

Die kontrollierte und effiziente Polymerisation von Ethylen

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

Alexander Thomas Goller, M.Sc.

geboren in Münchberg

Bayreuth, 2024

Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von November 2019 bis Juli 2024 in Bayreuth am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign, *Sustainable Chemistry Centre* unter der Betreuung von Herrn Professor Doktor Rhett Kempe angefertigt.

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

Form der Dissertation: Monographie

Dissertation eingereicht am: 22.07.2024

Zulassung durch die Promotionskommission: 14.08.2024

Wissenschaftliches Kolloquium: 15.01.2025

Dekan: Prof. Dr. Cyrus Samimi

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Rhett Kempe (Gutachter)

Prof. Dr. Seema Agarwal (Gutacherin)

Prof. Dr. Roland Marschall (Vorsitz)

Prof. Dr. Rainer Schobert

Die vorliegende Arbeit ist als Monographie verfasst.

Teile der Arbeit sind bereits in der folgenden Publikation erschienen:

The Highly Controlled and Efficient Polymerization of Ethylene

A. Goller, J. Obenauf, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, *62*, e202216464.

DOI: 10.1002/anie.202216464

Diese Publikation ist in der vorliegenden Arbeit mit Literaturstelle [48] zitiert.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	II
1. Zusammenfassung.....	1
2. Summary.....	5
3. Einleitung und theoretischer Hintergrund.....	8
3.1 Die weltweite Polyolefinproduktion.....	8
3.2 Die Zieglersche Aufbaureaktion.....	11
3.3 Der Nিকেleffekt.....	12
3.4 Der Ziegler-Natta Katalysator.....	13
3.5 Die koordinative Kettentransferpolymerisation.....	16
3.6 Die Koordinative Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators.....	27
4. Zielsetzung.....	32
5. Hocheffiziente Koordinative Kettentransferpolymerisation von Ethylen.....	33
6. Die KKTP in Gegenwart eines Nickel-Kettenaustauschkatalysators.....	55
7. Variation des Ligandenrückgrates des Zirkoniumkomplexes.....	65
8. Experimenteller Teil.....	81
8.1 Allgemeine Anmerkungen.....	81
8.2 Geräte.....	82
8.3 Synthesen.....	85
9. Literaturverzeichnis.....	93
10. Verzeichnis der Abbildungen, Schemata und Tabellen.....	98
11. Anhang.....	106
13. Danksagung.....	110
Eidesstattliche Versicherung und Erklärung.....	112

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
<i>a</i> PP	ataktisches Polypropylen
bara	Bar absolut
Đ	Polydispersität
DEAC	Diethylaluminiumchlorid
DP	<i>differential pressure</i>
EPS	Expandiertes Polystyrol
C ₁₀₀₀	Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome
COD	Cycloocta-1,5-dien
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDPE	<i>high density polyethylene</i>
HDPE-OH	<i>high density polyethylene alcohol</i>
HR-GPC	Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie
HT-NMR	Hochtemperatur Kernspinresonanzspektroskopie
<i>i</i> PP	isotaktisches Polypropylen
kg _{et}	Kilogramm an Polyethylen
KKTP	koordinative Kettentransferpolymerisation
KTA	Kettentransferagens
KTZ	Kettentransferzustand
KWZ	Kettenwachstumszustand
LDPE	<i>low density polyethylene</i>

LLDPE	<i>linear low density polyethylene</i>
l_n	Normalliter (273.15 K, 1.01325 bar, DIN 1343)
M	Molar
m_{alkyl}	Masse an einzelnen Alkylfraktionen
m_{et}	Masse an verbrauchtem Ethylen
M_{ethyl}	Molekularmasse Ethylrest = 29.06 g mol ⁻¹
MHz	Megahertz
min	Minuten
Mio.	Millionen
ml	Milliliter
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
N_{exp}	Anzahl an Polymerketten, experimentell bestimmt
NH^+B^-	N,N-Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borat
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
N_{theo}	Anzahl an Polymerketten, theoretisch bestimmt
PET	Polyethylenterephthalat
ppm	<i>parts per million</i>
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
RI	<i>refractive index</i>
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur

sPP	syndiotaktisches Polypropylen
TEAl	Triethylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
TON	<i>Turnover number</i>
[Zr]	Aktivierter Polymerisationskatalysator

1. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der kontrollierten und effizienten Poly- und Oligomerisation von Ethylen. Dies wird durch die koordinative Kettentransferpolymerisation (KKTP) ermöglicht. Dabei handelt es sich um eine katalysierte Form der Zieglerischen Aufbaureaktion, wobei die Polymerketten an einem Guanidinatoligand stabilisierten Zirkoniumkatalysator aufgebaut und in einer stetigen, reversiblen Transmetallierung zwischen Trialkylaluminiumverbindungen, welche als Kettentransferagens (KTA) agieren, und dem Katalysator getauscht werden. Die Ketten wachsen somit formal am KTA (Abbildung 1).

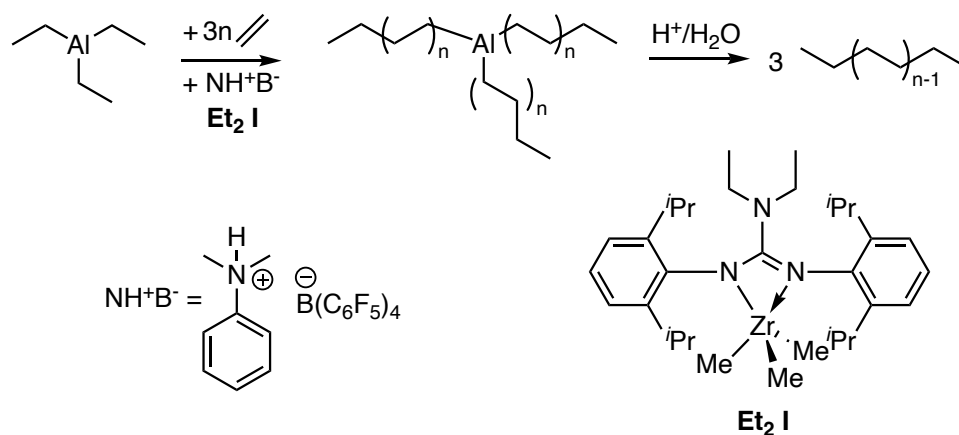


Abbildung 1: KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium als Kettentransferagens. Als Präkatalysator wird ein Guanidinatoligand stabilisierter Zirkoniumkomplex **Et₂ I** verwendet. Nach wässrig saurer Aufarbeitung wird HDPE erhalten.

Präkatalysator **Et₂ I** kann durch Umsetzung des entsprechenden Carbodiimids mit Trichloridodiethylamidozirkonium(IV) und anschließender Methylierung mit MeMgCl in guten Ausbeuten erhalten werden.

Erste Polymerisationsexperimente zur Bestimmung der optimalen *N,N*-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)boratmenge (B/Zr 0.75 – 4), welches als Aktivator agiert, resultierten in hohen Polymerisationsaktivitäten von $46600 \text{ kg} (\text{mol h bar})^{-1}$ bei einem B/Zr Verhältnis von 1.5.

Das Molekulargewicht und die Dispersität der erhaltenen Polymere änderte sich nicht (1350 g mol^{-1} ; $\text{Đ} = 1.3$). Die Adressierung des KTAs lag jeweils $> 95 \%$. Bei der $^1\text{H-NMR}$

In der KKTP in Gegenwart eines Nickelkettenaustauschkatalysators (KKTP + [Ni]) konnte **Et₂ I** hoch verzweigte Produkte in der Ethylen-Propylenooligomerisation generieren. Hierbei wurden die verlängerten Alkylketten am KTA unter der Ausnutzung des Nickeffekts simultan zum Kettenaufbau eliminiert, wobei sich eine Schulz Flory Produktverteilung ergibt. Dies bewies die Fähigkeit des Katalysators, neben Ethylen auch andere Olefine zu insertieren. Es wurden Aktivitäten von $1350 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ bis $2300 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ erreicht. Die mittlere Kettenlänge der Produkte konnte durch die Nickelkatalysatormenge zwischen 13 und 89 C-Atomen eingestellt und das KTA bis zu 27-mal wiederverwendet werden. Die Verzweigungen blieben konstant bei 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome (C_{1000}) und es wurden neben den zufällig verzweigten Produkten auch lineare anhand von GC-MS detektiert.

Durch äquimolare Zugabe von Diethylaluminiumchlorid konnte die Auswirkung der Methylierung des Katalysators untersucht werden. Die Polymerisationsaktivität nahm pro Äquivalent DEAC linear um $4100 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ ab, die Dispersität, das Molekulargewicht und die Adressierung des KTAs änderte sich nicht.

Zuletzt wurde die Auswirkung des Ligandenrückgrates auf die Katalysatoraktivität und -selektivität untersucht. Es wurden sieben unterschiedliche Guanidinatoligand stabilisierte Zirkoniumkomplexe miteinander verglichen. Die Variation fand am nicht koordinierenden Stickstoffatom des Liganden statt (Dicyclohexylamin, 2,6-Dimethylpiperidin, Diisopropylamin, Diisobutylamin, Diethylamin, Pyrrolidin, *N,N*-Cyclohexylmethylamin).

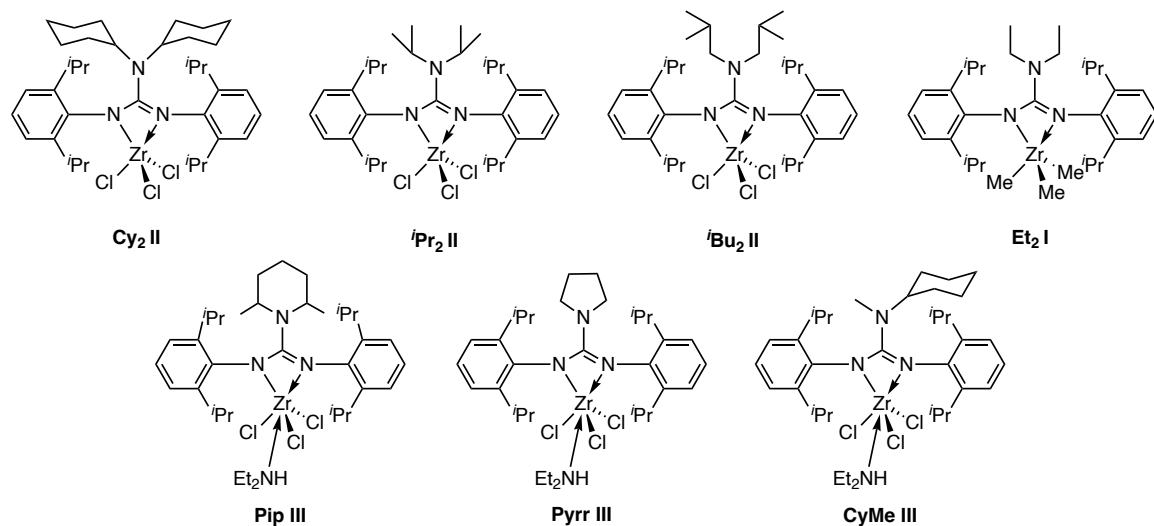


Abbildung 3: Verwendete Präkatalysatoren zur Untersuchung der Auswirkung des Ligandenrückgrates auf die KKTP.

Die Polymerisationsaktivität nahm mit fallendem sterischem Anspruch des Ligandenrückgrates ab. Die Affinität der Alphaolefininsertion wurde anhand der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mittels ^1H - und ^{13}C -NMR untersucht. Auch hier nahm mit fallendem sterischem Anspruch des symmetrischen Rückgrates die Inkorporation von 1-Hexen ab. Die Asymmetrie des Cyclohexylmethylamin basierten Guanidinliganden verbesserte die Hexeninkorporation leicht.

Zuletzt wurde anhand von **CyMe III** die Synthese von hochverzweigten Oligoethylenen aus Ethylen untersucht. Als Modellreaktion diente die Cooligomerisation von 1-Buten und Ethylen. Eine Erhöhung der 1-Butenmenge führte zur höheren Verzweigungszahlen und längeren Produkten. Die C_{1000} nahm mit steigender Nickelkatalysatormenge zu. Die Steigerung des Ethylenumsatzes führte zur geringfügigen Erhöhung der C_{1000} und der mittleren Kettenlänge der Produkte. Eine Temperaturzunahme führte durch die Verbesserung des β -H Transfers zum Monomer am Nickelkatalysator zur Erhöhung der Verzweigungszahl der Produkte (C_{1000} : 30 – 146). Die Katalysatoren waren bis 90 °C stabil.

2. Summary

This work is about the controlled and efficient poly- and oligomerization of ethylene. This is possible by coordinative chain-transfer polymerization (CCTP). It's a catalyzed form of Ziegler's Aufbaureaktion, whereby the polymer chains are built up on a guanidinatoligandstabilized zirconium catalyst and exchanged in a reversible transmetallation between trialkylaluminium compounds, which act as chain-transfer agents (CTA), and the catalyst. The chains grow on the CTA (Figure 1).

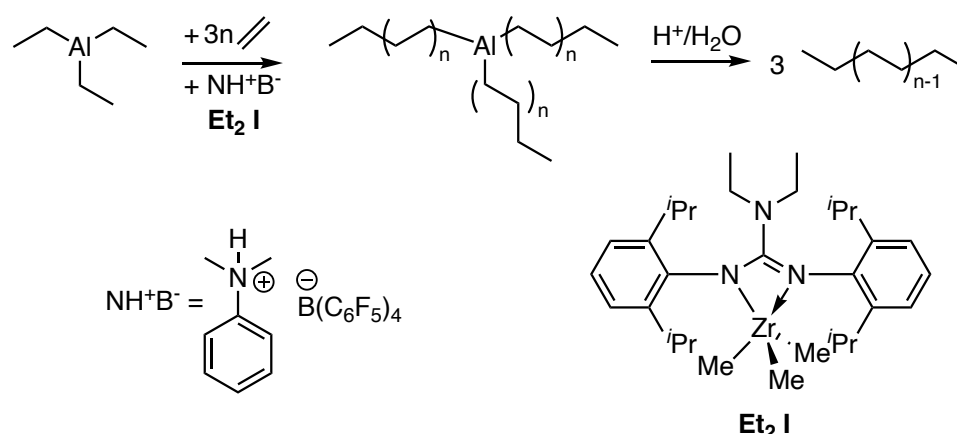


Figure 1: CCTP of ethylene with triethylaluminum as chain-transfer agent. A guanidinatoligandstabilized zirconium complex **Et₂ I** is used as precatalyst. After aqueous acidic work-up, HDPE is obtained as product.

Precatalyst **Et₂ I** can be obtained in good yields by reacting the corresponding carbodiimide with trichloridodiethylamidozirconium(IV) and subsequent methylation with MeMgCl . Initial polymerization experiments, to determine the optimal amount of *N,N*-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate (B/Zr 0.75 - 4), (activator), led to activities of $46600 \text{ kg} (\text{mol h bar})^{-1}$ at a B/Zr ratio of 1.5. The molecular weight and dispersity of the polymers did not change (1350 g mol^{-1} ; $\text{Đ} = 1.3$). The addressing of the CTA was always $> 95 \%$. No olefinic proton resonances could be detected in the $^1\text{H-NMR}$ analysis, which eliminates the possibility of β -H elimination.

Et₂ I proved to be long-term stable at low ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) polymerization temperatures with low polymerization activities. The best polymerization temperature was determined to be $70 \text{ }^\circ\text{C}$. The chain-transfer between zirconium and aluminium was determined as reversible. This was done in a chain-growth study. With increasing ethylene conversion, the maximum of the molecular weight distribution shifted towards higher values. Due to the reversibility of

the chain-transfer, the molecular weight of the polymers could be tuned by the ethylene amount. This was shown in experiments with a CTA/Zr ratio of 20000. The molecular weight increased with increasing ethylene conversion at constant dispersity (1.3) with elongation of all alkylchains. The aluminum termination of the alkylchains was confirmed by $^1\text{H-NMR}$ by an oxidation experiment.

The inverse first reaction order of CCTP in relation to the CTA-amount was also observed using **Et₂ I**. It was possible to carry out polymerizations at a CTA/Zr of 40000 with high activities ($11400 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$). The high CTA-tolerance and polymerization activity could be attributed to a bifunctionality of the catalyst. In contrast to classical CCTP-catalysts, **Et₂ I** was able to carry out chain-transfer and chain-growth simultaneously (Figure 2). This was confirmed by $^1\text{H-NMR}$ studies.

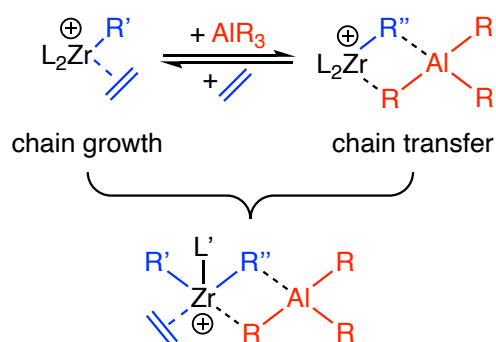


Figure 2: Classical CCTP with equilibrium between chain-growth and chain-transfer at the top, bifunctional catalyst at the bottom.

Using the CCTP in the presence of a nickel chain-transfer catalyst ($\text{KKTP} + [\text{Ni}]$), **Et₂ I** was able to generate highly branched products in the ethylene-propylene cooligomerization. This proved the ability of the catalyst to insert other olefins besides ethylene. The extended alkyl chains on the CTA were eliminated simultaneously to the chain-formation by utilizing the nickeleffect, resulting in a Schulz-Flory product distribution. Activities of $1350 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ to $2300 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ were achieved. The average chain-length of the products could be adjusted between 13 and 89 C-atoms by the amount of nickel catalyst and the CTA could be reused 27-times. The branching remained constant at 100 branches per 1000 carbon atoms (C_{1000}) and linear products were detected by GC-MS in addition to the randomly branched products.

The effect of methylation of the catalyst was investigated by equimolar addition of diethylaluminiumchloride. The polymerization activity decreased linearly by

4100 kg (mol h bar)⁻¹ per equivalent of DEAC, the dispersity, molecular weight and functionalization of the CTA did not change.

Last, the effect of the ligand backbone on the catalyst-activity and -selectivity was investigated. Seven different guanidinato ligand stabilized zirconium complexes were compared. The variation took place at the non-coordinating nitrogen of the ligand (dicyclohexylamine, 2,6-dimethylpiperidine, diisopropylamine, diisobutylamine, diethylamine, pyrrolidine, *N,N*-cyclohexylmethylamine).

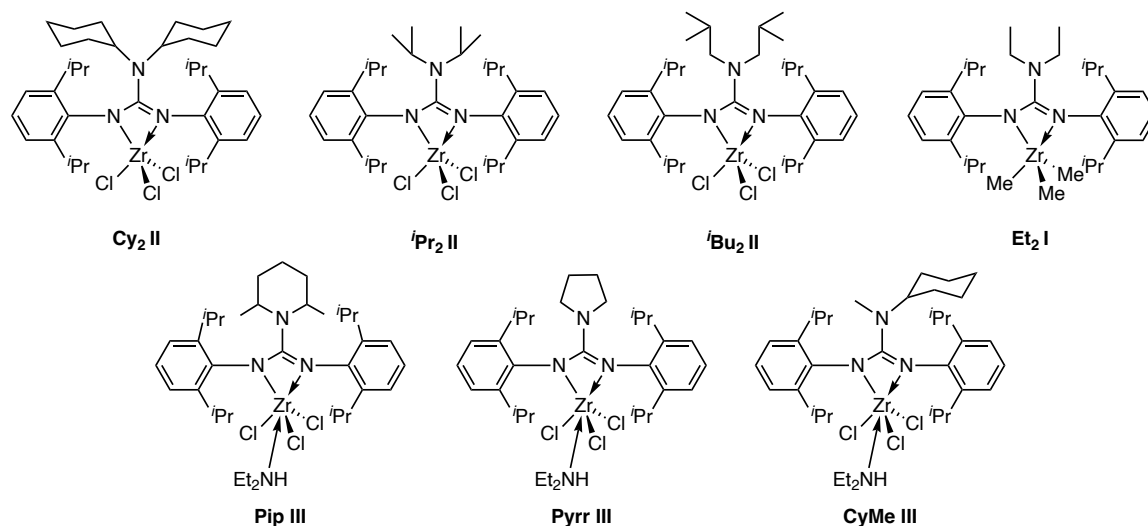


Figure 3: Precatalysts used to investigate the effect of the ligand backbone on the CCTP.

The polymerization activity decreased with decreasing steric demand of the ligand backbone. The affinity of alphaolefin insertion was investigated in the copolymerization of ethylene and 1-hexene using ¹H- and ¹³C-NMR. The incorporation of 1-hexene decreased with decreasing steric demand of the backbone. The asymmetry of the cyclohexylmethylamine-based guanidine ligand slightly improved hexene incorporation. Finally, the synthesis of highly-branched oligoethylenes from ethylene was investigated using **CyMe III**. The cooligomerization of 1-butene and ethylene served as a model reaction. Increasing the amount of 1-butene led to higher branching numbers and longer products. C₁₀₀₀ increased as the amount of nickel catalyst increased. Increasing the ethylene conversion led to a slight increase in the C₁₀₀₀ and the average chain length of the products. An increase in temperature led to an increase in branching of the products (C₁₀₀₀: 30 - 146) due to the improvement in β-H elimination on the nickel-catalyst. Catalyst deactivation was observed at 90 °C.

3. Einleitung und theoretischer Hintergrund

3.1 Die weltweite Polyolefinproduktion

Kunststoffe sind aufgrund ihrer Vielfalt in der heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Die weltweite Produktion im Jahr 2021 betrug 391 Mio. Tonnen. Die einzelnen Kunststoffsorten verteilen sich hierbei wie in Abbildung 4 dargestellt.^[1]

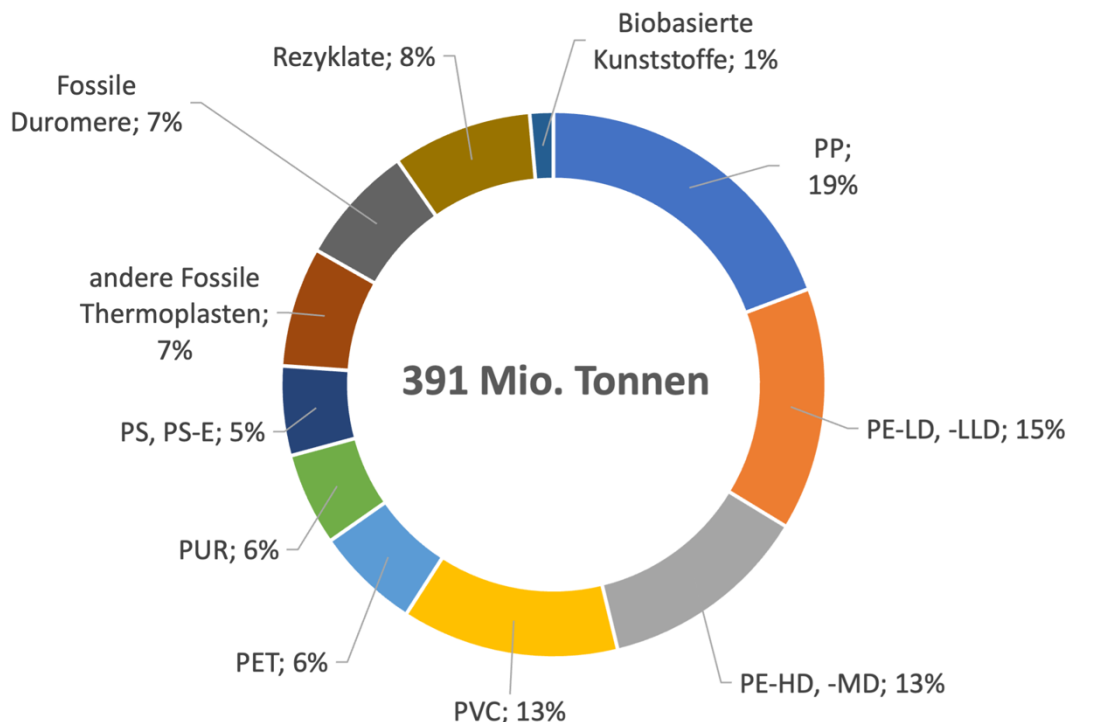


Abbildung 4: Verteilung der weltweiten Kunststoffproduktion aus dem Jahr 2021 nach Kunststoffsorte. 47 % der Produktion entfallen hierbei auf die Polyolefine Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) in seinen verschiedenen Modifikationen.^[1]

Mit 47 %, 183.8 Mio. Tonnen, der Weltproduktion gehört die Klasse der Polyolefine (PP und PE) zu den wichtigsten Werk- und Wertstoffen in der Kunststoffindustrie. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus gesättigten Kohlenwasserstoffen aufgebaut sind. Die Abwesenheit weiterer funktioneller Gruppen resultiert in einer guten chemischen und physikalischen Inertheit.^[2] Die physikalischen Eigenschaften der Polymere können durch die Variation der Mikro-, im Falle von Polypropylen, und Makrostruktur, im Falle von Polyethylen, maßgeblich beeinflusst werden (Abbildung 5).

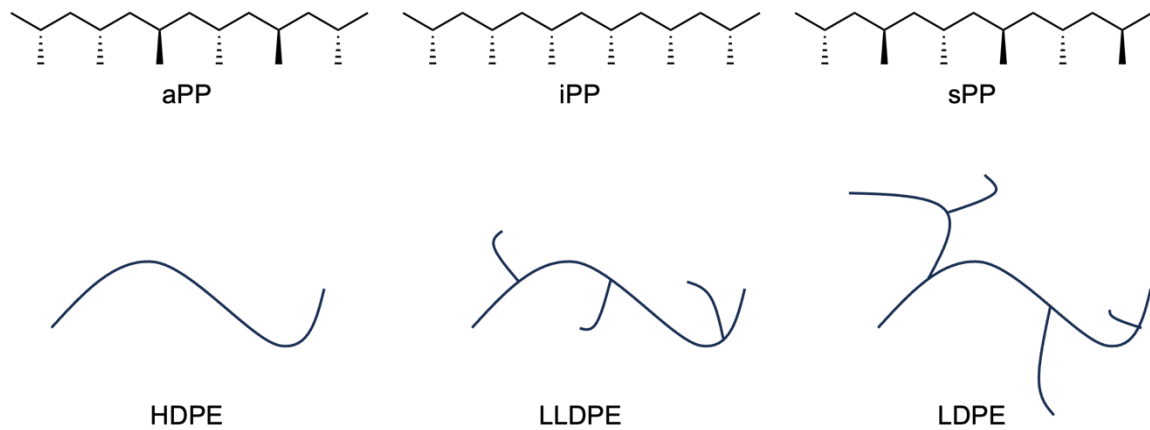


Abbildung 5: Mikro- und Makrostruktur der Polymere Polpropylen und Polyethylen. Es werden die drei Mikrostrukturen von Polypropylen, ataktisches- (aPP), isotaktisches- (iPP) und syndiotaktisches- (sPP) Polypropylen gezeigt. Die Polyethylene unterscheiden sich in ihrer Makrostruktur. Diese ist für *high density polyethylene* (HDPE), *linear low density polyethylene* (LLDPE) und *low density polyethylene* (LDPE) dargestellt.

Die Polypropylene unterscheiden sich grundlegend in ihren physikalischen Eigenschaften. aPP ist ein amorphes Polymer und weist keinen Schmelzpunkt auf. Es ist bei Raumtemperatur flüssig, beziehungsweise zähflüssig, und spielt kommerziell eine eher untergeordnete Rolle.

iPP ist ein teilkristallines Polymer. Der Glaspunkt liegt bei $-10\text{ °C} - 0\text{ °C}$ und der Schmelzbereich zwischen $157\text{ °C} - 171\text{ °C}$. Die Synthese erfolgt in flüssigem Propylen oder in einem Gasphasenreaktor bei 40 °C . Die Stereoinformation der Stereozentren wird dabei durch Katalysatoren generiert. Es finden Titaniumhalogenide + Aluminiumalkyle oder Metallocenkatalysatoren Verwendung.^[2] Die Kontrolle der Kettenlänge erfolgt über die Zugabe von Wasserstoff^[3] und die erzielten Molekulargewichte der Polymere liegen zwischen $5000 - 166000\text{ g mol}^{-1}$.^[4] Die Dispersität (M_w/M_n ; \bar{D}) liegt bei etwa $2 - 10$.^[5]

sPP ist auch ein teilkristallines Polymer. Der Glaspunkt liegt zwischen $-15\text{ °C} - 3\text{ °C}$ und der Schmelzbereich zwischen $117\text{ °C} - 156\text{ °C}$. Die Synthese erfolgt katalysiert bei -78 °C .^[2] Als Katalysator finden zum Beispiel vanadiumbasierte Metallocene Verwendung.^[6] Die erhaltenen Molekulargewichte der Polymere liegen zwischen $35000 - 119000\text{ g mol}^{-1}$ bei einer Dispersität von $1.3 - 6.2$.^[2]

Die verschiedenen Polyethylene unterscheiden sich in ihrer Makrostruktur. HDPE ist eine lange Polymerkette aus Ethyleneinheiten mit vorzugsweise keinen, oder möglichst wenig Seitenketten. Die Synthese erfolgt im „*slurry*“ Verfahren oder mittels Gas-Festphasen

Polymerisation.^[7] Es finden silicageträgere Chrom-, Metallocen- oder Ziegler-Natta-Katalysatoren Anwendung. Die Ziegler-Natta Katalysatoren werden im späteren Verlauf der Arbeit genauer beschrieben. Die Temperatur beträgt hierbei 80 – 100 °C und die erzielten Molekulargewichte liegen zwischen 1000 – 1500000 g mol⁻¹ mit Polydispersitäten von 1 bis > 10. Die Verzweigung auf 1000 Kohlenstoffatome (C₁₀₀₀) liegt bei etwa 5.^[2]

LDPE ist ein verzweigtes Polyethylen, bei dem keine klare Hauptkette erkennbar ist und die Seitenketten nicht identisch lang sind. Die Synthese erfolgt mittels radikalischer Polymerisation von Ethylen in Autoklaven oder Rohrreaktoren bei 130 – 330 °C. Als Radikalstarter wird Sauerstoff, organische Peroxide in Benzol oder Chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Es werden Polymere mit Molekulargewichten von 13000 – 18000 g mol⁻¹ und Dispersitäten von 4 – 30 erhalten. Die Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome liegen zwischen 8 – 33 und werden durch methyl-, ethyl-, *n*-butyl-, amyl- und längere Seitenketten ausgebildet.^[2, 8]

LLDPE hingegen weist eine klare Hauptkette auf, von der gleichmäßige Seitenketten abgehen. Dabei handelt es sich um ein Copolymer, welches aus Ethylen und 1-Buten, 1-Hexen in einer Gasphasen- oder 1-Octen in einer Flüssigphasenpolymerisation synthetisiert wird. Es werden Ziegler-Natta-, Philips oder Metallocenkatalysatoren verwendet. Die Polydispersität der erhaltenen Polymere liegt zwischen 1.6 – 35 und der typische Einbau des Copolymers innerhalb der Kette liegt bei 2 – 4 mol%.^[2, 9] Die physikalischen Eigenschaften der Polyethylene sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der Polyethylene HDPE, LLDPE und LDPE.^[2]

	HDPE	LLDPE	LDPE
Dichte [g cm ⁻³]	0.94 – 0.96	0.90 – 0.94	0.91 – 0.93
Glaspunkt [°C]	-118 – -133	-110	-103 – -133
Schmelzbereich [°C]	125 – 135	120 – 130	105 – 115

Während HDPE ein hartes, steifes Polymer ist, zeichnen sich LLDPE und LDPE durch ihre Verzweigungen, die die Kristallisation der Polymerstränge stören, als weichere, verformbarere Werkstoffe aus. Die verringerte Kristallinität und Packung zeigt sich in der Abnahme der Dichte der Polymere.^[2, 9] Die mechanischen Eigenschaften sind somit stark von der Mikro-, beziehungsweise Makrostruktur des Polymers abhängig.

