942 (w), 896 (w), 811 (w), 760 (w), 714 (s), 617 (w), 538 (w), 465 (w), 421 (w).

2-Aminobenzoessäurephenylester 10



Isatosäureanhydrid (3,26 g, 20,0 mmol, 1 Äq.) und 4-Dimethylaminopyridin (244 mg, 2,00 mmol, 0,1 Äq.) wurden in wasserfreiem DMF gelöst. Phenol (2,07 g, 22,0 mmol, 1,1 Äq.) wurde zugegeben und die Mischung 1 h bei 60 °C gerührt. Man gab 30 mL Wasser zu und extrahierte mit Ethylacetat (3 x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 30 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das organische Lösungsmittel dann am Rotationsverdampfer entfernt. Da in der wässrigen Phase noch Produkt und im Extrakt größere Mengen DMF zu sehen waren, wurden Extraktion, Waschen und Trocknen jeweils zweimal wiederholt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1 bis 4/1) gereinigt. Man erhielt das Produkt als anfangs weißen, nach einiger Zeit leicht bräunlichen Feststoff (3,87 g, 18,1 mmol, 91 %).

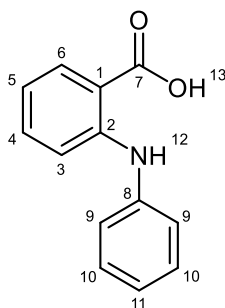
DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 4/1; R_f = 0,33 [UV].

¹H-NMR (399,7 MHz, DMSO-D₆): δ (ppm) = 7,92 (dd, J = 8,1, 1,6 Hz, 1H; H3), 7,48 – 7,43 (m, 2H; H10), 7,36 – 7,26 (m, 2H; H5, H11), 7,24 – 7,21 (m, 2H; H9), 6,83 (dd, J = 8,4, 1,0 Hz, 1H; H6), 6,73 (br. s, 2H; H12), 6,60 (ddd, J = 8,1, 7,0, 1,1 Hz, 1H; H4).

¹³C-NMR (100,5 MHz, DMSO-D₆): δ (ppm) = 166,53 (C7), 152,69 (C2), 151,11 (C8), 135,38 (C4), 131,57 (C6), 130,01 (2C; C10), 126,24 (C11), 122,72 (2C; C9), 117,21 (C5), 115,51 (C3), 108,09 (C1).

GC/MS (EI): m/z = 213 (M⁺), 120, 92, 77, 65, 52, 39, 28.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3467 (m), 3360 (m), 3071 (w), 3030 (w), 1687 (s), 1616 (m), 1589 (s), 1561 (m), 1484 (s), 1455 (m), 1321 (w), 1290 (m), 1236 (s), 1194 (s), 1160 (s), 1071 (m), 1042 (s), 998 (m), 950 (m), 915 (m), 857 (m), 798 (w), 742 (s), 691 (s), 667 (m), 583 (m), 567 (m), 523 (m), 503 (s), 455 (s), 419 (s).

2-(Phenylamino)-benzoesäure 11

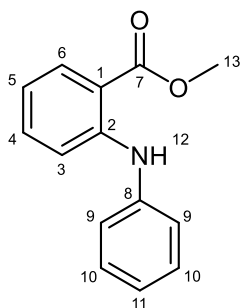
2-Brombenzoesäure (885 mg, 4,40 mmol, 1 Äq.) und Anilin (0,52 mL, 530 mg, 5,70 mmol, 1,3 Äq.) wurden in 5 mL 1-Pentanol gelöst und Kupferpulver (28 mg, 0,44 mmol, 0,1 Äq.), Kupfer(I)-oxid (32 mg, 0,22 mmol, 0,05 Äq.) und Kaliumcarbonat (788 mg, 5,70 mmol, 1,3 Äq.) zugegeben. Man ließ die Suspension über Nacht (ca. 20 h) bei 120 °C unter Rückfluss rühren, auf Raumtemperatur abkühlen und gab 30 mL Wasser zu. Es wurde über Celite abfiltriert, mit Wasser und etwas Ethanol nachgespült und der Filterkuchen mit den Kupferresten verworfen. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 5–6 angesäuert und über Nacht bei 7 °C aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wurde über eine Filternutsche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde in 15 mL Ethanol gelöst und die Lösung mit etwas Aktivkohle versetzt. Die Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert und zum Filtrat erneut Aktivkohle gegeben. Nach 2 h Rühren wurde wieder über Celite abfiltriert und das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das Produkt als weiß-braunen Feststoff (661 mg, 3,10 mmol, 70 %).

DC: Laufmittel: Dichlormethan/Methanol = 99/1; $R_f = 0,10$ [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 11.77 (br. s, 1H; H13), 9.32 (br. s, 1H; H12), 8.06 (ddd, $J = 8.1, 1.3, 0.4$ Hz, 1H; H6), 7.40 – 7.33 (m, 3H; H10, H4), 7.30 – 7.26 (m, 2H; H9), 7.23 (ddd, $J = 8.6, 1.1, 0.4$ Hz, 1H; H5), 7.14 (tt, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H; H11), 6.76 (ddd, $J = 8.1, 7.0, 1.1$ Hz, 1H; H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 173.22 (C7), 149.07 (C2), 140.50 (C8), 135.34, 132.74, 129.59 (2C; C10), 124.25, 123.30 (2C; C9), 117.32, 114.18, 110.47.

2-(Phenylamino)-benzoesäuremethylester **12**



2-(Phenylamino)-benzoesäure (**11**) (661 mg, 3,10 mmol, 1 Äq.) wurde in 20 mL Methanol gelöst und im Eisbad gekühlt. Thionylchlorid (0,56 mL, 922 mg, 7,75 mmol, 2,5 Äq.) wurde unter Rühren bei 0 °C langsam zugetropft. Man ließ die Lösung auftauen und refluxierte über Nacht (ca. 16 h). Nach dem Abkühlen wurden 40 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 x 20 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Die organischen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (*dry load*, Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1) gereinigt. Man erhielt das Produkt als gelbes Öl (615 mg, 2,71 mmol, 87 %).

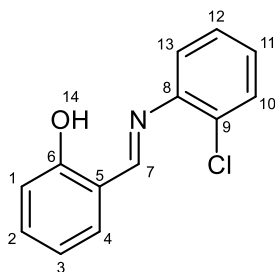
DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 4/1; R_f = 0,60 [UV].

¹H-NMR (399,7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9,45 (br. s, 1H; H12), 7,97 (ddd, *J* = 8,0, 1,6, 0,5 Hz, 1H; H6), 7,37 – 7,29 (m, 3H; H10, H4), 7,26 (dd, *J* = 1,6, 0,9 Hz, 2H), 7,25 – 7,24 (m, 1H; H5), 7,12 – 7,07 (m, 1H; H11), 6,76 – 6,71 (m, 1H; H3), 3,91 (s, 3H; H13).

¹³C-NMR (100,5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169,07 (C7), 148,08 (C2), 140,90 (C8), 134,23, 131,76, 129,50 (2C; C10), 123,70, 122,67 (2C; C9), 117,24, 114,18, 112,05, 51,92 (C13).

5.2.2 Liganden

2-(((2-Chlorphenyl)imino)methyl)phenol **L1**



Salicylaldehyd (1,04 mL, 1,22 g, 10,0 mmol, 1 Äq.) und 2-Chloranilin (1,37 mL, 1,66 g, 13,0 mmol, 1,3 Äq.) wurden in 13 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,38 mL, 460 mg, 10,0 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt. Durch Kühlung auf

-15 °C wurde das Produkt ausgefällt, der Niederschlag über eine Filternutsche abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol und Hexan gewaschen wurde. Durch Einengen des Filtrats am Rotationsverdampfer konnte eine zweite Feststofffraktion erhalten werden. Die Fraktionen wurden vereinigt und durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Methanol gereinigt. Man erhielt das Produkt als gelben Feststoff (1,85 g, 7,97 mmol, 80 %).

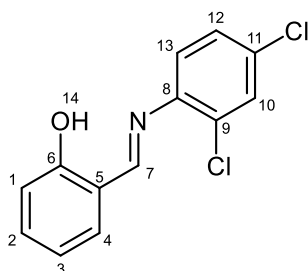
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.66 (s, 1H; H7), 7.50 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 1H; H4), 7.45 – 7.39 (m, 2H; H1, H2), 7.37 – 7.32 (m, 1H; H3), 7.28 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H; H10), 7.26 – 7.21 (m, 1H; H12), 7.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H; H13), 6.99 – 6.94 (m, 1H; H11).

¹³C-NMR (100.5 MHz, Aceton-D₆): δ (ppm) = 165.59 (C7), 162.30 (C6), 146.18 (C8), 134.62, 134.03, 130.86, 129.94, 129.16, 128.97, 120.62, 120.19, 119.97, 117.86.

GC/MS (EI): *m/z* = 231 (M⁺), 196, 167, 138, 120, 113, 111, 102, 91, 84, 77, 75, 65, 63, 51, 39, 27.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3068 (w), 2987 (w), 1612 (m), 1586 (w), 1557 (m), 1473 (m), 1454 (m), 1437 (m), 1393 (w), 1365 (w), 1273 (m), 1184 (m), 1151 (m), 1056 (m), 1030 (w), 985 (m), 949 (w), 941 (w), 909 (m), 849 (m), 803 (m), 784 (m), 752 (s), 739 (s), 721 (s), 696 (m), 645 (m), 564 (m), 539 (m), 518 (w), 466 (m), 446 (m).

2-(((2,4-Dichlorphenyl)imino)methyl)phenol L2



Salicylaldehyd (1,04 mL, 1,22 g, 10,0 mmol, 1 Äq.) und 2,4-Dichloranilin (2,11 g, 13,0 mmol, 1,3 Äq.) wurden in 20 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,19 mL, 230 mg, 5,00 mmol, 0,5 Äq.) zugegeben. Gegen Ende der Säurezugabe fiel ein zäher Feststoff aus, der das Rühren der Lösung verhinderte, und durch die Zugabe von weiteren 20 mL Methanol wieder gelöst werden musste. Es wurde über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Feststoff über eine Filternutsche abfiltriert und mit kaltem Hexan/Ethylacetat (9/1) gewaschen. Durch Einengen des Filtrats am Rotationsverdampfer konnte eine zweite Feststofffraktion erhalten werden. Die Fraktionen wurden vereinigt und durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Hexan/Ethylacetat (9/1) gereinigt. Man erhielt das Produkt in Form von gelben Nadeln (2,41 g, 9,07 mmol, 91 %).

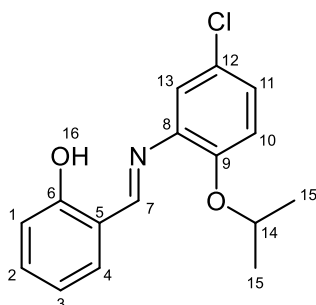
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.62 (s, 1H; H7), 7.51 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H; H10), 7.45 – 7.40 (m, 2H; Ar-H), 7.31 (dd, *J* = 8.5, 2.3 Hz, 1H; H12), 7.20 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H; H13), 7.06 (dd, *J* = 8.8, 0.9 Hz, 1H; Ar-H), 6.96 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 163.71 (C7), 161.54 (C6), 144.21 (C8), 137.15, 134.18, 132.80, 132.76, 130.20, 128.14, 120.03, 119.42, 119.04, 117.73.

GC/MS (ED): m/z = 265 (M^+), 231, 230, 207, 201, 172, 167, 145, 139, 133, 120, 109, 101, 91, 84, 75, 65, 51, 39, 28.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3088 (w), 3045 (w), 1614 (s), 1583 (m), 1557 (m), 1494 (w), 1469 (s), 1455 (m), 1393 (m), 1362 (m), 1281 (s), 1259 (m), 1185 (m), 1150 (m), 1102 (s), 1049 (m), 970 (m), 907 (w), 863 (s), 814 (s), 789 (m), 747 (s), 663 (m), 567 (s), 544 (m), 475 (s), 457 (m), 426 (w).

2-(((5-Chlor-2-isopropoxyphenyl)imino)methyl)phenol L3



5-Chlor-2-isopropoxyanilin (**4**) (1,32 g, 7,12 mmol, 1 Äq.) und Salicylaldehyd (0,74 mL, 870 mg, 7,12 mmol, 1 Äq.) wurden in 10 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,27 mL, 328 mg, 7,12 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht (ca. 18 h) bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 9/1) gereinigt. Man erhielt das Produkt als oranges Öl (1,81 g, 6,25 mmol, 88 %).

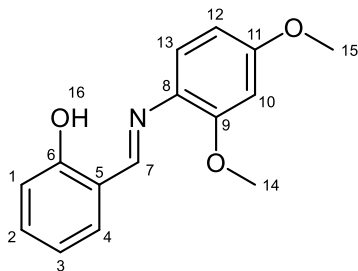
DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 4/1; R_f = 0,36 [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.66 (s, 1H; H7), 7.40 – 7.35 (m, 2H; Ar-H), 7.21 (d, J = 2.5 Hz, 1H; H13), 7.16 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H; H11), 7.04 (d, J = 8.8 Hz, 1H; H10), 6.95 – 6.90 (m, 2H; Ar-H), 4.52 (sep, J = 6.0 Hz, 1H; H14), 1.35 (d, J = 6.1 Hz, 6H; H15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, MeOH-D_4): δ (ppm) = 164.08 (C6), 163.02 (C7), 151.54 (C9), 140.44 (C8), 134.48, 133.73, 128.41, 127.30, 120.74, 120.29, 120.02, 118.14, 115.83, 73.31 (C14), 22.36 (2C; C15).

GC/MS (ED): m/z = 289 (M^+), 274, 246, 230, 218, 193, 183, 168, 154, 147, 127, 120, 99, 94, 77, 65, 63, 51, 43, 27.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (w), 2976 (m), 2931 (w), 1615 (s), 1566 (m), 1481 (s), 1455 (m), 1401 (m), 1383 (m), 1372 (m), 1281 (s), 1248 (s), 1222 (m), 1182 (m), 1150 (m), 1129 (s), 1106 (s), 1031 (w), 976 (w), 951 (m), 919 (s), 891 (m), 851 (m), 806 (m), 792 (m), 752 (s), 722 (m), 677 (m), 648 (m), 583 (m), 565 (m), 539 (m), 488 (m), 441 (m), 407 (m).

2-(((2,4-Dimethoxyphenyl)imino)methyl)phenol L4

Salicylaldehyd (1,63 mL, 1,91 g, 15,6 mmol, 1 Äq.) und 2,4-Dimethoxyanilin (3,11 g, 20,3 mmol, 1,3 Äq.) wurden in 20 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,59 mL, 718 mg, 15,6 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 2/1) gereinigt. Man erhielt das Produkt als rot-oranges Öl (3,96 g, 15,4 mmol, 99 %).

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 1/1; $R_f = 0,48$ [UV].

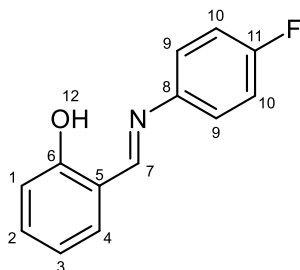
$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.71 (s, 1H; H7), 7.38 – 7.30 (m, 2H; Ar-H), 7.21 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H; H13), 7.01 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H; H10), 6.90 (td, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H; Ar-H), 6.57 – 6.50 (m, 2H; Ar-H), 3.89 (s, 3H; H14), 3.84 (s, 3H; H15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 161.53 (C7), 160.05 (C6), 159.74 (C11), 154.50 (C9), 132.54, 131.73, 130.36, 119.96, 119.87, 118.78, 117.43, 104.77 (C12), 99.62 (C10), 56.01 (C14), 55.72 (C15).

GC/MS (ED): $m/z = 257$ (M^+), 242, 227, 224, 212, 199, 196, 183, 170, 164, 154, 150, 138, 135, 128, 124, 121, 115, 110, 107, 95, 91, 77, 63, 51, 39, 15.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3047 (w), 2999 (w), 2936 (w), 2834 (w), 1614 (s), 1599 (s), 1505 (m), 1491 (s), 1454 (s), 1437 (m), 1417 (m), 1362 (w), 1304 (s), 1279 (s), 1205 (s), 1182 (s), 1150 (s), 1127 (s), 1113 (m), 1028 (s), 969 (w), 938 (m), 903 (m), 831 (s), 796 (m), 751 (s), 720 (m), 630 (m), 593 (w), 566 (m), 511 (m), 488 (m), 449 (w), 417 (w).

2-(((4-Fluorphenyl)imino)methyl)phenol L5



Salicylaldehyd (0,63 mL, 733 mg, 6,00 mmol, 1 Äq.) und 4-Fluoranilin (0,58 mL, 667 mg, 6,00 mmol, 1 Äq.) wurden gemischt und über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Hexan/Ethylacetat (9/1) gereinigt. Man erhielt das Produkt in Form von gelben Nadeln (818 mg, 3,80 mmol, 63 %).

