

**Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe
als Katalysatoren für die
homogene und heterogene
Ethylenoligomerisation und –polymerisation**

Dissertation

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

vorgelegt von

Stefan Gottfried

aus Hof/Saale

2002

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

Tag der Einreichung: 26.August 2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 7.Oktober 2002

Prüfungsausschuß:

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

Prof. Dr. R. Schobert 2. Gutachter

Prof. Dr. H.-W. Schmidt

Prof. Dr. G. Krausch

Prof. Dr. K. Seifert Vorsitzender

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt in der Zeit von Dezember 1999 bis April 2002 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Helmut G. Alt

danke ich für die interessante Themenstellung und die wohlwollende Unterstützung. Sein stetes Interesse, seine Hilfsbereitschaft und seine wertvollen Ratschläge haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Dem Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT II), der Firma Chevron Phillips Chemical Company LP und der Wacker Chemie GmbH danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Max Herberhold danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Mein besonderer Dank gilt meiner Laborkollegin Dr. Christine Denner sowie meinen Laborkollegen Herrn Marc Schilling und Herrn Marcus Seitz.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Markus Helldörfer, Frau Daniela Degenkolb, Herrn Matthias Deppner, Frau Ingrid Böhmer, Herrn Christian Görl, Herrn Dr. Thomas Schmalz und Herrn Dr. Thomas Daniel für ihre freundschaftliche Hilfe und ihre vielen Ratschläge.

Außerdem gilt mein Dank den Herren Michael Gläßner und Dr. Josef Reiner für die Aufnahme zahlreicher MS- und GC/MS-Spektren, sowie Dr. Christian Erdelen für die Erstellung der HT-GPC-Analysen.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises sowie allen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl AC II für ihre Hilfs- und Gesprächsbereitschaft und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Reiner Giesa für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Zug-Dehnungs-Messungen.

Ebenso gilt mein Dank Frau Kerstin Matussek für die freundliche Hilfe bei der Durchführung der rheologischen Untersuchungen.

**GEWIDMET MEINER FAMILIE
UND
ALEX**

**“Was wir wissen, ist ein Tropfen,
was wir nicht wissen, ein Ozean.“**

- ISAAC NEWTON -

Abkürzungsverzeichnis

α	Kristallinität (mit $\Delta H_m = 290$ J/g für 100 % kristallines PE, und $\alpha = \Delta H_{m,x} / \Delta H_{m,0}$)
Abb.	Abbildung
Å	Ångström
All	Allyl
[1], [27,28]	Literaturangaben
Bu	Butyl
Bzl	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
Cp	Cyclopentadienyl-
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
\bar{D}	Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n)
δ	chemische Verschiebung in ppm
ΔH_m	Schmelzenthalpie [J/g]
d	Dublett
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Et ₂ O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
HT-GPC	Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie
HV	Hochvakuum (0.001 Torr)
Hz	Hertz
<i>i</i> -Prop	Isopropyl-
ⁿ J	Kopplung über n Bindungen
m	Multipllett
M	Metall
\bar{M}_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
\bar{M}_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
\bar{M}_z	Zentrifugemittel des Molekulargewichts

\bar{M}_n	Viskositätsmittel des Molekulargewichts
M^+	Molekülion in der Massenspektrometrie
MAO	Methylaluminoxan
m/e	Masse/Elementarladung
Me	Methyl-
Mio.	Millionen
MS	Massenspektrometrie
min.	Minute(n)
ⁿ /n-	normal
n. b.	nicht bestimmt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl-
PHT	partiell hydrolysiertes Trimethylaluminium
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
q	Quintuplett
rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde oder Singulett (in NMR-Tabellen)
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
sog.	Sogenannt
^t /t-	tertiär
t	Tonnen oder Triplet (in NMR-Tabellen)
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Peakmaximum der Aufheizkurve (DSC)
TMA	Trimethylaluminium
vgl.	vergleiche

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Allgemeiner Teil	11
1. Di(imino)pyridin-Vanadium(III)-Komplexe in der Olefinpolymerisation	11
2. Synthese und Charakterisierung der Vorstufen	12
2.1. Synthese von $VCl_3 \cdot 3THF$	12
2.2. Synthese und Charakterisierung der Ligandenvorstufen	12
2.2.1. Synthese von Di(imino)pyridin-Verbindungen	12
2.2.2. NMR spektroskopische Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Verbindungen	15
2.2.3. Massenspektroskopische Charakterisierung	17
2.2.4. Synthese und Charakterisierung eines substituierten Terpyridins	18
2.2.4.1. Synthese der Bismannich-Base	18
2.2.4.2. Charakterisierung von 29 durch Massenspektroskopie	20
2.2.4.3. Synthese von 2,6-(4,4'-Biphenyl)-Bipyridyl-Pyridin	21
2.3. Weitere strukturanaloge Verbindungen	22
3. Synthese und Charakterisierung der Komplexe	23
3.1. Synthese und Charakterisierung der Vanadiumkomplexe	23
3.1.1. Synthese der Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe	23
3.1.2. Massenspektroskopische Charakterisierung von 37	24
3.1.3. IR-Spektroskopische Untersuchung der Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe	
3.1.4. Elementaranalyse	26
3.1.5. Synthese von Vanadium(III)komplexen mit strukturähnlichen Liganden	26
3.1.6. Synthese von Di(imino)pyridin-Komplexen mit Vanadium in unterschiedlicher Oxidationsstufe	27

3.2.	Synthese der Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexe	28
3.3.	Synthese und Charakterisierung der Metallocenkomplexe	29
3.3.1.	Synthese von Cp_2TiCl_2	29
3.3.2.	Synthese von Cp_2ZrCl_2	30
3.3.3.	Synthese von Cp_2HfCl_2	31
3.3.4.	Charakterisierung der Metallocendichloride Charakterisierung der Metallocendichloride	
4.	Synthese und Charakterisierung von alkylsubstituierten Komplexen	31
4.1.	Synthese und Charakterisierung von Di(imino)pyridin-Vanadium- komplexen mit Alkyliganden	32
4.1.1.	Synthese von Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexen mit Alkyliganden	32
4.1.2.	Charakterisierung von Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexen mit Alkyliganden	34
4.2.	Synthese und Charakterisierung von Metallocenkomplexen mit Alkyliganden	34
4.2.1.	Synthese von Metallocenkomplexen mit Alkyliganden	34
4.2.2.	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Metallocenkomplexe mit Alkyliganden	36
5.	Ethylenpolymerisation und Polymeranalytik	39
5.1.	Homogene Ethylenpolymerisation und -oligomerisation	39
5.1.1.	Ergebnisse der homogenen Umsetzung von Ethylen mit Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexen	40
5.1.1.1.	Ergebnisse der Polymerisationsversuche	40
5.1.1.2.	Ergebnisse der Oligomerisationsversuche	42
5.1.1.3.	Gaschromatographische Untersuchung der Produkte aus der Ethylen- oligomerisierung	46
5.1.1.4.	Ergebnisse der Polymerisation mit strukturell ähnlichen Vanadium(III)- komplexen	49
5.1.2.	Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit Komplexen mit unterschiedlicher Oxidationsstufe des Vanadiums	50

5.1.3.	Ergebnisse der Ethylenoligomerisierung mit Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexe	50
5.1.4.	Auswirkung von veränderten Reaktionsbedingungen und von Zusätzen auf den Oligomerisierungsprozess	52
5.1.4.1.	Einfluss des Ethylenendrucks	52
5.1.4.2.	Einfluss der Temperatur	53
5.1.4.3.	Einfluss des Lösungsmittels	53
5.1.4.4.	Einfluss von Zusätzen	54
5.1.5.	Vergleich zwischen Vanadium(III)- und Eisen(II)komplexen mit gleichen Di(imino)pyridin-Liganden	55
5.1.6.	Diskussion der Ergebnisse der homogenen Ethylenpolymerisation und –oligomerisation	56
5.1.7.	Ergebnisse der homogenen Ethylenpolymerisation unter Verwendung der alkylierten Vanadium(III)komplexe als Katalysatorvorstufen	64
5.1.8.	Ergebnisse der homogenen Ethylenpolymerisation unter Verwendung der alkylierten Metallocenkomplexe als Katalysatorvorstufen	68
5.1.9.	Diskussion der Ergebnisse der Ethylenpolymerisation	73
5.1.9.1.	Diskussion der Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit Vanadium(III)-komplexen als Katalysatorvorstufen	74
5.1.9.2.	Diskussion der Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit Metallocenkomplexen als Katalysatorvorstufen	83
5.1.9.3.	Kristallinität	90
5.2.	Heterogene Ethylenpolymerisation	92
5.2.1.	Heterogene Polymerisation mit Silicagel als Trägermaterial	92
5.2.2.	Heterogene Ethylenpolymerisation mit PHT und Microgel	94
5.2.2.1.	Optimierung des H ₂ O/Al-Verhältnisses	95
5.2.2.2.	Heterogene Ethylenpolymerisation mit PHT	96
5.2.2.3.	Heterogene Ethylenpolymerisation mit Microgel als Trägermaterial	98
5.2.3.	Diskussion der Ergebnisse der heterogenen Polymerisation	99
5.3.	Katalysatormischungen	100
5.3.1.	Mischungen aus Cp ₂ ZrCl ₂ und <u>37</u>	101
5.3.2.	Mischungen aus Cp ₂ TiCl ₂ und <u>37</u>	102
5.3.3.	Mischungen aus Cp ₂ HfCl ₂ und <u>37</u>	102
5.3.4.	Polymeranalytik	103

5.3.4.1.	DSC-Messungen	103
5.3.4.2.	Zug-Dehnungs-Versuche	104
5.3.4.3.	Rheologie	105
5.3.4.4.	HT-GPC-Messungen	106
5.3.5.	Diskussion der Ergebnisse aus den Katalysatormischungen	107
Experimenteller Teil		113
6.	Versuchsvorschriften, allgemeine Arbeitstechniken und Messmethoden	113
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Ausgangschemikalien	113
6.1.1	Arbeitstechniken	113
6.1.2.	Lösungsmittel	113
6.1.3.	Ausgangskemikalien	113
6.2.	Physikalisch-chemische Meßmethoden	114
6.2.1.	NMR-Spektroskopie	114
6.2.2.	Gaschromatographie	114
6.2.3.	Massenspektrometrie	114
6.2.4.	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	115
6.2.5.	Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)	115
6.2.6.	Zug-Dehnungsmessungen an Polymerproben	115
6.3.7.	Rheologie	116
6.3.	Synthesevorschriften	116
6.3.1.	Synthesevorschrift zur Herstellung von Trichlorotris(tetrahydrofuran)-vanadium	116
6.3.2.	Synthesevorschrift für die Darstellung von Di(imino)pyridin-Verbindungen	117
6.3.3.	Synthesevorschrift für die Darstellung von Vanadiumkomplexen mit den jeweiligen Di(imino)pyridin-Verbindungen	117
6.3.4.	Synthesevorschrift zur Herstellung der Diacetylpyridin-Bismannich Base	117
6.3.5.	Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der substituierten Terpyridin-Verbindung	118

6.3.6.	Synthesevorschrift für Di(imino)pyridin-Komplexen mit Vanadium in unterschiedlicher Oxidationsstufe	118
6.3.7.	Synthesevorschrift für die Darstellung von Di(imino)pyridin-Eisen(II)-Komplexen	118
6.3.8.	Synthesevorschrift für die Darstellung von Cyclopentadienylnatrium	118
6.3.9.	Synthesevorschrift für die Darstellung von Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid	119
6.3.10.	Synthesevorschrift für die Darstellung von Hafnocendichlorid	119
6.3.11.	Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung von Vanadiumkomplexen mit Alkyl­liganden	119
6.3.12.	Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung von Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocenkomplexen mit Alkyl­liganden	120
6.4.	Polymerisation	120
6.4.1.	Homogene Polymerisation und Oligomerisation	120
6.4.2.	Ethylenpolymerisation mit Silicagel als Trägermaterial	121
6.4.3.	Synthese und Polymerisation der heterogenen Katalysatorsysteme	121
6.4.4.	Herstellung der Katalysatormischungen	122
	Zusammenfassung	123
	Summary	126
	Literaturverzeichnis	128
	Anhang	135

Einleitung

Kunststoffe nehmen in der heutigen Zeit eine immer bedeutendere Rolle ein. Dies gilt sowohl für Spezialkunststoffe, z. B. für medizinische und technische Anwendungen, als auch für Kunststoffe, die uns im täglichen Leben begegnen, wie z.B. Verpackungen.

Dabei ist die Geschichte der Kunststoffe noch relativ jung. E. Simon^[1] beobachtete 1839 die Veränderung von reinem Styrol zu einer festen Masse, die aber immer noch die gleiche relative Zusammensetzung besaß. In den folgenden Jahren wurde versucht die Molmassen von natürlichen Makromolekülen wie Stärke und Naturkautschuk über Osmoseuntersuchungen zu ermitteln^[2-4]. Jedoch wurden die erhaltenen Daten aufgrund der Höhe der Molmassen zum damaligen Zeitpunkt angezweifelt und nicht akzeptiert. Eine genauere Erklärung der Makromoleküle brachte erst H. Staudinger^[5], der in den Jahren 1941-1943 durch viele Experimente^[6-9] den Mechanismus der radikalischen Polymerisation von Styrol aufklärte^[10-13] und dafür 1953 den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Mit der Produktion von Autoreifen aus Naturkautschuk, die während des 1. Weltkriegs vor allem bei den Militärs großen Anklang fanden, wurde die Entwicklung von neuen Materialien und deren großtechnische Herstellung rapide beschleunigt. Anfang der dreißiger Jahre des 20. Jahrhunderts gelang es den Chemikern der britischen Imperial Chemical Industries (ICI) Ethylen durch radikalische Hochdruckpolymerisation zu Polyethylen zu polymerisieren^[14,15]. Das bei diesem Prozess bei Temperaturen von über 200 °C und einem Druck von über 1000 bar entstehende Polyethylen enthält sowohl Lang- als auch Kurzkettenverzweigungen und wird als LDPE (Low Density Polyethylene) bezeichnet. Dieser Prozess verschlang aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen enorme Kosten und so sollten Wege gefunden werden Polymerisationen auf katalytischem Wege durchzuführen.

J. Berzelius erwähnte das Wort Katalysator im Jahre 1835 das erste Mal. Katalyse stammt aus dem griechischen „καταλυσις“ und bedeutet „Auflösung“. Katalysatoren sind in vielen industriellen Prozessen zu finden, so z.B. beim Ostwald-Verfahren, der technischen Herstellung von Salpetersäure^[16]. Ein Katalysator dient dazu, die Aktivierungsenergie herabzusetzen und erlaubt somit mildere Reaktionsbedingungen und damit eine wirtschaftlichere Prozessführung.

Die ersten katalytischen Polymerisationen gelangen 1953 K. Ziegler^[17-20] und G. Natta^[21-23]. Sie entdeckten die katalytische Aktivität von Titanhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumalkylen bei der Polymerisation von α -Olefinen und erhielten dafür 1963 den Nobelpreis für Chemie. Durch die Entdeckung des „Phillips-Katalysators“ (Chromoxid fixiert auf Silicagel) durch Hogan und Banks^[24,25] gelang es Mitte der fünfziger Jahre Polyethylen bei niedrigem Druck und niedrigen Temperaturen katalytisch herzustellen. Das entstandene Polyethylen enthält Langkettenverzweigungen und eine hohe Dichte und wird als HDPE (High Density Polyethylene) bezeichnet. Dies waren die Anfänge der katalytischen Olefinpolymerisation.

Die meisten Katalysatortypen der Niederdruckverfahren werden als „multi-site“ Katalysatoren bezeichnet, da sie viele verschiedene polymerisationsaktive Zentren besitzen. Breslow und Newburg^[26] sowie Natta^[27] entdeckten 1957 unabhängig voneinander den ersten „single-site“ Katalysator: Titanocendichlorid, Cp_2TiCl_2 , das in Verbindung mit Aluminiumhalogeniden ein Katalysatorsystem mit nur einem aktiven Zentrum bildet und die Herstellung einheitlicher und reproduzierbarer Polymere erlaubt. Jedoch stand auch bei diesem System die geringe Aktivität einer industriellen Nutzung entgegen.

Ein Meilenstein in der Geschichte der katalytischen Olefinpolymerisation war 1980 die Einführung eines neuen Cokatalysators durch Sinn und Kaminsky^[28,29]: Methylaluminoxan (MAO). Die Kombination von MAO mit einem Metallocendichloridkomplex (Zirkonocendichlorid) lieferte hochaktive Polymerisationskatalysatoren. Von nun an konzentrierten sich viele Forschungsgruppen auf das Gebiet der Metallocenkomplex-Katalysatoren^[30]. In der Folgezeit konnten durch diese neuen Katalysatorsysteme eine Vielzahl neuer Polymere hergestellt werden, die sich in ihren Eigenschaften grundlegend unterscheiden. So konnte z.B. durch „Copolymerisation“ von Ethylen mit α -Olefinen ein Polyethylen mit definierten Kurzkettenverzweigungen hergestellt werden, das eine sehr niedrige Dichte und Kristallinität aufweist und als LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) bezeichnet wurde. Dieses Polymer zeichnet sich durch gute Verarbeitungs- und Materialeigenschaften aus.

MAO wird durch Teilhydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) hergestellt und enthält eine Mischung aus linearen, cyclischen und käfigartigen Oligomeren, die in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen^[31-38].

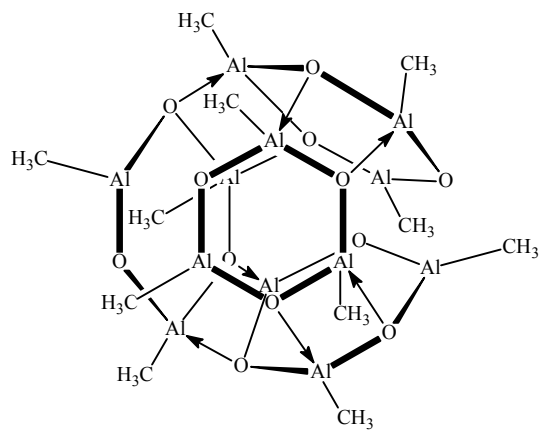
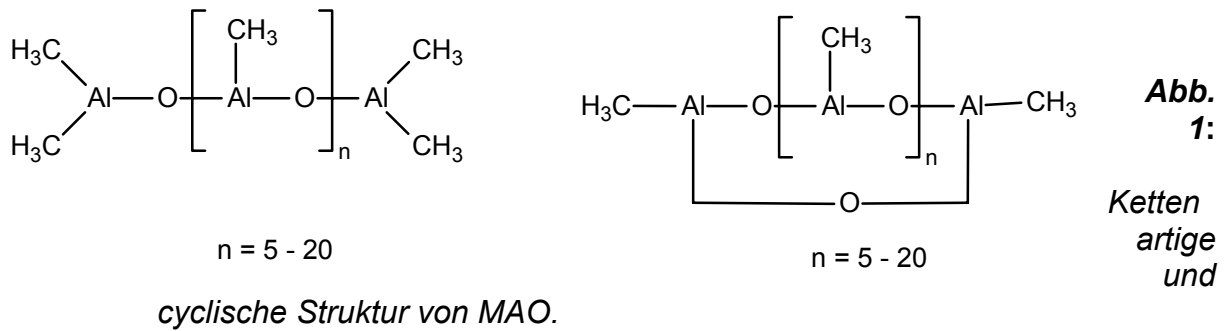


Abb. 2: Käfigartiges MAO-Assoziat.

Nach einem aktuellem Modell erfolgt die Aktivierung eines Metallocendichloridkomplexes über zwei Stufen: zuerst wird der Metallocendichloridkomplex durch MAO erschöpfend methyliert. Im zweiten Schritt abstrahiert das Lewis-acide Aluminiumzentrum ein Methylanion^[39-41]. Somit wird das polymerisationsaktive Metallocenmonomethylkation gebildet, das eine freie Koordinationsstelle am Zentralmetall besitzt^[42-48].

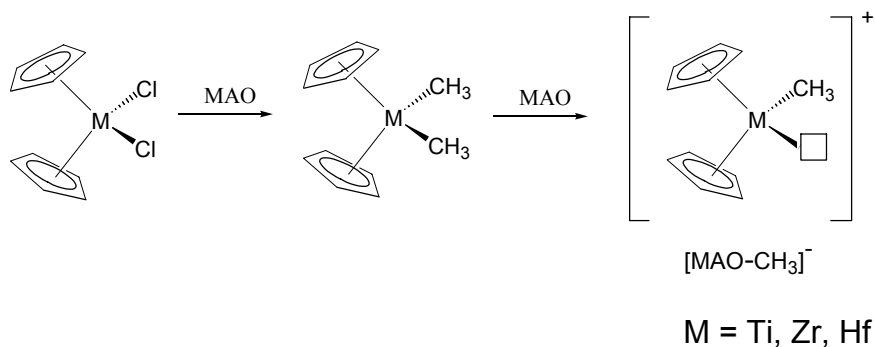
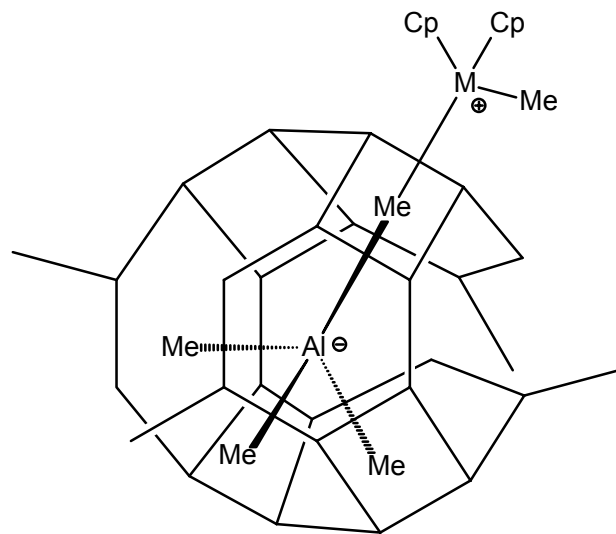


Abb. 3: Aktivierung eines Metallocendichlorid-Komplexes durch MAO.

Die Struktur von MAO ist noch nicht vollständig aufgeklärt, jedoch konnte durch NMR-spektroskopische und photoelektronenspektroskopische (XPS) Untersuchungen^[49,50] gezeigt werden, dass in MAO/Metallocendichlorid-Lösungen Metallocenmonomethylkationen vorliegen. Nach Ansicht von Sinn^[51] und Barron^[52-55] befindet sich ein Trimethylaluminiummolekül im Inneren eines $[Al_{16}O_{12}Me_{24}]$ -Käfigs und steht von dort aus mit dem Metallocendimethylkomplex in Wechselwirkung. Diesen Strukturvorschlag stützt der Nachweis von einem gewissen Anteil von freiem Trimethylaluminium in MAO-Lösungen^[33].



M = Ti, Zr, Hf

Abb. 4: Koordinative Wechselwirkung des kationischen Monomethylkomplexes mit einem $[Al_{16}O_{12}Me_{24}]$ -Käfig. Strukturvorschlag nach Sinn^[51].

An die freie Koordinationsstelle des Metallocenmonomethylkations kann ein Olefin koordinieren, welches in einem nachfolgenden Schritt in die Metall-Methyl-Bindung insertiert. Dadurch wird wieder eine Koordinationsstelle am Metall frei und der Vorgang kann sich wiederholen. Somit wird eine Polymerkette aufgebaut.

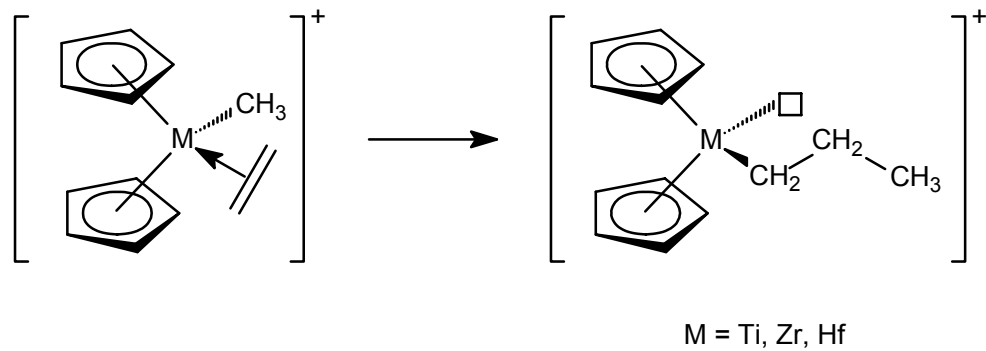


Abb. 5: Koordination von Ethylen und anschließende Insertion in die Metall-Methyl-Bindung.

Bei modernen Metallocenkatalysatoren besteht grundsätzlich die Möglichkeit durch Untersuchungen von Struktur-Wirkungs-Beziehungen einen direkten Einfluss auf Materialeigenschaften des Polymeren zu nehmen. Somit ist es möglich durch Veränderung des Ligandgerüsts des Katalysators Polymere herzustellen, die den Anforderungen des Weltmarktes im Bezug auf Materialeigenschaften und Verarbeitbarkeit entsprechen können^[56-71].

Homogene Katalysatorsysteme sind jedoch für industrielle Anwendungen weitgehend ungeeignet. Bei industriellen Verfahren, wie z.B. der Suspensionspolymerisation im „slurry-loop“ Prozess kommt es bei der Verwendung homogener Katalysatorsysteme zum sogenannten „fouling“. Dies bedeutet, dass die Innenwände des Polymerisationsreaktors als Kristallisationskeime fungieren, an denen sich das gebildete Polymer niederschlägt. Dies verhindert eine kontinuierliche Reaktionsführung durch aufwendige Reinigungsarbeiten am Reaktor. Durch die Anhaftung des schlecht wärmeleitenden Polymers ist andererseits auch die thermische Kontrolle des Polymerisationsprozesses behindert. Um die homogenen Katalysatorsysteme auch industriell nutzbar zu machen, mussten diese heterogenisiert werden. Eine Methode besteht darin, den Komplex entweder vor oder nach der Aktivierung mit MAO an einen geeigneten heterogenen Träger zu binden^[72-78]. Dabei werden verschiedene Modelle diskutiert^[79,80]: die Chemisorption der Katalysatorvorstufe an einem geeigneten Träger und die Physisorption des aktivierten Katalysatormoleküls über Wechselwirkung mit einem heterogenen Cokatalysator.

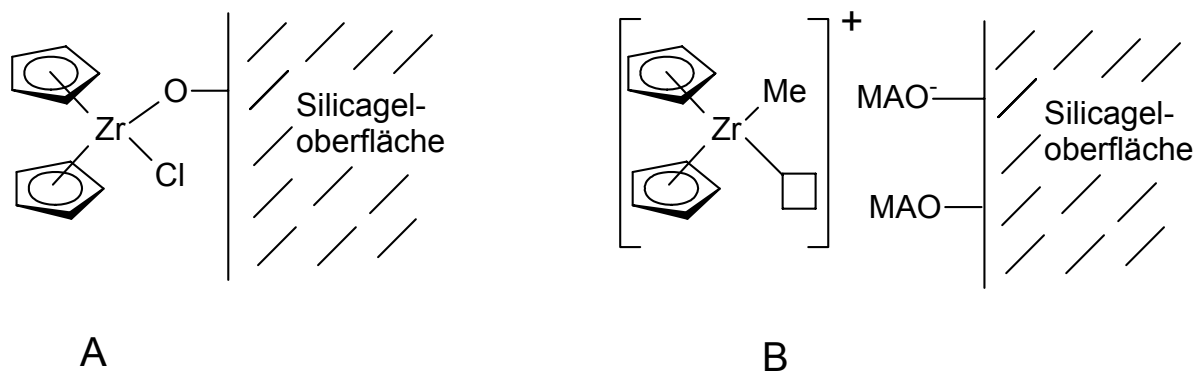


Abb. 6: Modellvorstellungen für die Heterogenisierung auf einem Träger (Silicagel); **A:** Chemisorption der Katalysatorvorstufe vor der Aktivierung; **B:** Physisorption durch Wechselwirkung mit geträgertem Cokatalysator.

Um den Cokatalysator zu heterogenisieren, gibt es seit kurzem das MAO-Analoge PHT (partiell hydrolysiertes Trimethylaluminium)^[81]. Die partielle Hydrolyse von TMA wird dabei in Gegenwart von Kieselgel durchgeführt. Das entstandene Aluminoxan wird auf dem Trägermaterial fixiert. Die anschließende Zugabe eines Metallocenkomplexes führt zur Bildung eines aktivierten, heterogenisierten Katalysatorsystems.

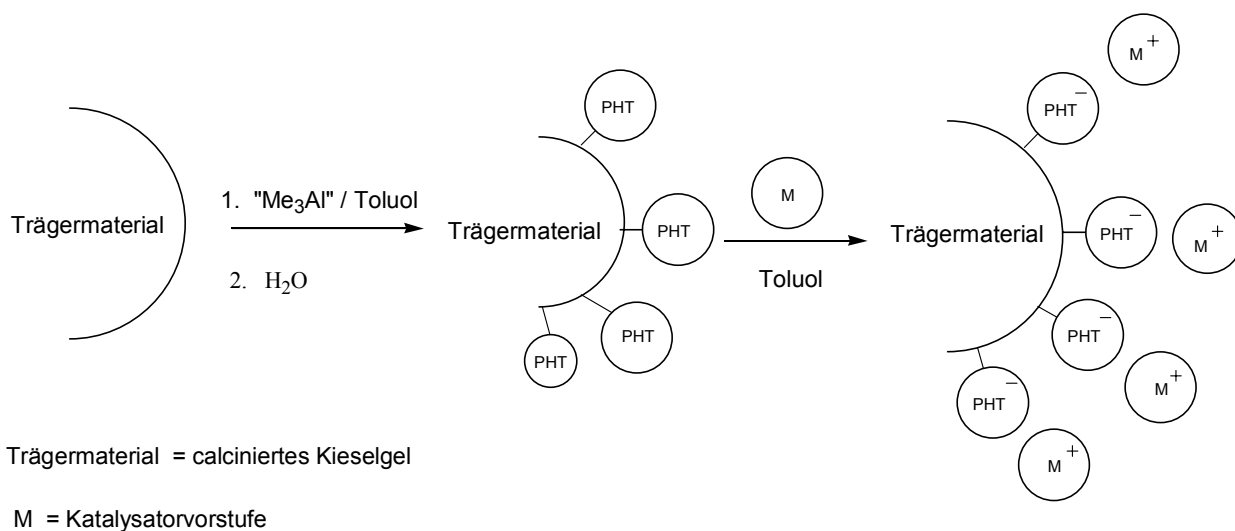


Abb. 7: Bildung eines aktivierten, heterogenisierten Katalysators mit Hilfe von PHT^[81].

Eine weitere Methode ist die sogenannte „Selbstimmobilisierung“^[82,83]. Dabei wird ein Katalysator eingesetzt, der in seinem Ligandgerüst eine ω -Alkenyl Funktion besitzt.

Diese kann bei der Polymerisation mit in die wachsende Kette eingebaut werden und auf diese Weise wird der Katalysator heterogenisiert.

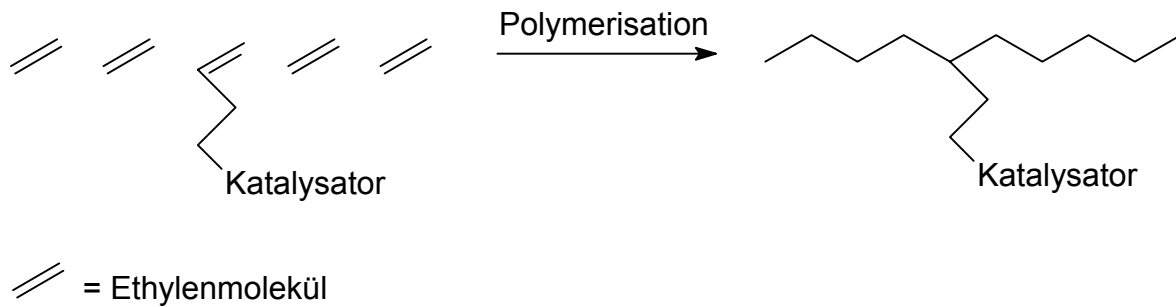


Abb. 8: Heterogenisierung eines Katalysators durch Selbstimmobilisierung.

Nach der Entdeckung von MAO als Cokatalysator wurde die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme rasant vorangetrieben. In den achtziger Jahren konnten die ersten verbrückten Metallocenkomplexe^[84] hergestellt werden. Diese ermöglichten stereoselektiv ataktisches, syndiotaktisches oder isotaktisches Polypropylen herzustellen^[85]. Eine weitere Entwicklung ist ein von der Dow Chemical Company entwickelter amidofunktionalisierte ansa-Halbsandwichkomplex^[86]. Dieser lässt im Gegensatz zu klassischen Metallocenkomplexen auch die Copolymerisation von sperrigen Olefinen zu.

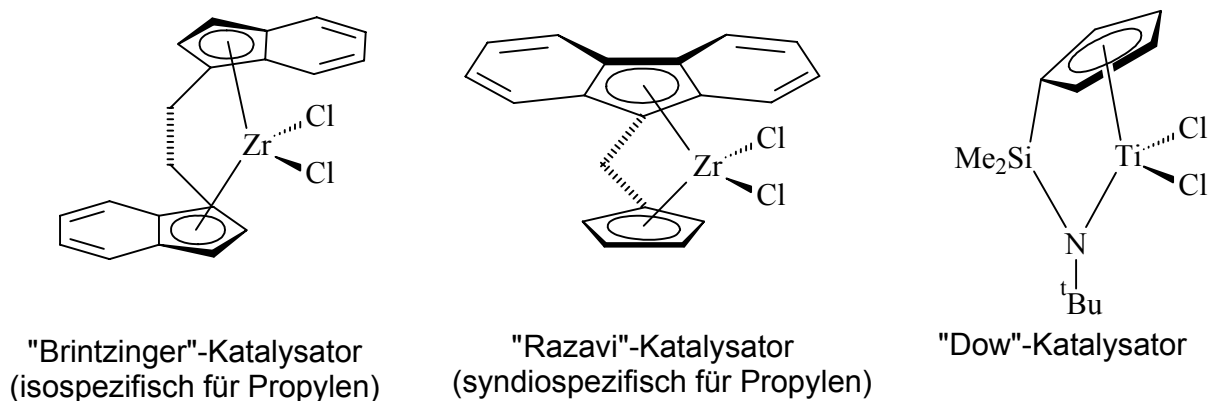
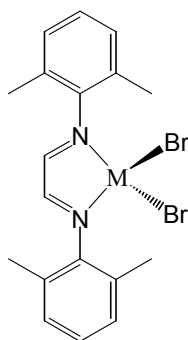


Abb. 9: Beispiele verschiedener Katalysatortypen für die homogene Olefinpolymerisation.

Im Jahr 1995 stellte Brookhart^[87,88] eine neue Generation von Katalysatoren vor, die keine Elemente der IV. Gruppe enthielt: Diazadiennickel- und Palladiumkomplexe wurden mit MAO aktiviert und zur Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt. Die Struktur der Polymere konnte durch den Monomerdruck beeinflusst werden und sogar polare Monomere, wie Methylmethacrylat, konnten als Comonomer eingesetzt werden.



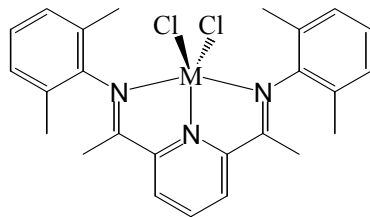
M = Ni, Pd

Abb. 10: Diazadienkomplexe als Katalysatorvorstufen für die Olefinpolymerisation.

In den folgenden Jahren wurden Nickel- und Palladiumkomplexe ausführlich untersucht^[89-103].

Eine weitere hochaktive Katalysatorspezies entdeckten Brookhart und Gibson 1998 unabhängig voneinander: schon seit 1974 bekannte Komplexe von Eisen(II)- oder Cobalt(II)chlorid mit einem dreizähligen Stickstoffliganden^[104] können mit MAO aktiviert werden und eignen sich zur Polymerisation von Ethen^[105-108]. Diese Katalysatorart wurde in der Folgezeit von verschiedenen Forschungsgruppen ausgiebig untersucht^[109,110].

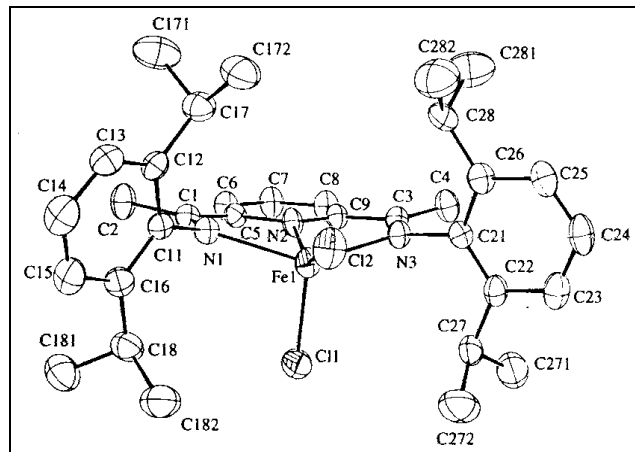
Bei diesem System liegt ein fünffach koordiniertes Eisenzentrum vor, das planar von drei N-Atomen eines 2,6-Di(imino)pyridin-Liganden umgeben ist und sich mit diesen in einer Ebene befindet.



M = Fe, Co

Abb. 11: Katalysatorvorstufen für die Olefinpolymerisation.

Brookhart belegte die Struktur eines solchen Eisenkomplexes mit einer Kristallstrukturanalyse^[106].



Ziel dieser Arbeit waren folgende Aspekte:

- Synthese und Charakterisierung von Di(imino)pyridin-Verbindungen
- Synthese von Vanadiumkomplexen
- Funktionalisierung der erhaltenen Vanadiumkomplexe
- Homopolymerisation von Ethylen mit Hilfe der synthetisierten Komplexe
- Heterogene Ethylenpolymerisation mit verschiedenen Trägermaterialien
- Charakterisierung der erhaltenen Polymere
- Aufstellen einer Struktur-Wirkungs-Beziehung

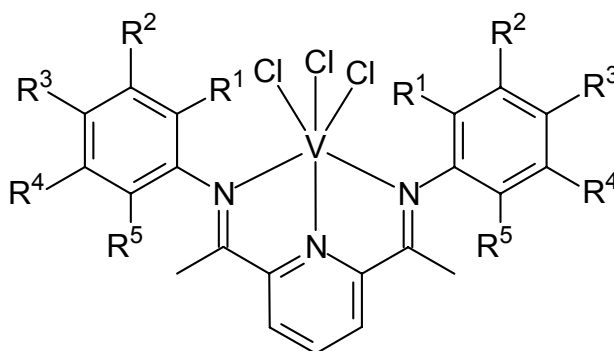
Allgemeiner Teil

1. Di(imino)pyridin-Vanadium(III)-Komplexe in der Olefinpolymerisation

Eisenkomplexe mit Di(imino)pyridin-Liganden sind vor allem in den letzten Jahren durch Brookhart und Gibson als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation bekannt geworden. Sie sind nach der Aktivierung mit MAO hochaktive Systeme zur Herstellung von Polyethylen dar^[89]. Bisherige Untersuchungen belegen den Einfluss von Substituenten am Liganden solcher Eisenkomplexe^[106-111].

Im Zusammenhang mit der katalytischen Olefinpolymerisation findet man in der Literatur viele Beispiele für Vanadiumverbindungen^[112-125]. Eine neuere, noch wenig untersuchte Katalysatorspezies stellen die zu den Eisen(II)komplexen analogen Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe dar^[111,126-131]. Vor kurzem wurde durch eine kanadische Forschergruppe der Mechanismus der Aktivierung eines solchen Komplexes genauer untersucht^[129].

Die Vanadiumkomplexe besitzen folgende allgemeine Struktur:



R^1-R^5 = Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano

Abb. 13: Allgemeine Struktur eines Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexes.

Im Folgenden werden sowohl die Auswirkungen vom Substituenten, als auch vom Liganden dargestellt. Die Anwendungen bei der homogenen und heterogenen Olefinpolymerisation und -oligomerisation werden dabei untersucht.

2. Synthese und Charakterisierung der Vorstufen

2.1. Synthese von $VCl_3 \cdot 3THF$

Die Komplexierung von Vanadiumtrichlorid mit Di(imino)pyridin-Liganden kann nicht direkt durchgeführt werden. Als Ausgangsverbindung muss das Etheraddukt $VCl_3 \cdot 3THF$ hergestellt werden^[132,133]. Dies geschieht durch Erhitzen von VCl_3 in wasserfreiem THF (Abb. 14). Die Reaktionsmischung wird dabei 24h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Produkt aus und kann über eine Fritte abgetrennt und gereinigt werden.

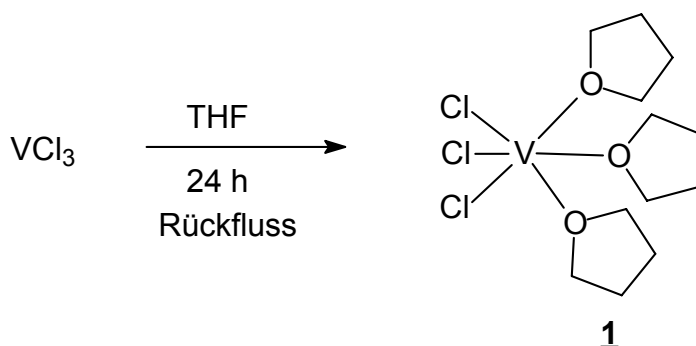


Abb. 14: Synthese von $VCl_3 \cdot 3THF$.

Das Produkt fällt als kristalliner rosa Feststoff an, der sich an Luft innerhalb weniger Sekunden zersetzt.

2.2. Synthese und Charakterisierung der Ligandenvorstufen

2.2.1. Synthese von Di(imino)pyridin-Verbindungen

Di(imino)pyridin-Verbindungen können durch eine Kondensationsreaktion eines substituierten Anilins mit 2,6-Diacetylpyridin erhalten werden^[104,134]. Brookhart und Gibson zeigten, dass Substituenten am Anilin einen direkten Einfluß auf das Polymerisationsverhalten des Komplexes haben. So erzeugt z. B. ein Komplex, dessen Ligand mit 2,6-Dimethylanilin hergestellt wurde bei der Polymerisation von Ethen nur Polymer. Benutzt man hingegen 2-Methylanilin zur Herstellung des Liganden, so erhält man bei der Polymerisation von Ethen Polymere mit stark erniedrigten

Molekularmassen bis hin zu Oligomeren. Dies zeigt die besondere Bedeutung der Positionen 2 und 6 der für die Synthese verwendeten Aniline.

Bei der Synthese der Verbindungen wurden zwei verschiedene Reaktionsbedingungen gewählt. Zum einen wurde die Reaktion durch Erhitzen unter Rückfluß in Toluol mit Toluolsulfonsäure als Katalysator und der Verwendung eines Wasserabscheiders durchgeführt, zum anderen wurde bei rein alkylsubstituierten Anilinen unter Rückfluss in absolutem Ethanol mit Eisessig als Katalysator erhitzt. Dieser Weg läßt mildere Reaktionsbedingungen zu und die Produkte fallen in vielen Fällen aus der Reaktionslösung aus. Die Produkte erweisen sich als Hydrolyse beständig und können an Luft gehandhabt werden^[135].

Bei beiden Möglichkeiten ist die Verwendung von katalytischen Mengen einer Säure unverzichtbar, da sonst die erwünschte Kondensationsreaktion nicht abläuft. Der Katalysator protoniert dabei das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe, was den nucleophilen Angriff desamins erleichtert. Durch Kondensation entsteht das Imin.

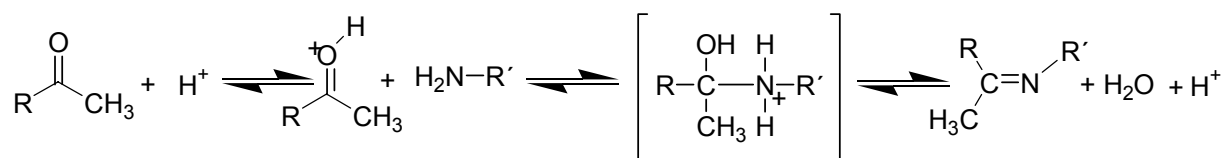


Abb. 15: Prinzip der säurekatalysierten Kondensationsreaktion einer Carbonylgruppe mit einem Amin.

Der Weg über die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel hat sich dabei als der effizientere erwiesen. Die Reaktion wurde durch gaschromatographische Untersuchung verfolgt. Das Reaktionsschema kann demnach wie folgt beschrieben werden:

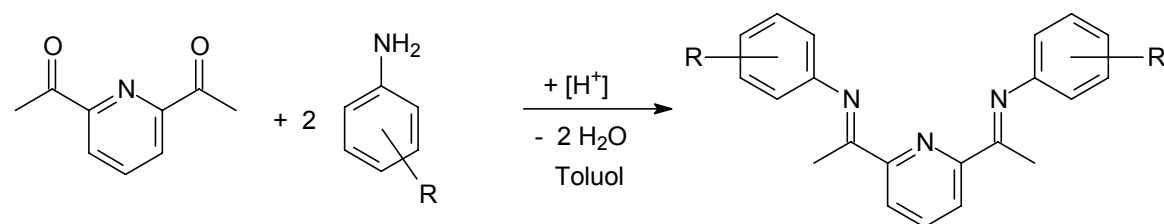
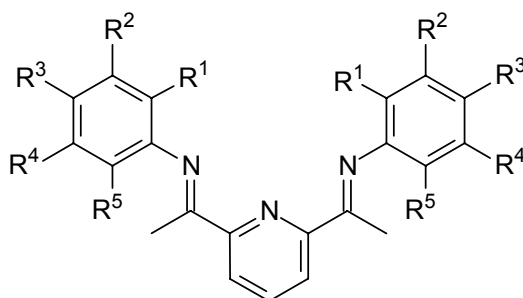


Abb. 16: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von Di(imino)pyridin-Verbindungen.

Die Produkte können anschließend je nach Polarität in geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Dabei haben sich sowohl Ethanol, als auch Methanol bewährt.

Die auf diese Art synthetisierten Verbindungen **2-28** sind in Tab 1. zusammengefasst. Die Verbindungen wurden mittels GC, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Bezeichnung der Positionen der Substituenten ergibt sich aus folgender Struktur:



Tab. 1: Synthetisierte Di(imino)pyridin-Verbindungen.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
2	i-Prop	H	H	H	i-Prop
3	CN	H	H	H	H
4	Me	H	H	NO ₂	H
5	Me	H	H	H	Me
6	Me	H	H	Me	H
7	Me	H	Cl	H	H
8	Et	H	H	H	Et
9	Me	H	H	H	i-Prop
10	Me	H	H	F	H
11	i-Prop	H	H	H	H
12	Et	H	H	H	H
13	Me	H	H	H	H
14	t-Bu	H	H	H	H
15	H	H	Br	H	H
16	H	H	n-Bu	H	H
17	n-Prop	H	H	H	H
18	Me	Me	H	H	H

Fortsetzung **Tab. 1**

19	Me	H	Me	H	H
20	Me	Br	Me	H	Me
21	Me	Cl	H	H	H
22	H	H	H	H	H
23	Me	H	H	Cl	H
24	H	H	I	H	H
25	H	H	Cl	H	H
26	Me	H	H	H	Cl
27	H	H	F	H	H
28	Me	H	Br	H	H

2.2.2. NMR spektroskopische Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Liganden

Die Charakterisierung der Di(imino)pyridin-Verbindungen erfolgte mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die vollständige Liste der NMR-Daten befindet sich im Anhang (Tab. A1). Anhand der Verbindung **6** soll eine exemplarische Zuordnung der einzelnen Signale erfolgen.