3.2 Die Zieglersche Aufbaureaktion

Aus der vorhergehenden Übersicht wird deutlich, dass die metallkatalysierte Polymerisation von Ethylen und Propylen für die Synthese unterschiedlicher Polypropylene und -ethylene dominiert. Lediglich LDPE wird über einen Radikalprozess erhalten.^[2]

Karl Ziegler befasste sich in den 1950er Jahren mit Reaktionen zwischen Ethylen und Trialkylaluminiumverbindungen, vor allem Triethylaluminium. Er stellte fest, dass es bei erhöhten Temperaturen um 100 °C und Ethylendrücken von 100 bar zu einer Ethyleninsertion in die Aluminium-Kohlenstoffbindung kommt. Dabei war es möglich mehrere Insertionsschritte in die Al-C Bindung zu erzielen. Die Gruppe um Ziegler bemerkte des Weiteren, dass dabei nur eine Alkylkette der Trialkylaluminiumverbindung verlängert wird. Der Reaktionsmechanismus der Aufbaureaktion ist in Abbildung 6 gezeigt.^[10]

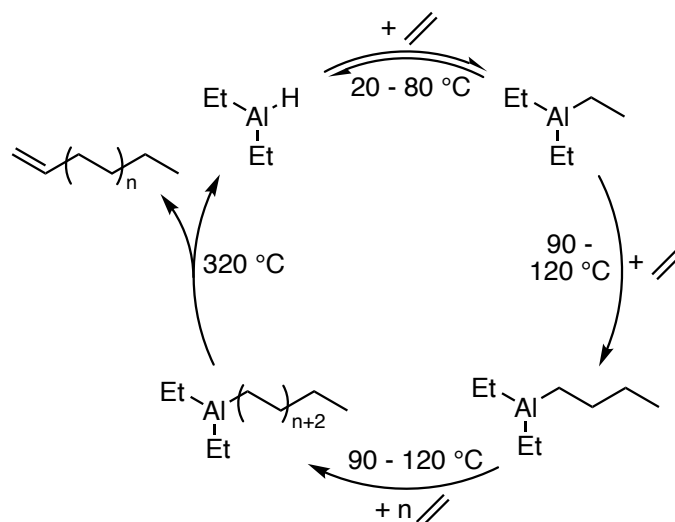


Abbildung 6: Reaktionszyklus der Zieglerschen Aufbaureaktion zur Bildung von Alphaolefinen aus Ethylen und Triethylaluminium. Gezeigt sind die anfängliche Monomerinsertion, das Kettenwachstum und die Verdrängungsreaktion.

Im Laufe ihrer Forschungen stellten sie fest, dass es bei erhöhten Temperaturen und reduzierten Ethylendrücken vermehrt zu Abbruchreaktionen der Oligomerisation kommt. Dabei findet eine β -H Eliminierung, mit Wasserstofftransfer auf das Aluminiumalkyl unter Ausbildung einer Hydroaluminiumverbindung statt. Die Produkte werden als Alphaolefine gewonnen. Die erste Monomerinsertion in die Al-H Bindung kann unter mildereren Reaktionsbedingungen stattfinden (reduzierter Temperatur). Es können auch gebildete

Alphaolefine in diese Al-H insertieren, was zur Ausbildung von Vinylidenen führt. Die Affinität zur Insertion längerkettiger Monomere liegt aber klar auf der Seite von Ethylen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{H}_2\text{C}=\text{CHR} > \text{H}_2\text{C}=\text{CR}_2$ mit $\text{R} = \text{Alkankette}$). Durch die Einstellung der Parameter wie Ethylendruck und -menge, sowie Oligomerisationstemperatur können Alphaolefine mit einer Kettenlänge von $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ generiert werden.^[10]

Unter Verwendung von Normaldruck bei Temperaturen von $170\text{ }^\circ\text{C}$ gelang die Ethyldimerisierung. Bei der Verwendung von 1-Propen und 1-Buten als Monomere wurde 2-Methyl-1-penten bzw. 2-Ethyl-1-hexen erhalten. 2-Methyl-1-penten dient als Ausgangsmaterial für die großtechnische Synthese von Isopren.^[11]

3.3 Der Nickeffekt

Im Rahmen einer Doktorarbeit in der Gruppe von Karl Ziegler befasste sich Erhard Holzkamp mit der Oligomerisation von Ethylen in Gegenwart von Triethylaluminium. Anstatt von wachsartigen, organischen Verbindungen wurde bei seinen Experimenten wiederholt 1-Buten erhalten. Nach anfänglicher Ratlosigkeit konnten Spuren einer Nickelverunreinigung im verwendeten Polymerisationsautoklaven als Grund der Dimerisierung von Ethylen bestimmt werden.^[12] Die Arbeiten zur katalytischen Ethyldimerisierung eröffneten den Weg zum Butadien und wurden von Günther Wilke fortgesetzt. Die Reproduktion der Ergebnisse war anfänglich schwer. Bei der Analyse des verwendeten Ethylengases fiel auf, dass Holzkamp technisches Ethylen mit 0.5% Acetylen verwendete, während Wilke ein mit Natriumaluminiumtetraethyl gereinigtes Monomergas verwendete. Dieses Acetylen stabilisierte den Nickelkatalysator, der für die Eliminierung von 1-Buten verantwortlich war.^[11a, 12-13] Nach dieser Beobachtung gelang Wilke die Reproduktion der Ergebnisse.

Für die Dimerisierung von Ethylen mittels Aluminiumalkylverbindung in Gegenwart eines Nickelkatalysators wird ein katalysierter β -H Transfer der am Aluminium befindlichen Butylkette zum Monomer angenommen. Somit kommt es nach einem Reaktionsschritt in der Aufbaureaktion zum Kettenabbruch und der Ausbildung von 1-Buten. Dies ist als Nickeffekt bekannt und in Abbildung 7 dargestellt.

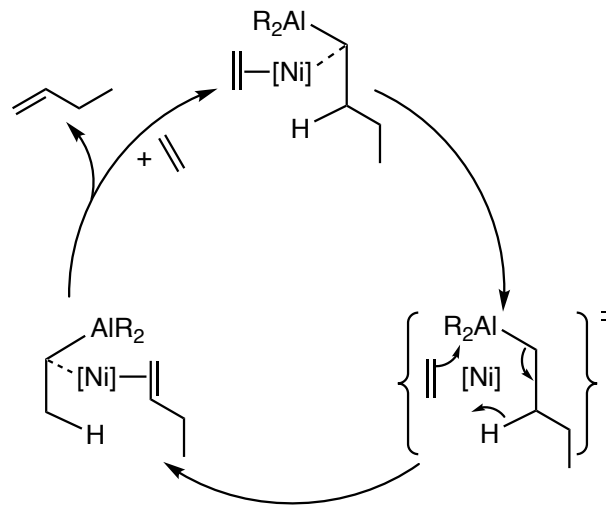


Abbildung 7: Katalysezyklus der Dimerisierung von Ethylen mit Aluminiumalkylen in Gegenwart eines Nickelkatalysators. Dieser Zyklus ist als Nickeffekt bekannt.

3.4 Der Ziegler-Natta Katalysator

Die Zieglersche Aufbaureaktion an Triethylaluminium ist lediglich auf wenige Insertionsschritte und eine Alkylkette beschränkt. Durch Einstellung der Oligomerisation auf 6 – 8 Ethyleninsertionen, anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff und Hydrolyse der Kettenenden konnten primäre Alkohole erhalten werden. Diese können als Ausgangsstoffe für Waschmittel dienen.^[11a, 14]

Die Entdeckung des Nickeffekts veranlasste Ziegler die Auswirkung von weiteren Übergangsmetallverbindungen auf die Zieglersche Aufbaureaktion zu untersuchen. Hierbei fanden Experimente durch Erhard Holzkamp und Heinz Breil mit den Acetylacetonaten von Chrom, Mangan, Molybdän, Vanadium und Platin statt. Alle getesteten Verbindungen beeinflussten die Oligomerisation von Ethylen nicht.^[11a]

Breil stellte fest, dass Tetrachloridotitan in Kombination mit Triethylaluminium Ethylen zu hochmolekularem Polyethylen bei Normaldrücken polymerisiert, was davor nur durch das radikalische Hochdruckverfahren möglich war. Ziegler meldete die Entdeckung 1953 zum Patent an.^[11a, 15] Auch die Polymerisation von Propylen gelang mit dem neu entdeckten System.^[16]

Giulio Natta beschäftigte sich in derselben Zeit mit der Polymerisation von Propylen. Er konnte mithilfe von Zieglers Katalysatoren ein neuartiges Polypropylen, nämlich

isotaktisches Polypropylen, herstellen. Dies war der erste Fall einer stereoregulären Polymerisation von Propylen.^[17]

Karl Ziegler und Giulio Natta wurden 1963 für ihre Entdeckung auf dem Gebiet der Chemie und der Technologie der Hochpolymere mit dem Nobelpreis der Chemie geehrt. Dabei ging es um die beschriebenen Mischkatalysatoren zur Verwendung in der Niederdruckpolymerisation von Ethylen und der stereoregulären Polymerisation von Propylen.^[18]

Das Wachstum der Kette am Polymerisationskatalysator findet nach dem sogenannten Cossee Arlman Mechanismus statt.^[19] Dieser ist für einen Kettenwachstumsschritt in Abbildung 8 dargestellt.

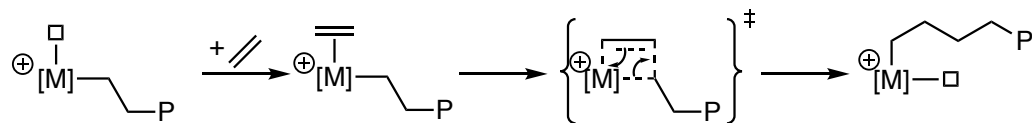


Abbildung 8: Darstellung eines Monomerinsertionsschritt in der Ethylenpolymerisation an einem aktiven Katalysator nach Cossee und Arlman. Die freie Koordinationsstelle wird durch das Quadrat symbolisiert. P: Polymerkette, [M]: Polymerisations-katalysator.

Ein nach dem Cossee Arlman Mechanismus polymerisationsfähiger Katalysator muss vier Merkmale aufweisen. Es muss eine freie Koordinationsstelle für die Koordination von Monomeren gebildet werden. Diese ist in Abbildung 8 als kleines Quadrat dargestellt. Des Weiteren muss sich bei Übergangsmetallkomplexen ein positiv geladenes Metallzentrum ausbilden, um die schnelle Insertion des Monomers zu ermöglichen. Das Kation darf nicht durch ein korrespondierendes Anion koordiniert werden. Es muss sich somit ein nicht koordinierendes Kation-Anion Paar ausbilden. Zuletzt ist das Vorhandensein einer Metall-Kohlenstoff oder -Wasserstoff Bindung zu nennen. Hierbei sei auch erwähnt, dass neutralgeladene Lanthanoidverbindungen in der Lage sind eine Polymerisationsreaktion zu katalysieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenaufbaus ist hierbei im Gegensatz zu dem Kettenaufbau bei den eben genannten Übergangsmetallkomplexen deutlich langsamer.

Der Cossee Arlman Mechanismus beschreibt somit die Insertion eines Monomers in die vorhandene σ – Metall-Kohlenstoff-/ oder Wasserstoffbindung. Hierbei kommt es nach Koordination und Insertion einer Olefingruppe zu einer *syn*-Wanderung der Polymerkette und der freien Koordinationsstelle. Das Wachstum findet an diesen zwei Koordinationsstellen statt. Um ein Kettenwachstum zu ermöglichen, muss die

Geschwindigkeit der Koordination eines weiteren Monomers (Abbildung 8, zweiter Schritt) schneller sein als die der Abbruchreaktion. Die Stärke dieser Metall-Kohlenstoff Bindung bestimmt unter anderem die Insertionsrate des Monomers. Je stärker diese ist, desto langsamer ist die Insertion des Monomers.^[20]

Die stereoreguläre Polymerisation, die Natta beschrieb, lässt sich auch anhand dieses Mechanismus erklären. Die Sterik des Katalysators ermöglicht / begünstigt die Koordination von Propylen nur in einer gewissen Position in Relation zur letzten Monomerinsertion. Dies wird als Kettenendkontrolle der Polymerisation bezeichnet. Die anderen Möglichkeiten der Koordination werden durch sterische oder elektronische Hinderung verschlechtert. Durch die in Bezug auf den Katalysator immer gleiche Insertionsrichtung bildet sich in diesem Beispiel stereoregulär polymerisiertes Polypropylen aus.^[21]

Als Abbruchreaktionen in der Ziegler-Natta Katalyse sind hauptsächlich die β -H Eliminierung mit H-Transfer zum Monomer oder zum Katalysator zu nennen. Die beiden Reaktionen sind in Abbildung 9 dargestellt.^[22]

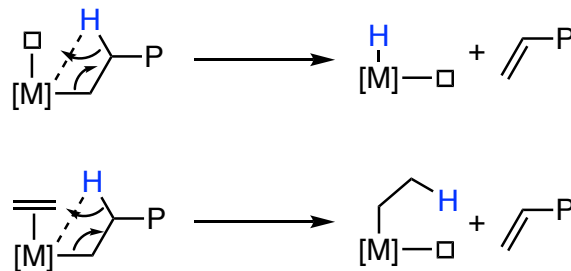


Abbildung 9: Darstellung der β -H Kettenabbruchreaktionen mit H-Transfer zum Katalysator (oben) und zum Monomer (unten, am Beispiel von Ethylen). Der Katalysator wird dabei nicht deaktiviert.

Die β -H Eliminierung führt somit zum Abbruch der Polymerisationsreaktion, der Bildung von vinylterminierten Polymerketten und dem Start einer neuen Polymerkette. Der Katalysator wird hierbei nicht deaktiviert.^[22] Das Wasserstoff wird hierbei als H übertragen.^[20] Die β -H Eliminierung wird durch steigende Temperatur begünstigt. Hohe Polymerisationstemperaturen und niedrige Ethylen drücke begünstigen somit den Kettenabbruch.

Als Moderator zur Einstellung des Molekulargewichts kann der Polymerisation auch Wasserstoff zugegeben werden, um die Polymerkette als gesättigtes Polymer zu eliminieren.^[23] Dies ist in Abbildung 10 dargestellt.

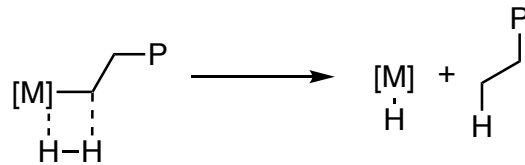


Abbildung 10: Kettenabbruch und Moderation der Kettenlänge in der Ziegler-Natta Katalyse durch Wasserstoffzugabe. P: Polymerkette

Die geringfügigen Verzweigungen der Ziegler-Natta Katalyse können auch durch den Cossee Arlman Mechanismus erklärt werden. Die durch β -H Eliminierung gebildeten α -Olefine werden im Laufe der Katalyse reinsertiert, was zu Verzweigungen führt.

Wendell Long beschrieb 1959 die Notwendigkeit einer Alkylgruppe am Ziegler-Natta Katalysator.^[24] Natta arbeitete seiner Zeit mit Dichlorido-bis(cyclopentadienido)titan (IV) Verbindungen in Kombination mit Triethylaluminium zur Polymerisation von Ethylen, Propylen und längeren α -Olefinen.^[17c, 25] Die notwendige Alkylierung der Titan-Chlorid Spezies durch Aluminiumalkylverbindungen ist am Beispiel des homogenen Präkatalysators Dichlorido-bis(cyclopentadienido)titan (IV) aufgezeigt und von Beermann und Bestian untersucht worden.^[26] Die Reaktion ist in Abbildung 11 dargestellt.

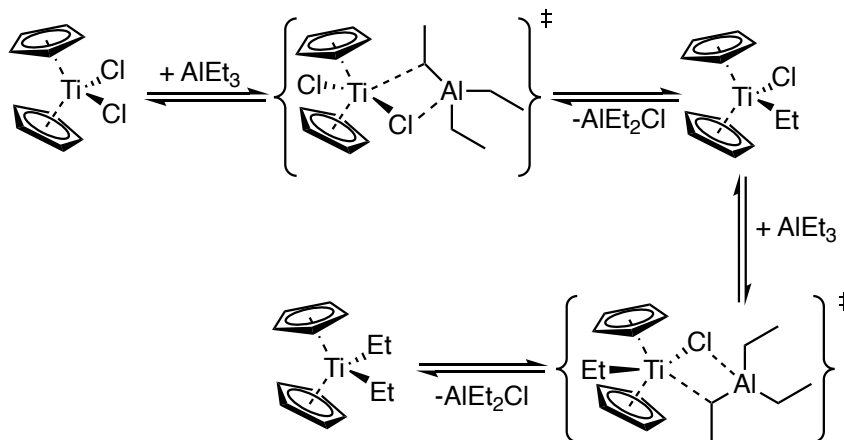


Abbildung 11: Alkylierung eines homogenen Analoga des Ziegler-Natta Katalysators Dichlorido-bis(cyclopentadienido)titan (IV) nach Beermann und Bestian.

3.5 Die koordinative Kettentransferpolymerisation

Durch die Ziegler-Natta Katalysatoren war nun erstmals die kontrollierte Polymerisation von Ethylen, Propylen und längeren α -Olefinen möglich. Dabei konnte stereoregulär Polypropylen hergestellt und die Kettenlänge der Polymere durch Prozessführung (Druck, Temperatur, Wasserstoffzugabe) gesteuert werden.^[23]

In den 1990er Jahren befassten sich Samsel und Eisenberg, sowie die Gruppe um Mortreux mit Ziegler-Natta Katalysatoren und der Zieglerschen Aufbaureaktion.^[27] Der Übergangsmetallkatalysator baut die Ketten nach Cossee Arlman auf und ermöglicht somit im Kettenwachstumszustand (KWZ) die Insertion von Monomeren. Er ist neben dem Kettenwachstum auch in der Lage eine Transalkylierung durchzuführen. Die verlängerten Alkylketten werden mit denen von Metallorganyle (M = Al, Zn, Mg) im Kettentransferzustand (KTZ) ausgetauscht.^[28] Die Metallorganyle werden Kettentransferagens (KTA) genannt. Somit baut der Katalysator die Ketten auf, sie wachsen aber formal am KTA. Die koordinative Kettentransferpolymerisation (KKTP) war geboren. Hierbei werden Kettenaufbau und Kettenwachstum räumlich voneinander getrennt. Klassische KKTP-Systeme befinden sich entweder im Kettenwachstumszustand, bei dem kein Kettentransfer stattfinden kann, oder im Kettentransferzustand, wobei kein Kettenwachstum stattfinden kann. Der Mechanismus ist in Abbildung 12 dargestellt.

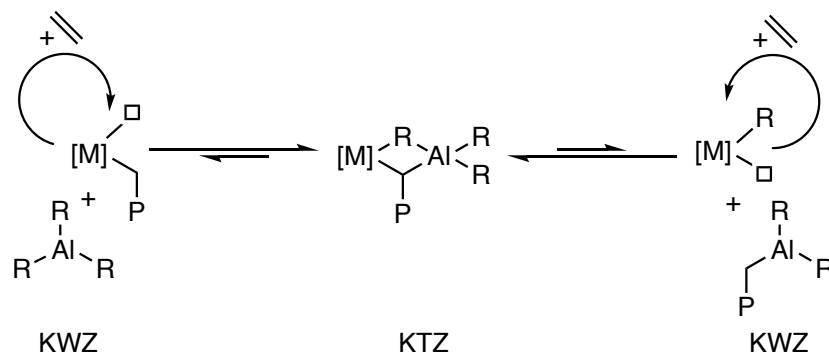


Abbildung 12: Schematische Darstellung der koordinativen Kettentransferpolymerisation am Beispiel der Polymerisation von Ethylen mit Trialkylaluminiumverbindungen als KTA. An den Außenseiten ist der Kettenwachstumszustand (KWZ) gezeigt. Hierbei ist der Übergangsmetallkatalysator durch die freie Koordinationsstelle in der Lage Ethylen in den vorhandenen Rest R oder Polymer P Rest nach Cossee Arlman zu insertieren. Der Kettentransfer zwischen dem Katalysator und dem Kettentransferagens (KTA) findet im Kettentransferzustand (KTZ) in der Mitte statt. Hierbei wird die verlängerte Kette des Katalysators mit einer des KTAs getauscht.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettentrfers zwischen KTA und Katalysator deutlich höher als die des Kettenwachstums, wird ein statistisches Wachstum der Alkylketten am KTA ermöglicht. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt somit im KTZ. Die Koordination des Kettentrferagens am Übergangsmetallkatalysator darf nicht zu stark sein, da es sonst zum Erliegen der Polymerisationsaktivität kommt. Des Weiteren wird

durch die geringe Polymerisationstemperatur bei der KKTP die β -H Eliminierung der Alkylketten am Übergangskatalysator mit H-Transfer zum Monomer unterbunden. All dies ermöglicht das statistische Wachstum aller Polymerketten mit steigendem Monomerverbrauch bei geringbleibender Polydispersität.^[28-29]

Der Kettentransfer kann als reversibel oder irreversibel beschrieben werden. Im reversiblen Fall werden die verlängerten Ketten zwischen Katalysator und Kettentransferagens konstant ausgetauscht. Schon verlängerte Oligo- und Polymerketten können im Laufe der Reaktion auf den Katalysator zurück übertragen und erneut verlängert werden. Dies versteht sich alles im Sinne der KKTP. Alle Polymerketten wachsen statistisch und gleichzeitig, mit geringen Dispersitäten (gegen 1) am Kettentransferagens. Das Molekulargewicht der Polymere nimmt mit steigendem Monomerumsatz zu.

Im irreversiblen Fall werden die Ketten vom Polymerisationskatalysator nach mehrfacher Monomerisierung einmal auf das KTA übertragen. Ein Rückübertrag findet hierbei nicht, respektive sehr langsam, statt. Die erhaltenen Molekulargewichte der Polymere sind von Beginn an hoch und ändern sich auch mit einem steigenden Monomerumsatz nur geringfügig. Die Polymerkettenlänge ist von dem Verhältnis aus Katalysator zu KTA abhängig. Dieses Verhältnis beeinflusst die Übertragungswahrscheinlichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit der Transalkylierung maßgeblich. Je mehr KTA in der Reaktion vorhanden ist, desto kürzer werden die ausgebildeten Ketten. Da es sich hierbei formal um einen *single-site* Katalysator handelt ist die Dispersität der erhaltenen Polymere 2.^[28-29, 30]

Im Gegensatz zur normalen metallkatalysierten Polymerisation von Olefinen ohne Kettentransferagens ist die Polymerkettenanzahl in der KKTP komplett unabhängig von der Katalysatormenge. Sie hängt von der Menge und der Adressierung des KTAs (Adressierung entspricht Anzahl an Alkylketten, Al: 3, Zn, Mg: 2) ab. In der normalen metallkatalysierten Polymerisation ohne Kettentransferagens wird nur eine Polymerkette pro Katalysator ausgebildet. Dadurch kann in der KKTP teurer Metallkatalysator eingespart werden (Abbildung 13).

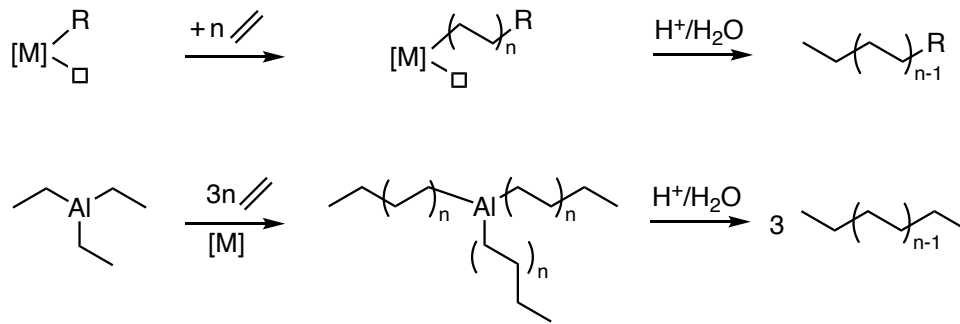


Abbildung 13: Metallkatalysierte Polymerisation von Olefinen am Beispiel von Ethylen oben gegen KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium als Kettentransferagens. Die Anzahl der gebildeten Polymerketten im oberen Fall entspricht der Anzahl der Ketteninitiator- und somit Katalysatormolekülen. Im KKTP-Fall ist die maximale Kettenanzahl unabhängig von der Katalysatormenge und entspricht der Menge an KTA multipliziert mit dessen Adressierung.

Neben der enormen Effizienz des Polymerisationsprotokolls ist die aus dem Kettentransfer auf das KTA folgende Metallterminierung der Alkylketten zu nennen. Durch die KKTP ist die Synthese wohl definierter Metallalkyle, mit Zink-^[31], Magnesium-^[32] und Aluminiumterminierungen^[30, 33] möglich. Durch Versetzen dieser Metallalkyle mit reinem Sauerstoff wird die Bildung von maßgeschneiderten Polymeralkoholen, in Bezug auf deren Kettenlänge und Dispersität, ermöglicht. Als weitere Kettenendterminierungsreaktionen sind die Ausbildung von Thiolen, Thioether, Azide, Borate, Borane, Silyle, Aminen und Thiophenendgruppen zu nennen. Diese Materialien dienen dann als Ausgangsstoff für andere Prozesse wie reversibles Polymerrecycling, die Synthese oder Verwendung als Makroinitiatoren und Makromonomere zur Blockcopolymersynthese und zur Synthese neuartiger Polymere und Produkte. ^[32d, 32g, 34]

Dennoch gibt es ein fundamentales Problem der KKTP, das die Gruppe um J. R. Norton im Jahr 2011 genauer untersuchte. Wie eben beschrieben ist die Anzahl der Polymerketten in der koordinativen Kettentransferpolymerisation unabhängig von der Katalysatormenge. Daraus ergibt sich, dass das KTA zu Katalysator Verhältnis maximiert werden sollte, um teuren Übergangsmetallkomplex einzusparen. Hierbei stößt die Reaktion aber an ihre Grenzen. Durch Zugabe von mehr KTA wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten des Kettenaufbaus und des Kettentransfers stark auf die Seite des Transfers geschoben. Somit kommt die Polymerisation letzten Endes zum Erliegen. Norton schrieb dazu „[Die Kinetik der Reaktion folgt] erster Ordnung in der [Olefin-] sowie

[Katalysator-] und inverser erster Ordnung in [KTA-] Konzentration.“^[35] Je mehr KTA der Reaktion zugegeben wird, desto langsamer ist die Polymerisationsreaktion.

Eine koordinative Kettentransferpolymerisation kann in drei unterschiedliche Phasen unterteilt werden. All diese unterscheiden sich in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit der Kettenaufbaureaktion. Ribeiro *et al.* befasste sich im Jahr 2016 mit diesem Thema.^[36] Er beschrieb, dass es zu Beginn zu einer Initialphase kommt, in der die Aktivität stark abnimmt. Die zweite Phase ist die der konstanten Aktivität, in der das Kettenwachstum stattfindet. Die dritte Phase beschreibt den Kettenausfall und somit die Deaktivierung des Katalysators durch dessen Entfernung aus der Reaktionslösung. Da die Polymerketten zusammen mit dem Kettentransferagens ausfallen, nimmt die Konzentration des KTAs ab. Dies resultiert in einer anfänglichen Erhöhung der Polymerisationsaktivität (vergleiche Nortons inverse erste Ordnung). Ist kein oder unzureichend KTA für den Kettentransfer vorhanden, fällt der Polymerisationskatalysator zusammen mit der Polymerkette aus, was das Erliegen der Polymerisation bedeutet. Ein schematischer Verlauf der Polymerisationsaktivität gegen den Monomerumsatz ist in Abbildung 14 dargestellt.

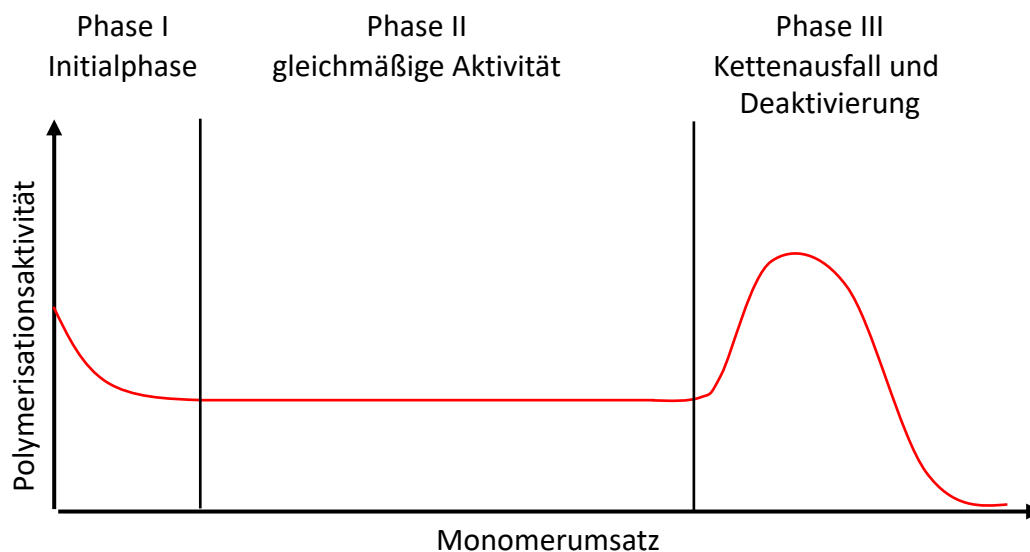


Abbildung 14: Schematischer Verlauf der Polymerisationsaktivität in der KKTP nach Ribeiro *et al.*. Es werden die Initialphase (Phase I) in der die Aktivität hin zu einem gleichmäßigen Plateau (Phase II) abnimmt gezeigt. Zuletzt ist die Phase III, die des Kettenausfalls und der Deaktivierung des Katalysators gezeigt.^[36]

Der Effekt der inversen ersten Ordnung wird auch an der Übersicht verschiedener Katalysatoren ersichtlich. Ein guter Überblick über das Thema der koordinativen Kettentransferpolymerisation kann anhand der Übersichtsartikel von R. Kempe aus dem

Jahr 2007^[28], L. R. Sita 2009^[29c], A. Valente 2013^[29a] und R. Mundi^[37] gewonnen werden. Im Folgenden werden fünf verschiedene Arbeiten und zugehörige Katalysatoren und Arbeiten genauer vorgestellt. Hierbei wird auch auf das fundamentale Problem der KKTP genauer hingewiesen. Es handelt sich hierbei um Katalysatoren basierend auf Metallen der Gruppe 3, 3d-Metallen, der Gruppe 4 und der Lanthanoide. Dies zeigt zudem die große Vielfalt an verschiedenen KKTP-fähigen Polymerisationskatalysatoren.

Pelletier befasste sich schon ganz zu Beginn der KKTP-Forschung mit lanthanoidbasierten KKTP-Katalysatoren. Diese sind eine Ergänzung der homogenen Ziegler-Natta Katalysatoren. Er verwendete Pentamethylcyclopentadienido stabilisierte Samariumkomplexe in Verbindung mit *n*-Butylethylmagnesium als Kettentransferagens.^[27c, 32h] Der Präkatalysator ist in Abbildung 15 dargestellt.

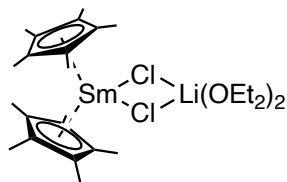


Abbildung 15: Molekülstruktur des von J.-F. Pelletier Pentamethylcyclopentadienido stabilisierten Samariumpräkatalysators.