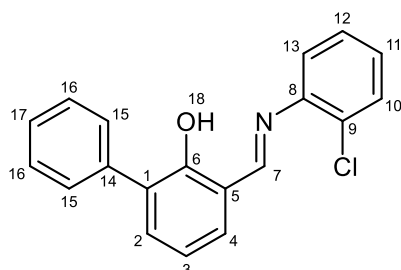
¹H-NMR (399.7 MHz, Aceton-D₆): δ (ppm) = 8.90 (s, 1H; H7), 7.59 (dd, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H; H4), 7.51 – 7.46 (m, 2H; Ar-H), 7.42 (ddd, J = 8.8, 7.8, 1.7 Hz, 1H; H2), 7.27 – 7.21 (m, 2H; Ar-H), 7.01 – 6.95 (m, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100.5 MHz, Aceton-D₆): δ (ppm) = 163.87 (d, J_{CF} = 1.7 Hz; C7), 161.68 (d, J_{CF} = 244.1 Hz; C11), 161.16 (C6), 145.02 (d, J_{CF} = 3.1 Hz; C8), 133.24, 132.92, 123.15 (d, J_{CF} = 8.4 Hz, 2C; C9), 119.16, 119.09, 116.83, 116.10 (d, J_{CF} = 22.9 Hz, 2C; C10).

GC/MS (EI): m/z = 215 (M⁺), 198, 186, 170, 159, 133, 122, 120, 108, 102, 95, 83, 77, 75, 69, 65, 63, 57, 51, 39.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3067 (w), 2982 (w), 1614 (m), 1592 (m), 1568 (m), 1489 (m), 1456 (m), 1392 (w), 1360 (w), 1300 (w), 1270 (m), 1229 (m), 1180 (m), 1149 (m), 1099 (w), 1032 (w), 1010 (w), 970 (w), 958 (w), 938 (w), 907 (w), 834 (s), 811 (m), 793 (m), 751 (s), 704 (w), 669 (w), 563 (w), 517 (s), 484 (m), 461 (w), 437 (w), 421 (w).

2-Phenyl-6-(((2-chlorphenyl)imino)methyl)phenol L6



2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**) (1,19 g, 6,00 mmol, 1 Äq.) und 2-Chloranilin (0,63 mL, 765 mg, 6,00 mmol, 1 Äq.) wurden in 8 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,23 mL, 276 mg, 6,00 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Nach kurzer Zeit bildete sich ein zähes Öl, durch das kein weiteres Rühren möglich war und das durch Zugabe von 10 mL Methanol und leichtes Erwärmen wieder gelöst werden musste.

Die Lösung wurde über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag für 4,5 h refluxiert. Da eine Abtrennung des übrigen Anilins durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie auf Grund der zähflüssigen Konsistenz und der ähnlichen R_f -Werte nicht möglich war, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand in 40 mL Diethylether gelöst. Man extrahierte mit 1-molarer Natronlauge (2 x 20 mL), wusch die organische Phase mit Wasser (2 x 20 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (15 mL) und trocknete mit $MgSO_4$. Das organische Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als roter Feststoff (1,28 g, 4,15 mmol, 69 %) erhalten.

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 2/1; R_f = 0,57 [UV].

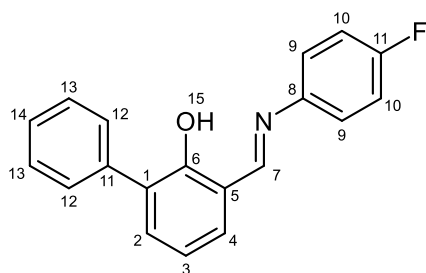
1H -NMR (399.7 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.70 (s, 1H, H7), 7.69 – 7.66 (m, 2H; Ar-H), 7.52 – 7.44 (m, 4H; Ar-H), 7.43 (dd, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H; Ar-H), 7.39 – 7.35 (m, 1H; Ar-H), 7.35 – 7.32 (m, 1H; Ar-H), 7.28 – 7.25 (m, 1H; Ar-H), 7.22 (ddd, J = 7.9, 7.3, 1.7 Hz, 1H; Ar-H), 7.04 (t, J = 7.6 Hz, 1H; Ar-H).

^{13}C -NMR (100.5 MHz, Aceton- D_6): δ (ppm) = 164.95 (C6), 158.71 (C7), 145.04 (C8), 137.78, 134.63, 132.79, 130.06, 129.84, 129.43 (2C; C16), 129.22, 128.34, 128.26, 128.07 (2C; C15), 127.11, 119.81, 119.62, 119.31.

GC/MS (ED): m/z = 307 (M^+), 272, 254, 243, 226, 215, 202, 194, 189, 177, 166, 152, 138, 136, 127, 121, 115, 111, 109, 102, 89, 75, 63, 51, 39.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3049 (w), 2991 (w), 1615 (s), 1569 (s), 1467 (m), 1453 (m), 1426 (s), 1366 (m), 1292 (m), 1282 (m), 1205 (m), 1190 (m), 1097 (m), 1076 (m), 1052 (m), 1028 (m), 972 (m), 934 (m), 831 (m), 802 (m), 757 (s), 748 (s), 723 (s), 699 (s), 683 (m), 639 (m), 619 (w), 582 (m), 542 (m), 517 (m), 447 (m).

2-Phenyl-6-(((4-fluorphenyl)imino)methyl)phenol L7



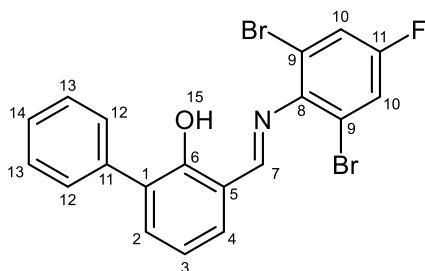
2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**) (991 g, 5,00 mmol, 1 Äq.) und 4-Fluoranilin (0,53 mL, 611 mg, 5,50 mmol, 1,1 Äq.) wurden gemischt und über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Hexan/Ethylacetat (9/5) gereinigt. Man erhielt das Produkt in Form von orangen Nadeln (1,28 g, 4,38 mmol, 88 %).

DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 4/1; R_f = 0,49 [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.68 (s, 1H; H7), 7.67 – 7.63 (m, 2H; Ar-H), 7.49 – 7.42 (m, 4H; Ar-H), 7.39 – 7.34 (m, 1H; H3), 7.31 – 7.27 (m, 2H; Ar-H), 7.15 – 7.08 (m, 2H; Ar-H), 7.04 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H; H14).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.56 (d, $J_{CF} = 1.7$ Hz; C7), 161.87 (d, $J_{CF} = 246.6$ Hz; C11), 158.51 (C6), 144.40 (d, $J_{CF} = 3.3$ Hz; C8), 137.67, 134.33, 131.87, 130.26, 129.48 (2C; C13), 128.34 (2C; C12), 127.42, 122.75 (d, $J_{CF} = 8.4$ Hz, 2C; C9), 119.39, 119.30, 116.43 (d, $J_{CF} = 22.8$ Hz, 2C; C10).

2-Phenyl-6-(((2,6-dibrom-4-fluorphenyl)imino)methyl)phenol L8



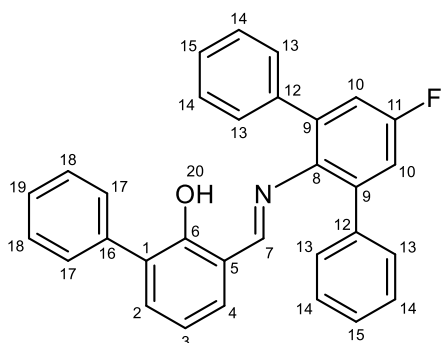
2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**) (595 mg, 3,00 mmol, 1 Äq.) und 2,6-Dibrom-4-fluoranilin (**5**) (807 mg, 3,00 mmol, 1 Äq.) wurden in 4 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,11 mL, 138 mg, 3,00 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Niederschlag über eine Filternutsche abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Ethylacetat gereinigt und man erhielt das Produkt als weißen Feststoff (972 mg, 2,16 mmol, 72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.52 (s, 1H; H7), 7.68 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 2H; H12), 7.55 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1H; Ar-H), 7.46 (td, $J = 7.0, 1.5$ Hz, 2H; Ar-H), 7.40 (d, $J_{HF} = 7.7$ Hz, 2H; H10), 7.45 – 7.33 (m, 2H; Ar-H), 7.07 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H; H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, Aceton- D_6): δ (ppm) = 172.98 (d, $J_{CF} = 1.7$ Hz; C7), 159.99 (d, $J_{CF} = 250.5$ Hz; C11), 159.45 (C6), 144.69 (d, $J_{CF} = 3.9$ Hz; C8), 138.29, 136.27, 134.01, 130.84, 130.26, 128.93, 128.07, 120.72 (d, $J_{CF} = 25.3$ Hz, 2C; C10), 120.51, 119.48, 116.78 (d, $J_{CF} = 10.6$ Hz, 2C; C9).

GC/MS (ED): $m/z = 449$ (M^+), 368, 288, 280, 259, 240, 233, 224, 207, 200, 194, 184, 169, 166, 152, 144, 139, 130, 115, 102, 93, 89, 77, 63, 51, 39.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3076 (w), 3016 (w), 1640 (w), 1614 (s), 1583 (w), 1563 (m), 1539 (w), 1475 (w), 1449 (m), 1429 (s), 1384 (m), 1372 (m), 1317 (w), 1303 (m), 1276 (m), 1256 (m), 1188 (m), 1173 (m), 1102 (w), 1067 (m), 1026 (w), 987 (w), 939 (w), 914 (m), 857 (m), 818 (m), 800 (m), 762 (s), 745 (s), 701 (s), 629 (w), 603 (w), 586 (m), 563 (w), 548 (w), 492 (m), 465 (w), 434 (w), 420 (w).

2-Phenyl-6-(((2,6-diphenyl-4-fluorophenyl)imino)methyl)phenol L9

2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**) (444 mg, 2,24 mmol, 1 Äq.) und 2,6-Diphenyl-4-fluor-anilin (**6**) (590 mg, 2,24 mmol, 1 Äq.) wurden in 9 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,08 mL, 103 mg, 2,24 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde für 2,5 h refluxiert, wobei sich ein oranges Öl absetzte. Die flüchtigen Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Ethanol gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (815 mg, 1,84 mmol, 82 %) erhalten.

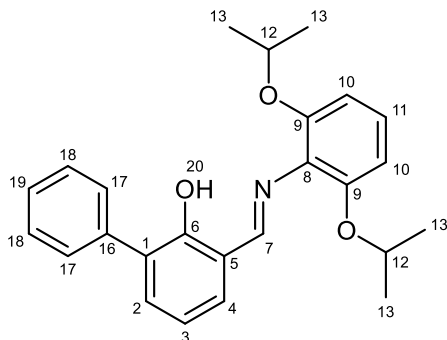
DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 4/1; $R_f = 0,40$ [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, Aceton- D_6): δ (ppm) = 8.21 (s, 1H; H7), 7.57 – 7.54 (m, 2H; Ar-H), 7.47 – 7.44 (m, 4H; Ar-H), 7.41 – 7.37 (m, 6H; Ar-H), 7.36 – 7.35 (m, 1H; Ar-H), 7.33 – 7.26 (m, 3H; Ar-H), 7.23 (d, $J_{\text{HF}} = 9.1$ Hz, 2H; H10), 7.00 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H; Ar-H), 6.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H; H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, Aceton- D_6): δ (ppm) = 171.25 (d, $J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz; C7), 160.84 (d, $J_{\text{CF}} = 243.8$ Hz; C11), 159.02 (C6), 142.73 (d, $J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz; C8), 139.54 (d, $J_{\text{CF}} = 2.0$ Hz, 2C; C12), 138.48, 137.77 (d, $J_{\text{CF}} = 8.3$ Hz, 2C; C9), 134.97, 132.85, 130.61, 130.13, 130.08, 129.26, 128.82, 128.32, 127.85, 119.89, 119.77, 117.25 (d, $J_{\text{CF}} = 22.7$ Hz, 2C; C10).

GC/MS (ED): $m/z = 443$ (M^+), 422, 398, 364, 346, 335, 322, 309, 296, 285, 274, 259, 254, 244, 226, 220, 207, 198, 183, 168, 152, 139, 127, 115, 102, 89, 77, 63, 51, 39.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3065 (w), 3036 (w), 1607 (m), 1576 (m), 1495 (w), 1495 (w), 1451 (w), 1428 (m), 1412 (m), 1367 (w), 1289 (w), 1274 (w), 1259 (w), 1192 (w), 1166 (m), 1029 (m), 876 (m), 830 (m), 782 (m), 757 (s), 746 (s), 695 (s), 655 (m), 636 (m), 603 (m), 574 (m), 560 (m), 495 (m).

2-Phenyl-6-(((2,6-diisopropoxyphenyl)imino)methyl)phenol L10

2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (**1**) (389 mg, 1,96 mmol, 1,1 Äq.) und 2,6-Diisopropoxyanilin (**9**) (374 mg, 1,79 mmol, 1 Äq.) wurden in 5,5 mL Methanol gelöst und Ameisensäure (0,07 mL, 82 mg, 1,79 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein dunkelrotes Öl absetzte. Da eine Reinigung durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie auf Grund der zähflüssigen Konsistenz und der ähnlichen R_f -Werte nicht möglich war, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand in 20 mL Diethylether gelöst. Man extrahierte mit 1-molarer Natronlauge (2 x 10 mL) und wusch die organische Phase mit Wasser (2 x 10 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (5 mL). Schwarze Rückstände in der organischen Phase wurden durch Filtration über Kieselgel, und das Lösungsmittel dann am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das Produkt als oranges Öl (642 mg, 1,65 mmol, 92 %).

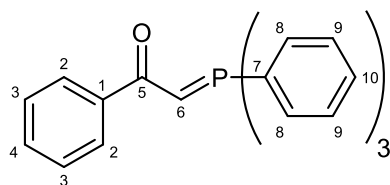
DC: Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 95/5; R_f = 0,24 [UV].

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, Aceton- D_6): δ (ppm) = 9.30 (s, 1H; H7), 7.74 – 7.69 (m, 2H), 7.48 (d, J = 7.6 Hz, 2H; H2, H4), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 1H; H19), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 1H; H11), 7.02 (t, J = 7.6 Hz, 1H; H3), 6.76 (d, J = 8.4 Hz, 2H; H10), 4.67 (sep, J = 6.0 Hz, 2H; H12), 1.34 (d, J = 6.1 Hz, 12H; H13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, Aceton- D_6): δ (ppm) = 166.33 (C7), 160.01 (C6), 153.11 (2C; C9), 139.16 (C8), 134.12, 132.53, 130.36, 130.23 (2C), 128.77 (2C), 127.94, 127.65, 121.18, 119.34, 108.36 (2C), 100.84, 72.09 (2C; C12), 22.41 (4C; C13).

GC/MS (EI): m/z = 389 (M^+), 374, 346, 332, 316, 304, 288, 272, 260, 246, 230, 223, 211, 194, 181, 167, 150, 136, 125, 120, 115, 106, 95, 81, 63, 53, 43, 27.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3055 (w), 3032 (w), 2974 (m), 2928 (m), 2872 (w), 1604 (s), 1582 (s), 1465 (s), 1429 (s), 1383 (m), 1372 (m), 1333 (w), 1290 (m), 1252 (s), 1195 (m), 1170 (m), 1108 (s), 1065 (s), 1029 (m), 972 (w), 933 (m), 900 (w), 858 (w), 831 (m), 775 (m), 756 (s), 727 (m), 696 (s), 633 (m), 584 (m), 559 (w), 524 (w).

1-Phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)ethan-1-on L11

2-Bromacetophenon (3,98 g, 20,0 mmol, 1Äq.) und Triphenylphosphin (5,25 g, 20,0 mmol, 1Äq.) wurden in 66 mL Dichlormethan gelöst und über Nacht (ca. 18 h) bei Raumtemperatur gerührt. Da laut DC-Analyse noch Edukt vorhanden war, wurde für 2 h refluxiert, bis das gesamte 2-Bromacetophenon verbraucht war. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer auf etwa ein Drittel des Volumens eingengt und der ausgefallene weiße Feststoff über eine Filternutsche abfiltriert. Das gebildete Phosphoniumsalz (8,78 g, 19,0 mmol) wurde gründlich mit Diethylether gewaschen, getrocknet und in 200 mL Wasser und 200 mL Methanol suspendiert. Man ließ für 1 h bei Raumtemperatur rühren und gab dann 2-molare Natronlauge zu, bis ein pH-Wert von 8–9 erreicht war. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag über eine Filternutsche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch vier- bis fünfmaliges Umkristallisieren mit Ethylacetat gereinigt, bis ein weißer Feststoff (3,59 g, 9,44 mmol, 47 %) erhalten wurde.