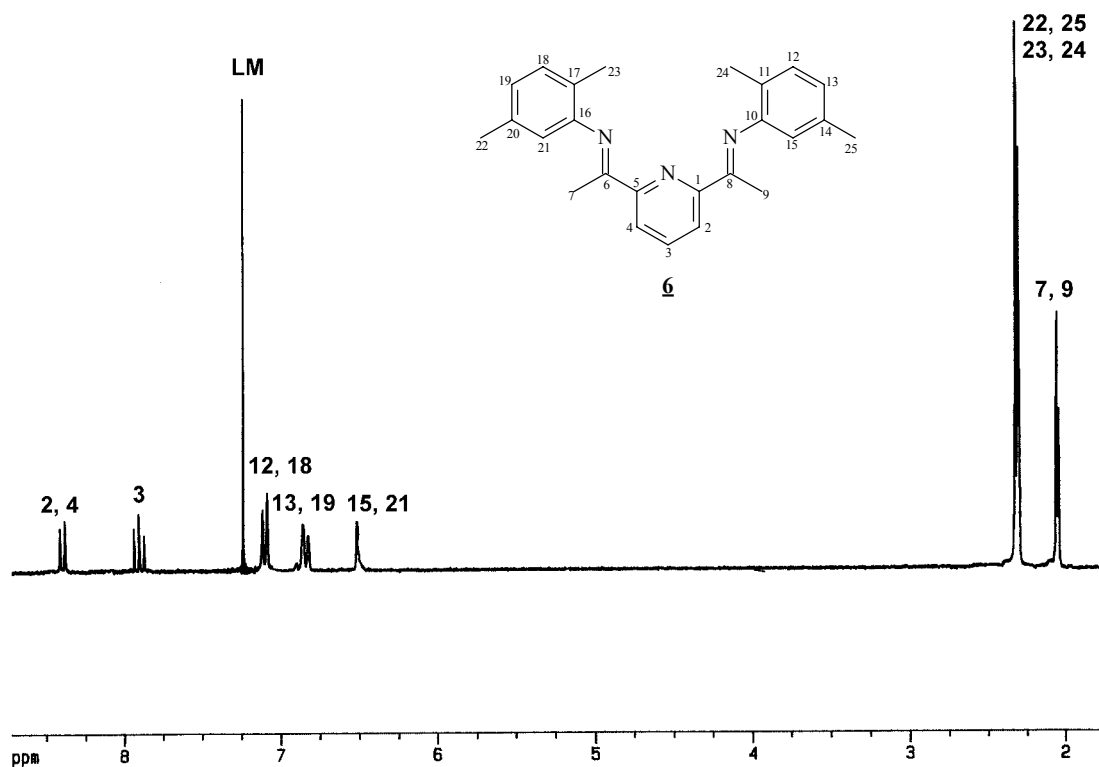


Abb. 17: ^1H -NMR- Spektrum von **6** in CDCl_3 .

Das zu tiefem Feld verschobene Signal bei $\delta = 8.38$ ppm ist das Resonanzsignal der Wasserstoffatome 2 und 4, das durch Kopplung mit dem Wasserstoffatom 3 zu einem Dublett aufgespalten wird ($^1J_{\text{HH}} = 8$ Hz). Das Triplet bei $\delta = 7.88$ ppm ist dem Wasserstoffatom 3 zuzuordnen, das durch Kopplung mit den Wasserstoffatomen 2 und 4 gebildet wird ($^1J_{\text{HH}} = 8$ Hz). Bei den folgenden Signalen handelt es sich um die Resonanzsignale der am Anilinrest befindlichen aromatischen Wasserstoffatome. Das Dublett bei $\delta = 7.12$ ppm ist den Wasserstoffatomen 12 und 18 zuzuordnen ($^1J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz). Es entsteht durch Kopplung mit den Wasserstoffatomen 13 und 19. Das Dublett der Wasserstoffatome 13 und 19 bei $\delta = 6.86$ ppm kommt durch Kopplung mit den Wasserstoffatomen 12 und 18 zustande ($^1J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz). Das Signal der Wasserstoffatome 15 und 21 erscheint als Singulett bei $\delta = 6.52$ ppm. Die zu hohem Feld verschobenen Signale bei $\delta = 2.33$, 2.31, und 2.05 ppm stammen von den Wasserstoffatomen der Methylgruppen 22/25, 23/24 und 7/9.

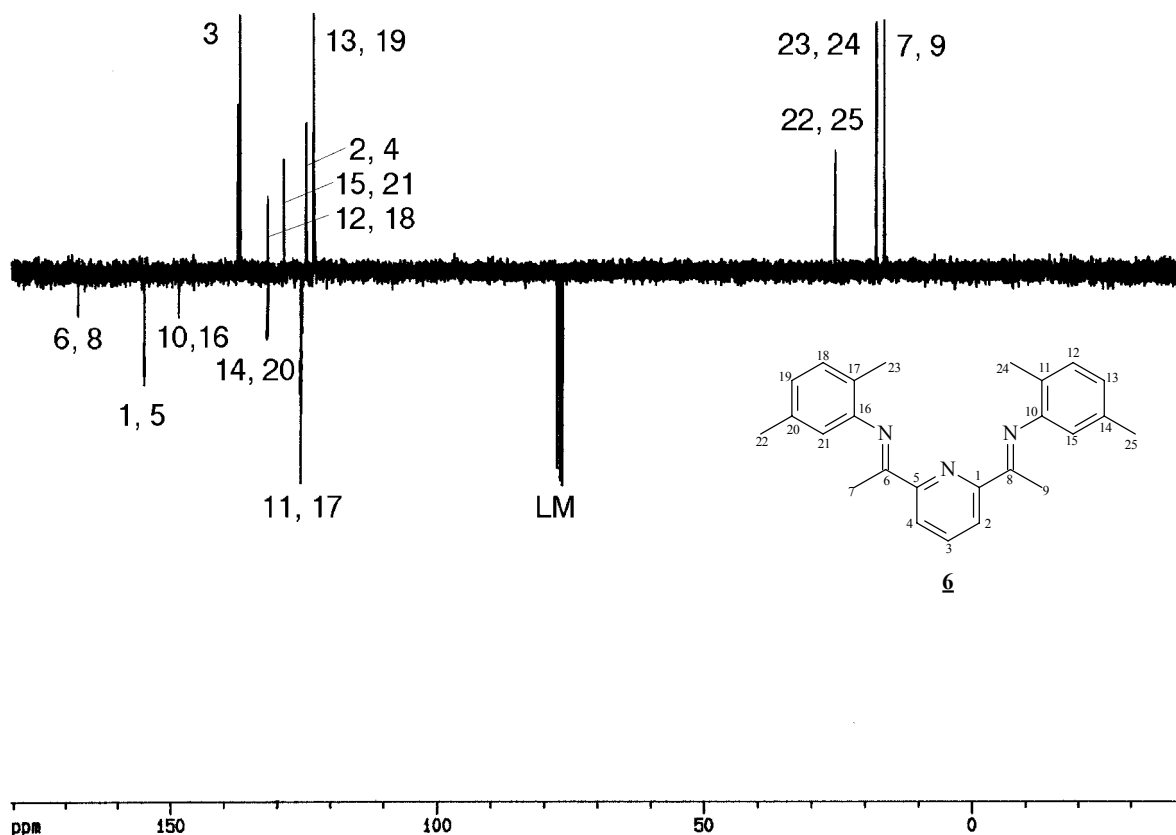


Abb. 18: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6** in CDCl_3 .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** kann den quartären Kohlenstoffatomen 6 und 8 der Iminogruppe eindeutig das Resonanzsignal bei $\delta = 167.7$ ppm zugeordnet werden. Das Signal der quartären Kohlenstoffatome 1 und 5 erscheint bei $\delta = 155.2$ ppm. Die Resonanzsignale bei $\delta = 148.6$, 132.0 und 125.7 ppm stammen von den anderen quartären Kohlenstoffatomen 10/16, 14/20 und 11/17. Die Signale der CH-Gruppen an den Positionen 3, 12/18, 15/21, 2/4 und 13/19 liegen bei $\delta = 137.1$, 131.5, 128.9, 124.8 und 123.4 ppm. Den Methylgruppen an den Positionen 22/25, 23/24 und 7/9 können die Resonanzsignalen bei $\delta = 25.9$, 18.2 und 16.5 ppm zugeordnet werden.

2.2.3. Massenspektroskopische Charakterisierung

Sämtliche synthetisierte Liganden wurden zusätzlich mit Hilfe der Massenspektroskopie untersucht. Die Daten sind im Anhang (Tab. A1) aufgeführt. Das Massenspektrum von **6** wird im Folgenden exemplarisch diskutiert. Das Molekülion M^+ erkennt man bei $m/z = 369$. Durch Abspaltung einer Methylgruppe erhält man ein Ion mit $m/z = 354$. Die wichtigsten Fragmente sind in Tabelle 2 aufgeführt.

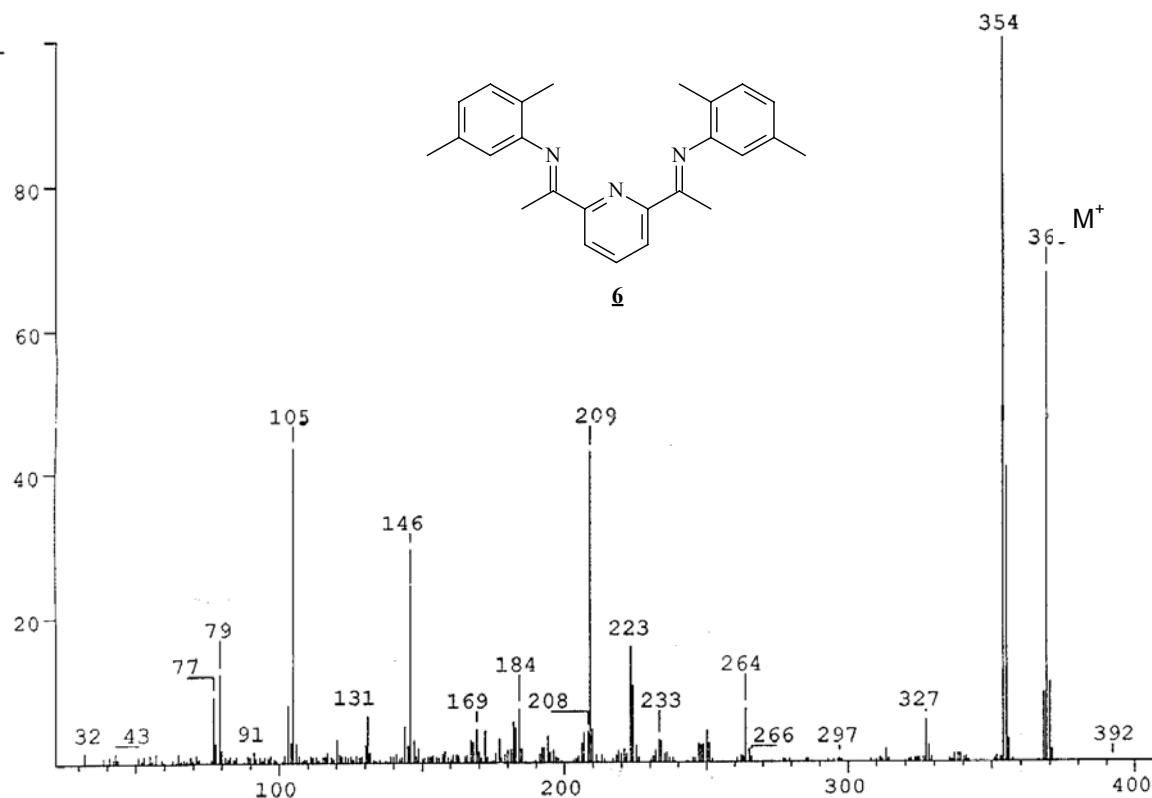


Abb. 19: Massenspektrum von **6**.

Tab. 2: Die wichtigsten Fragmente im Massenspektrum von **6**.

Masse [m/z]	Fragmente
369	$M^{+\bullet}(C_{25}H_{27}N_3)$
354	$(M-CH_3)^{+\bullet}$
264	$(M-C_8H_9)^{+\bullet}$
233	$(M-C_{10}H_{15})^{+\bullet}$
223	$(M-C_{10}H_{12}N)^{+\bullet}$
209	$(M-C_{11}H_{15}N)^{+\bullet}$
146	$(C_{10}H_{12}N)^{+\bullet}$
131	$(C_9H_9N)^{+\bullet}$
105	$(C_8H_9)^{+\bullet}$
79	$(C_5H_5N)^{+\bullet}$

2.2.4. Synthese und Charakterisierung eines substituierten Terpyridins

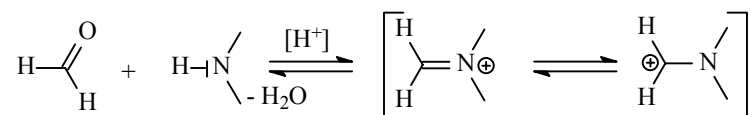
Wegen der strukturellen Ähnlichkeit des Terpyridins zu den Di(imino)pyridin-Verbindungen sollte ein substituiertes Terpyridin hergestellt werden.

2.2.4.1. Synthese der Bismannich-Base

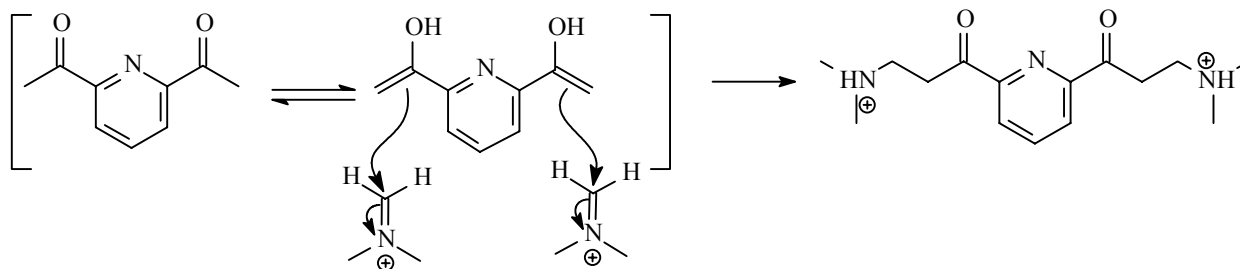
Zur Herstellung eines Terpyridinderivates ist als Edukt eine entsprechende Bismannich Base (Verbindung **29**) notwendig, die über den Mechanismus von Abb.20 erhalten werden soll.

Diese sollte nach Kröhnke^[136-138] über die Mannich Reaktion hergestellt werden. Die Synthese dieser Base gestaltete sich als sehr schwierig. Das Diacetylpyridin geht entweder keine oder nur eine einfache Umsetzung mit dem Iminium-Ion ein, was GC-analytisch nachweisbar ist. So wurden die Reaktionsparameter variiert (siehe Kap. 3.2.2.) und **29** erhalten.

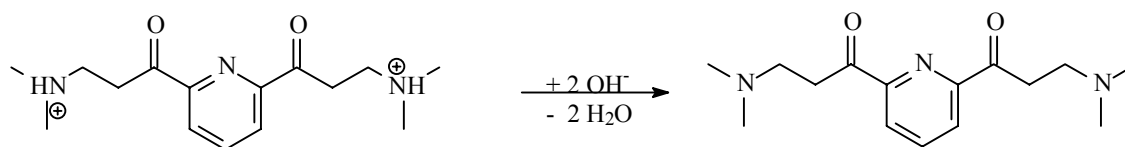
Bildung des Iminium-Ion:



Elektrophiler Angriff:

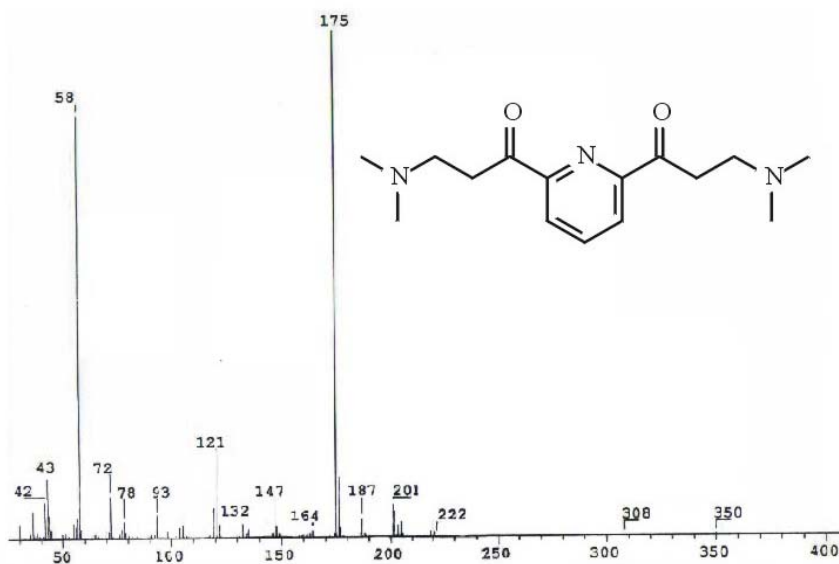


Bildung der Base:



Bismannich Base (**29**)

Abb.20: Mechanismus der Mannich Reaktion

2.2.4.2. Charakterisierung von **29** durch Massenspektroskopie**Abb. 21:** Massenspektrum von **29**.**Tab. 3:** Die wichtigsten Fragmente im Massenspektrum von **29**.

Masse [m/z]	Fragmente
350	$M^{+\bullet}$ ($C_{15}H_{25}Cl_2N_3O_2$)
308	$(M-C_2H_2O)^{+\bullet}$
201	$C_9H_{14}ClN_2O^{+\bullet}$
187	$C_8H_{12}ClN_2O^{+\bullet}$
175	$C_9H_7N_2O_2^+$
164	$C_9H_{12}N_2O^{+\bullet}$
121	$C_7H_7NO^+$
93	$C_6H_7N^+$
72	$C_4H_8O^{+\bullet}$
58	$C_3H_6O^{+\bullet}$
43	$C_2H_3O^+$

2.2.4.3. Synthese von 2,6-(4,4'-Biphenyl)-Bipyridyl-Pyridin

Aus dem Produkt **29**, Ammoniumchlorid und Phenacylpyridiniumbromid wird über die Kröhnke-Reaktion^[136-138] das 2,6-(4,4'-Biphenyl)-Bipyridyl-Pyridin hergestellt.

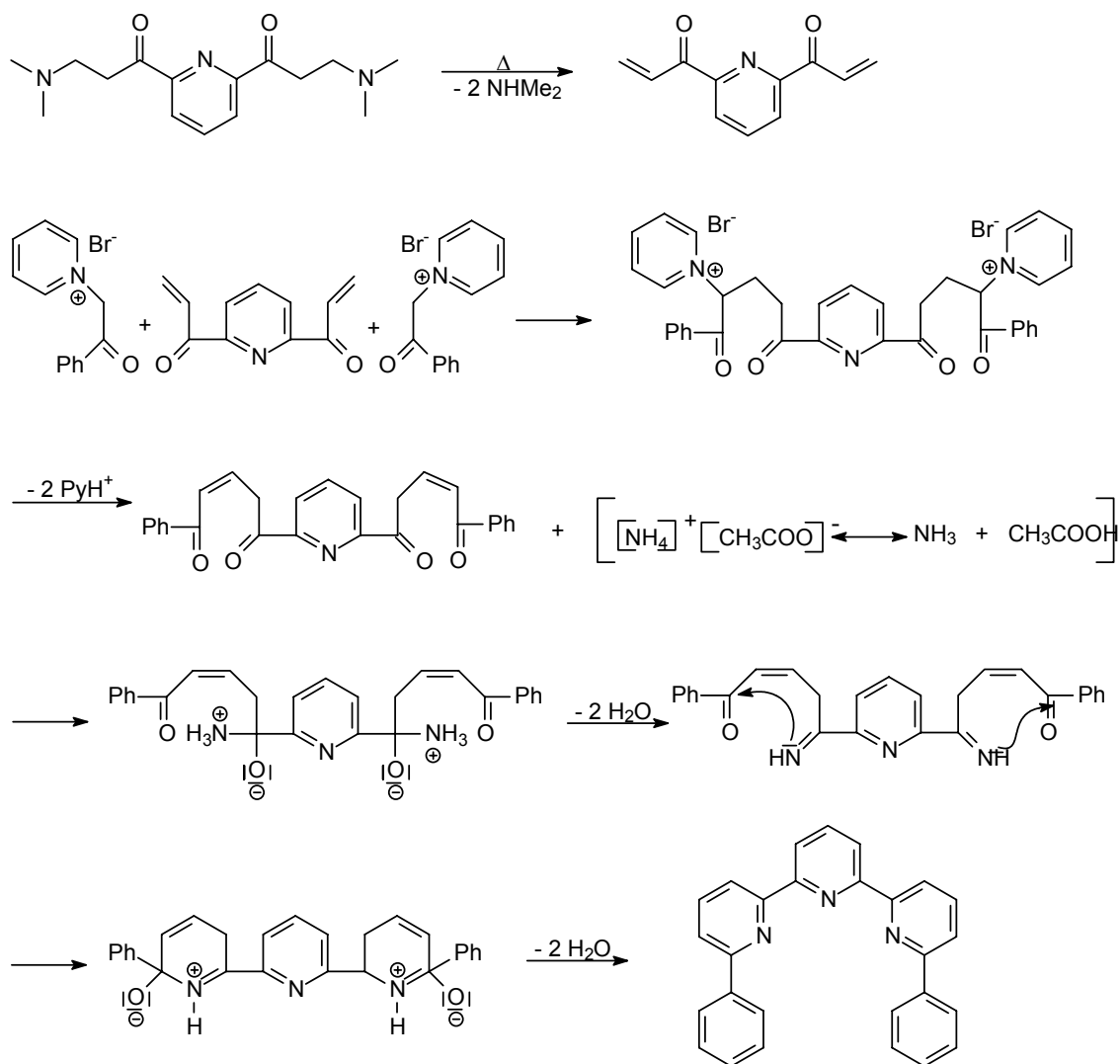


Abb.22: Mechanismus der Kröhnke Reaktion.

Die Synthese des Terpyridins sollte über zwei Ringschlüsse zu Pyridinringen unter Abspaltung von Pyridiniumbromid verlaufen. Das angestrebte Produkt konnte auch nach mehrmaligen Versuchen unter variierten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden.

2.3. Weitere strukturanaloge Verbindungen

Um den Einfluss der Gesamtstruktur des Liganden auf die Polymerisationsergebnisse zu untersuchen, wurden folgende Verbindungen als potentielle Liganden ausgewählt:

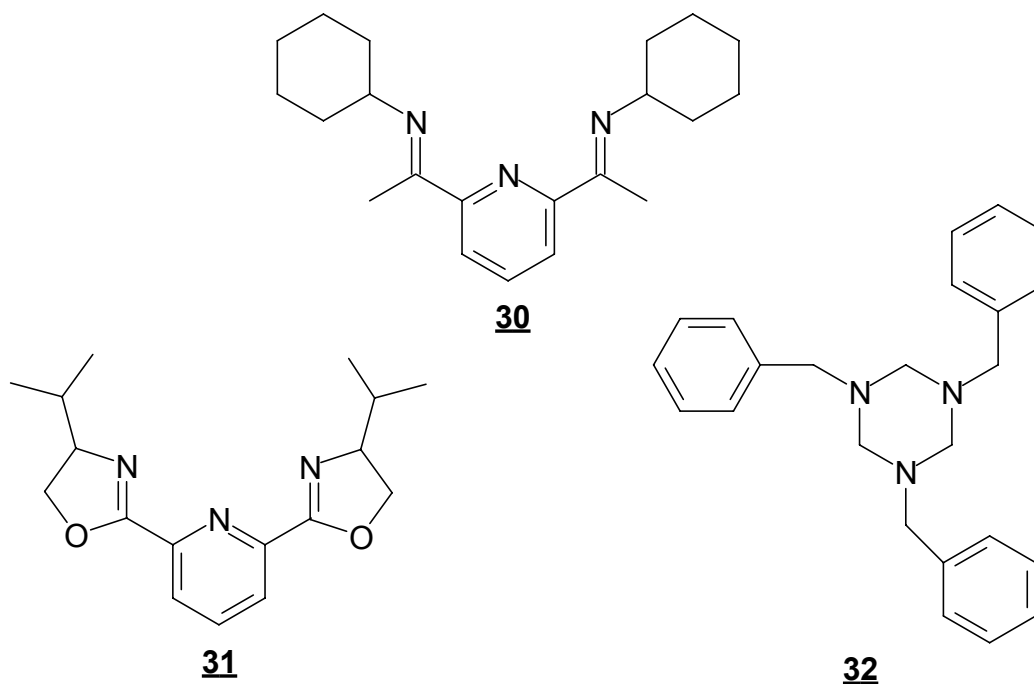


Abb. 23: Eingesetzte strukturähnliche Liganden.

Diese Verbindungen sollten analog den Di(imino)pyridin-Verbindungen als mehrzählige stickstoffhaltige Liganden einsetzbar sein.

3. Synthese und Charakterisierung der Komplexe

3.1. Synthese und Charakterisierung der Vanadiumkomplexe

3.1.1. Synthese der Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe

Zur Herstellung der Di(imino)pyridin-vanadium(III)komplexe wurden die hergestellten Verbindungen in Ether vorgelegt und Trichlorotris(tetrahydrofuran)vanadium wurde zugegeben. Diese Synthese orientiert sich an den Synthesevorschriften, die in der Literatur zur Herstellung der analogen Eisen(II)komplexe beschrieben sind^[126,134,139-143]. Nach einer Reaktionszeit von 4-6 h wurde der in Ether unlösliche Komplex auf einer Fritte abgetrennt, mit Ether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Reaktionsschema ist in Abb. 24 dargestellt.

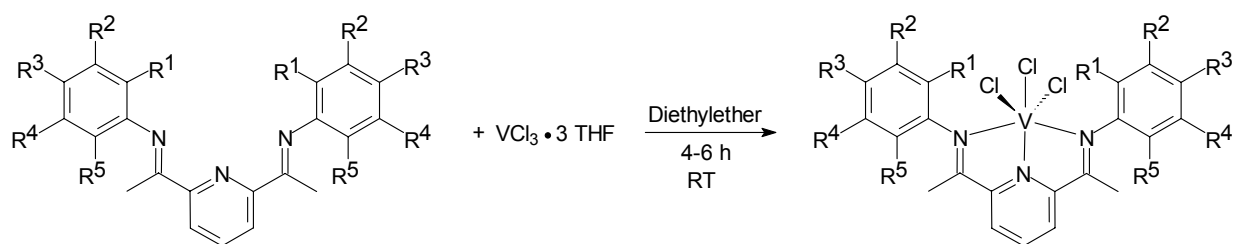


Abb. 24: Synthese von Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexen.

Auf diese Weise wurden folgende Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe hergestellt:

Tab.4: Synthetisierte Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
33	i-Prop	H	H	H	i-Prop
34	CN	H	H	H	H
35	Me	H	H	NO ₂	H
36	Me	H	H	H	Me
37	Me	H	H	Me	H
38	Me	H	Cl	H	H
39	Et	H	H	H	Et

Fortsetzung **Tab. 4:**

<u>40</u>	Me	H	H	H	i-Prop
<u>41</u>	Me	H	H	F	H
<u>42</u>	i-Prop	H	H	H	H
<u>43</u>	Et	H	H	H	H
<u>44</u>	Me	H	H	H	H
<u>45</u>	t-Bu	H	H	H	H
<u>46</u>	H	H	Br	H	H
<u>47</u>	H	H	n-Bu	H	H
<u>48</u>	n-Prop	H	H	H	H
<u>49</u>	Me	Me	H	H	H
<u>50</u>	Me	H	Me	H	H
<u>51</u>	Me	Br	Me	H	Me
<u>52</u>	Me	Cl	H	H	H
<u>53</u>	H	H	H	H	H
<u>54</u>	Me	H	H	Cl	H
<u>55</u>	H	H	I	H	H
<u>56</u>	H	H	Cl	H	H
<u>57</u>	Me	H	H	H	Cl
<u>58</u>	H	H	F	H	H
<u>59</u>	Me	H	Br	H	H

3.1.2. Massenspektroskopische Charakterisierung von **37**

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der hergestellten Vanadiumkomplexe wurde die NMR-Spektroskopie nicht zur Charakterisierung der Komplexe herangezogen werden. Alternativ kann man auf die Massenspektroskopie zurückgreifen. Die MS-Daten der synthetisierten Komplexe sind im Anhang (Tab. A2) aufgeführt. In der folgenden Abbildung soll das Massenspektrum von **37** exemplarisch diskutiert werden. Das Molekülion M^+ ($m/z = 526$) ist in diesem Spektrum nicht erkennbar.

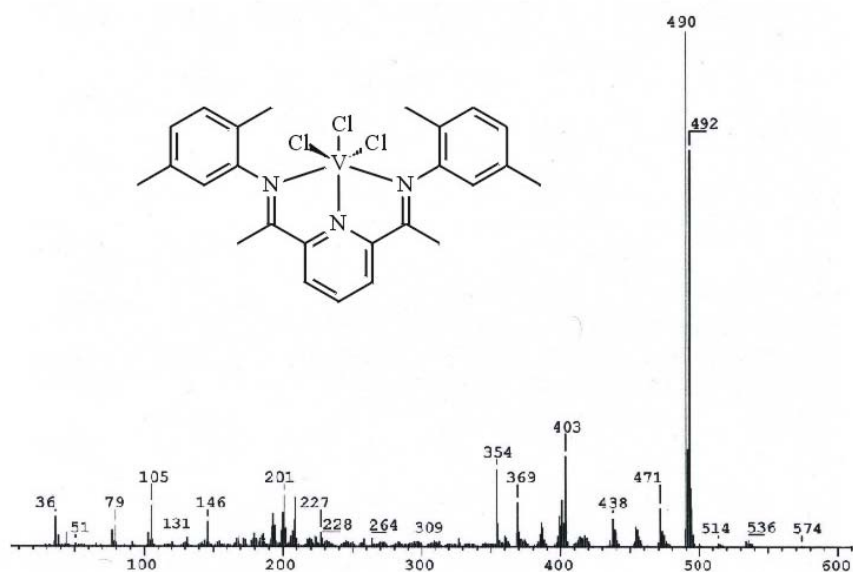


Abb. 25: Massenspektrum von **37**.

Die wichtigsten Fragmente von **37** sind in Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5: Die wichtigsten Fragmente des Massenspektrums von **37**.

Masse [m/z]	Fragmente
526	$M^{+\bullet}$ ($C_{25}H_{27}Cl_3N_3V$)
490	$(M-HCl)^{+\bullet}$
438	$(M-2\bullet HCl -Me)^{+\bullet}$
369	$(M-VCl_3)^{+\bullet}$
354	$(M-VCl_3-Me)^{+\bullet}$
264	$C_{17}H_{18}N_3^+$
146	$C_{10}H_{12}N^+$
105	$C_8H_9^+$
79	$C_6H_5N^{+\bullet}$
51	$C_4H_3^+$

3.1.3. IR-Spektroskopische Untersuchung der Di(imino)pyridin-Vanadium(III)-komplexe

Zusätzlich zur massenspektroskopischen Charakterisierung wurden die synthetisierten Di(imino)pyridin-Komplexe mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Ein Merkmal für die Komplexierung ist dabei die Veränderung der $\nu(\text{C}=\text{N})$ Schwingung in den Komplexen im Vergleich zum freien Liganden. Grund für diese Abweichung ist die Veränderung der Elektronendichte am Stickstoff durch Wechselwirkung mit dem Zentralmetall. Dies äußert sich in einer Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{N})$ Schwingung vom freien zum gebundenen Liganden um etwa 20 Wellenzahlen sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Wellenzahlen hin. Die Richtung der Verschiebung folgt dabei keinem erkennbarem Muster. Die Grösse von $20 (\pm 2)$ Wellenzahlen konnte bei allen untersuchten Komplexen beobachtet werden.

3.1.4. Elementaranalyse

Als weiteres Mittel zur Strukturaufklärung wurden von einigen synthetisierten Komplexen Elementaranalysen erstellt. Die Ergebnisse dieser Analysen finden sich im Anhang (Tab. A3) wieder.

3.1.5. Synthese von Vanadium(III)komplexen mit strukturähnlichen Liganden

Mit den beschriebenen strukturähnlichen Liganden (siehe 2.3.) wurden verschiedene Vanadium(III)komplexe synthetisiert. Die Komplexe wurden dabei auf die gleiche Weise hergestellt, wie es bei den Di(imino)pyridin-Verbindungen beschrieben wurde (3.1.1.). Abb. 26 gibt die synthetisierten Komplexe wieder.

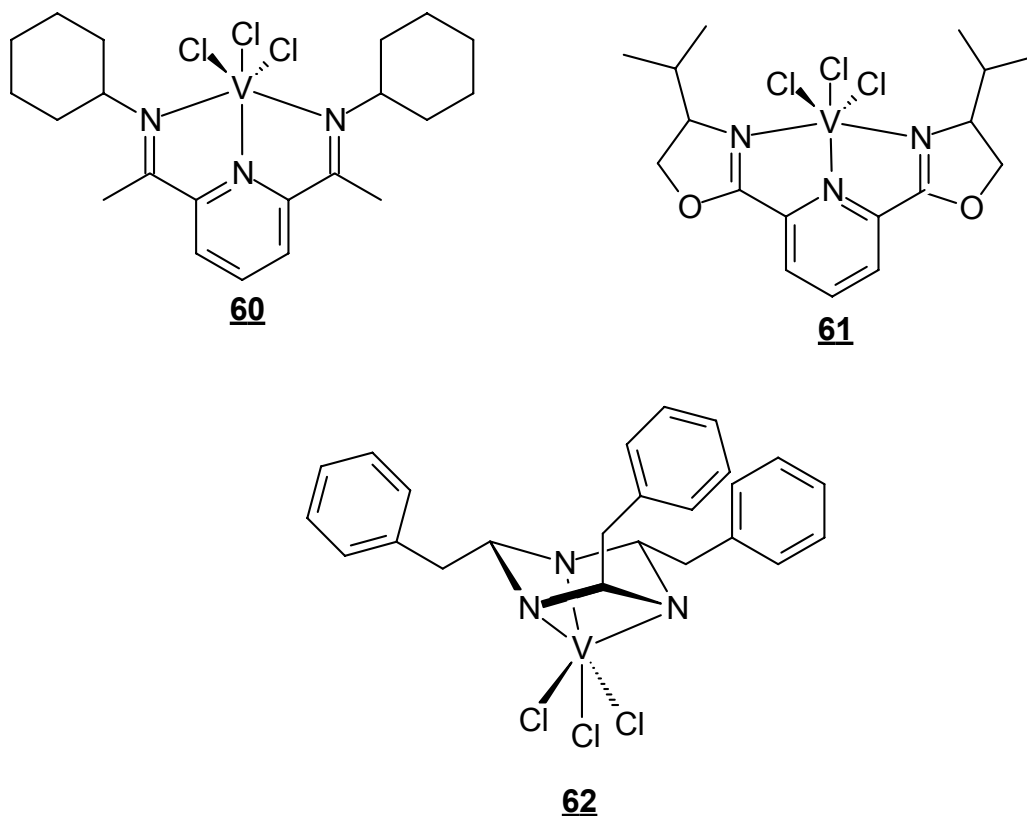


Abb. 26: Synthetisierte Vanadium(III)komplexe mit strukturähnlichen Liganden

3.1.6. Synthese von Di(imino)pyridin-Komplexen mit Vanadium in unterschiedlicher Oxidationsstufe

Es sollte untersucht werden, ob die Oxidationsstufe des Vanadiums in den Di(imino)pyridin-Komplexen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten hat. Dazu wurden Vanadiumsalze unterschiedlicher Wertigkeit mit einem ausgewählten Di(imino)pyridin-Liganden komplexiert und die Produkte auf ihre Aktivität bei der Polymerisation von Ethen getestet.

Der hierfür ausgewählte Di(imino)pyridin-Ligand ist in Abb. 27 dargestellt.

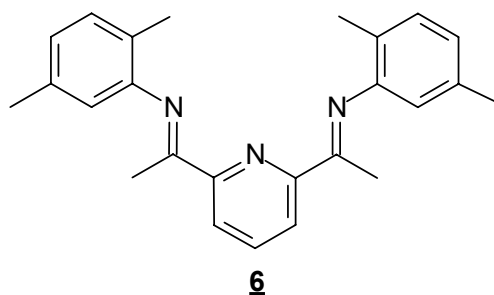


Abb. 27: Ausgewählter Di(imino)pyridin-Ligand für die Synthese von Vanadium-Komplexen unterschiedlicher Wertigkeit.

Die hergestellten Komplexe sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6: Synthetisierte Komplexe mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Vanadiums.

Nr.	Vanadiumsalz	Ligand	Oxidationsstufe des Vanadiums
<u>63</u>	VCl ₂	<u>6</u>	+II
<u>37</u>	VCl ₃ •3THF	<u>6</u>	+III
<u>64</u>	VCl ₄	<u>6</u>	+IV
<u>65</u>	VOCl ₃	<u>6</u>	+V

3.2. Synthese der Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexe

Für Polymerisationsvergleiche wurden Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexe synthetisiert, die bereits in der Literatur bekannt sind^[126,134,139-143]. Die Umsetzung erfolgte durch Suspendieren von wasserfreiem Eisen(II)chlorid in Diethylether und Zugabe einer äquimolaren Menge des entsprechenden Liganden. Im Vergleich zu den Vanadiumkomplexen verlängert sich die Reaktionszeit auf 24 - 36 h. Das Reaktionsschema ist in Abb. 28 wiedergegeben.

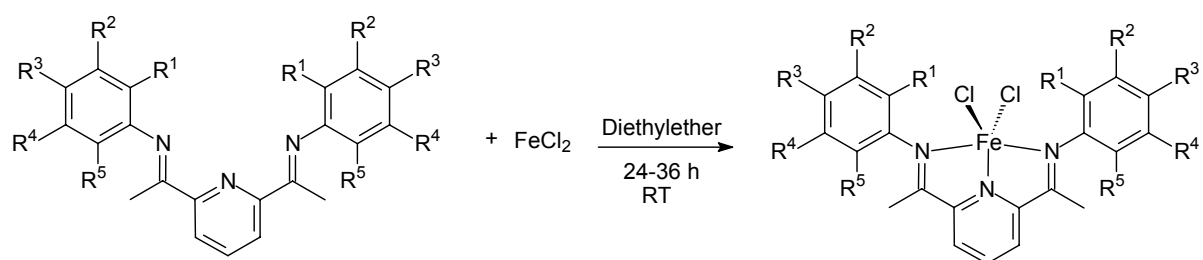


Abb. 27: Synthese von Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexen.

Es wurden folgende Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexe hergestellt:

Tab. 7: Synthetisierte Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexe.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
66	Me	H	H	Me	H
67	Me	H	H	H	Me
68	Me	H	H	Cl	H
69	Me	H	Cl	H	H

Die Reinigung und Charakterisierung erfolgte auf die bei den Vanadiumkomplexen (3.1.) beschriebenen Weise. Die MS-Daten sind im Anhang (Tab. A4) aufgeführt.

3.3. Synthese und Charakterisierung der Metallocenkomplexe

Für Alkylierungsversuche (4.2.) und Katalysatormischungen (5.3.) wurden auch Metallocendichloride des Ti, Zr und des Hf synthetisiert. Die Synthese erfolgte nach in der Literatur bekannten Vorschriften.

3.3.1. Synthese von Cp₂TiCl₂

Titanocendichlorid wurde durch Reaktion von TiCl₄ mit NaCp hergestellt^[144]. Eine Suspension von NaCp in THF wird unter Rühren zu einer Lösung von TiCl₄ in Toluol über einen Zeitraum von 1-2 h zugetropft. Zu schnelles Zutropfen sollte vermieden werden, da die Reaktion stark exotherm verläuft. Nach Beendigung des Zutropfens

lässt man noch eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende feste Produkt wird in einer Soxhlet-Apparatur solange mit CHCl_3 extrahiert, bis die Extraktionsflüssigkeit farblos erscheint. Nach Abkühlen des Extraktes erhält man das Titanocendichlorid als kristallinen roten Feststoff.

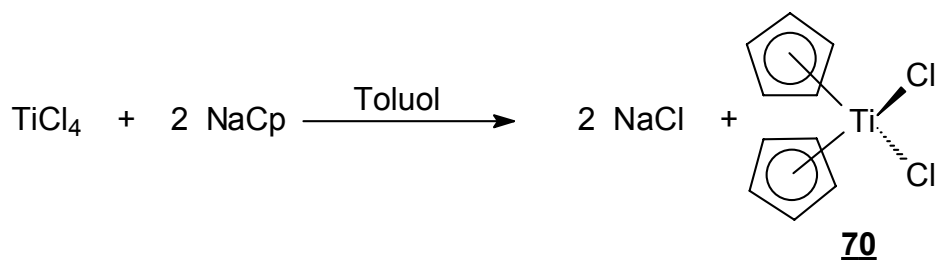


Abb. 28: Darstellung von Titanocendichlorid.

3.3.2. Synthese von Cp_2ZrCl_2

Die Darstellung von Zirconocendichlorid erfolgte nach der gleichen Synthesevorschrift, die schon beim Titanocendichlorid (3.3.1.) angewendet wurde. Eine Ausbeutesteigerung kann erreicht werden, indem man vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels die Reaktionslösung kurz mit HCl -Gas spült^[145]. Damit kann man eine Rückreaktion des durch Feuchtigkeitseinflusses entstandenen $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]_2\text{O}$ zum Dichlorid erreichen. Das Zirconocendichlorid erhält man als weissen kristallinen Feststoff.

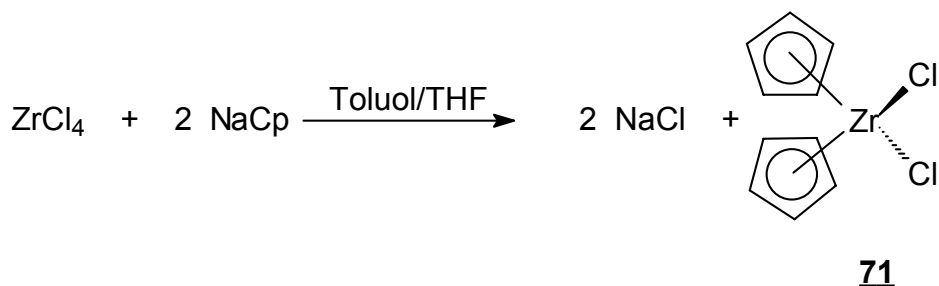


Abb. 29: Darstellung von Zirconocendichlorid.

3.3.3. Synthese von Cp_2HfCl_2

Die Darstellung von Hafnocendichlorid erfolgt durch Reaktion von HfCl_4 mit NaCp ^[146]. Das Hafniumtetrachlorid wird in einer Mischung aus Toluol und 1,2-Dimethoxyethan (1:1) vorgelegt. Zu dieser Lösung wird eine Suspension von NaCp in THF über den Zeitraum von 2 h zugetropft. Anschließend wird noch 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wird der Rückstand im Vakuum sublimiert.

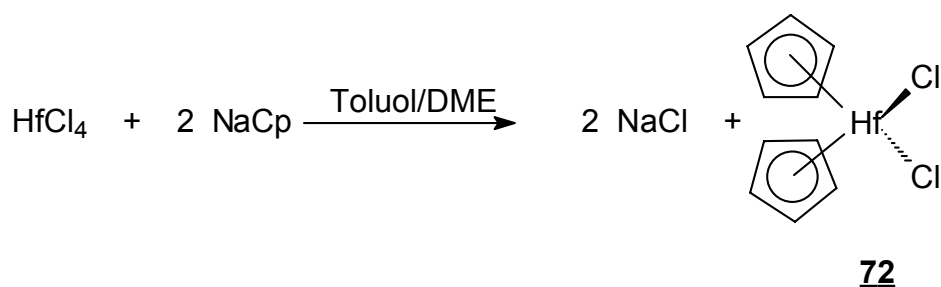


Abb. 30: Darstellung von Hafnocendichlorid.

3.3.4. Charakterisierung der Metallocendichloride

Die Charakterisierung der Metallocenkomplexe erfolgte durch Massenspektroskopie und NMR-Spektroskopie. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen kann jeweils nur ein Signal für die Cp-Ringe beobachtet werden. Die Zusammenfassung der Daten ist im Anhang (Tab. A5) zu finden.

4. Synthese und Charakterisierung von alkylsubstituierten Komplexen

Aufgrund neuerer Arbeiten auf dem Gebiet der Metallocenkatalysatoren ist bekannt, dass die Substitution der Chloroliganden von Metallocendichloriden durch Alkylgruppen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten hat^[147,148]. Es sollte untersucht werden, ob dieses Verhalten auch bei den synthetisierten Vanadiumkomplexen beobachtet werden kann.

4.1. Synthese und Charakterisierung von Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexen mit Alkylgruppen

4.1.1. Synthese von Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexen mit Alkylgruppen

Die Halogenliganden der Di(imino)pyridin-Komplexe sollten partiell oder vollständig alkyliert werden, um bei der anschließenden katalytischen Olefinpolymerisation eine Steigerung der Aktivität zu erzielen. Von Metallocendichloridkomplexen ist bekannt, dass Alkylgruppen beim Aktivierungsschritt auf das MAO übertragen werden und dann eine Art „Spacereffekt“ ausüben, wobei das katalytisch aktive Kation vom MAO-Anion separiert wird. Dieses Prinzip sollte auf die synthetisierten Vanadiumkomplexe angewendet werden. Dazu wurde der entsprechende Di(imino)pyridin-Vanadium-Komplex in Toluol suspendiert und mit der einfachen, zweifachen bzw. dreifachen Menge Grignardreagenz (Benzyl- bzw. Ethylmagnesiumchlorid) umgesetzt.

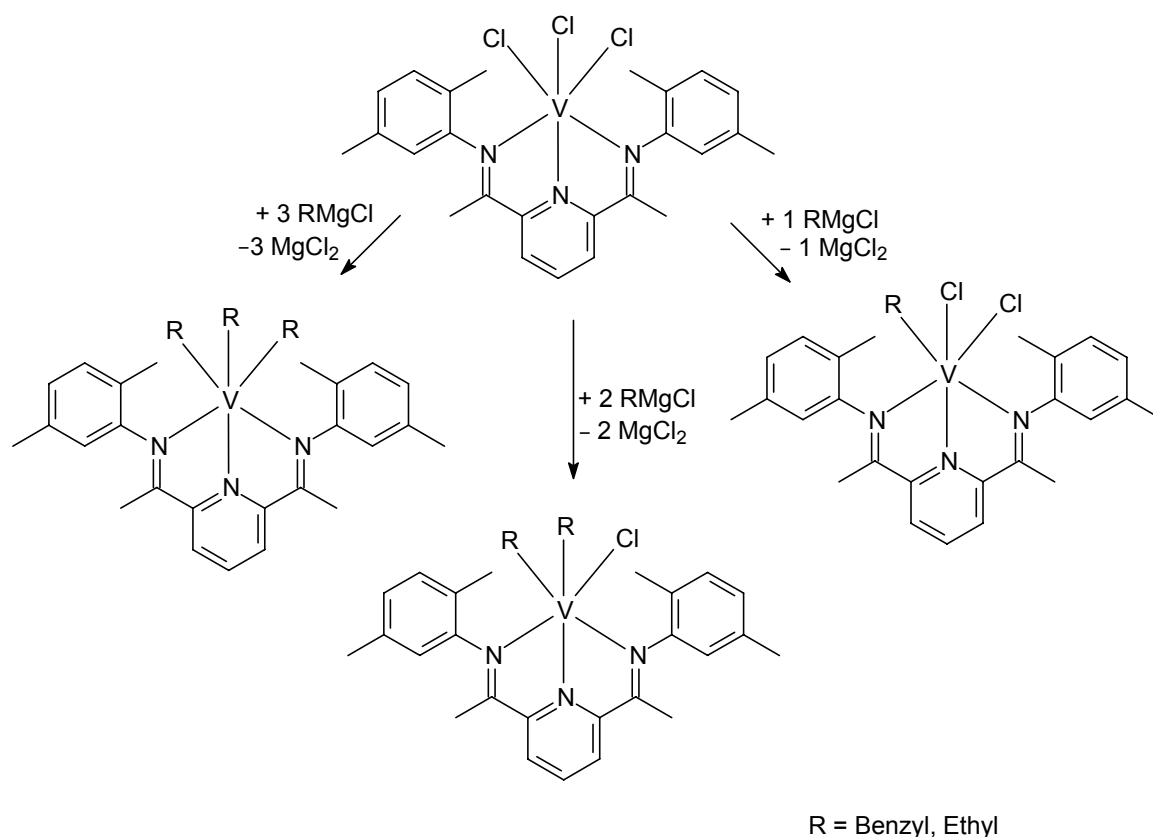


Abb. 31: Schema für die Alkylierung von Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexen.