In dieser Arbeit werden Polymerisationsaktivitäten zwischen $38 \text{ kg}_{\text{Et}} (\text{mol h bar})^{-1}$ bei einem Mg/Sm Verhältnis von 1000 und $1056 \text{ kg}_{\text{Et}} (\text{mol h bar})^{-1}$ ($\text{Mg}/\text{Sm} = 20$) beschrieben. Dies zeigt die starke, von Norton beschriebene, Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der KTA-Menge. Die Dispersitäten der Polymere liegen im Bereich zwischen 1.1 und 2.0 und einem Experiment mit 4.0. Letzteres wurde mit Ausfall der Magnesiumalkylverbindung durch steigende Molekulargewichte begründet. Das Ausbleiben des Kettentransfers zum Kettentransferagens resultierte in einer erhöhten β -H Eliminierungstendenz, was klassisch für Lanthanocenkomplekxkatalyse ist. Pelletier konnte Polyethylene mit Molekulargewichten von 400 g mol^{-1} – 3070 g mol^{-1} nach wässrig saurer Aufarbeitung erhalten. Der Adressierung des KTAs $N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}$ lag im Bereich von 0.72 und 1.37. Diese Zahl gibt an, wie viele Ketten sich im Vergleich zum theoretischen Möglichen (entspricht der Stoffmenge an KTA multipliziert mit der Funktionalität, für Diethylmagnesium 2) gebildet haben. Hierbei wird die experimentell bestimmte Stoffmenge des Polymers (Errechnet aus dem Molekulargewicht der Polymerketten und dem Monomergasverbrauch. Der Eingebachte Alkylrest aus dem KTA wird in die Rechnung mit einbezogen) durch die theoretische Stoffmenge dividiert. Die theoretische Menge

entspricht der Anzahl der Alkylierten am KTA multipliziert mit der Stoffmenge des KTAs. Die Formel ist im Folgenden dargestellt:

$$(1) \quad \frac{N_{\text{exp}}}{N_{\text{theo}}} = \frac{\frac{m_{\text{Monomer}}}{Mn_{\text{Polymer}} - M_{\text{R}}}}{n_{\text{KTA}} \cdot x}$$

Hierbei entspricht m_{Monomer} der Masse an Monomer, Mn_{Polymer} der Molmasse des Polymers, M_{R} die Masse des Rests an KTA (Ethylrest am Beispiel von Triethylaluminium), n_{KTA} der Stoffmenge des KTAs und x der Anzahl der Alkylketten am KTA.

Somit konnte Pelletier die Verlängerung jeder Alkylkette des KTAs ermöglichen. Des Weiteren beschrieb er zwei Experimente mit einem Adressierungsgrad des KTAs von 2.0 und 8.5. Somit haben sich deutlich mehr Ketten als theoretisch möglich ausgebildet. Dies geschieht nach dem Ausfallen der Magnesiumalkylverbindung. Dabei nahm die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettentransfers ab und es kam zu β -H Eliminierung der weiterwachsenden Ketten am Samarocenkatalysator.

Die verlängerten Magnesiumalkyle wurden des Weiteren mit ϵ -Caprolacton oder Methacrylsäuremethylester umgesetzt, um neutral-polare Diblockcopolymere zu erzeugen oder es wurden durch klassische Grignardreaktionen langkettige Alkane, Alkohole, Säuren, Olefine und Silane gebildet (Abbildung 16). Pelletier beschreibt eine Erhöhung des Molekulargewichts durch die Copolymerisation bei geringbleibender Dispersität (1.1 PE-PMMA; 1.26 PE- ϵ CL).

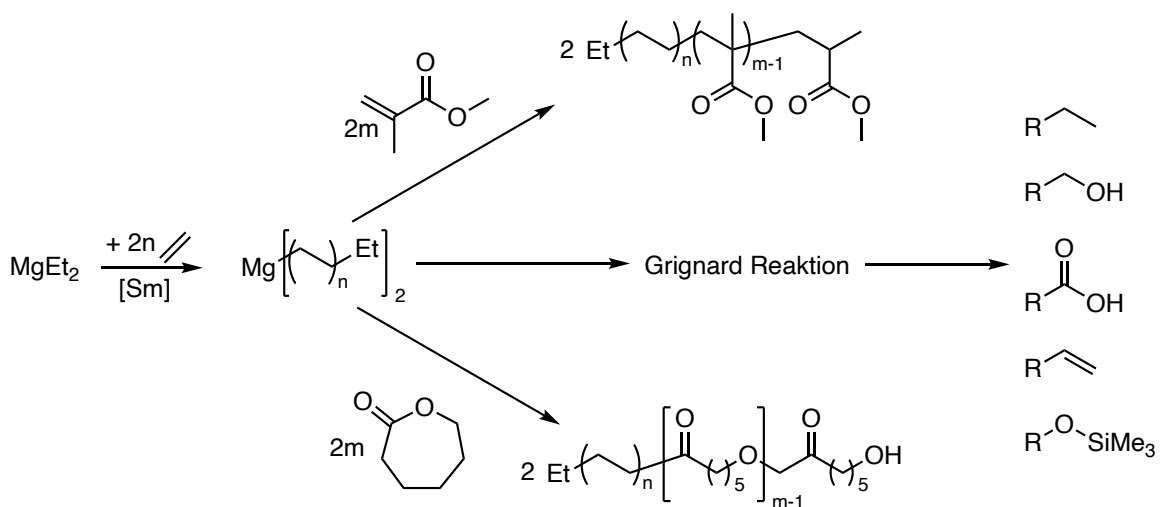


Abbildung 16: Von Pelletier *et al.* beschriebene Kettenendfunktionalisierungsreaktionen der langkettigen Magnesiumalkylverbindungen.^[27c]

Britovsek und van Meurs beschrieben einen Bis(imino)pyridin stabilisierten Eisenkomplex, der in der Lage die koordinative Kettentransferpolymerisation von Ethylen erstmals mit Diethylzink durchzuführen. Der Präkatalysator (Abbildung 17) wird mittels Methylaluminoxan (MAO) aktiviert.^[38]

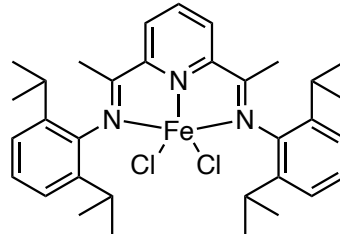


Abbildung 17: Von Britovsek und van Meurs entwickelter und untersuchter pincerligandstabilisierter Bis(imino)pyridineisen Präkatalysator.

Ohne Kettentransferagens wurde eine Hauptfraktion mit langkettigem Polyethylen ($M_n = 10000 \text{ g mol}^{-1}$) mit einer Dispersität von 19.2 erhalten. Kurzketzige Ethylenoligomere sind dabei auf den Kettentransfer zwischen dem Eisenkatalysator und dem im MAO vorhandenen AlMe_3 zurückzuführen. Durch die Zugabe von 100 Äquivalenten ZnEt_2 wurde der Anteil kürzeren Polymerketten deutlich erhöht ($M_n = 3000 \text{ g mol}^{-1}$). Es konnte dennoch ein hochmolekularer Polyethylenanteil detektiert werden. Dies spiegelte sich auch in der Dispersität von 36.8 wider. Durch die Zugabe von 500 Äquivalenten wurden kurzketzige Polyethylene (700 g mol^{-1}) mit einer Dispersität von 1.1 erhalten. Auch hierbei wird die inverse erste Reaktionsordnung der KKTP nach Norton deutlich. Die Aktivität nimmt geringfügig von $1944 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ auf $1404 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ ab. Neben der Hydrolyse der Zinkalkyle zur Erzeugung von Alkanen beschrieb Britovsek nach der Abtrennung des Eisenkatalysators die anschließende Zugabe von Ni(acac)_2 zur Erzeugung von poissonverteilten Alphaolefinen unter Ausnutzung des Nickeleffekts (Abbildung 7). Das Maximum der Poissonverteilung konnte anhand der Reaktionszeit und somit dem Ethylenumsatz zu höheren Molekulargewichten verschoben werden.

Die Gruppe um Sita befasst sich ausgiebig mit der koordinativen Kettentransferpolymerisation.^[29c, 31a-g, 34h, 34i, 39] Frühe Arbeiten befassen sich mit der halbmetalloccenkatalysierten KKTP von Ethylen mit Diethylzink.^[39b] Der Präkatalysator ist in Abbildung 18 dargestellt.

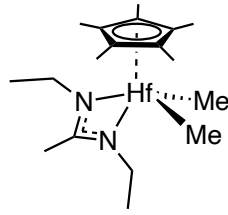


Abbildung 18: Von Zhang *et al.* entwickelter Halbmetallocenhafniumkomplex zur Katalyse der KKTP von Ethylen mit Diethylzink.

Die Dispersität aller erhaltenen Polymere ist < 1.1 mit Molekulargewichten zwischen 665 g mol^{-1} und 466 g mol^{-1} . Bei einem Zn/Hf Verhältnis von 20 betrug die Aktivität $118 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ und nahm auf $83 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ bei Zn/Hf = 200 ab. Des Weiteren beschrieb Zhang *et al.* die KKTP von Propylen mit Diethylzink zur Erzeugung von ataktischem Polypropylen mit Molekulargewichten zwischen 1450 g mol^{-1} und $111000 \text{ g mol}^{-1}$.^[39a] Durch die Zugabe von Triethylaluminium neben Diethylzink gelang es der Gruppe um Sita Propen und weitere Alphaolefine zu oligo- / polymerisieren. Dabei findet der Kettenttransfer vom Hafniumkatalysator auf Aluminium statt. Die Transfargeschwindigkeit ist hierbei höher als bei dem Kettenttransfer zu Zink. Aluminium überträgt wiederum die Ketten auf das Diethylzink und fungiert somit als Mediator zwischen Hf und Zn. Das Syntheseprotokoll wurde ternäre koordinative Kettenttransferpolymerisation genannt.^[39c]

Kretschmer *et al.* befasste sich im Jahr 2006 mit aminopyridinatligen stabilisierten Yttriumkomplexen. Diese sind in der Lage die koordinative Kettenttransferpolymerisation von Ethylen in Gegenwart von Aluminium durchzuführen. Der verwendete Präkatalysator ist in Abbildung 19 dargestellt.^[40]

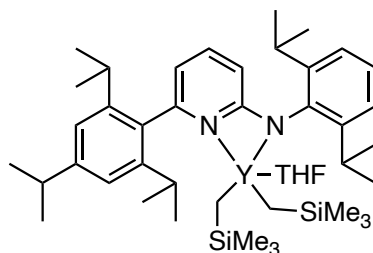


Abbildung 19: Von Kretschmer *et al.* vorgestellter Organoyttriumkomplex zur Katalyse der KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium.

Ohne die Zugabe eines Kettenttransferagens in Form von Triisobutylaluminiumoxan war der vorgestellte Katalysator nicht Polymerisationsfähig. Die Polymerisationsaktivität nahm

von $1080 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ ($\text{Al/Y} = 5$) auf $168 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ ($\text{Al/Y} = 100$) ab. Die gemessenen Dispersitäten der Polymere waren ab einem Al/Y Verhältnis von $50 < 1.1$. Das Molekulargewicht der erhaltenen Polyethylene nahm von 88100 g mol^{-1} auf 1460 g mol^{-1} durch die Erhöhung der Aluminiummenge ab. Die KKTP bei der Verwendung nicht hydrolysiertes Aluminiumalkyle (Trioctylaluminium, Triisobutylaluminium) war nur mit sehr geringen Aktivitäten von $40 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ beziehungsweise $80 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ möglich. Dies war auf die verstärkte Koordination der elektronenreicheren Aluminiumalkylen (Aluminoxane sind relativ gesehen elektronenärmer) an das Organoyttriumkation zurückzuführen. Durch die Verwendung unterschiedlicher KTAs war die Kettenendfunktionalisierung und Erzeugung von Polymeralkoholen möglich (Abbildung 20).^[40]

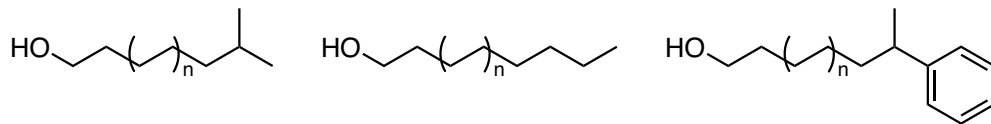


Abbildung 20: Variabilität der organoyttriumkatalysierten KKTP nach Kretschmer *et al.* zu unterschiedlichen kettenendfunktionalisierten Polymeralkoholen.

Die Gruppe um Kempe befasste sich mit guanidinatoligandstabilisierten Titaniumkomplexen und deren Anwendung in der KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium.^[30, 41] Der verwendete Präkatalysator ist in Abbildung 21 dargestellt.

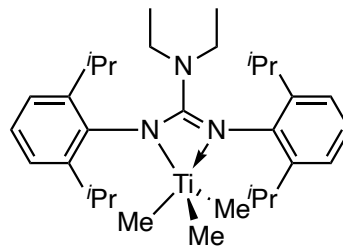


Abbildung 21: Guanidinatoligandstabilisierter Titaniumkomplex der Gruppe um Kempe.

Die Methylierung der Chloridreste am Titanpräkatalysator übte sich positiv auf die Polymerisationsaktivität aus. In der KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium konnten enorm hohe Aktivitäten erreicht werden ($2300 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ – $15400 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$). Das System tolerierte dabei ein außerordentlich hohes KTA/Katalysator Verhältnis von 10000 mit der hohen Aktivität von $15400 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$. Die Adressierung des Triethylaluminiums lag dabei bei 0.1 – 0.8. Die Dispersität der Polymere von 2 wies darauf hin, dass es sich hierbei um eine irreversible KKTP handelte (vgl. *single-site* Katalysator).

Dies wurde anhand einer zeitabhängigen Polymerisationsstudie mit steigendem Ethylenumsatz bestätigt. Das gemessene Molekulargewicht nahm mit steigendem Ethylenumsatz nur geringfügig zu. Durch die Irreversibilität ging die Einstellbarkeit des Molekulargewichts mit dem Ethylenumsatz verloren. Dieses System weißt keine vollständige Adressierung des Kettentransferagens auf, was die Atomeffizienz der Reaktion schmälert.^[41]

Die fünf vorgestellten Systeme zeigen deutlich die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von dem Kettentransferagens zu Katalysator Verhältnis. Eine drastische Erhöhung des KTA/Katalysator Verhältnis > 1000 zur Einsparung des teuren Katalysators schien bis zu den Arbeiten von Obenauf^[30, 41] nicht möglich. Obwohl dieser Katalysator nun hohe Kettentransferanzmengen tolerieren konnte, schien er aber nicht die Lösung des Problems der ersten inversen Reaktionsordnung zu sein. Durch die Irreversibilität des Kettentransfers ist die Einstellbarkeit des Molekulargewichts nicht mehr oder nur bedingt möglich. Des Weiteren ist durch die geringe Adressierung des Kettentransferagens die Atomeffizienz der Reaktion erniedrigt.

3.6 Die Koordinative Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators

Ein Ansatz, das fundamentale Problem der koordinativen Kettentransferpolymerisation zu lösen, basiert auf den Arbeiten von Britovsek.^[38a] Britovsek beschrieb einen Kettenaustausch mittels $\text{Ni}(\text{acac})_2$ unter Ausnutzung des Nischeffekts. Dabei wurden im Anschluss zur KKTP die verlängerten Alkylketten als Alphaolefine eliminiert. Diese beiden Katalysatoren konnten aber nicht nebeneinander simultan in einer Reaktion genutzt werden.

Das Problem der Reaktionskinetik inverser erster Ordnung nach Norton^[35] könnte aber durch die räumliche Trennung der Kettenaufbau- und Kettenabbruchreaktion umgangen werden. Dafür müssen beide Reaktionen simultan nebeneinander als Tandemreaktionen ablaufen können. Hierbei würden die Produkte als wertvolle Alphaolefine eliminiert. Abbildung 22 zeigt eine schematische Darstellung der Tandemreaktion.

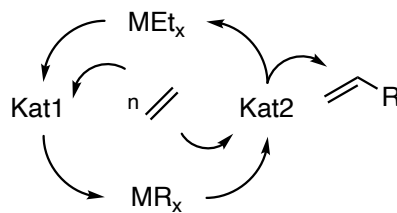


Abbildung 22: Schematische Darstellung der koordinativen Kettentransferpolymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators (Kat2). Kat1: Polymerisationskatalysator. $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$ ($x = 2$); Al ($x = 3$)

Der Polymerisationskatalysator Kat1 verlängert Ethylen und transferiert die Ketten im Sinne der KKTP auf das Kettentransferagens M. Ein zweiter Katalysator, der Kettenaustauschkatalysator Kat2, eliminiert verlängerte Alkylketten als Alphaolefine und rezykliert dabei das Kettentransferagens als MEt_x . Dieses kann nun wieder im Laufe des Reaktionszyklus verwendet und verlängert werden. Hierbei handelt es sich um eine äußerst atomökonomische Reaktion. Das Kettentransferagens wird „katalytisch“ eingesetzt und die Menge an Produkt ist durch die Eliminierungsreaktion unabhängig von der Katalysator- und Kettentransferagensmenge. Somit ergibt sich eine Lösung des fundamentalen Problems der KKTP.

Cariou stellte im Jahr 2015 ein $\text{Fe} - \text{Zn} - \text{Fe}$ System, das in der Lage war, den in Abbildung 22 beschriebenen Tandemprozess zu katalysieren. Sie verwendeten den von Gibson

vorgestellten Eisenkatalysator^[38a] als Kettenaufbaukatalysator. Die verwendeten Katalysatoren sind in Abbildung 23 dargestellt.^[42]

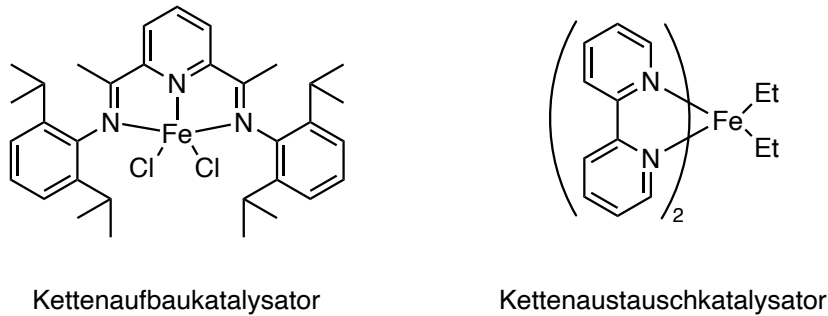


Abbildung 23: Von Cariou und Shabaker verwendete Katalysatoren für die koordinative Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators.

Cariou und Shabaker beschäftigten sich mit der Kettenaustauschreaktion. Sie stellten fest, dass die Verdrängungsreaktion der verlängerten Zinkalkyle unter Ethylenatmosphäre mithilfe des Kettenaustauschkatalysators aus Abbildung 23 rechts nur zu etwa 85 % stattfand und dafür über 17 Minuten benötigt wurden. Die Verwendung eines Nickelkettenaustauschkatalysators führte zur Vergiftung des Polymerisationskatalysators. Dies resultierte in einer Deaktivierung der Reaktion. Die relativ langsame und unvollständige Verdrängungsreaktion führte nach wässrig saurer Aufarbeitung zu einer Produktmischung aus Alphaolefinen und Alkanen. Dabei schwankte der Anteil an Olefinen zwischen 64 % und 93 %. Es wurden Aktivitäten zwischen $456 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ und $1448 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ erzielt. Unter Verwendung unterschiedlicher Kettentransferagensmengen konnte die Produktverteilung der Alphaolefine eingestellt werden. Hohe KTA-Mengen resultierten in kurzkettigen Produkten, wobei geringe KTA-Mengen längerkettige Produkte begünstigten.^[42]

Zusammen mit der Sasol Germany GmbH reichte die Gruppe um Kempe ebenfalls im Jahr 2015 ein Patent zur koordinativen Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators ein.^[43] Dem Patent folgten zwei Publikationen im Jahr 2017^[44] und 2018^[45].

Gollwitzer *et al.* stellte 2017 einen guanidinatioligandstabilisierten Yttriumkomplex vor, der in der Lage war, die KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium durchzuführen. Die Zugabe von Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel resultierte in der oben beschriebenen Tandemreaktion. Der verwendete Yttriumpräkatalysator ist in Abbildung 24 dargestellt.

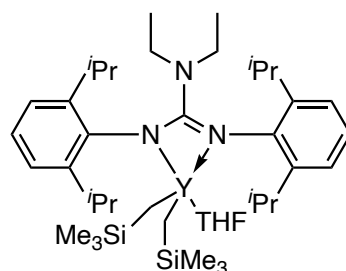


Abbildung 24: Von Gollwitzer *et al.* vorgestellter Yttriumpräkatalysator für die koordinative Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Nickel Kettenaustauschkatalysators.

Die Tandemreaktion zwischen Y-Al-Ni stellte sich als vielversprechend heraus. Der Yttriumkatalysator wurde nicht oder nur im sehr geringen Maße vom Nickelkatalysator vergiftet. Die nickelkatalysierte Kettenaustauschreaktion, mit Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel als Präkatalysator, fand vollständig und schnell statt. Die Verwendung von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und $\text{Ni}(\text{O}_2\text{R}^1)_2$ hingegen führte zu einer nicht vollständigen Austauschreaktion. Durch die Variation der Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer zueinander konnte das Produktspektrum eingestellt werden. Hohe Kettentransferagens- und Nickelmengen führten hauptsächlich zu 1-Buten (91 mol%). Durch die Verringerung der KTA- und Nickelmenge konnten kurzkettige Alphaolefine erhalten werden. Wurde die Nickelmenge weiter reduziert konnten Polymere mit olefinischen Endgruppen mit einer Dispersität von 1.3 und einem Molekulargewicht von durchschnittlich 850 g mol^{-1} erhalten werden. Das KTA wurde zwischen 4- und 78-mal wieder verwendet, was die enorme Atomökonomie dieser Reaktion zeigt. Dabei konnten Polymerisationsaktivitäten zwischen $88 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ und $156 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ erreicht werden. Die gebildeten Alphaolefine wurden im Laufe der Reaktion nicht erneut inseriert. Dies hatte zur Folge, dass sich nur lineare Produkte ausgebildet haben. Die Produkte folgen einer Schulz-Flory Verteilung.^[44] Die Schulz-Flory Verteilung wird über den sogenannten K-Faktor genauer beschrieben. Dieser Faktor gibt die Insertionswahrscheinlichkeit eines weiteren Monomers an. Die Eliminierungswahrscheinlichkeit entspricht somit $1-K$. K-Faktoren <1 beschreiben eine Oligomerisationsreaktion >1 eine Polymerisationsreaktion. Je kleiner der Faktor ist, desto schmäler ist die Produktverteilung. Ein K-Faktor gegen 0 beschreibt die Dimerisierung von Monomeren. Dies ist exemplarisch an der Oligomerisation von Ethylen in Abbildung 25 unter der Ausbildung von α -Olefinen gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit der Kettenaufbaureaktion ist K, die der Abbruchreaktion $1-K$.

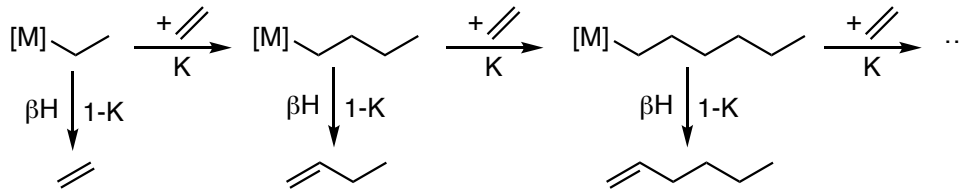


Abbildung 25: Exemplarische Visualisierung des K-Faktors. Er gibt die Insertionswahrscheinlichkeit eines weiteren Monomers an. $1-K$ gibt die Wahrscheinlichkeit der Abbruchreaktion (in diesem Fall β -H Eliminierung zu den jeweiligen Olefinen) an.

Errechnet wird der Faktor aus dem Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeit Kettenaufbau- ($K_{\text{Kettenaufbau}}$) und der Kettenabbruchreaktion ($K_{\text{Kettenabbruch}}$). In der Praxis wird der K-Faktor aus dem Quotienten der Stoffmengen der verlängerten (n_{n+1}) und der nichtverlängerten (n_n) Fraktion errechnet. Diese Annahme ist valide, da in einem Autoklav unter konstanten Bedingungen gearbeitet wird.^[46]

$$(2) \quad K = \frac{K_{\text{Kettenaufbau}}}{K_{\text{Kettenabbruch}}} = \frac{n_{n+1}}{n_n}$$

Im darauffolgenden Jahr stellte die Gruppe um Kempe ein Ti-Al-Ni System vor.^[45] Dabei wurden die Kenntnisse vorgehender Arbeiten (Y-Al-Ni System^[44] und guanidinatoligandstabilisierte Titaniumkomplexe^[30, 41]) kombiniert. Durch den irreversiblen Charakter der Kettentransferreaktion wurde die Einstellbarkeit der Reaktion verloren. Durch die Variation des Ti/Al Verhältnis konnte die Kettenlänge der erhaltenen Polymere mit olefinischen Endgruppen eingestellt werden. Hohe Aluminiummengen, relativ gesehen zu Titan, begünstigten die Ausbildung kürzerer Ketten. Es konnten Polymere mit Molekulargewichten zwischen 260 g mol^{-1} und 7000 g mol^{-1} mit einer Dispersität von 2 erhalten werden. Die Polymerisationsaktivitäten hingegen waren hoch, wie zuvor in den Arbeiten von Obenauf *et al.* festgestellt, und lagen bei $6000 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ bis $15000 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$. Auch hier konnte keine Reinsertion der gebildeten Produkte festgestellt werden.^[45]

2020 stellte die Gruppe um Ahmadi ein Ni-Zn-Fe System vor.^[47] Die verwendeten Präkatalysatoren sind in Abbildung 26 dargestellt.

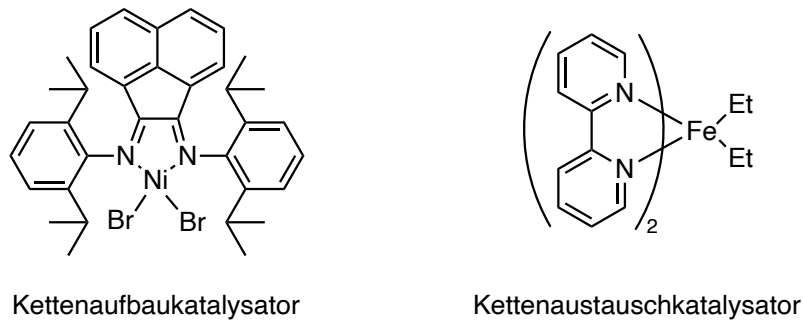


Abbildung 26: Von der Gruppe um Ahmadi verwendeten Präkatalysatoren für die nickelkatalysierte koordinative Kettentransferpolymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Eisen Kettenaustauschkatalysators.

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Arbeiten, in denen sich nur lineare Produkte gebildet haben, wurde hierbei die Ausbildung hochverzweigter Polymere mit *branch-on-branch* Struktur und olefinischer Endgruppe berichtet. Die Verzweigung wird über den Nickelkatalysator mittels *chain-walking* Mechanismus erzeugt. Es wurden Aktivitäten zwischen $1700 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ und $640 \text{ kg (mol h bar)}^{-1}$ erreicht. Die Abnahme der Aktivität ist durch die Erhöhung der Eisenkatalysatormenge bedingt. Somit vergiftet der Eisenkatalysator den verwendeten Nickelkatalysator, was die Anwendbarkeit des Systems schmälert. Das Molekulargewicht der erzeugten Polymere lag zwischen $116500 \text{ g mol}^{-1}$ und 55100 g mol^{-1} . Die Kristallinitäten sind durch die hohe Verzweigungszahl sehr gering ($< 13 \%$).^[47]

Zusammenfassend lassen sich aktuell zwei verschiedene Systeme definieren. System 1 basiert auf M-Zn-Fe Katalysatoren, wobei der Eisenkatalysator keinen vollständigen Kettenaustausch durchführt. Die Polymerisationkatalysatoren tendieren zur Vergiftung durch den Eisenkatalysator. Das zweite System basiert auf M-Al-Ni. Die Verdrängungsreaktion zwischen Aluminium und Nickel läuft schnell und vollständig ab. Durch die Verwendung von Yttrium ist eine gute Einstellbarkeit der Produkte bei geringer Polymerisationsaktivität gegeben. Die Verwendung von Titaniumkomplexen erhöht die Aktivität auf ein attraktives Level, jedoch unter Verlust der Einstellbarkeit der Produkte aufgrund des irreversiblen Charakter des Kettentransfers.

4. Zielsetzung

Vorhergehende Arbeiten von Obenaus *et al.*^[30, 41] und Gollwitzer *et al.*^[44-45] zeigten, dass guanidinatoligandstabilisierte Metallkomplexe der Gruppe 3 und 4 sehr gute Polymerisationskatalysatoren im Sinne der koordinativen Kettentransferpolymerisation sind. Dennoch weisen sie zwei Probleme auf. Das Erste ist die geringe Aktivität der yttriumbasierten Katalysatoren und die starke Abhängigkeit dieser von der Kettentransferagensmenge (vgl. Reaktionskinetik inverser erster Ordnung^[35]). Dennoch bestechen sie durch den reversiblen Charakter des Kettentransfers in der KKTP Reaktion, was die Einstellbarkeit der Kettenlänge mit dem Monomerumsatz ermöglicht. In Verbindung mit einem Nickelkettenaustauschkatalysator ist die Steuerung der Produkte hin zur selektiven 1-Buten Synthese, der Synthese kurzkettiger und langkettiger Alphaolefine möglich.^[44]

Die Aktivität verbessert sich drastisch durch den Wechsel von Gruppe 3 auf Gruppe 4 Metallkatalysatoren in Form von guanidinatoligandstabilisierten Titaniumkomplexen. Durch den Wechsel ergibt sich eine weitere Koordinationsstelle am Metallzentrum. Bei den titaniumbasierten Katalysatoren geht aber der reversible Charakter des Kettentransfers der KKTP, und somit die leichte Einstellbarkeit der Produkte mit dem Monomerumsatz verloren.^[30, 41, 45]

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit guanidinatoligandstabilisierten Zirkoniumkomplexen und deren Anwendung in der koordinativen Kettentransferpolymerisation, sowie ihrer Anwendbarkeit in Verbindung mit einem Nickelkettenaustauschkatalysator. Dabei wird ein Hauptaugenmerk auf die Aktivität und den Charakter der KKTP (reversibel oder irreversibel) gelegt. Die Komplexe werden in der Poly- und Oligomerisation von Ethylen, sowie der Copoly- und Cooligomerisation von Ethylen mit Alphaolefinen (Propylen, 1-Buten, 1-Hexen) untersucht. Die Katalysatoraktivität und der Alphaolefineinbau wird in Abhängigkeit von Reaktionsparametern und des Katalysatordesigns genauer untersucht.

5. Hocheffiziente Koordinative Kettentransferpolymerisation von Ethylen

Wie zuvor dargestellt, wiesen bisher bekannte koordinative Kettentransfer Polymerisationskatalysatoren eine starke Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der Kettentransferagenskonzentration auf. Dies konnte mit dem fundamentalen Problem der koordinativen Kettentransferpolymerisation (KKTP) nach Norton erklärt werden.^[28-29, 29c, 35] Durch die Erweiterung des KKTP-Protokolls um einen Kettenaustauschkatalysator konnten verlängerte Alkylketten am Kettentransferagens (KTA) als wertvolle Alphaolefine eliminiert werden und das KTA damit rezykliert werden.^[42-45, 47] Die Menge an gebildeten Ketten ist hierbei aufgrund der unterstöchiometrischen Verwendung des KTAs unabhängig von der KTA und Katalysatormenge. Hierbei geht aber die Metallterminierung der Alkylketten am KTA verloren, was die Kettenendfunktionalisierung erschwert.