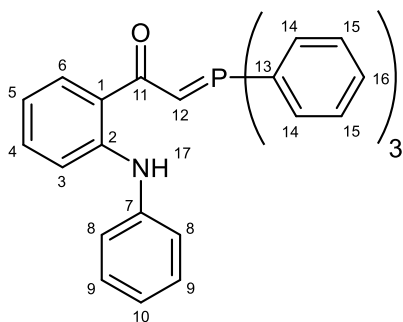
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.97 (dd, *J* = 6.6, 2.9 Hz, 2H; H2), 7.73 (dd, *J* = 12.6, 7.3 Hz, 6H; H8), 7.59 – 7.54 (m, 3H; H10), 7.50 – 7.45 (m, 6H; H9), 7.37 – 7.34 (m, 3H; H3, H4), 4.43 (d, *J* = 24.6 Hz, 1H; H6).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 185.02 (d, *J*_{CP} = 2.8 Hz; C5), 141.34 (d, *J*_{CP} = 12.4 Hz; C1), 133.27 (d, *J*_{CP} = 10.2 Hz, 2C; C8), 132.16 (C10), 129.45, 128.99 (d, *J*_{CP} = 12.3 Hz, 2C; C9), 127.63, 127.44 (d, *J*_{CP} = 82.2 Hz; C7), 126.73, 50.80 (d, *J*_{CP} = 111.6 Hz; C6).

³¹P-NMR (161.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 17.21.

GC/MS (EI): *m/z* = 379 (M⁺), 351, 303, 289, 277, 260, 228, 202, 199, 183, 178, 165, 152, 133, 121, 115, 107, 102, 91, 77, 63, 51, 39.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3048 (w, b), 1586 (m), 1514 (s), 1483 (m), 1435 (s), 1384 (s), 1336 (m), 1300 (m), 1184 (m), 1102 (s), 1065 (m), 1053 (m), 1027 (m), 997 (m), 974 (w), 890 (m), 872 (m), 844 (m), 800 (w), 793 (w), 747 (s), 709 (s), 688 (s), 619 (w), 566 (w), 552 (m), 506 (s), 472 (m), 464 (m), 455 (m), 434 (m), 413 (m).

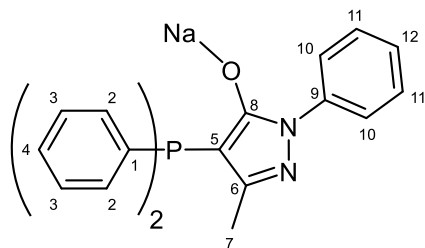
1-(2-(Phenylamino)phenyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethan-1-on L12


Methyltriphenylphosphoniumbromid (2,38 g, 6,66 mmol, 2,13 Äq.) wurde unter Schutzgas in 25 mL absolutem Toluol suspendiert. Bei 0 °C wurden 3,90 mL einer 1,6-molaren Lösung von n-Butyllithium (0,40 g, 6,24 mL, 2 Äq.) in Hexan langsam unter Rühren zugegeben. Man ließ für 1 h bei Raumtemperatur rühren, wobei nach 45 min erneut 0,5 mL n-Butyllithium-Lösung zugegeben wurden, da noch ein Feststoff, vermutlich nicht abreagiertes Ph_3PMeBr , zu sehen war. 2-(Phenylamino)-benzoesäuremethylester (**12**) (712 mg, 3,12 mmol, 1 Äq.) wurde unter Schutzgas in 4 mL absolutem Toluol gelöst und unter heftigem Rühren zur Lösung von Methyltriphenylphosphoran getropft. Es wurde mit 2 x 1 mL Toluol nachgespült und man ließ für 6 h bei 50 °C rühren, wobei sich ein dichter Niederschlag von LiBr bildete. Dieser wurde durch Filtration unter Stickstoff abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 5 mL absolutem Dichlormethan gelöst und das Produkt durch Zugabe von 20 mL trockenem Hexan ausgefällt. Die Suspension wurde über Nacht bei -15 °C gelagert, das Produkt dann unter Stickstoff abfiltriert, mit trockenem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt als gelben Feststoff (356 mg, 0,75 mmol, 24 %), der sich nach einiger Zeit dunkelgrün verfärbte.

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.17 (s, 1H; H17), 7.81 (dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1H; H6), 7.76 – 7.70 (m, 6H; H15), 7.59 – 7.53 (m, 3H; H16), 7.49 – 7.44 (m, 6H; H14), 7.36 (dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, 1H; H4), 7.25 – 7.14 (m, 5H; H8, H9, H5), 6.90 (tt, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 1H; H10), 6.76 – 6.71 (m, 1H; H3), 4.29 (d, $J_{\text{HP}} = 24.3$ Hz, 1H; H12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 189.02 (d, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz; C11), 144.19 (d, $J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz; C1), 143.17, 133.27 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, 2C; C14), 132.29 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C16), 129.91, 129.70, 129.09 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, 2C; C15), 126.96 (d, $J_{\text{CP}} = 91.0$ Hz; C13), 126.77, 126.63, 120.84, 119.97, 117.69, 115.22, 54.02 (d, $J_{\text{CP}} = 110.9$ Hz; C12).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 16.83.

3-Methyl-1-phenyl-4-(diphenylphosphanyl)-1H-pyrazol-5-ol-Natriumsalz L13

Natriumhydrid (870 mg, 36,3 mmol, 2 Äq.) wurde unter Stickstoff in 120 mL absolutem THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (3,15 g, 18,1 mmol, 1 Äq.) wurde portionsweise im Schutzgasgegenstrom zugegeben und die Mischung für 20 min bei 0 °C gerührt. Chlordiphenylphosphin (3,32 mL, 3,99 g, 18,1 mmol, 1 Äq.) wurde bei 0 °C unter Rühren zugetropft, man ließ auftauen und dann für 3 h unter Stickstoff refluxieren. THF wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 150 mL absolutem Dichlormethan aufgenommen. Die Suspension wurde unter Schutzgas filtriert und das Filtrat im Hochvakuum auf 20–30 mL eingengt. Das Produkt wurde durch Zugabe von 60 mL trockenem Hexan ausgefällt und unter Stickstoff abfiltriert. Der Feststoff wurde erneut mit 15 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 30 mL Hexan ausgefällt, abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt als beigen Feststoff (4,94 g, 13,0 mmol, 72 %).

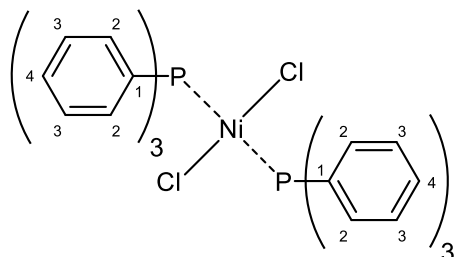
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.28 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H; H10), 7.17 – 7.03 (m, 10H; H2, H3, H4), 6.99 – 6.94 (m, 2H; H11), 6.88 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H; H12), 1.64 (s, 3H; H7).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.95 (d, *J*_{CP} = 41.2 Hz; C8), 152.68 (d, *J*_{CP} = 4.9 Hz; C5), 139.98 (d, *J*_{CP} = 1.3 Hz, 2C; C4), 136.67 (d, *J*_{CP} = 4.2 Hz, 4C; C3), 132.48 (d, *J*_{CP} = 17.2 Hz, 4C; C2), 129.28, 128.47 (d, *J*_{CP} = 7.1 Hz, 2C; C1), 128.07, 125.31, 122.25, 84.80 (d, *J*_{CP} = 17.4 Hz; C5), 15.75 (C7).

³¹P-NMR (161.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -36.80.

5.2.3 Nickel-Komplexe

Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-Dichlorid **13**



Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat (4,90 g, 20,6 mmol, 1 Äq.) wurde in 70 mL Ethanol gelöst und man ließ für 15 min. über ein Septum Stickstoff durch die Lösung blubbern. Triphenylphosphin (12,5 g, 47,5 mmol, 2,3 Äq.) wurde in einer Portion zugegeben und die Lösung für 1,5 h refluxiert, wobei ein dunkler Feststoff ausfiel. Man ließ die Mischung auf etwa 50 °C abkühlen, filtrierte den Niederschlag schnell über eine Filternutsche ab und wusch den Feststoff mit Ethanol (2 x 50 mL) und kaltem Diethylether (50 mL). Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer auf 30–40 mL eingengt, wodurch eine zweite Produktfraktion erhalten wurde. Diese wurde ebenfalls abfiltriert und gewaschen und die vereinigten Fraktionen im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Man erhielt das Produkt als dunklen, blau-grünen Feststoff (12,1 g, 18,5 mmol, 90 %).

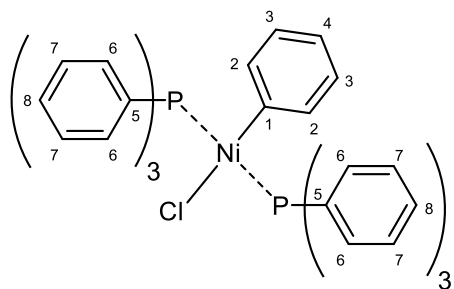
$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.42 – 7.37 (m, 12H; H2), 7.07 – 7.02 (m, 18H; H3, H4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 136.22 (d, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz; C1), 132.82 (d, $J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz; C2), 128.59 (C3), 128.36 (C4).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -4.71.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3048 (w), 1480 (m), 1432 (m), 1304 (w), 1183 (w), 1165 (w), 1095 (m), 1071 (w), 1027 (w), 998 (w), 922 (w), 843 (w), 740 (s), 707 (m), 690 (s), 520 (s), 494 (s), 438 (m).

trans-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) **14**



Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-Dichlorid (**13**) (8,66 g, 13,2 mmol, 1 Äq.) wurde unter Stickstoff in 100 mL absolutem DMF gelöst. Triphenylphosphin (6,95 g, 26,5 mmol, 2 Äq.) und Zinkpulver (866 mg, 13,2 mmol, 1 Äq.) wurden im Schutzgasgegenstrom zugegeben und die Suspension über Nacht

(ca. 20 h) bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe wechselte dabei von einem dunklen Blau über Grün und Gelb-Braun zu dem tiefen Ziegelrot des $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$. DMF wurde im Hochvakuum entfernt (Wasserbad, 40 °C, ca. 7 h) und der Rückstand in 140 mL absolutem Toluol aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden durch Filtration unter Stickstoff abgetrennt und mit Toluol (2 x 20 mL) gewaschen. Es wurde trockenes Chlorbenzol (3,36 mL, 3,73 g, 33,1 mmol, 2,5 Äq.) bei 0 °C zu der $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ -Lösung getropft und für 3 h bei 0 °C gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde im Hochvakuum auf etwa 50 mL eingengt und das Produkt durch Zugabe von 120 mL absolutem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert und mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Ultraschallbad in 40 mL absolutem Toluol suspendiert, erneut mit 100 mL trockenem Hexan ausgefällt, abfiltriert und mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen. Man trocknete mehrere Stunden im Hochvakuum und erhielt das Produkt als gelben bis orangen Feststoff (6,31 g, 9,07 mmol, 69 %).

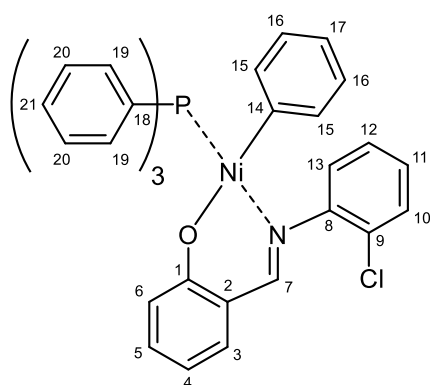
$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.55 (br. s, 12H; H6), 7.32 (br. s, 6H; H8), 7.26 (br. s, 12H; H7), 6.73 (br. s, 2H; H2), 6.24 (br. s, 1H; H4), 6.16 (br. s, 2H; H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.73 (C1), 137.29 (C2), 134.31 (C6), 131.46 (t; C5), 129.22 (C8), 127.54 (C7), 126.24 (C4), 120.49 (C3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.81.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3046 (w), 2928 (w), 2862 (w), 1667 (s), 1558 (w), 1480 (m), 1463 (w), 1433 (s), 1390 (m), 1312 (w), 1252 (w), 1185 (w), 1155 (w), 1120 (w), 1094 (s), 1051 (w), 1027 (w), 998 (w), 923 (w), 854 (w), 739 (s), 690 (s), 657 (m), 617 (w), 522 (s), 508 (s), 494 (s), 457 (m), 436 (m), 424 (m).

$[(\text{PPh}_3)\text{PhNi}(\text{L1})] \text{K1}$



Natriumhydrid (170 mg, 7,11 mmol, 2,9 Äq.) wurde unter Stickstoff in 10 mL absolutem THF suspendiert. 2-(((2-Chlorphenyl)imino)methyl)phenol (**L1**) (716 mg, 3,09 mmol, 1,3 Äq.) wurde unter Stickstoff in 10 mL absolutem THF gelöst und zur NaH-Suspension getropft. Es wurde mit THF (2 x 3 mL) nachgespült und für 1,5 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (2 x 4 mL) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Natriumsalz des Liganden zusammen mit *trans*-

Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) (1,72 g, 2,47 mmol, 1 Äq.) in 33 mL absolutem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 36 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene feine Niederschlag abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum auf etwa 10 mL eingengt und das Produkt mit 20 mL absolutem Pentan ausgefällt. Man filtrierte den Niederschlag unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle ab und wusch ihn mit 8 mL Pentan. Der Feststoff wurde im Ultraschallbad in 8 mL absolutem Toluol suspendiert, erneut mit 20 mL trockenem Pentan ausgefällt, abfiltriert und mit Pentan (2 x 5 mL) gewaschen. Man trocknete im Hochvakuum und erhielt das Produkt als gelben Feststoff (768 mg, 1,22 mmol, 49 %).

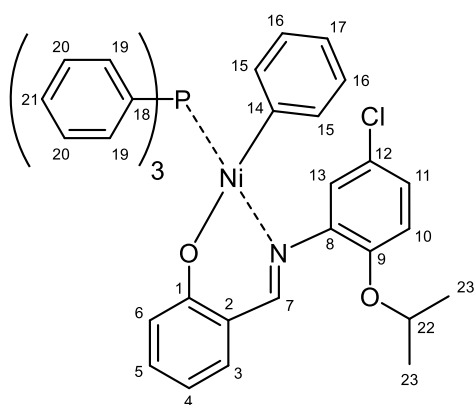
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.94 (d, J_{HP} = 8.4 Hz, 1H; H7), 7.55 – 7.49 (m, 6H; H19), 7.34 (t, J = 7.2 Hz, 3H; H21), 7.28 – 7.20 (m, 6H; H20), 7.15 – 7.08 (m, 2H; Ar_L-H), 7.07 – 6.99 (m, 2H; Ar_L-H), 6.77 – 6.59 (m, 3H; Ar_L-H, H15), 6.53 – 6.45 (m, 2H; Ar_L-H), 6.20 (br. s, 2H; H16), 6.05 (d, J = 8.7 Hz, 1H; H13), 5.98 (br. s, 1H; H17).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.06 (C7), 151.27 (C1), 138.29, 137.53, 134.67, 134.52 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, 6C; C18), 134.38, 134.03, 131.22 (d, J_{CP} = 44.2 Hz, 3C; C19), 129.56 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, 3C; C21), 128.67, 128.21, 127.81 (d, J_{CP} = 8.0 Hz, 6C; C20), 126.15, 126.01, 125.63, 125.13, 122.95, 121.10, 119.34, 113.95.

³¹P-NMR (161.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 26.52.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3054 (w), 2918 (w), 2849 (w), 1602 (m), 1579 (m), 1563 (m), 1525 (m), 1462 (m), 1444 (m), 1434 (m), 1374 (m), 1360 (m), 1334 (m), 1250 (w), 1184 (m), 1143 (m), 1125 (w), 1093 (m), 1056 (m), 1021 (m), 994 (w), 969 (w), 927 (m), 869 (w), 848 (w), 802 (w), 748 (s), 729 (s), 691 (s), 617 (m), 555 (m), 534 (s), 507 (s), 488 (s), 455 (m), 436 (m), 421 (m).

[(PPh₃)PhNi(L3)] K2



Natriumhydrid (156 mg, 6,52 mmol, 3,1 Äq.) wurde unter Stickstoff in 10 mL absolutem THF suspendiert. 2-(((5-Chlor-2-isopropoxyphenyl)imino)methyl)phenol (**L3**) (821 mg, 2,83 mmol, 1,4 Äq.) wurde unter Stickstoff in 8 mL absolutem THF gelöst und zur NaH-Suspension getropft. Es wurde mit THF (2 x 3 mL) nachgespült und für 1,5 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel des

Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Natriumsalz des Liganden zusammen mit *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) (1,46 g, 2,10 mmol, 1 Äq.) in 28 mL absolutem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene feine Niederschlag abfiltriert, mit Toluol (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum auf etwa 10 mL eingengt und das Produkt mit 60 mL absolutem Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert und mit 10 mL Pentan gewaschen. Man trocknete im Hochvakuum und erhielt das Produkt als braunen Feststoff (939 mg, 1,37 mmol, 65 %).