Für die Alkylierungsreaktionen wurden die Komplexe **34**, **37** und **38** ausgewählt.
Folgende Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe wurden hergestellt:

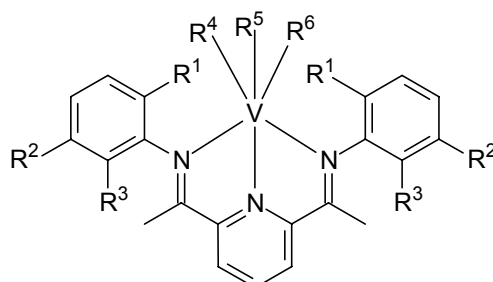


Abb. 32: Überblick über die synthetisierten Vanadium(III)komplexe.

Tab. 8: Übersicht über die synthetisierten Vanadium(III)komplexe.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
73	Methyl	Methyl	H	Benzyl	Benzyl	Benzyl
74	Methyl	Methyl	H	Benzyl	Benzyl	Cl
75	Methyl	Methyl	H	Benzyl	Cl	Cl
76	Methyl	H	Methyl	Benzyl	Benzyl	Benzyl
77	Methyl	H	Methyl	Benzyl	Benzyl	Cl
78	Methyl	H	Methyl	Benzyl	Cl	Cl
79	i-Propyl	H	i-Propyl	Benzyl	Benzyl	Benzyl
80	i-Propyl	H	i-Propyl	Benzyl	Benzyl	Cl
81	i-Propyl	H	i-Propyl	Benzyl	Cl	Cl
82	Methyl	Methyl	H	Ethyl	Ethyl	Ethyl
83	Methyl	Methyl	H	Ethyl	Ethyl	Cl
84	Methyl	Methyl	H	Ethyl	Cl	Cl
85	Methyl	H	Methyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
86	Methyl	H	Methyl	Ethyl	Ethyl	Cl
87	Methyl	H	Methyl	Ethyl	Cl	Cl
88	i-Propyl	H	i-Propyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
89	i-Propyl	H	i-Propyl	Ethyl	Ethyl	Cl
90	i-Propyl	H	i-Propyl	Ethyl	Cl	Cl

4.1.2. Charakterisierung von Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexen mit Alkyl­liganden

Die alkylierten Vanadiumkomplexe wurden aufgrund ihres Paramagnetismus nur mit Hilfe der Massenspektroskopie und der Elementaranalyse charakterisiert. Die Daten befinden sich im Anhang (Tab. A6).

4.2. Synthese und Charakterisierung von Metallocenkomplexen mit Alkyl­liganden

4.2.1. Synthese von Metallocenkomplexen mit Alkyl­liganden

Die Synthese von Metallocenkomplexen mit Alkyl­liganden erfolgte in der gleichen Weise wie bei den Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexen^[149].

Der jeweilige Metallocenkomplex wurde in Toluol suspendiert und mit der einfachen bzw. zweifachen Menge des Grignardreagenz (Benzyl-, Allyl- bzw. Ethyl-magnesium-chlorid) umgesetzt^[148,149,150-161].

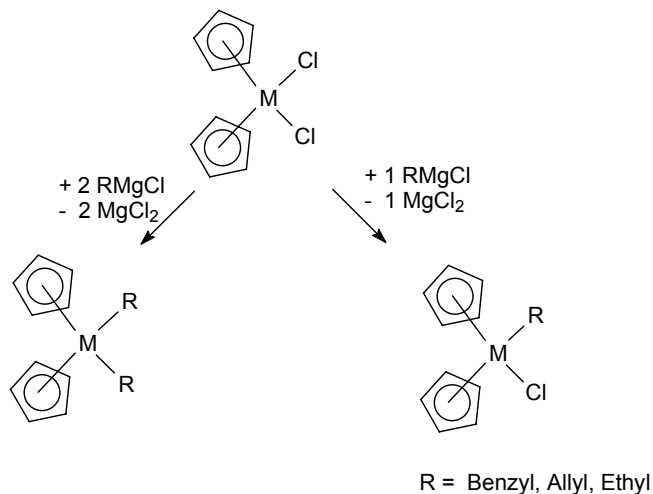
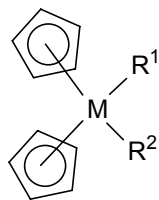


Abb. 32: Schema für die Alkylierung von Metallocendichloridkomplexen.

Folgende Metallocenkomplexe wurden hergestellt:



Tab. 9: Übersicht über die synthetisierten Metallocenkomplexe.

Nr.	M	R ¹	R ²
91	Ti	Cl	Cl
92	Ti	Benzyl	Benzyl
93	Ti	Benzyl	Cl
94	Ti	Allyl	Allyl
95	Ti	Allyl	Cl
96	Ti	Ethyl	Cl
97	Zr	Cl	Cl
98	Zr	Benzyl	Benzyl
99	Zr	Benzyl	Cl
100	Zr	Allyl	Allyl
101	Zr	Allyl	Cl
102	Zr	Ethyl	Cl
103	Hf	Cl	Cl
104	Hf	Benzyl	Benzyl
105	Hf	Benzyl	Cl
106	Hf	Allyl	Allyl
107	Hf	Allyl	Cl
108	Hf	Ethyl	Ethyl
109	Hf	Ethyl	Cl

Die zweifach ethylsubstituierten Komplexe des Titans und Zirkoniums konnten nicht synthetisiert werden.

4.2.2. NMR-spektroskopische Charakterisierung der Metallocenkomplexe mit Alkyl- liganden

Die Charakterisierung der Verbindungen **91** – **109** erfolgte mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die vollständige Zusammenstellung der NMR-Daten befindet sich im Anhang (Tab. A7). Des weiteren wurden die synthetisierten Komplexe mit Hilfe der Massenspektroskopie charakterisiert. Die Daten der massenspektroskopischen Untersuchungen befinden sich im Anhang (Tab. A8).

Anhand der Komplexe **99** und **100** soll eine exemplarische Zuordnung der einzelnen Signale erfolgen.

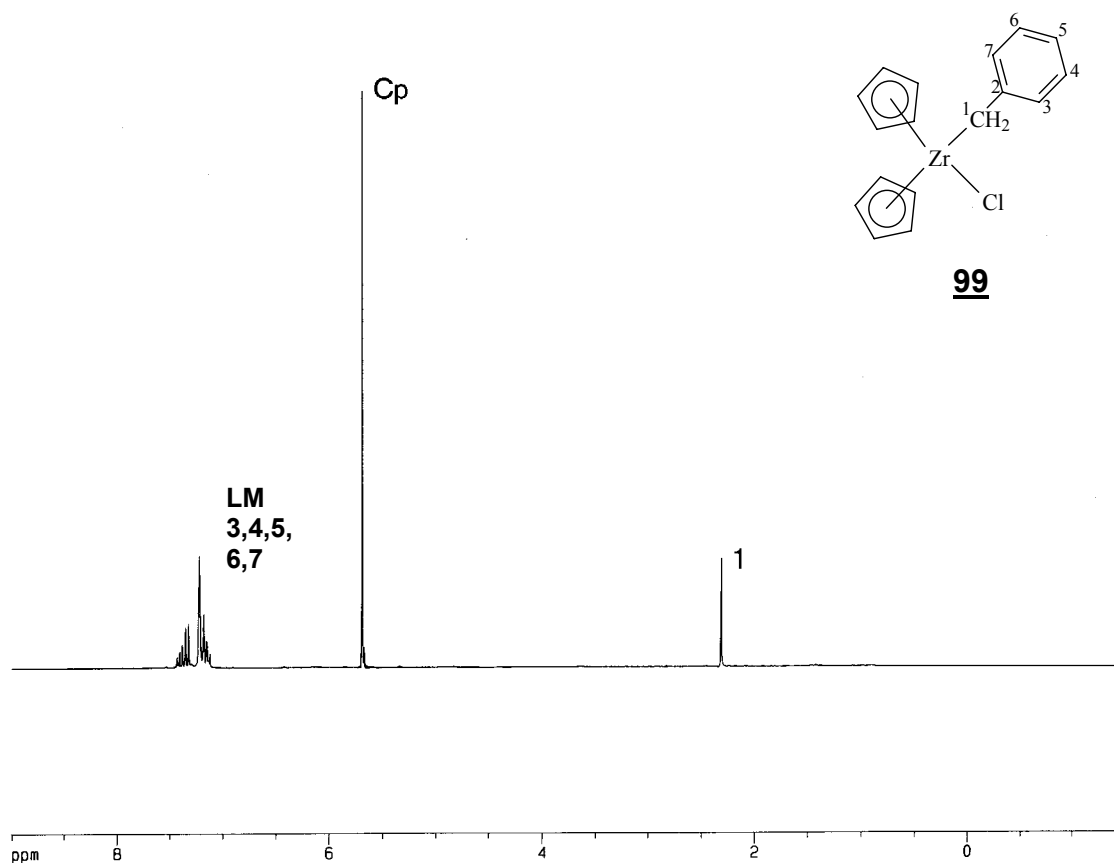


Abb. 33: ^1H -NMR-Spektrum von **99**.

Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome 3, 4, 5, 6 und 7 bei $\delta = 7.38 - 7.15$ ppm liegen als aufgespaltenes Multiplett vor. Das Signal bei $\delta = 5.70$ ppm lässt

sich den Wasserstoffatomen der Cyclopentadienylringe zuordnen. Bei $\delta = 2.17$ ppm ist das Signal der Methylengruppe 1 als Singulett erkennbar.

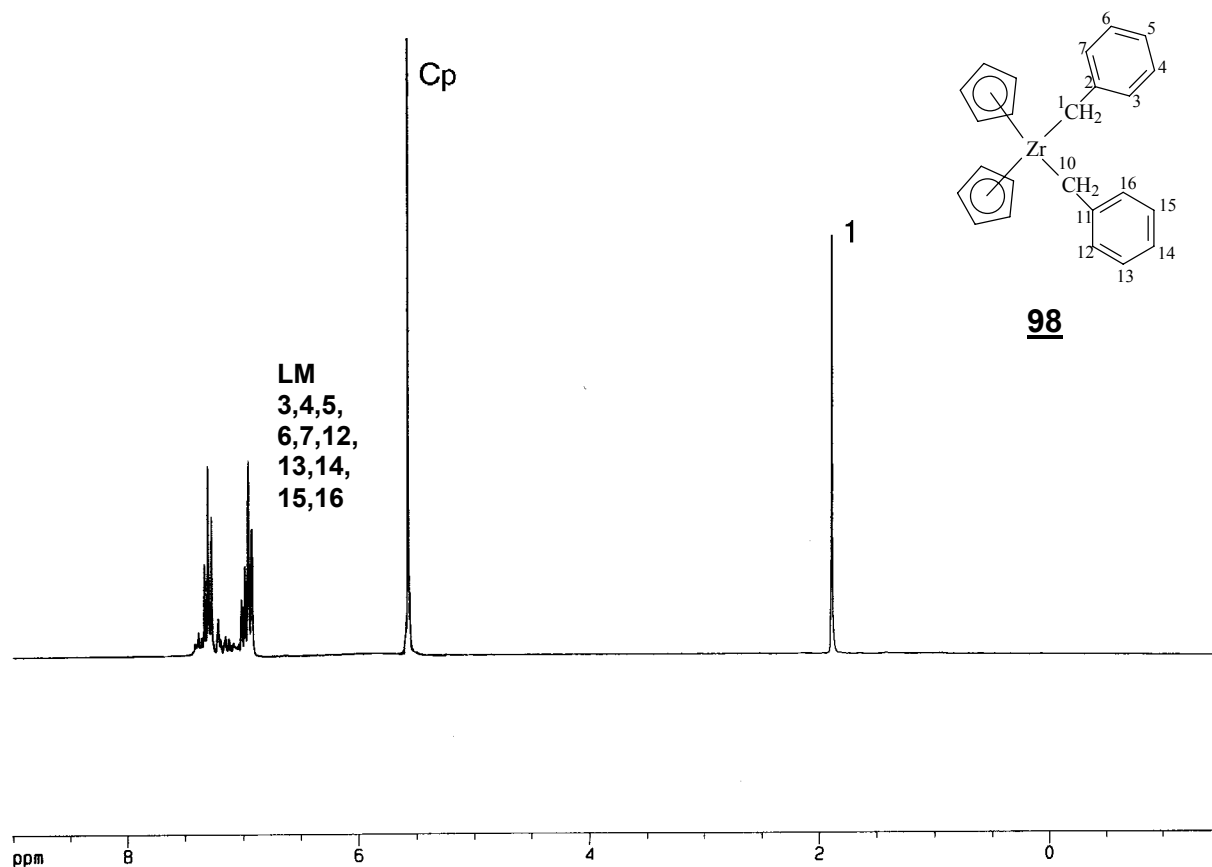


Abb. 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 98.

Die Signale von 98 lassen sich analog zu denen von 99 zuordnen. Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome 3, 4, 5, 6 und 7 sowie 11, 12, 13, 14, 15 und 16 bei $\delta = 6.91 - 7.45$ ppm sind zu einem Multipllett aufgespalten. Das Signal bei $\delta = 5.73$ ppm lässt sich den Wasserstoffatomen der Cyclopentadienylringe zuordnen. Bei $\delta = 2.17$ ppm ist das Signal der Methylengruppen 1 und 10 als Singulett erkennbar.

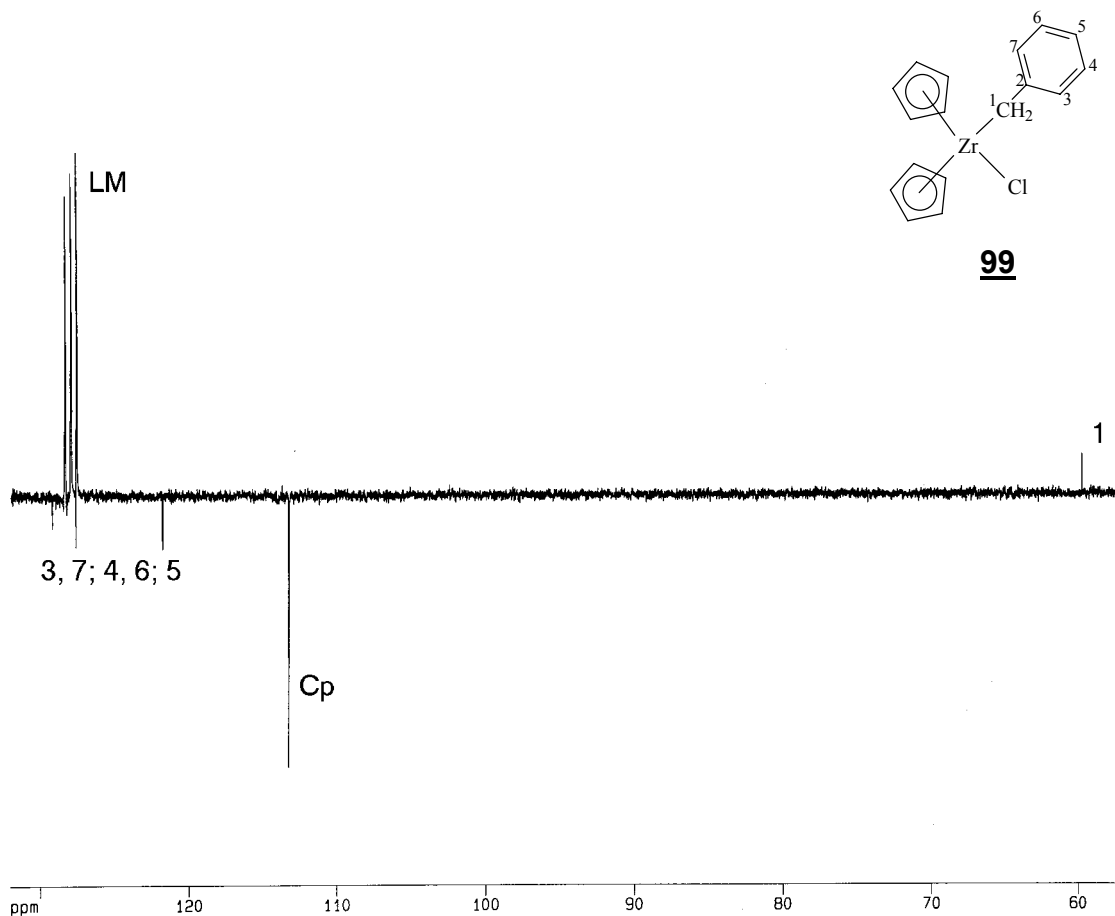


Abb. 35: ^{13}C -NMR-Spektrum von **99**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **99** wird das quartäre Kohlenstoffatom 2 dem Signal bei $\delta = 151.8$ ppm zugeordnet (Signal ist auf dieser Abbildung nicht mehr sichtbar). Die Signale der CH-Gruppen 3/7, 4/6 und 5 erscheinen bei $\delta = 129.3$, 127.9 und $\delta = 121.8$ ppm. Das Signal der Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe wird bei $\delta = 113$ ppm beobachtet. Der Methylengruppe 1 kann das Resonanzsignal bei $\delta = 62.2$ ppm zugeordnet werden.

Analog wie bei den ^1H -NMR-Spektren sind die Resonanzsignale von **98** im Vergleich zu **99** nach höherem Feld verschoben.

5. Ethylenpolymerisation und Polymeranalytik

Alle synthetisierten Komplexe wurden auf ihr Verhalten in der homogenen katalytischen Polymerisation von Ethylen untersucht. Mit geeigneten Vertretern wurden Versuche zur heterogenen Polymerisation durchgeführt. Die verwendeten Heterogenisierungsmöglichkeiten waren dabei:

- Heterogenisierung auf Silicagel
- Heterogenisierung und Aktivierung auf partiell hydrolysiertem Trimethylaluminium (PHT)
- Heterogenisierung auf Microgel

Anschließende polymeranalytische Untersuchungen sollten eine Beziehung zwischen der Struktur des Katalysators und den gebildeten Produkten liefern.

Bei allen Polymerisationsversuchen wurde die Aktivität [g PE/mmol M[•]h] bestimmt.

Die Oligomerproben wurden mit GC und GC/MS Methoden untersucht.

Bei allen Polymerproben wurden durch DSC-Messungen bestimmt:

- Schmelztemperatur T_m [°C]
- Schmelzenthalpie ΔH_m [J/K]
- Kristallinitätsgrad α ($=\Delta H_m/\Delta H_m^0$)

Weiterhin wurde ein Großteil der Polymerproben durch GPC-Messungen untersucht.

Dabei wurden bestimmt:

- die Molekulargewichtsmittel \bar{M}_n , \bar{M}_w [g/mol]
- die Polydispersität \bar{D} ($=\bar{M}_w/\bar{M}_n$)

Bei den Polymerproben der Katalysatormischungen wurden zusätzlich Versuche zur Rheologie und den Materialeigenschaften durchgeführt.

5.1. Homogene Ethylenpolymerisation und -oligomerisation

Bei der homogenen Polymerisation erfolgt die Herstellung einer Katalysatormischung durch Lösen der entsprechenden Katalysatorvorstufe in Toluol. Anschließend wird eine berechneten Menge des Cokatalysators MAO zugegeben. Eine geringe Menge an Triisobutylaluminium dient dazu, die Aktivität des Katalysatorsystems zu steigern^[147,148]. Die Aktivierung mit MAO geschieht in einem Al/Metall-Verhältnis von 2500-2000:1. Dies ist abhängig von der verwendeten Katalysatorvorstufe.

Die Polymerisation wird nach dem Slurry-Verfahren^[162] in einem 1 l Autoklaven bei 60 °C und einem Ethylen Druck von 10 bar über den Zeitraum von einer Stunde durchgeführt.

5.1.1. Ergebnisse der homogenen Umsetzung von Ethylen mit Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexen

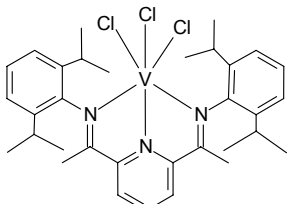
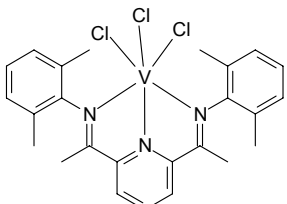
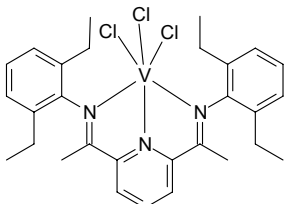
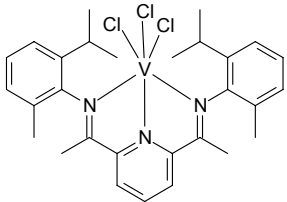
Die Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe werden wie beschrieben in 10 ml Toluol suspendiert und mit MAO aktiviert (Verhältnis Al:V = 2000:1). Eine erfolgreiche Aktivierung kann man in diesen Fällen an einem Farbumschlag und dem Aufklaren der Lösung erkennen. Die Katalysatorlösung wird in 500 ml Pentan gegeben und 1 h bei 60 °C und 10 bar Ethylen Druck polymerisiert. Die eingesetzten Katalysatoren können nach der Art ihrer Produkte bei der Umsetzung mit Ethylen in zwei verschiedene Gruppen aufgeteilt werden:

- Katalysatoren, die polymeres Produkt erzeugen
- Katalysatoren, die oligomeres Produkt erzeugen

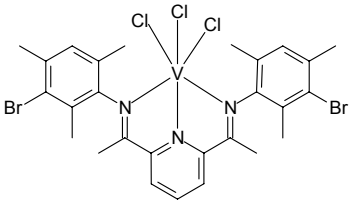
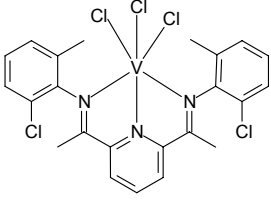
5.1.1.1. Ergebnisse der Polymerisationsversuche

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der Aktivitäten und der Polymerdaten für die Komplexe, die bei der Umsetzung mit Ethylen polymere Produkte erzeugen.

Tab. 10: Ergebnisse der homogenen Ethylenpolymerisation mit Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexen^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität [kg(PE)/g(V)·h] Fouling ^{d)}	$\Delta H_m^{c)}$ [J/g] α [%]	$T_m^{c)}$ [°C]	$\bar{M}_n^{b)}$ [kg/mol] $\bar{M}_w^{b)}$ [kg/mol] $\bar{D}^{b)}$
<u>33</u>		115 stark	199.4 68.8	127.0	720 12.300 16.1
<u>36</u>		1130 stark	208.6 71.9	126.8	680 11.000 16.2
<u>39</u>		615 stark	200.1 68.9	128.8	n. b.
<u>40</u>		380 stark	203.5 70.1	127.9	n. b.

Fortsetzung Tab. 10

51		525	209.2	129.0	n. b.
		stark	72.1		
57		245	197.3	126.4	n. b.
		stark	68.0		

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1).

b) Ergebnisse der HT-GPC-Messungen mit:

\bar{M}_n [g/mol]: Zahlenmittel

\bar{M}_w [g/mol]: Gewichtsmittel

\bar{D} : Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n)

c) Ergebnisse der DSC-Messungen mit:

T_m : Schmelztemperatur (Maximum der zweiten Aufheizkurve)

ΔH_m : Schmelzenthalpie (Integral über den Schmelzpeak der zweiten Aufheizkurve)

α : Kristallinitätsgrad (mit $\Delta H_m = 290$ J/g für 100 % kristallines Polyethylen;

$$\alpha = \Delta H_{m,x} / \Delta H_{m,0}$$

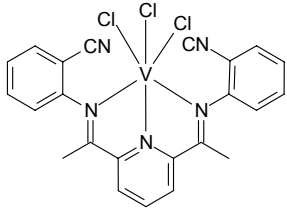
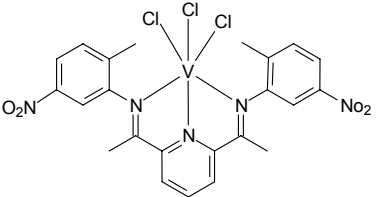
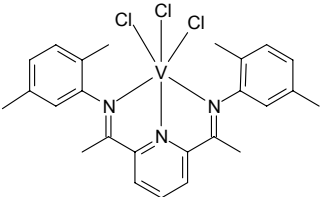
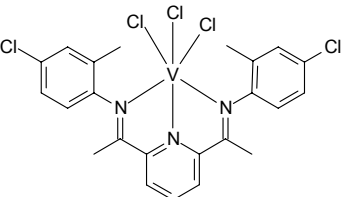
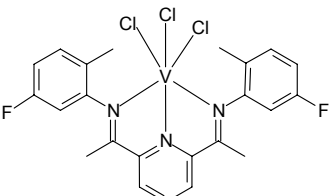
d) Fouling: relatives Maß für das Anhaften des Polymers an der Reaktorwand;

Klassifizierung: ohne, sehr gering, gering, stark, sehr stark.

5.1.1.2. Ergebnisse der Oligomerisationsversuche

Bei einigen Vertretern dieses Komplextyps konnte festgestellt werden, dass sie bei der Umsetzung mit Ethylen kurzkettige Oligomere erzeugen. Die Komplexe die diesem Verhalten folgen, sind in Tab. 11 aufgeführt.

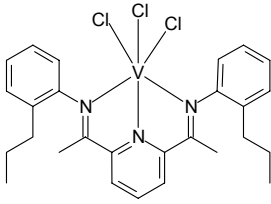
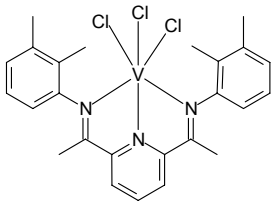
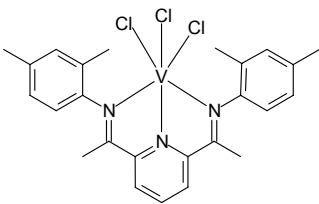
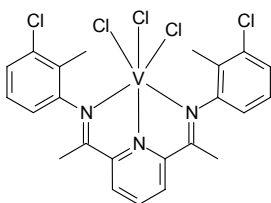
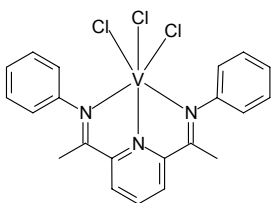
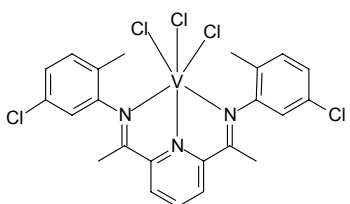
Tab. 11: Ergebnisse der homogenen Ethylenoligomerisation mit Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexen^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität ^{b)} [kg Oligomer/ g V·h]	Oligomere ^{c)}	Polymer- anteil ^{d)} [%]
34		17	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₈	3.5
35		0	-	-
37		265	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	1.8
38		255	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2
41		160	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	3

Fortsetzung Tab. 11

<u>42</u>		340	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₈	3.6
<u>43</u>		440	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₆	3.3
<u>44</u>		290	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2.6
<u>45</u>		78	1-Olefine von C ₄ bis C ₂₀	14
<u>46</u>		220	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₂	2.1
<u>47</u>		60	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₆	10

Fortsetzung Tab. 11

<u>48</u>		200	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₈	7
<u>49</u>		180	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2.5
<u>50</u>		240	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2.5
<u>52</u>		310	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2
<u>53</u>		52	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	4
<u>54</u>		180	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2.5

Fortsetzung Tab. 11

55		85	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	4.8
56		160	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₂	2.3
58		65	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₂	2.1
59		200	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2.9

- Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1).
- Berechnung über den Ethylenverbrauch beim Oligomerisierungsprozess.
- Überblick über die durch GC- und GC/MS-Untersuchungen gefundenen Produkte.
- Bei der Reaktion entsteht eine geringe Menge an Polymer, das durch Filtration abgetrennt werden kann.

5.1.1.3. Gaschromatographische Untersuchung der Produkte aus der Ethylenoligomerisierung

Die aus den Oligomerisierungsversuchen erhaltenen Oligommischungen wurden zur Abtrennung des Pentans über einen Vigreuxkolonne (Länge 50 cm) destilliert. Der verbleibende Rückstand enthielt noch geringe Mengen Pentan und Toluol und

konnte direkt gaschromatographisch untersucht werden. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Untersuchung der Oligommischung, die mit dem Katalysatorsystem **37**/MAO erzeugt wurden.

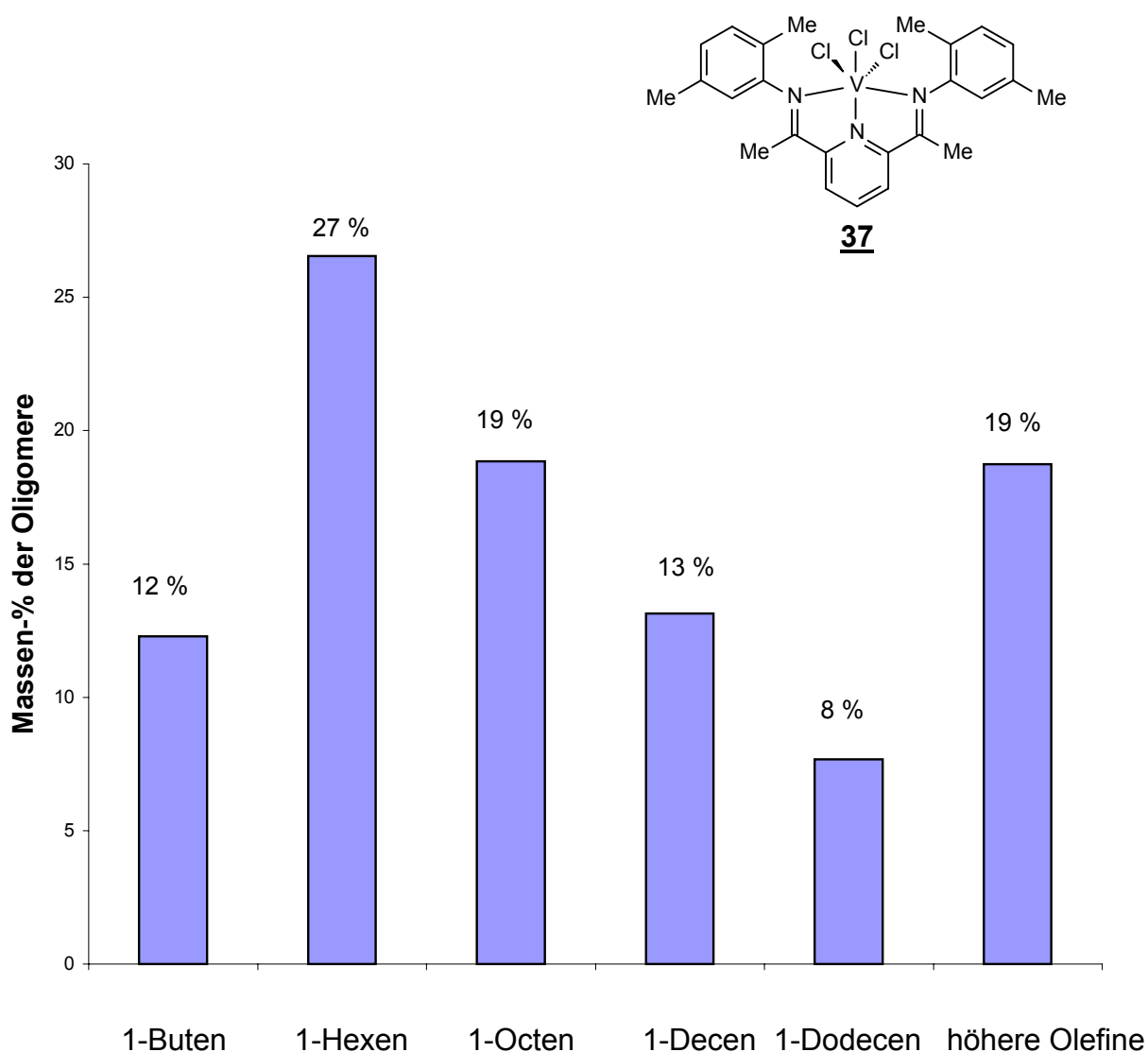


Abb. 36: Molmassenanteile der gebildeten 1-Olefine in der Oligommischung aus der Reaktion von **37**/MAO mit Ethylen.

Die gebildeten Olefine zeigen eine Isomerenreinheit von über 99,2 %. Der Butenanteil ist jedoch mit Fehlern behaftet, da Buten aufgrund seiner Flüchtigkeit zum Teil schon

vor der Bestimmung aus der Reaktionslösung entweichen konnte. Die folgende Tabelle gibt die genauen Werte aus der GC/MS-Untersuchung der Oligomerenmischung wieder.

Tab. 12: Ergebnis der GC/MS-Untersuchung der Oligomerenmischung von 37/MAO.

Fraktionen nach Kohlenstoffzahl	Massen-%	Massen-% der Oligomere
C2	0,024	
C3	0,000	
C4	1,788	12,297
C5 (Pentan)	82,713	
C6	3,861	26,554
C7 (Toluol)	2,746	
C8	2,741	18,851
C9	0,016	
C10	1,910	13,136
C11	0,015	
C12	1,115	7,669
C13	0,000	
C13+	2,726	18,748
Unbekannte	0,343	
Summe	99,999	97,256

Auch die Reinheit der einzelnen Fraktionen wurde untersucht. Die genauen Werte für die Isomeren von Buten, Hexen und Octen sind in Tab. 13 wiedergegeben.

Tab. 13: Isomerenreinheit der einzelnen 1-Olefine.

Olefin	Anteil	Reinheit [%]
1-Buten	1,751	98,48
n-Butan	0,023	
t-2-Buten	0,004	
c-2-Buten	0	
1-Hexen	3,529	97,16
1-c/t,4-hexadien	0,007	
2-Ethyl-1-buten	0	
n-Hexan	0,09	
t-3-Hexen	0,001	
c-3-Hexen	0	
t-2-Hexen	0,004	
c-2-Hexen	0,001	
1-Octen	2,558	99,80
t-4-Octen	0,003	
t-3-Octen	0,002	
n-Octan	0	
t-2-Octen	0	
c-2-Octen	0	

5.1.1.4. Ergebnisse der Polymerisation mit strukturell ähnlichen Vanadium(III)-komplexen

Die synthetisierten strukturähnlichen Vanadiumkomplexe wurden nach der beschriebenen Methode (4.1.1.) auf ihre katalytische Aktivität bei der homogenen

Polymerisation von Ethylen getestet. Keiner der hergestellten Komplexe **60-62** zeigte nach der Aktivierung mit MAO katalytische Aktivität bei der Umsetzung mit Ethylen. Es ist daher festzustellen, dass der Gesamtstruktur des Liganden eine essentielle Rolle zukommt.

5.1.2. Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit Komplexen mit unterschiedlicher Oxidationsstufe des Vanadiums

Auch die Di(imino)pyridin-Komplexe, die Vanadium in unterschiedlicher Oxidationsstufe enthalten wurden auf ihre Aktivität bei der Polymerisation von Ethylen untersucht. Die folgende Tabelle gibt die Polymerisationsergebnisse wieder.

Tab. 14: *Polymerisationsergebnisse der Vanadiumkomplexe mit unterschiedlichen Oxidationsstufen.*

Nr.	Oxidationsstufe des Vanadiums	Aktivität [kg Oligomer/ g V·h]	Polymeranteil [%]
63	+II	23	2.6
37	+III	270	2
64	+IV	14	3
65	+V	0	-

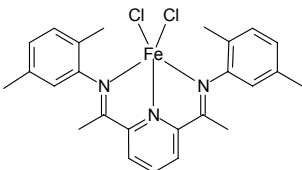
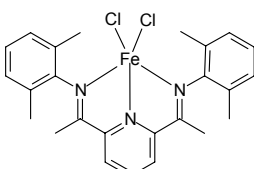
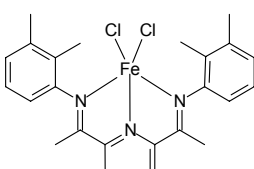
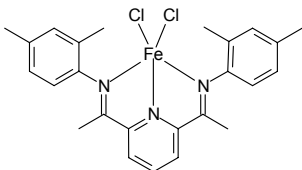
Man kann erkennen, dass der Komplex mit der Oxidationsstufe +III die beste Aktivität zeigt. Es gibt keine Unterschiede in der Produktpalette. Es werden in allen Fällen, außer **65**/MAO, Oligomere mit einem geringen Anteil an Polymer gebildet. Tiefergehende Untersuchungen an diesen Systemen konnten nicht durchgeführt werden, da die exakten Strukturen der erhaltenen Komplexe nicht aufgeklärt werden konnten.

5.1.3. Ergebnisse der Ethylenoligomerisierung mit Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexen

Um einen Vergleich zu den Polymerisationsergebnissen der analogen Vanadiumverbindungen ziehen zu können, wurden auch die synthetisierten Eisen(II)komplexe

auf ihre katalytische Aktivität bei der Umsetzung mit Ethylen getestet. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Ergebnisse der katalytischen Umsetzung von Ethylen mit Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexen^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität ^{b)} [kg Produkt/ g Fe·h]	Produkt ^{c)}	Polymeranteil ^{d)} [%]
66		1800	1-Olefine bis ca. C ₂₄	19
67		2400	Polymer	100
68		1800	1-Olefine bis ca. C ₂₄	18
69		1900	1-Olefine bis ca. C ₂₄	19

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1).

b) Berechnung über den Ethylenverbrauch beim Oligomerisierungsprozess und über die Polymermenge beim Polymerisationsprozess.

c) Überblick über die durch GC- und GC/MS-Untersuchungen gefundenen Produkte.

d) Bei der Reaktion entsteht Polymer, das durch Filtration abgetrennt werden kann.

5.1.4. Auswirkung von veränderten Reaktionsbedingungen und von Zusätzen auf den Oligomerisierungsprozess

An einem ausgewähltem Beispiel sollte untersucht werden, ob die Änderung der Reaktionsparameter, sowie der Zusatz von Fremdsubstanzen einen Einfluss auf die Produkte der Oligomerisierungsreaktion ausüben und ob die Selektivität der Produktbildung gesteigert werden kann. Für diese Untersuchungen wurde Komplex **37** als Katalysatorvorstufe ausgewählt.

5.1.4.1. Einfluss des Ethylendruckes

Um den Einfluss des Ethylendruckes zu untersuchen, wurde die Oligomerisierungsreaktion bei 5, 10 und 20 bar Ethylendruck durchgeführt. Man kann beobachten, dass die Aktivität mit steigendem Druck zunimmt. Eine Analyse der Reaktionsprodukte zeigte, dass sich an der Produktzusammensetzung nichts verändert hat. Der Einfluss des Ethylendruckes auf die Aktivität von **37**/MAO ist in folgender Abbildung dargestellt:

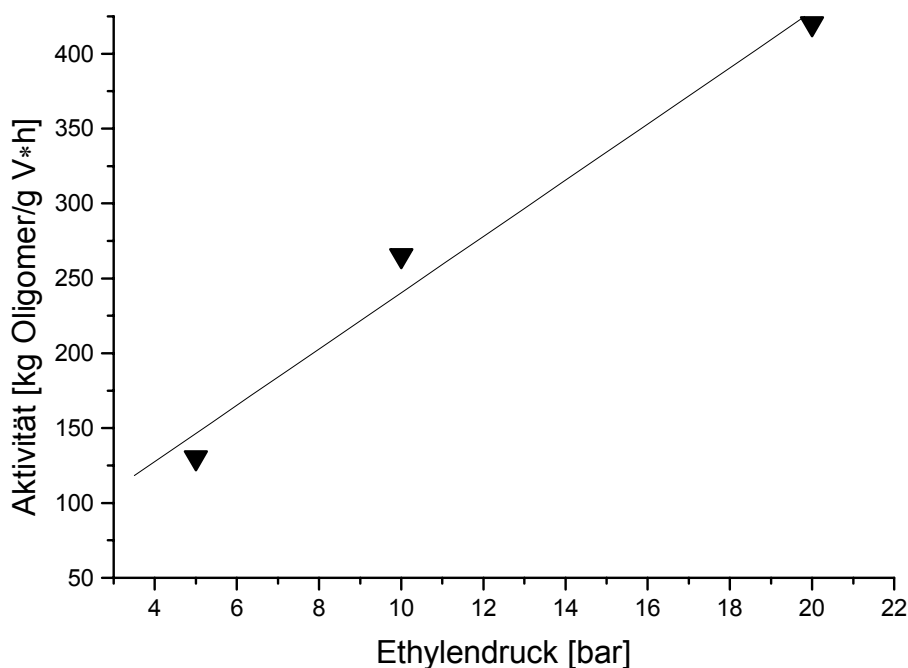


Abb. 37: Abhängigkeit der Aktivität von **37**/MAO vom Ethylendruck.

Es zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit des der Aktivität vom Ethylen-
druck.

5.1.4.2. Einfluss der Temperatur

Um den Temperatureinfluss zu untersuchen, wurde die Oligomerisierungsreaktion bei 0, 30, 60 und >80 °C durchgeführt. Auch in diesem Fall zeigt sich nur eine Auswirkung auf die Aktivität. Die Produkte werden unverändert gebildet. Der Einfluss der Temperatur ist in folgender Abbildung dargestellt:

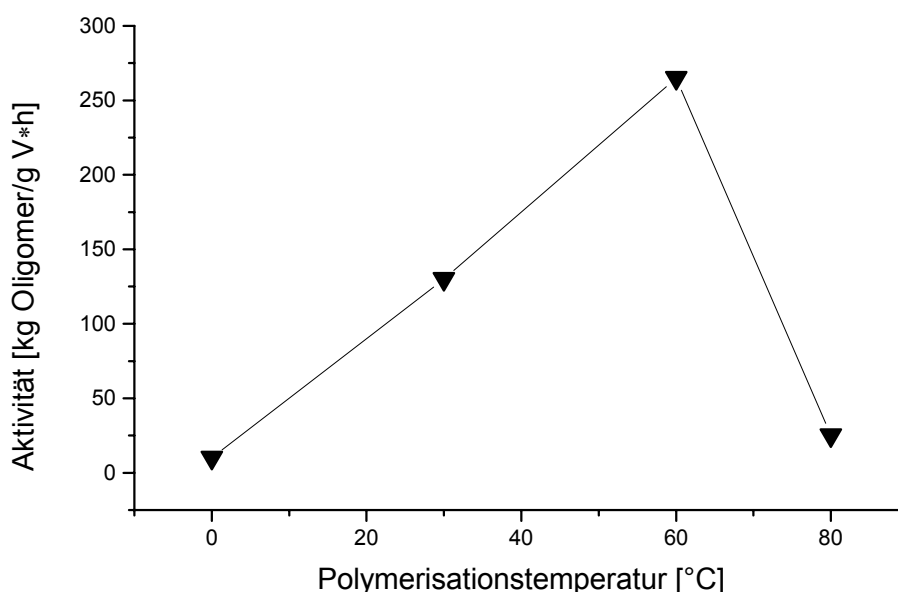


Abb. 38: Abhängigkeit Aktivität von 37/MAO von der Polymerisationstemperatur.

Man beobachtet einen linearen Anstieg der Aktivität bis zu einem Maximum bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C. Der anschließende Abfall der Aktivität ist wahrscheinlich auf die Zersetzung des Katalysators zurückzuführen.

5.1.4.3. Einfluss des Lösungsmittels

Für diese Untersuchungen wurden als Lösungsmittel Pentan, Toluol, Diethylether und eine Mischung aus Pentan und Diethylether (1:1) verwendet. Nur in Pentan und Toluol konnte Aktivität beobachtet werden. Dabei erwies sich reines Pentan als

bestes Lösungsmittel. Wiederum konnte keine Abhängigkeit der gebildeten Produkte beobachtet werden.

5.1.4.4. Einfluss von Zusätzen

Es konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Substanzen, die als Elektronenpaardonatoren wirken können, einen Einfluss auf die Produktpalette verschiedener Diazadien-Nickelkomplexe haben^[103]. Diese Stoffe blockieren in diesen Molekülen wahrscheinlich eine freie Koordinationsstelle und nehmen somit direkt Einfluss auf den Oligomerisations- oder Polymerisationsprozess. Durch Zusatz verschiedener Substanzen sollte das Verhalten von **37**/MAO untersucht werden. Die Zusätze und ihre Wirkung sind in Tab. 16 wiedergegeben.

Tab. 16: Ergebnisse der Oligomerisation von **37**/MAO mit Zusätzen^{a)}.

Katalysator	Zusatz	Aktivität ^{b)} [kg Oligomer/ g V·h]	Produkte ^{c)}	Polymeranteil ^{d)} [%]
37 /MAO	ohne	265	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	1.8
37 /MAO	THF	84	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	1.5
37 /MAO	Cycloocten	230	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2.0
37 /MAO	Methyl-Microgel	210	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	3.1
37 /MAO	B(C ₆ F ₅) ₃	160	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	3.3
37 /MAO	1-Octen	220	1-Olefine von C ₄ bis C ₁₄	2.1

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1).

b) Berechnung über den Ethylenverbrauch beim Oligomerisierungsprozess

- c) Überblick über die durch GC- und GC/MS-Untersuchungen gefundenen Produkte.
- d) Bei der Reaktion entsteht Polymer, das durch Filtration abgetrennt werden kann.

Auch hier beobachtet man nur einen Einfluss auf die Aktivität, nicht aber auf die Produktverteilung. Lediglich ein geringer Anstieg des Polymeranteils kann beobachtet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass weder Änderungen der Reaktionsparameter noch der Zusatz von Fremdstoffen die Selektivität des eingesetzten Katalysatorsystems verbessern.

5.1.5. Vergleich zwischen Vanadium(III)- und Eisen(II)komplexen mit gleichen Di(imino)pyridin-Liganden

Die Di(imino)pyridin-Eisen(II)komplexe zeigen bei der katalytischen Umsetzung mit Ethylen ein ähnliches Verhalten. Nach der Aktivierung mit MAO stellen beide Verbindungstypen sehr aktive Katalysatorsysteme dar. Die Eisen(II)komplexe zeigen eine Aktivität, die etwa um den Faktor 10 höher ist als bei den analogen Vanadium(III)komplexen. Bei beiden Systemen kommt dem Substitutionsmuster des Liganden eine entscheidende Rolle zu. So wird zum einen durch Komplex **67**/MAO Polyethylen gebildet, zum anderen werden von den Komplexen **66**, **68** und **69**/MAO niedermolekulare Oligomere erzeugt. Zum Vergleich sind in der folgenden Abbildung die Produkte aus der Ethylenoligomerisation mit dem Vanadiumkomplex **37**/MAO denen des Eisenkomplexes **66**/MAO gegenübergestellt.

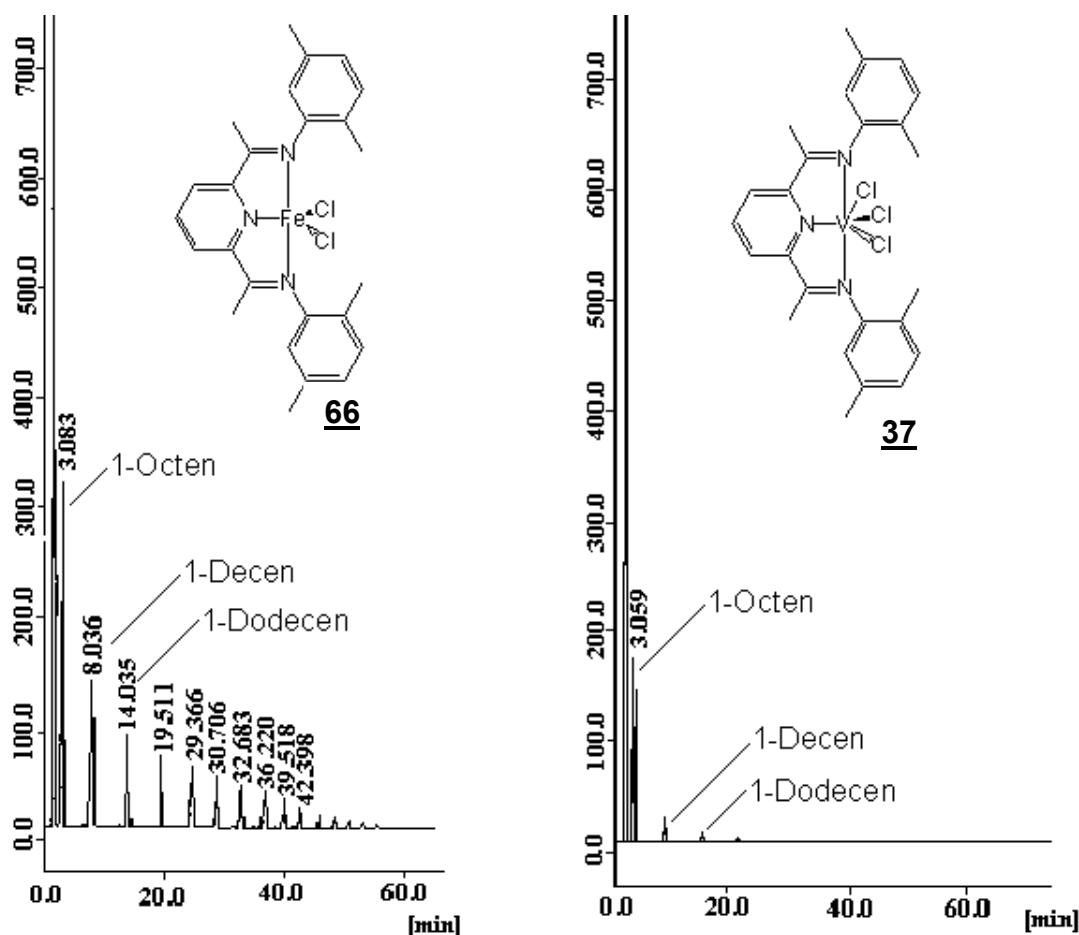


Abb. 39: Vergleich der Gaschromatogramme von Oligomermischungen, die durch Reaktion von **66**/MAO und **37**/MAO und Ethylen erzeugt wurden.