Bifunktionelle Katalysatoren, welche Kettenwachstum und -transfer gleichzeitig durchführen können, würden sich als Lösung dieses Problems erweisen und das Problem der inversen ersten Reaktionsordnung nach Norton lösen.^[48] Durch einen sterisch anspruchsvollen, monoanionischen Guanidinatoliganden ist nicht nur die Stabilisierung des Gruppe IV Zirkonium Metallzentrums in der Oxidationsstufe +4, sondern auch die Löslichkeit der Komplexe in apolaren Lösemitteln gegeben. Die drei weiteren monoanionischen Liganden ermöglichen die Ausbildung eines Kations durch die Eliminierung des Liganden, die Koordination eines Aluminats im Kettentransferzustand und die Koordination einer Polymerkette. Die Synthese des für die Katalyse der koordinativen Kettentransferpolymerisation verwendeten Präkatalysators **Et₂I** ist in Abbildung 27 dargestellt.

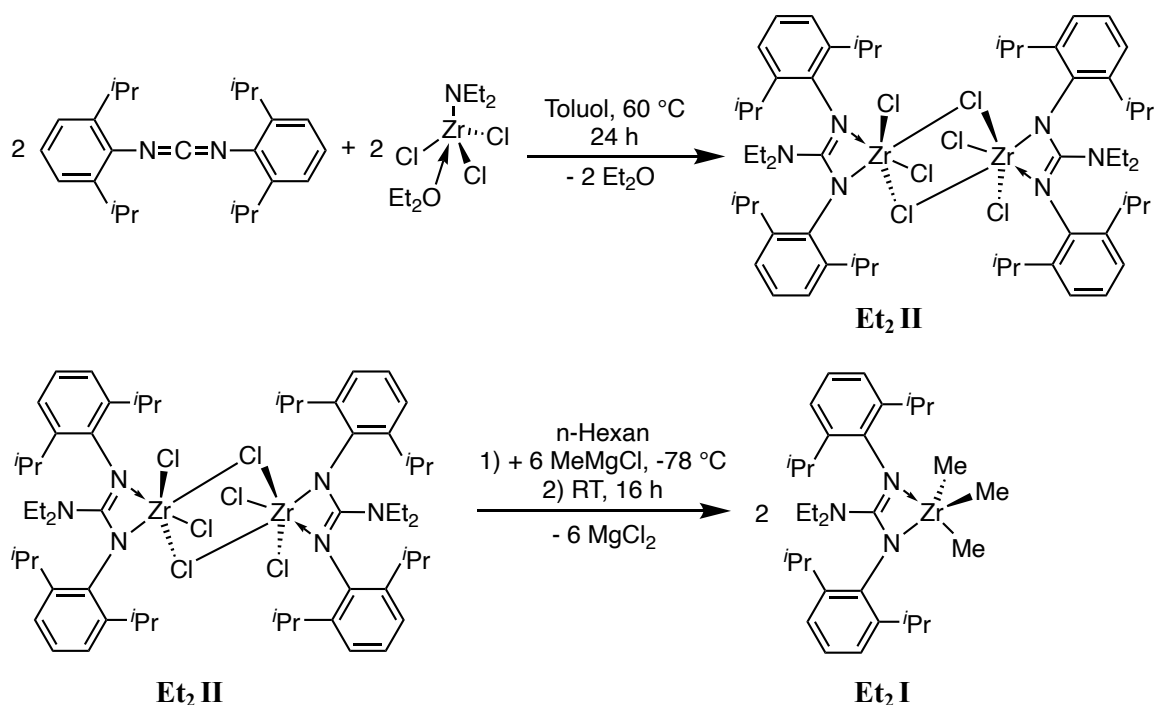


Abbildung 27: Synthese von Präkatalysator **Et₂ I** ausgehend von 2,6-Diisopropylcarbodiimid und Trichloridodiethylamidozirkonium(IV) Etherat und anschließender Methylierung mit MeMgCl.

Der Metallpräcursor Diethylamidotrichloridozirkonium(IV) Etherat wurde nach Brenner *et al.* hergestellt.^[49] **Et₂ I** kann mit einer Ausbeute von 74 % als farblose Kristalle erhalten werden. Beide metallorganischen Verbindungen **Et₂ I** und **Et₂ II** wurden anhand von Röntgeneinkristallstrukturanalyse genauer charakterisiert. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 28 dargestellt.

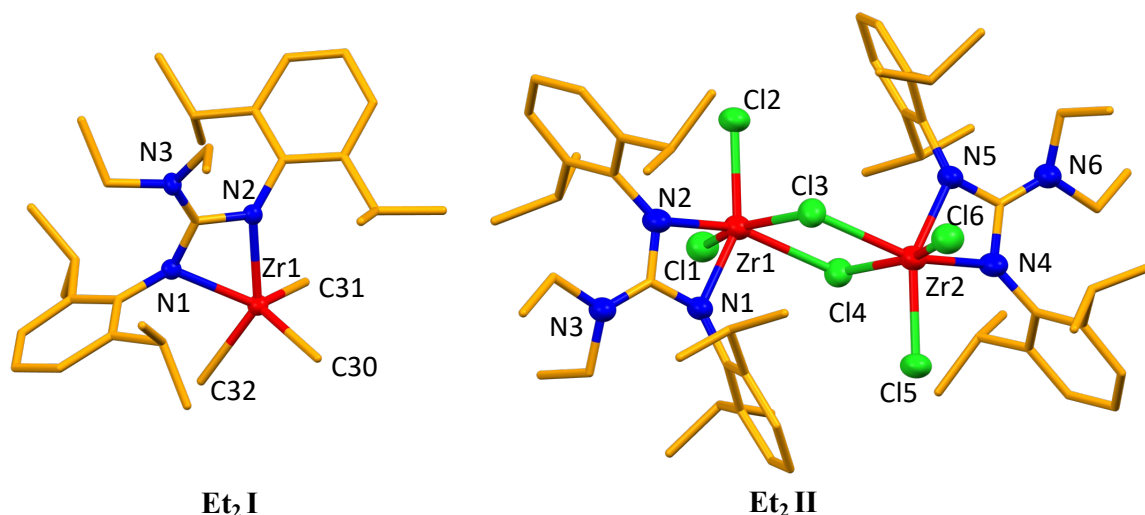


Abbildung 28: Röntgeneinkristallstrukturanalysen von **Et₂ I** und **Et₂ II**. Die Wasserstoffatome und etwaig vorhandene Lösemittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Das Metallzentrum in **Et₂ II** koordiniert in einem verzerrten Oktaeder vier Chlorido- und den Guanidinatoliganden. Da es sich um ein Dimer handelt wird lediglich auf eine Hälfte eingegangen. Die diskutierten Bindungswinkel und -längen sind bei der anderen Hälfte identisch. Hierbei bilden C11, C13, C14 und N2 die verzerrte Ebene und C12 sowie N1 die Spitzen des Oktaeders. Der N2–Zr1–C13 beträgt hierbei 157.4 °. Die Spitzen sind um 32.1 ° ausgelenkt (N1–Zr1–C12 147.9 °).

Nach der Methylierung wird das Metallzentrum in **Et₂ I** durch eine trigonale, bipyramidale Koordination mit N2 und C32 in den apikalen Positionen stabilisiert. Der N2–Zr1–C32 Winkel wird hierbei um 37 ° auf 142.1 ° verringert. Die trigonale Ebene wird durch C30, C31 und N1 ausgebildet. Wichtige Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 2 aufgezeigt.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslänge [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **Et₂ I** und **Et₂ II**.

Et₂ I		Et₂ II	
Zr1-C30	2.240	Zr1-N1	2.168
Zr1-C31	2.228	Zr1-N2	2.152
Zr1-C32	2.260	Zr1-C12	2.394
Zr1-N1	2.238	Zr1-C13	2.584
Zr1-N2	2.201	Zr1-C14	2.596
C 1-N1	1.338	Zr1-C11	2.388
C 1-N2	1.366	C1-N1	1.347
C 1-N3	1.346	C1-N2	1.376
		C1-N3	1.331
N2-Zr1-C32	142.1	C12-Zr1-N1	147.9
N1-Zr1-N2	59.2	N2-Zr1-C14	157.4
N1-C 1-N2	108.4	N1-Zr1-N2	60.5
N1-C 1-N2	106.4	N1-C 1-N2	106.4

Durch die Methylierung fällt die Verkleinerung des N1-Zr1-N2 Winkels um 1.3 ° von 60.5 ° auf 59.2 ° auf.

Die klassischen Polymerisationsexperimente wurden in einem 300 ml Stahlautoklaven mit internem Rührwerk und externem Wasserheizbad in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Der Monomergasverbrauch wurde mithilfe eines Flusskontrollers detektiert. Die Zugabe der Reaktanden erfolgte über Stammlösungen in Toluol im Ethylengasgegenstrom.

Nach der Aktivierung des Präkatalysators **Et₂ I** mit *N,N*-Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borat (NH⁺B⁻) ist er in der Lage, die Zieglerische Aufbaureaktion zu katalysieren.^[10a, 11b] Somit bilden sich in der koordinativen Kettentransferpolymerisation von Ethylen langkettige, aluminiumterminierte Alkylketten aus.

Bei ersten Polymerisationsstudien fiel eine sehr hohe Toleranz gegenüber der Kettentransferagensmenge bei, hoher Aktivität auf. Zur Abstraktion eines Methylgruppen und somit zur Aktivierung des Präkatalysators wurde *N,N*-Dimethylanilinium Tetrakis(pentafluorophenyl)borat (NH⁺B⁻) verwendet. Nach der Eliminierung eines Methanidoliganden als Methan wird das positiv geladene Metallzentrum durch Tetrakis(pentafluorophenyl)borat in Form eines nicht koordinierenden Kationen Anionen

Paars stabilisiert. Die Aktivierung mit 1.5 Äquivalenten NH^+B^- erwies sich hierbei als optimal. Dies ist der Studie in Abbildung 29 und Tabelle 3 zu entnehmen.

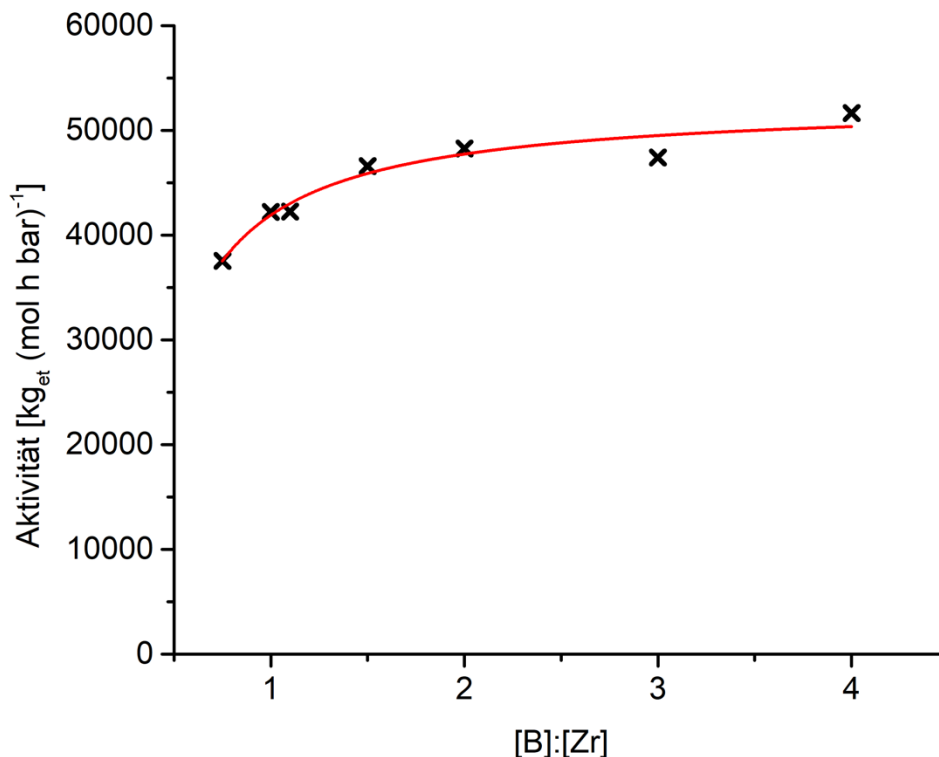


Abbildung 29: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Aktivator zu Katalysator-Verhältnis [B]:[Zr]. B = NH^+B^- ; Zr = **Et₂ I**. Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75$ ml; $n_{\text{Zr}} = 0.5$ μmol ; $n_{\text{TEAl}} = 2$ mmol; $p_{\text{et}} = 1.5$ bara; $T = 70$ °C; $V_{\text{et}} = 3$ l; 1000 rpm

Tabelle 3: Polymerisations- und Polymerdaten der Untersuchung der Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom [B]:[Zr]-Verhältnis.

[B]:[Zr]	Aktivität [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	$M_n^{a)}$ [g mol ⁻¹]	\bar{D}	$N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}^{b)}$ [%]
0.75	37 500	1360	1.3	94
1	42 200	1310	1.3	97
1.1	42 200	1350	1.3	95
1.5	46 600	1340	1.3	95
2	48 300	1360	1.3	94
3	47 400	1310	1.3	97
4	51 600	1350	1.3	95

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75$ ml; $n_{\text{Zr}} = 0.5$ μmol ; $n_{\text{TEAl}} = 2$ mmol; $p_{\text{et}} = 1.5$ bara; $T = 70$ °C; $V_{\text{et}} = 3$ l; 1000 rpm; a) nach wässrig saurer Aufarbeitung; b) $N_{\text{exp}} = m_{\text{et}} (M_n - M_{\text{ethyl}})^{-1}$; $N_{\text{theo}} = 3 n_{\text{TEAl}}$.

Es wurde die Verwendung von 0.75 bis 4 Äquivalente Borat, in Bezug auf das Metallzentrum Zirkonium untersucht. Eine Aktivierung mit einem [B]:[Zr] Verhältnis unter 1 führt zu geringen Polymerisationsaktivitäten. Eine weitere Erhöhung über 1.5 resultierte lediglich in einer geringen Aktivitätszunahme. Die Polydispersität der erhaltenen Polymere ist bei allen Experimenten mit 1.3 gleichbleibend gering. $N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}$ gibt die Adressierung des KTAs an. 100 % entspricht hierbei eine vollständige Verlängerung aller drei Alkylreste am KTA (Abbildung 30 Mitte oben). Als einzige Abbruchreaktion der Polymerisation wird der Kettentransfer vom Katalysator zum Aluminium angenommen. Das Ausbleiben von β -H Eliminierungsreaktionen kann nach wässrig saurer Aufarbeitung dieser Al-terminierten Polymerketten durch Abwesenheit olefinischer Protonenresonanzen und die Ausbildung von HDPE im ^1H -HT-NMR bestätigt werden.

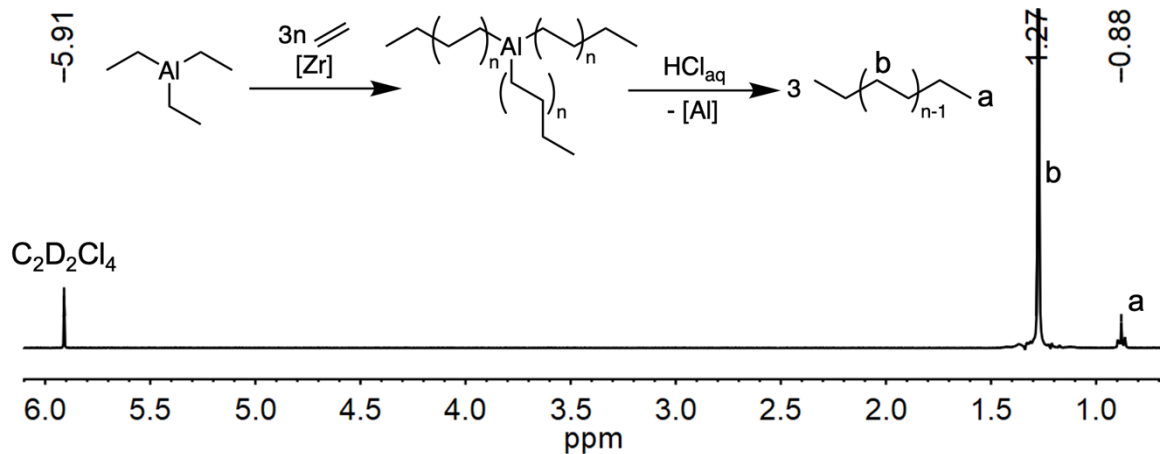


Abbildung 30: ^1H -HT-NMR des nach der KKTP wässrig sauer aufgearbeiteten HDPEs bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

Der verwendete Katalysator erwies sich bei einer Temperatur von $50\text{ }^\circ\text{C}$ als langzeitstabil. Nach einer Sättigungs- und Initialphase von 10 min blieb der Ethylenverbrauch für 45 min konstant, was in einer Polymerisationsaktivität von $5\ 200\ \text{kg}_{\text{et}}\ (\text{mol h bar})^{-1}$ resultierte. Eine Temperaturerhöhung führte zu einer Zunahme der Aktivität bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ auf $15\ 900\ \text{kg}_{\text{et}}\ (\text{mol h bar})^{-1}$, sowie bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ auf $32\ 600\ \text{kg}_{\text{et}}\ (\text{mol h bar})^{-1}$. Eine Polymerisation bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ stellte sich anfangs als aktiver dar, ist aber durch thermische Katalysatorzersetzung nicht attraktiv. Als Optimum wurde eine Temperatur von $70\text{ }^\circ\text{C}$ angesehen, da neben der hohen Aktivität und leicht abnehmender Langzeitstabilität vor allem die Löslichkeit des gebildeten $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ in Toluol gegeben ist. Der Ethylenfluss gegen die Polymerisationszeit sowie die Daten der Experimente und erhaltenen Polymere

sind in Abbildung 31 und Tabelle 4 dargestellt. Es ist eine Abnahme des Molekulargewichts der Polymere und eine Zunahme der Adressierung des Aluminiumketten ($N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}$) mit steigender Temperatur zu bemerken. Dies lässt sich durch die mit der Temperatur steigende Transfargeschwindigkeit der wachsenden Polymerkette zwischen Zirkonium Katalysator und TEAl erklären.

Tabelle 4: Polymerisations- und Polymerdaten der Untersuchung der Temperaturauswirkung.

Temperatur [°C]	Aktivität [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	$M_n^{\text{a)}$ [g mol ⁻¹]	\bar{D}	$N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}^{\text{b)}$ [%]
50	5 200	710	1.2	59
60	15 900	680	1.1	61
70	32 600	650	1.1	65
80	29 200	500	1.2	82

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75$ ml; $n_{\text{Zr}} = 0.5$ μmol ; $n_{\text{NH+B-}} = 0.75$ μmol ; $n_{\text{TEAl}} = 3$ mmol; $T = 70$ °C; $V_{\text{et}} = 3$ l; 1000 rpm; a) nach wässrig saurer Aufarbeitung; b) $N_{\text{exp}} = m_{\text{et}} (M_n - M_{\text{ethyl}})^{-1}$; $N_{\text{theo}} = 3 n_{\text{TEAl}}$.

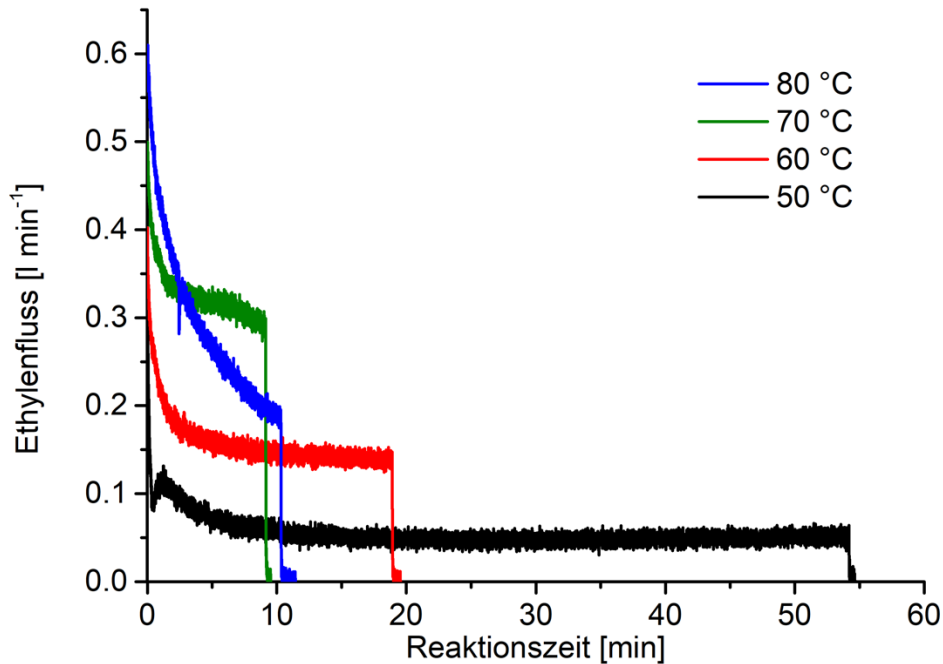


Abbildung 31: Ethylenfluss gegen die Reaktionszeit bei 50 °C, 60 °C, 70 °C und 80 °C. Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 0.5 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH+B-}} = 0.75 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{TEAl}} = 3 \text{ mmol}$; $p_{\text{et}} = 1.5 \text{ bara}$; $V_{\text{et}} = 3 \text{ l}$; 1000 rpm.

Im weiteren Verlauf wurde die Natur des Kettentransfers, ob reversibel oder irreversibel, untersucht. Hierfür wurden das Kettenwachstum während der ersten Monomerinsertionen zu Beginn der Polymerisation und die Verlängerung längerer Alkylreste genauer betrachtet. Dies wurde durch ein Experiment mit hoher KTA-Menge bei geringem Ethylenumsatz ermöglicht. In Abbildung 32 ist die Massenverteilung der linearen Alkane vom C4 bis C40 gezeigt. Bei steigendem Monomerumsatz wird die Verlängerung aller Ketten und eine gleichmäßige Verschiebung des Maximums zu längeren Alkanfraktionen deutlich. Dies spricht für einen reversiblen Kettentransfer in der KKTP. Die Gaschromatogramme und Massenverteilungen aller Experimente sind in Anhang 1 bis Anhang 3 dargestellt. Die K-Faktoren nehmen mit steigendem Ethylenumsatz zu, was den Übergang der Oligomerisations- zur Polymerisationsreaktion zeigt. Die K-Faktoren ergeben sich aus der Schulz-Flory Verteilung der Produkte und entsprechen der Insertionswahrscheinlichkeit eines Monomers.^[46b, 46d]

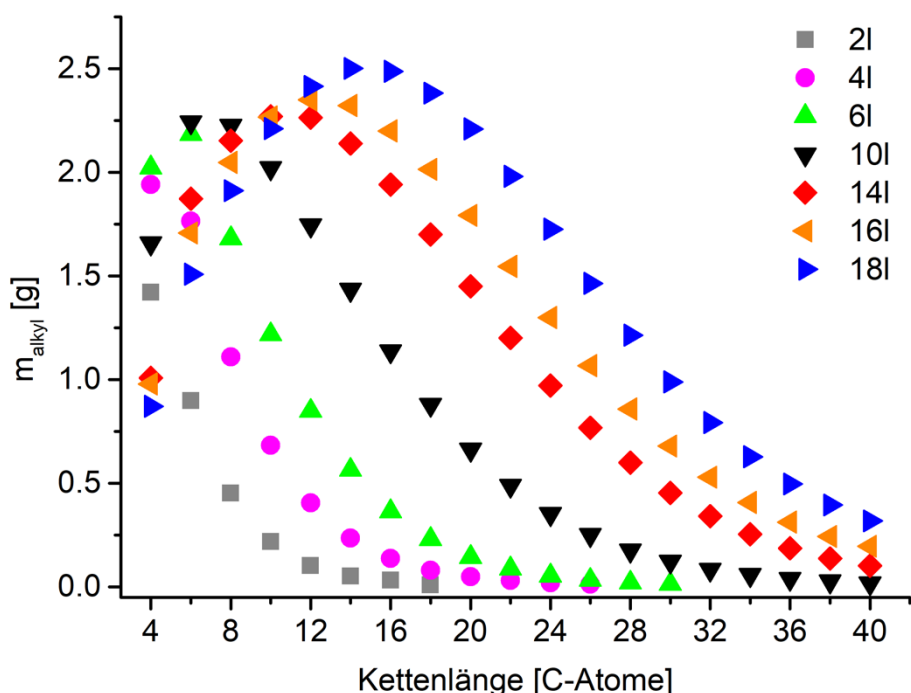


Abbildung 32: Massenverteilung der nach wässrig saurer Aufarbeitung erhaltenen Alkanfraktionen im Bereich C4 bis C40. Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 250 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH+B-}} = 1.1 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{TEAI}} = 50 \text{ mmol}$; $p_{\text{et}} = 2 \text{ bara}$; $T = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$; 1000 rpm .

Aus der Analyse am Anfang der Wachstumsreaktion wird der reversible Charakter des Kettentransfers ersichtlich. Um dies zu verifizieren, wurde auch das Wachstum längere Alkylreste betrachtet. Hierfür wurden bei einer geringeren Aluminiummenge im Abstand von 21 Monomerumsatz startend bei 101 Etylenumsatz Polymerproben aus dem Autoklaven entnommen und mittels HT-GPC analysiert und charakterisiert (Abbildung 33 und Tabelle 5).

Auch hier wird durch die Verschiebung der Maxima zu höheren Molekulargewichten der Molmassenverteilungskurven bei steigendem Ethylenumsatz das statistische Wachstum aller Polymerketten deutlich. Dies spricht für eine reversible KKTP-Reaktion. Gleiches gilt für die Dispersitäten der Polymermassenverteilung, die gegen 1 gehen. Weitere Daten der erhaltenen HDPE-Polymerproben sind Tabelle 5 zu entnehmen. Die Aktivität wurde aufgrund der Entnahme der Proben nicht bestimmt. Neben den wachsenden Polymerketten war eine steigende Adressierung des KTAs zu beobachten. Nach 121 Monomerumsatz können alle Ketten als vollständig adressiert angesehen werden (95 % - 100 %). In den Berechnungen wurden die Probenentnahmen und damit resultierende Abnahme der

Aluminiummenge mit in Betracht gezogen. Die geringe Polydispersität von 1.2 deutet auf einen schnellen Kettentransfer zwischen Zr und Al hin.

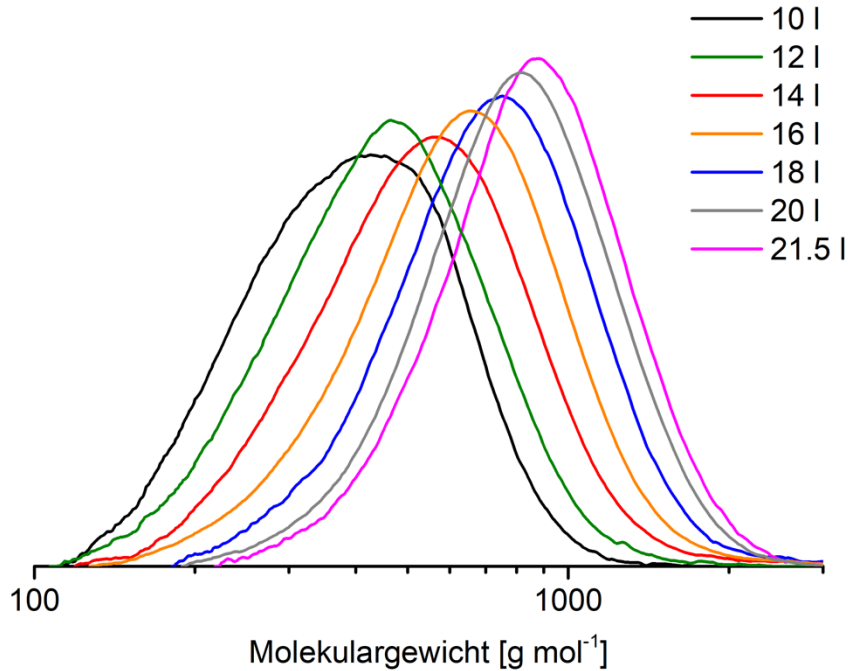


Abbildung 33: Gelpermeationschromatogramme der erhaltenen HDPE-Polymerproben. Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 275 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH+B-}} = 1.5 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{TEAl}} = 14.6 \text{ mmol}$; $p_{\text{et}} = 1.5 \text{ bara}$; $T = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$; 1000 rpm; Probenvolumen 8 ml.

Tabelle 5: Polymerdaten zur Untersuchung des Wachstumsprozesses. Die Probe nach 10 l wurde als Toluollösung und alle weiteren als getrocknete Polymere mittels HT-GPC untersucht.

V_{et} [l]	M_n^{a} [g mol ⁻¹]	D	$N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}^{\text{b}}$ [%]
10	350	1.2	89
12	400	1.2	95
14	470	1.2	96
16	550	1.2	96
18	650	1.2	95
20	720	1.2	97
21.5	780	1.2	99

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 275 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH+B-}} = 1.5 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{TEAl}} = 14.6 \text{ mmol}$; $p_{\text{et}} = 1.5 \text{ bara}$; $T = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$; 1000 rpm; Probenvolumen 8 ml a) nach wässrig saurer Aufarbeitung; b) $N_{\text{exp}} = m_{\text{et}} (M_n - M_{\text{ethyl}})^{-1}$; $N_{\text{theo}} = 3 n_{\text{TEAl}}$.

Aus Tabelle 5 wird ersichtlich, dass mit steigendem Monomerumsatz die Kettenlänge des erhaltenen HDPEs steigt. Um die Polymerisationsaktivität zu bestimmen und die Einstellbarkeit der Kettenlänge der Polymere zu zeigen wurden mehrere Experimente mit einem Al zu Zr Verhältnis von 20 000 durchgeführt. Es galt noch die Aluminiumterminierung der Alkylketten durch Oxidation der Kettenenden mit O₂ zu bestätigen.

Tabelle 6: Polymerisations- und Polymerdaten der Experimente mit einem Al zu Zr Verhältnis von 20 000 vollständige Adressierung aller Alkylketten, die Einstellbarkeit der Polymergewichte und die Oxidation der Kettenenden zu zeigen.

V _{et} [l]	Aktivität [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	Reaktionszeit [min]	M _n ^{a)} [g mol ⁻¹]	\bar{D}	N _{exp} /N _{theo} ^{b)} [%]
14	19 500	54	630	1.3	93
16	17 400	69	670	1.3	99
18	15 200	89	730	1.3	103
20	12 200	123	800	1.3	107
22	11 500	143	890	1.3	107
16 ^{c)}	14 800	82	760	1.3	93

Bedingungen: V_{tol} = 150 ml; n_{Zr} = 0.5 μmol; n_{NH+B-} = 1.5 μmol; n_{TEAl} = 10 mmol; p_{et} = 1.5 bara; T = 70 °C; 1000 rpm; a) nach wässrig saurer Aufarbeitung; b) N_{exp} = m_{et} (M_n – M_{ethyl})⁻¹; N_{theo} = 3 n_{TEAl}; c) mit O₂ gequenchet um nach wässrig saurer Aufarbeitung Polymeralkohole zu erhalten, 1000 ml Stahlautoklaven.

Mit steigendem Ethylenumsatz nehmen auch hier die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere zu. Die Dispersität ist gleichbleibend bei 1.3 was wiederum auf den schnellen, reversiblen Kettentransfer zwischen Zirkonium und Aluminium hinweist. Alle Ketten am TEAl werden im Laufe der Polymerisation vollständig adressiert. Die Aktivität ist bei allen Reaktionen über 10 000 kg_{et} (mol h bar)⁻¹. Die Abnahme der Aktivität ist dadurch zu erklären, dass diese über die komplette Reaktion ermittelt wird und hierbei der Katalysator über die Zeit an Aktivität verliert. Exemplarisch ist der Ethylenfluss gegen die Reaktionszeit vom 14 l, 18 l und 22 l Experiment in Abbildung 34 dargestellt.