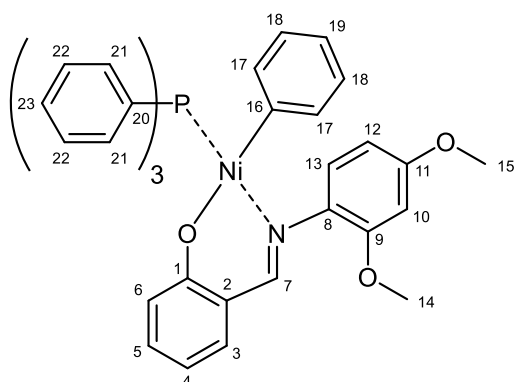
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.93 (d, J_{HP} = 8.4 Hz, 1H; H7), 7.55 – 7.49 (m, 6H; H19), 7.37 – 7.32 (m, 3H; H21), 7.26 – 7.21 (m, 6H; H20), 7.14 – 7.07 (m, 2H; Ar_L-H), 6.81 (br. s, 2H; Ar_{Ni}-H), 6.67 (dd, J = 8.7, 2.6 Hz, 1H; H11), 6.50 – 6.44 (m, 2H; Ar_L-H), 6.42 (d, J = 8.8 Hz, 1H; H10), 6.25 (t, J = 7.0 Hz, 1H; H17), 6.15 (br. s, 2H; Ar_{Ni}-H), 6.05 – 6.01 (m, 1H; Ar_L-H), 4.48 (sep, J = 6.0 Hz, 1H; H22), 1.40 (br. s, 6H; H23).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.56 (C7), 166.14 (C1), 149.39, 148.89, 148.76, 144.87, 134.53 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, 6C; C18), 134.06, 134.02, 131.41 (d, J_{CP} = 44.1 Hz, 3C; C19), 129.57 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, 3C; C21), 127.78 (d, J_{CP} = 9.9 Hz, 6C; C20), 126.31, 124.95, 124.86, 123.99, 122.75, 121.29, 119.54, 114.40, 113.68, 70.86 (C22), 22.48 (2C; C23).

³¹P-NMR (161.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 26.73.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3045 (w), 2973 (w), 2930 (w), 1608 (s), 1586 (m), 1562 (w), 1529 (m), 1482 (m), 1465 (m), 1447 (s), 1435 (m), 1404 (w), 1383 (m), 1361 (m), 1339 (m), 1311 (w), 1285 (w), 1262 (m), 1243 (m), 1224 (w), 1205 (w), 1177 (m), 1127 (s), 1095 (m), 1020 (w), 955 (w), 942 (m), 899 (w), 869 (w), 847 (w), 804 (m), 753 (m), 737 (m), 726 (m), 690 (s), 650 (m), 610 (w), 589 (w), 560 (w), 531 (s), 508 (s), 494 (m), 456 (m), 422 (w), 406 (w).

[(PPh₃)PhNi(L4)] K3



Natriumhydrid (236 mg, 9,80 mmol, 5,6 Äq.) wurde unter Stickstoff in 6 mL absolutem THF suspendiert. 2-(((2,4-Dimethoxyphenyl)imino)methyl)phenol (**L4**) (555 mg, 2,16 mmol, 1,25 Äq.) wurde unter Stickstoff in 10 mL absolutem THF gelöst und zur NaH-Suspension getropft. Es wurde mit THF (2 x 2 mL) nachgespült und für 1 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Der

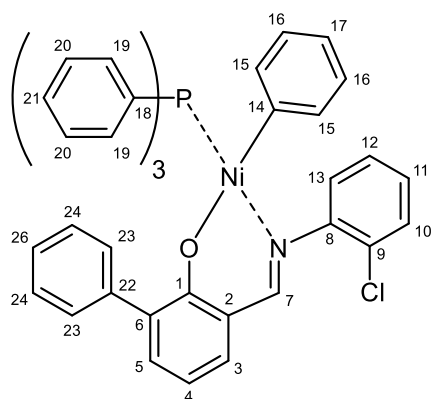
Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Natriumsalz des Liganden zusammen mit *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) (1,20 g, 1,73 mmol, 1 Äq.) in 20 mL absolutem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene feine Niederschlag abfiltriert, mit Toluol (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum auf etwa 5–10 mL eingeeengt und das Produkt mit 30 mL absolutem Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert und mit 10 mL Pentan gewaschen. Der Feststoff wurde erneut in 10 mL absolutem Toluol suspendiert, mit 25 mL trockenem Pentan ausgefällt, abfiltriert und mit 6 mL Pentan gewaschen. Man trocknete im Hochvakuum und erhielt 1,05 g eines gelb-braunen Feststoffs. Eine NMR-Analyse von diesem zeigte jedoch einen unvollständigen Umsatz der Edukte und eine Zusammensetzung des Feststoffs aus dem gewünschten Produkt **K3** und dem Eduktkomplex **14**. Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums ließ sich ein Stoffmengenverhältnis von **K3/14** = 1/0,72 und, unter Einbeziehung der jeweiligen molaren Massen der Komplexe, eine Ausbeute von 595 mg **K3** (0,91 mmol, 53 %) ermitteln.

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.98 (d, $J_{\text{HP}} = 8.5$ Hz, 1H; H7), 7.56 – 7.48 (m, 6H; H21), 7.37 – 7.29 (m, 5H; H23, Ar_L-H), 7.24 – 7.20 (m, 7H; H22, H13), 6.74 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 6.58 – 6.54 (m, 1H), 6.47 – 6.43 (m, 1H), 6.09 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.05 – 6.00 (m, 2H), 5.94 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 3.67 (s, 3H; H14), 3.63 (s, 3H; H15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.30 (C7), 161.41 (C1), 137.60, 137.56, 134.66, 134.61, 134.55, 134.46 (d, $J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, 6C; C20), 131.75 (d, $J_{\text{CP}} = 42.5$ Hz, 3C; C21), 131.75, 129.46, 128.82, 128.53, 127.91, 127.86, 127.81, 127.76, 127.67 (d, $J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, 6C; C22), 127.31, 127.23, 126.51, 57.42 (C14), 55.66 (C15).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 26.30.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3044 (w), 3001 (w), 2954 (w), 2831 (w), 1604 (m), 1585 (m), 1558 (w), 1530 (m), 1505 (m), 1481 (w), 1464 (m), 1446 (m), 1434 (m), 1392 (w), 1371 (w), 1354 (m), 1332 (m), 1319 (m), 1278 (m), 1265 (m), 1208 (m), 1178 (m), 1157 (m), 1143 (m), 1126 (m), 1097 (m), 1035 (m), 997 (w), 966 (w), 933 (w), 913 (w), 891 (w), 850 (w), 830 (m), 798 (w), 782 (w), 764 (m), 748 (m), 732 (m), 698 (s), 630 (w), 617 (w), 603 (w), 579 (w), 529 (s), 502 (s), 463 (m), 449 (m), 423 (w), 411 (m).

[(PPh₃)PhNi(L6)] K4

Natriumhydrid (110 mg, 4,60 mmol, 3,5 Äq.) wurde unter Stickstoff in 7 mL absolutem THF suspendiert. 2-Phenyl-6-(((2-chlorphenyl)imino)methyl)phenol (**L6**) (616 mg, 2,00 mmol, 1,5 Äq.) wurde unter Stickstoff in 7 mL absolutem THF gelöst und zur NaH-Suspension getropft. Es wurde mit THF (2 x 1,5 mL) nachgespült und für 1,5 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Natriumsalz des Liganden zusammen mit *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) (926 mg, 1,33 mmol, 1 Äq.) in 24 mL absolutem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene feine Niederschlag abfiltriert, mit Toluol (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum auf etwa 10 mL eingengt und das Produkt mit 60 mL absolutem Pentan ausgefällt. Man filtrierte den Niederschlag unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle ab und wusch ihn mit 8 mL Pentan. Der Feststoff wurde im Ultraschallbad in 8 mL absolutem Toluol suspendiert, erneut mit 50 mL trockenem Pentan ausgefällt, abfiltriert und mit Pentan (2 x 5 mL) gewaschen. Man trocknete im Hochvakuum und erhielt das Produkt als orange-braunen Feststoff (384 mg, 0,54 mmol, 41 %).

¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.05 (d, *J*_{HP} = 8.4 Hz, 1H; H7), 7.75 – 7.63 (m, 1H; Ar_L-H), 7.52 – 7.46 (m, 6H; H19), 7.24 – 7.21 (m, 4H; H21, Ar_L-H), 7.16 (dd, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 1H; Ar_L-H), 7.12 – 7.06 (m, 7H; H20, Ar_L-H), 6.79 – 6.71 (m, 4H; Ar-H), 6.68 (td, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H; Ar_L-H), 6.62 – 6.57 (m, 3H; Ar-H), 6.43 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H; Ar_L-H), 6.31 (br. s, 1H; Ar_{Ni}-H), 6.20 (br. s, 1H; Ar_{Ni}-H), 6.10 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H; Ar_L-H), 5.80 (br. s, 1H; Ar_{Ni}-H).

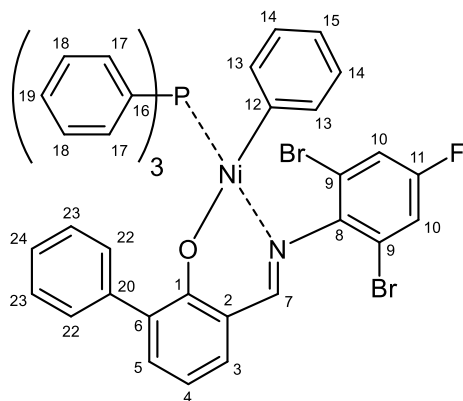
¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.53 (C7), 151.38 (C1), 140.65, 139.47, 138.18, 135.33, 134.64, 134.50 (d, *J*_{CP} = 10.5 Hz, 6C; C18), 134.25, 131.73 (d, *J*_{CP} = 44.3 Hz, 3C; C19), 129.45 (d, *J*_{CP} = 2.3 Hz, 3C; C21), 129.36, 128.97, 128.69, 128.33, 128.30, 127.61 (d, *J*_{CP} = 9.9 Hz, 6C; C20), 127.09, 126.29, 125.81, 125.67, 125.44, 120.76, 119.69, 113.98.

³¹P-NMR (161.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 25.04.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3048 (w), 2919 (w), 2850 (w), 1598 (m), 1558 (w), 1537 (m), 1495 (w), 1472 (m), 1455 (m), 1434 (m), 1416 (s), 1382 (m), 1322 (m), 1283 (m), 1240 (m), 1194 (m), 1116 (m), 1095 (m), 1071 (m), 1058 (m), 1028 (m), 999 (w), 957 (w), 936 (w), 910 (w), 860 (w), 849 (w), 752

(s), 733 (s), 690 (s), 618 (w), 602 (w), 580 (w), 560 (w), 552 (w), 530 (m), 511 (m), 491 (m), 457 (m), 436 (m), 418 (m).

[(PPh₃)PhNi(L8)] K5



Natriumhydrid (227 mg, 9,46 mmol, 5,6 Äq.) wurde unter Stickstoff in 6 mL absolutem THF suspendiert. 2-Phenyl-6-(((2,6-dibrom-4-fluorphenyl)imino)methyl)phenol (**L8**) (972 mg, 2,16 mmol, 1,3 Äq.) wurde unter Stickstoff in 7 mL absolutem THF gelöst und zur NaH-Suspension getropft. Es wurde mit THF (2 x 2 mL) nachgespült und für 1,5 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Natriumsalz des Liganden zusammen mit *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) (1,18 g, 1,69 mmol, 1 Äq.) in 25 mL absolutem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 23 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene feine Niederschlag abfiltriert, mit Toluol (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum auf etwa 10 mL eingengt und das Produkt mit 60 mL absolutem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert und mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen. Man trocknete im Hochvakuum und erhielt das Produkt als orange-braunen Feststoff (1,23 g, 1,45 mmol, 86 %).

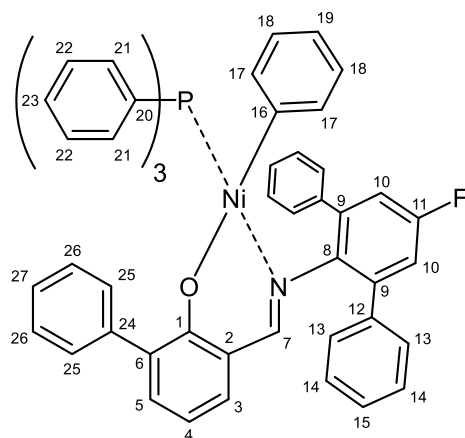
¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.91 (d, J_{HP} = 8.4 Hz, 1H; H7), 7.53 – 7.46 (m, 6H; H17), 7.25 – 7.21 (m, 4H; H19, Ar_L-H), 7.18 (dd, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H; Ar_L-H), 7.13 – 7.05 (m, 6H; H18), 6.93 (d, J_{HF} = 7.9 Hz, 2H; H10), 6.91 (d, J = 7.8 Hz, 2H; Ar_{Ni}-H), 6.80 – 6.69 (m, 3H; Ar-H), 6.61 – 6.55 (m, 3H; Ar-H), 6.18 (t, J = 7.2 Hz, 1H; Ar-H), 6.05 (t, J = 7.5 Hz, 2H; Ar-H).

¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.12 (C1), 164.57 (d, J_{CF} = 1.8 Hz, C7), 158.72 (d, J_{CF} = 251.0 Hz; C11), 147.58 (d, J_{CF} = 4.2 Hz; C8), 147.31, 146.79, 139.26, 136.92, 136.90, 135.77, 134.48 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, 6C; C16), 131.61 (d, J_{CP} = 44.7 Hz, 3C; C17), 129.50 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, 3C; C19), 129.36, 127.65 (d, J_{CP} = 9.9 Hz, 6C; C18), 127.10, 125.52, 124.64, 121.30, 119.92 (d, J_{CF} = 10.7 Hz, 2C; C9), 119.42, 118.63 (d, J_{CF} = 25.0 Hz, 2C; C10), 114.12.

³¹P-NMR (161.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 25.03.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3088 (w), 3043 (w), 2962 (w), 1607 (m), 1590 (m), 1574 (m), 1538 (m), 1460 (m), 1444 (s), 1429 (s), 1392 (m), 1356 (w), 1330 (w), 1283 (w), 1268 (m), 1228 (w), 1184 (m), 1172 (m), 1117 (w), 1097 (m), 1065 (w), 1027 (w), 1018 (w), 999 (w), 962 (w), 924 (w), 855 (m), 841 (m), 748 (s), 730 (s), 691 (s), 615 (m), 605 (w), 569 (w), 532 (s), 508 (s), 490 (s), 467 (m), 455 (m), 432 (m), 421 (m), 407 (w).

[(PPh₃)PhNi(L9)] K6



Natriumhydrid (123 mg, 5,13 mmol, 3,4 Äq.) wurde unter Stickstoff in 5 mL absolutem THF suspendiert. 2-Phenyl-6-(((2,6-diphenyl-4-fluorophenyl)imino)methyl)phenol (**L9**) (798 mg, 1,80 mmol, 1,2 Äq.) wurde unter Stickstoff in 6 mL absolutem THF gelöst und zur NaH-Suspension getropft. Es wurde mit THF (2 x 2 mL) nachgespült und für 1,5 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (2 x 5 mL) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Natriumsalz des Liganden zusammen mit *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) (1,04 g, 1,50 mmol, 1 Äq.) in 22 mL absolutem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene feine Niederschlag abfiltriert, mit 5 mL Toluol gewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum auf etwa 10 mL eingengt und das Produkt mit 60 mL absolutem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert und mit Hexan (2 x 5 mL) gewaschen. Man trocknete im Hochvakuum und erhielt das Produkt als roten Feststoff (972 mg, 1,16 mmol, 77 %).

¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, J_{HP} = 8.9 Hz, 1H; H7), 7.46 – 7.39 (m, 6H; H21), 7.34 – 7.29 (m, 4H; Ar-H), 7.24 – 7.18 (m, 4H; Ar-H), 7.04 – 6.95 (m, 13H; H22, Ar-H), 6.79 (d, J_{HF} = 9.0 Hz, 2H; H10), 6.70 – 6.62 (m, 3H; Ar-H), 6.54 – 6.47 (m, 5H; Ar-H), 6.34 (t, J = 7.2 Hz, 1H; Ar-H), 6.14 (t, J = 7.5 Hz, 2H; Ar-H).

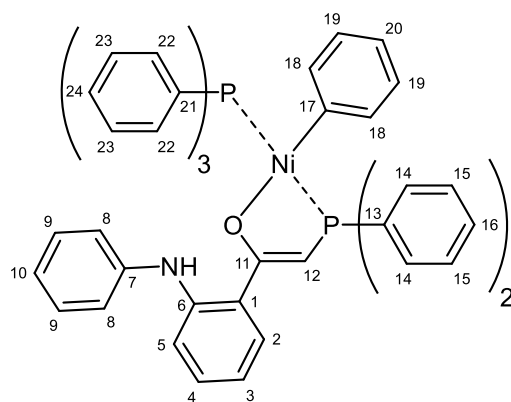
¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.00 (C1), 163.55 (d, J_{CF} = 1.4 Hz; C7), 159.57 (d, J_{CF} = 244.3 Hz; C11), 145.44 (d, J_{CF} = 3.1 Hz; C8), 144.47, 139.33 (d, J_{CF} = 3.3 Hz, 2C; C12), 138.02 (d, J_{CF} = 8.2 Hz, 2C; C9), 137.06, 137.03, 134.92, 134.26, 134.26 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, 6C; C20), 133.96, 131.19 (d, J_{CP} = 44.1 Hz, 3C; C21), 130.77, 129.32 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, 3C; C23), 129.28, 128.23,

127.48 (d, $J_{CP} = 9.9$ Hz, 6C; C22), 127.01, 125.30, 124.69, 124.67, 121.29, 119.29, 116.42 (d, $J_{CF} = 22.2$ Hz, 2C; C10), 113.49.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 19.64.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3046 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1595 (s), 1557 (m), 1537 (s), 1461 (m), 1446 (m), 1435 (m), 1421 (s), 1380 (m), 1343 (m), 1280 (m), 1239 (m), 1185 (m), 1166 (s), 1109 (m), 1095 (s), 1075 (m), 1063 (m), 1051 (m), 1029 (m), 1016 (m), 1000 (m), 982 (w), 951 (w), 929 (w), 915 (m), 878 (m), 864 (m), 847 (m), 785 (m), 739 (s), 727 (s), 690 (s), 633 (m), 615 (m), 603 (m), 592 (m), 574 (m), 532 (s), 508 (s), 494 (s), 455 (m), 439 (m), 421 (m).