Man kann erkennen, dass der Eisenkomplex bevorzugt höhere Molekülmassen erzeugt. Dies lässt darauf schließen, dass bei den Eisenkomplexen der Kettenabbruch langsamer verläuft als bei den entsprechenden Vanadiumkomplexen.

5.1.6. Diskussion der Ergebnisse der homogenen Ethylenpolymerisation und -oligomerisation

Mit Ausnahme von Komplex **35** konnte bei allen synthetisierten Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexen nach der Aktivierung mit MAO katalytische Aktivität bei der Polymerisation von Ethylen beobachtet werden. Komplex **36** zeigt mit Abstand die höchste Aktivität, die im Bereich guter Metallocenkatalysatoren liegt. Die bedeutende Rolle der Di(imino)pyridin-Struktur zeigt sich in der Tatsache, dass kein Vanadium-

komplex mit einem strukturähnlichen Liganden katalytische Aktivität gezeigt hat. Eine weitere wichtige Rolle spielt das Substitutionsmuster des Liganden. Hier haben vor allem Substituenten im Anilinteil einen entscheidenden Einfluss auf Aktivität und Produkte. Wie schon erwähnt kommen vor allem den Positionen 2 und 6 im Anilinrest des Liganden besondere Bedeutung zu:

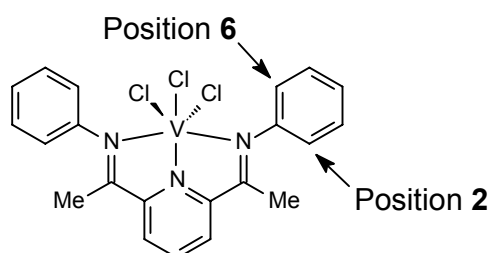


Abb. 40: wichtige Positionen im Di(imino)pyridin-Ligandengerüst.

Man kann hier die gleichen Muster wie bei den bereits untersuchten Eisen(II)komplexen erkennen. Sind beide Position durch Substituenten besetzt, so beobachtet man die Bildung von polymeren Produkt. Ist dagegen nur eine der Positionen besetzt, so bilden sich bei der Umsetzung mit Ethylen 1-Olefine mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen und ein kleiner Anteil an Polymer. Kürzlich konnte der Aktivierungsschritt bei dieser Art von Katalysator durch Reardon et. al.^[129] näher untersucht werden. Man geht davon aus, dass bei der Umsetzung eines Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexes mit MAO zwei unterschiedliche Spezies gebildet werden, die beide katalytisch aktiv sind. Diese Strukturen sollen in der Katalysatorlösung nebeneinander vorliegen und könnten so das Auftreten der höhermolekularen Fraktion erklären. Der exakte Mechanismus ist jedoch noch nicht vollständig geklärt.

Die Unterschiede in der Größe des Polymeranteils ist dabei auf sterische Gründe zurückzuführen, was man in der folgenden Abbildung erkennen kann.

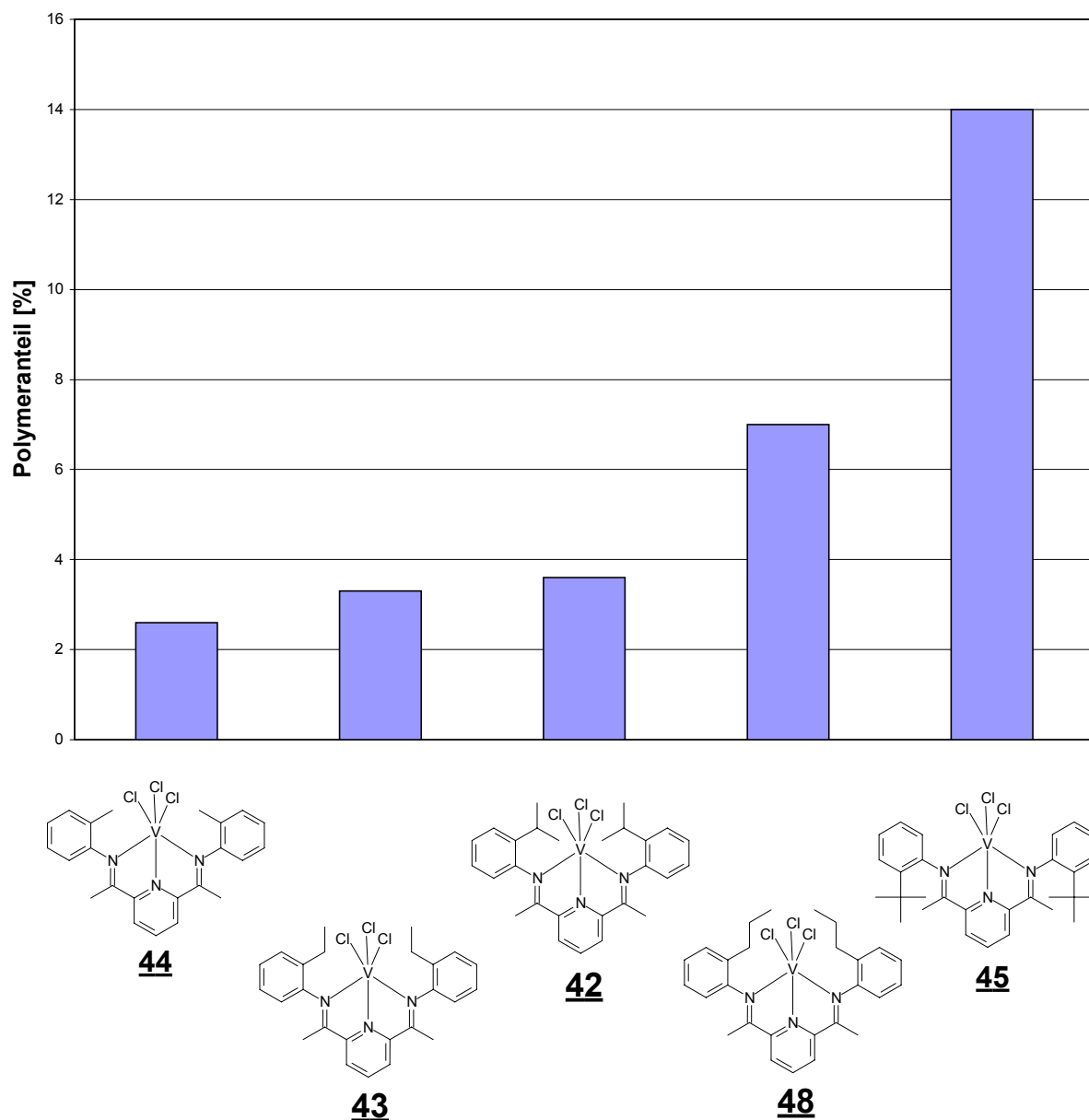


Abb. 41: Polymeranteil in Abhängigkeit des Substitutionsmusters.

Wie man sieht wird mit steigender sterischer Beanspruchung des Substituenten der Polymeranteil größer. Weniger als 2 % Polymer kann aber auch mit dem unsubstituierten Komplex nicht erreicht werden. Ein Vergleich der Aktivitäten dieser Komplexe zeigt keinen eindeutigen Trend. Bei den Komplexen, die Polymere bilden, kann jedoch ein deutlicher Einfluss der sterischen Beanspruchung auf die Aktivität erkannt werden. Dies ist graphisch in der folgenden Abbildung dargestellt:

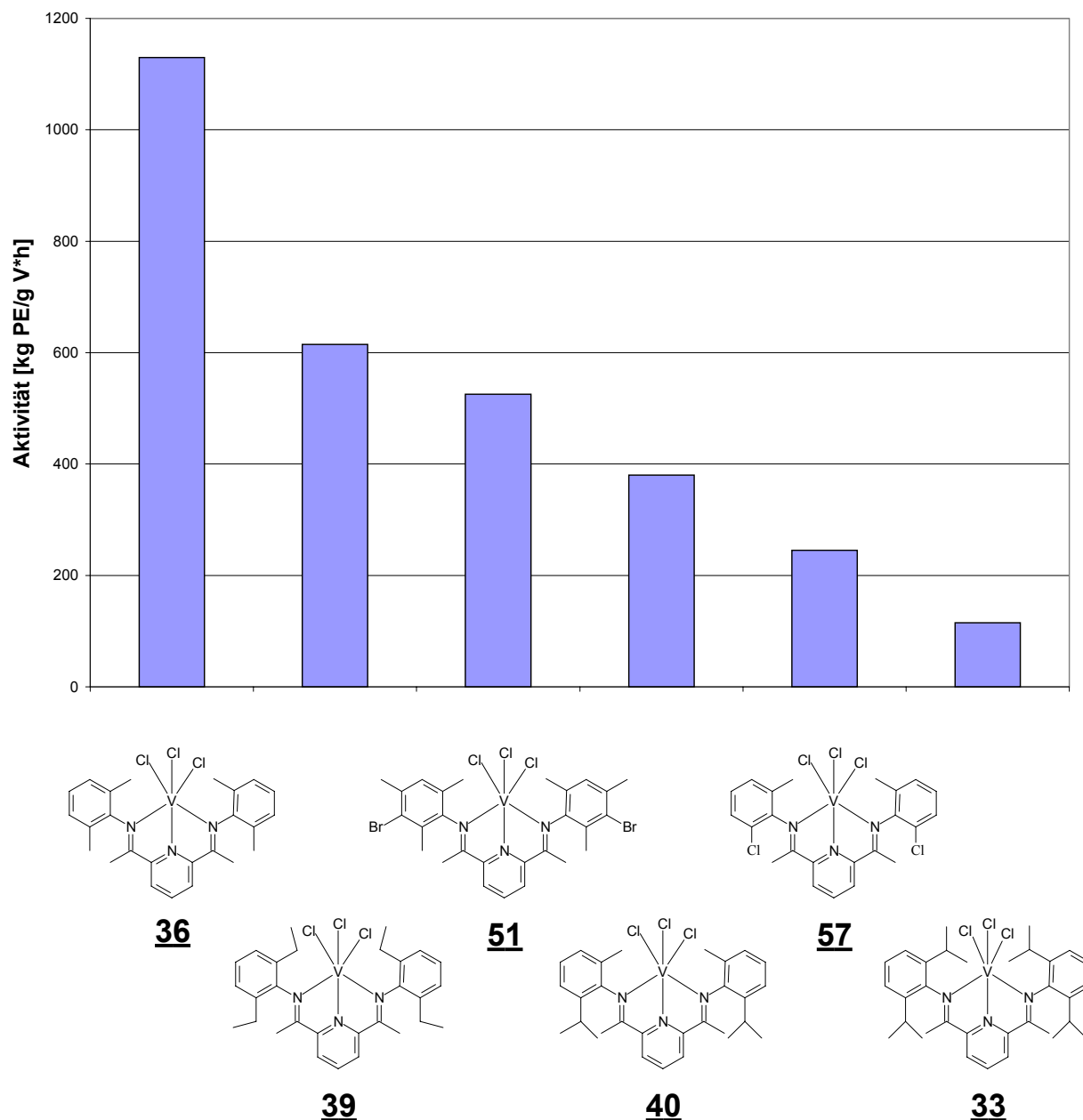


Abb. 42: Vergleich der Aktivitäten unterschiedlich substituierter Vanadiumkomplexe.

Abb. 40 zeigt, dass die zunehmende sterische Beanspruchung des Substituenten das aktive Zentrum abschirmt und somit zu einer geringeren Aktivität des Katalysators führt. Die verminderte Aktivität von **51** lässt sich eher auf elektronische Einflüsse durch das Bromatom zurückzuführen.

Vergleicht man Komplexe, bei denen eine Methylgruppe durch ein Chloratom substituiert ist, so kann sich dies positiv oder negativ auf die Katalysatoraktivität auswirken. Ein allgemeiner Trend ist nicht feststellbar.

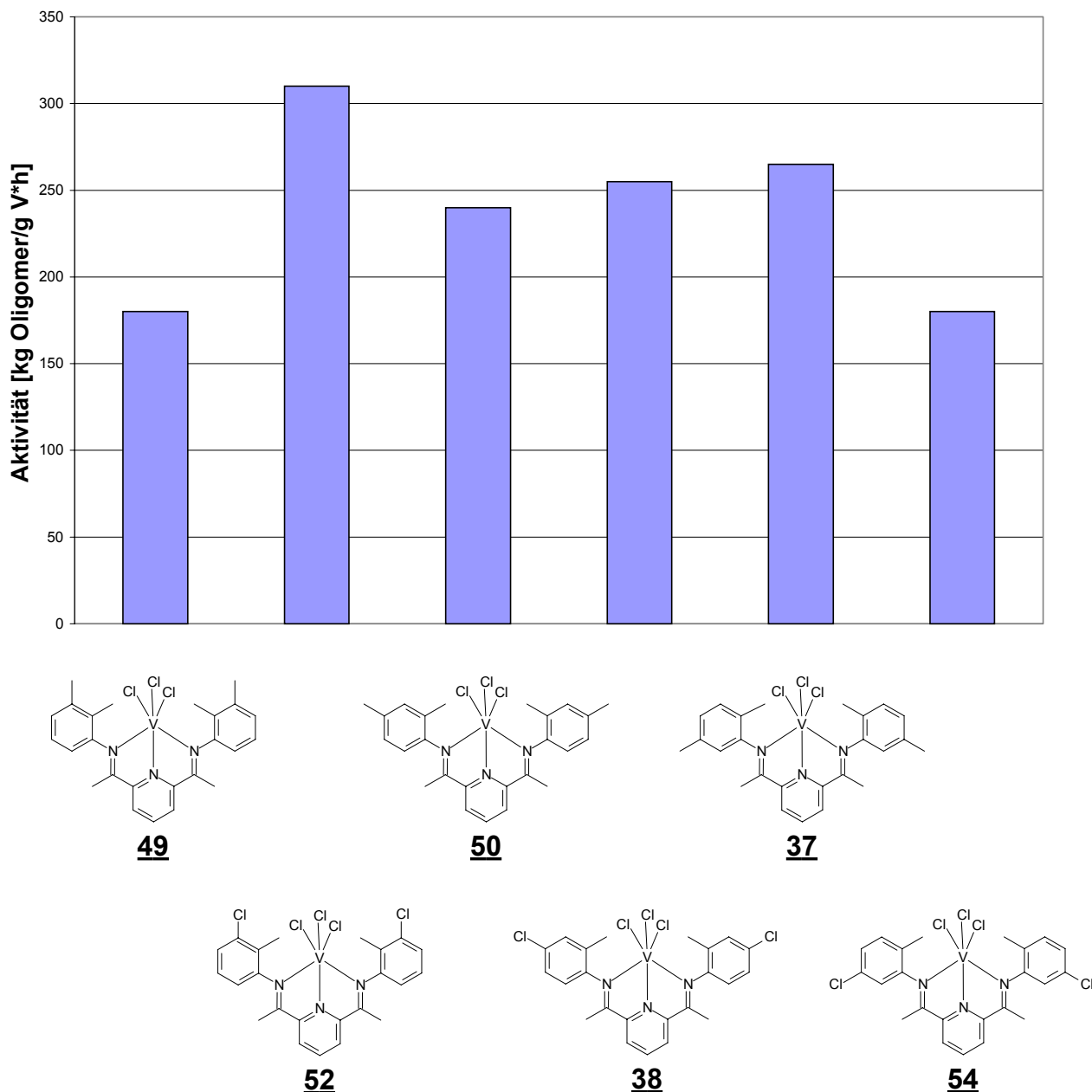


Abb. 43: Auswirkung auf die Polymerisationsaktivität von Methyl- und Chlorsubstituenten.

Man kann erkennen, dass **52** gegenüber **49** fast die doppelte Aktivität aufweist. Bei **50** und **38** hingegen beobachtet man nur einen sehr geringen Unterschied in der Aktivität. Bei den Komplexen **37** und **54** zeigt der methylsubstituierte Komplex die höhere Aktivität. Für den elektronenziehenden induktiven Effekt des Chlorsubstituenten erweist sich demnach vor allem die Position 3 des Anilins als günstig. Hingegen scheint beim elektronendrückenden Methylsubstituenten eher die

Position 5 begünstigt zu sein. Die Position 4 hat bei keinem der beiden Substituenten ähnlichen Einfluss auf die Aktivität.

Auch die Art des Halogens hat einen Einfluss auf die Aktivität. Die Komplexe **46**, **55**, **56** und **58** unterscheiden sich nur durch den Halogensubstituenten am Anilinderivat in Position 4. Die folgende Abbildung zeigt einen Aktivitätsvergleich dieser Komplexe. Daneben enthält die Grafik zum Vergleich die Aktivitäten des n-Butyl substituierten Komplexes **47** und des unsubstituierten Komplexes **53**.

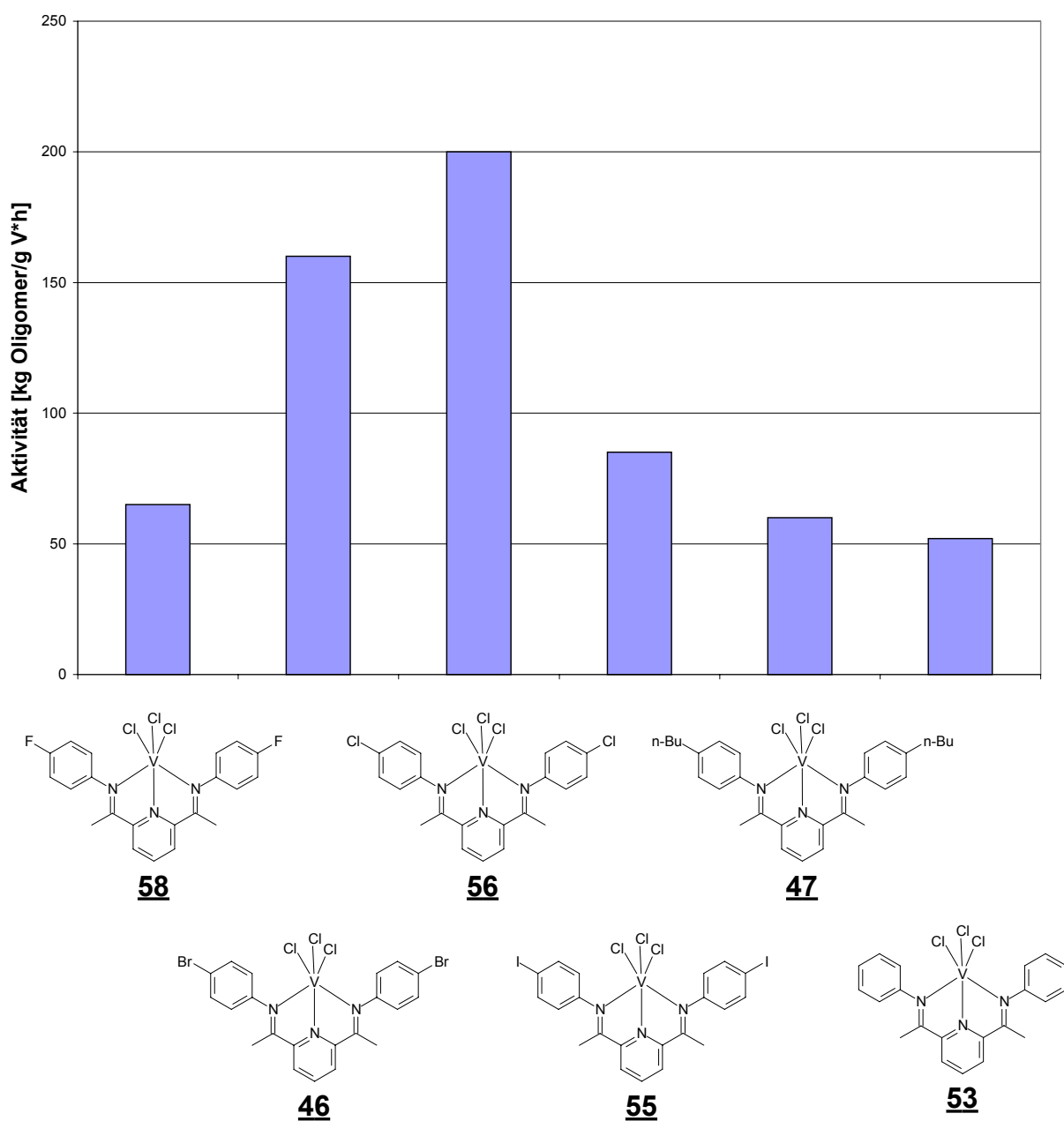
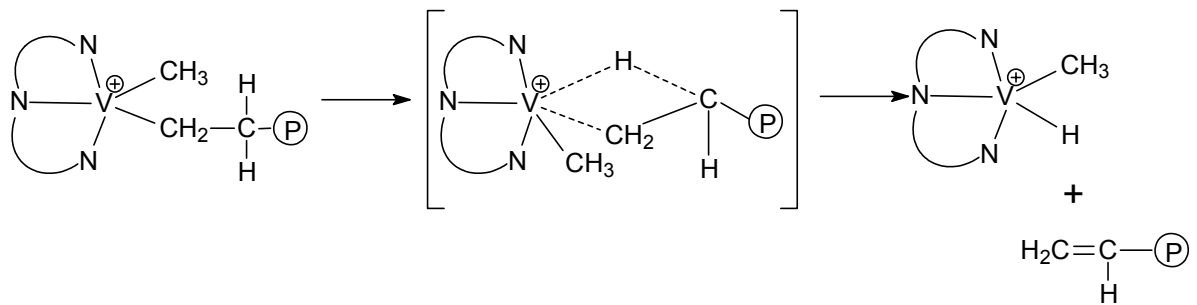


Abb. 44: Auswirkung der Art des Halogensubstituenten auf die Aktivität.

Man beobachtet die größte Aktivität beim Brom-substituierten Komplex. Die Aktivitätsabnahme im Fall des Iod-Substituenten könnte auf eine mögliche Zersetzungreaktion des Katalysators zurückzuführen sein, da das Iod nur sehr schwach am Ring gebunden ist. Dies ist beim Fluor-Substituenten nicht der Fall. Eine Erklärung für die festgestellte Aktivitätsabnahme bei Komplex **58** könnte im Lewis-sauren Charakter des Fluors liegen, der sich auf das katalytisch aktive Zentrum auswirken kann. Vergleicht man die Aktivitäten des unsubstituierten mit dem Brom-substituierten Komplex, so zeigt sich der elektronische Einfluss des Broms auf den Polymerisationsprozess durch einen Anstieg auf das Vierfache. Die Alkylgruppe von Komplex **47** hat dagegen nur einen sehr geringen Einfluss auf die Aktivität. Es ist aber anzumerken, dass der Polymeranteil von 2 % auf 10 % gegenüber Komplex **53** ansteigt. Dies zeigt, dass auch Substituenten an Position 4 einen sterischen Einfluss haben können.

Bei den homogenen Polymerisationsversuchen konnte entweder Polymer oder Oligomer erhalten werden. Wie schon erwähnt hängt dies vom Substitutionsmuster des Anilinrings und dem damit verbundenen sterischen Verhältnissen ab. Durch die Abschirmung des aktiven Zentrums wird die Abbruchreaktion erschwert. Das Auftreten von Oligomeren lässt auf eine β -Wasserstoffeliminierung als Terminierungsschritt schließen. In Analogie zu den Metallocenen kann ein Mechanismus formuliert werden. Dieser Mechanismus ist in Abb. 43 schematisch dargestellt.

β -H Transfer auf das Metall



Ⓟ = Polymerkette

β -H Transfer auf das Olefin

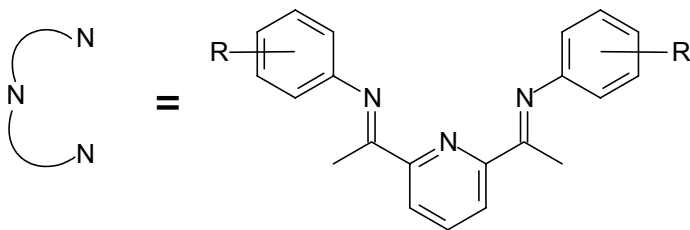
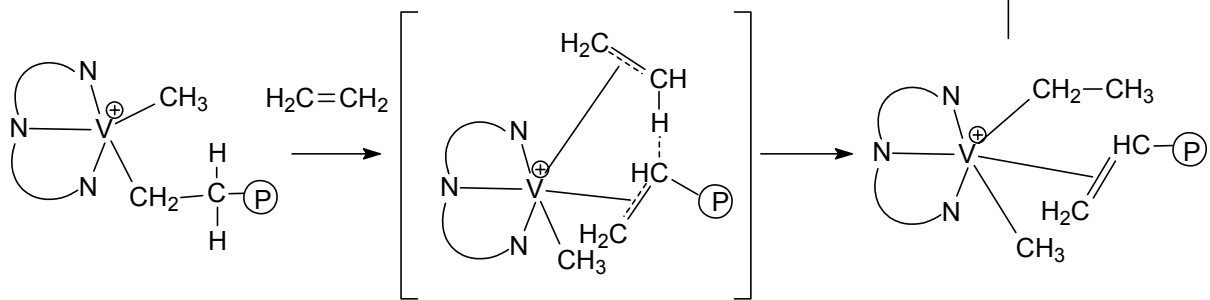


Abb. 45: Möglicher Mechanismus der β -H-Eliminierung bei Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexen.

Die extrem hohe Isomerenreinheit der gebildeten Olefine beweist die sehr geringe Copolymerisationstendenz dieser Katalysatorspezies. Alle Versuche Einfluss auf die Produkte der Polymerisations- und Oligomerisationsreaktionen zu nehmen führten zu keinem positiven Ergebnis. Weder durch chemische Beeinflussung (Polymerisationszusätze, verschiedene Lösungsmittel), noch durch Änderung

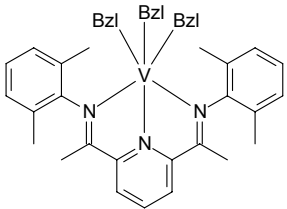
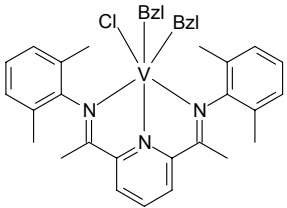
physikalischer Größen (Druck, Temperatur) konnte die Selektivität des Vanadiumkatalysators gesteigert werden.

5.1.7. Ergebnisse der homogenen Ethylenpolymerisation unter Verwendung der alkylierten Vanadium(III)komplexe als Katalysatorvorstufen

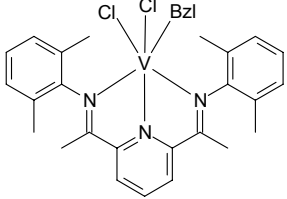
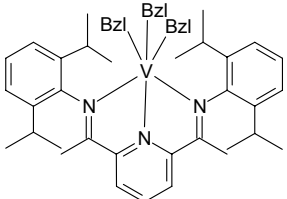
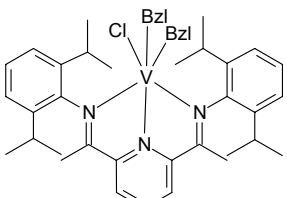
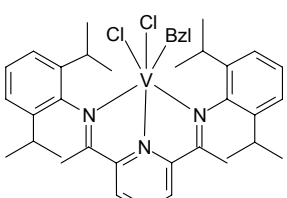
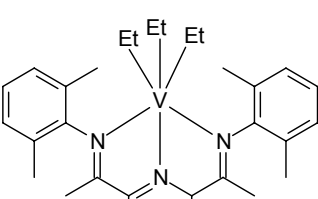
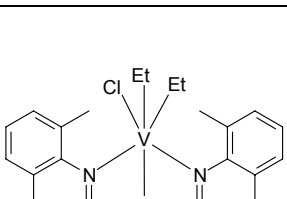
Die alkylierten Vanadium(III)komplexe wurden mit MAO aktiviert und unter homogenen Bedingungen über einen Zeitraum von 60 min zur Polymerisation von Ethylen (10 bar) eingesetzt. Pentan diente als Lösungsmittel.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in den Tabellen 17 und 18 dargestellt.

Tab. 17: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität [kg(PE)/g V·h]	$\Delta H_m^{c)}$ [J/g] α [%]	$T_m^{c)}$ [°C]	$\bar{M}_n^{b)}$ [kg/mol] $\bar{M}_w^{b)}$ [kg/mol] $\bar{D}^{b)}$
76		305	152.9 52.4	134.8	n. b.
77		356	199.8 68.9	127.0	n. b.

Fortsetzung **Tab. 17**

<u>78</u>		497	213.8 73.4	131.2	n. b.
<u>79</u>		56	143.3 49.4	140.8	n. b.
<u>80</u>		68	183.2 63.1	137.8	n. b.
<u>81</u>		81	181.8 62.7	137.8	n. b.
<u>85</u>		355	187.0 64.5	127.0	2.1 9.1 4.4
<u>86</u>		476	178.9 61.4	124.3	1.9 4.4 2.3

Fortsetzung Tab. 17

87		807	182.4 62.3	125.5	2.0 4.5 2.2
88		30	172.9 59.6	134.5	n. b.
89		66	163.7 56.4	135.1	n. b.
90		72	179.0 61.7	136.6	n. b.

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1).

b) Ergebnisse der HT-GPC-Messungen mit:

\bar{M}_n [g/mol]: Zahlenmittel

\bar{M}_w [g/mol]: Gewichtsmittel

\bar{D} : Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n)

c) Ergebnisse der DSC-Messungen mit:

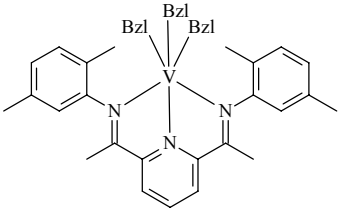
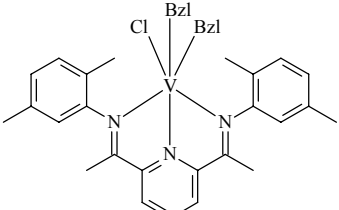
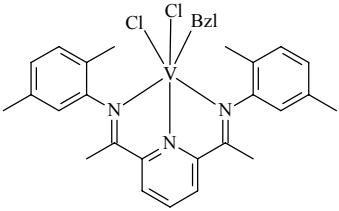
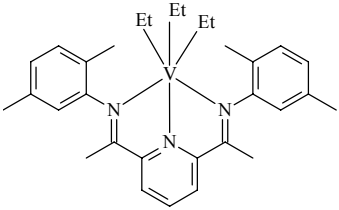
T_m : Schmelztemperatur (Maximum der zweiten Aufheizkurve)

ΔH_m : Schmelzenthalpie (Integral über den Schmelzpeak der zweiten Aufheizkurve)

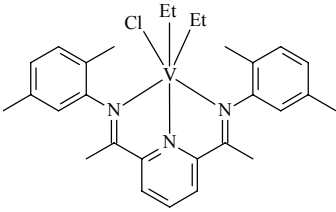
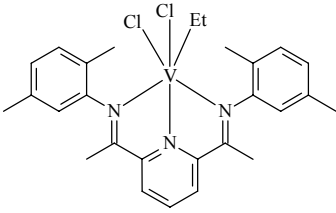
α : Kristallinitätsgrad (mit $\Delta H_m = 290$ J/g für 100 % kristallines Polyethylen;

$\alpha = \Delta H_{m,x} / \Delta H_{m,0}$)

Tab. 18: Ergebnisse der Ethylenoligomerisation^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität ^{b)} [kg(Oligomer)/ g V·h]	Oligomere ^{c)}	Polymeranteil ^{d)} [%]
73		126	1-Buten 1-Hexen 1-Octen 1-Decen 1-Dodecen	4.8
74		145	1-Buten 1-Hexen 1-Octen 1-Decen 1-Dodecen 1-Tetradecen	3.9
75		225	1-Buten 1-Hexen 1-Octen 1-Decen	3.4
82		35	1-Buten 1-Hexen 1-Octen 1-Decen 1-Dodecen 1-Tetradecen	3.8

Fortsetzung **Tab. 18**

83		127	1-Buten 1-Hexen 1-Octen 1-Decen 1-Dodecen 1-Tetradecen	3.2
84		193	1-Buten 1-Hexen 1-Octen 1-Decen 1-Dodecen 1-Tetradecen	3.0

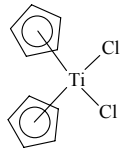
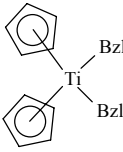
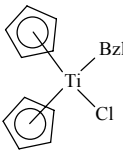
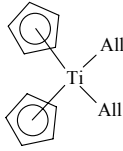
- Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylen druck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1).
- Berechnung über den Ethylenverbrauch beim Oligomerisationsprozess.
- Überblick über die durch GC- und GC/MS-Untersuchungen gefundenen Produkte.
- Bei der Reaktion entsteht eine geringe Menge an Polymer, das durch Filtration abgetrennt werden kann.

5.1.8. Ergebnisse der homogenen Ethylenpolymerisation unter Verwendung der alkylierten Metallocenkomplexe als Katalysatorvorstufen

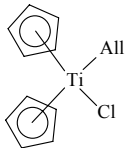
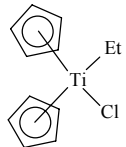
Unter den gleichen Bedingungen (60 min, 60°C, 10 bar, Lösungsmittel Pentan) wurden auch die Metallocenkomplexe für die Ethylenpolymerisation eingesetzt.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 19, 20 und 21 dargestellt.

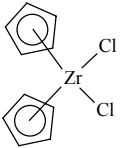
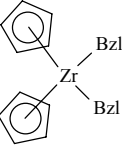
Tab. 19: Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen mit den Katalysatoren **91 – 96/MAO^{a)}**.

Nr.	Komplex	Aktivität [kg(PE)/g(Ti) · h]	$\Delta H_m^{c)}$ [J/g] α [%]	$T_m^{c)}$ [°C]	$\bar{M}_n^{b)}$ [kg/mol] $\bar{M}_w^{b)}$ [kg/mol] $\bar{D}^{b)}$
91		112	125.3 43.2	139.8	n. b
92		186	140.3 48.4	138.7	195 771 4.0
93		156	126.1 43.5	135.1	227 791 3.5
94		268	106.8 36.8	136.6	206 832 4.0

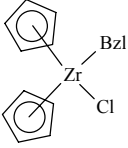
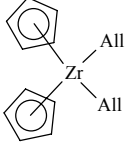
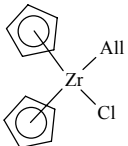
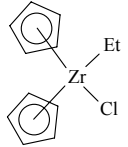
Fortsetzung Tab. 19

95		211	118.1	137.5	200
			40.7		788
					3.9
96		119	138.6	138.4	183
			47.8		673
					3.6

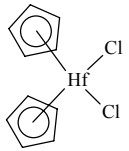
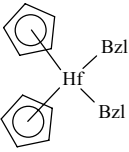
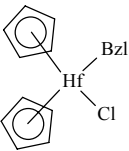
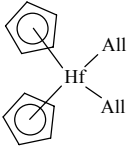
Tab. 20: Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen mit den Katalysatoren **97-102/MAO^{a)}**.

Nr.	Komplex	Aktivität [kg(PE)/g(Zr)·h]	$\Delta H_m^c)$	$T_m^c)$ [°C]	$\bar{M}_n^b)$
			[J/g]		$\bar{M}_w^b)$
			α [%]	$\bar{D}^b)$	
97		304	150.3	138.7	n. b.
			51.7		
98		504	143.5	134.2	75
			49.5		288
					3.9

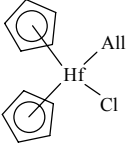
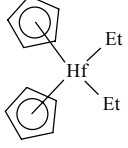
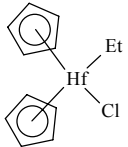
Fortsetzung Tab. 19

<u>99</u>		393	150.1 51.8	137.5	n. b.
<u>100</u>		400	150.3 51.8	137.2	108 398 3.7
<u>101</u>		350	143.4 49.4	135.4	112 390 3.5
<u>102</u>		312	165.5 57.1	137.8	57 248 4.3

Tab. 21: Übersicht der homogenen Ethylenpolymerisationen mit den Katalysatoren **103-109/MAO^{a)}**.

Nr.	Komplex	Aktivität [kg(PE)/g(Hf)·h]	$\Delta H_m^{c)}$ [J/g] α [%]	$T_m^{c)}$ [°C]	$\bar{M}_n^{b)}$ [kg/mol] $\bar{M}_w^{b)}$ [kg/mol] $\bar{D}^{b)}$
103		25	128.4 44.3	142.3	n. b.
104		49	130.8 45.1	138.7	220 1102 5.0
105		34	122.4 42.2	139.3	218 882 4.0
106		43	124.4 42.8	138.4	185 917 5.0

Fortsetzung Tab. 21

107		32	116.4	138.7	205
			40.1		809
					3.9
108		39	106.1	139.6	219
			36.6		786
					3.6
109		31	114.3	136.3	162
			39.1		777
					4.8

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1).

b) Ergebnisse der HT-GPC-Messungen mit:

\bar{M}_n [g/mol]: Zahlenmittel

\bar{M}_w [g/mol]: Gewichtsmittel

\bar{D} : Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n)

c) Ergebnisse der DSC-Messungen mit:

T_m : Schmelztemperatur (Maximum der zweiten Aufheizkurve)

ΔH_m : Schmelzenthalpie (Integral über den Schmelzpeak der zweiten Aufheizkurve)

α : Kristallinitätsgrad (mit $\Delta H_m = 290$ J/g für 100 % kristallines Polyethylen;

$$\alpha = \Delta H_{m,x} / \Delta H_{m,0}$$

5.1.9. Diskussion der Ergebnisse der Ethylenpolymerisation

Bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Lösungsmittel, Vanadium/Aluminium-Verhältnis) hängt das Polymerisationsverhalten der

Vanadium(III)komplexe nur von den Alkylresten bzw. den unterschiedlichen Liganden ab. Es folgt zunächst ein Vergleich der verschieden alkylierten Vanadiumkomplexe mit einer unterschiedlichen Anzahl an Alkyliganden mit gleicher Ligandstruktur und gleichem Alkylrest.

Ebenso wird bei den Metallocenkomplexen mit Alkyliganden verfahren.

5.1.9.1. Diskussion der Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit Vanadium(III)-komplexen als Katalysatorvorstufen

Der 2,5-Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplex **37** wurde einfach, doppelt und dreifach mit Benzylmagnesiumchlorid alkyliert. Bei der Anwendung dieses Komplexes in der katalytischen Ethylenpolymerisation konnte man erkennen, dass die Aktivitäten ausgehend vom Komplex **37** bis zum vollständig alkylierten Komplex **73** um mehr als die Hälfte abnehmen, was in der folgenden Abbildung graphisch dargestellt ist.

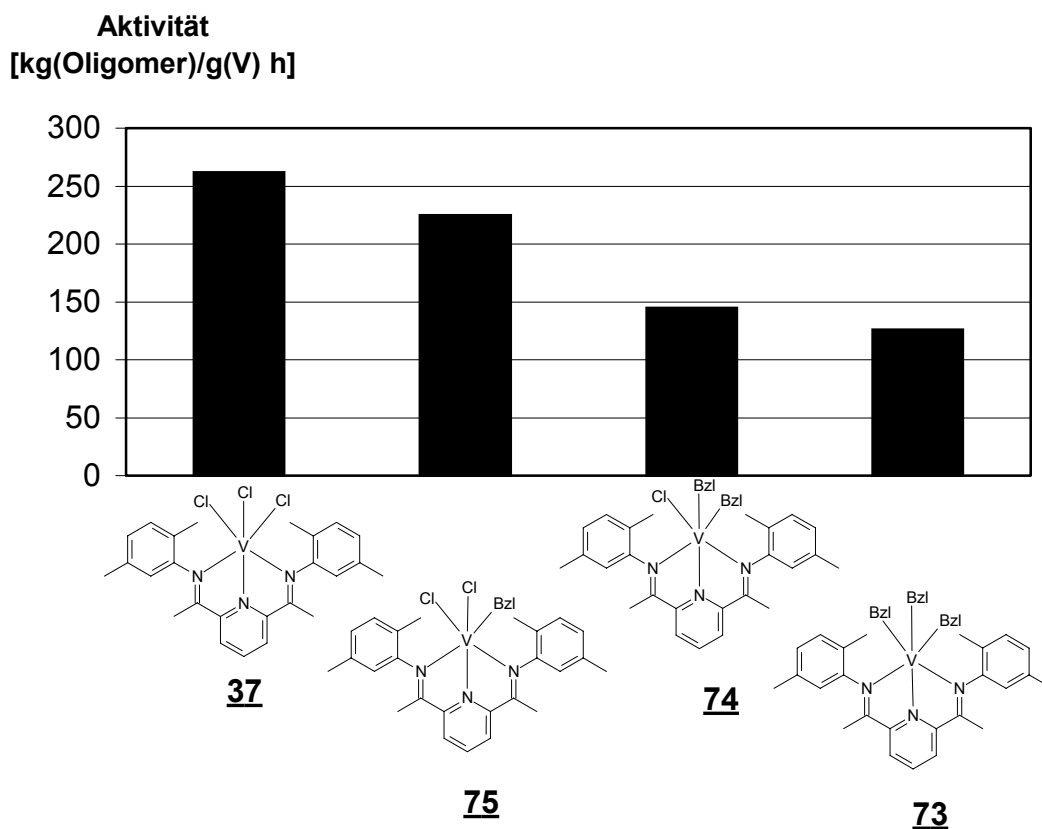


Abb. 46: Vergleich der Aktivitäten von **37**, **73**, **74** und **75** / MAO bei der katalytischen Ethylenoligomerisation.

Der Grund für die abnehmende Aktivität bei steigender Alkylierung liegt offenbar an der unterschiedlichen Anzahl der Benzylgruppen.

Ein Vergleich der Zahlenmittel der Molekulargewichte \bar{M}_n der mit **85**, **86** und **87** erhaltenen Polymere (2.1, 1.9 und 2.0 kg/mol) zeigt, dass der Grad der Alkylierung keinen Einfluss hat. Entscheidend für die Aktivitätsunterschiede kann daher nur das unterschiedliche Ausmaß der Bildung der aktiven Spezies sein.

Vorhandene Alkylliganden erschweren wahrscheinlich die Bildung der aktiven Spezies. Je mehr Alkylliganden vorhanden sind, desto niedriger ist die Aktivität aufgrund der schlechteren Aktivierung. Es wird folgende Hypothese aufgestellt:

Bei der Aktivierung mit MAO werden die Chloroliganden durch Methylliganden ersetzt. Bereits vorhandene Alkylliganden werden nicht bzw. nur sehr langsam über eine Gleichgewichtsreaktion durch Methylliganden ersetzt. Im Anschluss wird durch den Cokatalysator ein Methyl-Anion vom Metallzentrum abstrahiert und so die aktive Spezies gebildet. Die Position der Alkylliganden am Metallzentrum scheint eine entscheidende Rolle zu spielen. Die Abstraktion eines Methylanions kann demnach nur aus einer bestimmten Position am Vanadiumzentrum erfolgen. Wird diese Position durch einen Alkylliganden blockiert, kann keine aktive Spezies gebildet werden. Somit wird ein Teil der Katalysatormoleküle nicht bzw. nur sehr langsam aktiviert. Die Polymerisationsaktivität sinkt.

Die Annahme, dass mit steigender Anzahl von Alkylliganden die thermische „Zersetzung“ der Katalysatoren ansteigt und zur Absenkung der Aktivitäten führt, wird durch die Beobachtung entkräftet, dass die Aktivität über die gesamte Polymerisationsperiode von einer Stunde nur unwesentlich nachlässt.

In den folgenden Abbildungen ist der Ethylenfluss [l/min] und der Druck [bar] für **37** und **73** gegen die Zeit in den ersten 20 min der Polymerisationsdauer beschrieben.

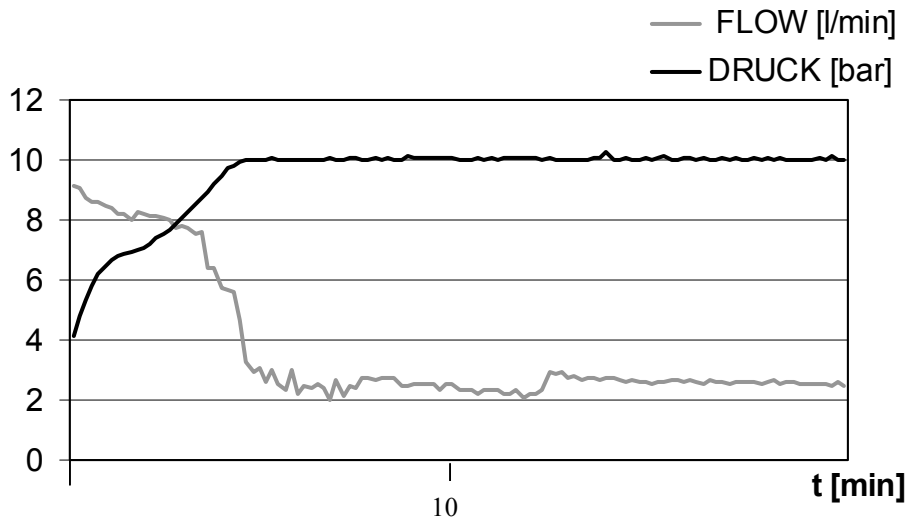


Abb. 47: Ethylenverbrauch bei der katalytischen Oligomerisation mit 37/MAO.

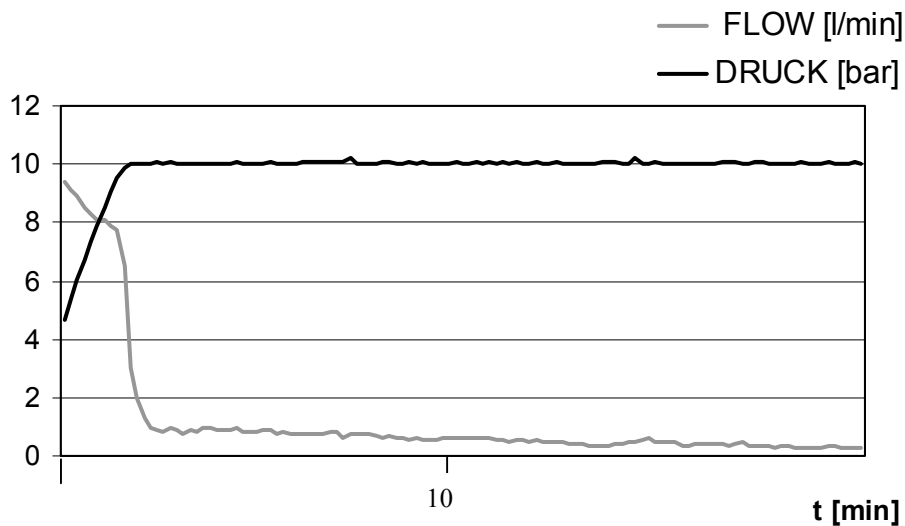


Abb. 48: Ethylenverbrauch bei der katalytischen Oligomerisation mit 73/MAO.

Nachdem der Druckaufbau (10 bar) nach ca. 3 min erfolgt ist, spiegelt der Ethylenfluss die Aktivität der Katalysatoren wider. Die Aktivitäten von 37 und 73 bleiben annähernd konstant, wobei der Ethylenfluss des Vanadiumkomplexes mit Alkyl liganden niedriger ist.