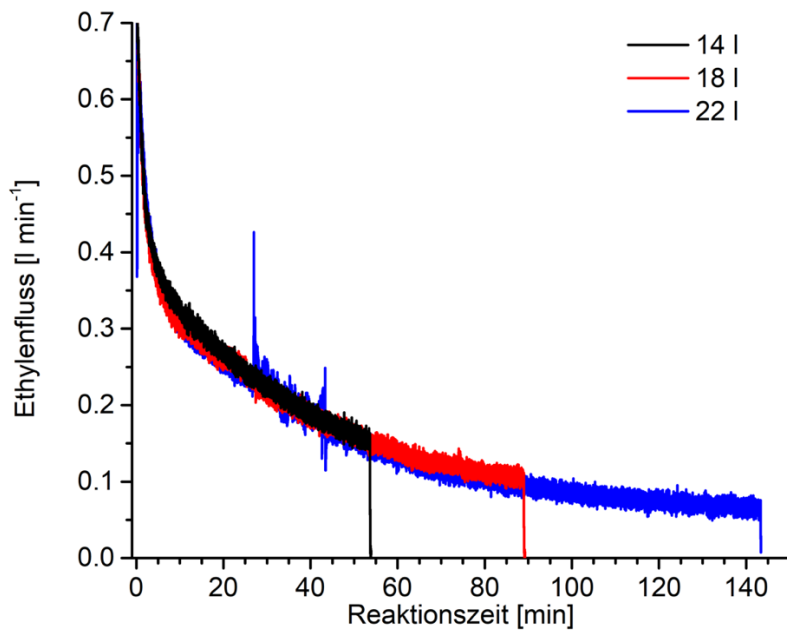


Abbildung 34: Vergleich des Ethylenflusses die Reaktionszeit bei 14 l (schwarz), 18 l (rot) und 22 l (blau) Ethylenumsatz.

Nach der Initialisierungsphase (0 – 10 min) kommt es zu einer gleichmäßigen Abnahme der Ethylenaufnahme.^[36] Im Laufe der Reaktion nimmt die Katalysatoraktivität durch Deaktivierungsprozesse leicht ab. Durch die Mittelung über die komplette Reaktionszeit ergibt sich die Abnahme der Aktivität bei höheren Monomerumsätzen.

Der Aktivitätsunterschied bei beiden 16 l Experimenten lässt sich durch die Verwendung unterschiedlicher Autoklaven erklären. Die Oxidationreaktion wurde in einem 1 000 ml Autoklaven mit elektrischer Heizeinheit durchgeführt, welche durch ihre sinusoidale Temperatursteuerung eine größere Auswirkung auf die Ethylenaufnahme hat. Diese ist stark temperaturabhängig.^[50] Die anschließende Oxidation der Kettenenden und wässrig saure Aufarbeitung der Polymere konnte alkoholterminiertes HDPE erhalten werden. Das ¹H-HT-NMR dieser Alkohole ist in Abbildung 35 dargestellt.

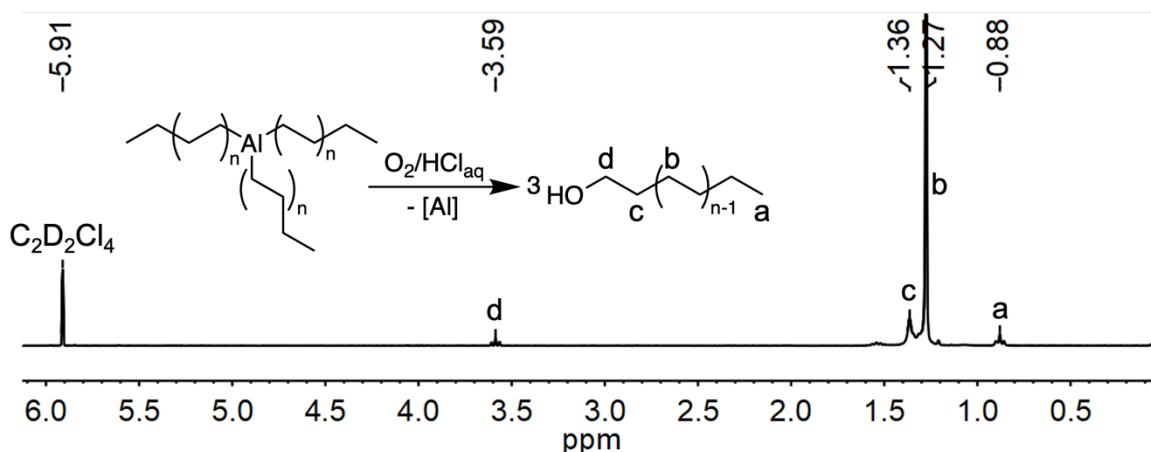


Abbildung 35: ^1H -HT-NMR des nach der Oxidation der Kettenenden wässrig-sauer aufgearbeiteten HDPE-OH bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Das Integral der Protonenresonanz d ist auf 2.00 normiert. Das Integral der Resonanz a ist 3.80.

Die Oxidation der Kettenenden bestätigt die Aluminiumterminierung der Alkylketten und somit den Kettentransfer der Polymerketten vom Zirkoniumkatalysator auf das KTA. Diese Oxidation findet aber nicht vollständig statt. Es werden 73 % aller Ketten Hydroxyfunktionalisiert. Polymeralkohole können zur Synthese von Blockcopolymeren als Makromonomere oder zur Synthese mikrophasenseparierter Polymere genutzt werden.^[34k, 34l] Die Berechnung der Funktionalisierung der Polymerketten kann durch in Abbildung 35 erwähnte Normierung der Protonenresonanz der CH_2 Gruppe am Alkohol auf 2 durchgeführt werden. Das Signal a entspricht der Protonenresonanz der CH_3 Endgruppe der funktionalisierten und unfunktionalisierten Polymere. Von diesem wird nun 3 abgezogen (entspricht der Protonenanzahl der Endgruppe der funktionalisierten Polymere). Dieser Restwert wird durch 3 dividiert, um den Anteil der nicht funktionalisierten Polymere zu erhalten. Durch die Division des Integrals einer CH_3 Protonenresonanz wird die entsprechende Anzahl der C-Atome erhalten. Die Rechnung ist im Folgenden dargestellt.

$$(3) \text{ Funktionalisierung} = 1 - \frac{I(\text{CH}_3_{\text{Kettenende}}) - 3}{3}$$

Aus den vorhergehenden Studien wurde klar, dass es sich bei verwendetem guanidinatoligandstabilisierten Zirkoniumkomplex um einen hoch aktiven Katalysator handelt, der sehr hohe Aluminiummengen toleriert und Ethylen reversibel im Sinne der KKTP polymerisiert.

Als nächstes wurde untersucht, ob für den Katalysator die Kinetik inverser erster Ordnung nach Norton in Bezug auf die KTA Konzentration, gilt.^[35] Hierfür wurden mehrere Experimente bei unterschiedlichen Aluminiummengen/-konzentrationen durchgeführt. Die Daten dazu sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Polymerisations- und Polymerdaten der Experimente zur Untersuchung der inversen ersten Reaktionsordnung in der KTA-Konzentration.

1/c TEAl [l mol ⁻¹]	Aktivität [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	M _n ^{a)} [g mol ⁻¹]	<i>D</i>	N _{exp} /N _{theo} ^{b)} [%]
50	54 600	950	1.2	88
38	45 500	760	1.2	83
33	41 700	650	1.2	78
25	32 600	650	1.1	65
19	26 700	520	1.1	60
15	21 800	500	1.1	51
10	14 600		flüssig	

Bedingungen: V_{tol} = 75 ml; n_{Zr} = 0.5 μmol; n_{NH+B-} = 0.75 μmol; p_{et} = 1.5 bara; T = 70 °C; V_{et} = 3 l; 1000 rpm; a) nach wässrig saurer Aufarbeitung; b) N_{exp} = m_{et} (M_n – M_{ethyl})⁻¹; N_{theo} = 3 n_{TEAl}.

Mit steigender Aluminiumkonzentration nimmt die Aktivität, wie von Norton beschrieben, in einer inversen ersten Ordnung ab. Dies ist grafisch in Abbildung 36 dargestellt. Dennoch ist die Aktivität im Vergleich zu literaturbekannten Systemen deutlich höher. Die Abnahme des Molekulargewichts und der Adressierung der Kettenenden ist durch die gleichbleibenden Monomermenge von 3 l Ethylen zu erklären. Es wird die selbe Menge an Monomer auf mehr Ketten verteilt. Mit steigenden KTA-Mengen nimmt auch die Dispersität ab, was sich durch die Steigerung der Transfargeschwindigkeit zwischen Zr und Al erklären lässt.

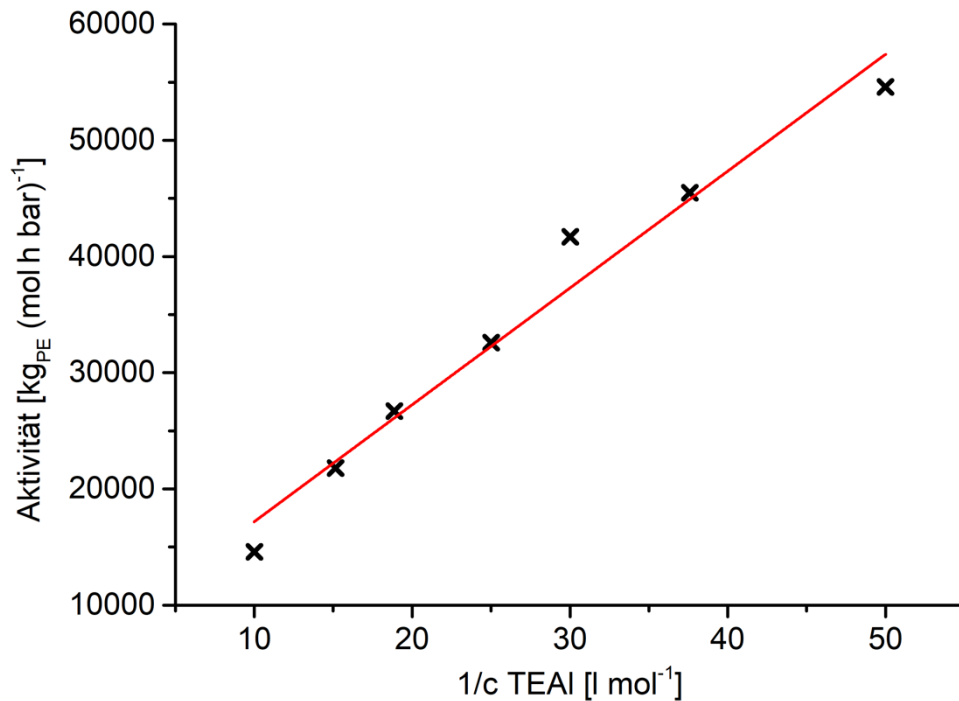


Abbildung 36: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der inversen TEAl Konzentration. Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 0.5 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH+B-}} = 0.75 \text{ } \mu\text{mol}$; $p_{\text{et}} = 1.5 \text{ bara}$; $T = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$; $V_{\text{et}} = 3 \text{ l}$; 1000 rpm.

Aus der Studie geht hervor, dass die Polymerisationsaktivität von der KTA-Konzentration abhängig ist. Demnach sollte bei einer Erhöhung der TEAl Menge, bei gleichbleibender Konzentration in der Toluollösung, die Aktivität nicht abnehmen. Hierfür wurden Experimente mit einem Al zu Zr Verhältnis von 10 000 bis 40 000 durchgeführt. Die Daten können Tabelle 8 entnommen werden

Tabelle 8: Polymerisations- und Polymerdaten der Experimente mit steigenden KTA-Mengen bei gleichbleibender Konzentration.

Al:Zr	V_{et} [l]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{et}} (\text{mol h bar})^{-1}$]	$M_n^{\text{a)}$ [g mol^{-1}]	\bar{D}	$N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}^{\text{b)}$ [%]
10 000	3	21 800	500	1.1	51
20 000	6	21 200	490	1.1	52
30 000	9	14 000	460	1.1	54
40 000 ^{c)}	12	11 400	480	1.03	52

Bedingungen: Lösungsmittel Toluol; $n_{\text{Zr}} = 0.5 \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH+B-}} = 0.75 \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 66.6 \text{ mM}$; $p_{\text{et}} = 1.5 \text{ bara}$; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; 1000 rpm; a) nach wässrig saurer Aufarbeitung; b) $N_{\text{exp}} = m_{\text{et}} (M_n - M_{\text{ethyl}})^{-1}$; $N_{\text{theo}} = 3 n_{\text{TEAl}}$; c) 1 000 ml Stahlautoklav.

Die Ethylenmenge wurde bei der Steigerung der KTA-Menge angepasst, um ähnliche Polymere (ca. 480 g mol^{-1}) zu erhalten und die Adressierung der Alkylketten konstant zu halten (ca. 52 %). Die Dispersität aller Polymere ist sehr gering. Bei einem Verhältnis von 40 000 konnte ein Wert von 1.03 ermittelt werden. Die Aktivität nimmt mit steigender KTA ab. Dies ist wieder durch die Mittelung über die ganze Reaktionszeit zu erklären. Wird der Monomergasfluss über die Reaktionszeit betrachtet, fällt die gleichbleibende Polymerisationsaktivität auf.

Das Experiment mit 12 l Ethylenumsatz wurde in einem größeren Autoklaven mit elektrischer Heizung durchgeführt, was den sinusoidalen Verlauf der Ethylenaufnahme erklärt. Die Monomeraufnahmen sind bei allen Experimenten bis zum Abbruch der einzelnen Reaktion nach den jeweiligen Umsätzen konstant. Dies zeigt, dass die Aktivität von der Aluminiumkonzentration, aber nicht von der Aluminiummenge abhängig ist (Abbildung 37).

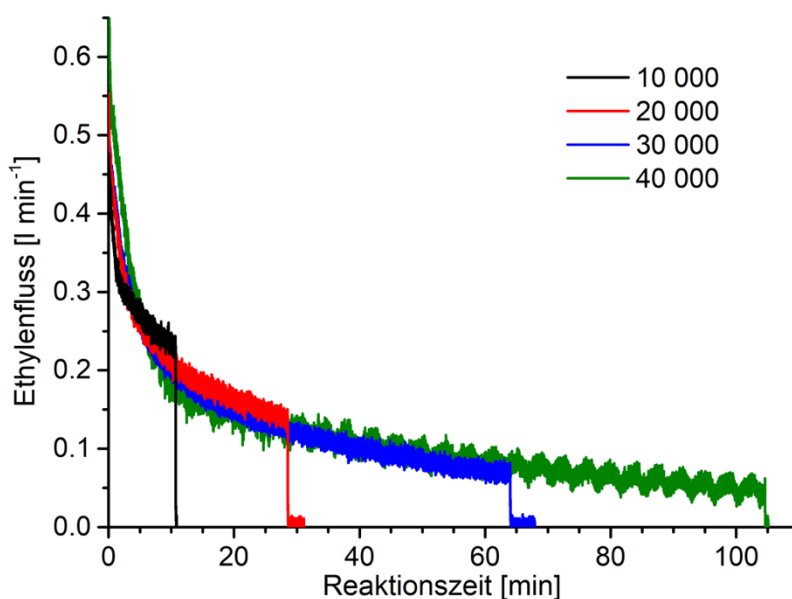


Abbildung 37: Ethylenfluss der Experimente zur Erhöhung der KTA-Menge bei gleichbleibender Al Konzentration. Die Experimente wurden nach 3 l (schwarz), 6 l (rot), 9 l (blau) und 12 l (grün) Ethylenumsatz abgebrochen. Bedingungen: Lösungsmittel Toluol; $n_{\text{Zr}} = 0.5 \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH}_4^+\text{B}^-} = 0.75 \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 66.6 \text{ mM}$; $p_{\text{et}} = 1.5 \text{ bara}$; $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um die hohe Aluminiumtoleranz und Polymerisationsaktivität zu erklären, wird von einem bifunktionellen Katalysator ausgegangen, der neben dem Kettenwachstum gleichzeitig auch den Kettentransfer zum KTA ermöglichen kann. Das postulierte, grundlegende Gleichgewicht in der Katalyse ist in Abbildung 38 gezeigt.

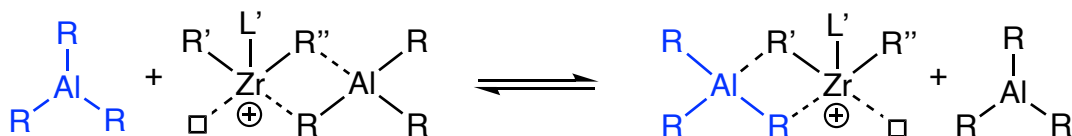


Abbildung 38: Postuliertes Transferegleichgewicht des bifunktionellen Katalysators. Neben der Koordination eines KTAs ist der Katalysator in der Lage weitere Polymerketten aufzubauen. Bei der Koordination eines weiteren KTA-Moleküls kann das erste eliminiert werden, was wiederum zu einer freien Koordinationsstelle am Katalysator führt.

Zur Schaffung eines vorläufigen Einblicks in den Aktivierungsprozess wurden temperaturabhängige NMR-Studien in Deuterobrombenzol durchgeführt. Nach Zugabe von NH_4^+B^- konnte die Bildung von Methan beobachtet werden. Dies lässt sich durch die

Eliminierung eines Methanidoliganden und somit die Bildung einer freien Koordinationsstelle erklären. Diese wird durch eine η^6 -Koordination des freien *N,N*-Dimethylanilin stabilisiert. Die zugehörigen Protonenresonanzen der Arylprotonen sind hierbei 6.94 ppm, 6.34 ppm und 6.30 ppm, sowie 2.73 ppm für die der Methylprotonen.^[51] Das zugehörige ¹H-NMR Spektrum ist in Abbildung 39 gezeigt. Hierbei wird die eben beschriebene Aktivierung dargestellt und mit dem Spektrum von freiem *N,N*-Dimethylanilin und dem Kation des Katalysators verglichen. Die Verschiebung der einzelnen Protonenresonanzen ist für den Tief- (2) und Hochfeldbereich (1) dargestellt.

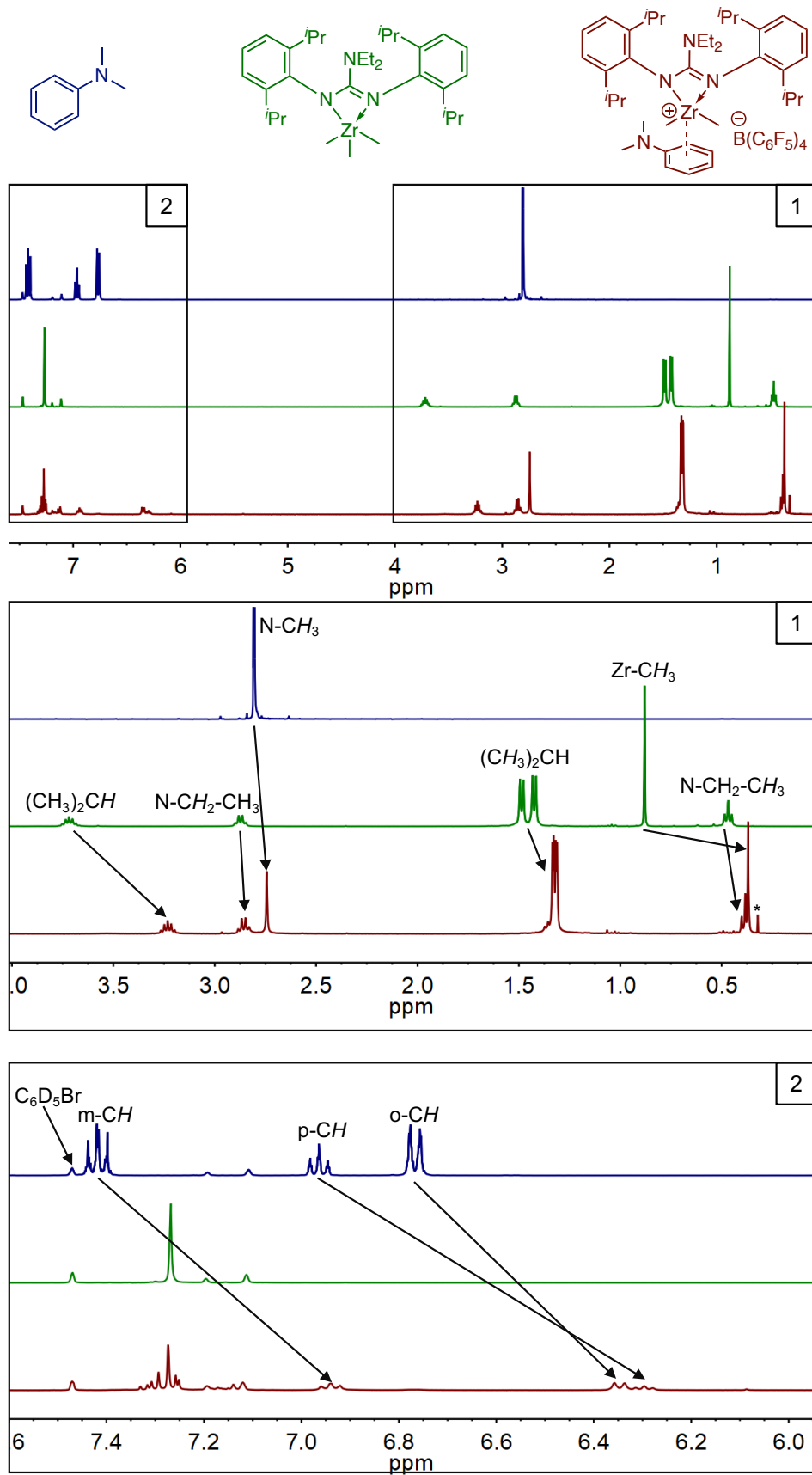


Abbildung 39: 400 MHz ¹H-NMR Studie von N,N-Dimethylanilin (blau), **Et₂ I** (grün) und **Et₂ I + NH⁺B⁻** bei -30 °C. 1 Vergrößerung des Hochfeld-, 2 des Tieffeldbereichs. Die durch

Koordination verschobenen Protonenresonanzen sind mit Pfeilen markiert. * zeigt die Bildung von Methan.

Nach Bildung des Zr-Kations erfahren durch die Eliminierung eines Methanidoliganden, der damit verbundenen Ausbildung des Zirkoniumkations und der η^6 -Koordination von N,N-Dimethylanilin, annähernd alle Protonenresonanzen einen Hochfeldshift. Die sich bei 0.32 ppm ausbildende Singulettresonanz kann auf die Ausbildung von Methan zurückgeführt werden. Das Kation wird durch das nicht koordinierende Anion $B(C_6F_5)_4^-$ stabilisiert. Dies kann durch eine ausbleibende Verschiebung der Fluorresonanzen im ^{19}F NMR-Spektrum bestätigt werden. (Anhang 4) Die Reaktionsgleichung für die Aktivierung des Präkatalysators ist in Abbildung 40 dargestellt.

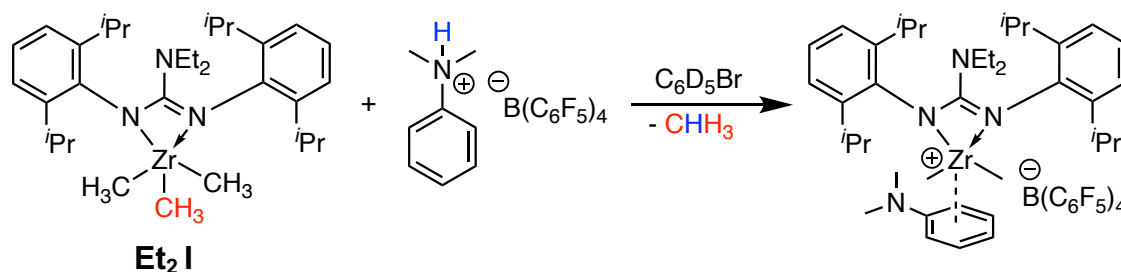


Abbildung 40: Aktivierung des Präkatalysators und Methanbildung durch Eliminierung eines Methanidoliganden.

Der Kettentransfer wurde mittels 1H -NMR in CD_2Cl_2 untersucht. Als Modellverbindung diente hierbei Trimethylaluminium (TMA). Es wurden temperaturabhängige Tieftemperatur 1H -NMR Studien bei äquimolarem Umsatz von **Et₂ I** mit TMA durchgeführt, um den Kettentransfer (Abbildung 41) zwischen Katalysator und KTA genauer zu betrachten.

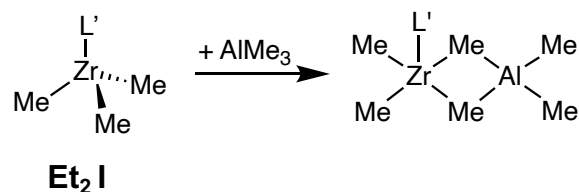


Abbildung 41: Umsatz von **Et₂ I** mit TMA zur Untersuchung des Kettentransfers zwischen dem Präkatalysator und dem Kettentransferagens.

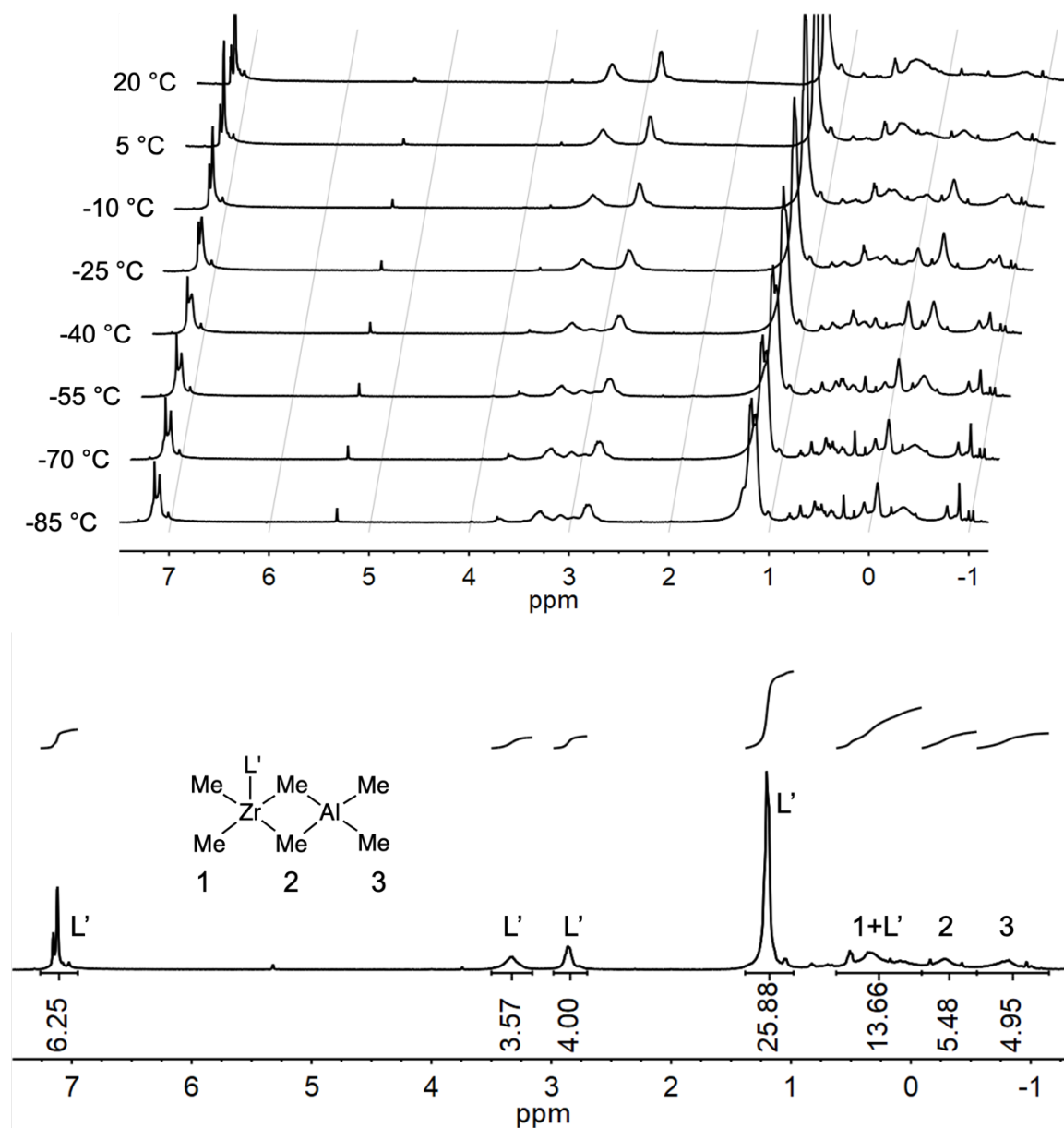


Abbildung 42 oben: Temperaturabhängige 400 MHz ^1H NMR-Studie von **Et₂I** + äquimolarer Menge TMA in CD_2Cl_2 . Unten: 5 °C Spektrum der temperaturabhängigen ^1H NMR-Studie.

Abbildung 42 oben zeigt die temperaturabhängige ^1H NMR-Studie der Reaktion von **Et₂I** und TMA. Durch die Veränderung der Spektren mit der Temperatur und die breiten Protonenresonanzen wird klar, dass die Koordination des TMA stark temperaturabhängig und dynamisch ist. Das Spektrum, das bei 5 °C aufgenommen wurde (Abbildung 42 unten), zeigt am besten den postulierten Kettentransfer zwischen Katalysator und dem Kettentransferagens. Diese Reaktion dient als Modellreaktion. Hierbei wurden die dem Liganden zugehörigen Resonanzen mit L' und die den Methylen zugehörigen mit 1, 2 und

3 markiert. Es kommt somit zur Ausbildung dreier breiter Resonanzen mit den Integralen 6 zu 6 zu 6 für Zr-Me (Resonanz 1 0.33 ppm überlagert von den zwei $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ Resonanzen des Ligandenrückgrates), Zr-Me-Al (Resonanz 2 -0.30 ppm) und Al-Me (Resonanz 3 -0.78 ppm). Quantenchemische Berechnungen ergaben aber, dass die Ausbildung einer Tetramethylaluminat Koordination bei Zr im Vergleich zu Lanthanidionen nicht begünstigt ist.^[52] Dennoch hat Zr eine starke Tendenz zur Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationsumgebung (vgl. Abbildung 28 links), was durch die verzerrte trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung im verwendeten Präkatalysator **Et₂ I** nicht erfüllt ist.

6. Die KKTP in Gegenwart eines Nickel-Kettenaustauschkatalysators

Et₂ I zeichnet sich als hochaktiver Polymerisationskatalysator aus, der die KKTP von Ethylen reversibel durchführen kann. Gollwitzer *et al.*^[44-45] beschrieb die Erweiterung der klassischen KKTP um einen Nickel-Kettenaustauschkatalysator, um zum einen das KTA als TEAl zu rezyklieren und die Produkte als wertvolle α -Olefine zu eliminieren. Hierbei konnte eine von der KTA-Menge unabhängige Produktmenge generiert werden. Der yttriumbasierte Katalysator zeichnete sich vor allem durch die gute Einstellbarkeit der Produktverteilung zwischen selektiver 1-Buten Synthese und der Synthese kurzkettiger sowie langkettiger α -Olefine aus. Die Aktivität lag hierbei zwischen 88 – 156 kg_{et} (mol h bar)⁻¹.^[44] Die Arbeiten mit titaniumbasierten KKTP Katalysatoren zeichneten sich durch eine höhere Aktivität (6 000 – 18 000 kg_{et} (mol h bar)⁻¹) aus, verlieren aber aufgrund des irreversiblen Kettenwachstums die Einstellbarkeit der Produkte.^[45] **Et₂ I** könnte nun durch den reversiblen Kettentransfer und die hohe Aktivität beide Systeme miteinander verbinden. Hierbei wurde die Cooligomerisation von Ethylen mit Propylen untersucht, um mehrfach methylierte α -Olefine zu erhalten, welche als Grundöle für die Schmiermittelherstellung dienen können.^[53] Des Weiteren konnte durch die Cooligomerisation ein Einblick in den Mechanismus der Olefininkorporation gewonnen werden. Das Schema der ablaufenden Reaktion ist in Abbildung 43 dargestellt.