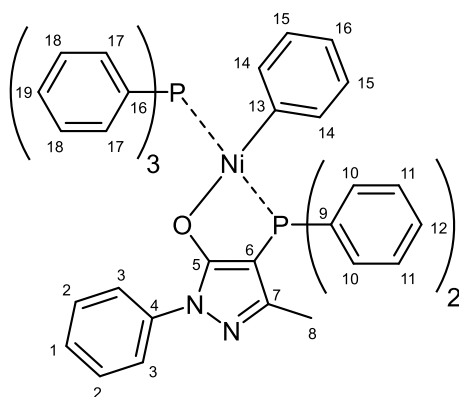
[(PPh₃)PhNi(L12)] K7



1-(2-(Phenylamino)phenyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethan-1-on (**L12**) (331 mg, 0,70 mmol, 1 Äq.) und Triphenylphosphin (184 mg, 0,70 mmol, 1 Äq.) wurden unter Schutzgas in 10 mL absolutem Toluol gelöst. Bis(cyclooctadien)nickel(0) (193 mg, 0,70 mmol, 1 Äq.) wurde zugegeben und die tiefrote Lösung über Nacht (20 h) bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Das Produkt wurde durch Zugabe von 60 mL absolutem Hexan ausgefällt, der Niederschlag unter Stickstoff mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert und mit Hexan (2 x 5 mL) gewaschen. Man erhielt das Produkt als grünen Feststoff (341 mg, 0,43 mmol, 61 %).

$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.42 (br. s, 1H; H25), 7.76 – 7.04 (br. m, 25H; Ar-H), 6.87 (br. s, 3H; Ar-H), 6.76 – 6.50 (br. m, 5H; Ar-H), 6.44 – 6.11 (br. m, 6H; Ar-H), 4.91 (br. s, 1H; H12).

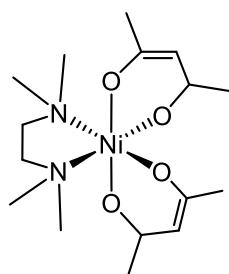
$^{31}\text{P-NMR}$ (161.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.37 (d, $J_{PP} = 284.5$ Hz; PPh₃), 17.59 (d, $J_{PP} = 284.0$ Hz; P,O).

[(PPh₃)PhNi(L13)] K8

3-Methyl-1-phenyl-4-(diphenylphosphanyl)-1H-pyrazol-5-ol-Natriumsalz (**L13**) (489 mg, 1,29 mmol, 1 Äq.) und *trans*-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (**14**) (956 mg, 1,37 mmol, 1 Äq.) wurden unter Stickstoff in 40 mL absolutem Toluol suspendiert und die Reaktionsmischung für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde unter Schutzgas abfiltriert, mit 5 mL Toluol gewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum auf etwa 10 mL eingengt und das Produkt mit 30 mL absolutem Hexan ausgefällt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff mit einer Kanüle abfiltriert, erneut in 8 mL Toluol aufgenommen und mit 30 mL Hexan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert, mit 10 mL absolutem Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt als weiß-gelben Feststoff (458 mg, 0,61 mmol, 47 %).

¹H-NMR (399.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.42 – 7.22 (m, 27H; H₃,Ar_P-H), 6.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H; H₂), 6.89 – 6.84 (m, 1H; H₁), 6.65 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H; H₁₄), 6.47 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H; H₁₆), 6.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H; H₁₅), 1.88 (s, 3H; H₈).

³¹P-NMR (161.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20.29 (d, *J*_{PP} = 287.9 Hz), -7.97 (d, *J*_{PP} = 287.6 Hz).

[(tmeda)Ni(acac)₂] 15

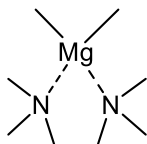
Wasserfreies Nickel(II)-acetylacetonat (5,81 g, 22,6 mol, 1 Äq.) wurde unter Schutzgas in 40 mL absolutem Pentan suspendiert und trockenes Tetramethylethylenediamin (6,83 mL, 5,26 g, 45,3 mmol, 2 Äq.) unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und die gebildete dunkle, blau-grüne Lösung über eine Kanüle abfiltriert. Die Lösung wurde in einem

Isopropanol/Trockeneis-Kältebad auf -70 bis -80 °C gekühlt und das Produkt dadurch ausgefällt. Die Mutterlauge wurde mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert, der Feststoff mit absolutem Pentan (2×5 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt als hellblauen Feststoff (7,49 g, 20,1 mmol, 89 %).

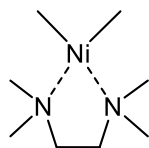
$^1\text{H-NMR}$ (399.7 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 83.71 (br. s), 64.52 (br. s), 37.54 (br. s), 5.68 (br. s), 5.39 (br. s), -12.68 (br. s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3070 (w), 3013 (w), 2978 (w), 2882 (w), 2836 (w), 2789 (w), 1594 (s), 1513 (s), 1470 (s), 1393 (s), 1352 (m), 1289 (m), 1255 (m), 1192 (m), 1128 (w), 1100 (w), 1062 (w), 1014 (m), 954 (m), 920 (m), 800 (m), 771 (m), 749 (m), 653 (m), 586 (w), 557 (m), 482 (m), 455 (m), 440 (w), 409 (m).

[(tmeda)MgMe₂] 16



Methylmagnesiumchlorid (1,50 g, 20 mmol, 1 Äq.) in Form einer kommerziell erhältlichen 3-molaren Lösung in THF (6,67 mL) wurde unter Stickstoff in einem Dreihalskolben vorgelegt und im Hochvakuum vollständig vom THF befreit. Der zurückbleibende Feststoff wurde in 20 mL absolutem Diethylether aufgenommen und die Mischung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von 1,4-Dioxan (1,80 mL, 1,85 g, 21 mmol, 1,05 Äq.) in 20 mL trockenem Diethylether wurde innerhalb von 2 h über einen Tropftrichter zur siedenden MeMgCl -Lösung getropft, wobei sich ein feiner Niederschlag von MgCl_2 -Dioxanat abschied. Es wurde für 24 h unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt, die Suspension über eine Kanüle abfiltriert und der Feststoff verworfen. Die gebildete MgMe_2 -Lösung wurde mit Tetramethylethyldiamin (3,11 mL, 2,39 g, 20,6 mmol, 1,03 Äq.) versetzt und über Nacht (ca. 16 h) bei Raumtemperatur gerührt. Man filtrierte erneut ab und kühlte die Lösung in einem Isopropanol/Flüssigstickstoff-Kältebad auf -80 °C, wobei sich ein weißer Niederschlag abschied. Der Feststoff wurde mit Hilfe einer Kanüle abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt als weißen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff (922 mg, 5,41 mmol, 54 %), der unter Schutzgas bei -35 °C aufbewahrt wurde.

[(tmeda)NiMe₂] 17

[(tmeda)Ni(acac)₂] (**15**) (2,02 g, 5,41 mmol, 1 Äq.) wurde unter Schutzgas in 35 mL absolutem Diethylether gelöst und auf -20 °C gekühlt. Die tiefblaue Lösung wurde zu [(tmeda)MgMe₂] (**16**) (922 mg, 5,41 mmol, 1 Äq.) gegeben, wobei ein unmittelbarer Farbumschlag nach Gelb-Braun und später Schwarz-Grün erfolgte. Es wurde mit Diethylether nachgespült (2 x 5 mL) und die Lösung für 4 h bei -30 °C gerührt. Man ließ langsam auf -10 °C erwärmen und filtrierte dann bei dieser Temperatur mit Hilfe einer Kanüle unter Stickstoff ab. Das Filtrat wurde für 2 h auf -70 °C gekühlt, wobei das Rohprodukt als grau-grüner, teilweise schwarzer Feststoff ausfiel. Es wurde über eine Kanüle unter Stickstoff abfiltriert und das Filtrat verworfen. Die schwarzen Verunreinigungen stammen vermutlich von Nickel(0), das sich bei der Zersetzung des Produktes bildet. Es wurde daher erneut in 20 mL absoluten Diethylether gelöst und über eine Kanüle unter Stickstoff abfiltriert, wobei der schwarze Rückstand zurückblieb. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Hochvakuum entfernt und das Produkt als braun-gelber Feststoff (384 mg, 1,87 mmol, 35 %) erhalten, der unter Schutzgas bei -35 °C aufbewahrt wurde. Es ließ sich beobachten, dass das Produkt äußerst empfindlich auf die Anwesenheit von Sauerstoff reagiert, bereits beim Entfernen der Septumkappe im Stickstoffgegenstrom bildete sich wieder ein leicht sichtbarer Rand des schwarzen Zerfallsproduktes, weshalb alle weiteren Arbeiten mit dem Komplex in der Glovebox durchgeführt wurden.

5.3 Ethylenoligomerisierung

Der Aufbau der Apparatur zur Durchführung der Oligomerisierungsreaktionen ist in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Nickel-Komplexe wurden entsprechend der Angaben in Tab. 5.1 und Tab. 5.2 in einem Stickstoffkolben vorgelegt und in trockenem Toluol gelöst. Die Menge an Toluol wurde so gewählt, dass zusammen mit der in den meisten Fällen eingesetzten Cokatalysatorlösung ein Gesamtvolumen von etwa 20 mL erreicht wurde. Die aluminiumorganischen Verbindungen wurden als Lösung in Toluol von den Firmen Sigma-Aldrich oder Acros Organics bezogen (AlEtCl_2 1,8 M, AlEt_2Cl 0,9 M bzw. 1,8 M, AlEt_3 1,88 M) und unter Schutzgas aufbewahrt. Die Cokatalysatoren wurden kurz vor Beginn der Oligomerisierung zur Lösung des Nickel-Komplexes gegeben und die Substanzen kurz vermischt. Die Katalysatorlösung wurde in das Reaktionsgefäß injiziert und die Oligomerisierung durch Zuschalten des Ethylenstroms gestartet.

Tab. 5.1: Oligomerisierungsreaktionen mit aluminiumorganischen Cokatalysatoren.

Eintrag	Katalysator (m)	Cokatalysator (V, c)	Lösungsmittel (V)	Reaktionszeit	Ethylen-einsatz	Ausbeute Oligomere
1	K1 (22 mg)	AlEt_2Cl (1,94 mL 0,9 M)	Toluol (20 mL)	110 min	3,82 g	2,32 g
2 ^a	K1 (26 mg)	AlEt_2Cl (1,15 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	88 min	1,25 g	–
3	K1 (18 mg)	AlEtCl_2 (0,80 mL, 1,8 M)	Toluol (20 mL)	60 min	2,09 g	1,31 g
4 ^a	K1 (19 mg)	AlEtCl_2 (0,84 mL, 1,8 M)	Toluol (20 mL)	105 min	1,46 g	–
5	K2 (26 mg)	AlEt_2Cl (2,10 mL 0,9 M)	Toluol (19 mL)	85 min	2,99 g	2,26 g
6 ^b	K2 (24 mg)	AlEt_2Cl (5,82 mL 0,9 M)	Toluol (15 mL)	63 min	2,22 g	1,19 g
7	K2 (22 mg)	AlEt_2Cl (0,89 mL 1,8 M)	Toluol (24 mL)	40 min	1,11 g	0,86 g
8	K2 (17 mg)	AlEtCl_2 (0,69 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	70 min	2,92 g	2,04 g
9 ^c	K2 (24 mg)	AlEt_3 (0,93 mL 1,8M)	Toluol (20 mL)	147 min	4,09 g	–
10 ^c	K3 (26 mg)	1. AlEt_3 (0,93 mL 1,8 M) 2. AlEt_3 (0,93 mL 1,8 M) 3. AlEt_3 (0,93 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	153 min	4,24 g	–

11	K3 (23 mg)	AlEt ₂ Cl (0,85 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	70 min	1,95 g	1,58 g
12	K3 (21 mg)	AlEtCl ₂ (0,79 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	70 min	2,43 g	1,52 g
13	K4 (21 mg)	AlEt ₂ Cl (1,66 mL 0,9 M)	Toluol (19 mL)	121 min	4,24 g	2,68 g
14	K4 (22 mg)	AlEtCl ₂ (0,87 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	64 min	2,22 g	1,69 g
15	K5 (26 mg)	AlEt ₂ Cl (1,71 mL 0,9 M)	Toluol (19 mL)	75 min	2,57 g	1,78 g
16	K5 (21 mg)	AlEtCl ₂ (0,79 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	40 min	1,39 g	1,23 g
17 ^d	K5 (25 mg)	1. AlEt ₃ (0,79 mL 1,8M) 2. AlEtCl ₂ (1,64 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	15 min	0,52 g	0,02 g
18	K6 (21 mg)	AlEt ₂ Cl (0,69 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	75 min	3,13 g	1,72 g
19	K6 (19 mg)	AlEt ₂ Cl (1,26 mL 0,9 M)	Toluol (19 mL)	87 min	3,06 g	2,32 g
20 ^e	K6 (10 mg)	AlEt ₂ Cl (0,59 mL 0,9 M)	Toluol (20 mL)	59 min	2,05 g	–
21 ^f	K6 (42 mg)	AlEt ₂ Cl (2,78 mL 0,9 M)	Toluol (18 mL)	55 min	1,95 g	1,68 g
22	K6 (26 mg)	AlEtCl ₂ (0,86 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	63 min	2,22 g	1,49 g
23 ^a	K6 (26 mg)	AlEtCl ₂ (0,86 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	97 min	1,35 g	–
24 ^c	K6 (25 mg)	1. AlEt ₃ (0,79 mL 1,8 M) 2. AlEt ₃ (0,79 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	140	3,48 g	–
25 ^g	–	AlEtCl ₂ (0,60 mL 1,8 M)	Toluol (14 mL)	95 min	1,81 g	–
26 ^h	–	AlEt ₂ Cl (0,83 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	90 min	1,88 g	–

^a. Keine Reaktion bei reduziertem Ethylenfluss (ca. 40–50 %).

^b. Dreifache Menge AlEt₂Cl; erhöhte Menge an schwarzem Niederschlag und geringere Ausbeute und Aktivität.

^c. Keine Aktivierung mit AlEt₃, auch nicht bei weiterer Zugabe während der Reaktion (Angabe bei 2. und 3.).

^d. Keine Aktivierung mit AlEt₃; erst bei Zugabe von AlEtCl₂ kurze, heftige Reaktion.

^e. Keine Aktivierung/Reaktion bei halber Katalysatorkonzentration.

^f. Doppelte Menge des Nickelkatalysators.

^g. Ohne Nickelkatalysator nur Alkylierung von Toluol mit AlEtCl₂.

^h. Nahezu keine Alkylierung von Toluol mit AlEt₂Cl, nur sehr geringe Mengen C₉H₁₂ konnten detektiert werden.

Tab. 5.2: Oligomerisierungsreaktionen mit alternativen (Co-)Katalysatoren und Lösungsmitteln.

Eintrag	Katalysator (m)	Cokatalysator (V, c)	Lösungsmittel (V)	Reaktionszeit	Ethylen-einsatz	Ausbeute Oligomere
1 ^a	K2 (19 mg)	AlEtCl ₂ (0,77 mL 1,8 M)	Ethylenglycol-dimethylether (20 mL)	135 min	2,78 g	–
2 ^b	K2 (25 mg)	AlEtCl ₂ (1,01 mL 1,8 M)	Ethylenglycol-dimethylether (0,75 mL), Toluol (19,25 mL)	90 min	1,81 g	–
3	K3 (26 mg)	MeMgCl (1,15 mL 3 M)	Toluol (20 mL)	85 min	1,81 g	–
4 ^c	K6 (29 mg)	1. MeMgCl (1,15 mL 3 M) 2. AlEt ₂ Cl (2,87 mL 1,8 M)	Toluol (20 mL)	168 min	2,29 g	–
5	K6 (26 mg)	NaBH ₄ (117 mg)	Toluol (20 mL)	135 min	2,85 g	–
6 ^d	K6 (41 mg)	1. BF ₃ ·Et ₂ O (1,83 mL) 2. AlEt ₂ Cl (2,71 mL 1,8 M)	Ethylenglycol-dimethylether (20 mL)	160 min	2,22 g	–
7	K5 (30 mg)	AlCl ₃ (472 mg)	Toluol (20 mL)	92 min	1,92 g	–
8	K6 (21 mg)	Ni(cod) ₂ (27 mg)	Toluol (20 mL)	110 min	3,82 g	–
9 ^e	K1 (39 mg)	Ni(cod) ₂ (42 mg)	Toluol (50 mL)	118 min	16 g	–
10 ^e	K2 (64 mg)	Ni(cod) ₂ (102 mg)	Toluol (40 mL)	110 min	12 g	–
11	K3 (26 mg)	Magnesium (486 mg), 1,2-Dibromethan (3,76 g)	Toluol (13,2 mL), Diethylether (5,12 mL)	70 min	1,95 g	–
12 ^e	K8 (19 mg)	–	Toluol (50 mL)	90 min	17 g	–
13	K7 (77 mg)	–	Toluol (20 mL)	90 min	3,13 g	–
14	L11 (41 mg) ^f	–	Toluol (19 mL)	138 min	7,16 g	–

^a. Starke Behinderung der Reaktion durch das Lösungsmittel; nur sehr geringe Mengen C₄H₈ und C₃H₁₂ detektierbar.