Vanadiumkomplexe mit 2,5- substituierten Di(imino)pyridin-Liganden produzieren wie bereits beschrieben Oligomere. Man beobachtet auch im Fall der alkylierten Verbindungen die Bildung von Oligomeren und das Auftreten der Schulz-Flory-Verteilung^[163-165]. Die Oligomerprodukte der einzelnen 2,5-substituierten Di(imino)pyridin-Vanadiumkomplexe mit Alkylgruppen lassen keine großen Unterschiede in der Verteilung erkennen.

Der gleiche 2,5- substituierte Di(imino)pyridin-Komplex **37** des Vanadiums wird mit Ethyl-magnesiumchlorid in verschiedenen stöchiometrischen Mengen umgesetzt. Die Aktivitäten dieser Komplexe nehmen im Vergleich zum Ausgangskomplex **37** ebenfalls ab.

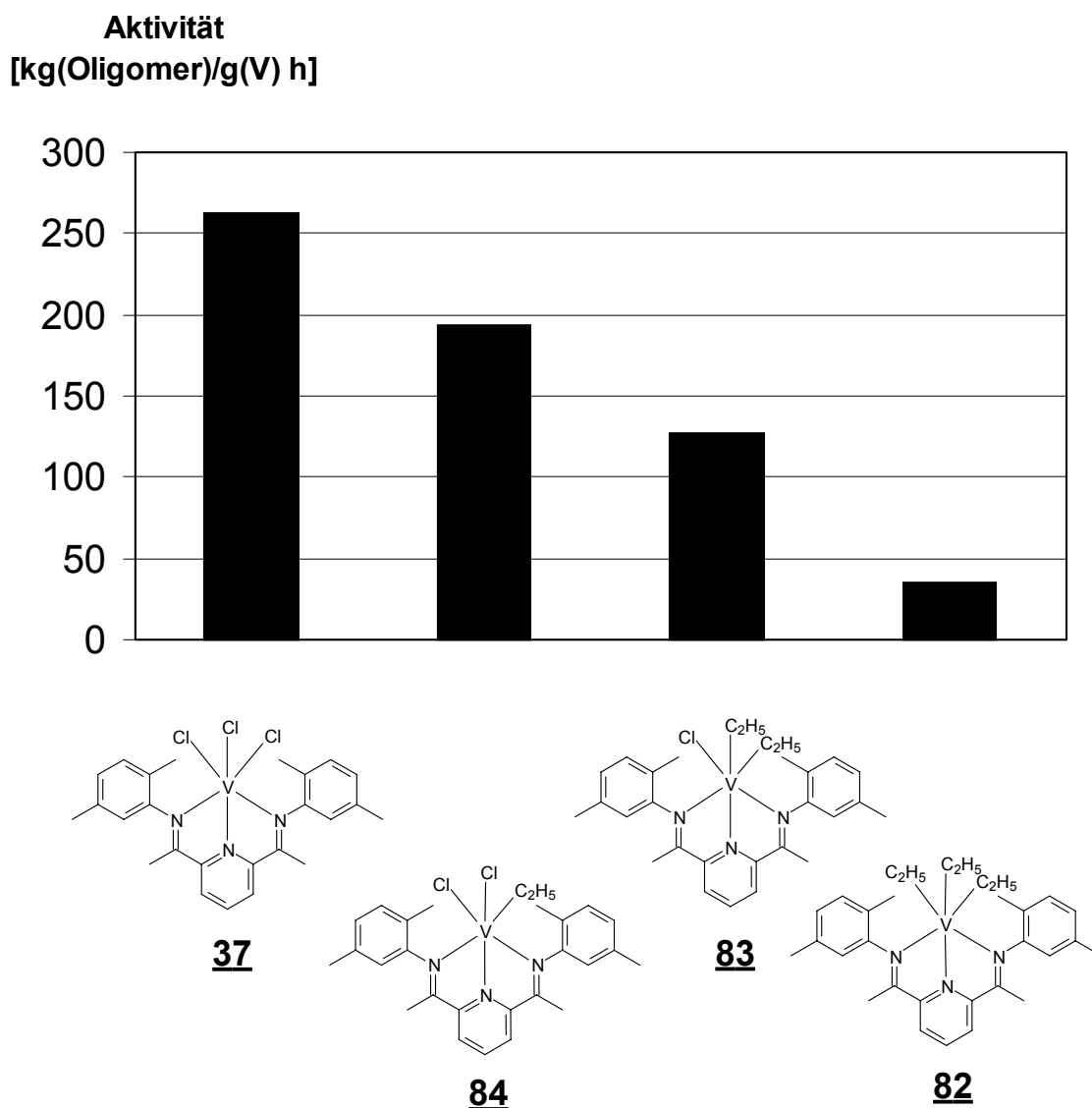


Abb. 49: Vergleich der Aktivitäten von **37**, **82**, **83** und **84** / MAO bei der katalytischen Ethylenoligomerisation.

Auch in diesem Fall beruhen die Aktivitätsunterschiede auf der Anzahl der Ethylgruppen. Grundsätzlich weisen die ethylierten Vanadiumkomplexe eine geringere Aktivität auf als der Ausgangskomplex. Die Ethylgruppen behindern die Bildung der aktiven Spezies offenbar so stark, dass die Aktivitäten bei diesen Komplexen mit zunehmender Alkylierung deutlich abnehmen.

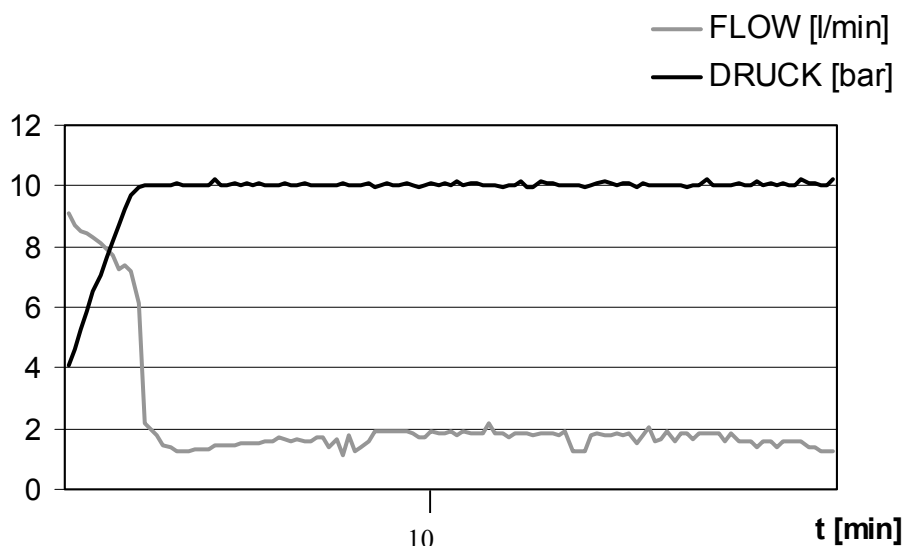


Abb. 50: Ethylenverbrauch bei der katalytischen Oligomerisation mit **84** / MAO.

Nach ca. 3 min ist der Druck von 10 bar aufgebaut. Der Ethylenverbrauch spiegelt ab diesem Zeitpunkt die Aktivität des Komplexes wider. Da der Ethylenverbrauch in den ersten 20 min annähernd konstant bleibt, kann man davon ausgehen, dass nicht thermische Zersetzung des Katalysators für den Aktivitätsverlust verantwortlich ist.

Vanadiumkomplexe mit 2,6- substituierten Di(imino)pyridin-Liganden produzieren vorwiegend Polymer. Der Ausgangskomplex **33** bzw. **36** wurde einfach, doppelt und dreifach mit Benzylmagnesiumchlorid bzw. Ethylmagnesiumchlorid alkyliert.

Sowohl bei den Vanadiumkomplexen mit 2,6-Dimethyl-substituierten Di(imino)pyridin-Alkylliganden, als auch bei den Vanadiumkomplexen mit 2,6-Diisopropyl-substituierten Di(imino)pyridin-Alkylliganden nehmen die Aktivitäten vom Ausgangskomplex **33** bzw. **36** bis hin zu den vollständig alkylierten Komplexen ab (Abb. 28-31).

Die 2,6-Diisopropyl-substituierten Vanadiumkomplexe weisen deutlich geringere Aktivitäten auf als die entsprechenden 2,6-Dimethyl-substituierten Vanadiumkomplexe.

Bei den 2,6-Diisopropyl-substituierten Vanadiumkomplexen behindern die sperrigen Isopropyl-Substituenten am Liganden zusätzlich den Zugang zum aktiven Zentrum. Dies hat eine weitere Erniedrigung der Aktivitäten zur Folge.

In den folgenden Abbildungen werden die Aktivitäten der 2,6-substituierten Vanadiumkomplexe mit unterschiedlicher Anzahl an Alkylgruppen verglichen.

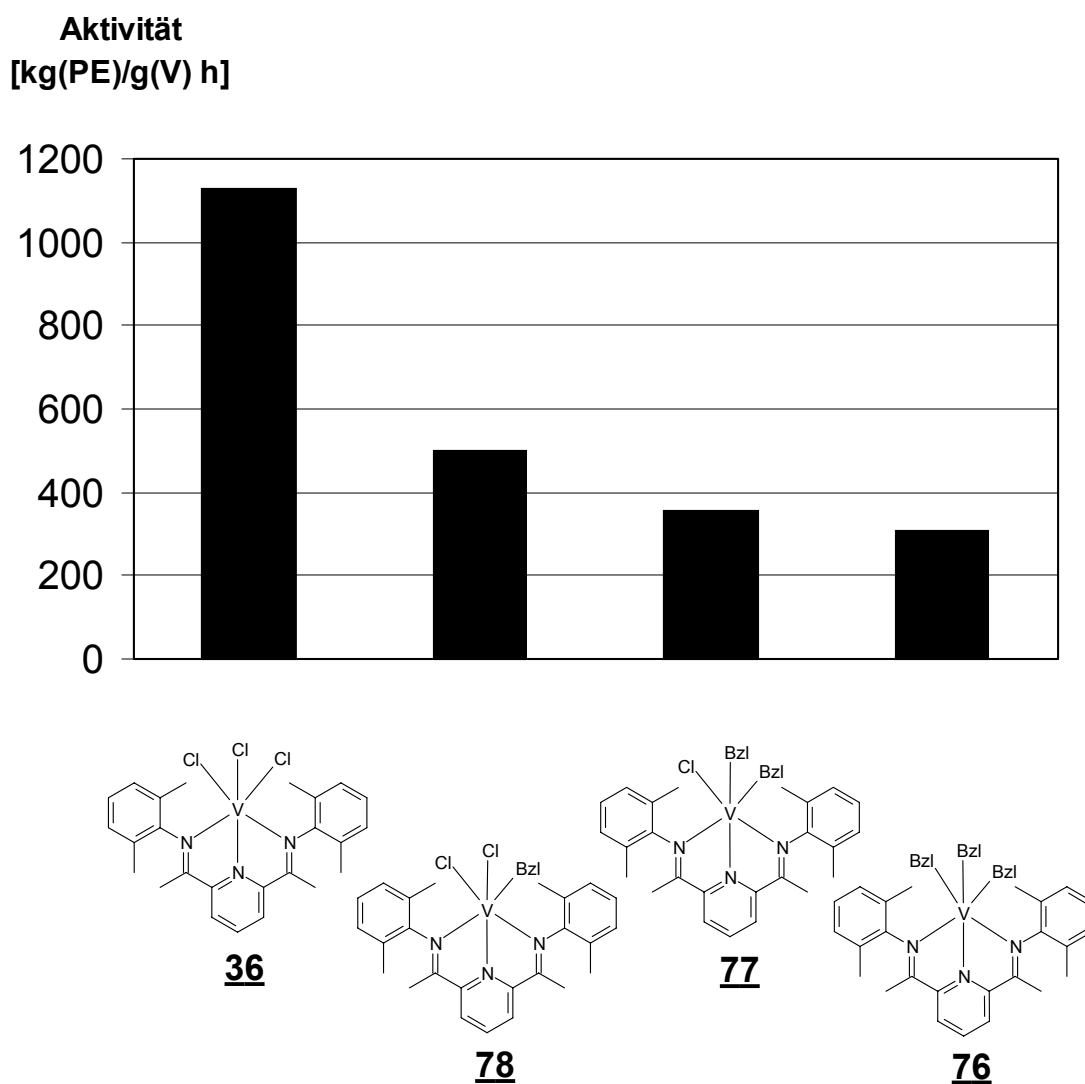


Abb. 51: Vergleich der Aktivitäten von **36**, **76**, **77** und **78** / MAO bei der katalytischen Ethylenpolymerisation.

Die stärkste Aktivitätsabnahme erfolgt wenn der Ausgangskomplex **36** und der einfach benzyliert wird und **78** bildet. Der Aktivitätsunterschied zwischen den mehrfach alkylierten Komplexen ist nicht mehr so deutlich.

Die Methylsubstituenten in 2,6- Position am Di(imino)pyridin-Liganden könnten die Alkylierung in der Weise beeinflussen, dass die Substitution des Chloroliganden durch eine Benzylgruppe bevorzugt in der Position stattfindet, die später im Aktivierungsschritt entscheidend ist. Deshalb ist schon bei der einfachen Alkylierung ein hoher Aktivitätsverlust zu verzeichnen.

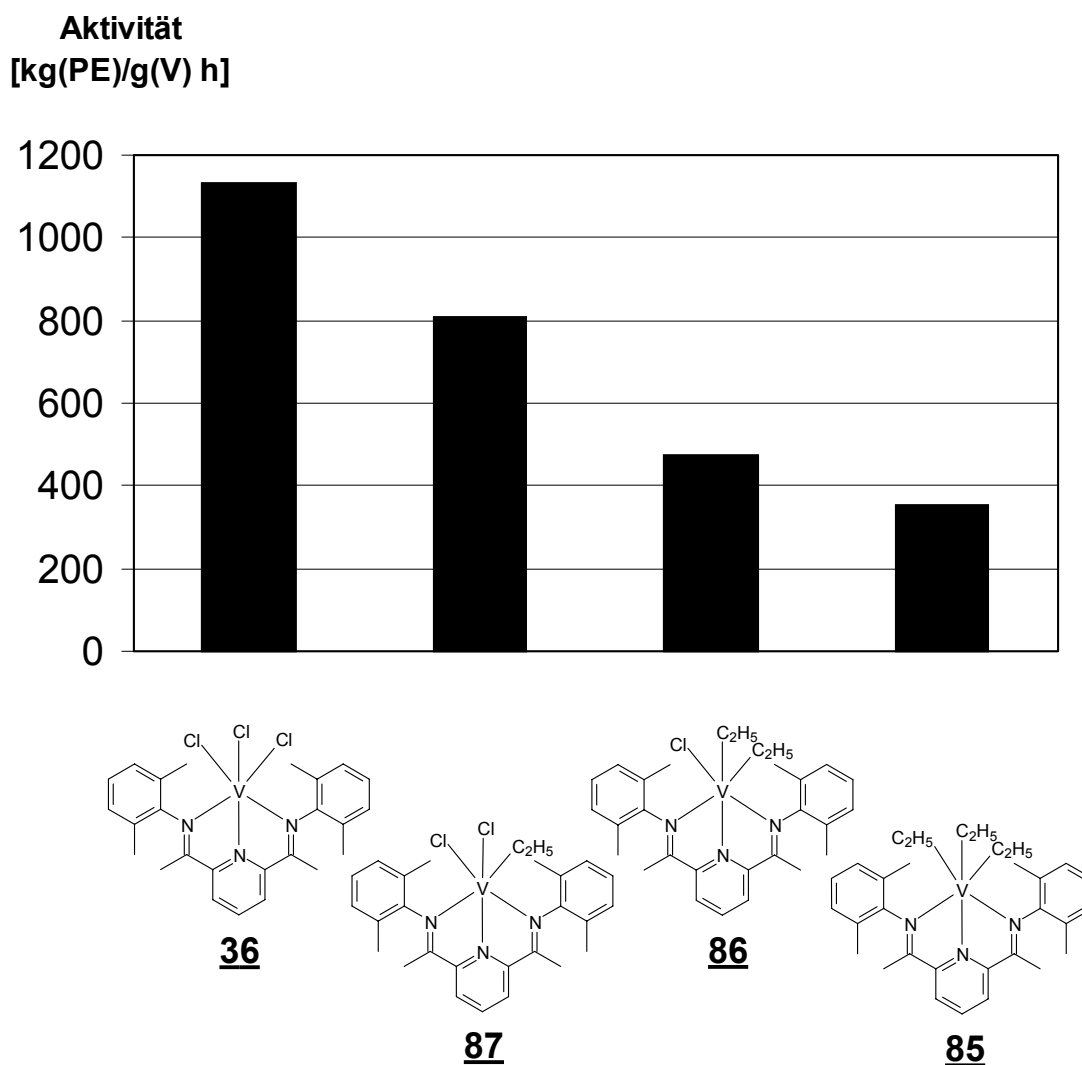


Abb. 52: Vergleich der Aktivitäten von **36**, **85**, **86** und **87** / MAO bei der katalytischen Ethylenpolymerisation.

Im Vergleich zu den mit Benzylmagnesiumchlorid umgesetzten Komplexen **36**, **76**, **77** und **78** erfolgt die Aktivitätsabnahme bei diesen Verbindungen gleichmäßiger. Der Einfluss der Methylsubstituenten in 2,6- Position auf die Alkylierung mit Ethylmagnesiumchlorid könnte aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Ethylgruppe geringer sein. Es würde kein dirigierender Effekt auf eine bestimmte Position am Vanadiumzentrum bei der einfachen Alkylierung auftreten. Somit würde die Aktivität bei der einfachen Alkylierung nicht so stark abfallen.

Aktivität
[kg(PE)/g(V) h]

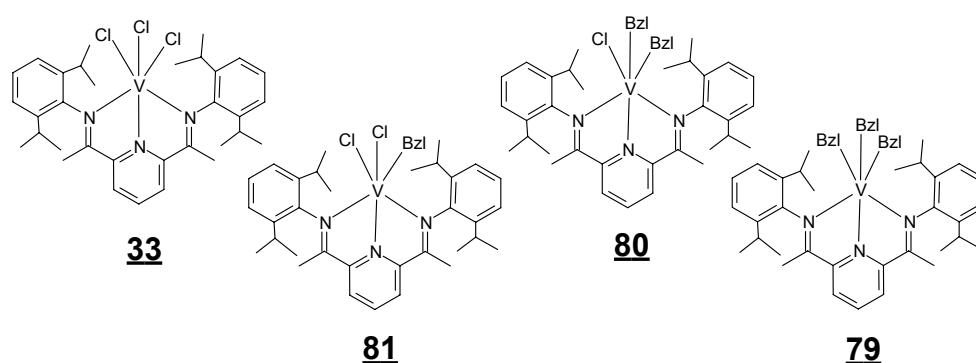
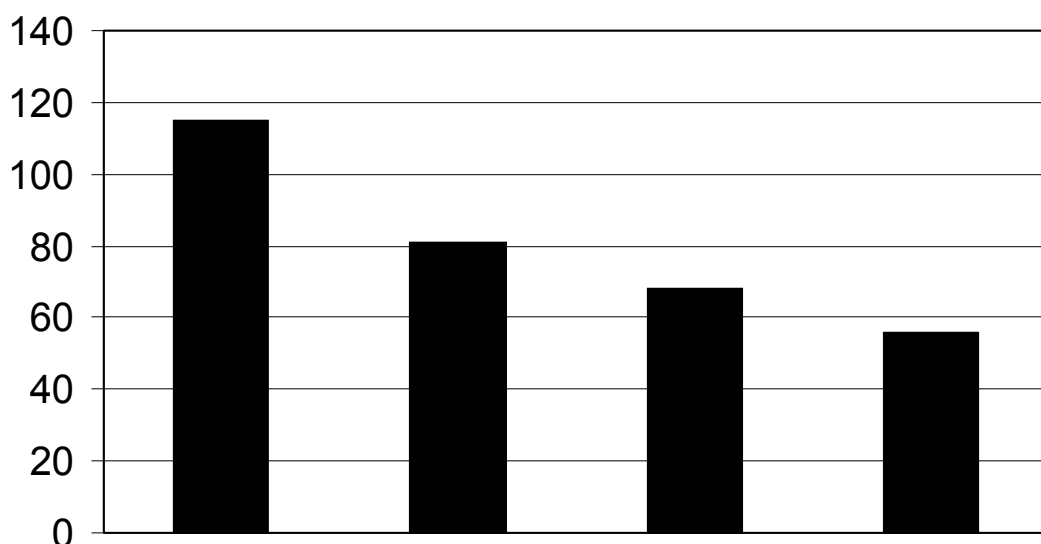


Abb. 53: Vergleich der Aktivitäten von **33**, **79**, **80** und **81** / MAO bei der katalytischen Ethylenpolymerisation.

Der Aktivitätsabnahme ist zwischen dem Ausgangskomplex **33** und der einfach alkylierten Verbindung **79** am größten. Die Substitution des Chloroliganden durch eine Benzylgruppe erfolgt wahrscheinlich bevorzugt in der für die Aktivierung ungünstigen Position. Der Aktivitätsverlust wird durch die sperrigen Isopropylsubstituenten, die den Zugang zum aktiven Zentrum behindern, noch verstärkt.

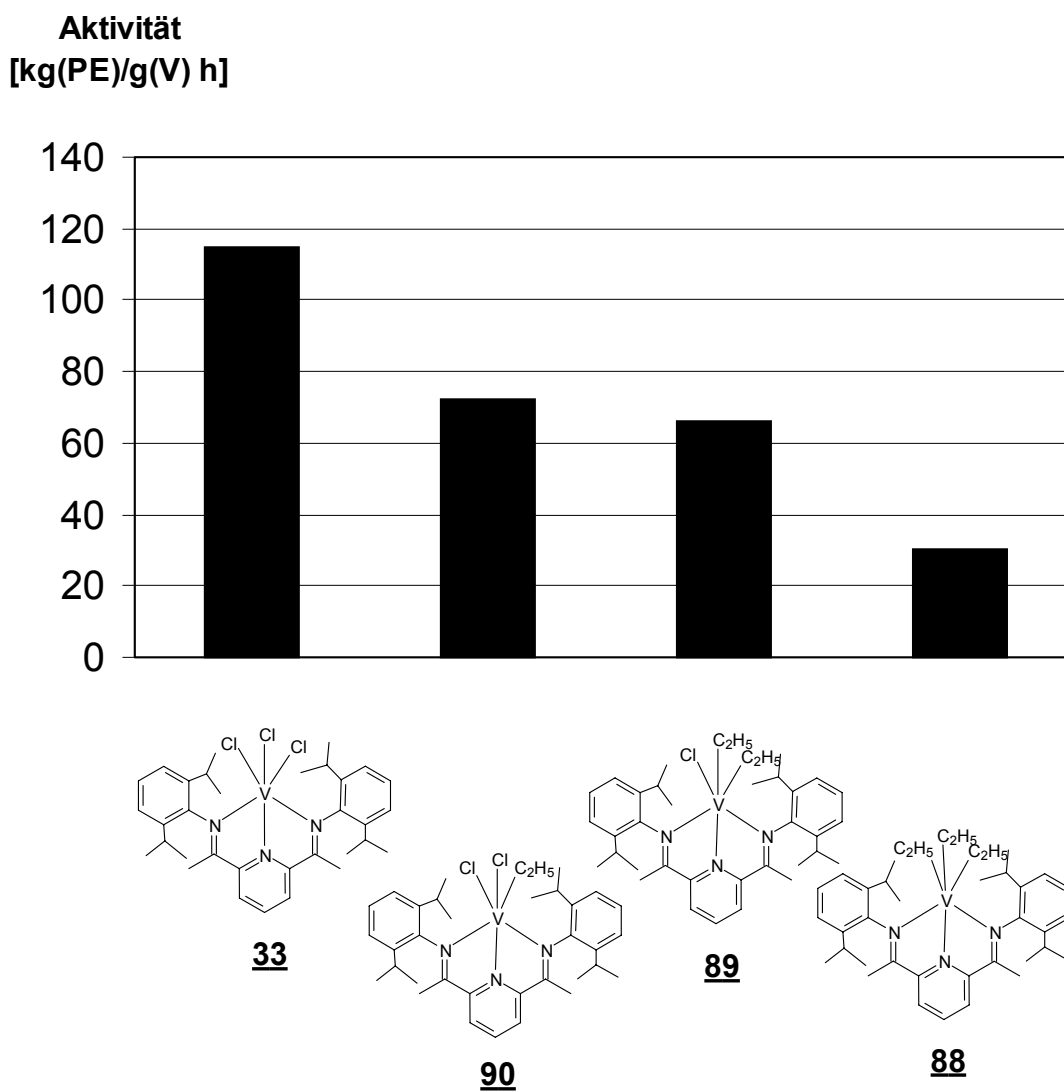


Abb. 54: Vergleich der Aktivitäten von **33**, **88**, **89** und **90** / MAO bei der katalytischen Ethylenpolymerisation.

Grundsätzlich lässt sich bei allen Vanadiumkomplexen eine Aktivitätsverminderung bei zunehmender Alkylierung erkennen. Die 2,6-Diisopropyl-substituierten Komplexe weisen die niedrigsten Aktivitäten auf. Durch sterische Beanspruchung könnte das aktive Zentrum abgeschirmt sein.

5.1.9.2. Diskussion der Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit Metallocenkomplexen als Katalysatorvorstufen

Die Metallocendichloridkomplexe wurden einfach und doppelt mit Benzylmagnesiumchlorid alkyliert. Die Aktivitäten der benzylierten Metallocenkomplexe werden in den nachfolgenden Abbildungen mit den Aktivitäten der Ausgangskomplexe verglichen.

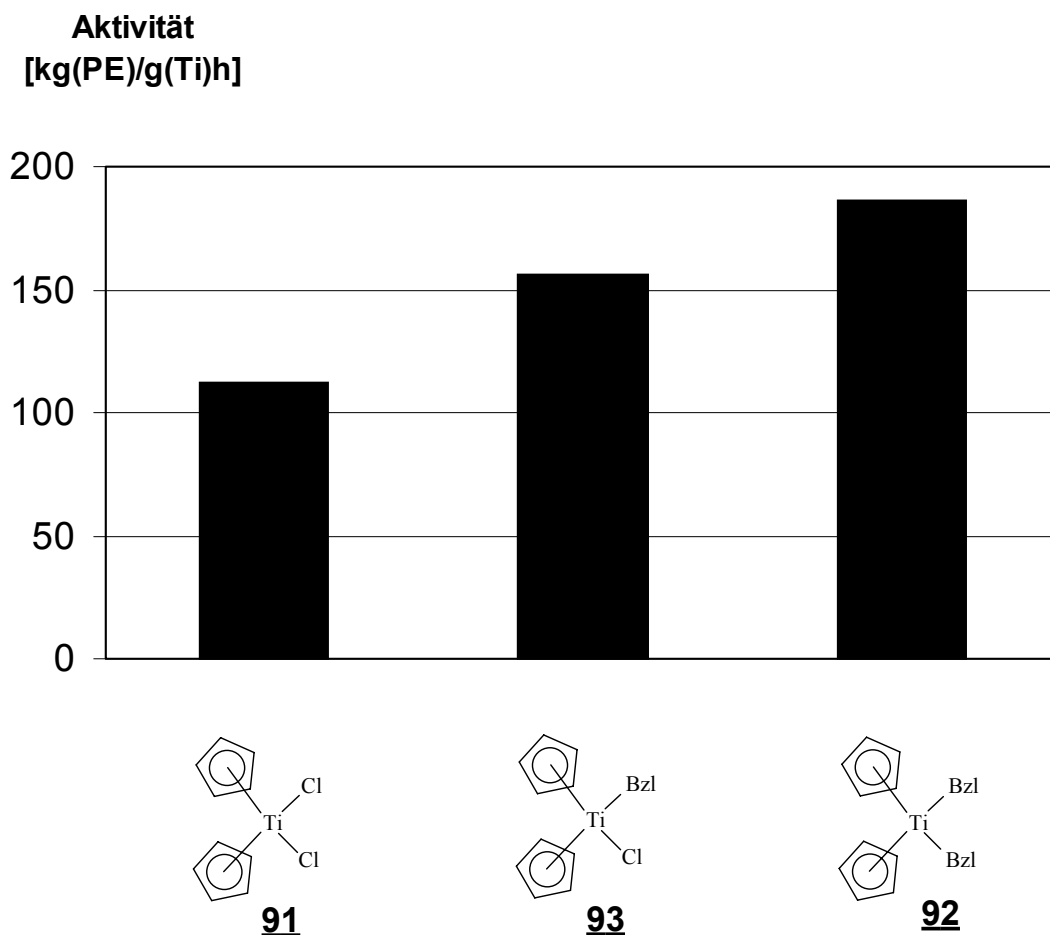


Abb. 55: Vergleich der Aktivitäten von **91**, **92** und **93** / MAO bei der katalytischen Ethylenpolymerisation.

Die Alkylierung mit Benzylmagnesiumchlorid führt bei diesen Komplexen fast zu einer Verdoppelung der Aktivität. Diese Tendenz lässt sich auch in den folgenden Abbildungen bei den Zirconocen- und Hafnocenverbindungen erkennen.

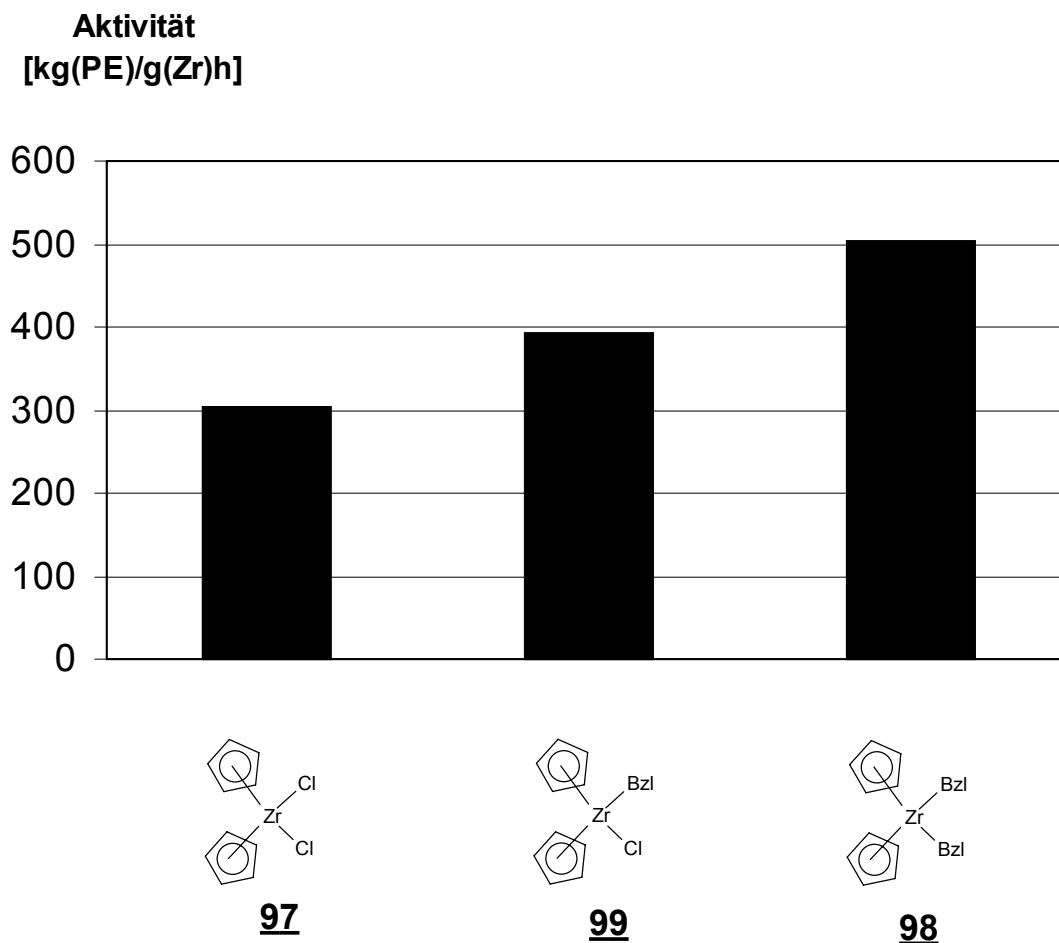


Abb. 56: Vergleich der Aktivitäten von **97**, **98**, und **99** / MAO bei der katalytischen Ethylenpolymerisation.

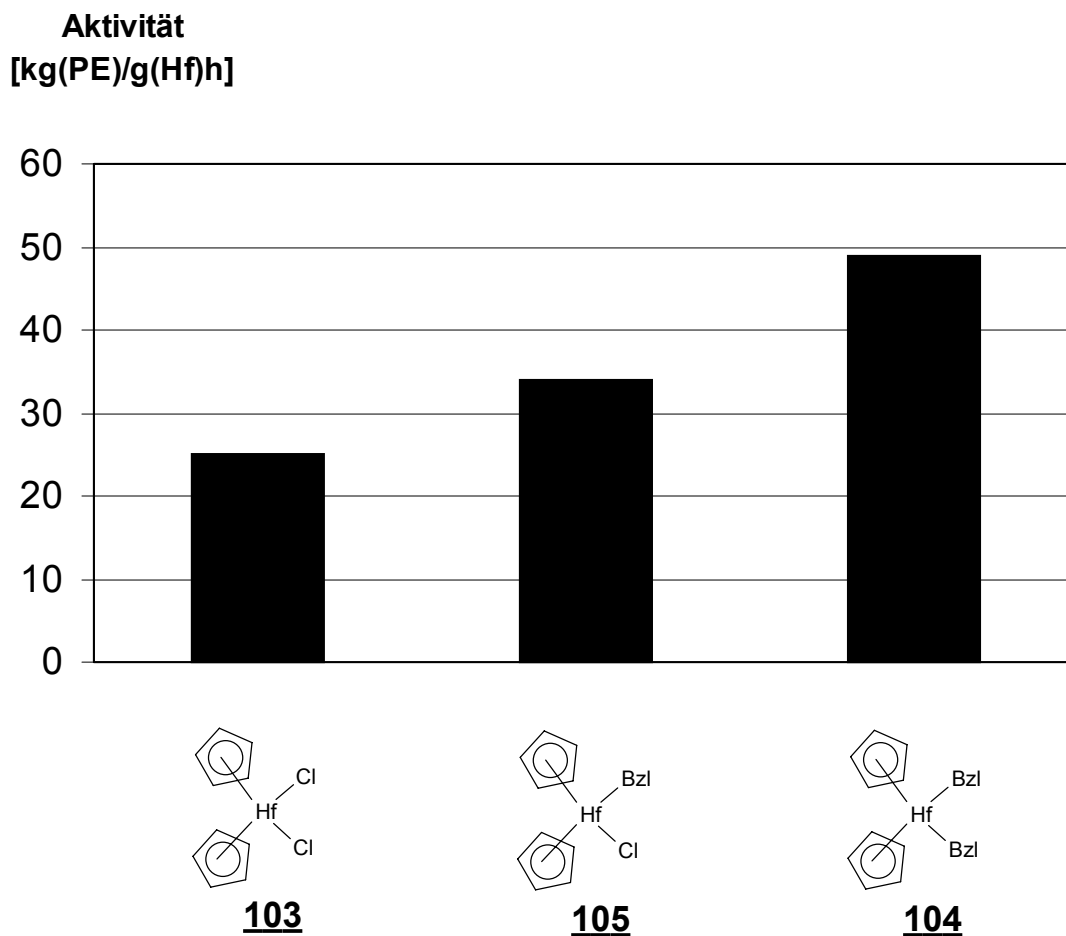


Abb. 57: Vergleich der Aktivitäten von **103**, **104**, und **105** / MAO bei der katalytischen Ethylenpolymerisation.

Die Metallocenausgangskomplexe **91**, **97**, und **103** wurden neben Benzylmagnesiumchlorid noch mit Allyl- und Ethylmagnesiumchlorid umgesetzt.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 58-60) werden die Aktivitäten der Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocenkomplexe mit entsprechenden Alkyliganden direkt miteinander verglichen.

Vergleich der mit Benzylmagnesiumchlorid umgesetzten Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocenkomplexe:

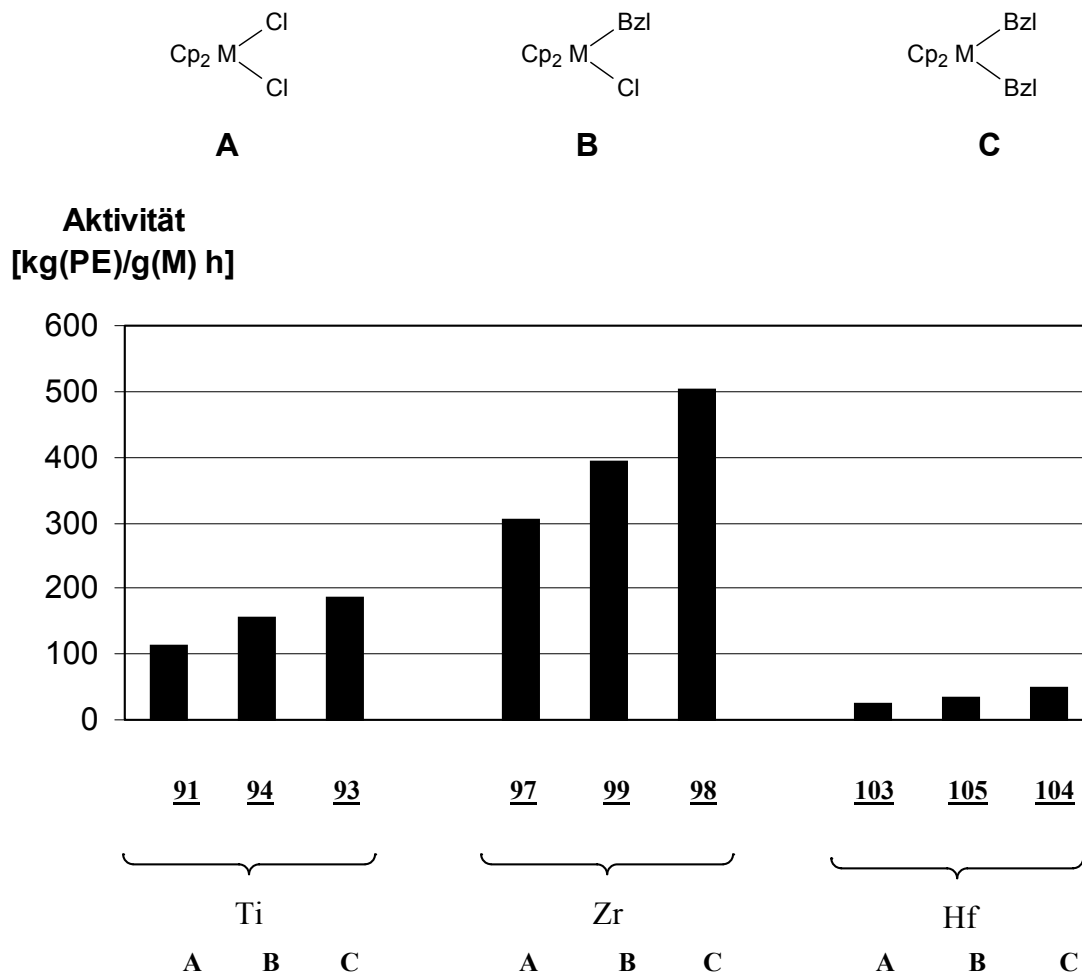


Abb. 58: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der Titanocen- (91, 92, 93), Zirconocen- (97, 98, 99) und Hafnocenkomplexe (103, 104, 105) / MAO.

Vergleich der mit Allylmagnesiumchlorid umgesetzten Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocenkomplexe:

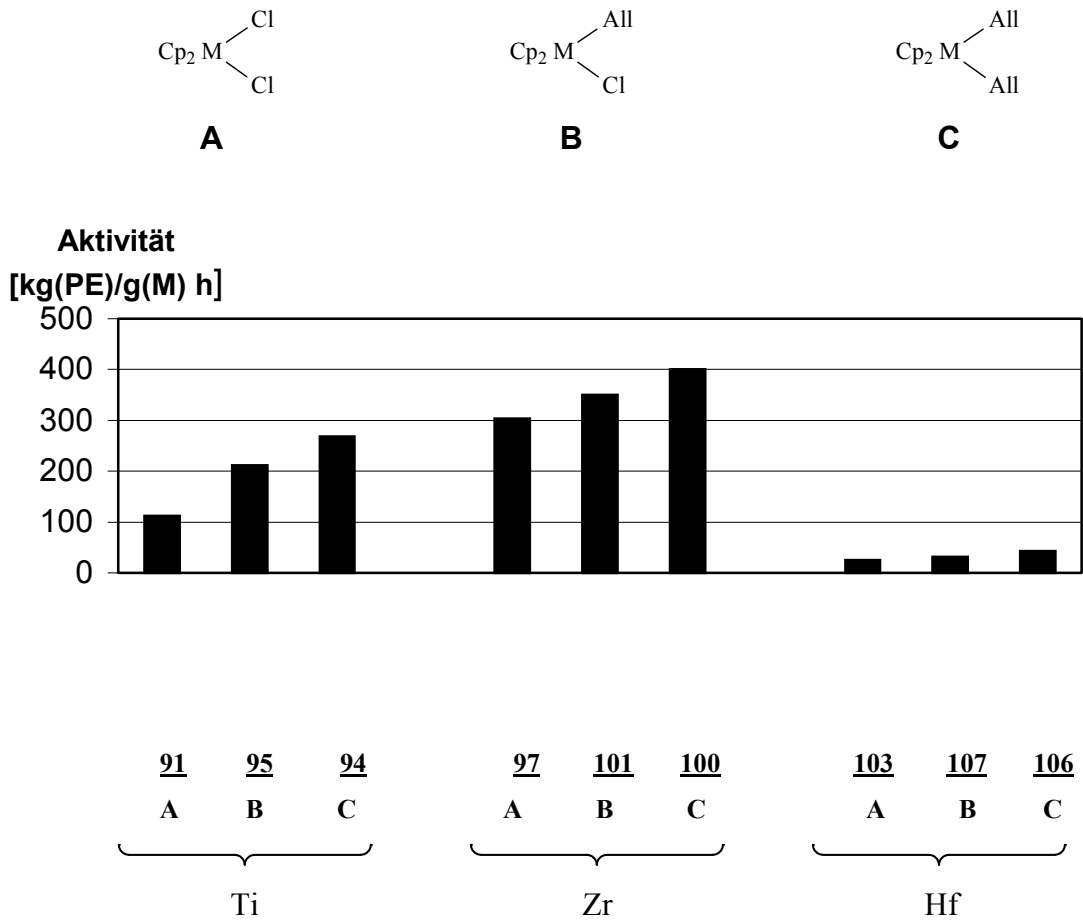


Abb. 59: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der Titanocen- (91, 94, 95), Zirconocen- (97, 100, 101) und Hafnocenkomplexe(103, 106, 107) / MAO.

Vergleich der mit Ethylmagnesiumchlorid umgesetzten Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocenkomplexe:

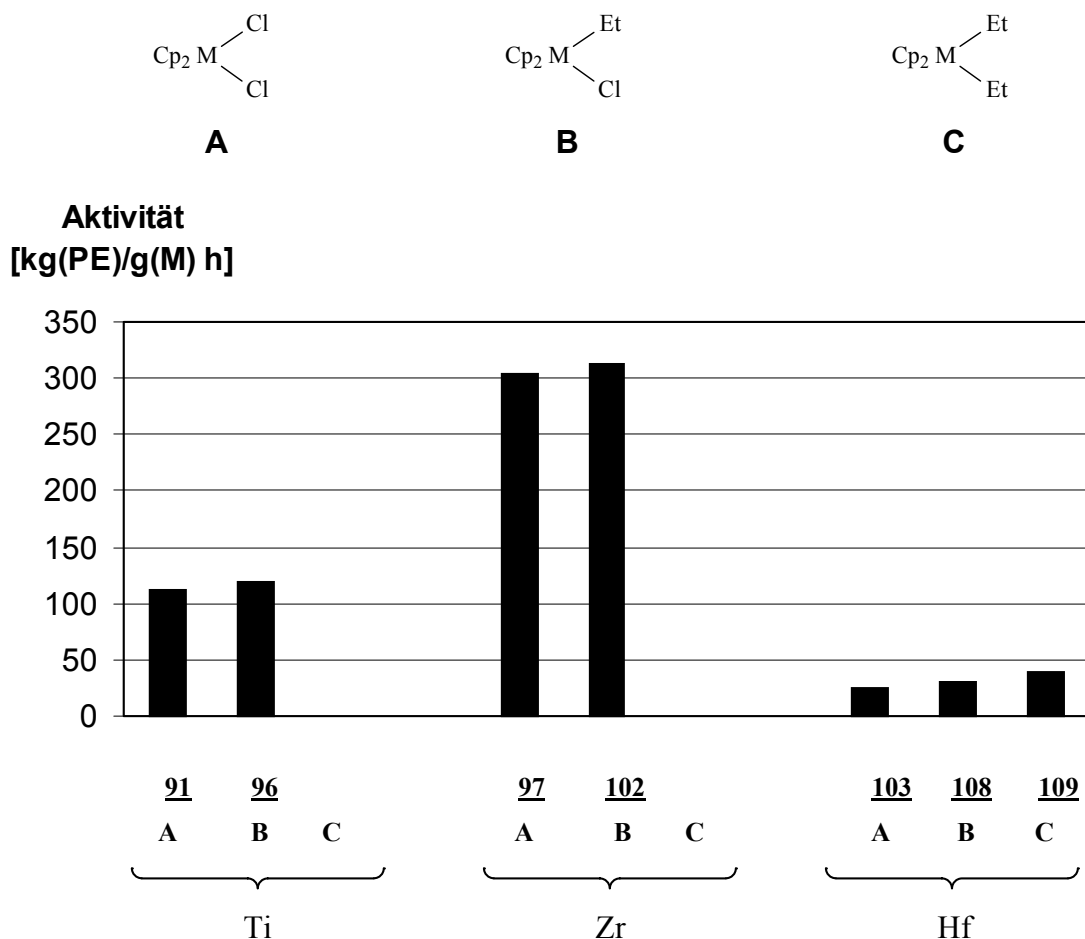


Abb. 60: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der Titanocen-(91, 96), Zirconocen- (97, 102) und Hafnocenkomplexe (103, 108, 109) / MAO.

Ein Vergleich der Aktivitäten von Metallocendichloriden mit monosubstituierten und disubstituierten Metallocenen zeigt, dass die Aktivität mit zunehmender Alkylierung ansteigt. Diese Tendenz ist sowohl bei Titanocen-, Zirconocen- als auch bei Hafnocenkomplexen erkennbar^[147,148].

Die mit Ethylmagnesiumchlorid umgesetzten Komplexe weisen keine deutlichen Unterschiede in der Aktivität im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen auf. Dieses Phänomen wird auch bei der Methylierung dieser Komplexe beobachtet^[147,148].

Ein Vergleich der verschiedenen Metallocenkomplexen zeigt, dass die Aktivitäten von den Hafnocenkomplexen über die Titanocenkomplexe bis hin zu den Zirconocenkomplexen bei gleichartiger Alkylierung zunehmen.

Diese Ergebnisse stellen eine Überraschung dar, da es eigentlich keinen Unterschied machen sollte, ob bei der Polymerisation ein Metallocendichloridkomplex, ein monoalkylierter oder dialkylierter Metallocenkomplex vorliegt, da das Metallocenmonomethylkation die aktive Spezies darstellt (Cokatalysator MAO).

MAO methyliert den Komplex und abstrahiert anschließend das Methylanion, so dass das Metallocenmonomethylkation als aktive Spezies vorliegt. Bei alkylierten Metallocenen wird vermutlich nun der im Vergleich zur Methylgruppe größere Alkylrest auf das MAO übertragen. Somit müsste das MAO-Gegenion der Grund für die veränderte Polymerisationsrate sein.

Durch den größeren Alkylrest sind das Metallocenmonomethylkation und das MAO-Anion räumlich weiter voneinander entfernt. Dies hätte zur Folge, dass das Ethylen besser an das aktive Zentrum addieren kann und so die Aktivität des Komplexes erhöht wird. Der Alkylrest kann sich entweder zwischen Metall und MAO befinden oder an einer anderen Stelle des MAO-Käfigs.