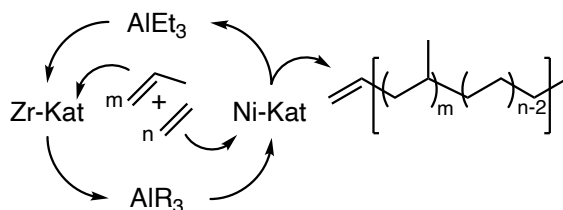


Abbildung 43: Schema der Koordinativen Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Nickel-Kettenaustauschkatalysators. Hierbei handelt es sich um eine Cooligomerisation von Ethylen und Propylen zur Synthese mehrfach methylverzweigter Alphaolefine.

Um die Cooligomerisation von Ethylen und Propylen zu ermöglichen, sind beide Monomere in der Reaktionslösung. Hierfür wurde das verwendete Lösungsmittel, 125 ml Toluol, vor der Zugabe von Ethylen mit Propylen abgesättigt, da nicht in einem *Cofeed* beider Monomere gearbeitet werden konnte. Die Experimente wurden in einem 300 ml Stahlautoklaven mit internem Rührwerk durchgeführt. Die Temperaturkontrolle erfolgte

hierbei über ein externes Wasserbad. Die Zugabe der Reaktanden erfolgte als Stammlösung in Toluol. Nach Zugabe aller Komponenten im Propylengegenstrom wurde das verwendete Lösungsmittel mit Propylen komplett abgesättigt. Die Ethylenzugabe erfolgte nach der Sättigungsphase von etwa 30 min. Hierfür wurde der Propylenhahn geschlossen, der Überdruck abgelassen und Ethylen aufgepresst. Der Monomergasverbrauch wurde mithilfe eines Flusskontrollers detektiert.

Der Aktivator wurde bei den Experimenten von NH^+B^- auf dMAO gewechselt, um einen langzeitstabilen Katalysator zu erzeugen. Dies ist deutlich durch die Darstellung des Ethylenflusses gegen die Reaktionszeit in Abbildung 44 zu erkennen. Bei den Experimenten konnte des Weiteren festgestellt werden, dass **Et₂ I** in der Lage ist, gebildete Alphaolefine wieder zu insertieren. Somit konnten verzweigte Produkte erzeugt werden. Die Reaktionsbedingungen der Oligomerisation und die Analyse der Produkte sind in Tabelle 9 aufgezeigt.

Tabelle 9: Reaktionsbedingung der Aktivierung des Katalysators mit dMAO und NH^+B^- .

Aktivator	Aktivität ^{a)} [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	Kettenlänge [C-Atome]	Verzweigung pro	
			Kette	C ₁₀₀₀
NH^+B^-	10 000	9	0.03	3
dMAO	4 800	17	0.31	16

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 0.5 \text{ } \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 26 \text{ mM}$; $c_{\text{Ni(COD)}_2} = 26 \text{ } \mu\text{M}$; $n_{\text{dMAO}} = 250 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{NH}^+\text{B}^-} = 0.75 \text{ } \mu\text{mol}$; $V_{\text{et}} = 10 \text{ l}$; 1000 rpm, $T = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$

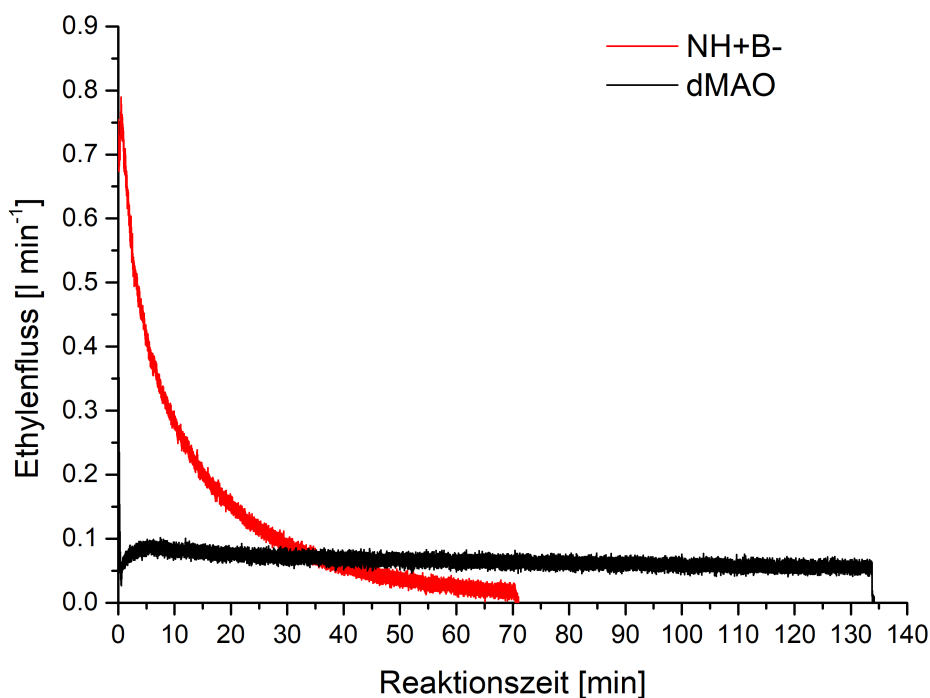


Abbildung 44: Darstellung des Ethylenflusses gegen die Reaktionszeit bei der Aktivierung des Präkatalysators **Et₂ I** mit NH^+B^- und dMAO.

Es wurde eine Vorstudie in der Ethylenhomooligomerisierung angefertigt, um festzustellen, bei welchen Temperaturen Katalysator **Et₂ I** am aktivsten ist. Hierfür wurde die Temperatur von 40 °C bis 70 °C variiert. Der Ethylenruck wurde hierbei jeweils angepasst um die Sättigung an Ethylen im Toluol konstant zu halten.^[50] Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgezeigt.

Tabelle 10: Abhängigkeit der Aktivität von der verwendeten Temperatur.

Temperatur [°C]	p_{Et} [bara]	Aktivität ^{a)} [$\text{kg}_{\text{et}} (\text{mol h bar})^{-1}$]	Kettenlänge [C-Atome]	Verzweigung pro Kette	C_{1000}	TON_{Al}
40	2	6 500	21	0.4	19	68
50	2.85	7 000	20	0.4	20	71
55	3	7 500	19	0.4	21	75
60	3.3	5 800	16	0.4	25	89
70 ^{b)}	3.8	4 000	14	0.4	29	89

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 26 \text{ mM}$; $c_{\text{Ni}(\text{COD})_2} = 26 \text{ } \mu\text{M}$; $n_{\text{dMAO}} = 500 \text{ } \mu\text{mol}$; $V_{\text{et}} = 32 \text{ l}$; 1000 rpm; a) aus Ethylenumsatz errechnet; b) $V_{\text{et}} = 28 \text{ l}$.

Aufgrund der bei 55 °C festgestellten höchsten Aktivität wurden alle weiteren Experimente bei dieser Temperatur durchgeführt. Zu Beginn der Cooligomerisationsstudien wurde die Auswirkung unterschiedlicher Propylendrucke, und damit unterschiedlicher Mengen am Comonomer m, auf die gebildeten Produkte untersucht. (Tabelle 11)

Tabelle 11: Abhängigkeit der Ausbildung der Verzweigungen vom angelegten Propylensättigungsdruck.

p_{Pr} [bara]	Aktivität ^{a)} [$kg_{Et} (mol h bar)^{-1}$]	Kettenlänge [C-Atome]	Verzweigung pro Kette	C_{1000}	TON_{Al}
1.1	6 000	21	0.7	33	17
2	4 300	16	0.8	50	22
3	1 700	15	1.5	100	24

Bedingungen: $V_{tol} = 125$ ml; $n_{Zr} = 1$ μ mol; $c_{TEAl} = 8$ mM; $c_{Ni(COD)_2} = 8$ μ M; $n_{dMAO} = 500$ μ mol; $p_{Et} = 3$ bara; $T = 55$ °C; $V_{Et} = 4$ l; 1000 rpm; a) aus Ethylenumsatz errechnet.

Mit steigendem Propylenpartialdruck nimmt die Aktivität und die mittlere Kettenlänge der Produkte ab. Die Verzweigungen, und damit die eingebaute Menge an Comonomer m, nimmt mit steigendem Propylendruck zu. Die Sättigung bei 1.1 bara entspricht einer Propylenmenge von 65 mmol, bei 2 bara von 115 mmol und bei 3 bara von 175 mmol. Im Anschluss werden immer 175 mmol Ethylen umgesetzt. Der Sättigungsdruck wird nicht mehr erhöht, da der verwendete Ethylendruck im zweiten Schritt 3 bara entspricht. Dieser kann somit nicht überschritten werden. Die TON_{Al} , die *turnover number* am Aluminium nimmt mit steigendem Propylendruck zu. Diese gibt an, wie oft ein KTA-Molekül pro Reaktion wieder verwendet wird. Auch dies zeigt die hohe Effizienz der Reaktion auf. Die mittlere Kettenlänge und die Verzweigung wird anhand des 1H -NMR der toluolischen Reaktionslösung bestimmt. Die Rechnung und ein 1H -NMR Spektrum sind exemplarisch in Abbildung 45 dargestellt.

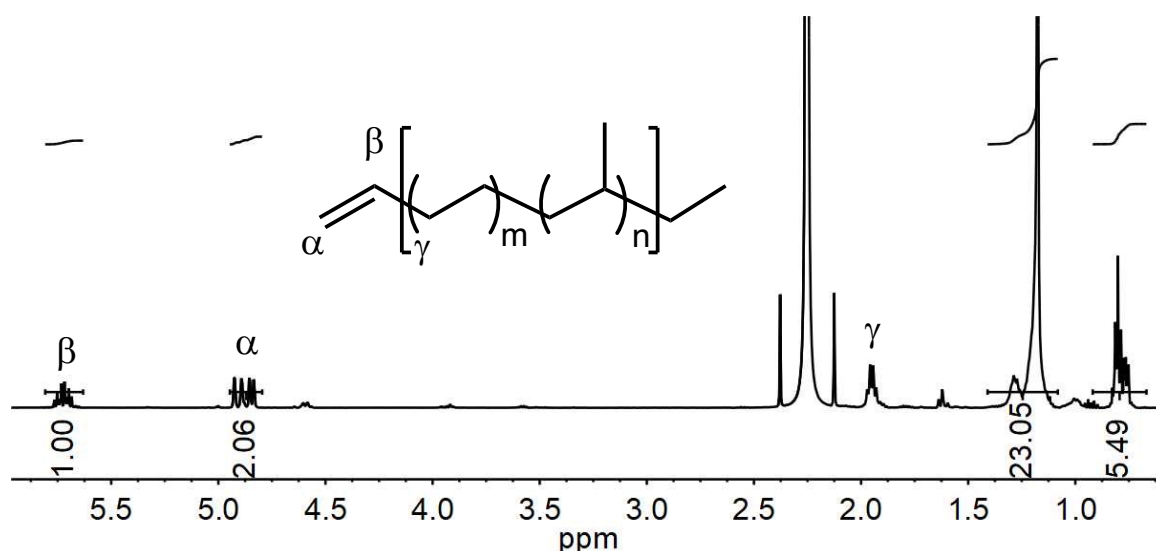


Abbildung 45: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz) der toluolischen Reaktionslösung des 2 bara Experiments. Die zur Berechnung der mittleren Kettenlänge und des Verzweigungsgrades wichtigen Resonanzen sind integriert.

Das Spektrum in Abbildung 45 ist auf die CH -Protonenresonanz des α -Olefins referenziert, da angenommen wird, dass alle Fraktionen als α -Olefine eliminiert wurden. Die mittlere Kettenlänge wird berechnet, indem das Integral des CH_2 Resonanzbereich halbiert und das des CH_3 -Bereichs durch drei geteilt wird. Somit wird die Anzahl der dazugehörigen Kohlenstoffe ermittelt. Diese beiden Werte werden addiert und drei weitere Kohlenstoffe (für α , β und γ Kohlenstoff der Kette) dazugezählt. Daraus ergibt sich:

$$(4) \text{ Kettenlänge} = \frac{23.05}{2} + \frac{5.49}{3} + 3 = 16.36 \approx 16$$

Die Verzweigungen werden anhand des CH_3 Resonanzbereichs errechnet. Es wird davon ausgegangen, dass alle Produkte als α -Olefine während der Reaktion eliminiert wurden. Hierfür wird vom Integralwert 3 abgezogen, welche den Protonen des linearen Kettenendes zugeordnet sind. Das Restintegral entspricht den Resonanzen der CH_3 Gruppen der Verzweigungen. Um die Anzahl der darunterliegenden Kohlenstoffatome zu bestimmen, wird dieses Restintegral wiederum durch 3 geteilt. Somit erhält man die Verzweigungen pro Kette.

$$(5) \text{ Verzweigung pro Kette} = \frac{5.49 - 3}{3} = 0.83$$

Um die normierte Verzweigung, die C_{1000} , die Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome, zu berechnen, werden nun die Werte aus Gleichung 4 und 5 benötigt. Sie ergibt sich, indem

1000 durch die Kettenlänge dividiert und mit der Verzweigung pro Kette multipliziert wird. Für dieses Beispiel ergibt sich:

$$(6) \quad C_{1000} = \frac{1000}{16} \cdot 0.83 = 51.88 \approx 52$$

Die TON_{Al} wird berechnet, indem die Stoffmenge der gebildeten Produkte mit der Stoffmengen von TEAl ins Verhältnis gesetzt wird. Die Stoffmenge der Produkte wird anhand des Ethylenumsatzes errechnet. Diese wird durch das mittlere Molekulargewicht der Produkte dividiert. Die Masse an umgesetzten Ethylen wird erhalten, indem der Ethylenumsatz mit dem molaren Volumen unter physikalischen Normbedingungen dividiert und mit 28.05 g mol^{-1} (Molmasse Ethylen) multipliziert wird. Die zu Beginn durch TEAl eingebrachten Ethylgruppen werden hierbei vernachlässigt. Daraus ergibt sich die TON_{Al} wie folgt:

$$(7) \quad TON_{Al} = \frac{\frac{4 \text{ l}}{22.414 \text{ l mol}^{-1}} \cdot 28.05 \text{ g mol}^{-1}}{16 \cdot 14.03 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{0.001 \text{ mol}} = 22.3 \approx 22$$

Die Verwendung des für diese Anwendung maximalen Propylendrucks hat sich als bestes herausgestellt, weswegen alle weiteren Experimente bei diesem Druck durchgeführt wurden.

Gollwitzer *et al.*^[44] zeigte, dass das System der KKTP in Gegenwart eines Nickel Kettenaustauschkatalysator durch die Varianz der Konzentration der einzelnen Reaktanden zueinander eine enorm große Einstellbarkeit der Produkte ermöglicht. Im Folgenden wird die Auswirkung unterschiedlicher Aluminiumkonzentrationen diskutiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Auswirkung unterschiedlicher TEAl Konzentrationen auf die gebildeten Produkte.

c_{TEAl} [mM]	Aktivität ^{a)} [$kg_{et} (\text{mol h bar})^{-1}$]	Kettenlänge [C-Atome]	Verzweigung pro Kette	C_{1000}	TON_{Al}
4	2 200	17	1.4	82	42
8	1 700	15	1.5	100	24
16	1 600	15	1.2	80	12

Bedingungen: $V_{tol} = 125 \text{ ml}$; $n_{Zr} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $c_{Ni(COD)_2} = 8 \text{ } \mu\text{M}$; $n_{dMAO} = 500 \text{ } \mu\text{mol}$; $p_{et} = 3 \text{ bara}$; $p_{Pr} = 3 \text{ bara}$; $T = 55 \text{ } ^\circ\text{C}$; $V_{et} = 4 \text{ l}$; 1000 rpm ; a) aus Ethylenumsatz errechnet.

Mit einer steigenden Aluminiummenge nimmt die mittlere Kettenlänge leicht ab. Auch hierbei wird, analog zur klassischen KKTP, eine Verringerung der Aktivität festgestellt. Es

wird nur eine geringfügige Auswirkung auf den Verzweigungsgrad festgestellt. Am stärksten nimmt die TON_{Al} ab. Dies ist durch die steigende Menge an Aluminium (vgl. Rechnung 4) zu erklären. Die erwünschte Varianz im Produktspektrum kann über die Aluminiumkonzentration aber nicht erreicht werden.

Nachdem die Auswirkung unterschiedlicher Aluminiummengen nicht sehr maßgeblich die Produkte variiert hat, wird die Varianz unterschiedlicher Nickelmengen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Auswirkung unterschiedlicher $\text{Ni}(\text{COD})_2$ Konzentrationen auf die gebildeten Produkte.

$c_{\text{Ni}(\text{COD})_2}$ [μM]	Aktivität ^{a)} [$\text{kg}_{\text{et}} (\text{mol h bar})^{-1}$]	Kettenlänge [C-Atome]	Verzweigung pro Kette	C_{1000}	TON_{Al}
1	2 300	89	9.2	103	4
2	2 200	35	3.3	94	10
3	2 150	27	2.8	104	13
4	2 100	23	1.9	83	16
6	1 900	18	1.6	89	20
8	1 700	15	1.5	100	24
16	1 350	13	1.3	100	27

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 125 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 8 \text{ mM}$; $n_{\text{dMAO}} = 500 \mu\text{mol}$; $p_{\text{et}} = 3 \text{ bara}$; $p_{\text{Pr}} = 3 \text{ bara}$; $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{et}} = 4 \text{ l}$; 1000 rpm; a) aus Ethylenumsatz errechnet.

Die Auswirkung unterschiedlicher Nickelkatalysatormengen fällt, in Bezug auf die mittlere Kettenlänge, viel deutlicher auf. Mit steigender Nickelmenge nimmt die Kettenlänge, die Aktivität, die Verzweigungen pro Kette ab und die TON_{Al} zu. Die Abnahme der Aktivität kann mit einer geringfügigen Vergiftung des Zr-Polymerisationskatalysators erklärt werden. Die Zunahme der TON_{Al} ist auf die Verringerung der mittleren Kettenlänge zurückzuführen. Somit nimmt die Stoffmenge an Produkten mit steigender Nickelmenge zu, was in der steigenden KTA Rezyklisierung resultiert. Interessanter ist der Effekt auf die mittlere Kettenlänge und die Verzweigungen. Betrachtet man den Katalysezyklus (Abbildung 43) fällt auf, dass der Nickelkatalysator die eliminierende Komponente der Reaktion ist. Somit nimmt die Kettenlänge mit steigender Nickelmenge ab, da die Eliminierung der Produkte wahrscheinlicher wird. Die Verzweigung pro Kette nimmt auch ab. Wird dies aber auf 1000 Kohlenstoffatome normiert fällt auf, dass die Verzweigung konstant bei circa 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome bleibt. Dies zeigt, dass der Nickelkatalysator die Selektivität des Polymerisationskatalysators nicht beeinflusst und

die Insertion beider Monomere am Zirkoniumkatalysator immer mit der gleichen Wahrscheinlichkeit stattfindet. Somit erweist sich die Variation der Nickelmenge als Stellschraube für die mittlere Kettenlänge der Produkte.

Die Cooligomerisation von Ethylen und Propylen wurde mittels Gaschromatographie mit gekoppelte Massenspektroskopie genauer untersucht. (Abbildung 46)

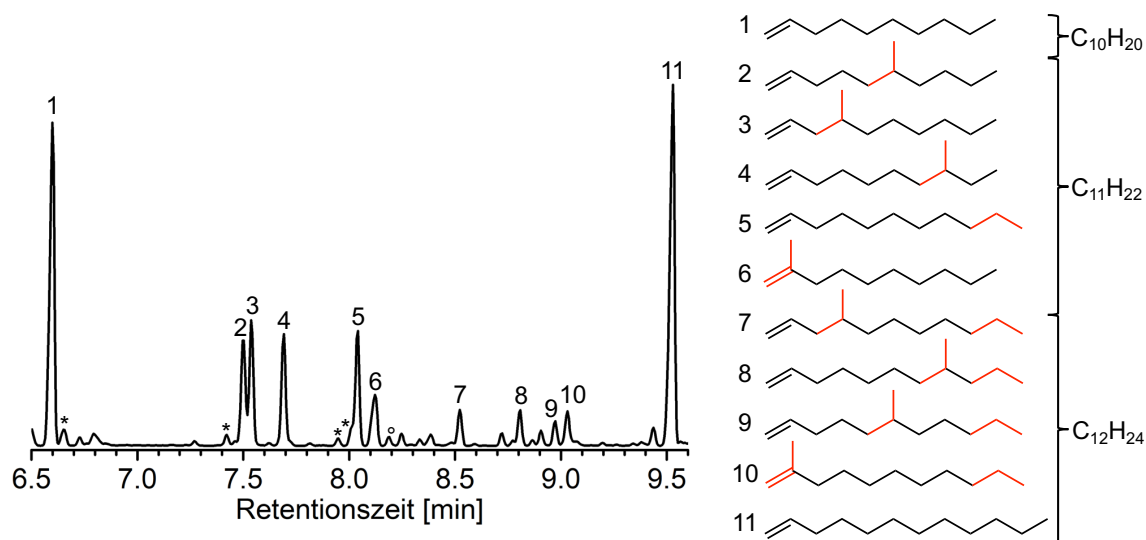


Abbildung 46: Gaschromatogramm der toluolischen Reaktionslösung des 3 bara Standard Experiments ($8 \mu\text{M Ni}(\text{COD})_2$; 8 mM TEAL) im Retentionsbereich von 6.5 – 9.6 Minuten, was den Fraktionen von 1-Decen bis 1-Dodecen entspricht. * kann der Propylenhomooligomerisation und $^\circ$ Verunreinigungen im Toluol zugeordnet werden.

Um den Einbau beider Monomere genauer zu verstehen, wurde der Bereich von 1-Decen bis 1-Dodecen mittels Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie genauer untersucht und die Produkte aufgrund ihres Zerfallsmustern den einzelnen Fraktionen zugeordnet. Die verzweigten Fraktionen sind jeweils deutlich durch die linearen Fraktionen aus dem Ethylen Homooligomerisationsprozess eingegrenzt. Nach der linearen C10 Fraktion bilden sich alle Konstitutionsisomere aus vier Molekülen Ethylen und einem 1,2-insertiertem Propylen Molekül. Die im $^1\text{H-NMR}$ geringen Mengen an Vinyliden können durch die Propylenhomooligomerisation und durch die Eliminierung der Produkte nach einer Propeninsertion erklärt werden. Eine Rezyklisierung des KTAs ist auch durch Propen möglich. Dies ist durch die endständigen Propeneinheiten der Produkte 6 bis 10 deutlich ersichtlich. Die Oligomerisation/Kette wurde hierbei von einer C3 Einheit am Aluminium gestartet. Somit vergiften länger-kettige Olefine den Prozess der KKTP + Ni nicht. Nach der linearen C11 Fraktion bilden sich auch hierbei wieder alle Konstitutionsisomere aus

einem endständigen Molekül Propen, einem 1,2-insertiertem Molekül Propen und drei Molekülen Ethylen. Die Ausbildung der Isomere 2 – 5 und 7 – 10 ist hierbei relativ zueinander gesehen ähnlich wahrscheinlich (Integral des Signals). Somit erfolgt keine selektive Synthese einzelner Produkte. Das Verhalten setzt sich wie beschrieben, unter der Bildung mehrerer Isomere, für kürzere und längere Fraktionen fort. Hierbei sind die verzweigten Fraktionen von den linearen eingegrenzt. (Abbildung 47)

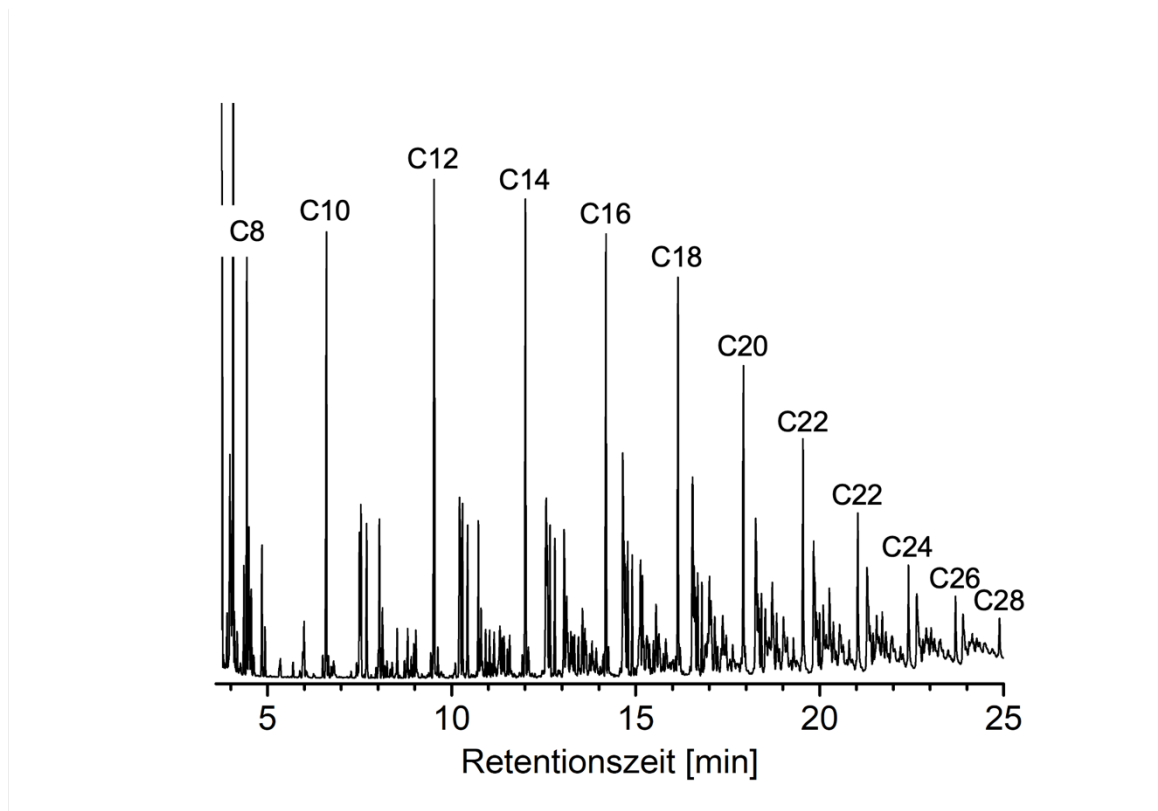


Abbildung 47: Gaschromatogramm der toluolischen Reaktionslösung des 3 bara Standard Experiments ($8 \mu\text{M Ni(COD)}_2$; 8 mM TEAl) im Retentionsbereich von 3,5 – 25 Minuten, was den Fraktionen von 1-Octen bis 1-Octacosen entspricht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Verhältnis aus linearen zu verzweigten Produkten bei länger-kettigen Fraktionen auf der Seite der verzweigten Produkte ist. Dies ist auch logisch, da die Bildung linearer Produkte nur durch den Ethylenhomooligomerisationsprozess, oder für ungeradzahlig lineare Produkte nach dem Start von einem C3 Fragment erfolgt. Die Insertion des Comonomers Propylen erzeugt immer verzweigte Produkte. Der Bereich vor C8 Linear wurde nicht dargestellt, da dieser vom verwendeten Lösungsmittel, Toluol, überlagert ist.

Katalysator **Et₂I** eignet sich somit, um neuartige Produkte mittels koordinativer Kettentransferpolymerisation mit Nickelkettenaustauschkatalysator aus Ethylen und Propylen zu generieren. Durch die Verwendung des Zirkoniumkatalysators werden, wie bei den Arbeiten der guanidinatoligandstabilisierten Titaniumkomplexe von Gollwitzer *et al.*, hohe Oligomerisationsaktivitäten erhalten.^[45] Der Unterschied hierbei ist, dass Zirkonium längerkettige Olefine auch insertiert, was in der Ausbildung verzweigter Alphaolefine bzw. einem geringen Anteil an Vinylidenen führt. Des Weiteren wird durch den reversiblen Charakter der KKTP-Reaktion die hohe Einstellbarkeit des Produktspektrums analog der Yttriumarbeiten von Gollwitzer ermöglicht.^[44] Somit verbindet die Klasse der Guanidinatoligand stabilisierten Zirkoniumkomplexe beide vorhergehenden Arbeiten.

7. Variation des Ligandenrückgrates des Zirkoniumkomplexes

Die Arbeit zeigt, dass durch die Stabilisierung eines Zirkonium Metallzentrums mit einem Guanidinatoliganden nach Aktivierung hoch aktive Polymerisationskatalysatoren erhalten werden können. Diese sind in der Lage, Olefine im Sinne der reversiblen koordinativen Kettentransferpolymerisation zu polymerisieren. Betrachtet man den Guanidinliganden, fällt die Möglichkeit der strukturellen Variabilität am Rückgrat und an den Arylresten auf. (Abbildung 48)

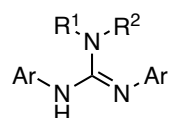


Abbildung 48: Schematische Struktur des Guanidinliganden. Die Variabilität kann am Rückgrat R¹ und R² aber auch an den Arylresten stattfinden.

Johannes Obenauf befasste sich mit der Variation der Arylreste und konnte keine positiven Effekte feststellen. Zum einen kam es zum Ligandentransfer vom aktiven Katalysator auf das KTA (in diesem Fall Aluminium), oder die Aktivität des Katalysators wurde stark beeinträchtigt.^[41]

Die Variation in dieser Arbeit beschränkt sich hierbei auf die Reste R¹ und R² des Liganden. Es wurden sieben unterschiedliche Liganden untersucht. (Abbildung 49)

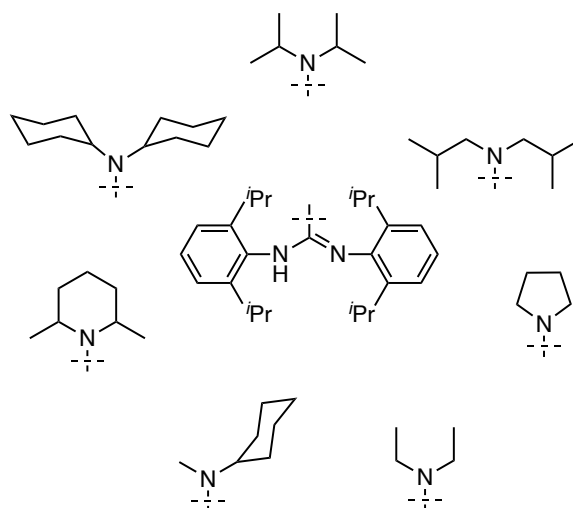


Abbildung 49: Variation des Ligandenrückgrates mit sieben unterschiedlichen Aminmotiven. Diisopropylamin, Diisobutylamin, Pyrrolidin, Diethylamin, Cyclohexylmethylamin, 2,6-Dimethylpiperidin und Dicyclohexylamin.

Die Synthese des Diethylamin substituierten Präkatalysators erfolgt nach in Abbildung 27 gezeigter Reaktion. Die restlichen sechs Präkatalysatoren werden über eine andere Route erhalten. Hierfür werden zuerst die korrespondierenden Guanidine ausgehend vom jeweiligen sekundären Amin und Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid synthetisiert. Die Reaktion ist in Abbildung 50 dargestellt. Die Guanidine konnten in guter Ausbeute nach gezeigter Reaktion erhalten werden oder wurden zur Verfügung gestellt.