^b. Fritte durch schleimigen Niederschlag verstopft; keine Reaktion möglich.

^c. Gelartiger Niederschlag bei nachträglicher Zugabe von AlEt₂Cl; keine Reaktion möglich; keine nachträgliche Aktivierung.

^d. Im Gegensatz zu Eintrag 1 hier auch keine Spuren von Produkten detektierbar.

^e. Dreihalskolben als Reaktionsgefäß verwendet.

^f. Herstellung des Katalysators *in situ* aus dem Liganden, PPh₃ (28 mg) und Ni(cod)₂ (30 mg) in Toluol; Entnahme der gewünschten Menge der Katalysatorlösung aus der Reaktionsmischung und direkte Injektion in die Oligomerisierungsapparatur.

6 Literaturverzeichnis

- Achten, C. (2009): *Benzin*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Achten, C. und Blaß, W. (2009): *Ethen*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A. und Bercaw, J. E. (2004): *Mechanistic Studies of the Ethylene Trimerization Reaction with Chromium-Diphosphine Catalysts: Experimental Evidence for a Mechanism Involving Metallacyclic Intermediates*. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, 5, S. 1304–1305.
- Allsopp, M. W. und Vianello, G. (2012): *Poly(Vinyl Chloride)*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
- Andrews, P. C.; Peatt, A. C. und Raston, C. L. (2004): *Gallium metal mediated allylation of carbonyl compounds and imines under solvent-free conditions*. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 45, 2, S. 243–248.
- Arlman, E. (1964): *Ziegler-Natta Catalysis II. Surface Structure of Layer-Lattice Transition Metal Chlorides*. In: *Journal of Catalysis*, Vol. 3, 1, S. 89–98.
- Arlman, E. und Cossee, P. (1964): *Ziegler-Natta Catalysis III. Stereospecific Polymerization of Propene with the Catalyst System $TiCl_3-AlEt_3$* . In: *Journal of Catalysis*, Vol. 3, 1, S. 99–104.
- Bacha, J.; Freel, J.; Gibbs, A.; Gibbs, L.; Hemighaus, G.; Hoekman, K.; Horn, J.; Ingham, M.; Jossens, L.; Kohler, D.; Lesnini, D.; McGeehan, J.; Nikanjam, M.; Olsen, E.; Organ, R.; Scott, B.; Sztenderowicz, M.; Tiedemann, A.; Walker, C.; Lind, J.; Jones, J.; Scott, D. und Mills, J. (2007): *Diesel Fuels Technical Review*. Chevron Corporation.
- Balaban, A. T.; Kier, L. B. und Joshi, N. (1992): *Structure-property Analysis of Octane Numbers for Hydrocarbons (Alkanes, Cycloalkanes, Alkenes)*. In: *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, Vol. 28, S. 13–27.
- Baldoli, C.; Licandro, E.; Maiorana, S.; Menta, E. und Papagni, A. (1987): *A New Facile Synthesis of 4-Oxo-1,4-dihydrocinnolines*. In: *Synthesis*, Vol. 1987, 3, S. 288–290.
- Behr, A. (2005): *Ziegler Processes*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
- Berkessel, A.; Günther, T.; Wang, Q. und Neudörfl, J.-M. (2013): *Titanium Salalen Catalysts Based on cis-1,2-Diaminocyclohexane: Enantioselective Epoxidation of Terminal Non-Conjugated Olefins with H_2O_2* .
- Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S. und Overett, M. J. (2005): *Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands*. In: *Chemical Communications*, Vol. 2005, 5, S. 620–621.

- Böhm, L. L. (2003): *Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung*. In: *Angewandte Chemie*, Vol. 115, 41, S. 5162–5183.
- 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. und Kuhlmann, S. (2004): *Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities*. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, 45, S. 14712–14713.
- Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S. und Saussine, L. (2005): *Influence of intramolecular N–H...O–Ni hydrogen bonding in nickel(II) diphenylphosphinoenolate phenyl complexes on the catalytic oligomerization of ethylene*. In: *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 8, 1, S. 31–38.
- Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; Cian, A. de und Fischer, J. (1994): *Intramolecular O–H...O–Ni and N–H...O–Ni Hydrogen Bonding in Nickel Diphenylphosphinoenolate Phenyl Complexes: Role in Catalytic Ethene Oligomerisation; Crystal Structure of [NiPH(Ph₂PCH=C(-O)(o-C₆H₄NHPh))(PPh₃)]*. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 1994, 19, S. 2203–2204.
- Briggs, J. R. (1989): *The Selective Trimerization of Ethylene to Hex-1-ene*. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Vol. 1989, 11, S. 674–675.
- Britovsek, G. J. P. und McGuinness, D. S. (2016): *A DFT Mechanistic Study on Ethylene Tri- and Tetramerization with Cr/PNP Catalysts: Single versus Double Insertion Pathways*. In: *Chemistry – A European Journal*, Vol. 22, 47, S. 16891–16896.
- Britovsek, G. J. P.; McGuinness, D. S.; Wierenga, T. S. und Young, C. T. (2015): *Single- and Double-Coordination Mechanism in Ethylene Tri- and Tetramerization with Cr/PNP Catalysts*. In: *ACS Catalysis*, Vol. 5, 7, S. 4152–4166.
- Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J. und Wass, D. F. (2002): *High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands*. In: *Chemical Communications*, Vol. 2002, 8, S. 858–859.
- Chanteau, S. H. und Tour, J. M. (2003): *Synthesis of Anthropomorphic Molecules: The NanoPutians*. In: *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 68, 23, S. 8750–8766.
- Chen, E. Y.-X. und Marks, T. J. (2000): *Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure–Activity Relationships*. In: *Chemical Reviews*, Vol. 100, 4, S. 1391–1434.
- Chen, Q.; Yu, J. und Huang, J. (2007): *Arene-Bridged Salicylaldimine-Based Binuclear Neutral Nickel(II) Complexes: Synthesis and Ethylene Polymerization Activities*. In: *Organometallics*, Vol. 26, 3, S. 617–625.
- Chen, Y.; Turlik, A. und Newhouse, T. R. (2016): *Amide alpha,beta-Dehydrogenation Using Allyl-Palladium Catalysis and a Hindered Monodentate Anilide*. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, 4, S. 1166–1169.

- Colon, I. und Kelsey, D. R. (1986): *Coupling of Aryl Chlorides by Nickel and Reducing Metals*. In: The Journal of Organic Chemistry, Vol. 51, 14, S. 2627–2637.
- Connor, E. F.; Younkin, T. R.; Henderson, J. I.; Hwang, S.; Grubbs, R. H.; Roberts, W. P. und Litzau, J. J. (2002): *Linear Functionalized Polyethylene Prepared with Highly Active Neutral Ni(II) Complexes*. In: Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 16, S. 2842–2854.
- Connor, E. F.; Younkin, T. R.; Henderson, J. I.; Waltman, A. W. und Grubbs, R. H. (2003): *Synthesis of neutral nickel catalysts for ethylene polymerization - the influence of ligand size on catalyst stability*. In: Chemical Communications, Vol. 2003, 18, S. 2272–2273.
- Cossee, P. (1964): *Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α -Olefins with Ziegler-Natta Catalysts*. In: Journal of Catalysis, Vol. 3, 1, S. 80–88.
- Dabelstein, W.; Reglitzky, A.; Schütze, A. und Reders, K. (2012): *Automotive Fuels*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
- Deimann, J. R.; Troostwyck, A. P. van; Lauwerenburgh, A. und Bondt, N. (1795): *Über die Gasarten, welche man aus Verbindungen von starker Vitriolsäure und Alkohol erhält*. In: Crell, L. von (Hrsg.) *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen – Zweiter Band*. Fleckeisen: Helmstädt, Leipzig, S. 195–205.
- Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M. und Morgan, D. H. (2004): *Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview*. In: Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 689, 23, S. 3641–3668.
- Emrich, R.; Heinemann, O.; Jolly, P. W.; Krüger, C. und Verhovnik, G. P. J. (1997): *The Role of Metallacycles in the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene*. In: Organometallics, Vol. 16, 8, S. 1511–1513.
- Ernst, S. und Petzny, W. (2005): *Chemierohstoffe aus Erdöl und Erdgas*. In: Dittmeier, R.; Keim, W.; Kreysa, G. und Oberholz, A. (Hrsg.) *Chemische Technik: Prozesse und Produkte - Band 4: Energieträger, Organische Grundstoffe*. 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, S. 597–602.
- Fernald, H. B.; Gwynn, B. H. und Kresge, A. N. (1968): *Verfahren zum Polymerisieren von Äthylen* Patent DE1443927Gulf Research & Development Company.
- Fong, A.; Peters, B. und Scott, S. L. (2016): *One-Electron-Redox Activation of the Reduced Phillips Polymerization Catalyst, via Alkylchromium(IV) Homolysis: A Computational Assessment*. In: ACS Catalysis, Vol. 6, 9, S. 6073–6085.
- Forstner, J.; Unser, S. und Schweppe, R. (2015): *Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Verbindungen* Patent WO2015169800Fraunhofergesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

- Freeman, J. W.; Buster, J. L. und Knudsen, R. D. (1999): *Olefin production* Patent US5856257Phillips Petroleum Company.
- Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E. und Goldberg, K. I. (2010): *NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist*. In: *Organometallics*, Vol. 29, 9, S. 2176–2179.
- Gallon, J.; Esteban, J.; Bouzbouz, S.; Campbell, M.; Reymond, S. und Cossy, J. (2012): *Formal Synthesis of Dictyostatin and Synthesis of Two Dictyostatin Analogues*. In: *Chemistry – A European Journal*, Vol. 18, 37, S. 11788–11797.
- Geldern, T. W. von; Tasker, A. S.; Sorensen, B. K.; Winn, M.; Szczepankiewicz, B. G.; Dixon, D. B.; Chiou, W. J.; Wang, L.; Wessale, J. L.; Adler, A.; Marsh, K. C.; Nguyen, B. und Opgenorth, T. J. (1999): *Pyrrolidine-3-carboxylic Acids as Endothelin Antagonists. 4. Side Chain Conformational Restriction Leads to ET_B Selectivity*. In: *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 42, 18, S. 3668–3678.
- Gregory, W. (1857): *Handbook of Organic Chemistry*: Fourth American Edition, A. S. Barnes & Co.: New York.
- Griesbaum, K.; Behr, A.; Biedenkapp, D.; Voges, H.-W.; Garbe, D.; Paetz, C.; Collin, G.; Mayer, D.; Höke, H. und Schmidt, R. (2013): *Hydrocarbons*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
- Habermeyer, F. und Geldsetzer, M. (2012): *Dieselmotortreibstoff*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Hallpap, P.; Heublein, G.; Nieke, C.; Reinhold, J.; Eizner, Y. und Kolstov, A. I. (1986): *Zur Wechselwirkung von Donoren mit Alkylaluminiumhalogeniden. III. CNDO/2-Modellrechnungen*. In: *Journal für praktische Chemie*, Vol. 328, 5-6, S. 750–754.
- Hartmann, M. und Studer, A. (2014): *Cyclizing Radical Carboiodination, Carbotelluration, and Carboaminoxylation of Aryl Amines*. In: *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 53, 31, S. 8180–8183.
- Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N. und Keim, W. (2004): *The impact of P substituents on the oligomerization of ethylene with nickel 2-diphenyl and 2-dicyclohexylphosphinophenolate phosphine catalysts*. In: *Journal of Catalysis*, Vol. 225, 1, S. 16–23.
- Heinicke, J.; Peulecke, N.; Köhler, M.; He, M. und Keim, W. (2005): *Tuning of nickel 2-phosphinophenolates – catalysts for oligomerization and polymerization of ethylene*. In: *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 690, 10, S. 2449–2457.
- Hesse, M.; Meier, H. und Zeeh, B. (2005): *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*: 7. Auflage, Thieme: Stuttgart.

- Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H. und Walther, D. (1986): *Anorganische Synthesechemie: Ein integriertes Praktikum*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo.
- Hidai, M.; Kashiwagi, T.; Ikeuchi, T. und Uchida, Y. (1971): *Oxidative Additions to Nickel(0): Preparation and Properties of a New Series of Arylnickel(II) Complexes*. In: Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 30, S. 279–282.
- Hirose, K. und Keim, W. (1992): *Olefin oligomerization with nickel PO chelate complexes*. In: Journal of Molecular Catalysis, Vol. 73, 3, S. 271–276.
- Hofsløkken, N. U. und Skattebøl, L. (1999): *Convenient Method for the ortho-Formylation of Phenols*. In: Acta Chemica Scandinavica, Vol. 53, S. 258–262.
- Hogan, J. P. und Banks, R. L. (1958): *Polymers and production thereof* Patent US2825721Phillips Petroleum Company.
- Hu, T.; Li, Y.-G.; Liu, J.-Y. und Li, Y.-S. (2007): *Syntheses and Ethylene Polymerization Behavior of Supported Salicylaldimine-Based Neutral Nickel(II) Catalysts*. In: Organometallics, Vol. 26, 10, S. 2609–2615.
- Hünig, S.; Kreitmeier, P.; Märkl, G. und Sauer, J. (2006): *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*. Lehmanns Media LOB.de: Berlin.
- Kaminsky, W. (1998): *Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization*. In: Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, Vol. 1998, 9, S. 1413–1418.
- Kaschube, W.; Pörschke, K. R. und Wilke, G. (1988a): *tmeda-Nickel-Komplexe: III. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)-(dimethyl)nickel(II)*. In: Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 355, 1–3, S. 525–532.
- Kaschube, W.; Pörschke, K.-R.; Angermund, K.; Krüger, C. und Wilke, G. (1988b): *Zur Lewis-Acidität von Nickel(0), X. Diorganylmagnesium-Komplexe von Nickel(0): (TMEDA)MgCH₃(μ-CH₃)Ni(C₂H₄)₂*. In: Chemische Berichte, Vol. 121, 11, S. 1921–1929.
- Keim, W. (1984): *Vor- und Nachteile der homogenen Übergangsmetallkatalyse, dargestellt am SHOP-Prozeß*. In: Chemie Ingenieur Technik, Vol. 56, 11, S. 850–853.
- Keim, W. (2013): *Oligomerisierung von Ethen zu α-Olefinen: Erfindung und Entwicklung des Shell-Higher-Olefin-Prozesses (SHOP)*. In: Angewandte Chemie, Vol. 125, 48, S. 12722–12726.
- Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R. und Krüger, C. (1978): *Novel Coordination of (Benzoylmethylene)triphenylphosphorane in a Nickel Oligomerization Catalyst*. In: Angewandte Chemie International Edition, Vol. 17, 6, S. 466–467.
- Keim, W. und Schulz, R. P. (1994): *Chelate control in the nickel-complex catalysed homogeneous oligomerization of ethylene*. In: Journal of Molecular Catalysis, Vol. 92, 1, S. 21–33.
- Kende, A. S.; Liebeskind, L. S. und Braitsch, D. M. (1975): *In Situ Generation of a Solvated Zerovalent Nickel Reagent. Biaryl Formation*. In: Tetrahedron Letters, Vol. 16, 39, S. 3375–3378.