Auffällig ist, dass bei Vanadiumkomplexen eine zunehmende Alkylierung zu einem Absinken der Aktivität führt, während bei den Metallocenkomplexen ein gegenteiliger Effekt auftritt. Der Grund dafür könnte ein unterschiedlicher Aktivierungsmechanismus sein. Bei den Vanadiumkomplexen könnten Alkylgruppen die Bildung der aktiven Spezies behindern, bei Metallocenkomplexen hingegen durch Separation des Kontaktionspaares die Aktivität steigern. Die unterschiedlichen mittleren Molmassen, die mit Metallocenkatalysatoren bei der Ethylenpolymerisation entstehen, bestätigen diese Hypothese.

5.1.1.3. Kristallinität

Von den hergestellten Polymerproben der alkylierten Vanadium- und Metallocen-katalysatoren wurde mit Hilfe der DSC der Kristallinitätsgrad bestimmt. Der Kristallinitätsgrad α berechnet sich aus der Schmelzenthalpie und teilt die Polymere in LDPE (Low density polyethylene; $\alpha = 30-50\%$) und HDPE (High density polyethylene; $\alpha = 60-80\%$) ein.

Die unterschiedlichen Kristallinitätsgrade der untersuchten Polymere sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

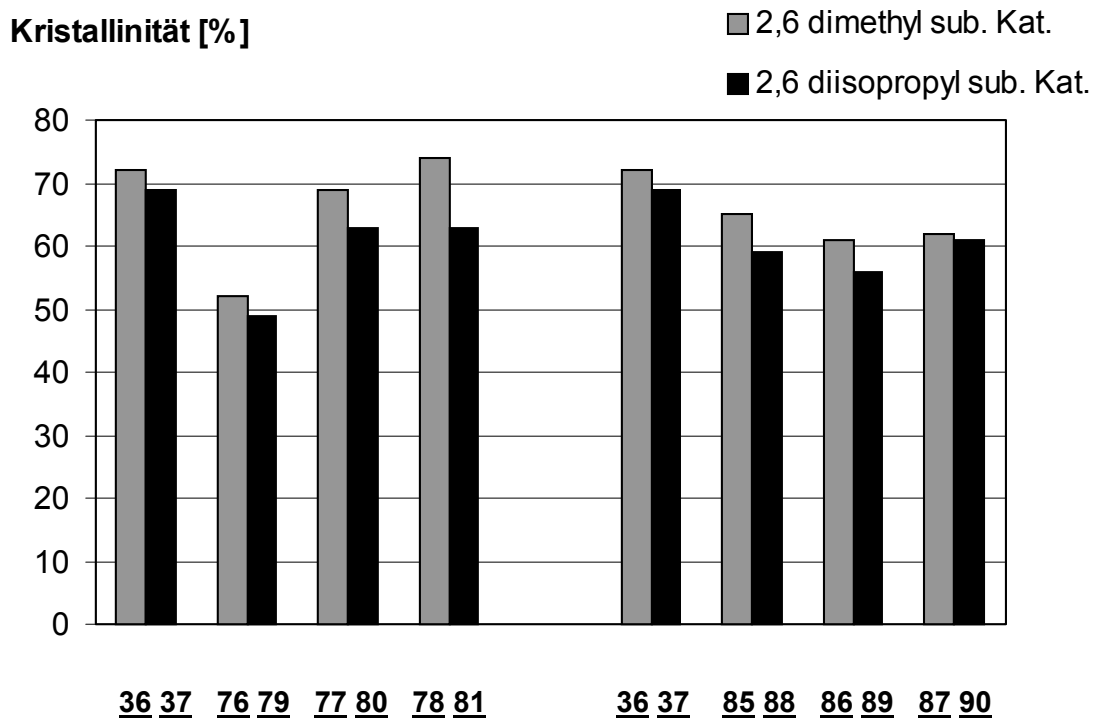


Abb. 61: Kristallinitätsgrad der untersuchten Polymerproben von Vanadium-komplexen.

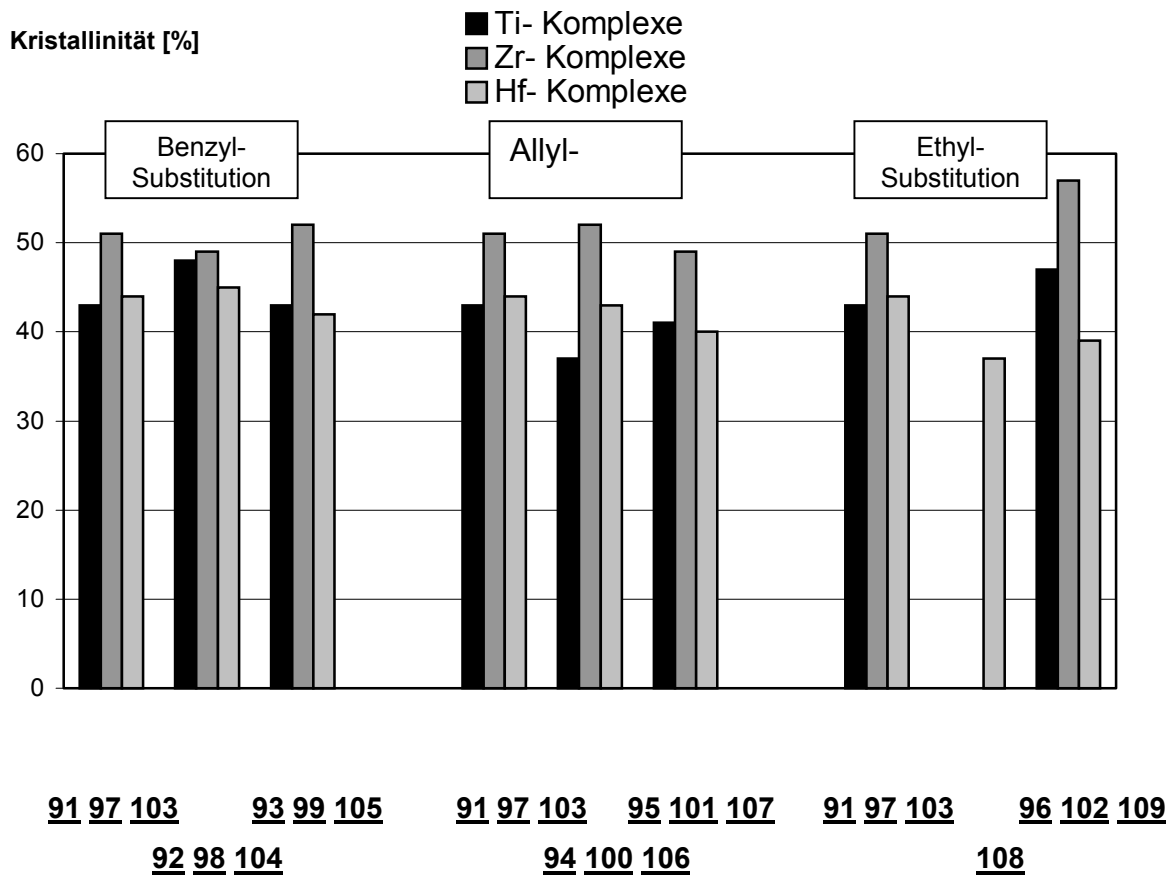


Abb. 62: Kristallinitätsgrad der untersuchten Polymerproben von Metallocen-komplexen.

Die berechneten Werte der Kristallinität weisen die untersuchten Polymere der Vanadium-komplexe überwiegend als HDPE und die Polymere der Metallocen-komplexe als LDPE aus.

5.2. Heterogene Ethylenpolymerisation

Bei der homogenen Umsetzung mit Ethylen konnten die synthetisierten Di(imino)pyridin-Vanadium(III)komplexe in zwei Gruppen getrennt werden:

- Oligomerisationskatalysatoren
- Polymerisationskatalysatoren.

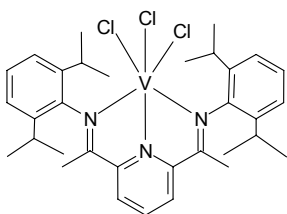
Nur bei den Polymerisationskatalysatoren tritt das Problem des „Reaktorfoulings“ auf.

Um dieses zu verhindern, wurden die Katalysatoren auf geeigneten Trägermaterialien heterogenisiert. Als Träger kamen dabei Silicagel, PHT und Microgel zum Einsatz.

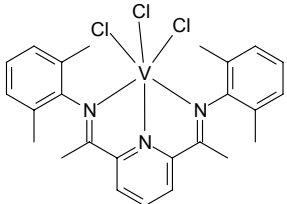
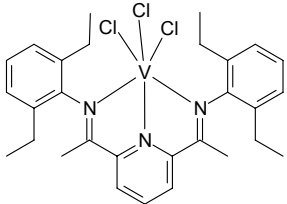
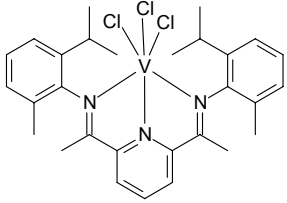
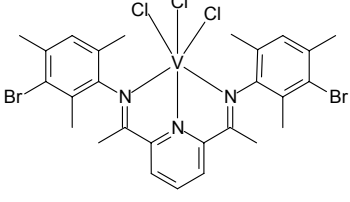
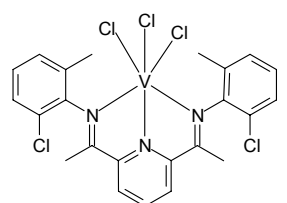
5.2.1. Heterogene Polymerisation mit Silicagel als Trägermaterial

Bei dieser Heterogenisierungsmethode wird zu 3 mg der Katalysator/Cokatalysatormischung eine berechnete Menge (ca. 0.35 g) an calciniertem Silicagel (Wassergehalt < 1%) gegeben und 1 h bei 60 °C und 10 bar Ethylen druck polymerisiert. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 22: Ergebnisse der heterogenen Polymerisation mit Silicagel als Trägermaterial^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität	$\Delta H_m^c)$	$T_m^c)$	$\bar{M}_n^b)$
		[kg(PE)/g(V)·h]	[J/g]	[°C]	[kg/mol]
		Fouling ^{d)}	α [%]		$\bar{M}_w^b)$
					[kg/mol]
					$\bar{D}^b)$
33		68	202.1	128.5	890
		gering	69.7		14.800
					16.6

Fortsetzung Tab. 22

36		720 gering	210.3 73.2	127.8	790 13.300 16.8
39		295 gering	201.8 69.5	129.2	n. b.
40		170 gering	204.7 70.6	128.5	n. b.
51		265 gering	210.3 72.5	129.8	n. b.
56		110 gering	198.6 68.4	127.1	n. b.

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C. Homogene Reaktionsführung (Al : V = 2,000 : 1), Zusatz von 0.35g calciniertem SiO₂.

b) Ergebnisse der HT-GPC-Messungen mit:

\bar{M}_n [g/mol]: Zahlenmittel

\bar{M}_w [g/mol]: Gewichtsmittel

\bar{D} : Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n)

c) Ergebnisse der DSC-Messungen mit:

T_m : Schmelztemperatur (Maximum der zweiten Aufheizkurve)

ΔH_m : Schmelzenthalpie (Integral über den Schmelzpeak der zweiten Aufheizkurve)

α : Kristallinitätsgrad (mit $\Delta H_m = 290 \text{ J/g}$ für 100 % kristallines Polyethylen;

$$\alpha = \Delta H_{m,x} / \Delta H_{m,0}$$

d) Fouling: relatives Maß für das Anhaften des Polymers an der Reaktorwand;

Klassifizierung: ohne, sehr gering, gering, stark, sehr stark.

5.2.2. Heterogene Ethylenpolymerisation mit PHT und Microgel

Bei dieser Methode wird zuerst ein heterogener Cokatalysator erzeugt, der in der Lage ist die Katalysatorvorstufe zu aktivieren und zu heterogenisieren. Die Herstellung erfolgt mit folgender Versuchsanordnung:

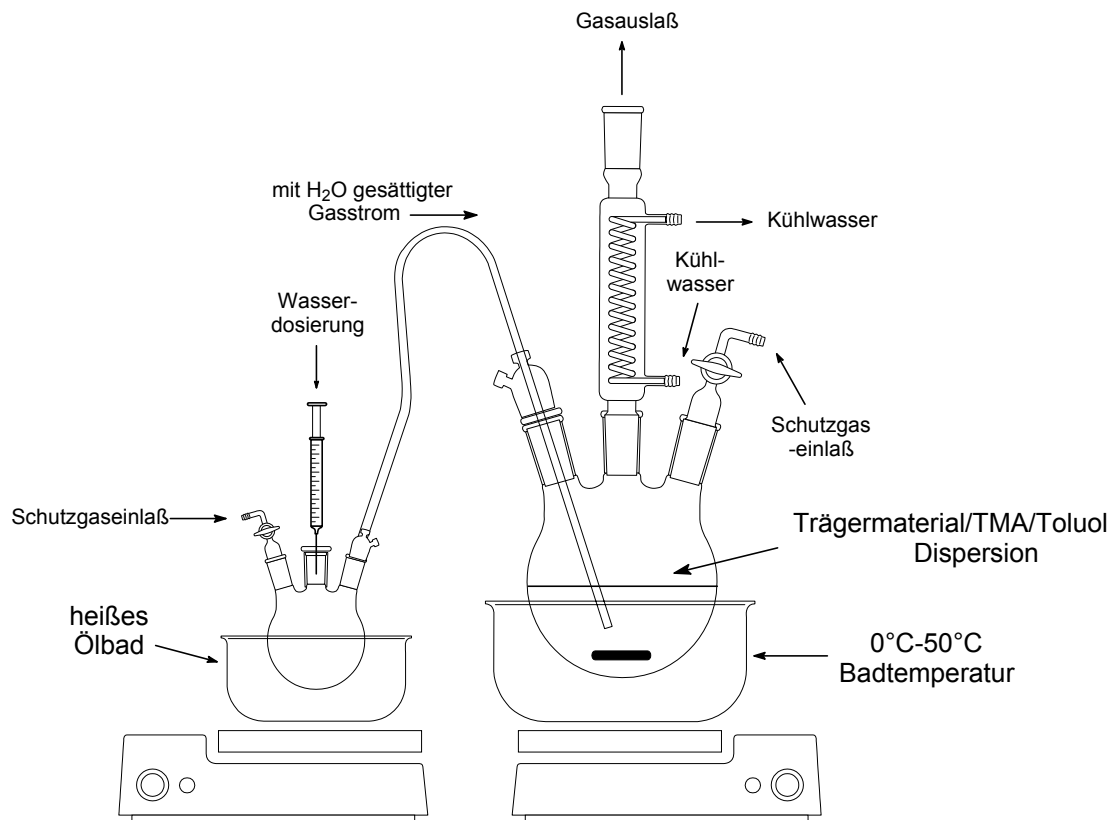


Abb. 63: Apparativer Aufbau für die Synthese eines heterogenen Cokatalysators.

Die Hydrolyse des vorgelegten Trimethylaluminiums erfolgt durch Einleiten eines mit Wasser gesättigten Schutzgasstroms in die Lösung. Der Endpunkt der Reaktion kann

am Gelieren der Lösung erkannt werden. Nach der Zugabe der Katalysatorvorstufe wird noch etwa 1 Stunde gerührt. Man kann die Aktivierung als Farbveränderung der Lösung beobachten. Der heterogenisierte Katalysator wird anschließend über eine Fritte von der Lösung getrennt, mehrmals mit Pentan gewaschen und 16 Stunden im Vakuum getrocknet. Man erhält den heterogenisierten Katalysator als grau-weißes Pulver. Für die Polymerisationsversuche wird eine berechnete Menge des heterogenen Katalysators in Pentan suspendiert und 1 h bei 60 °C und 10 bar Ethylendruck polymerisiert.

5.2.2.1. Optimierung des H₂O/Al-Verhältnisses

Wie kürzlich gezeigt werden konnte steht bei dieser Methode die zugesetzte Wassermenge in direktem Zusammenhang mit der Aktivität des resultierenden Systems^[96]. Das optimale H₂O/Al-Verhältnis eines Di(imino)pyridin-Eisen(II)systems ist verschieden von dem eines Metallocensystems. Diese Tatsache erfordert die Optimierung des H₂O/Al-Verhältnis für das Di(imino)pyridin-Vanadium(III)system. Hierfür wurde die Katalysatorvorstufe **36** bei verschiedenen H₂O/Al-Verhältnissen heterogenisiert und anschließend polymerisiert. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich der Aktivitäten des Systems bei verschiedenen H₂O/Al-Verhältnissen.

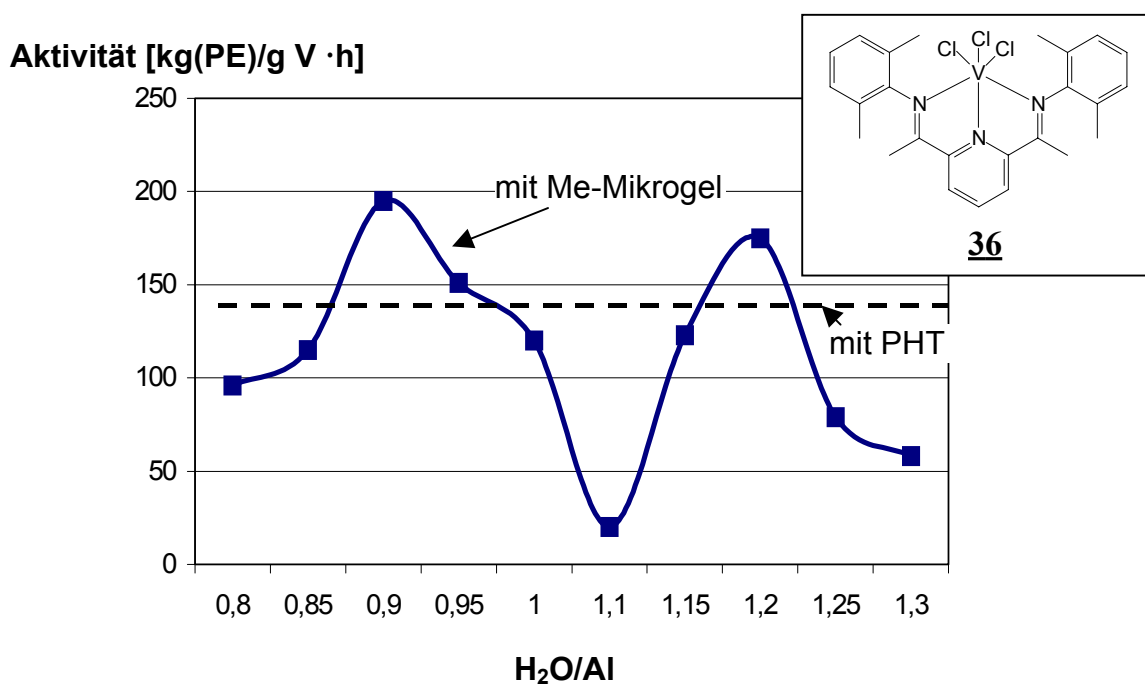


Abb. 64: Abhängigkeit zwischen Aktivität und H₂O/Al-Verhältnis im System partiell hydrolysiertes TMA/Me-Mikrogel/V-Komplex.

Im Diagramm ist ebenso die maximale Aktivität für das System partiell hydrolysiertes TMA/Kieselgel/V-Komplex als gestrichelte Linie angegeben. Die Aktivität für den homogenen Fall liegt bei 1130 kg(PE)/mmol (V)·h.

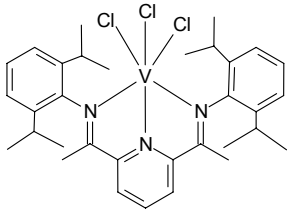
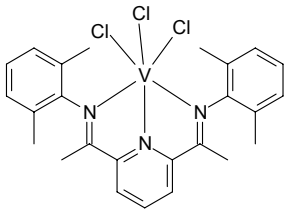
Als Polymerisationsbedingungen gelten: 10 bar Ethylen, 500 ml Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), Al : V = 250 : 1.

Man kann 2 Maxima in der Kurve erkennen. Für folgende Versuche wird ein H₂O/Al-Verhältnis von 0.9 eingesetzt.

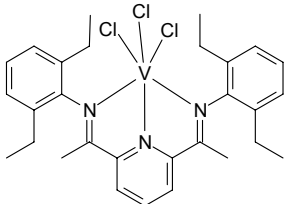
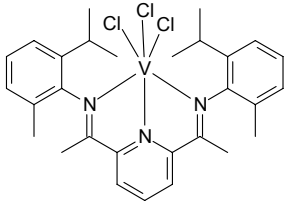
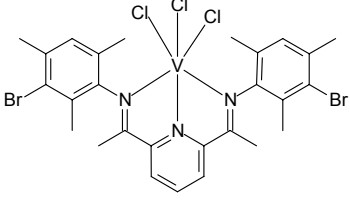
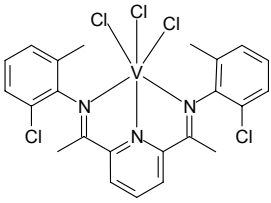
5.2.2.2. Heterogene Ethylenpolymerisation mit PHT

Bei der Synthese von PHT verwendet man Silicagel als Trägermaterial. Die Herstellung erfolgt, wie unter 4.2.2. beschrieben. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tab. 23 zusammengefasst:

Tab. 23: Ergebnisse der heterogenen Polymerisation mit PHT^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität [kg(PE)/g(V)·h]	$\Delta H_m^{c)}$ [J/g]	$T_m^{c)}$ [°C]	$\bar{M}_n^{b)}$ [kg/mol] $\bar{M}_w^{b)}$ [kg/mol] $\bar{D}^{b)}$
33		14 ohne	208.8 72.0	131.3	2840 47.000 16.5
36		145 ohne	214.1 73.8	130.7	2680 39.000 14.5

Fortsetzung Tab. 23

39		78 ohne	206.1 71.0	132.5	n. b.
40		22 ohne	206.9 71.3	130.3	n. b.
51		30 ohne	212.7 73.3	131.6	n. b.
56		25 ohne	200.6 69.1	128.9	n. b.

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C (Al : V = 250 : 1).

b) Ergebnisse der HT-GPC-Messungen mit:

\bar{M}_n [g/mol]: Zahlenmittel

\bar{M}_w [g/mol]: Gewichtsmittel

\bar{D} : Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n)

c) Ergebnisse der DSC-Messungen mit:

T_m : Schmelztemperatur (Maximum der zweiten Aufheizkurve)

ΔH_m : Schmelzenthalpie (Integral über den Schmelzpeak der zweiten Aufheizkurve)

α : Kristallinitätsgrad (mit $\Delta H_m = 290$ J/g für 100 % kristallines Polyethylen;

$\alpha = \Delta H_{m,x} / \Delta H_{m,0}$)

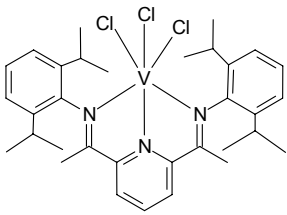
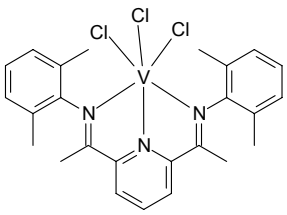
d) Fouling: relatives Maß für das Anhaften des Polymers an der Reaktorwand;

Klassifizierung: ohne, sehr gering, gering, stark, sehr stark.

5.2.1.3. Heterogene Ethylenpolymerisation mit Microgel als Trägermaterial

Microgele sind monodisperse, strikt kugelförmige Organosilikon-Mikropartikel, die an der Oberfläche gezielt funktionalisiert werden können. Die Funktionalisierung kann über die Herstellungsmethode gesteuert werden. Bei den aufgeführten Versuchen wurde ein mit Methylgruppen belegtes Microgel als Trägermaterial verwendet. Die Herstellung des heterogenen Cokatalysators erfolgt nach der unter 5.2.2. beschriebenen Methode. Die Trennung und Reinigung, sowie die Polymerisationsversuche wurden wie in 5.2.2. beschrieben durchgeführt. Für die Polymerisationsversuche mit Microgel als Trägermaterial wurden nur die Komplexe **33** und **36** getestet. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tab. 24 zusammengefasst.

Tab. 24: Ergebnisse der heterogenen Polymerisation mit Microgel^{a)}.

Nr.	Komplex	Aktivität [kg(PE)/g(V)·h]	$\Delta H_m^{b)}$ [J/g]	$T_m^{b)}$ [°C]
		Fouling ^{c)}	α [%]	
33		33 ohne	207.6 71.5	130.9
36		195 ohne	212.9 73.4	128.9

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C (Al : V = 250 : 1).

b) Ergebnisse der DSC-Messungen mit:

T_m : Schmelztemperatur (Maximum der zweiten Aufheizkurve)

ΔH_m : Schmelzenthalpie (Integral über den Schmelzpeak der zweiten Aufheizkurve)

α : Kristallinitätsgrad (mit $\Delta H_m = 290 \text{ J/g}$ für 100 % kristallines Polyethylen;

$$\alpha = \Delta H_{m,x} / \Delta H_{m,0}$$

c) Fouling: relatives Maß für das Anhaften des Polymers an der Reaktorwand;

Klassifizierung: ohne, sehr gering, gering, stark, sehr stark.

5.2.3. Diskussion der Ergebnisse der heterogenen Polymerisation

Bei allen vorgestellten Heterogenisierungsmethoden konnte ein Aktivitätsverlust festgestellt werden. Die geringsten Aktivitätseinbußen erhält man bei der Heterogenisierung mit Silicagel. Jedoch kann hierbei das Reaktor fouling nicht vollständig vermieden werden. Dies läßt auf eine nicht vollständige Heterogenisierung des Katalysators schließen. Bei der Heterogenisierung mit PHT und Microgel kann man dagegen das Fouling vollständig verhindern. Die Aktivitäten fallen bei diesen Methoden aber auf 1/10 gegenüber der homogenen Polymerisation. Auffällig ist der Anstieg der Molekularmassen der gebildeten Polymere bei der Heterogenisierung mit PHT, die 3 mal höher sind als bei Polymeren aus der homogenen Polymerisation. Für diese Zunahme der Molmassen ist wahrscheinlich der Träger verantwortlich, der einen raumerfüllenden Rest darstellt und somit das aktive Katalysatorzentrum abschirmt. Dies hat zur Folge, dass weniger Abbruchreaktionen stattfinden können. Für dieses Verhalten sprechen auch die erhöhten Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien. Die Polymere aus den Versuchen mit Microgel konnten aufgrund geräte-technischer Schwierigkeiten nicht mit Hilfe der HT-GPC untersucht werden, doch lassen die Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien des Polyethylens auf ähnliches Verhalten schließen, der hohe Kristallinitätsgrad und die hohe Schmelztemperatur auf ein sehr lineares Polymer. Dies wird dadurch bestärkt, dass diese Komplexe keine Copolymerisation von Olefinen katalysieren.

5.3. Katalysatormischungen

Wie schon in der Einleitung erwähnt nimmt LLDPE wegen der sehr guten Verarbeitungs- und Materialeigenschaften eine wichtige Rolle auf dem Weltmarkt ein. Für die Herstellung dieses Polymers werden große Mengen an Comonomeren wie 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Decen benötigt. Diese können bisher nur durch kosten-aufwendige Prozesse hergestellt werden.

Viele in dieser Arbeit vorgestellten Vanadiumkomplexe produzieren Oligomer-mischungen, die zum Teil 19% 1-Octen mit einer Isomerenreinheit von über 99% enthalten. Diese Oligomerenmischungen können destillativ getrennt werden.

Dieses Kapitel befasst sich mit einem weiteren Ansatzpunkt, nämlich der Idee das für die Copolymerisation erforderliche Comonomer „in-situ“ zu erzeugen. Solche „in-situ“ Copolymerisationen wurden schon unter anderen Gesichtspunkten in der Literatur erwähnt^[166-171].

Ein Vanadiumkatalysator wäre prädestiniert die 1-Olefine zu erzeugen, die ein Metallocenkatalysator als Kurzkettenverzweigung in die wachsende Polymerkette einbaut. Von einfachen Metallocenkatalysatoren ist bekannt, dass sie in erster Linie lineares Polymer mit wenigen Verzweigungen produzieren und sich gut zur Copolymerisation eignen. Es sollte daher versucht werden durch Mischung eines Metallocenkatalysators mit einem Vanadiumkatalysator eine Änderung der Polymereigenschaften zu erreichen. Dabei sollten die beiden Komplexe im Feststoff vermischt und die Mischung mit MAO aktiviert werden. Es wurden verschiedene Mischungsverhältnisse von Titanocendichlorid, Zirconocendichlorid und Hafnocendichlorid mit dem Vanadiumkomplex **37** untersucht. Die verwendeten Verbindungen sind in Abb. 65 dargestellt.

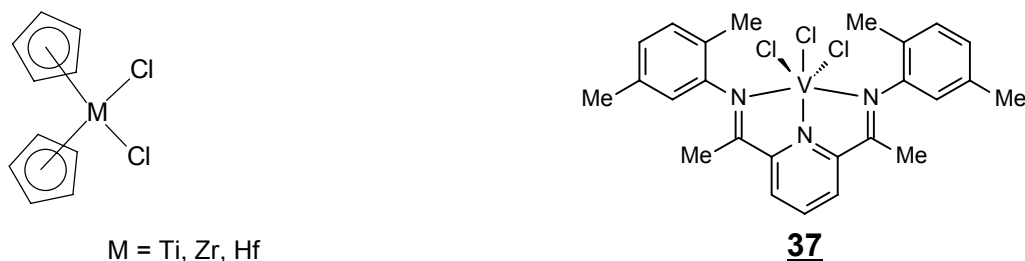


Abb. 65: Verwendete Katalysatorvorstufen für die Katalysatormischungen.

5.3.1. Mischungen aus Cp_2ZrCl_2 und **37**

Diese Mischungen konnten am besten untersucht werden, da die Aktivitäten der beiden Komplexe sehr ähnlich sind. Die Mischungsverhältnisse wurden dabei so variiert, dass als Gesamtmenge der Katalysatorvorstufen (Metallocen- und Vanadiumkomplex) 4-5 mg eingesetzt wurde. Die hergestellten Mischungsverhältnisse sind in Tab. 25 aufgeführt.

Tab. 25: *Hergestellte Katalysatormischungen mit Zirconocendichlorid und **37**^{a)}.*

Katalysator-Mischung	Molverhältnis Zr : V	Aktivität [kg PE/g(ÜM) ^{b)} ·h ^{c)}
P0	Reiner Metallocenkomplex	260
P1	1 : 10	240
P5	1 : 5	320
P2	1 : 1	220
P4	5 : 1	220
P3	10 : 1	126

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C, homogene Reaktionsführung (Al : V = 2000 : 1, Al : Zr = 2500 : 1).

b) Summe der Gewichte der Zentralatome.

c) Polymerisationszeit 30 min, hochgerechnet auf 1 h.

Die Komplexe wurden in Toluol suspendiert und mit einer berechneten Menge an MAO (Zr : Al = 1 : 2500 und V : Al = 1 : 2000) aktiviert. Zu der aktivierten Katalysatormischung wurden 500 ml Pentan und 1 ml TiBA gegeben und anschließend wurde 30 min bei 60 °C und 10 bar Ethylendruck polymerisiert. Das erhaltene Polymer wurde zuerst mit Pentan und anschließend mit HCl-saurer Methanollösung gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Aktivitäten geben hier nur eine qualitative Aussage wieder, da es sich um gemittelte Aktivitäten handelt.

5.3.2. Mischungen aus Cp_2TiCl_2 und 37

In diesem Fall mussten aufgrund der unterschiedlichen Aktivitäten der beiden Ausgangsverbindungen andere Mischungsverhältnisse gewählt werden. Die hergestellten Mischungsverhältnisse sind in Tab. 26 aufgeführt.

Tab. 26: Hergestellte Katalysatormischungen mit Titanocendichlorid und 37^{a)}

Katalysator-Mischung	Molverhältnis Ti : V	Aktivität [kg PE/g(ÜM) ^{b)} ·h] ^{c)}
<u>PT1</u>	Reiner Metallocenkomplex	58
<u>PT5</u>	1 : 1	18
<u>PT4</u>	5 : 1	28
<u>PT2</u>	10 : 1	58
<u>PT3</u>	20 : 1	28

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C, homogene Reaktionsführung (Al : V = 2000 : 1, Al : Zr = 2500 : 1).

b) Summe der Gewichte der Zentralatome.

c) Polymerisationszeit 30 min, hochgerechnet auf 1 h.

Die Herstellung der Mischungen, die Aktivierung und die Polymerisation wurden wie unter 5.3.1. beschrieben durchgeführt.

5.3.3. Mischungen aus Cp_2HfCl_2 und **37**

Wegen der Unterschiede der Polymerisationsaktivitäten der Ausgangsverbindungen wurden folgende Mischungsverhältnisse hergestellt:

Tab. 27: *Hergestellte Katalysatormischungen mit Hafnocendichlorid und **37**^{a)}*

Katalysator-Mischung	Molverhältnis Hf : V	Aktivität [kg PE/g(ÜM) ^{b)} ·h] ^{c)}
PH1	Reiner Metallocenkomplex	10
PH4	5 : 1	9
PH3	10 : 1	11
PH2	20 : 1	15

a) Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethylendruck, 500 ml n-Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 60°C, homogene Reaktionsführung (Al : V = 2000 : 1, Al : Zr = 2500 : 1).

b) Summe der Gewichte der Zentralatome.

c) Polymerisationszeit 30 min, hochgerechnet auf 1 h.

Die Herstellung der Mischungen, die Aktivierung und die Polymerisation wurden wie unter 5.3.1. beschrieben durchgeführt.

5.3.4. Polymeranalytik

Alle hergestellten Polymere wurden mit Hilfe der DSC untersucht. Weiterhin kamen Methoden der Rheologie und Untersuchungen der Materialeigenschaften zum Einsatz, die aus Zeitgründen nur auf ausgewählte Polymerproben beschränkt waren.

5.3.4.1. DSC-Messungen

An den hergestellten Polymeren wurden DSC-Messungen zur Bestimmung der Schmelztemperatur, der Schmelzenthalpie und des Kristallinitätsgrad durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 28 aufgeführt.

Tab. 28: Ergebnisse der DSC-Messungen

Polymer	Molverhältnis	Schmelzpunkt	Schmelzenthalpie	Kristallinitätsgrad
		T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	α [%] ^{a)}
	Zr : V			
P0	0	139,5	176,9	0,61
P3	10 : 1	133,6	209,5	0,72
P4	5 : 1	135,6	154,4	0,53
P2	1 : 1	121,3	113,9	0,39
P5	1 : 5	126,2	114,0	0,39
P1	1 : 10	115,4	105,5	0,36
	Ti : V			
PT1	0	139,5	113,1	0,39
PT3	20 : 1	129,0	85,6	0,29
PT2	10 : 1	126,6	85,0	0,29
PT4	5 : 1	123,8	93,7	0,32
PT5	1 : 1	123,1	64,5	0,22
	Hf : V			
PH1	0	138,5	140,8	0,48
PH3	20 : 1	136,0	119,3	0,41
PH2	10 : 1	132,9	116,9	0,40
PH4	5 : 1	127,6	99,3	0,34

a) Quotient aus gemessener Schmelzenthalpie $\Delta H_{m,x}$ [J/g] und der Schmelzenthalpie $\Delta H_{m,0}$ [J/g] für 100% kristallines PE (= 290 J/g).

5.2.1.2. Zug-Dehnungs-Versuche

Um Veränderungen der Materialeigenschaften zu untersuchen wurden an ausgewählten Polymeren Zug-Dehnungs-Versuche durchgeführt. Es wurde 1g Polymer eingewogen und auf die vorgeheizten (220 °C) Metallplatten zwischen zwei Kapton-Folien gegeben und gleichmäßig verteilt. Diese wurden bei einem Druck von 4 – 5 t für drei Minuten gepresst. Für die Zug-Dehnungsmessung wurden fünf Prüfkörper aus den abgekühlten Folien herausgestanzt. Die so erhaltenen Prüfkörper wurden in einer Zug-Dehnungsapparatur vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 29 aufgeführt.

Tab. 29: *Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Versuche*

Polymer hergestellt mit Katalysator	Molverhältnis	Elastizitäts-Modul [10 ⁶ N/m ²]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]
	Zr : V			
P0	0	4,67	1798,3	52,2
P4	5 : 1	3,93	1947,7	45,6
P2	1 : 1	1,38	1590,0	20,7
P1	1 : 10	1,26	350,0	11,9
	Ti : V			
PT1	0	3,64	665,6	39,2
PT2	10 : 1	1,92	792,6	29,0
	Hf : V			
PH1	0	5,93	712,5	30,4
PH2	10 : 1	2,72	1363,0	42,8

5.2.1.3. Rheologie

Um Veränderungen der rheologischen Eigenschaften der Polymere zu untersuchen wurden dynamisch-mechanische Messungen an einem Rheometer durchgeführt. Aus

den Polymerproben wurden durch Schmelzpressen Presslinge mit 25 mm Durchmesser und ca. 1mm Dicke hergestellt und an einem ARES Platten-Rheometer frequenzabhängig bei 150 °C und 200 °C untersucht.

5.2.1.4. HT-GPC-Messungen

An drei der hergestellten Polymere konnten HT-GPC-Messungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 30 aufgeführt.

Tab. 30: Ergebnisse der HT-GPC-Messungen

Katalysator-Mischung	Molverhältnis Hf : V	HT-GPC ^{a)} \bar{M}_n [g/mol] \bar{M}_w [g/mol] \bar{D}
<u>P0</u>	reines Metallocen	247.800 706.900 2.85
<u>P2</u>	1 : 1	189.300 440.000 2.94
<u>P4</u>	5 : 1	205.000 512.000 2.89

a) Ergebnisse der HT-GPC-Messungen mit:

\bar{M}_n [g/mol]: Zahlenmittel

\bar{M}_w [g/mol]: Gewichtsmittel

\bar{D} : Polydispersität (\bar{M}_w / \bar{M}_n)

5.2.5. Diskussion der Ergebnisse aus den Katalysatormischungen

Bei allen mit Katalysatormischungen hergestellten Polymeren konnten bei verschiedenen Untersuchungen Veränderungen der Polymereigenschaften festgestellt werden. Auch bei der Morphologie der Polymere konnten Veränderungen beobachtet werden. Die folgenden Abbildungen zeigen eine graphische Darstellung der Ergebnisse aus den DSC-Messungen.

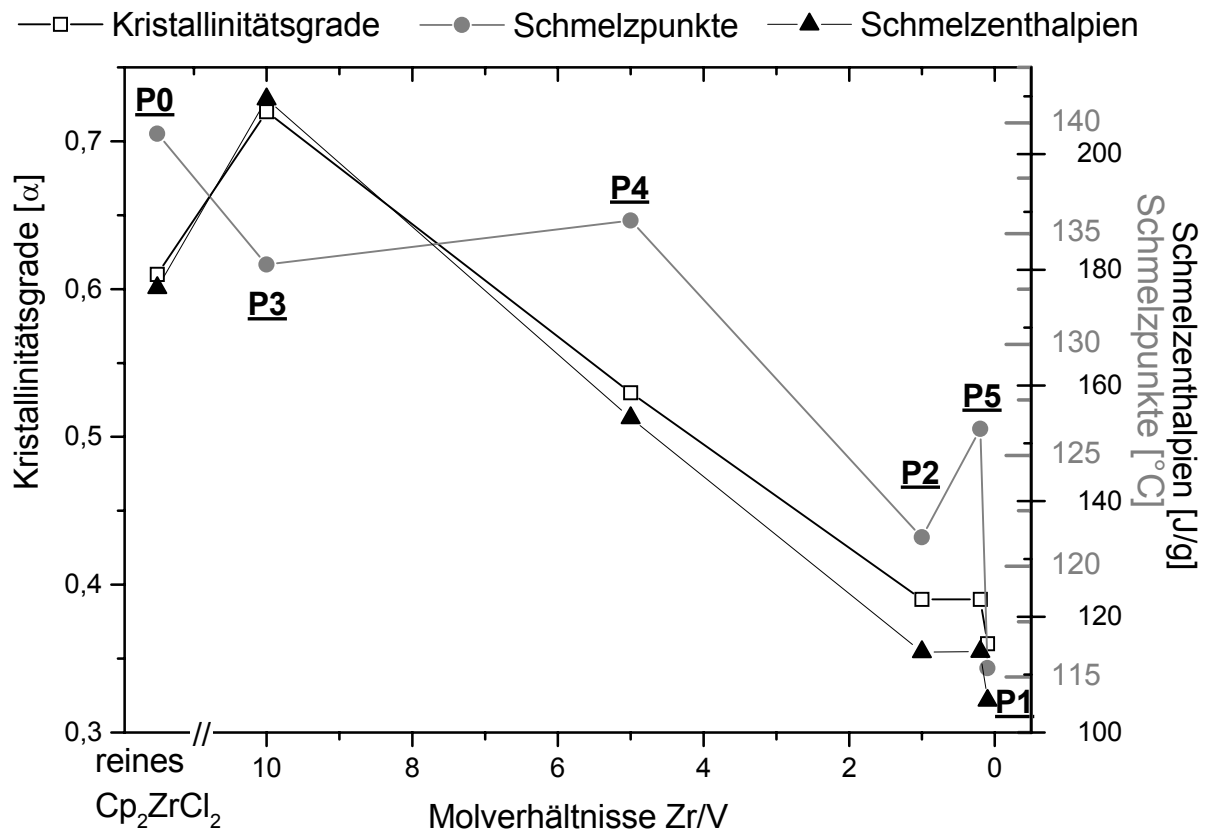


Abb. 66: DSC-Daten der Mischungen aus Cp_2ZrCl_2 und 37.

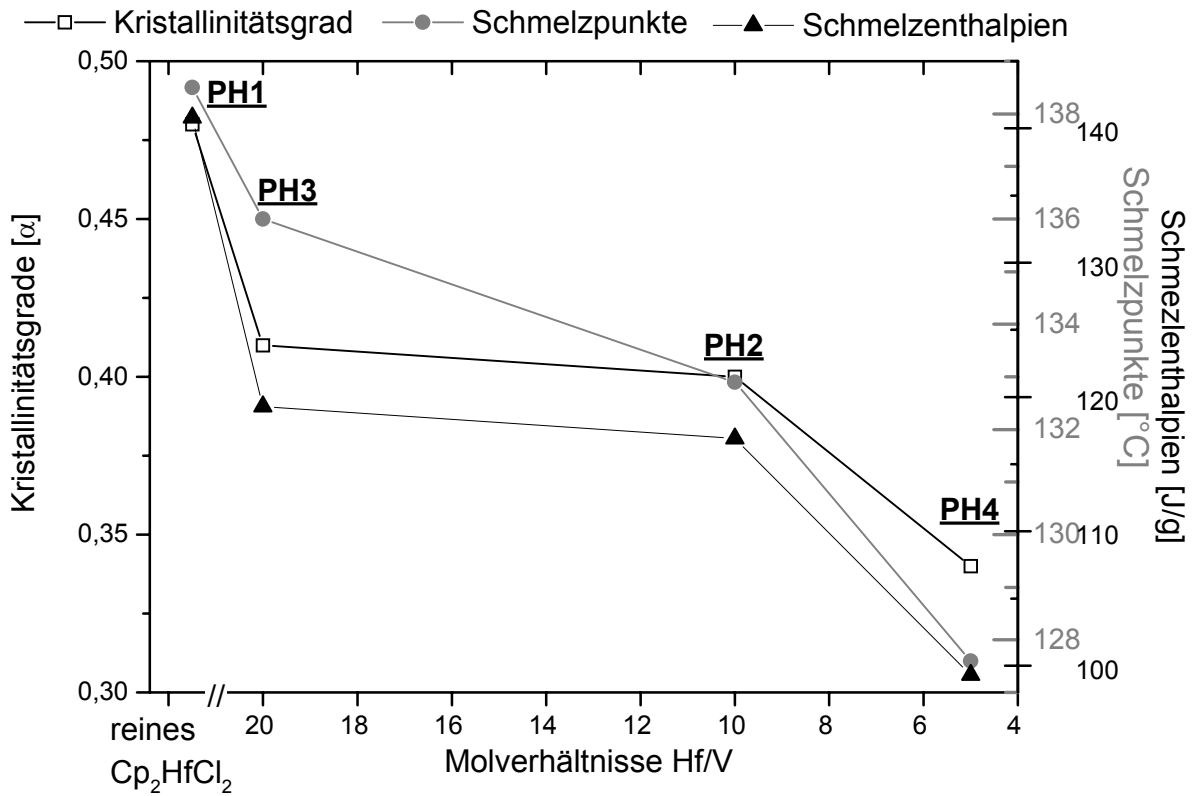


Abb. 67: DSC-Daten der Mischungen aus Cp₂HfCl₂ und 37.

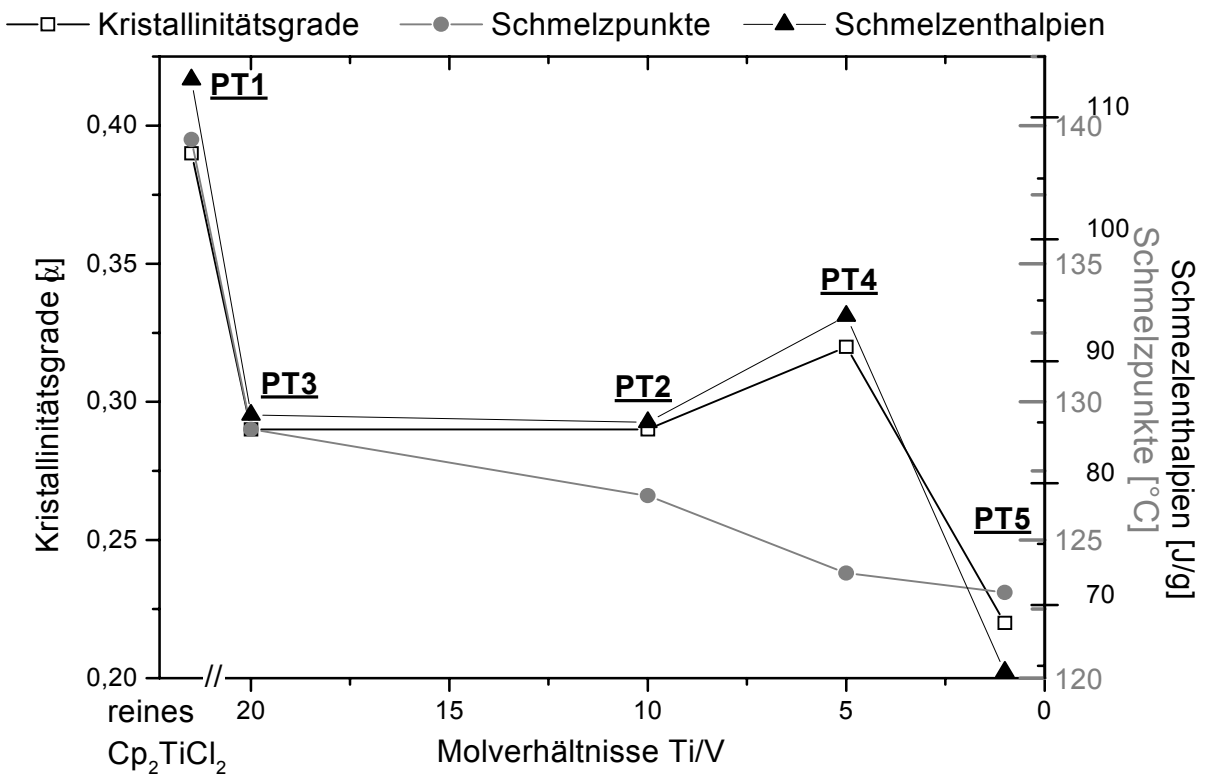


Abb. 68: DSC-Daten der Mischungen aus Cp₂TiCl₂ und 37.

Man kann erkennen, dass im Allgemeinen die Schmelzpunkte, Schmelzenthalpien und Kristallinitätsgrade mit steigendem Anteil von Komplex **37** in der Katalysatormischung sinken. Die Erniedrigung dieser Kenngrößen könnte auf eine zunehmende Verzweigung des Polymers hindeuten.

Bei der Untersuchung der Materialeigenschaften mittels Zug-Dehnungs-Versuche werden bereits bei der Probenpräparation Unterschiede sichtbar: Bei Verwendung von gleichen Mengen der unterschiedlichen Polymere für die Folienherstellung erhält man für die Mischung **P2** unter gleichen Versuchsbedingungen eine PE-Folie, die im Vergleich zum PE des reinen Metallocenkatalysators etwa 3 mal so groß im Durchmesser dafür aber nur 1/3 so dick ist. Dies verdeutlicht die besseren Fließ- und damit auch Verarbeitungseigenschaften. In den folgenden Abbildungen ist das Verhalten des E-Moduls und der Bruchspannung bei den Mischungen mit Cp_2ZrCl_2 graphisch dargestellt.