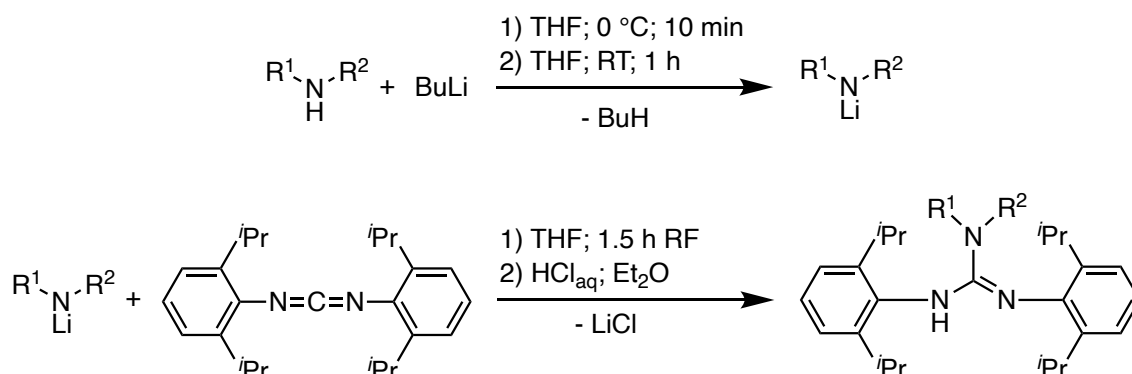


Abbildung 50: Synthese der unterschiedlichen Guanidine ausgehend vom jeweiligen sekundären Amin. Dieses wird in einem ersten Schritt mittels *n*-Butyllithium (BuLi) in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel deprotoniert und lithiiert. Im zweiten Schritt wird Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid zugegeben. Nach wässrig saurer Aufarbeitung, Extraktion in Diethylether und Umkristallisation Ethylacetat/Pentan (50/50) wird das jeweilige Guanidin in hohen Ausbeuten erhalten.

Diese Guanidine werden nun mit dem Metallpräkursor Trichloridodiethylamido-zirkonium(IV) etherat in Toluol umgesetzt und über eine stattfindende Amineliminierung die korrespondierenden Präkatalysatoren als Trichloride erhalten. (Abbildung 51)

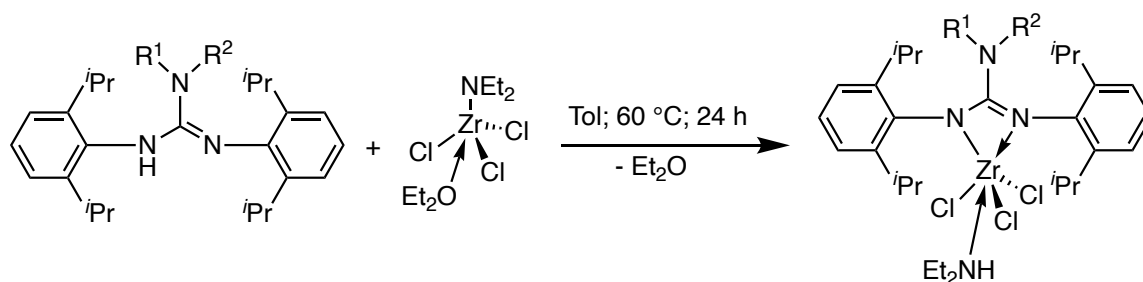


Abbildung 51: Synthese der Präkatalysatoren über Amineliminierung am Metallpräkursor ausgehend vom jeweiligen Guanidin und dem Trichloridodiethylamido-zirkonium(IV) etherat. Das eliminierte Amin kann in manchen Fällen an das Metallzentrum des Präkatalysators rekoordinieren.

In der untersuchten Studie werden sieben verschiedene Präkatalysatoren in Bezug auf Olefininkorporation, Ethylenoligomerisation und Ethylenpolymerisation miteinander verglichen. Darüber hinaus wird untersucht, ob verzweigte Produkte analog der Ethylen Propylen Cooligomerisation aus dem Ethylenhomooligomerisationsprozess erhalten werden können. Dies wäre ein attraktiver und günstiger Weg, um Grundöle für die Schmiermittelherstellung zu gewinnen. Die verschiedenen Präkatalysatoren sind in Abbildung 52 dargestellt.

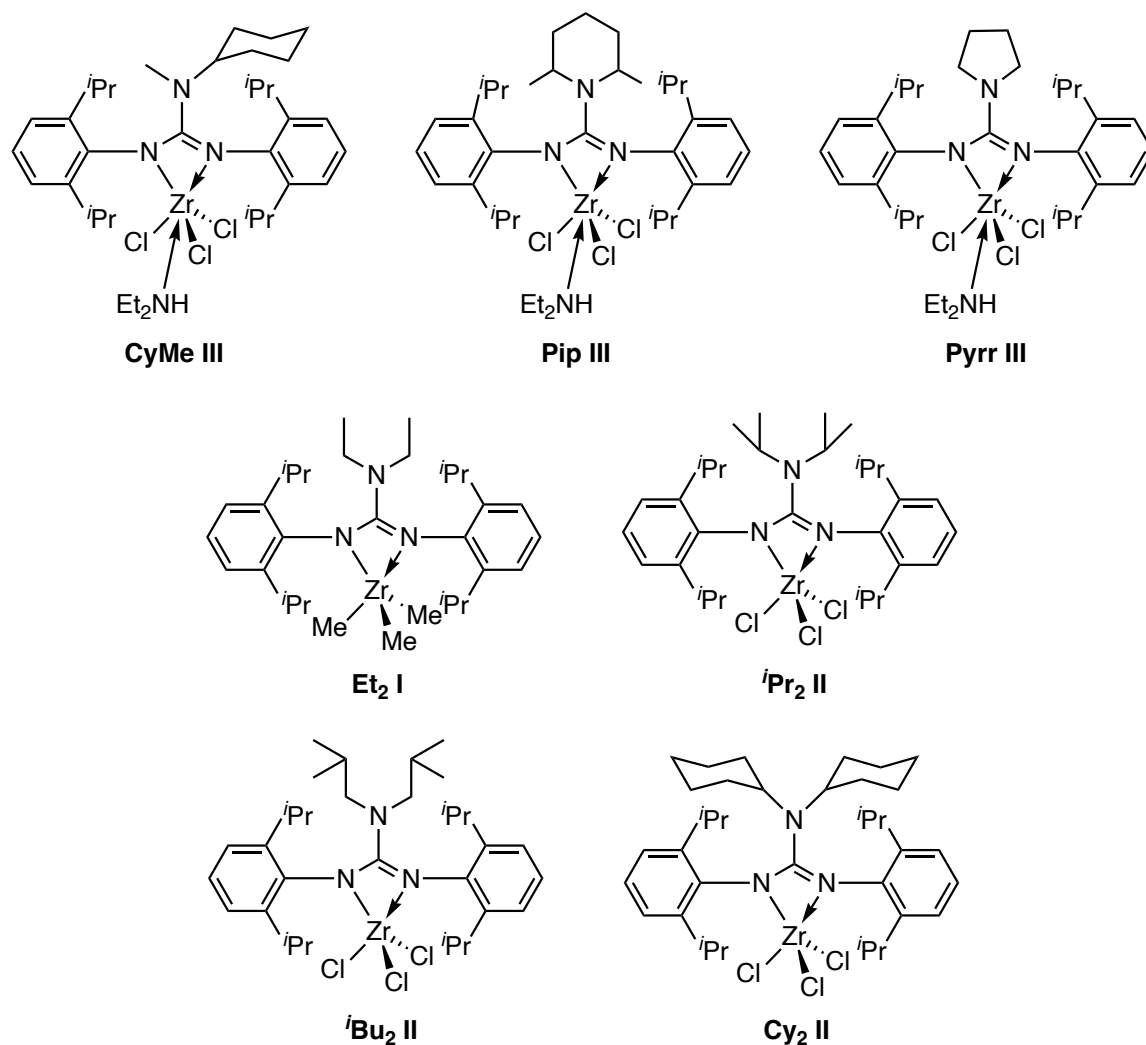


Abbildung 52: In dieser Studie untersuchte und verwendete Präkatalysatoren.

Für den Diethylaminrest wurde wieder der Präkatalysator **Et₂ I** verwendet. Die Aminkoordination des Diethylamins nach der Amineliminierung bleibt für die Präkatalysatoren mit sterisch anspruchsvollen Rückgräten aus. Dies ist bei **iPr₂ II**, **iBu₂ II** und **Cy₂ II** der Fall.

Die Präkatalysatoren werden als Stammlösung in Toluol in den Autoklaven eingebracht. Es wird ein 100 ml Glasautoklav, welcher vor dem Experiment evakuiert wurde, mit Toluol gefüllt und alle nötigen Reaktanden über Spritzen im Ethylengasgegenstrom injiziert. Die Temperaturkontrolle erfolgt hierbei über ein externes Wasserbad mit Heizplatte. Der Monomergasstrom wird mithilfe eines Flusscontrollers detektiert. Die Produktlösungen werden mittels Gaschromatographie untersucht. Erhaltene Polymere werden in einer wässrig sauren ethanolischen Lösung gefällt und mittels HT-GPC charakterisiert. Sollten andere Comonomere als Ethylen und Propylen verwendet werden, werden diese mittels Spritze (1-Hexen) oder durch Kondensieren der Gasphase (1-Buten) vor der Toluolzugabe dem Autoklaven zugeführt.

Bevor die Auswirkung des Ligandenrückgrates auf die Oligomerisationsreaktion untersucht wurde, wurde der Einfluss von Chloridionen auf die Polymerisationsaktivität betrachtet. Hierfür wurden der Polymerisation äquimolare Mengen an Diethylaluminiumchlorid (DEAC) zugegeben, um den Katalysator selektiv zu vergiften. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 und Tabelle 14 dargestellt.

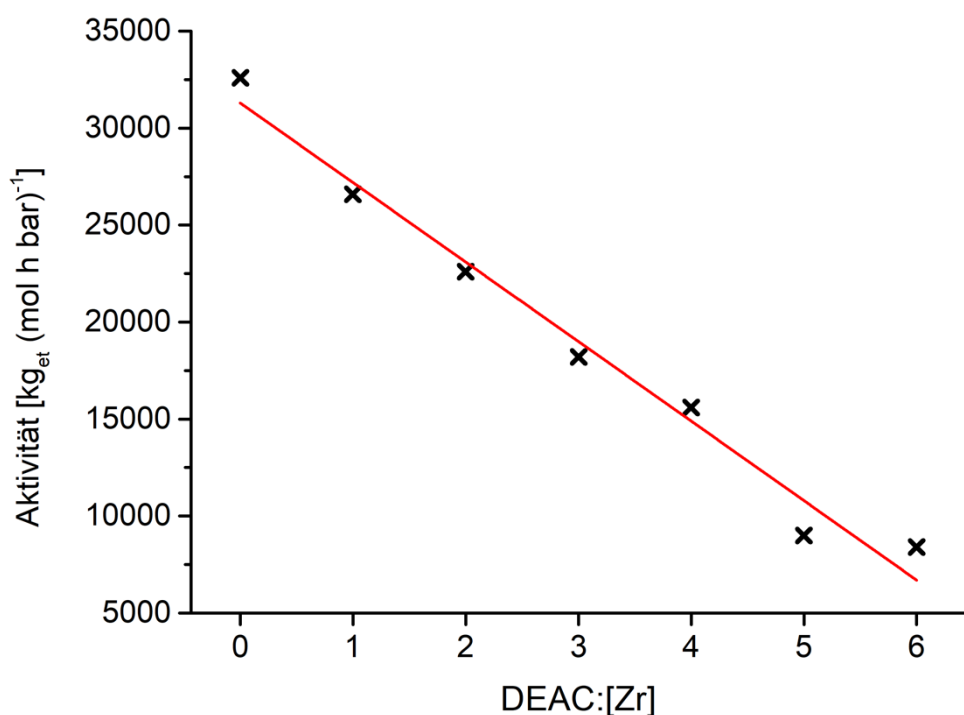


Abbildung 53: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von dem Verhältnis der Chloridmenge zum Katalysator DEAC:[Zr] $Zr = Et_2 I$. Die Steigung der Regressionsgerade beträgt $-4\,100\text{ kg}_{et} (\text{mol h bar})^{-1}$. Bedingungen: $V_{tol} = 75\text{ ml}$; $n_{Zr} = 0.5\ \mu\text{mol}$; $n_{TEAl} = 3\text{ mmol}$; $p_{et} = 1.5\text{ bara}$; $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$; $V_{et} = 3\text{ l}$; 1000 rpm .

Tabelle 14: Polymerisations- und Polymerdaten der Untersuchung der Auswirkung der Chloridionen.

DEAC:[Zr]	Aktivität [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	M _n ^{a)} [g mol ⁻¹]	<i>D</i>	N _{exp} /N _{theo} ^{b)} [%]
0	32 600	640	1.1	64
1	26 600	570	1.1	74
2	22 600	580	1.1	72
3	18 200	590	1.1	71
4	15 600	600	1.1	70
5	9 000	570	1.1	74
6	8 400	600	1.1	70

Bedingungen: V_{tol} = 75 ml; n_{Zr} = 0.5 μmol; n_{NH+B-} = 0.75 μmol; n_{TEAL} = 3 mmol; p_{et} = 1.5 bara; T = 70 °C; V_{et} = 3 l; 1000 rpm; a) nach wässrig saurer Aufarbeitung; b) N_{exp} = m_{et} (M_n - M_{ethyl})⁻¹; N_{theo} = 3 n_{TEAL}.

Durch die äquimolare Zugabe von DEAC zum Katalysator wird die Auswirkung der steigender Chloridmengen ersichtlich. Die Aktivität sinkt linear. Die Steigung der Regressionsgerade von entspricht – 4 100 kg_{et} (mol h bar)⁻¹. Drei Äquivalente an Chlorid halbieren unter gewählten Reaktionsbedingungen die Aktivität des Katalysators.

Als Aktivator fand in den folgenden Studien wieder dMAO Verwendung, um die Langzeitstabilität der Oligomerisationsreaktion zu ermöglichen.

In der ersten Studie werden alle Präkatalysatoren in der koordinativen Kettentransferpolymerisation unter identischen Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse der Studie sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Abhängigkeit der Aktivität in der koordinativen Kettentransferpolymerisation vom Ligandenrückgrat.

	Cy ₂ II	Pip III	ⁱ Pr ₂ II	ⁱ Bu ₂ II	Et ₂ I	Pyrr III	CyMe III
Aktivität ^{a)} [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	10 000	8 400	7 150	8 200	7 200	6 260	6 830

Bedingungen: V_{tol} = 50 ml; n_{Zr} = 1 μmol; c_{TEAL} = 20 μmol ml⁻¹; n_{dMAO} = 500 μmol; p_{et} = 1.5 bara; T = 70 °C; V_{et} = 1 l; 1000 rpm; a) aus Ethylenumsatz errechnet.

Die Aktivität folgt wieder dem sterischen Anspruch des Ligandenrückgrates. Dies kann mit der Ab- und Zunahme der Transfargeschwindigkeit zwischen Katalysator und KTA erklärt werden. Lediglich der Katalysator ⁱPr₂ II fällt aus dieser Beobachtung heraus, was eine

Deaktivierung des Katalysators vermuten lässt. Wird der Kettentransfer zwischen Katalysator und KTA begünstigt, nimmt die Geschwindigkeit des Monomereinbaus leicht ab, was in einer Abnahme der Polymerisationsaktivität resultiert. Der Katalysator befindet sich somit länger im Transferzustand. Die geringe Aktivitätszunahme bei **CyMe III** im Vergleich zu **Pyrr III** kann durch die Asymmetrie des Rückgrates erklärt werden.

Des Weiteren werden alle Präkatalysatoren in der koordinativen Kettentransferpolymerisation mit Nickel-Kettenaustauschkatalysator unter identischen Bedingungen untersucht. Hierbei wird das Hauptaugenmerk auf den K-Faktor gelegt, der als Indikator unterschiedlicher Kettentransfergeschwindigkeiten dient. Je kleiner der K-Faktor ist, desto höher ist die Geschwindigkeit des Transfers der Ketten zwischen dem Polymerisationskatalysator und Kettentransferagens Triethylaluminium. Somit ist dieser Faktor ein Messwert, um das Gleichgewicht zwischen der Polymerisationsreaktion und der Kettentransferreaktion zu evaluieren. Um valide Ergebnisse zu erzielen, werden alle Experimente dreimal durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt.

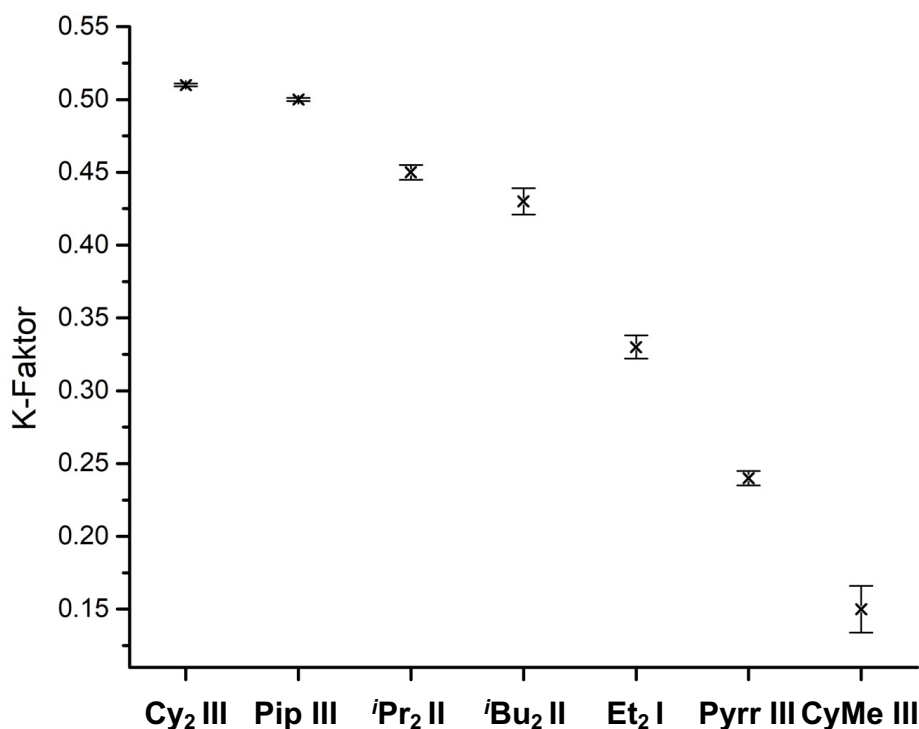


Abbildung 54: Untersuchung der Auswirkung des Ligandenrückgrates auf den K-Faktor der Reaktion bei unterschiedlichen Präkatalysatoren. Die Varianz der Messergebnisse ist

mit Fehlerbalken dargestellt. **Cy₂ III** (0.51), **Pip III** (0.50), ***i*Pr₂ II** (0.45); ***i*Bu₂ II** (0.43), **Et₂ I** (0.33), **Pyrr III** (0.24), **CyMe III** (0.15) Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 25 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 80 \text{ mM}$; $c_{\text{Ni(COD)}_2} = 80 \text{ } \mu\text{M}$; $n_{\text{DMAO}} = 500 \text{ } \mu\text{mol}$; $p_{\text{et}} = 3 \text{ bara}$; $T = 55 \text{ } ^\circ\text{C}$; $V_{\text{et}} = 1 \text{ l}$; 1000 rpm

Es ist eine deutliche Abhängigkeit des K-Faktors der Polymerisationsreaktion in Abhängigkeit des Ligandenrückgrates zu erkennen. Der höchste Wert wird für **Cy₂ III** (0.51) erhalten. Die Abnahme folgt der Verringerung des sterischen Anspruchs des Ligandenrückgrates. (Abbildung 55)

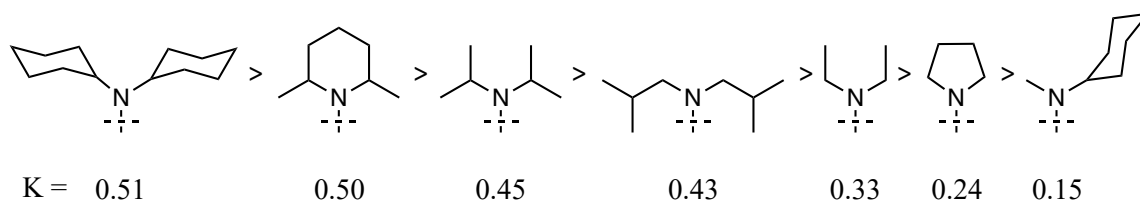


Abbildung 55: Sortierung der Katalysatoren nach abnehmenden K-Faktor.

Die Abnahme des sterischen Anspruches des Rückgrates führt zu höheren Transfargeschwindigkeiten zwischen Katalysator und KTA und daraus resultierend zur Abnahme der Polymerisationsaktivität. Die Ausbildung des bimetallichen Übergangskomplex Zr-PE-Al wird somit begünstigt. Daraus resultiert die Abnahme der mittleren Kettenlänge der Produkte, und somit des K-Faktors. Die Asymmetrie des Rückgrates bei Präkatalysator **CyMe III** hat noch einmal einen deutlichen Einfluss auf den K-Faktor im Vergleich zum kleinsten, symmetrische Ligandenrückgrat (Pyrrolidin).

Die Variation des Rückgrates hat demnach einen Einfluss auf die Polymerisations-beziehungsweise Oligomerisationseigenschaften der Katalysatoren. Aus diesem Grund wurde der Einbau von zugegebenen Comonomeren genauer untersucht. Jedes Experiment wurde hierfür dreimal durchgeführt. Die Verzweigung mit Propylen wurde durch vorherige 30-minütige Sättigung des Toluols mit Propylen durchgeführt. 1-Buten wurde vor Experimentstart in den Autoklaven einkondensiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Analyse der Abhängigkeit des Comonomereinbaus vom Ligandenrückgrat. Als Comonomere wurden 1-Propen und 1-Buten untersucht. Zur Normalisierung der Ergebnisse wurden die Verzweigung auf 1000 Kohlenstoffatome berechnet. Die Sortierung der Katalysatoren wurde den vorhergehenden Experimenten entnommen.

Rückgrat	C ₁₀₀₀ Propylen ^{a)}	C ₁₀₀₀ 1-Buten ^{b)}
Cy ₂ II	279 ± 8	95 ± 6
Pip III	253 ± 3	105 ± 5
ⁱ Pr ₂ II	139 ± 10	68 ± 4
ⁱ Bu ₂ II	232 ± 8	92 ± 2
Et ₂ I	159 ± 10	94 ± 5
Pyrr III	186 ± 18	67 ± 7
CyMe III	218 ± 6	79 ± 9

Bedingungen: a) V_{tol} = 25 ml; n_{Zr} = 1 μmol; c_{TEAL} = 80 mM; c_{Ni(COD)₂} = 80 μM; n_{dMAO} = 500 μmol; p_{Pr} = 3 bara; p_{et} = 3 bara; T = 55 °C; V_{et} = 1 l; 1000 rpm; b) V_{tol} = 20 ml; V_{Bu} = 5 ml; n_{Zr} = 1 μmol; c_{TEAL} = 80 mM; c_{Ni(COD)₂} = 80 μM; n_{dMAO} = 500 μmol; p_{Et} = 4 bara; T = 55 °C; V_{et} = 1 l; 1000 rpm.

Der Einbau von Propylen ist im Vergleich zu 1-Buten stark erhöht. Die Einbauraten für den Katalysator ⁱPr₂ II sind bei allen Versuchsreihen erniedrigt, was auch hier wieder von einer leichten Deaktivierung des Katalysators ausgehen lässt. Bei den Propen Studien kann keine Korrelation zwischen Einbau und Ligandenrückgrat gezogen werden. Die Katalysatoren Cy₂ II, Pip III, ⁱBu₂ II und CyMe III neigen zur Propylenoligomerisation, was die hohen Einbauraten erklärt. Das Problem aus beschriebener Studie ist, dass die Einbauwahrscheinlichkeit und somit die Affinität der unterschiedlichen Katalysatoren längere Alphaolefine zu insertieren über dieses Experiment nicht vollständig bestimmt werden kann. Dies liegt daran, dass durch die Zugabe des Nickelkettenaustauschkatalysators die Transfargeschwindigkeiten zwischen Zr und Al, sowie Al und Ni Maßgeblich für die Produktbildung sind. Um einen genauen Einblick in die Affinität zu längeren Monomeren zu gewinnen, wurde das KKTP + Ni System

vereinfacht. Hierbei wurde nun die Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen unter geringen Ethylenumsätzen betrachtet.

Für diese Untersuchung wurde in den Glasautoklaven im Ethylengasgegenstrom 1-Hexen in Toluol als Comonomer zugegeben, mit dem Kettentransferagens Triethylaluminium versetzt und der Präkatalysator als Stammlösung in Toluol zugegeben. Die Copolymerisation startet nach Zugabe von dMAO. Die Produkte wurden anschließend nach Entfernung aller volatiler Bestandteile mittels ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie charakterisiert, um den Einbau des Comonomers in die Ethylenkette zu bestimmen. Die Berechnung des 1-Hexen Einbaus in die Ethylenkette ist am Beispiel der Reaktion mit **Cy₂ II** als Präkatalysator gezeigt.

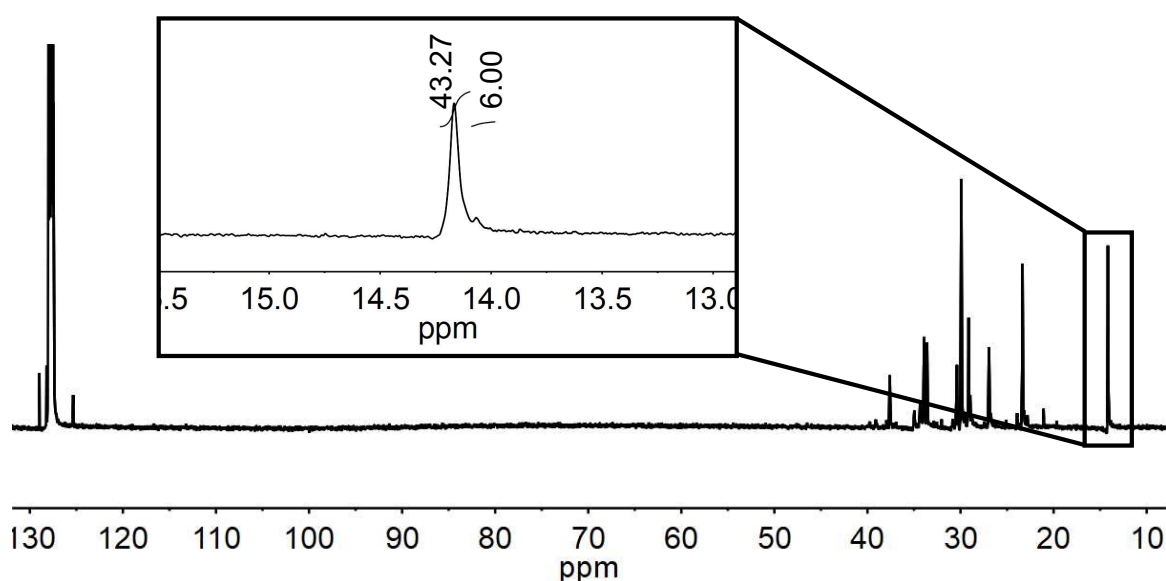


Abbildung 56: ^{13}C -NMR Spektrum des durch **Cy₂ II** gebildeten 1-Hexen Ethylen Copolymers mit Vergrößerung des Bereichs von 12.8-15.5 ppm. Die zwei Kohlenstoffresonanzen können den CH_3 Kohlenstoffen der aus 1-Hexen gebildeten Butylseitenketten (Tiefeldverschoben; 43.27) und den Polyethylenkettenden (Hochfeldverschoben; 6.00) zugeordnet werden. Die Integrale sind auf die Anzahl der Protonen der CH_3 -Kettenden normiert.

Aus dem ^{13}C -NMR Spektrum (Abbildung 56) kann über die Integrale der CH_3 Resonanzen um 14.1 ppm der Einbau von 1-Hexen pro Polymerkette bestimmt werden. Die tieffeldverschobene Resonanz kann den Butylseitenketten, die sich durch die Insertion aus 1-Hexen ergeben, zugeordnet werden. Die andere Resonanz ist den Kettenden zuzuordnen. (Abbildung 57) Die Berechnung des Einbaus ist in Gleichung (8) dargestellt.

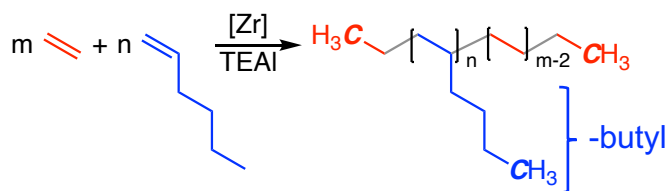


Abbildung 57: 1-Hexen Ethylen Copolymer. Die Normierung der hochfeldverschobenen Kohlenstoffresonanz ist auf die sechs Protonen der Kettenenden zurückzuführen. Die tieffeldverschobene Resonanz kann den CH_3 Atomen der Butylseitenketten zugeordnet werden.

$$(8) \quad n_{\text{Butyl}} = \frac{I(\text{CH}_{3\text{But}})}{3} = \frac{43.27}{3} = 14.42$$

Durch die Normierung der Integrale der Kohlenstoffresonanzen auf die Anzahl der Protonen der Seitenketten ergibt sich die Anzahl der Butylseitenketten, indem das Integral $\text{CH}_{3\text{But}}$ durch die Anzahl der zugehörigen Protonen dividiert wird. In diesem Beispiel werden pro Kette durchschnittlich 14.42 1-Hexen Moleküle eingebaut.

Um das Verhältnis aus $n_{\text{Hex}}/(n_{\text{Hex}}+n_{\text{Et}})$ zu bestimmen, wird die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Kette aus der Kombination von ^1H NMR und ^{13}C NMR bestimmt. Hierfür wird das Integral der Protonenresonanzen der CH_3 Wasserstoffatome im Bereich der chemischen Verschiebung von 0.9 ppm im ^1H NMR-Spektrum auf 3.00 normiert. Somit sind das ^{13}C NMR- und das ^1H NMR-Spektrum auf die Anzahl der zugehörigen CH_3 Gruppen normiert.

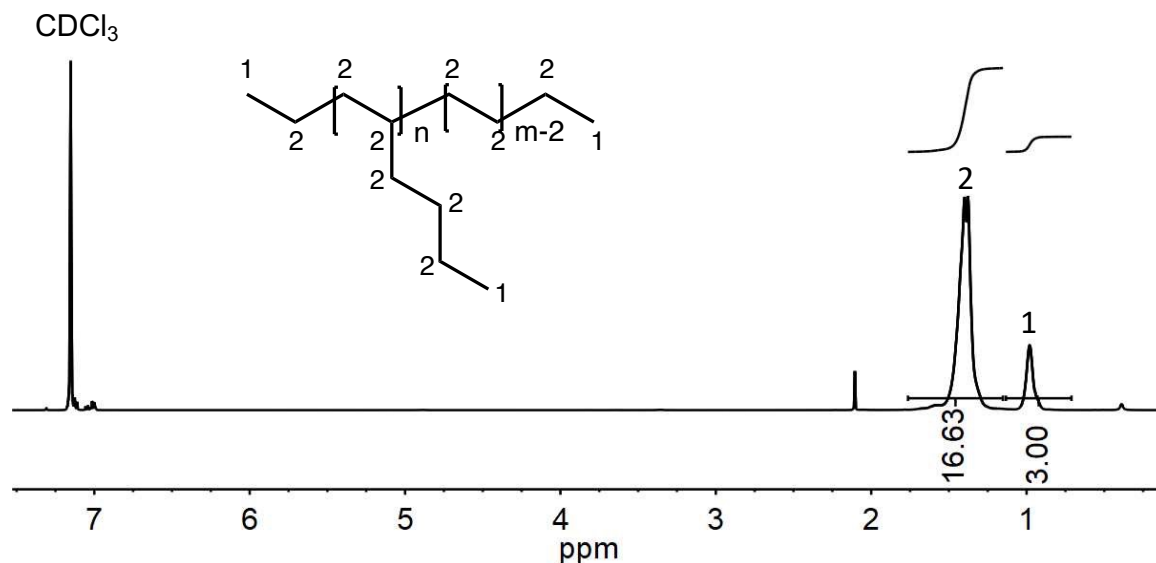


Abbildung 58: ^1H NMR-Spektrum des durch **Cy₂ II** katalysierte Copolymerisation von 1-Hexen und Ethylen erhaltenem 1-Hexen Ethylen Copolymers. Das Integral der Protonenresonanz der CH_3 Gruppen ist auf 3 normiert. Der zweite Integralbereich (16.63) deckt alle weiteren Resonanzen der Polymerkettenwasserstoffatome (CH_2 , CH) ab. Das Wasserstoffresonanzsignal des verwendeten Lösungsmittels CDCl_3 ist markiert. Die Protonenresonanz um 2.1 ppm kann nicht vollständig entferntem Reaktionslösungsmittel, Toluol, zugeordnet werden.