- Kim, H. M.; Kim, Y. G.; Cho, Y. J.; Kwon, H. J.; Kim, B. O. und Kim, S. M. (2011): *Novel organic electroluminescent compounds and organic electroluminescent device using the same Patent* WO2011093609 Rohm and Haas Electronic Materials Korea Ltd.
- Kissin, Y. V. und Brandolini, A. J. (2008): *Chemistry of Olefin Polymerization Reactions with Chromium-Based Catalysts*. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 16, S. 5330–5347.
- Klabunde, U.; Mulhaupt, R.; Herskovitz, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J. und Ittel, S. D. (1987): *Ethylene Homopolymerization with P,O-chelated Nickel Catalysts*. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 25, 7, S. 1989–2003.
- Klein, H.-F. und Bickelhaupt, A. (1996): *Methylnickel compounds containing trimethylphosphine and salicylaldiminato (N:O) ligands*. In: *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 248, S. 111–114.
- DIN EN 590: 2014-04, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldiesellost - Anforderungen und Prüfverfahren*. Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- DIN EN 228: 2014-10, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren*. Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- Kuhn, P.; Semeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Lutz, P. J.; Louis, R. und Neuburger, M. (2006a): *Catalytic applications of keto-stabilised phosphorus ylides based on a macrocyclic scaffold: calixarenes with one or two pendant Ni(P,O)-subunits as ethylene oligomerisation and polymerisation catalysts*. In: *Dalton Transactions*, 30, S. 3647–3659.
- Kuhn, P.; Semeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Neuburger, M. und Mota, A. (2006b): *Ethylene Oligomerisation and Polymerisation with Nickel Phosphanylenolates Bearing Electron-Withdrawing Substituents: Structure–Reactivity Relationships*. In: *Chemistry – A European Journal*, Vol. 12, 20, S. 5210–5219.
- Kuhn, P.; Semeril, D.; Matt, D.; Chetcuti, M. J. und Lutz, P. (2007): *Structure-reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene*. In: *Dalton Transactions*, Vol. 2007, 5, S. 515–528.
- Kuhn, P.; Sémeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Lutz, P. und Welter, R. (2005): *An Efficient Keim-Type Catalyst Based on an Electron-Poor P,O-Chelate; Tuning the Selectivity of Ethylene Oligomerisation towards Short α -Olefins*. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2005, 8, S. 1477–1481.
- Kumarasamy, E.; Raghunathan, R.; Jockusch, S.; Ugrinov, A. und Sivaguru, J. (2014): *Tailoring atropisomeric maleimides for stereospecific [2+2]-photocycloaddition – Photochemical and photophysical investigations leading to visible light photocatalysis*. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, 24, S. 8729–8737.
- Lanier, C. W. (1975): *Process for the production of olefins* Patent US3906053 Ethyl Corporation.
- Leeuwen, P. W. van; Clément, N. D. und Tschan, M. J.-L. (2011): *New processes for the selective production of 1-octene*. In: *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 255, 13-14, S. 1499–1517.

- Liu, C.; Song, X.; Ni, Q. und Qiu, J. (2012): *Facile synthesis of mono-, bis- and tris-aryl-substituted aniline derivatives in aqueous DMF*. In: *Arkivoc*, Vol. 2012, 9, S. 62–75.
- Manyik, R. M.; Walker, W. E. und Wilson, T. P. (1977): *A Soluble Chromium-Based Catalyst for Ethylene Trimerization and Polymerization*. In: *Journal of Catalysis*, Vol. 47, 2, S. 197–209.
- Matt, D.; Sutter-Beydoun, N.; Brunette, J. P.; Balegrone, F. und Grandjean, D. (1993): *Hybrid Ligands. A New Route to (Carbamoylmethyl)phosphines. Molecular Structure of [(o-C₆H₄CH₂NMe₂)Pd{Ph₂P-cyclo-C=C(O)N(Ph)N=C(Me)}]*. In: *Inorganic Chemistry*, Vol. 32, 16, S. 3488–3492.
- McDaniel, M. P. (2010): *Chapter 3 - A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization*. In: Gates, B. und Knözinger, H. (Hrsg.) *Advances in Catalysis*. 53. Auflage, Elsevier Inc.: Amsterdam, S. 123–606.
- McGuinness, D. S. (2011): *Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond*. In: *Chemical Reviews*, Vol. 111, 3, S. 2321–2341.
- McNaught, A. D. und Wilkinson, A. (1997): *most probable distribution (in macromolecular assemblies)*. In: IUPAC (Hrsg.) *Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book*. 2. Auflage, Blackwell Scientific Publications: Oxford. Online: <http://goldbook.iupac.org/M04035.html> (abgerufen am: 21.03.2016).
- McNaught, A. D. und Wilkinson, A. (1997): *Poisson distribution*. In: IUPAC (Hrsg.) *Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book*. 2. Auflage, Blackwell Scientific Publications: Oxford. Online: <http://goldbook.iupac.org/P04707.html> (abgerufen am: 21.03.2016).
- Meijboom, N.; Schaverien, C. J. und Orpen, A. G. (1990): *Organometallic Chemistry of Chromium(VI): Synthesis of Chromium(VI) Alkyls and Their Precursors. X-ray Crystal Structure of the Metallacycle Cr(N^tBu)₂{o-(CHSiMe₃)₂C₆H₄}*. In: *Organometallics*, Vol. 9, 3, S. 774–782.
- Miller, E. V. (1947): *The Story of Ethylene*. In: *The Scientific Monthly*, Vol. 65, 4, S. 335–342.
- Monteiro, A. L.; Souza, M. O. de und Souza, R. F. de (1996): *Low pressure ethylene oligomerization with a nickel-P[^]O complex*. In: *Polymer Bulletin*, Vol. 36, 3, S. 331–336.
- Morgan, D. L.; Martinez-Castro, N. und Storey, R. F. (2010): *End-Quenching of TiCl₄-Catalyzed Quasiliving Polyisobutylene with Alkoxybenzenes for Direct Chain End Functionalization*. In: *Macromolecules*, Vol. 43, 21, S. 8724–8740.
- Müller, U.; Keim, W.; Krüger, C. und Betz, P. (1989): *[(Ph₂PCH₂C(CF₃)₂O)NiH(PCy₃)]*: Support for a Nickel Hydride Mechanism in Ethene Oligomerization. In: *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 28, 8, S. 1011–1013.
- Nagahama, K.; Ogawa, T.; Fujii, T.; Tazaki, M.; Tanase, S.; Morino, Y. und Fukuda, H. (1991): *Purification and properties of an ethylene-forming enzyme from Pseudomonas syringae pv. phaseolicola PK2*. In: *Journal of General Microbiology*, Vol. 137, 10, S. 2281–2286.

- Narodoslawsky, M. (2009): *Fischer-Tropsch-Diesel*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Narodoslawsky, M. und Geldsetzer, F. (2009): *Biodiesel*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- NIST Mass Spectrometry Data Center, S.E. Stein (director) (2014): *Mass Spectra - 1-Butene*. In: Linstrom, P. J. und Mallard, W. G. (Hrsg.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Online: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106989&Units=SI&Mask=200> (abgerufen am: 27.06.17).
- NIST Mass Spectrometry Data Center, S.E. Stein (director) (2014): *Mass Spectra - 2-Butene*. In: Linstrom, P. J. und Mallard, W. G. (Hrsg.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Online: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C107017&Units=SI&Mask=200> (abgerufen am: 27.06.17).
- NIST Mass Spectrometry Data Center, S.E. Stein (director) (2014): *Mass Spectra - 2-Methyl-2-pentene*. In: Linstrom, P. J. und Mallard, W. G. (Hrsg.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Online: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C625274&Units=SI&Mask=200> (abgerufen am: 27.06.17).
- NIST Mass Spectrometry Data Center, S.E. Stein (director) (2014): *Mass Spectra - 3-Methyl-1-pentene*. In: Linstrom, P. J. und Mallard, W. G. (Hrsg.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Online: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C760203&Units=SI&Mask=200> (abgerufen am: 27.06.17).
- NIST Mass Spectrometry Data Center, S.E. Stein (director) (2014): *Mass Spectra - Cyclohexane*. In: Linstrom, P. J. und Mallard, W. G. (Hrsg.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Online: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110827&Units=SI&Mask=200> (abgerufen am: 27.06.17).
- NIST Mass Spectrometry Data Center, S.E. Stein (director) (2014): *Mass Spectra - Isobutene*. In: Linstrom, P. J. und Mallard, W. G. (Hrsg.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Online: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115117&Units=SI&Mask=200> (abgerufen am: 27.06.17).
- NIST Mass Spectrometry Data Center, S.E. Stein (director) (2014): *Mass Spectra - Methylcyclopentane*. In: Linstrom, P. J. und Mallard, W. G. (Hrsg.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg. Online: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C96377&Units=SI&Mask=200> (abgerufen am: 27.06.17).

- OGJ Editors (2014): *Sasol advances US ethylene projects*. In: Oil & Gas Journal. Online: <http://www.ogj.com/articles/2014/03/sasol-advances-us-ethylene-projects.html> (abgerufen am: 23. 03. 2016).
- Orda-Zgadaj, M. und Abraham, W. (2007): *Photoswitchable Macrocycles Incorporating Acridane Moieties*. In: Synthesis, Vol. 2007, 21, S. 3345–3356.
- Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S. und Morgan, D. H. (2005a): *Mechanistic Investigations of the Ethylene Tetramerisation Reaction*. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 127, 30, S. 10723–10730.
- Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A. und Otto, S. (2005b): *Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands*. In: Chemical Communications, Vol. 2005, 5, S. 622–624.
- Peitz, S.; Aluri, B. R.; Peulecke, N.; Muller, B. H.; Wohl, A.; Muller, W.; Al-Hazmi, M. H.; Mosa, F. M. und Rosenthal, U. (2010): *An Alternative Mechanistic Concept for Homogeneous Selective Ethylene Oligomerization of Chromium-Based Catalysts: Binuclear Metallacycles as a Reason for 1-Octene Selectivity?* In: Chemistry – A European Journal, Vol. 16, 26, S. 7670–7676.
- Peuckert, M. und Keim, W. (1983): *A New Nickel Complex for the Oligomerization of Ethylene*. In: Organometallics, Vol. 2, 5, S. 594–597.
- Pietsch, J.; Braunstein, P. und Chauvin, Y. (1998): *Nickel phenyl complexes with chelating κ^2 -P,O ligands as catalysts for the oligomerization of ethylene into linear α -olefins*. In: New Journal of Chemistry, Vol. 22, 5, S. 467–472.
- Pötsch, W. R.; Fischer, A.; Müller, W. und Cassebaum, H. (1988): *Lexikon bedeutender Chemiker*. VEB Bibliographisches Institut: Leipzig.
- Prochazka, R.; Bitterlich, S.; Machhammer, O.; Deuerlein, S.; Klingler, D.; Pantouflas, E.; Kindler, A.; Zoels, B.; Werther, J.; Hartge, E.-U.; Wang, P.; Schult, B.; Rimoschat, F. und Rohde, H. (2011): *Verfahren zu Herstellung wenigstens eines niedermolekularen aromatischen Wertstoffs aus einem ligninhaltigen Ausgangsmaterial* Patent WO2011138357BASF SE.
- Reagen, W. K. (1991): *Process for olefin polymerization* Patent EP0417477Phillips Petroleum Company.
- Reagen, W. K.; Freeman, J. W.; Conroy, B. K.; Pettijohn, T. M. und Benham, E. A. (1994): *Process for the preparation of a catalyst for olefin polymerization* Patent EP0608447Phillips Petroleum Company.
- Reagen, W. K.; Pettijohn, T. M.; Freeman, J. W. und Benham, E. A. (1998): *Process for olefin polymerization* Patent US5786431Phillips Petroleum Company.

- Rensburg, W. J. van; Grové, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J. und Steynberg, P. J. (2004): *A DFT Study toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization*. In: *Organometallics*, Vol. 23, 6, S. 1207–1222.
- Rice, F. O. (1931): *The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. I. Saturated Hydrocarbons*. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 53, 5, S. 1959–1972.
- Riepl, H.; Herrmann, W. A. und Rohrmann, J. (1991): *Metallocene mit bicyclischen Cyclopentadienderivaten als Liganden, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatoren* Patent EP0490256Hoechst Aktiengesellschaft.
- Roempp Online (2002): *Cetan-Zahl*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Roempp Online (2002): *Fischer-Tropsch-Synthese*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Roempp Online (2002): *Octan-Zahl*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Roempp Online (2002): *Synthesegas*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Sajjadi, B.; Raman, A. A. A. und Arandiyan, H. (2016): *A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 63, S. 62–92.
- Sassian, M.; Panov, D. und Tuulmets, A. (2002): *Grignard reagents in toluene solutions*. In: *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 16, 9, S. 525–529.
- Schenk, N. J.; Biesbroek, A.; Heeres, A. und Heeres, H. J. (2015): *Process for the preparation of aromatic compounds* Patent WO2015047085BioBTX B.V., Rijksuniversiteit Groningen, KNN Advies B.V., Syncom B.V.
- Schlenk, W. und Schlenk, W., jun. (1929): *Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen*. In: *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Vol. 62, 4, S. 920–924.
- Schönleber, N. (2009): *Entwicklung der Nahrungsmittelnachfrage und der Angebotspotentiale der Landwirtschaft in der Europäischen Union*. Dissertation, Universität Hohenheim, Fakultät Agrarwissenschaften: Stuttgart.
- Sharma, S. S.; Ramani, J. V.; Dalwadi, D. P.; Bhalodia, J. J.; Patel, N. K.; Patel, D. D. und Patel, R. K. (2011): *New Ternary Transition Metal Complexes of 2-[(2-aminophenyl)imino] methyl}Phenol and Metformin: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity*. In: *E-Journal of Chemistry*, Vol. 8, 1, S. 361–367.
- Sigma-Aldrich (2015a): *Methylaluminoxan-Lösung (Prod.-Nr. 404594), Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 453/2010*. Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Steinheim.
- Sigma-Aldrich (2015b): *Trimethylaluminium (Prod.-Nr. 257222), Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006*. Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Steinheim.

- Sigma-Aldrich (2016): *Triisobutylaluminum (Prod.-Nr. 257206), Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006*. Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Steinheim.
- Sinn, H. (1995): *Proposals for structure and effect of methylalumoxane based on mass balances and phase separation experiments*. In: *Macromolecular Symposia*, Vol. 97, 1, S. 27–52.
- Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.-J. und Woldt, R. (1980): „*Lebende Polymere*“ bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität. In: *Angewandte Chemie*, Vol. 92, 5, S. 396–402.
- Skupinska, J. (1991): *Oligomerization of α -Olefins to Higher Oligomers*. In: *Chemical Reviews*, Vol. 91, 4, S. 613–648.
- Socrates, G. (1994): *Infrared Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts: Second Edition*, John Wiley & Sons: Chichester.
- Song, L.; Song, S. und Huang, J. (2012): *Synthesis, Characterization and Ethylene Oligomerization Behavior of Neutral Nickel Complexes Bearing N-Fluorinated Phenyl Salicylaldiminato Chelate Ligands*. In: *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 30, 5, S. 1119–1126.
- Song, L.-P.; Zhao, W.; Huang, J.-L. und Zhu, S.-Z. (2005): *Synthesis, Characterization of Neutral Nickel Complexes Bearing N-Fluorophenylsalicylaldimine Chelate Ligands and Their Catalytic Activity to Ethylene Oligomerization*. In: *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 23, 6, S. 669–672.
- Soula, R.; Broyer, J. P.; Llauro, M. F.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J. und Saudemont, T. (2001): *Very Active Neutral P,O-Chelated Nickel Catalysts for Ethylene Polymerization*. In: *Macromolecules*, Vol. 34, 8, S. 2438–2442.
- Standley, E. A.; Smith, S. J.; Müller, P. und Jamison, T. F. (2014): *A Broadly Applicable Strategy for Entry into Homogeneous Nickel(0) Catalysts from Air-Stable Nickel(II) Complexes*. In: *Organometallics*, Vol. 33, 8, S. 2012–2018.
- Statistisches Bundesamt Deutschland (2016): *Landwirtschaftlich genutzte Fläche: über ein Viertel ist Dauergrünland*. In: *Pressemitteilungen*. Online: <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/LandForstwirtschaftFischerei/FeldfruechteGruenland/AktuellGruenland2.html> (abgerufen am: 07.12.2017).
- Sun, J.; Shan, Y.; Xu, Y.; Cui, Y.; Schumann, H. und Hummert, M. (2004): *Novel Cyclohexyl-Substituted Salicylaldiminato-Nickel(II) Complex as a Catalyst for Ethylene Homopolymerization and Copolymerization*. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 23, S. 6071–6080.
- Svejda, S. A. und Brookhart, M. (1999): *Ethylene Oligomerization and Propylene Dimerization Using Cationic (α -Diimine)nickel(II) Catalysts*. In: *Organometallics*, Vol. 18, 1, S. 65–74.
- Theopold, K. H. (2014): *Deprotonation of coordinated ethylene may start Phillips catalysis*. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 111, 32, S. 11578–11579.
- Trout, H. H. (1929): *Blood Changes Under Ethylene Anesthesia*. In: *Anesthesia & Analgesia*, Vol. 8, 1, 269-275.