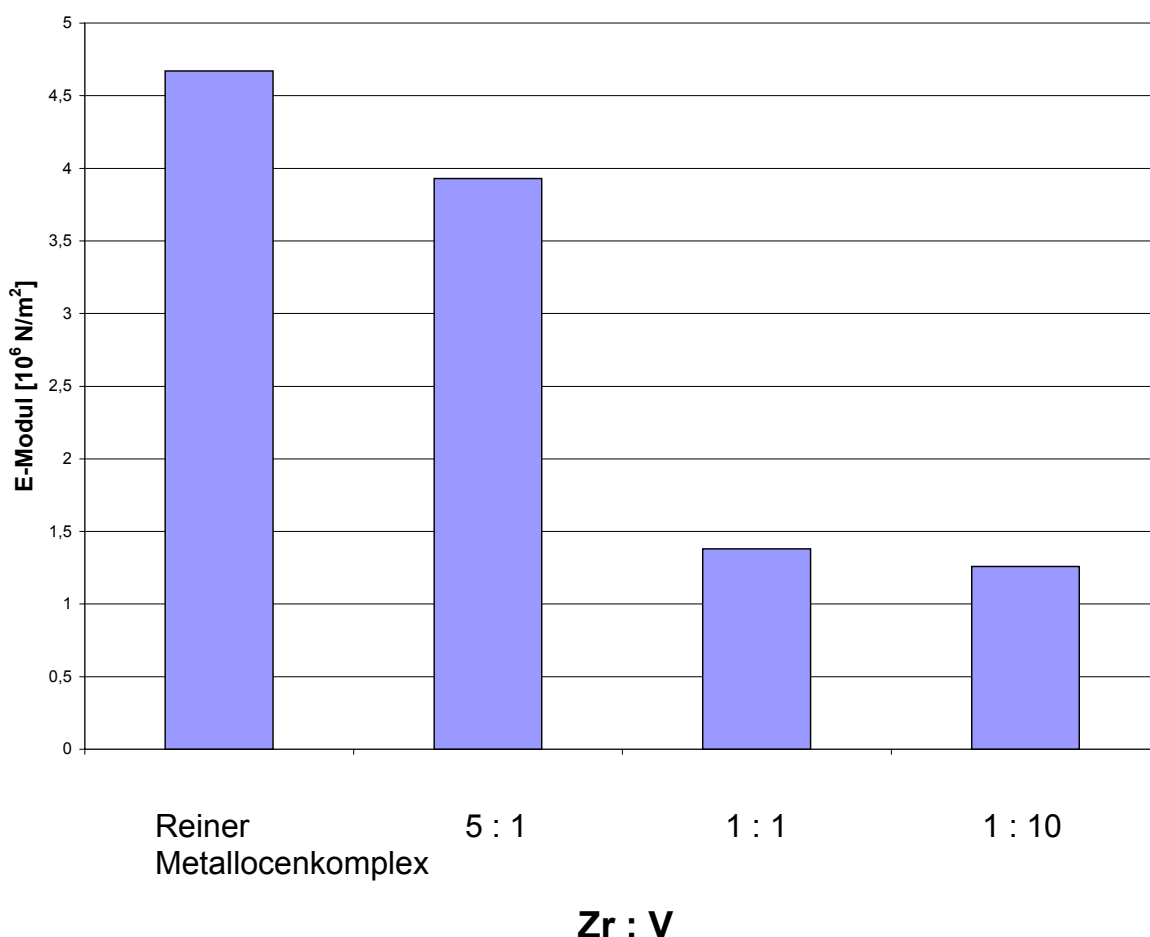


Abb. 69: Vergleich der E-Module der Polymere aus den verschiedenen Katalysatormischungen.

Beim Vergleich der PE-Mischungen mit dem Zirconocenkomplex wird deutlich, dass mit zunehmendem Anteil des Vanadium-Komplexes **37** das E-Modul und die Bruchspannung sinken.

Aus den GPC-Messungen kann man eine Erniedrigung der mittleren Molmasse der Polymere aus den Mischungen erkennen. Dies ist in folgender Abbildung graphisch dargestellt.

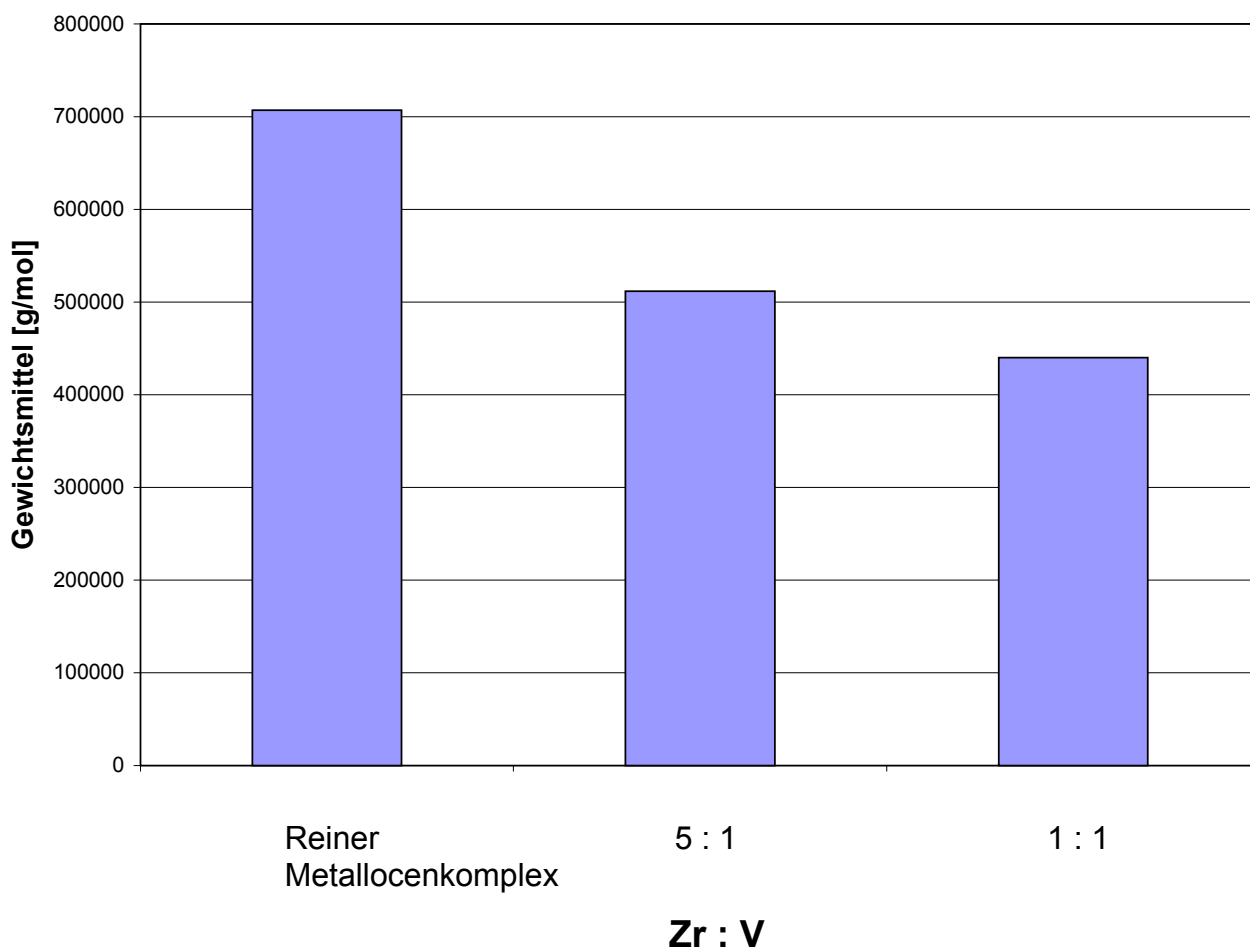


Abb. 70: Vergleich der Gewichtsmittel der Polymere aus unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.

Diese beobachtete Erniedrigung der Gewichtsmittel könnte auch auf einen erhöhten Verzweigungsgrad hindeuten^[172].

Auch bei den Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften der Polymere konnten Veränderungen der Kenngrößen festgestellt werden. Die nächsten Abbildungen zeigen die Scherviskositäten der Polymere in Abhängigkeit von der Frequenz bei 150 und 200 °C.

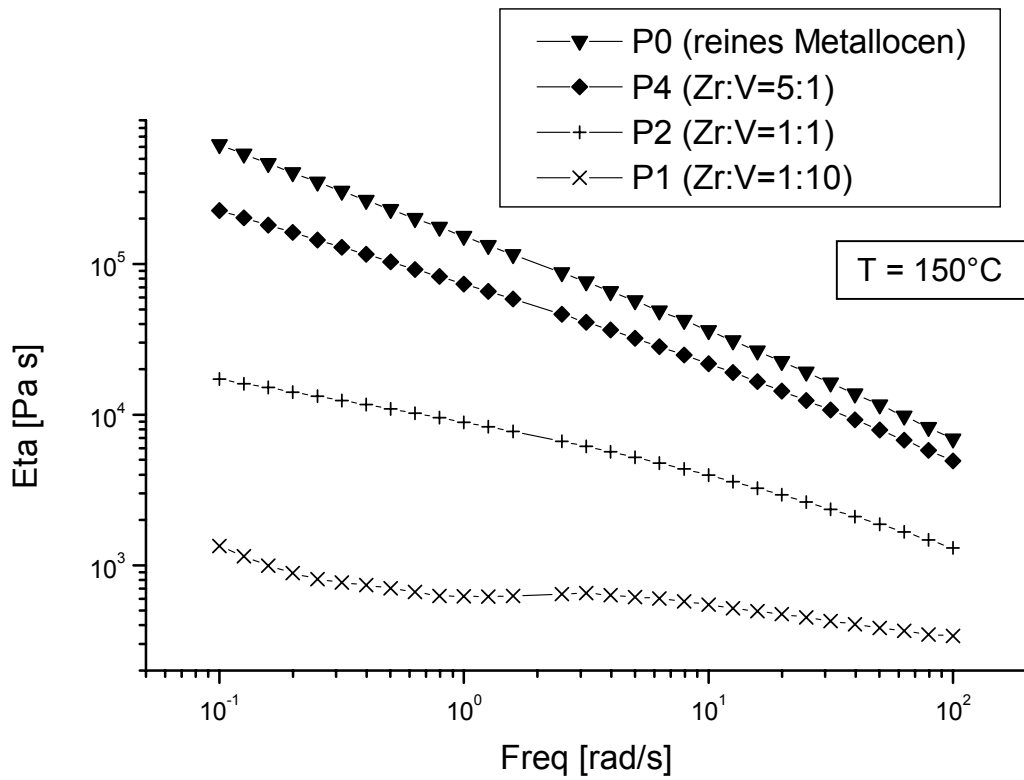


Abb. 71: Frequenzabhängige Messung der Scherviskositäten bei 150°C .

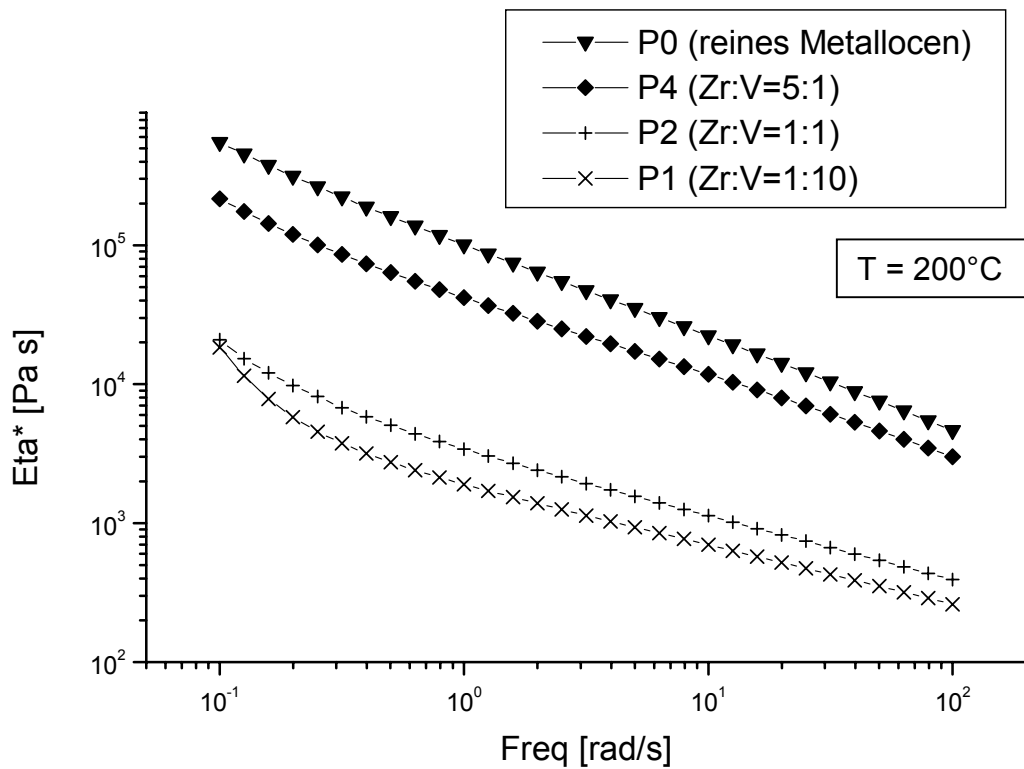


Abb. 72: Frequenzabhängige Messung der Scherviskositäten bei 200°C .

Man kann eine eindeutige Erniedrigung der Scherviskositäten erkennen, was ebenfalls auf eine Erhöhung des Verzweigungsgrads hindeutet.

Die durchgeführten Untersuchungen der Polymere sollten nur eine qualitative Aussage liefern, ob sich die Idee der „in-situ“ Copolymerisation verwirklichen lässt. Bei allen untersuchten Parametern haben sich dabei Veränderungen gezeigt. Diese Veränderungen können durch die Erniedrigung der Molmassen und der Zunahme des Verzweigungsgrads der Polymere durch Copolymerisation erklärt werden. Für weitergehende genauere Untersuchungen sind spezielle Polymeranalysen unumgänglich. Die Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten und die vergleichsweise einfache Handhabung machen die Möglichkeit der Polymerveränderung durch Katalysatormischungen zu einer interessanten Alternative zu bekannten Systemen.

Experimenteller Teil

6. Versuchsvorschriften, allgemeine Arbeitstechniken und Messmethoden

6.1. Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Ausgangschemikalien

6.1.1. Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden routinemäßig mit Hilfe der Schlenktechnik unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Als Schutzgas diente gereinigtes und getrocknetes Argon. Alle anderen Arbeiten wurden an Luft durchgeführt.

6.1.2. Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden entweder über Na/K-Legierung (Diethylether, n-Hexan, n-Pentan, Toluol und Tetrahydrofuran), oder über Phosphorpentoxid und nachfolgend Calciumhydrid (Methylenchlorid und Toluol) destilliert und unter Argon aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel (CDCl_3) für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb (3 Å) zur Trocknung aufbewahrt.

6.1.3. Ausgangschemikalien

Trimethylaluminium (TMA) und Methylaluminoxan (MAO, 30%ige Lösung in Toluol) wurden von der Firma Witco (Bergkamen) bezogen. Die Ausgangsmaterialien, die nach Literaturvorschriften synthetisiert wurden, sind an den jeweiligen Textstellen gekennzeichnet. Alle anderen Ausgangsmaterialien sind kommerziell zu erwerben und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Polymerisationsversuche von Ethen wurden in einem Büchi-Laborautoklaven (Volumen 1l) durchgeführt.

6.2. Physikalisch-chemische Meßmethoden

6.2.1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer Bruker ARX 250, und DRX 500 zur Verfügung. Die organischen Proben wurden unter Argon abgefüllt und bei 25°C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ ppm für Chloroform-d₁; $\delta = 2.09$ ppm für Toluol-d₈) und in ¹³C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ ppm für Chloroform-d₁; $\delta = 20.4$ ppm für Toluol-d₈). Die Zählweise der Atome in den Abbildungen und bei der Diskussion stimmt nicht in allen Fällen mit den Regeln der IUPAC-Nomenklatur zur Bestimmung chemischer Verbindungen überein. Vielmehr ist die Numerierung den Gegebenheiten im jeweiligen Spektrum angepaßt.

6.2.2. Gaschromatographie

Zur Analyse organischer Verbindungen wurde ein PERKIN ELMER Auto System Gas Chromatograph mit Flammenionisationsdetektor verwendet. Der Gaschromatograph war mit einer 30 m langen J & W Fused Silica-Säule (DB 1, Filmdicke 0.25 μ m) ausgerüstet. Als Trägergas diente Helium, der Fluß durch die Säule betrug 4 ml/min (Split 1 : 15, 60 ml/min). Folgendes Temperaturprogramm wurde routinemäßig angewendet: 3 min bei 50°C (Startphase), 5°C/min (Aufheizphase) und 15 min bei 310°C (Plateauphase). Die Retentionszeit wurde in Sekunden angegeben.

6.2.3. Massenspektrometrie

Routinemessungen erfolgten in der Zentralen Analytik der Universität Bayreuth an einem VARIAN MAT CH-7-Gerät (Direkteinlaß, Elektronenstoßionisation). GC/MS-Spektren wurden an einem VARIAN 3700 Gaschromatographen in Verbindung mit einem VARIAN MAT 312-Massenspektrometer aufgenommen.

6.2.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Zur Messung der thermischen Eigenschaften der Polymerproben stand das Gerät Netsch DSC 200 zur Verfügung. Die Polymere wurden vor der Untersuchung im Vakuum getrocknet. Zur Messung wurden 3-5 mg des jeweiligen Polymers in Standard-aluminiumpfännchen (Durchmesser 7 mm) eingeschweißt und bei folgendem Temperaturprogramm gemessen: 1. Aufheizphase (10 °C/min) von 90 °C auf 170 °C, Abkühlphase (-10°C/min) auf 90°C, 2. Aufheizphase (10°C/min) von 90 °C auf 170 °C. Die Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien wurden während der 2. Aufheizphase gemessen. Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Smp.: 156.62 °C); die Schmelzenthalpie von Indium ($\Delta H_m = 28.45 \text{ J/g}$) wurde zur Kalibrierung verwendet.

6.2.5. Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Die Polymerproben wurden an der Hochtemperatur-Gelpermeationsanlage WATERS 150CV+ vermessen und so die unterschiedlichen Molekulargewichtsmittel (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z , \bar{M}_η) und die Polydispersität (\bar{D}) bestimmt. Als Lösungsmittel diente bei 140 °C 1,2,4-Trichlorbenzol. Das Säulenmaterial bestand aus Polystyrol des Typs Styragel HT6E. Zur Bestimmung des Brechungsindex der eluierten Fraktionen wurde ein RI-Detektor benutzt. Die Eichung erfolgte mit Polymerproben (Polystyrol) bekannter Massenverteilung.

6.2.6. Zug-Dehnungsmessungen an Polymerproben

1g Polymer wurde eingewogen und zwischen zwei Kaptonfolien verteilt. Diese wurden bei einer Temperatur von 220 °C und einem Druck von 4 – 5 t für drei Minuten gepresst. Für die Zug-Dehnungsmessung wurden fünf Prüfkörper (DIN 53504 53A) aus den abgekühlten Folien herausgestanzt. Die so erhaltenen Prüfkörper wurden nach ISO 527 in einer Zug-Dehnungsapparatur vermessen.

6.2.7. Rheologie

Für die rheologischen Untersuchungen wurden aus ca. 400 mg der Polymerproben in einer Schmelzpresse der Fa. Weber Presslinge hergestellt. Die Presstemperatur betrug 140 °C, die Presszeit war 5 min ohne und 5 min mit 1 kN Druck. Als Trennschicht fungierten Teflonfolien. Die Probengeometrie war 25 mm \varnothing und ca. 1 mm Schichtdicke.

Die hergestellten Proben wurden mit einem ARES Rheometer untersucht, das folgende Spezifikationen besitzt:

Kraftmessdose: 2K FRTN1

Scherkraft: hoher Bereich: 2-200 g•cm
 niedriger Bereich: 0.2-200 g•cm

Normalkraft: 2-2000g

Motor: hohe Auflösung (HR)- Winkelauslenkungsbereich: 0.005-500 mrad
 Frequenzbereich: 0.001-100 rad/s
 Rotationsgeschwindigkeit: 0.001-100 rad/s

Temperaturbereich: -150 bis +150 °C

Meßgeometrie: parallele Platten (\varnothing 25 mm)

Modulbereich: $3.2 \cdot 10^{-2} - 10^7$ Pa.

6.3. Synthesevorschriften

6.3.1. Synthesevorschrift zur Herstellung von Trichlorotris(tetrahydrofuran)-vanadium

In einem Rundkolben werden 26 g (165 mmol) Vanadiumtrichlorid in 500 ml Tetrahydrofuran unter Schutzgas gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss 22 h lang bei einer Temperatur von 75 – 80 °C gerührt. Nach Abkühlung auf – 80°C wird der rote Feststoff unter Schutzgas abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78%

6.3.2. Synthesevorschrift für die Darstellung von Di(imino)pyridin-Verbindungen

Zu einer Lösung von 2.4 g (15 mmol) Diacetylpyridin in 250 ml Toluol werden 45 mmol (3-facher Überschuss) des entsprechenden Anilins und ca. 20 mg p-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird an einem Wasserabscheider etwa 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Endpunkt der Reaktion wird durch gaschromatographische Untersuchungen des Reaktionsgemisches bestimmt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird durch Zugabe einer Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Verbindungen werden in wasserfreiem Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 75%. Die NMR- und GC-Daten sind im Anhang (Tab. A1) aufgelistet.

6.3.3. Synthesevorschrift für die Darstellung von Vanadiumkomplexen mit den jeweiligen Di(imino)pyridin-Verbindungen

Unter Schutzgas wird zu einer Lösung aus 0.3 g (0.5 mmol) Trichlorotris(tetrahydrofuran)vanadium in 150 ml Diethylether die äquimolare Menge der jeweiligen Di(imino)pyridin-Verbindungen gegeben. Unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird unter Schutzgas abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die MS- und Elementaranalysendaten sind im Anhang (Tab. A2, A3) aufgelistet. Die Ausbeuten liegen zwischen 75 und 85%.

6.3.4. Synthesevorschrift zur Herstellung der Diacetylpyridin-Bismannich Base

In einem evakuierten und begasten 50 ml Rundkolben mit Schlenkansatz wurden 15 mmol des Diacetylpyridins vorgelegt und 25 ml abs. Ethanol hinzugegeben. Die Mischung wurde gerührt bis sich alle Kristalle vollständig aufgelöst hatten. Dann wurden 30 mmol Dimethylammoniumchlorid und 1,8 g Paraformaldehyd zugegeben. Diese Mischung wurde 10 h lang unter Rückfluss erhitzt. Von der dann leicht orange gefärbten Suspension wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert

und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, so dass nach der erneuten Trocknung ein gelber Feststoff zurückblieb.

Ausbeute: 42%

6.3.5. Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der substituierten Terpyridin-Verbindung

5 mmol der Bismannich Base (1,39 g) und 50 ml abs. Methanol wurden in einem evakuierten und begasten 100 ml Rundkolben mit Schlenkansatz vorgelegt. Anschließend wurden 10 mmol Phenacylpyridiniumbromid (2,77 g) und 15 mmol Ammoniumacetat (1,13 g) zugegeben und für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das erwünschte Produkt konnte auch nach mehrmaligen Versuchen nicht isoliert werden.

6.3.6. Synthesevorschrift für Di(imino)pyridin-Komplexen mit Vanadium in unterschiedlicher Oxidationsstufe

Die Synthese dieser Verbindungen wurde analog der in 5.3.3. beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Als Metallsalze wurden VCl_2 , VCl_4 und $VOCl_3$ und als Ligand Verbindung **6** eingesetzt.

6.3.7. Synthesevorschrift für die Darstellung von Di(imino)pyridin-Eisen(II)-Komplexen

Zu einer Suspension von 0.1 g (0.2 mmol) wasserfreiem Eisen(II)chlorid in 150 ml Diethylether wird die äquimolare Menge der jeweiligen Di(imino)pyridin-Verbindungen gegeben. Unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Fritte abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

6.3.8. Synthesevorschrift für die Darstellung von Cyclopentadienylnatrium

25 g (1.08 mol) Natriumstaub werden in 250 ml wasserfreiem THF suspendiert. Unter Eiskühlung werden 100 ml (1.2 mol) Cyclopentadien innerhalb von 2 h tropfenweise zugegeben. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

6.3.9. Synthesevorschrift für die Darstellung von Titanocendichlorid und Zirconocendichlorid

In einem Zweihalsschlenkkolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler mit Überdruckventil und Schutzgasanschluss werden 50 mmol des entsprechenden Tetrachlorids in 80 ml Toluol vorgelegt. 8.9 g (100 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden in ca. 250 ml THF gelöst und über einen Tropftrichter in einem Zeitraum von 1 h dem Reaktionsgemisch zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand über eine Soxhlet-Apparatur mit Chloroform extrahiert. Man erhält Titanocendichlorid als roten Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % und Zirconocendichlorid als weissen Feststoff mit einer Ausbeute von 58 %. Die Ausbeute kann auf über 70% gesteigert werden, wenn gegen Ende der Reaktion für kurze Zeit das Reaktionsgefäß mit HCl-Gas gespült wird.

6.3.10. Synthesevorschrift für die Darstellung von Hafnocendichlorid

In einem Zweihalsschlenkkolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler mit Überdruckventil und Schutzgasanschluss werden 16 g (50 mmol) Hafniumtetrachlorid in einem Gemisch aus 40 ml Toluol und 40 ml 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt. 8.9 g (100 mmol) Cyclopentadienylnatrium werden in ca. 250 ml THF gelöst und über den Tropftrichter in einem Zeitraum von 2 h dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h lang unter Rückfluss erhitzt bis eine Farbänderung von grau nach hellbraun eintritt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der hellbraune Feststoff durch Vakuumsublimation gereinigt. Man erhält Hafnocendichlorid als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 53 %.

6.3.11. Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung von Vanadiumkomplexen mit Alkyliliganden

Zu einer Lösung von 0.5 g des Vanadiumkomplexes in 100 ml Toluol wird unter Schutzgas eine einfache, zweifache bzw. dreifache äquimolare Menge von Ethyl- bzw. Benzylmagnesiumchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 bis 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird unter

Schutzgas abfiltriert, mit Toluol gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend im Gefrierschrank aufbewahrt. Die Ausbeuten liegen bei 65-73%.

6.3.12. Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung von Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocenkomplexen mit Alkyl Liganden

0.5 g (1.7 mmol) Zirconocendichlorid werden in ca. 50 ml Toluol gelöst. Bei -78°C werden tropfenweise 1.7 mmol bzw. 3.4 mmol des entsprechenden Grignardreagenz (Benzylmagnesiumchlorid, Allylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumchlorid) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Kühlung und dann 1-2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Natriumsulfat filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt.

Die Synthese von Titanocen- und Hafnocenkomplexen erfolgt analog.

Die Ausbeuten liegen bei 67-78%.

6.4. Polymerisation

6.4.1. Homogene Polymerisation und Oligomerisation

2-5 mg Komplex werden unter Schutzgasatmosphäre in 50 ml Toluol suspendiert und mit einer berechneten Menge MAO (30 % in Toluol) aktiviert ($V : \text{Al} = 1 : 2000$). Man erkennt die Aktivierung am Aufklaren der Lösung und am Farbumschlag (violett nach blau/grün). Die Katalysatorlösung wird in 500ml Pentan aufgenommen, dem noch 1 ml Triisobutylaluminium zugesetzt werden. Diese Lösung wird in einen 1l Büchi-Laborautoklaven überführt und unter Argonatmosphäre auf 60°C thermostatiert. Nachdem die Innentemperatur etwa 50°C erreicht hat wird ein Ethendruck von 10 bar angelegt und 1 h bei ca. 60°C (Temperaturreserve wegen des zum Teil stark exothermen Reaktionsprozesses) gerührt. Die Reaktion wird durch Entspannen des Druckes beendet. Die erhaltenen Produkte werden im Vakuum getrocknet (Polymer) oder über eine Vigreux-Kolonnen destilliert (Oligomer).

6.4.2. Ethylenpolymerisation mit Silicagel als Trägermaterial

5 mg Komplex werden unter Schutzgasatmosphäre in 50 ml Toluol suspendiert und mit einer berechneten Menge MAO (30 % in Toluol) aktiviert ($V : Al = 1 : 2000$). Anschließend werden 0.35 g Davison-Silicagel (Wassergehalt $< 1\%$) zugegeben und noch etwa 20 min gerührt. Die Katalysatorlösung wird in 500ml Pentan aufgenommen, dem noch 1 ml Triisobutylaluminium zugesetzt werden. Diese Lösung wird in einen 1l Büchi-Laborautoklaven überführt und unter Argonatmosphäre auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermostatiert. Nachdem die Innentemperatur etwa $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht hat wird ein Ethendruck von 10 bar angelegt und 1 h bei ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Temperaturreserve wegen des zum Teil stark exothermen Reaktionsprozesses) gerührt. Die Reaktion wird durch Entspannen des Druckes beendet. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet.

6.4.3. Synthese und Polymerisation der heterogenen Katalysatorsysteme

Zu einer Suspension von 1 g Trägermaterial (Mikrogel oder Silicagel) in 100 ml Toluol werden 30 ml einer 1.7 molaren Trimethylaluminiumlösung gegeben. Durch diese Suspension wird ein mit einer berechneten Menge Wasser gesättigter Schutzgasstrom geleitet. Man kann Erwärmung und gegen Ende der Zugabe ein Gelieren der Suspension beobachten. Nach Verdünnen mit 50 ml Toluol wird unter Rühren eine berechnete Menge ($M : Al = 1 : 250$) der Katalysatorvorstufe zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Aktivierung wird die Mischung über eine Fritte (P1) filtriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und etwa 12 h im Hochvakuum getrocknet. Man erhält die heterogenen Katalysatorsysteme als weiss-graue Feststoffe mit einer Ausbeute von über 80 %.

Für die Polymerisation wird der heterogene Katalysator in 500 ml Pentan gegeben, dem noch 1 ml Triisobutylaluminium zugesetzt wird. Diese Lösung wird in einen 1l Büchi-Laborautoklaven überführt und unter Argonatmosphäre auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermostatiert. Nachdem die Innentemperatur etwa $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht hat wird ein Ethendruck von 10 bar angelegt und 1 h bei ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Temperaturreserve wegen des zum Teil stark exothermen Reaktionsprozesses) gerührt. Die Reaktion wird durch Entspannen des Druckes beendet. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet.

6.4.4. Herstellung der Katalysatormischungen

Die Katalysatorvorstufen werden in 50 ml Toluol suspendiert und mit einer berechneten Menge MAO (30 % in Toluol) aktiviert ($V : Al = 1 : 2000$ und $Ti, Zr, Hf : Al = 1 : 2500$). Die Katalysatorlösung wird in 500 ml Pentan aufgenommen, dem noch 1 ml Triisobutylaluminium zugesetzt wird. Diese Lösung wird in einen 1 l Büchi-Laborautoklaven überführt und unter Argonatmosphäre auf 60 °C thermostatiert. Nachdem die Innentemperatur etwa 50 °C erreicht hat wird ein Ethendruck von 10 bar angelegt und 1 h bei ca. 60 °C (Temperaturreserve wegen des zum Teil stark exothermen Reaktionsprozesses) gerührt. Die Reaktion wird durch Entspannen des Druckes beendet. Das erhaltene Polymer wird im Vakuum getrocknet.

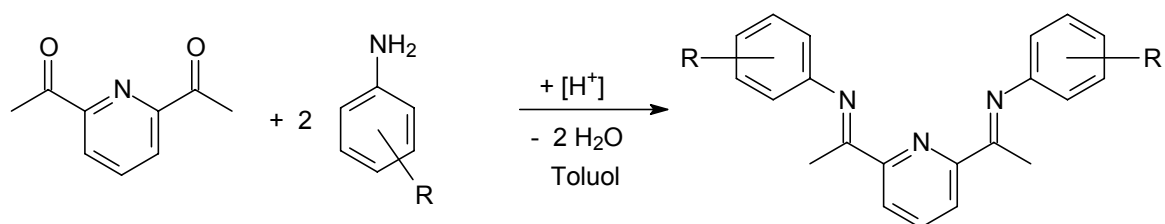
Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Di(imino)pyridin-Vanadium(III)-Komplexe und deren Struktur-Wirkungs-Beziehung für den Einsatz als Katalysatorvorstufen in der homogenen und heterogenen Umsetzung mit Ethen. Weiterhin wurden durch Alkylsubstituenten derivatisierte Vertreter dieses Komplextyps mit entsprechenden Metallocenkomplexen hinsichtlich der veränderten Polymerisationseigenschaften verglichen. Zum Abschluss wurde mit der Untersuchung der Katalysatormischungen eine mögliche Anwendung für die synthetisierten Verbindungen aufgezeigt.

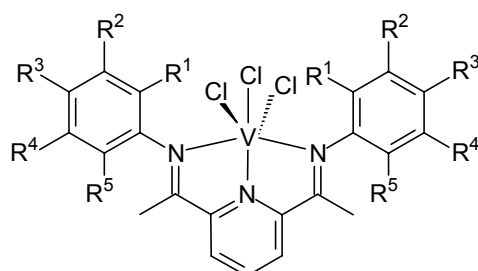
Im Rahmen der Arbeit wurden 33 neue Vanadiumkomplexe, 4 Eisenkomplexe und 3 Metallocenkomplexe synthetisiert und mit Hilfe der Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Weiterhin wurden 17 alkylsubstituierte Vanadiumkomplexe und 16 alkylsubstituierte Metallocenkomplexe synthetisiert. Alle synthetisierten Komplexe wurden auf ihre katalytische Anwendung in der homogenen und zum Teil in der heterogenen Ethenpolymerisation getestet.

Es wurden dabei sowohl Modifikationen an den Liganden als auch am Zentralmetall vorgenommen.

Die Di(imino)pyridin-Liganden wurden durch Kondensationsreaktion aus Diacetylpyridin und einem entsprechend substituierten Anilin synthetisiert.



Die Komplexe wurden aus den synthetisierten Liganden und dem THF-Addukt des Vanadiumtrichlorids hergestellt und können in der folgenden allgemeinen Form dargestellt werden:



Es konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Substituenten am Anilinring direkten Einfluss auf die katalytische Aktivität und die gebildeten Produkte bei der Umsetzung mit Ethen haben. Wenn sowohl R1 als auch R5 durch einen Alkyl- oder Halogensubstituenten ersetzt werden, so wird nach Aktivierung mit MAO und der katalytischen Umsetzung mit Ethen ein Polymer gebildet. Ist nur eine Position durch einen Substituenten besetzt, so beobachtet man die Bildung einer Mischung aus niedermolekularen Oligomeren. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Größe und Natur des Substituenten Einfluss auf die Polymerisationsaktivität haben. Es wurde versucht mit physikalischen (Druck, Temperatur) und chemischen (Zusätze) Methoden die Selektivität der Katalysatoren zu erhöhen.

Die durch die vorgestellten Katalysatorsysteme erhaltenen Oligomermischungen enthalten vorwiegend (>97 %) 1-Olefine welche nach der Trennung als Comonomere für die Herstellung von LLDPE eingesetzt werden können.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte das Verhalten von Vanadiumkomplexen untersucht werden, die am Zentrallmetall substituiert sind. Diese Komplexe sollten mit analog substituierten Metallocenkomplexen verglichen werden. Der Vergleich der Aktivitäten der Vanadiumkomplexe zeigt, dass eine Umsetzung dieser Komplexe mit Benzylmagnesiumchlorid und Ethylmagnesiumchlorid immer zu einem Aktivitätsverlust führt. Der Ausgangskomplex **37** weist mit einer Polymerisationsaktivität von 262 [kg Oligomer/g(V)•h] die höchste Aktivität innerhalb seiner Reihe auf. Die Aktivität nimmt kontinuierlich vom Ausgangskomplex **37** über die einfach und doppelt mit Benzylmagnesiumchlorid umgesetzten Komplexe bis hin zum dreifach umgesetzten Vanadiumkomplex auf 126 [kg Oligomer/g(V)•h] ab. Ein Vergleich der Oligomerprodukte dieser Reihe zeigt, dass keine großen Unterschiede innerhalb der Oligomerverteilung vorliegen. Die anderen Vanadiumkomplexe weisen ebenfalls einen steigenden Aktivitätsverlust bei zunehmender Alkylierung auf.

Anders verhält es sich bei den Metallocenkomplexen mit Alkyliliganden. Eine zunehmende Alkylierung mit Benzylmagnesiumchlorid, Allylmagnesiumchlorid und Ethylmagnesiumchlorid führt zu einem Anwachsen der Aktivitäten. Während der Titanocendichloridkomplex nur eine Aktivität von 112 [kg PE/g(Ti)•h] aufweist, zeigen die einfach bzw. doppelt mit Benzylmagnesiumchlorid alkylierten Komplexe mit 156 und 186 [kg PE/g(Ti)•h] eine deutlich höhere Aktivität.

Der Kristallinitätsgrad wies fast alle Polymere der Vanadiumkomplexe als HDPE aus, wobei die Werte teilweise in den Grenzbereich von HDPE verschoben waren. Die untersuchten Polymere der Metallocenkomplexe sind durch den deutlich niedrigeren Kristallinitätsgrad als LDPE gekennzeichnet.

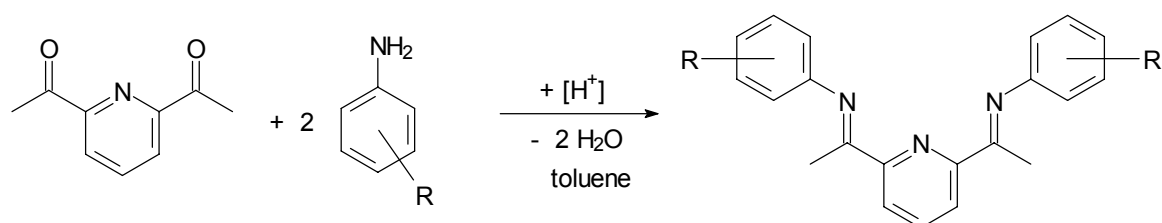
Im dritten Teil sollte die Einsatzmöglichkeit eines Vanadium-Oligomerisierungskatalysators in Kombination mit einem Metallocenkatalysators getestet werden. Es wurden verschiedenen Mischungsverhältnisse hergestellt und zur Polymerisation von Ethen verwendet. Die Untersuchungen der erhaltenen Polymere erwiesen sich dabei als sehr vielversprechend. Es konnte gezeigt werden, dass sich Kenngrößen wie Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie im Vergleich zum Polyethylen, das mit reinem Metallocenkatalysator hergestellt wurde, merklich geändert haben. Des Weiteren konnten durch Untersuchungen der Materialeigenschaften des Polymers sowie rheologische Untersuchungen Veränderungen im Verhalten der Polymere beobachtet werden. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass eine „in-situ“ Copolymerisation stattgefunden hat. Es konnte somit eine interessante Anwendungsmöglichkeit für die vorgestellten Vanadiumkatalysatoren gezeigt werden. Die große Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten legt gerade auf diesem Gebiet weitergehende Untersuchungen nahe.

Summary

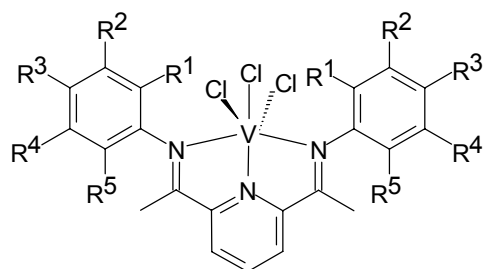
The goal of this study was the synthesis of new di(imino)pyridine-vanadium(III)-complexes and the investigation of their structure/property relationships in the application as catalysts for homogeneous and heterogeneous ethylene polymerizations and oligomerizations. Furthermore alkyl substituted complexes of this type were compared to alkyl substituted metallocene complexes. Finally the application of these vanadium complexes in catalyst mixtures with metallocene complexes shows a possibility to modify the properties of polyethylene resins.

In this work 33 new vanadium complexes, 4 iron complexes und 3 metallocene complexes have been synthesized and have been characterized by masspectroscopy and elemental analysis. Furthermore 17 alkyl substituted vanadium complexes and 16 alkyl substituted metallocene complexes have been synthesized. All complexes have been tested in the homogeneous and partly in the heterogeneous polymerization of ethylene.

The di(imino)pyridine ligands have been prepared via condensation reactions of diacetylpyridine and substituted anilines:



The complexes have been synthesized by the reaction of the organic compound with the THF-adduct of vanadiumtrichloride:



It could be shown that different substituents at the aniline ring have a direct influence on the catalytic activity and the formed polymer. If both R^1 and R^5 are alkyl or

halogen substituents, polyethylene is formed after the activation of these catalyst precursors. If only one position is occupied by such a substituent, a mixture of 1-olefins with low molecular masses is produced. It could be shown that the nature and the size of the substituents have a direct influence on the polymerization activity. The effects of physical (pressure, temperature) and chemical (additives) parameters have been studied.

Most of the introduced catalyst systems produce oligomer mixtures with mainly (>97 %) 1-olefins which, after distillation, could be used as comonomers for the catalytic production of LLDPE.

The second part of this work deals with alkylated vanadium complexes. The polymerization behavior of these complexes is compared with alkylated metallocene complexes. The comparison of alkylated vanadium complexes shows that further alkylation always ends in a loss of activity. Complex **37**/MAO (262 [kg oligomer/g(V)•h]) has the highest activity. The activity drops with consequent alkylation (126 [kg oligomer/g(V)•h] of the three fold alkylated complex). The oligomer distribution is not effected by alkylation. An analogous result is observed with the other alkylated vanadium complexes.

The alkylated metallocene complexes show an opposite behavior. In this case consequent alkylation leads to increased activities. While Cp_2TiCl_2 has an activity of 112 [kg PE/g(Ti)•h], the one and two fold alkylated complexes have an activity of 156 and 186 [kg PE/g(Ti)•h].

The crystallinity of the produced polyethylene samples shows that all polymers produced by vanadium catalysts are HDPE. On the other hand the polymer produced with the metallocene catalysts is classified as LDPE.

In the third part of this work vanadium containing oligomerization catalysts and metallocene catalysts are used as catalyst mixtures for the polymerization of ethylene. The rheological and mechanical properties of these polymers are promising. Characteristical data like melting points, boiling points, and crystallinities have changed in comparison to the polymer produced by the metallocene catalysts and indicate a branched polyethylene resin. These studies show that the idea of „in-situ“ copolymerization can be realized. Because of the numerous possibilities of combinations, this approach promises a large field of applications for di(imino)pyridine) vanadium complexes.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Simon, *Ann. Chem. Pharm.* **31** (1839) 265.
- [2] J. H. Gladstone, W. Hibbert, *J. Chem. Soc. [London]* **53** (1888) 679.
- [3] H. T. Brown, G. H. Morris, *J. Chem. Soc. [London]* **55** (1889) 38.
- [4] W. A. Caspari, *J. Chem. Soc. [London]* **105** (1914) 2139.
- [5] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53** (1920) 107.
- [6] H. Staudinger, H. Fritsch, *Helv. Chim. Acta* **5** (1922) 785.
- [7] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57** (1924) 1203.
- [8] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59** (1926) 3019.
- [9] H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60** (1927) 1782.
- [10] H. Staudinger, E. Urech, *Helv. Chim. Acta* **12** (1929) 1107.
- [11] G. V. Schulz, E. Husemann, *Z. Phys. Chem.* **B 39** (1938) 246.
- [12] C. C. Price, R. W. Kell, E. Kred, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2708;
64 (1942) 1103.
- [13] W. Kern, H. Kämmerer, *J. Pract. Chem.* **161** (1942) 81, 289.
- [14] R. B. Seymour, T. Cheng (Hrsg.) *History of Polyolefins*, D. Riedel Publ. Co., Dordrecht (1986).
- [15] G. Luft, *ChiuZ* **3** (2000) 190.
- [16] M. Tausch, M. v. Wachtendonk, *Chemie S II*, Buchners Verlag, Bamberg (1993).
- [17] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lemkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **67** (1955) 424.
- [18] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541.
- [19] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *DE Pat.* 973626 (1953).
- [20] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **76** (1964), 545.
- [21] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1708.
- [22] G. Natta, *J. Poly. Sci.* **16** (1955) 143.
- [23] G. Natta, *Angew. Chem.* **76** (1964) 553.
- [24] J. P. Hogan, R. L. Banks, Phillips Petroleum Co., *Belg. Pat.* 530617 (1955);
U.S. Pat. 2825721 (1958).
- [25] K. S. Whiteley, T. G. Heggs in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkin, M. Ravencroft, G. Schulz), VCH Weinheim (1992) Vol. A21, 5. Aufl., 487.

- [26] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2975.
- [27] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, K. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2975.
- [28] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **92** (1980) 39; *Angew. Chem. Int. Ed.* **19** (1980) 390.
- [29] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99.
- [30] K.-H. A. O. Starzewski, W. M. Warren (Bayer AG), *DE Pat.* 19627064 A1 (1998).
- [31] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* (1975) 463.
- [32] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules*, **23** (1990) 4489.
- [33] L. A. Nekkaeva, G. N. Bodarenke, S. V. Ruykov, A. I. Nekhaev, B. A. Krentsel, V. P. Marin, L. I. Vyshinskaya, I. M. Khrapova, A. V. Polonskii, N. N. Korneev, *J. Organomet. Chem.* **406** (1991) 139.
- [34] D. Cam, E. Alibizzati, P. Cinquina, *Macromol. Symp.* **191** (1990) 1647.
- [35] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **9** (1990) 429.
- [36] S. Pasynkiewicz, *Macromol. Chem., Macromol Symp.* **97** (1995) 1.
- [37] A. R. Riedle, W. M. Laumanna, R. A. Newmark, J. N. Schroeppfler, *Polyhedron* **9** (1990) 301.
- [38] E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23** (1985) 2117.
- [39] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **7** (1988) 2375.
- [40] W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, *J. Mol. Catal.* **74** (1992) 109.
- [41] A. R. Siedle W. M. Lamanna, J. M. Olofson, B. A. Nerad, R. A. Newmark, *Selectivity in Catalysis* (Hrsg.: M. E. Davies, S. L. Suib) (*ACS Symp. Ser.* **517** (1993) 156.
- [42] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 869.
- [43] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2728.
- [44] M. Bochmann, A. J. Jagger, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **102** (1990) 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 780.
- [45] R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) C9
- [46] H. Schumann, D. F. Karasiak, S. H. Muhle, R. L. Haltermann, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.* **579(1-2)** (1999) 356.
- [47] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* **6** (1987) 1041.