- True, W. R. (2012): *Global ethylene capacity continues advance in 2011*. In: Oil & Gas Journal, Vol. 110, 7, S. 78–84.
- Venuti, M. C. (1982): *Isatoic Anhydride/4-Dimethylaminopyridine as a Reagent for ortho-Aminobenzoylation*. In: Synthesis, Vol. 1982, 4, S. 266–268.
- Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. und Day, M. W. (1998): *Neutral Nickel(II)-Based Catalysts for Ethylene Polymerization*. In: Organometallics, Vol. 17, 15, S. 3149–3151.
- Wang, K. L.-C.; Li, H. und Ecker, J. R. (2002): *Ethylene Biosynthesis and Signaling Networks*. In: The Plant Cell, Vol. 14, 131-151.
- Weingart, H.; Völksch, B. und Ullrich, M. S. (1999): *Comparison of Ethylene Production by Pseudomonas syringae and Ralstonia solanacearum*. In: Phytopathology, Vol. 89, 5, S. 360–365.
- Whiteley, K. S. (2012): *Polyethylene*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
- Wolf, C.; Liu, S.; Mei, X.; August, A. T. und Casimir, M. D. (2006): *Regioselective Copper-Catalyzed Amination of Bromobenzoic Acids Using Aliphatic and Aromatic Amines*. In: The Journal of Organic Chemistry, Vol. 71, 8, S. 3270–3273.
- Wolf, D. (2006): *Ethylenoxid*. In: *Thieme Roempp Online*. Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart.
- Yang, Y.; Liu, Z.; Cheng, R.; He, X. und Liu, B. (2014): *Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System*. In: Organometallics, Vol. 33, 10, S. 2599–2607.
- Yanowitz, J.; Ratcliff, M. A.; McCormick, R. L.; Taylor, J. D. und Murphy, M. J. (2014): *Compendium of Experimental Cetane Numbers*. NREL National Renewable Energy Laboratory.
- Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H. und Bansleben, D. A. (2000): *Neutral, Single-Component Nickel (II) Polyolefin Catalysts That Tolerate Heteroatoms*. In: Science, Vol. 287, 5452, S. 460–462.
- Yuan, J.; Wang, F.; Yuan, B.; Jia, Z.; Song, F. und Li, J. (2013): *Highly active ortho-phenyl substituted α -diimine Nickel(II) catalysts for "chain walking polymerization" of ethylene: Synthesis of the nanosized dendritic polyethylene*. In: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 370, S. 132–139.
- Zeller, A.; Herdtweck, E. und Strassner, T. (2003): *Structural Characterization and a New One-Pot Synthesis of trans-Chloro(phenyl)bis(triphenylphosphane)nickel(II)*. In: European Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 2003, 9, S. 1802–1806.
- Zeller, A.; Herdtweck, E. und Strassner, T. (2004): *Thermochemistry, singlet–triplet gap and crystal structure of (tetramethylethylenediamine)nickelbis(acetylacetonate) [(TMEDA)Ni(acac)₂]*. In: Inorganic Chemistry Communications, Vol. 7, 2, S. 296–301.

- Zhang, D.; Jin, G.-X. und Hu, N. (2002): *Self-immobilized catalysts for ethylene polymerization: neutral, single-component salicylaldiminato phenyl nickel(II) complexes bearing allyl substituents*. In: *Chemical Communications*, Vol. 2002, 6, S. 574–575.
- Ziegler, K. (1952): *Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe*. In: *Angewandte Chemie*, Vol. 64, 12, S. 323–329.
- Ziegler, K. (1964): *Folgen und Werdegang einer Erfindung; Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963*. In: *Angewandte Chemie*, Vol. 76, 13, S. 545–553.
- Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H. und Martin, H. (1955a): *Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen*. In: *Angewandte Chemie*, Vol. 67, 16, S. 426.
- Ziegler, K. und Martin, H. (1960): *Production of dimers and low molecular polymerization products from ethylene* Patent US2943125.
- Ziegler, K.; Nagel, K. und Patheiger, M. (1955b): *Metallorganische Verbindungen. XX. Lithium- und Magnesium-Methylen*. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 282, S. 345–351.
- Zimmermann, H. und Walzl, R. (2012): *Ethylene*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
- Zuideveld, M. A.; Wehrmann, P.; Rohr, C. und Mecking, S. (2004): *Remote substituents controlling catalytic polymerization by very active and robust neutral nickel(II) complexes*. In: *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, 7, S. 869–873.

Anhang A Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Cossee-Arlman-Mechanismus der Polymerisation von Ethen mit einem Ziegler-Katalysator (COSSEE 1964; ARLMAN & COSSEE 1964).....	26
Abb. 2.2:	Strukturen einiger Kaminsky-Katalysatoren (KAMINSKY 1998).....	27
Abb. 2.3:	Mögliche Strukturen von Methylaluminoxan-Oligomeren (CHEN & MARKS 2000).....	27
Abb. 2.4:	Struktur des immobilisierten, kalzinierten Phillips-Katalysators und des möglichen aktiven Zentrums (THEOPOLD 2014).....	28
Abb. 2.5:	Mögliche Reaktionswege zur Bildung der katalytisch aktiven Cr(III)-Spezies in der Phillips-Polymerisierung von Ethen (FONG et al. 2016).....	29
Abb. 2.6:	Reaktionsschema der aluminiumalkyl-katalysierten Oligomerisierung von Ethen (ZIEGLER 1952; BEHR 2005).	31
Abb. 2.7:	Beispielhafte Poisson- (rechts) und Schulz-Flory-Verteilungen (links) mit $x = 1-25$ und verschiedenen Werten für a	32
Abb. 2.8:	Schematische Darstellung des Shell Higher Olefin Prozesses (KEIM 2013).	34
Abb. 2.9:	Strukturformeln einiger SHOP-Katalysatoren (KEIM et al. 1978; KEIM 1984).....	34
Abb. 2.10:	Synthese des SHOP-Katalysators aus einem Phosphor-Ylid, Triphenylphosphin und Nickel(0) (KEIM et al. 1978).....	35
Abb. 2.11:	Bildung der aktiven Spezies und katalytischer Kreislauf des Shell Higher Olefin Process (KEIM 1984; KUHN et al. 2007).....	36
Abb. 2.12:	Metallazyklischer Mechanismus der selektiven Ethylentrimerisierung mit dem Phillips-System (MANYIK et al. 1977; RENSBURG et al. 2004; DIXON et al. 2004).....	38
Abb. 2.13:	Strukturen der ersten PNP-Chelatliganden zur selektiven Tri- (a) und Tetra- merisierung (b) von Ethylen. (CARTER et al. 2002; BOLLMANN et al. 2004).....	39
Abb. 2.14:	Mögliche Schlüssel-Intermediate des Reaktionsmechanismus der Chrom-katalysierten Tetramerisierung von Ethen.	41
Abb. 2.15:	Allgemeine Struktur SHOP-artiger Nickelkomplexe.	42
Abb. 2.16:	Gleichgewicht der Koordination von Ethen und des Liganden L an das aktive Zentrum eines SHOP-Katalysators. (KUHN et al. 2007).....	42
Abb. 2.17:	Postulierter Mechanismus des Kettenabbruchs bei der Oligomerisierung mit einem SHOP-Katalysator in Anwesenheit eines koordinierten Liganden L (hier PPh_3). (KUHN et al. 2006b).....	43
Abb. 2.18:	Katalytisch inaktive, bis-ligierte Form des SHOP-Katalysators. (KLABUNDE et al. 1987).....	45
Abb. 2.19:	Strukturformeln einiger, am P,O-Chelat-Rückgrat modifizierter SHOP-Katalysatoren (KLABUNDE et al. 1987; SOULA et al. 2001; BRAUNSTEIN et al. 1994; KUHN et al. 2005).....	45
Abb. 2.20:	Strukturformeln von Phosphanylcarboxylato-SHOP-Komplexen mit vergrößertem Ni(P,O)-Ring (KEIM & SCHULZ 1994; KUHN et al. 2007).....	48
Abb. 2.21:	Neutrale Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren zur Polymerisation von Ethylen nach Grubbs et al. (WANG et al. 1998).....	49
Abb. 2.22:	Möglicher Reaktionsmechanismus der Ethylenpolymerisation mit Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren basierend auf den in der NMR-Spektroskopie gefundenen Phosphin-Spezies (YOUNKIN et al. 2000).....	51
Abb. 2.23:	Strukturformeln einiger ausgewählter Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren zur Ethylenpolymerisation basierend auf dem Komplexen von Grubbs et al. (SUN et al. 2004; ZHANG et al. 2002; HU et al. 2007; ZUIDVELD et al. 2004; CHEN et al. 2007).....	52
Abb. 2.24:	Fluorierte Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren zur Oligomerisierung von Ethylen (SONG et al. 2005; SONG et al. 2012).....	54

Abb. 2.25: Möglicher Mechanismus der Kettenisomerisierung zur Bildung von internen und verzweigten Olefinen mit Salicylaldiminato-Nickel-Katalysatoren (SONG et al. 2012; SVEJDA & BROOKHART 1999).	56
Abb. 3.1: Strukturformeln der neuen Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe.	60
Abb. 3.2: Allgemeines Schema der säurekatalysierte Kondensationsreaktion zur Bildung Salicylaldimine.	61
Abb. 3.3: Ortho-Formylierung von 2-Phenylphenol zu 2-Hydroxy-3-phenylbenzaldehyd (1).	61
Abb. 3.4: Synthese von 5-Chlor-2-isopropoxyanilin (4) aus 5-Chlor-2-hydroxyanilin.	62
Abb. 3.5: Synthese von 2,6-Dibrom-4-fluoranilin (5) und 2,6-Diphenyl-4-fluoranilin (6) aus 4-Fluoranilin.	63
Abb. 3.6: Synthese von 2,6-Diisopropoxyanilin (9) aus 2-Nitroresorcin.	63
Abb. 3.7: Bromierung von 4-Nitroanilin zu 2,6-Dibrom-4-Nitroanilin (7).	64
Abb. 3.8: Steglich-Veresterung von Isatosäureanhydrid und Phenol zu 2-Aminobenzoessäure-phenylester (10).	64
Abb. 3.9: Strukturformeln und Ausbeuten aller synthetisierten Salicylaldimine.	65
Abb. 3.10: Strukturformeln der nicht erfolgreich synthetisierten Salicylaldimine.	66
Abb. 3.11: ¹ H-NMR-Spektrum von Salicylaldimin L1	67
Abb. 3.12: ¹³ C-NMR-Spektrum von Salicylaldimin L1	68
Abb. 3.13: Infrarot-Spektrum von Salicylaldimin L3	69
Abb. 3.14: Reaktionsschema der Synthese der Salicylaldiminato-Nickel-Komplexe K1–K10 durch Überführen der Salicylaldimin-Liganden in die entsprechenden Natriumsalze und deren Reaktion mit der Nickel-Vorstufe trans-[NiClPh(PPh ₃) ₂] (14).	69
Abb. 3.15: Synthese von trans-Chlor(phenyl)bis(triphenylphosphin)nickel(II) (14) aus Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat über Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-Dichlorid (13).	70
Abb. 3.16: ¹ H-NMR-Spektrum von Trans-[NiClPh(PPh ₃) ₂] (14).	72
Abb. 3.17: ³¹ P-NMR-Spektrum der Mischung aus trans-[NiClPh(PPh ₃) ₂] (14) (21,80 ppm) und Komplex K3 (26,30 ppm) erhalten bei der Synthese von K3	74
Abb. 3.18: Aromatischer Bereich des ¹ H-NMR-Spektrums von Komplex K2	75
Abb. 3.19: Aromatischer Bereich des ¹³ C-NMR-Spektrums von Komplex K2	76
Abb. 3.20: Syntheschema von Phosphin-freien Salicylaldiminato-Nickel-Komplexen mit einem labilen Acetonitril-Liganden (CONNOR et al. 2003).	77
Abb. 3.21: Synthese von [(tmeda)NiMe ₂] (17) über [(tmeda)Ni(acac) ₂] (15) und [(tmeda)MgMe ₂] (16).	78
Abb. 3.22: Schlenk-Gleichgewicht von Methylmagnesiumchlorid und Gewinnung von Dimethylmagnesium durch Ausfällung von MgCl ₂ -Dioxanat (SCHLENK & SCHLENK JUN. 1929).	79
Abb. 3.23: Ausschnitte des ¹ H-NMR-Spektrums von Komplex 15	80
Abb. 3.24: Synthese des Liganden 1-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)ethan-1-on (L11) und Struktur der in situ generierten aktiven Spezies des SHOP-Katalysators.	81
Abb. 3.25: Synthese von [(PPh ₃)PhNi(L12)] (K7) über 1-(2-(Phenylamino)phenyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)ethan-1-on (L12).	82
Abb. 3.26: Synthese von [(PPh ₃)PhNi(L13)] (K8) aus 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on über 3-Methyl-1-phenyl-4-(diphenylphosphanyl)-1H-pyrazol-5-ol-Natriumsalz (L13).	83
Abb. 3.27: Schematische Darstellung der Oligomerisierungsapparatur.	84
Abb. 3.28: Fotografie der finalen Oligomerisierungsapparatur.	84
Abb. 3.29: Fotografie der Oligomerisierungsapparatur mit einem Dreihalskolben als Reaktionsgefäß.	86
Abb. 3.30: Nahaufnahmen der Gasreinigung und der Reaktionssäule.	87
Abb. 3.31: Gaschromatographie-Spektrum der Al ₂ O ₃ -filtrierte Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit K2 und AlEt ₂ Cl.	94

Abb. 3.32: Gaschromatographie-Spektrum der Al ₂ O ₃ -filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit K3 und AlEt ₂ Cl.....	95
Abb. 3.33: Gaschromatographie-Spektrum der Al ₂ O ₃ -filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit K6 und AlEt ₂ Cl.....	95
Abb. 3.34: Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol mit Alkenen durch AlEtCl ₂	96
Abb. 3.35: Gaschromatographie-Spektrum der Al ₂ O ₃ -filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit K2 und AlEtCl ₂	98
Abb. 3.36: Gaschromatographie-Spektrum der Al ₂ O ₃ -filtrierten Reaktionsmischung der Oligomerisierung von Ethen mit K3 und AlEtCl ₂	98
Abb. 3.37: Gaschromatographie-Spektren der Al ₂ O ₃ -filtrierten Reaktionsmischung aus verschiedenen Oligomerisierungen von Ethen mit K6 und AlEtCl ₂	99
Abb. 3.38: Entwicklung der GC/MS-Peakflächen der C ₄ -Fraktion im Reaktionsverlauf der Oligomerisierung von Ethen mit K6 und AlEt ₂ Cl.....	101
Abb. 3.39: Entwicklung der GC/MS-Peakflächen der C ₆ -Fraktion im Reaktionsverlauf der Oligomerisierung von Ethen mit K6 und AlEt ₂ Cl.....	101
Abb. 4.1: Strukturformeln der Liganden, mit denen keine erfolgreiche Komplexsynthese möglich war.	105
Abb. 4.2: Bisligierter Nickelkomplex aus der Reaktion von Ligand L9 und [(tmeda)NiMe ₂] (17).....	105
Abb. 4.3: Ausschnitte der Gaschromatographie-Spektren der Al ₂ O ₃ -filtrierten Reaktionsmischungen der Oligomerisierung von Ethen mit K2 und 50 Äq. AlEt ₂ Cl (links) bzw. 150 Äq. AlEt ₂ Cl (rechts). ..	109

Anhang B Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Ausgewählte Kennwerte von Motorkraftstoffen nach DIN EN 228 (DIN EN 228 2014).....	18
Tab. 2.2:	Motor- (MOZ) und Research-Octanzahlen (ROZ) einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffverbindungen. (ROEMPP ONLINE 2002c; BALABAN et al. 1992)	19
Tab. 2.3:	Cetanzahlen (CZ) einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffverbindungen. (BACHA et al. 2007; YANOWITZ et al. 2014)	21
Tab. 2.4:	Ausgewählte Kennwerte von Dieselmotorkraftstoffen nach DIN EN 590 (DIN EN 590 2014).	22
Tab. 2.5:	Eigenschaften verschiedener organischer Stoffgruppen in Bezug auf ihre Eignung als Dieselmotorkraftstoff. (DABELSTEIN et al. 2012; SAJJADI et al. 2016)	22
Tab. 2.6:	Einfluss des Phosphin-Liganden auf die Produktverteilung (Butene, leichte Oligomere, wachsartige Oligomere und Polymere) bei der Oligo- und Polymerisierung von Ethen mit einem Phosphanylphenolato-Nickel-Katalysator. (HEINICKE et al. 2004)	43
Tab. 2.7:	Ethenoligomerisierung durch SHOP-Katalysatoren mit intramolekularen H-Brückenbindungen im Phosphanylphenolato-Liganden (BRAUNSTEIN et al. 2005).	46
Tab. 3.1:	Ergebnisse der katalytischen Ethenoligomerisierung mit den Salicylaldiminato-Komplexen K1 – K6 und AlEt ₂ Cl als Cokatalysator.....	91
Tab. 3.2:	Ergebnisse der katalytischen Ethenoligomerisierung mit den Salicylaldiminato-Komplexen K1 – K6 und AlEtCl ₂ als Cokatalysator.....	92
Tab. 3.3:	Oligomerisierungsreaktionen bei veränderten Reaktionsbedingungen im Vergleich zu den Standardbedingungen.	93
Tab. 5.1:	Oligomerisierungsreaktionen mit aluminiumorganischen Cokatalysatoren.	152
Tab. 5.2:	Oligomerisierungsreaktionen mit alternativen (Co-)Katalysatoren und Lösungsmitteln.	154

Anhang C Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CZ	Cetanzahl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
EAO	Ethylaluminoxan
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektroskopie
HDPE	High Density Polyethylene
<i>i</i> -BAO	<i>iso</i> -Butylaluminoxan
IR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie
LDPE	Low Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MAO	Methylaluminoxan
MMAO	Modifiziertes Methylaluminoxan
MOZ	Motor-Octanzahl
M_w	Gewichtsmittel der Molmassen einer Polymermischung
OZ	Octanzahl
PE	Polyethylen, Polyethylenglycol
PEG	Polyethylenglycol
PVC	Polyvinylchlorid
ROZ	Research-Octanzahl
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SOZ	Straßen-Octanzahl
TEA	Triethylaluminium
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium, Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TOF	Turnover Frequency, Wechselzahl
wt%	Gewichtsprozent bzw. Massenanteil