- [48] J. J. W. Esthuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal.* **62** (1990) 277.
- [49] P. G. Gassmann, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7875.
- [50] C. Shishita, R. M. Hawthorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1112.
- [51] H. Sinn, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **97** (1995) 27.
- [52] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4971.
- [53] C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **13** (1994) 2957.
- [54] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6465.
- [55] A. R. Barron, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **97** (1995) 15.
- [56] M. Veit, *Chem. Rev.* **90** (1990) 3.
- [57] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nicklas, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co.) EP-B 0416815 (1990), *Chem. Abstr.* **115** (1991) 93163m.
- [58] J. A. M. Canich, H. W. Turner (Exxon), WO-A 92/12162, *Chem. Abstr.* **118** (1993) 81615j.
- [59] W. Kaminsky, M. Arndt, *Metallocenes for Polymer Catalysis* (1995) 143.
- [60] Y. Chauvin, H. Olivier, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils, W. A. Herrmann Eds., VCH New York Vol. 1 (1996) 258.
- [61] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Organometallics* **16** (1997) 3635.
- [62] X.-Y. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **16** (1997) 3649.
- [63] H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **27** (1998) 323.
- [64] G. G. Hlatky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **11** (1999) 1703.
- [65] G.J.P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **111** (1999) 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 428.
- [66] W. Kaminsky, *Rapra Rev. Rep.* **100** (2000) 1347.
- [67] S. Pasykiewicz, *Polyhedron* **9** (1990) 429.
- [68] W. Kaminsky, M. Arndt, *Metallocenes for Polymer Catalysis* (1995) 143.
- [69] L. Terry, *Chemical Week Association, New York* **4** (1999) 31.
- [70] I. Tritto, S. Li, M. Sacchi, G. Zannoni, *Macromolecules* **26** (1993), 7112.
- [71] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233.
- [72] O. Uchida, R. Sugimoto, Mitsu Toatsu Chemicals, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.04234405[92234405] (1992); *Chem. Abstr.* **117** (1992) 25003u

- [73] R. Jackson, J. Ruddelsden, D. J. Thompson, R. Whelan, *J. Organomet. Chem.* **125** (1977), 57.
- [74] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14** (1993) 239.
- [75] H. G. Alt, K. Patsidis, M. B. Welch, R. L. Geerts, B. Peifer, S. J. Palackal, D. R. Fahey, H. R. Deck, Phillips Petroleum Co., Eur. Pat. Appl. (1994) EP 628566; *Chem. Abstr.* **123** (1995) 33867.
- [76] J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci.* **29** (1991) 1603.
- [77] M. Chang, Exxon Chemical Co., Eur. Pat Appl. 1990 EP 361866; *Chem. Abstr.* **113** (1990) 60082.
- [78] C. Janiak, B. Rieger, *Angew. Makromol. Chem.* **215** (1994) 49.
- [79] M. Kaminka, K. Soga, *Makromol. Chem Rapid Commun.* **12** (1991) 367.
- [80] K. D. Hungenberg, J. Kerth, F. Langhauser, P. Müller, *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*, Kodansha Elsevier, Tokyo (1994).
- [81] A. Köppl, Dissertation, Universität Bayreuth (1997)
- [82] B. Peifer, W. Milius, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **553** (1998) 205.
- [83] L. I. Little, Eur. Pat. Appl. (1993) EP 0586168.
- [84] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **97** (1985) 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 507.
- [85] R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 1341.
- [86] I. Cosan Co., *Eur. Pat. Appl.* (1986), EP 224096.
- [87] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6414.
- [88] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 267.
- [89] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *Organometallics* **16** (1997) 2005.
- [90] W. Liu, J. M. Malinoski, M. Brookhart, *Organometallics* **21** (2002) 7249.
- [91] F. A. Hicks, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6425.
- [92] M. D. Leatherman, M. Brookhart, *Macromolecules* **34** (2001) 2748.
- [93] A. C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules* **34** (2001) 1140.
- [94] C. S. Shultz, J. M. DeSimone, M. Brookhart, *Organometallics* **20** (2001) 16.
- [95] D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 6686.
- [96] S. D. Ittel, L. K. Johnson, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1169.

- [97] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Onate, C. M. Kilian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules* **33** (2000) 2320.
- [98] S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **212** (1999) 10635.
- [99] S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **18** (1999) 65.
- [100] S. J. MacLain, J. Feldman, E. F. McCord, K. H. Gardner, M. F. Teasley, E. B. Coughlin, K. J. Sweetman, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Macromolecules* **31** (1998) 6705.
- [101] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11664.
- [102] K. A. Ostoja-Starzewski (Bayer AG), *DE Pat.* 3916211 A1 (1990).
- [103] M. Helldörfer, Dissertation, Universität Bayreuth (2002).
- [104] E. C. Alyea, P. H. Merell, *Syn. React.inorg. Chem.*, **4(6)** (1974) 535.
- [105] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7143.
- [106] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4049.
- [107] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* (1998) 849.
- [108] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 8728.
- [109] P. H. M. Budzelaar, B. de Buin, A. W. Gal, K. Wieghardt, J. L. van Lente, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 4649.
- [110] M. Seitz, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2001).
- [111] R. Schmidt, Dissertation, Universität Bayreuth (1999).
- [112] E. W. Duck, P. M. Duinker, *US Pat.* 3297586 19670110 (1967).
- [113] C. J. Pedersen, *US Pat.* 3361778 (1968).
- [114] L. C. Anand, S. S. Dixit, S. L. Kapur, *J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.* **6** (1968) 909.
- [115] M. H. Lehr, C. J. Carman, *Macromolecules* **2** (1969) 217.
- [116] S. M. Aliwi, C. H. Bamford, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **71** (1975) 52.
- [117] D. R. Burfield, *J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 321.

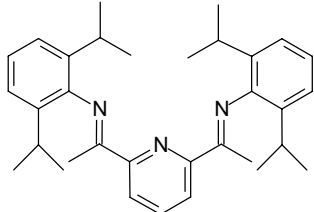
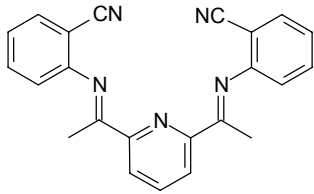
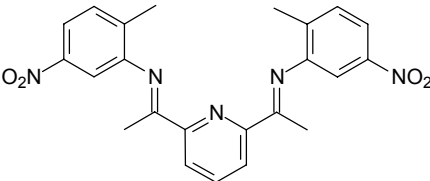
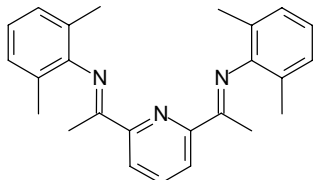
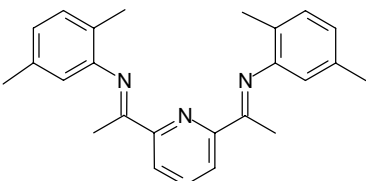
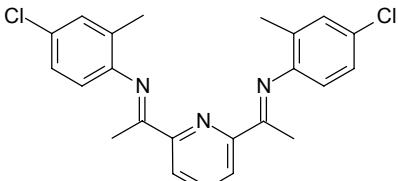
- [118] P. D. Smith, J. L. Martin, J. C. Huffman, R. L. Bansemer, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 244.
- [119] K. Tatsumi, K. Tani, T. Obara, JP 05255434 A2 (1993).
- [120] K. Czaja, M. Bialek, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **19** (1998) 163.
- [121] H. A. Zhalka, EP 950670 A2 (1999).
- [122] Y. Ma, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yap, H. Zhalka, C. Lemay, *Organometallics* **19** (2000) 122.
- [123] M. O. Kristen, B. Bildstein, C. Amort, M. Malaun, EP 1174442 A1 (2002).
- [124] C. Kimblin, X. Bu, A. Butler, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 161.
- [125] R. Shimizu, T. Fuchikami, *Catalysis Today* **71** (2001) 137.
- [126] G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, S. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 2221.
- [127] B. A. Dorer, WO 07586A1 (2000).
- [128] D. D. Devore, S. S. Feng, K. A. Frazier, J. T. Patton, WO 069923A1 (2000).
- [129] D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, Q. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 9318.
- [130] S. Milione, G. Cavallo, C. Tedesco, A. Grassi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **8** (2002) 1839.
- [131] K. Feghali, D. J. Harding, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *Organometallics* **21** (2002) 968.
- [132] G. W. A. Fowles, P. T. Greene, T. E. Lester, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 2365.
- [133] J. P. Fackler, *Inorganic Syntheses Vol. XXI*, p.138, McGraw-Hill, New York (1946).
- [134] R. Schmidt, M. B. Welch, S. J. Palackal, H. G. Alt, *J. Applied Catalysis A: Chemical* **179** (2002) 155.
- [135] R. W. Layer, *Chem. Rev.* **63** (1963) 498.
- [136] K. Kröhnke, *Synthesis* (1976) 1-24.
- [137] W. Meindl, *Arch. Pharm.* **320** (1987) 730-737.
- [138] F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **21** (1962) 811-817.
- [139] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, M. Haufe, *J. Organomet. Chem.* **501** (1995) 303.

- [140] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **106** (1994) 1958; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 1877.
- [141] R. D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.* (2000) 1927.
- [142] F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, H. Schneider, F. Bielert, D. Mihalios, W. a. Herrmann, *Organometallics* **21** (2002) 74.
- [143] G. J. P. Britovsek, B. A. Dorer, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, G. A. Solan (BP Chemicals Limited) WO 99/12981 (1999), *Chem. Abstr.* **130** (1999) 252793.
- [144] J. J. Eisch, R. B. King, *Organometallic Syntheses* **1** (1965) 75.
- [145] E. Samuel, R. Setton, *C. R. Acad. Sci.* **256** (1963) 443.
- [146] P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding, R. C. Srivastava, J. *Chem. Soc. (London) (A)* (1969) 2106.
- [147] C. Denner, H. G. Alt, *J. Appl. Polym. Sci.*, im Druck.
- [148] C. Denner, H. G. Alt, *J. Appl. Polym. Sci.*, im Druck.
- [149] K. H. Thiele, U. Böhme, *Z. anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1951.
- [150] L. Summers, R. H. Uloth, A. Holmes, *Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3604.
- [151] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3** (1956) 104.
- [152] P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organometal. Chem.* **34** (1972) 155.
- [153] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.* **93** (1975) 199.
- [154] H. A. Martin, P. J. Lemaire, F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.* **14** (1968) 149.
- [155] G. Fachinetti, C. Floriani, *J. C. S. Chem. Comm.* (1972) 654.
- [156] P. B. Brindley, M. J. Scotton, *J. C. S. Perkin II* (1981) 1981.
- [157] H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek, *Inorg. Chim. Acta* **4** (1970) 651.
- [158] J. Scholz, F. Rehbaum, K. H. Thiele, *J. Organometal. Chem.* **443** (1993) 93.
- [159] C. P. Boekel, J. H. Teuben, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.* **102** (1975) 317.
- [160] T. Takahashi, M. Murakami, *Chemistry Letters* (1989) 761.
- [161] C. McDate, J. E. Bercaw, *J. Organometal. Chem.* **279** (1985) 281.
- [162] A. Reb, Dissertation, Universität Bayreuth (2000).
- [163] G. V. Schulz, *Z. phys. Chem. B*, **30** (1935) 379.
- [164] G. V. Schulz, *Z. phys. Chem. B*, **43** (1939) 25.
- [165] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940) 1561.

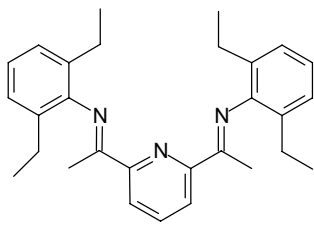
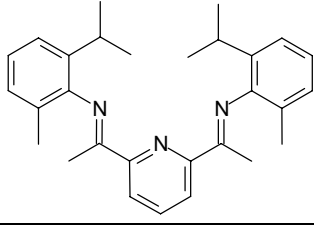
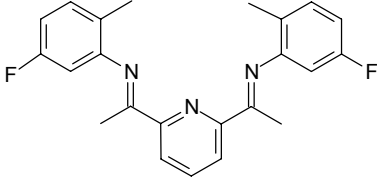
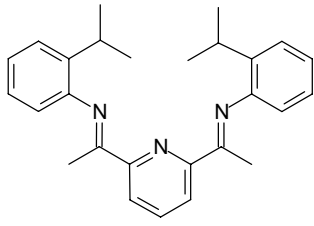
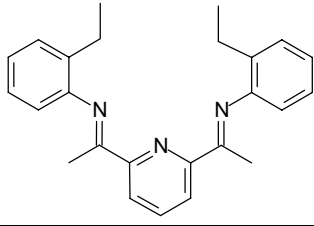
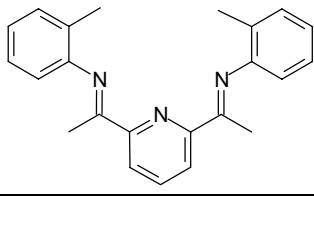
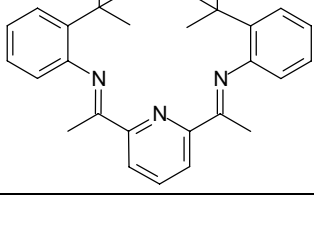
- [166] F. Zhu, Y. Huang, Y. Yang, S. Lin, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry* **38** (2000) 4258.
- [167] C. Y. Tang, X. L. Xie, X. P. Zhou, X. H. Jia, R. K. Y. Li, *J. Mat. Sci. Let.* **22** (2002) 815.
- [168] J. Wang, Z. Liu, C. Guo, C. Cunyue, Y. Chen, D. Wang, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **22** (2001) 1422.
- [169] Z. Ruan, H. Liu, *J. Chromatogr.* **693** (1995) 79.
- [170] H. Choi, K. Yeh, *Text. Res. J.* **63** (1993) 302.
- [171] N. G. Gaylord, A. Takahashi, *Polym. Sci. Technol.* **21** (1983) 183.
- [172] C. Gabriel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2001).

Anhang

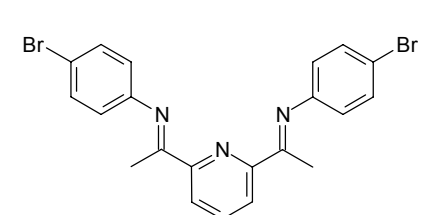
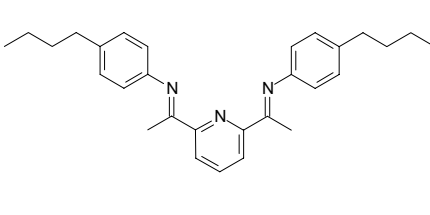
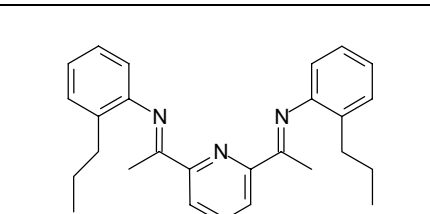
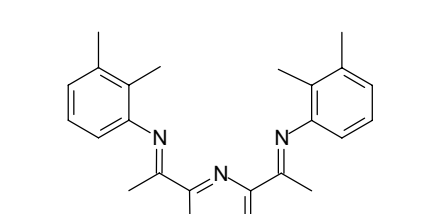
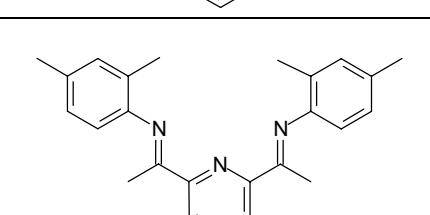
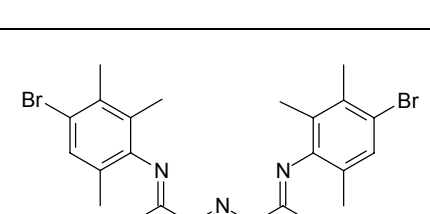
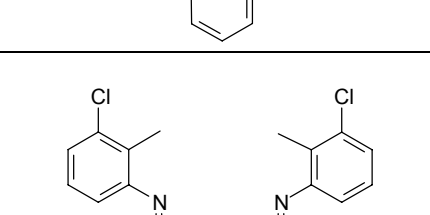
Tab. A1: NMR^[a]- und GC^[b]-Daten der Diiminopyridin-Verbindungen.

Nr.	Liganden	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	GC [s]
<u>2</u>		7.85 (d, 2H), 7.20 (t, 1H), 6.88-6.72 (m, 6H), 2.88 (sept., 4H), 2.12 (s, 6H), 1.20 (dd, 24H)	167.1, 158.2, 145.6, 138.2 (C _q); 136.8, 135.8, 123.6, 123.0, 122.3, 17.1 (CH); 28.3, 22.9, 22.3, (CH ₃);	2860
<u>3</u>		8.42 (d, 2H), 7.91 (t, 1H), 7.66 (d, 2H), 7.57 (t, 2H), 7.18 (t, 2H), 6.93 (d, 2H), 2.43 (s, 6H)	164.6, 152.6, 152.5, 106.0, (C _q); 137.2, 133.5, 132.9, 123.8, 123.5, 119.8, (CH); 16.8, (CH ₃); 116.5, (CN);	2721
<u>4</u>		8.39 (d, 2H), 7.99 (t, 1H), 7.68 (d, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.20 (s, 6H)	164.6, 152.6, 150.6, 146.7, 137.3, (C _q); 135.9, 131.4, 126.4, 122.0, 117.0, (CH); 14.2, 12.3, (CH ₃);	2839
<u>5</u>		8.23 (d, 2H), 7.86 (t, 1H), 7.04 (d, 2H), 6.81 (t, 2H), 6.52 (d, 2H), 2.35 (s, 12H), 2.13 (s, 6H)	167.2, 155.1, 148.7, 136.4, 125.4, 122.2 (C _q); 127.9, 123.0, (CH); 18.0, 16.5, (CH ₃);	2788
<u>6</u>		8.36 (d, 2H), 7.86 (t, 1H), 7.10 (d, 2H), 6.84 (d, 2H), 6.50 (s, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.31 (s, 6H) 2.05 (s, 6H)	168.5, 155.3, 149.8, 136.7, 123.7, 122.1 (C _q); 135.9, 130.2, 124.2, 122.1, 118.6, (CH); 21.0, 17.3, 16.3, (CH ₃);	2743
<u>7</u>		8.37 (d, 2H), 7.88 (t, 1H), 7.14 (d, 2H), 6.99 (d, 2H), 6.70 (d, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.06 (s, 6H)	164.9, 152.1, 151.2, 135.2, 125.4, (C _q); 137.0, 127.0, 124.3, 122.5, 116.7, (CH); 16.5, 14.7, (CH ₃);	2727

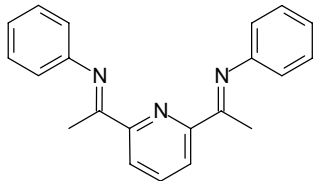
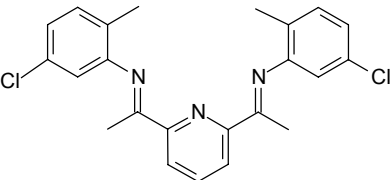
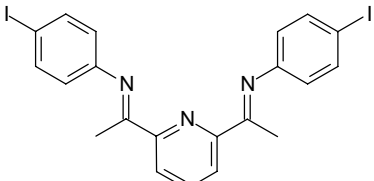
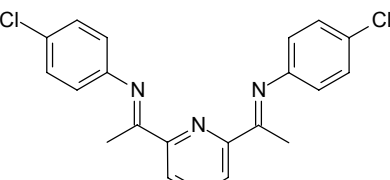
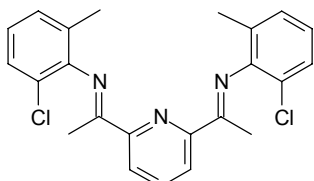
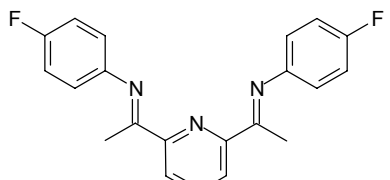
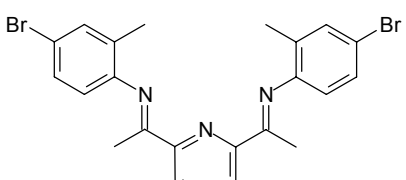
Fortsetzung Tab. A1

8		8.36 (d, 2H), 7.90 (t, 1H), 7.12-6.70 (m, 4H), 2.63-2.25 (m, 8H), 2.22 (s, 6H), 1.22-1.05 (m, 12H)	166.9, 155.1, 136.9, (C _q); 147.8, 131.2, 127.7, 126.0, 125.9, 123.3, 122.2, (CH); 24.6, 24.3, (CH ₂); 16.8, 13.8, 13.0, (CH ₃);	2814
9		8.30 (d, 2H), 7.88 (t, 1H), 7.10-6.65 (m, 6H), 2.90 (sept, 2H), 2.30 (s, 6H), 2.12 (s, 6H), 1.22 (dd, 12H)	166.0, 156.1, 153.8, 142.6, 136.1, (C _q); 145.8, 130.0, 126.8, 125.4, 125.0, 18.3, (CH); 22.4, 16.8, 13.8, 13.0, (CH ₃);	2832
10		8.39 (d, 2H), 7.91 (t, 1H), 7.28 (d, 2H), 7.24 (s, 2H), 6.55 (d, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.08 (s, 6H)	167.6, 153.1, 151.2, 132.2, 129.4, (C _q); 137.0, 125.0, 127.3, 124.5, 123.4, (CH); 14.7, 12.1, (CH ₃);	2690
11		8.14 (d, 2H), 7.59 (t, 1H), 7.26-6.67 (m, 8H), 3.00 (sept, 2H), 2.13 (s, 6H), 1.21 (d, 12H)	166.6, 155.5, 148.7, 138.1, (C _q); 136.8, 126.1, 125.7, 124.0, 122.2, 118.4, 28.5, (CH); 22.8, 16.4, (CH ₃);	2737
12		8.40 (d, 2H), 7.89 (t, 1H), 7.27-7.05 (m, 8H), 2.51 (q, 4H), 2.37 (s, 6H), 1.18 (t, 6H)	165.5, 164.8, 146.6, 137.5, (C _q); 138.9, 131.8, 131.0, 123.5, 121.7, 117.0, (CH); 16.4, 12.8, (CH ₃); 22.6, (CH ₂);	2733
13		8.13(d, 1H), 7.86 (t, 2H), 7.22-6.69 (m, 8H), 2.31 (s, 6H), 2.13 (s, 6H)	164.6, 154.7, 148.7, 133.1, (C _q); 138.5, 130.1, 125.5, 124.3, 123.2, 118.4, (CH); 18.0, 16.4, (CH ₃);	2688
14		8.14 (d, 2H), 7.59 (t, 1H), 7.19-6.80 (m, 8H), 2.11 (s, 6H), 1.18 (s, 18H)	170.2, 158.5, 148.2, 139.0, 35.5, (C _q); 138.0, 128.4, 125.3, 124.0, 123.8, 123.1, (CH); 31.2, 16.2, (CH ₃);	2798

Fortsetzung Tab. A1

15		8.19 (d, 2H), 7.71 (t, 1H), 7.15 (dd, 8H), 2.39 (s, 6H)	166.9, 157.6, 148.9, 131.7, (C _q); 138.5, 125.5, 124.3, 118.4, (CH); 16.4, (CH ₃);	2678
16		8.09 (d, 2H), 7.39 (t, 1H), 7.21 (dd, 8H), 2.31-2.21 (m, 12H), 2.27 (s, 6H), 1.18 (s, 6H)	167.1, 155.7, 146.9, 130.2 (C _q); 137.8, 128.2, 127.7, 122.2, (CH); 24.6, 21.3, 20.4, (CH ₂); 16.8, 13.0, (CH ₃);	2755
17		8.42 (d, 2H), 7.91 (t, 1H), 7.21-7.11 (m, 8H), 2.59 (t, 4H), 2.33 (m, 4H), 2.28 (s, 6H), 1.21 (t, 6H)	163.5, 161.9, 148.2, 135.6, (C _q); 138.4, 132.2, 130.1, 124.5, 123.7, 115.4, (CH); 16.7, 11.5, (CH ₃); 22.6, 20.3, (CH ₂);	2787
18		8.40 (d, 2H), 7.87 (t, 1H), 7.12-6.52 (m, 6H), 2.30 (s, 6H), 2.28 (s, 6H), 2.04 (s, 6H)	164.9, 156.1, 149.4, 133.7, 121.1, (C _q); 138.4, 131.0, 124.5, 124.0, 120.0, (CH); 20.0, 16.0, 13.8, (CH ₃);	2712
19		8.38 (d, 1H), 7.86 (t, 2H), 7.04-6.56 (m, 6H), 2.32 (s, 6H), 2.30 (s, 6H), 2.09 (s, 6H)	166.9, 155.1, 147.4, 132.9, 127.1, (C _q); 136.7, 131.1, 126.9, 122.1, 118.1, (CH); 20.8, 17.7, 16.2, (CH ₃);	2706
20		8.45 (d, 2H), 7.90 (t, 1H), 6.98 (d, 2H), 2.39 (s, 6H), 2.22 (s, 6H), 2.15 (s, 6H), 1.97 (s, 6H)	167.9, 154.8, 147.1, 132.2, 125.2, 124.0, (C _q); 136.7, 129.5, 122.2, (CH); 23.3, 18.3, 17.5, 16.4, (CH ₃);	2834
21		8.39 (d, 2H), 7.90 (t, 1H), 7.13 (d, 2H), 6.90 (dd, 2H), 6.58 (d, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.17 (s, 6H)	167.7, 155.1, 151.0, 131.6, 125.7, (C _q); 137.1, 131.7, 131.4, 123.5, 118.4, (CH); 17.4, 16.6, (CH ₃);	2738

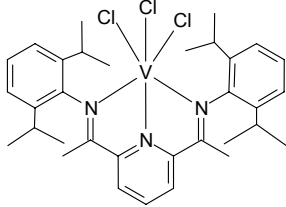
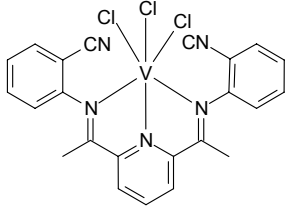
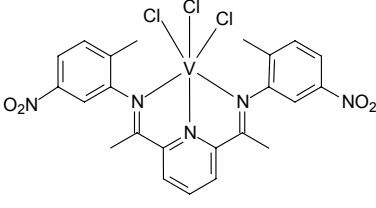
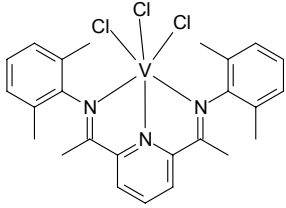
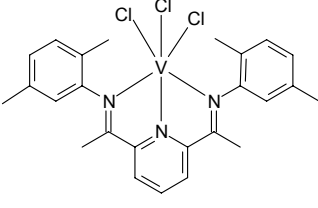
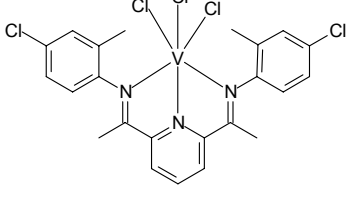
Fortsetzung Tab. A1

22		8.14 (d, 2H), 7.59 (t, 1H), 7.25-6.66 (m, 10H), 2.15 (s, 6H)	166.6, 160.8, 152.4, (C _q); 138.7, 128.9, 124.1, 123.3, 119.7, (CH); 16.5, (CH ₃);	2622
23		8.36 (d, 2H), 7.91 (t, 1H), 7.19 (d, 2H), 6.99 (d, 2H), 6.69 (d, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.11 (s, 6H)	167.6, 155.1, 151.2, 135.2, 125.4, (C _q); 137.0, 127.0, 124.3, 122.5, 119.4, 116.7, 113.3, (CH); 16.5, 14.7, (CH ₃);	2743
24		8.22 (d, 2H), 7.75 (t, 1H), 7.17 (dd, 8H), 2.37 (s, 6H)	166.9, 159.7, 147.9, 132.3, (C _q); 136.6, 126.9, 125.8, 118.4, (CH); 16.6, (CH ₃);	2687
25		8.12 (d, 2H), 7.59 (t, 1H), 7.08 (dd, 8H), 2.36 (s, 6H)	166.9, 157.6, 148.9, 131.7, (C _q); 138.4, 125.9, 125.2, 119.8, (CH); 16.7, (CH ₃);	2656
26		8.15 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.30-6.95(m, 6H), 2.32 (s, 6H), 2.14 (s, 6H)	164.9, 155.9, 152.9, 132.6, 128.2, (C _q); 137.1, 131.7, 131.4, 123.2, 117.3, (CH); 17.4, 15.6, (CH ₃);	2765
27		8.18 (d, 2H), 7.70 (t, 1H), 7.11 (dd, 8H), 2.33 (s, 6H)	165.8, 157.9, 148.1, 132.5, (C _q); 139.2, 126.4, 124.8, 119.7, (CH); 16.2, (CH ₃);	2635
28		8.37 (d, 2H), 7.88 (t, 1H), 7.14 (d, 2H), 6.99 (d, 2H), 6.70 (d, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.06 (s, 6H)	165.3, 152.5, 151.2, 133.1, 122.4, (C _q); 138.0, 128.2, 124.8, 123.3, 117.2, (CH); 16.3, 14.5, (CH ₃);	2767

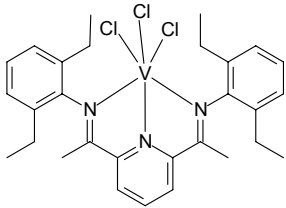
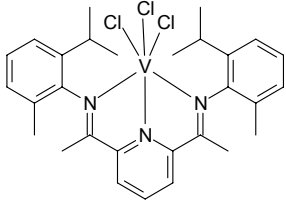
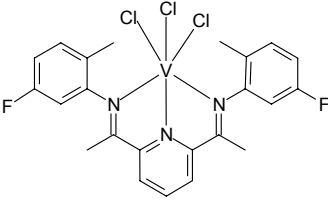
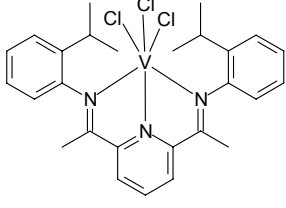
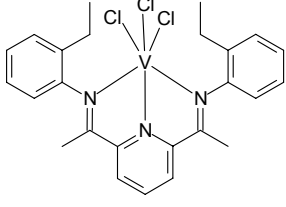
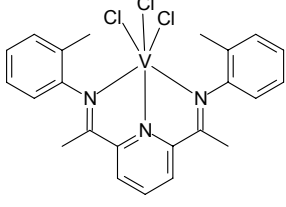
^[a] δ -Werte in ppm, in CDCl₃ bei 25 °C.

^[b] Retentionszeiten in Sekunden.

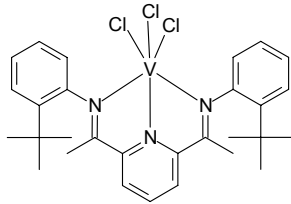
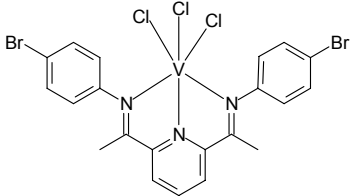
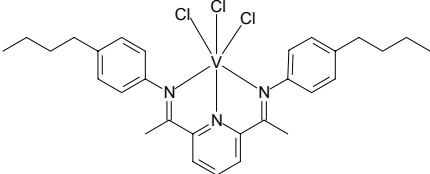
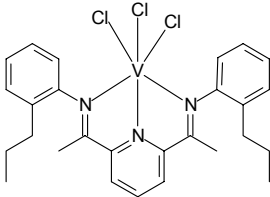
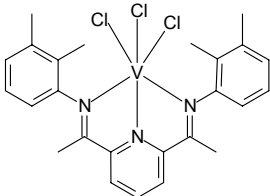
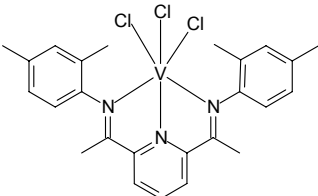
Tab. A2: MS-Daten der Di(imino)pyridin-vanadium(III)komplexe.

Nr.	Komplex	MS M ⁺ [m/e]	Farbe
33		639	grau-blau
34		520	schwarz
35		588	schwarz
36		526	grau-blau
37		526	grau-violett
38		567	grau-blau

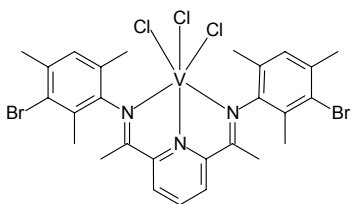
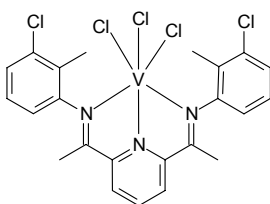
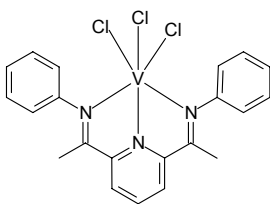
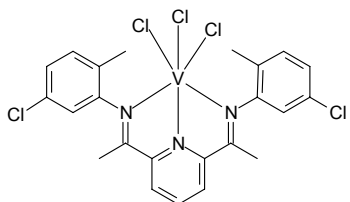
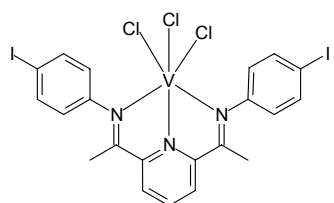
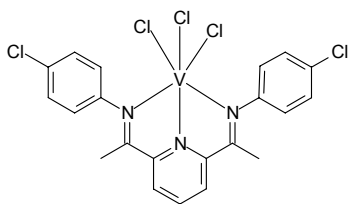
Fortsetzung Tab. A2

39		587	grau-blau
40		587	grau-violett
41		534	grau
42		554	grau-blau
43		526	grau-blau
44		498	blau

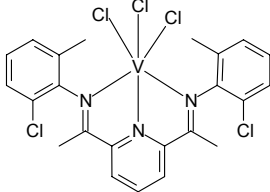
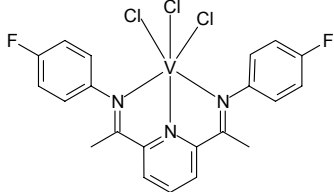
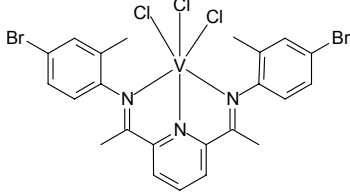
Fortsetzung Tab. A2

45		582	rotbraun
46		628	dunkelbraun
47		581	violett
48		554	grau-blau
49		526	grau-blau
50		526	grau-blau

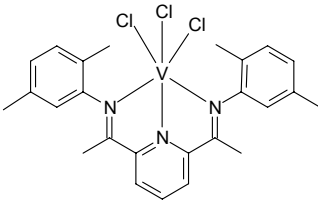
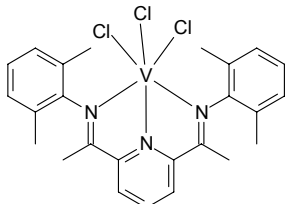
Fortsetzung Tab. A2

51		712	grau-violett
52		567	grau-blau
53		470	grau-violett
54		567	grau-blau
55		722	dunkelbraun
56		539	rotbraun

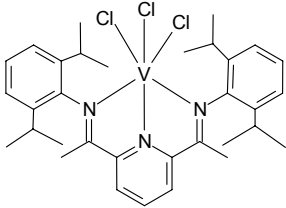
Fortsetzung Tab. A2

57		567	grau-blau
58		506	dunkelbraun
59		656	grau-blau

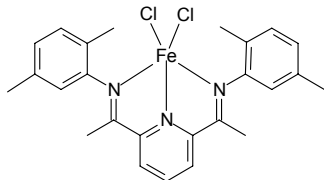
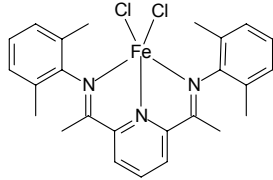
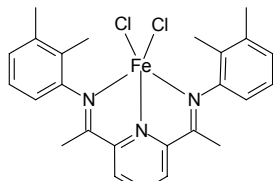
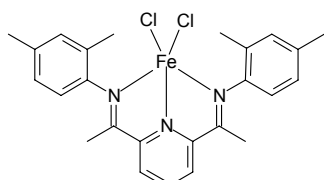
Tab A3: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Vanadiumkomplexe.

Komplex	% C	% H	% C _{theo}	% H _{theo}
	57.01	5.20	56.99	5.16
	56.50	5.35	57.00	5.27

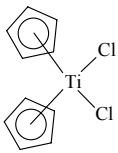
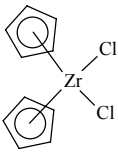
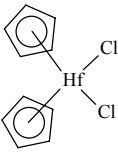
Fortsetzung Tab. A2

	61.32	7.17	62.03	6.98
---	-------	------	-------	------

Tab. A4: MS-Daten der Di(imino)pyridin-eisen(II)komplexe.

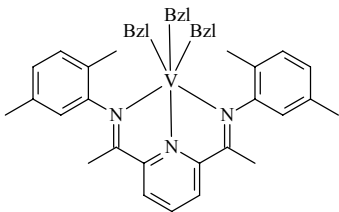
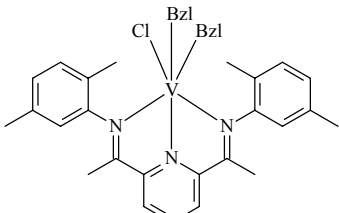
Nr.	Komplex	MS M ⁺ [m/e]	Farbe
<u>66</u>		496	blau
<u>67</u>		496	blau
<u>68</u>		496	blau
<u>69</u>		496	blau

Tab. A5: NMR-Daten^[a] der Metallocendichloride

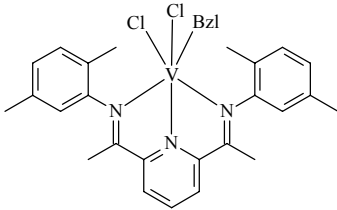
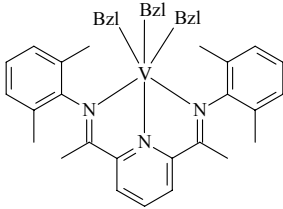
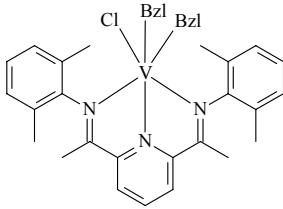
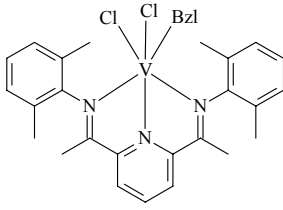
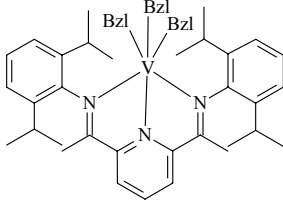
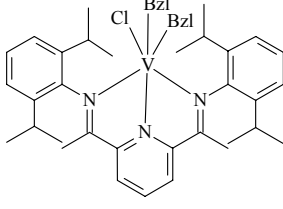
Nr.	Komplex	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
91		5.98 (s, 10H)	119.5 (CH)
97		5.87 (s, 10H)	115.7 (CH)
103		5.78 (s, 10H)	114.3 (CH)

^[a] δ-Werte in ppm, in C₆D₆ bei 25 °C.

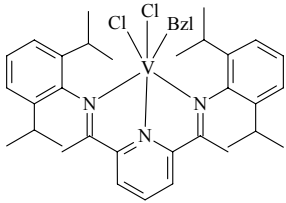
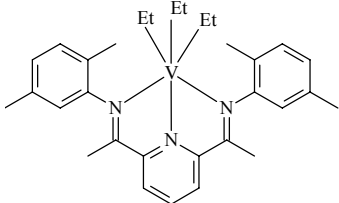
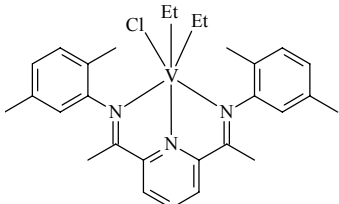
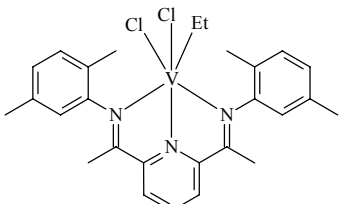
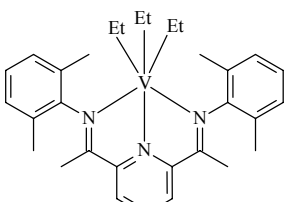
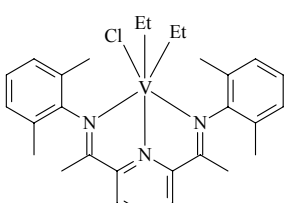
Tab. A6: MS-Daten der alkylsubstituierten Diiminopyridin-vanadium(III)komplexe.

Nr.	Komplex	MS M ⁺ [m/e]	Farbe
73		693	rotbraun
74		638	hellbraun

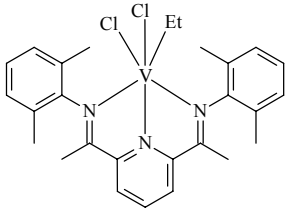
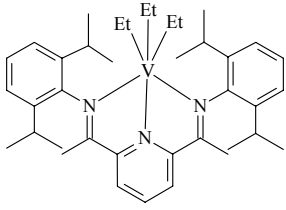
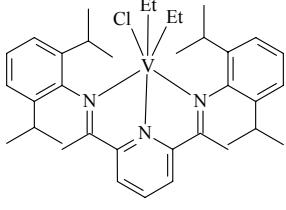
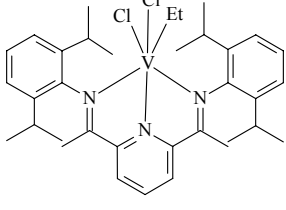
Fortsetzung Tab. A6:

<u>75</u>		582	rotbraun
<u>76</u>		693	rotbraun
<u>77</u>		638	dunkelbraun
<u>78</u>		582	hellbraun
<u>79</u>		806	grünbraun
<u>80</u>		750	grün

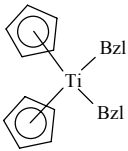
Fortsetzung Tab. A6:

<u>81</u>		695	dunkelbraun
<u>82</u>		507	braun
<u>83</u>		514	rotbraun
<u>84</u>		520	braun
<u>85</u>		507	braun
<u>86</u>		514	braun

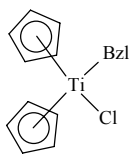
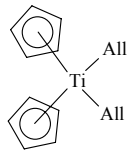
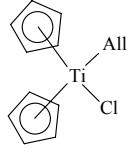
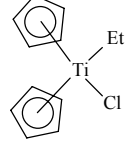
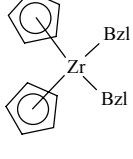
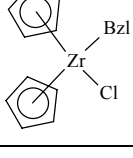
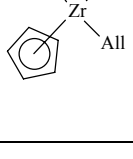
Fortsetzung Tab. A6:

87		520	dunkelbraun
88		619	braun
89		626	braun
90		631	braun

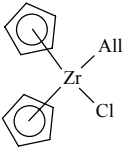
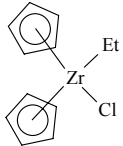
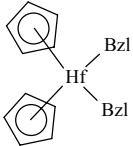
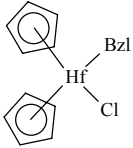
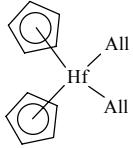
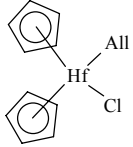
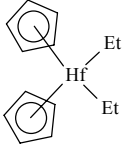
Tab. A7: NMR-Daten^[a] der alkylierten Metallocenkomplexe.

Nr.	Komplex	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
92		7.26 – 6.89 (m, 10H), 5.62 (s, 10H), 1.95 (s, 4H)	151.0 (Cq), 127.5 (CH), 125.3 (CH), 120.5 (CH), 115.2 (CH), 56.6 (CH ₂)

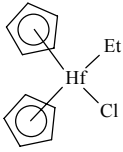
Fortsetzung Tab. A7:

93		7.28 – 7.07 (m, 5H), 5.86 (s, 10H), 2.09 (s, 2H)	153.8 (Cq), 128.4 (CH), 126.3 (CH), 121.8 (CH), 116.5 (CH), 63.6 (CH ₂)
94		5.99 (m, 2H), 5.95 (s, 10H), 4.95 (m, 4H), 2.11 (m, 4H)	140.8 (=CH), 113.3 (CH), 102.8 (=CH ₂), 25.2 (CH ₂)
95		6.05 (m, 1H), 5.96 (s, 10H), 5.02 (m, 2H), 2.19 (m, 2H)	145.2 (=CH), 113.7 (CH), 105.1 (=CH ₂), 58.2 (CH ₂)
96		5.77 (s, 10H), 1.61 (t, 3H), 1.28 (q, 2H)	115.6 (CH), 64.6 (CH ₂), 22.6 (CH ₃)
98		7.34 – 6.97 (m, 10H), 5.58 (s, 10H), 1.90 (s, 4H)	145.3 (Cq), 128.2 (CH), 126.0 (CH), 121.2 (CH), 112.2 (CH), 60.7 (CH ₂)
99		7.38 – 7.15 (m, 5H), 5.70 (s, 10H), 2.17 (s, 2H)	151.8 (Cq), 129.3 (CH), 127.9 (CH), 121.8 (CH), 113.3 (CH), 62.2 (CH ₂)
100		5.90 (m, 2H), 5.73 (s, 10H), 4.92 (m, 4H), 2.21 (m, 4H)	139.3 (=CH), 112.0 (CH), 103.2 (=CH ₂), 22.3 (CH ₂)

Fortsetzung Tab. A7:

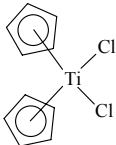
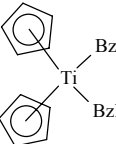
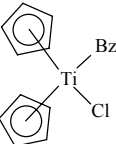
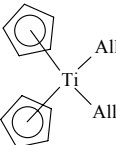
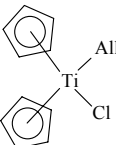
101		5.91 (m, 1H), 5.79 (s, 10H), 5.05 (m, 2H), 2.39 (m, 2H)	141.9 (=CH), 113.3 (CH), 105.2 (=CH ₂), 56.9 (CH ₂)
102		5.75 (s, 10H), 1.45 – 1.42 (t, 3H), 1.11 – 1.01 (q, 2H)	112.4 (CH), 46.5 (CH ₂), 18.5 (CH ₃)
104		7.30 – 6.97 (m, 10H), 5.63 (s, 10H), 1.92 (s, 4H)	129.3 (CH), 127.3 (CH), 121.2 (CH), 111.4 (CH), 58.1 (CH ₂)
105		7.31 – 7.08 (m, 5H), 5.66 (s, 10H), 2.09 (s, 2H)	131.9 (CH), 128.1 (CH), 121.9 (CH), 112.3 (CH), 60.5 (CH ₂)
106		5.89 (m, 2H), 5.76 (s, 10H), 4.97 (m, 4H), 2.10 (m, 4H)	131.9 (=CH), 112.3 (CH), 117.3 (=CH ₂), 30.2 (CH ₂)
107		5.94 (m, 1H), 5.77 (s, 10H), 5.00 (m, 2H), 2.20 (m, 2H)	136.3 (=CH), 113.0 (CH), 115.2 (=CH ₂), 48.9 (CH ₂)
108		5.63 (s, 10H), 1.42 (t, 6H), 0.18 (q, 4H)	109.8 (CH), 47.0 (CH ₂), 15.9 (CH ₃)

Fortsetzung Tab. A7:

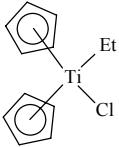
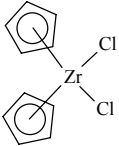
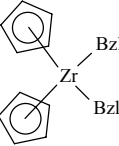
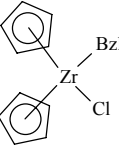
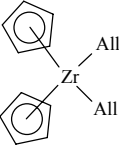
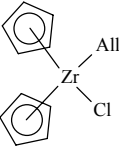
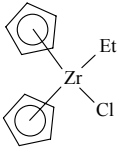
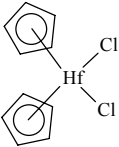
109		5.67 (s, 10H), 1.46 (t, 3H), 0.90 (q, 2H)	111.6 (CH), 49.7 (CH ₂), 18.3 (CH ₃)
------------	---	--	---

^{a)} δ -Werte in ppm, in C₆D₆ bei 25 °C.

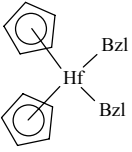
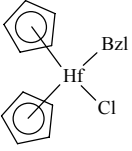
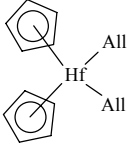
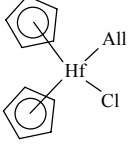
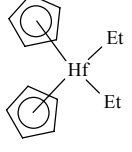
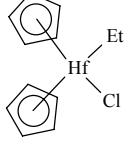
Tab. A8: MS-Daten der synthetisierten Metallocenkomplexe.

Nr.	Komplex	MS M ⁺ [m/e]	Farbe
91		249	bordeaux
92		360	bordeaux
93		304	braun
94		260	hellbraun
95		254	hellbraun

Fortsetzung Tab. A8:

<u>96</u>		242	rot
<u>97</u>		292	weiss
<u>98</u>		403	gelb
<u>99</u>		348	hellgelb
<u>100</u>		303	gelb
<u>101</u>		297	weissgelb
<u>102</u>		285	gelb
<u>103</u>		379	beige

Fortsetzung Tab. A8:

<u>104</u>		490	hellgelb
<u>105</u>		435	hellgelb
<u>106</u>		391	weiss
<u>107</u>		385	hellgelb
<u>108</u>		267	hellgelb
<u>109</u>		373	weiss

Erklärung:

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

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

Stefan M. Gottfried