Anhand Gleichung (9) wird die reale Anzahl der CH_3 Gruppen pro Copolymerkette (n_{CH_3}) berechnet. Hierfür wird die Summe beider ^{13}C Integrale ($I(\text{CH}_3^{13}\text{C}_{\text{tot}})$) durch 3 dividiert. Diese Zahl fungiert als Normierungsfaktor der ^1H NMR-Integralwerte, da dieser auch für die CH_2 und CH -Gruppen gilt.

$$(9) \quad n_{\text{CH}_3} = \frac{I(\text{CH}_3^{13}\text{C}_{\text{tot}})}{3} = \frac{49.27}{3} = 16.42$$

Die Integralwerte der Protonenresonanzen im ^1H -NMR-Spektrum werden mit dieser Zahl multipliziert, um deren realen Integralwert zu bestimmen. Die Protonenresonanzen der CH_2 und CH -Gruppen fallen im ^1H NMR-Spektrum übereinander. Aus diesem Grund wird vom realen Integralwert dieses Bereich der Wert des Integrals der CH Protonenresonanz subtrahiert. Diese entspricht der Anzahl der Butylseitenketten $n_{\text{Butyl}} = I(\text{CH}_{1\text{H}})$. Durch die Division der realen Integralwerte durch die Anzahl der zugehörigen Protonenzahlen (3 in CH_3 , 2 in CH_2) ergibt sich die Anzahl der Kohlenstoffatome der jeweiligen CH_x

Gruppen. Formal wird der Integralwert der CH Gruppen durch eins dividiert. Es ergibt sich die mittlere Kettenlänge des Copolymers. Die Rechnung ist in Gleichung (10) aufgezeigt.

$$(10) \quad \text{Kettenlänge} = \frac{I(\text{CH}_3_{1\text{H}}) \cdot n_{\text{CH}_3}}{3} + \frac{[I(\text{CH}_2_{1\text{H}}) \cdot n_{\text{CH}_3}] - n_{\text{Butyl}}}{2} + n_{\text{Butyl}}$$

$$= \frac{3 \cdot 16.42}{3} + \frac{[16.63 \cdot 16.42] - 14.42}{2} + 14.42 = 160.2$$

Mit diesen Informationen lässt sich die Menge an Ethylenmolekülen pro Kette n_{Et} errechnen. Von der Kettenlänge wird die Anzahl der Kohlenstoffatome der insertierten Hexenmoleküle ($n_{\text{Butyl}} \times 6$) subtrahiert. Daraus ergibt sich die Anzahl der Kohlenstoffatome, die durch Ethylen entstanden sind. Dieser Wert wird noch durch 2 dividiert, um die Anzahl der Ethylenmoleküle zu bestimmen. Die Rechnung ist in Gleichung (11) dargestellt.

$$(11) \quad n_{\text{Et}} = \frac{\text{Kettenlänge} - (n_{\text{Butyl}} \cdot 6)}{2} = \frac{160.2 - (14.42 \cdot 6)}{2} = 36.83$$

Der Anteil des eingebauten 1-Hexens n_{Hex} wird nun aus dem Verhältnis von n_{Butyl} und der Summe von n_{Butyl} und n_{Et} errechnet. Es ergibt sich Gleichung 12.

$$(12) \quad n_{\text{Hex}} = \frac{n_{\text{Butyl}}}{n_{\text{Butyl}} + n_{\text{Et}}} = \frac{14.42}{14.42 + 36.83} = 0.28$$

Die Ergebnisse für alle Copolymerisationsreaktionen sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Analyse des 1-Hexen Einbaus in die Ethylenkette in Bezug auf das Ligandenrückgrat. Bei der Reaktion handelt es sich um die Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mittels koordinativer Kettentransferpolymerisation. Der Comonomereinbau durch ^1H und ^{13}C NMR errechnet und als $n_{\text{Hex}} (n_{\text{Hex}} + n_{\text{Et}})^{-1}$ angegeben.

	Cy₂ II	Pip III	ⁱPr₂ II	ⁱBu₂ II	Et₂ I	Pyrr III	CyMe III
n_{Hex} [%]	28	28	22	21	22	20	23
Aktivität ^{a)} [kg _{et} (mol h bar) ⁻¹]	8 200	9 200	6 800	7 450	9 400	7 200	6 800

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 30$ ml; $V_{\text{Hex}} = 10$ ml; $n_{\text{Zr}} = 2$ μmol ; $c_{\text{TEAL}} = 25$ mM; $n_{\text{dMAO}} = 1000$ μmol ; $p_{\text{et}} = 2$ bara; $T = 70$ °C; $V_{\text{et}} = 3.5$ l; 1000 rpm; a) aus Ethylenumsatz errechnet.

Es ist klar eine Abhängigkeit des 1-Hexeneinbaus vom Ligandenrückgrat zu erkennen. Katalysatoren, deren Ausbildung des bimetalischen Zr-PE-Al Komplexes durch die sterische Hinderung des Rückgrates erschwert wird, bauen das Comonomer besser in die PE-Kette ein. Somit verschlechtert sich der Einbau mit der Abnahme des K-Faktors. Dies ist auch an den Ergebnissen in Tabelle 17 zu Erkennen. Für die symmetrischen Rückgrate nimmt der Wert von 28 auf 20 ab. Die Asymmetrie von **CyMe III** wirkt sich positiv auf den Comonomereinbau aus. Dieser nimmt trotz deutlicher Abnahme des Alphawerts (Abbildung 54) zu.

Zuletzt wird ein Katalysator genauer auf die Änderung verschiedener Reaktionsparameter untersucht. Als zu untersuchender Katalysator wird hierbei **CyMe III** verwendet, da dieser die kürzesten Produkte in der Ethylenhomooligomerisation (geringster K-Faktor) mit durch die Asymmetrie getriebenen erhöhten Einbau von Comonomeren verbindet. Somit könnten durch diesen Katalysator hochverzweigte Oligoethylene aus Ethylen allein erzeugt werden. Als Modelreaktion wird hierbei die Cooligomerisation von Ethylen mit 1-Buten verwendet. Dies stellt dennoch die Ethylenhomooligomerisation dar, da es sich durch die mit Schulz Flory beschriebenen Produktverteilung bei 1-Buten um das Hauptprodukt der klassischen Ethylenoligomerisation handelt. Durch die Zugabe des Comonomers wird die Reaktion somit beschleunigt und die anfänglich notwendige Ausbildung von 1-Buten fällt weg. Zuerst wird dieser *steady state*, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit der Ausbildung und des Einbaus des Comonomers identisch ist bestimmt. Dieser Zustand wird nach vorheriger Zugabe von 1-Buten über verschiedene Studien mit unterschiedlichen Ethylenumsätzen ermittelt. Im weiteren Verlauf wird die Reaktion der koordinativen

Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators genauer studiert. Dabei wird die Auswirkung unterschiedlicher Nickel- und Aluminiummengen sowie unterschiedlicher Reaktionstemperaturen untersucht. Das Hauptaugenmerk der Untersuchung gilt den unterschiedlichen Produkten.

Die Experimente wurden in einem 100 ml Glasautoklaven durchgeführt. Die notwendige Menge an 1-Buten wurde vor jedem Experiment in den vorher evakuierten Autoklaven einkondensiert und dieser im Anschluss mit Ethylen begast. Das notwendige Toluol wurde im Ethylengegenstrom dem 1-Buten zugegeben und der Autoklav auf die notwendige Temperatur mittels externen Wasserbades erhitzt. Alle anderen weiteren Komponenten wurden als Stammlösung in Toluol zugegeben. Das Gesamtvolumen der Reaktion betrug jeweils 25 ml. Die Auswertung der Verzweigungen erfolgt wieder aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Reaktionslösung (vgl. Abbildung 45). Das noch vorhandene 1-Buten wurde herausgerechnet.

Tabelle 18: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte nach Vorlage von 1-Buten mit unterschiedlichem Ethylengasverbrauch unter Verwendung von **CyMe III**.

V_{Et} [l]	Verzweigung C_{1000}	Kettenlänge [C-Atome]
1	30	9.2
2	46	9.7
4	48	10.0
8	51	10.4
16	50	11.5

Bedingungen: $V_{\text{But}} = 5 \text{ ml}$; $V_{\text{tot}} = 25 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 80 \text{ mM}$; $c_{\text{Ni(COD)}_2} = 80 \text{ } \mu\text{M}$; $n_{\text{DMAO}} = 500 \text{ } \mu\text{mol}$; $p_{\text{et}} = 4 \text{ bara}$; $T = 55 \text{ } ^\circ\text{C}$; 1000 rpm.

Die Kettenlänge der Produkte nimmt nur geringfügig mit steigendem Ethylenumsatz zu, was für die Ausbildung eines *steady states* spricht. (Tabelle 18). Hingegen nimmt die Verzweigung der Produkte mit steigendem Ethylenumsatz leicht zu und nähert sich 50 Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatomen. Um die Vergleichbarkeit aller weiteren Experimente zu wahren, werden diese allesamt nach einem Liter Ethylenumsatz beendet. Nachdem die Auswirkung unterschiedlicher Ethylenmengen auf die Produktgestalt, dem ersten Monomer der Reaktion, untersucht wurde, wird die Abhängigkeit unterschiedlicher 1-Butenmengen genauer betrachtet. Durch eine Erhöhung sollte, sofern der Katalysator

eine gute Affinität zu α -Olefinen hat, die Verzweigungsanzahl zunehmen. Bei den Experimenten wurden drei verschiedene Mengen an 1-Buten vorgelegt.

Tabelle 19: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte mit unterschiedlich vorgelegten 1-Butenmengen unter Verwendung von **CyMe III**.

V_{But} [ml]	Verzweigung C_{1000}	Kettenlänge [C-Atome]
5	30	9.2
10	53	9.5
15	106	13.5

Bedingungen: $V_{\text{But}} = 5$ ml; $V_{\text{Et}} = 1$ l; $V_{\text{tot}} = 25$ ml; $n_{\text{Zr}} = 1$ μmol ; $c_{\text{TEAl}} = 80$ mM; $c_{\text{Ni(COD)}_2} = 80$ μM ; $n_{\text{dMAO}} = 500$ μmol ; $p_{\text{et}} = 4$ bara; $T = 55$ °C; 1000 rpm.

Die Menge der Verzweigungen und die Kettenlänge nimmt mit steigender 1-Butenmenge zu (Tabelle 19). Dies spricht wiederum dafür, dass der Katalysator in der Lage ist, Alphaolefine einzubauen.

Nachdem der Einfluss der beiden Monomere auf die Reaktion analysiert wurde, wurde nun die Auswirkung der Cokatalysatormenge, die Menge des Nickelkatalysators untersucht (Tabelle 20). Eine Erhöhung der Nickelkatalysatormenge führt zu einer Zunahme der Verzweigungen. Hingegen den Erwartungen nimmt die mittlere Kettenlänge der Produkte ab. Somit erweist sich die Nickelmenge, im Vergleich zur Ethylen-Propylen Oligomerisation (Tabelle 13) nicht als Stellschraube dieser Reaktion. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Selektivität des Zirkoniumkatalysators durch die Anwesenheit des Nickelkatalysators verändert wird, was mit einer Vergiftung des Polymerisationskatalysator durch den Kettenaustauschkatalysator erklärt werden kann.

Tabelle 20: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte mit unterschiedlicher Kettenaustauschkatalysatormengen unter Verwendung von **CyMe III**.

$c_{\text{Ni(COD)}_2}$ [μM]	Verzweigung C_{1000}	Kettenlänge [C-Atome]
40	14	9.4
80	30	9.2
160	37	10.7
320	41	10.7

Bedingungen: $V_{\text{But}} = 5 \text{ ml}$; $V_{\text{Et}} = 1 \text{ l}$; $V_{\text{tot}} = 25 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 80 \text{ mM}$; $n_{\text{dMAO}} = 500 \mu\text{mol}$; $p_{\text{et}} = 4 \text{ bara}$; $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; 1000 rpm.

Zuletzt wird die Auswirkung der Oligomerisationstemperatur auf die Produkte untersucht (Tabelle 21). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ohne eine Anpassung des Reaktionsdrucks führt zur Zunahme der Verzweigungen. Dies lässt sich durch die Verbesserung der β -H Eliminierung der gebildeten Produkte und somit der Erhöhung der 1-Butenmenge erklären. Die anfängliche Verringerung der mittleren Kettenlänge lässt sich durch die Abnahme der Ethylenkonzentration durch die steigende Temperatur erklären. Ab $60 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Kettenlänge wieder zu. Dies könnte mit der Verbesserung der α -Olefin Inkorporation am Zirkoniumkatalysator einhergehen. Ab $90 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zur thermischen Deaktivierung des Katalysators.

Tabelle 21: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte mit der Reaktionstemperatur.

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Verzweigung C_{1000}	Kettenlänge [C-Atome]
30	34	21.2
40	32	13.3
50	38	11.4
55	30	9.2
60	63	10.6
70	93	12.3
80	146	17.7
90	98	12.1

Bedingungen: $V_{\text{But}} = 5 \text{ ml}$; $V_{\text{Et}} = 1 \text{ l}$; $V_{\text{tot}} = 25 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \mu\text{mol}$; $c_{\text{TEAl}} = 80 \mu\text{mol ml}^{-1}$; $c_{\text{Ni(COD)}_2} = 80 \text{ nmol ml}^{-1}$; $n_{\text{dMAO}} = 500 \mu\text{mol}$; $p_{\text{et}} = 4 \text{ bara}$; 1000 rpm.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Anmerkungen

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen fanden unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser mittels klassischer Schlenktechnik oder in einer mit Stickstoff oder Argon gefüllten Glovebox (mBraun) statt. Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch entgast, über Molsieb (4 Å) getrocknet und destilliert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium getrocknet und in Schutzgasatmosphäre, mit Benzophenon als Indikator, destilliert.

$Z(\text{NEt}_2)_4$ ^[54] und $(\text{Et}_2\text{N})\text{ZrCl}_3(\text{OEt}_2)$ ^[49, 55] wurden nach publizierter Vorschrift synthetisiert. *N,N*-Dimethylanilin (vor Verwendung entgast, für 12 Stunden über LiAlH_4 gerührt und unter Argon auf Molsieb 4 Å gelagert), Methylmagnesiumchlorid (3.0 M in THF), Diisobutylamin (vor Verwendung entgast, für 12 Stunden über LiAlH_4 gerührt und unter Argon auf Molsieb 4 Å gelagert), Diisopropylamin (vor Verwendung entgast, für 12 Stunden über LiAlH_4 gerührt und unter Argon auf Molsieb 4 Å gelagert) und Toluol (99.8 %, Wasserfrei), Trimethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid (25 Gew.-% in Toluol) wurde von Sigma-Aldrich erworben.

Diethylamin, Dicyclohexylamin, *N*-Methylcyclohexylamin, 2,6-Dimethylpiperidin, 1-Hexen (alle vor Verwendung entgast, für 12 Stunden über LiAlH_4 gerührt und unter Argon auf Molsieb 4 Å gelagert), *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) wurden von Acros bezogen.

N,N-bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid wurde von TCI bezogen.

Triethylaluminium wurde von SASOL Germany GmbH bezogen

HCl wurde von Kraft bezogen.

ZrCl_4 , Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat wurde vom ABCR bezogen.

Ethylen und 1-Buten wurde von Linde AG (Polymer Grade) bezogen.

dMAO wurde durch das Entfernen flüchtiger Bestandteile einer Methylaluminioxanlösung in Toluol (Chemtura Europe Limited) erzeugt.

LiAlH_4 und MgSO_4 wurde von Merck bezogen.

Das für Polymerisationsexperimente verwendete Toluol und Ethylen wurde über R3-11 geträgerte Kupfer Sauerstoffabsorber (BASF) und Al_2O_3 (Fischer Scientific) geleitet.

1-Buten wurde vor den Experimenten über SUPELCO BIG SUPELCO™ O (Model 503088) und SUPELCO BIG MOISTURE TRAP (Model 23991) aufgereinigt.

Das verwendete Molekularsieb wurde vor Verwendung im Hochvakuum bei 350 °C getrocknet und aktiviert.

Die Präkatalysatoren ***i*Bu₂ II** und **Pip III** sowie Gua^{Pyrr} und Gua^{*i*Pr²} wurden vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II unter der Leitung von Prof. Dr. Rhett Kempe zur Verfügung gestellt.

8.2 Geräte

Elementaranalyse (C,H,N)

Elementaranalyse wurden an einem Vario Elementar EL III durchgeführt

Gaschromatographie (GC)

Die toluollöslichen Fraktionen wurden an einem Agilent 6890N Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor und einer HP-5 Säule (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm) durchgeführt. Die Proben wurden vor Verwendung über MgSO₄ getrocknet und gefiltert. Um die korrekte Menge an den Oligomerfraktionen zu erhalten wurde die jeweiligen Integralwerte der einzelnen Fraktionen um folgende Faktoren angepasst. (Tabelle 22)

Tabelle 22: Anpassungsfaktoren für die Gaschromatographie. Die Faktoren für C₆-C₂₂ wurden für α-Olefine und C₂₄-C₃₆ für Alkane bestimmt.

Kettenlänge	Anpassungsfaktor	Kettenlänge	Anpassungsfaktor
C ₆	1.0143	C ₂₄	0.9947
C ₈	0.9789	C ₂₆	1.0023
C ₁₀	1.1839	C ₂₈	0.9918
C ₁₂	1.4259	C ₃₀	0.9300
C ₁₄	1.5207	C ₃₂	0.7297
C ₁₆	1.4788	C ₃₄	0.6200
C ₁₈	1.4559	C ₃₆	0.4300
C ₂₀	1.1864	C ₃₈	0.3121
C ₂₂	0.9615		

Gaschromatographie – Massenspektroskopie (GC-MS)

Die GC-MS Messungen wurden an einem Agilent 7890 A GC System durchgeführt. Diese ist mit einem 5975 C inert MSD-Detektor und einer HP-5 MS Säule (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm) ausgestattet.

Hochtemperaturgelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Die HT-GPC Messungen wurden an einem Agilent (Polymer Laboratories Ltd.) PL-SEC 220 Hochtemperatur Chromatographen mit RI-Detektor und DP-Detektor durchgeführt. Es wurde eine Vorsäule und drei *linear mixed bed* Säulen (Agilent Olexis). Die Messungen wurden bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorobenzol als mobile Phase durchgeführt. Vor der Messung wurden die Polymere in der mobilen Phase in einem externen Ofen gelöst (0.1 gew.-%) und ohne Filtration injiziert. Die Molekulargewichte der Proben wurden auf eng verteilte HDPE-Standards referenziert ($M_w = 110 - 430\,000 \text{ g mol}^{-1}$, $K = 40.6$ und $\alpha = 0.725$).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurde an einem STOE-IPDS II Diffraktometer ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$), welches mit einer Oxford Cryostream Tieftemperatureinheit ausgestattet ist. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit SIR97^[56], SHELXL-2013^[57] und WinGX^[58] durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -Messungen wurden an Varian INOVA (^1H : 299.9 MHz, ^{13}C : 75.4 MHz), Varian INOVA 400 (^1H : 399.8 MHz, ^{13}C : 100.5 MHz, ^{19}F : 376.3 MHz) und an einem Bruker Avance III HD (^1H : 500.1 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz) Spektrometern durchgeführt. Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden an das Wasserstoffresonanzsignal des verwendeten Lösungsmittels referenziert. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben.

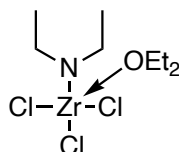
Polymerisationsautoklaven

Ein typisches Polymerisationsexperiment wurde in einem 300 ml Edelstahlautoklaven (BüchiGlasUster) mit mechanischem Rührwerk (1 000 rpm, BüchiGlasUster cyclone 075) durchgeführt. Die Temperatur wurde über ein externes Wasserbad kontrolliert. Die 1-Buten Cooligomerisationsexperimente wurden in einem 100 ml Glasautoklaven (BüchiGlasUster) mit mechanischem Rührwerk (1 000 rpm, BüchiGlasUster cyclone 075) durchgeführt. 1-Buten wurde bis zu einem gewünschten Volumen bei -30 °C einkondensiert. Die Temperaturkontrolle erfolgt hierbei über ein externes Wasserbad. Die kinetische

Wachstumsstudie und Oxidationsexperimente wurden in einem 1 000 ml Edelstahlautoklaven (BüchiGlasUster) mit Bodenventil zur Probenentnahme und mechanischem Rührwerk (500 – 1 000 rpm, BüchiGlasUster cyclone 300) durchgeführt. Die Temperatursteuerung erfolgt hierbei über einen fest verbauten Heizmantel, der eine elektrische Heizung und Wasserkühlung vereint. Der Monomergasfluss (Ethylen und Propylen) wurde mit einer Bronkhorst High-Tech El-Flow Einheit detektiert und über eine Festleitung in den Autoklaven eingebracht. Die Aufzeichnung des Monomerflusses gegen die Reaktionszeit wird am Computer mittels den Programmen FlowPlot V3.35 und FlowView 6 V1.23 erzielt.

8.3 Synthesen

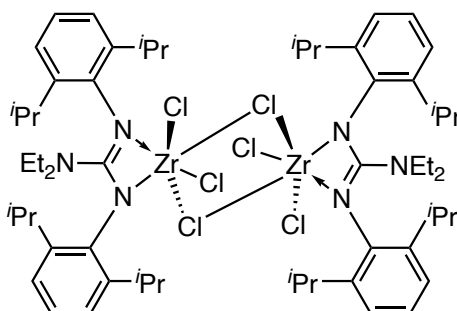
8.3.1 Synthese von Trichloridodiethylamido-zirkonium (IV) Etherat



Die Synthese des Metallpräkursor erfolgt nach abgeänderter publizierter Vorschrift.^[49, 55] 23 g ZrCl_4 (98.7 mmol; 1 äq.) werden in 300 ml Diethylether bei 0 °C gelöst. Es werden 41 ml Diethylamin (400 mmol; 4.05 äq.) zugegeben. Im Anschluss werden bei 0 °C langsam 160 ml *n*-Butyllithium (2.5 M; 400 mmol; 4.05 äq.) zugetropft und für vier Stunden unter Druckausgleich bei dieser Temperatur gerührt. Nach einstündiger Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgefäß verschlossen und die Lösung für weitere 24 Stunden gerührt. Das Zwischenprodukt, Tetrakis(diethylamido)-zirkonium (IV) wird nach Filtration über eine Fritte (Por.3) und anschließender Destillation als oranges Öl erhalten.

12.88 g ZrCl_4 (55 mmol; 3 äq.) werden bei 0 °C in 250 ml Diethylether gelöst. 7 g Tetrakis(diethylamido)-zirkonium (IV) (18.4 mmol; 1 äq.) werden mit 50 ml Diethylether vermischt und unter Kühlung und Rührung bei 0 °C zur Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach Erhitzen auf Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal mit 40 ml Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller volatilen Bestandteile im Hochvakuum wird 17.2 g (86 % Ausbeute) des gelben Feststoffs Trichlorido-diethylamido-zirkonium (IV) als Etherat erhalten.

8.3.2 Synthese von Di- μ -chlorido-bis[2,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1-diethylguanidinato-tetrachlorido-zirkonium(IV)] (Et₂ II)



Die Synthese erfolgt nach publizierter Vorschrift. [48]

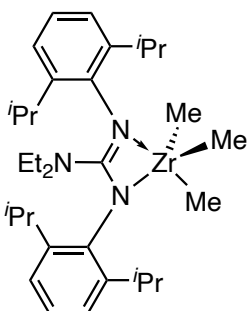
6.736 g Trichlorido-diethylamido-zirkonium (IV) Etherat (19.6 mmol; 1 äq.) und 7.103 g N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (19.6 mmol; 1 äq.) werden in 100 ml Toluol gelöst und für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 30 ml Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller volatilen Bestandteile im Hochvakuum wurden 12.6 g (91 % Ausbeute) farblose Kristalle erhalten. Kristalle, die zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse verwendet werden können, werden durch Überschichtung der Toluollösung mit Hexan erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.13-7.04 [s, 6 H, ArH]; 3.55 [m, 4 H, CH(CH₃)₂]; 2.61 [q, J = 6.8 Hz, 4 H, N(CH₂CH₃)₂]; 1.50 [d, J = 6.6 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂]; 1.18 [d, J = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂]; 0.23 [t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, N(CH₂CH₃)₂] ppm.

¹³C-NMR (75.4 MHz; C₆D₆): δ = 169.6 [NCN]; 143.5 [N-ArC]; 141.0 [o-ArC]; 127.3 [p-ArC]; 124.8 [m-ArC]; 41.5 [N(CH₂CH₃)₂]; 29.0 [CH(CH₃)₂]; 26.1 [CH(CH₃)₂]; 24.2 [CH(CH₃)₂]; 11.4 [N(CH₂CH₃)₂] ppm.

Elementaranalyse: C₅₈H₈₈Cl₆N₆Zr₂ (1264.53) berechnet: C 55.09, H 7.01, N 6.65; gefunden: C 54.13, H 6.95, N 6.53.

8.3.3 Synthese von 2,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1-diethylguanidinato-trimethanido-zirkonium(IV) (Et₂ I)



Die Synthese erfolgt nach publizierter Vorschrift. ^[48]

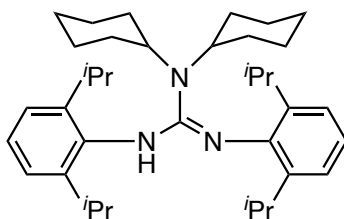
1.176 g Di- μ -chlorido-bis[2,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1-diethylguanidinato-tetrachlorido-zirkonium(IV)] (0.93 mmol; 0.95 äq.) warden in 50 ml Hexan suspendiert. Hierzu wird langsam unter Rühren bei -78 °C 1.96 ml Methylmagnesiumchloridlösung in THF (5.88 mmol; 3 M; 6 äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Es werden 0.93 g (85 % Ausbeute) farblose Kristalle nach lagern des aufkonzentrierten Filtrats bei -30 °C erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.09 [s, 6 H, ArH]; 3.62 [sept., J = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂]; 2,74 [q, J = 7.1 Hz, 4 H, N(CH₂CH₃)₂]; 1.36 [d, ³J = 7.1 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂]; 1.24 [d, ³J = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂]; 0.86 [s, 9H Zr(CH₃)₃]; 0.26 [t, J = 7.1 Hz, 6 H, N(CH₂CH₃)₂] ppm.

¹³C-NMR (75.4 MHz; C₆D₆): δ = 169.5 [N-C-N]; 143.3 [N-ArC]; 142.7 [*o*-ArC]; 125.5 [*p*-ArC]; 124.3 [*m*-ArC]; 51.5 [Zr(CH₃)₃]; 40.8 [N(CH₂CH₃)₂]; 28.5 [CH(CH₃)₂]; 25.9 [CH(CH₃)₂]; 24.0 [CH(CH₃)₂]; 11.3 [N(CH₂CH₃)₂] ppm.

Elementaranalyse: C₃₂H₅₃N₃Zr (571.01) berechnet: C 67.31, H 9.36, N 7.36; gefunden: C 67.15, H 9.46, N 7.33.

8.3.4 Synthese von N,N''-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-N',N'-dicyclohexylguanidin (GuaCy2)



80 mL THF wird mit 8,68 mL (43,57 mmol; 1,05 eq) Dicyclohexylamin versetzt und unter Rühren mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird über einen Zeitraum von 5 Minuten 17 mL *n*-BuLi (2,5 M; 42,50 mmol; 1,03 eq) zugetropft. Anschließend wird das Eisbad entfernt und die Reaktion für 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Druckausgleich gerührt.

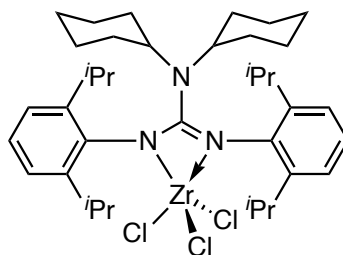
15 g Bis(2,6-diisopropylphenyl)methandiimin (41,37 mmol; 1 eq) werden in 20 mL THF gelöst und der Reaktionslösung über 5 Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 1,5 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Nach Abschluss der Zeit wird die Lösung mit etwa 100 mL VE-H₂O/HCl abgebrochen und mit 100 mL Ethylether (Et₂O) ausgeschüttelt. Nach Trennung der organischen Phase von der Wässrigen wird letztere noch zweimal mit 50 mL Et₂O ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Feststoff wird in einem Gemisch aus Ethylacetat:Pentan (50:50) umkristallisiert. Es bilden sich durchsichtige Kristalle mit einer Ausbeute von 14,83 g (66 %).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 7.30-7.28 [m, 2 H, ArH], 7.09-6.97 [m, 4 H, ArH], 5.22 [s, 1 H, NH], 3.47 [sept, 4 H, J = 7 Hz, CH(CH₃)₂], 3.11 [tt, 2 H, J = 12 / 3 Hz, N-CH], 2.22 [m, 4 H, CH₂], 1.73 [m, 8 H, CH₂], 1.44 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 1.43 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 1.33 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 1.08 [m, 8 H, CH₂], 0.88 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂] ppm.

8.2.5 Synthese von N,N''-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-N',N'-dicyclohexylguanidino-trichlorido-zirkonium(IV) (Cy₂ II)



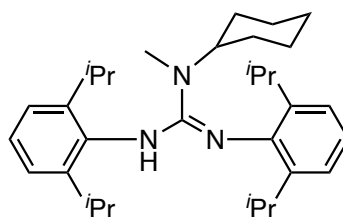
1 g (1,84 mmol, 1 eq) N,N''-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-N',N'-dicyclohexylguanidin werden in 20 mL Hexan gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es werden langsam 0,74 mL 2,5 M n-BuLi (1,85 mmol, 1 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für 1 Stunde bei dieser Temperatur und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur unter Druckausgleich gerührt.

428 mg (1,84 mmol, 1 eq) ZrCl₄ werden in 20 mL Toluol suspendiert, der Ligandlösung zugegeben und das Gemisch 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Im Anschluss wird das Lösemittel mittels Hochvakuum entfernt, das Produkt mit Toluol extrahiert und kristallisiert. Es ergibt sich 978 mg Feststoff (1,32 mmol; 71 % Ausbeute)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 7,30-7,28- [m, 2 H, ArH], 6,97-7,09 [m, 4 H, ArH], 3,47 [sept, 4 H, J = 7 Hz, CH(CH₃)₂], 3,11 [tt, 2 H, J = 12 / 3 Hz, N-CH], 2,22 [m, 4 H, CH₂], 1,73 [m, 8 H, CH₂], 1,44 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 1,43 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 1,33 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 1,08 [m, 8 H, CH₂], 0,88 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂] ppm.

8.2.6 Synthese von 1-Cyclohexyl-2,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1-methylguanidin



80 mL THF wird mit 5,73 mL (43,57 mmol; 1,05 äq) Methylcyclohexylamin versetzt und unter Rühren mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird über einen Zeitraum von 10 Minuten 17 mL n-BuLi (2,5 M; 42,50 mmol; 1,03 äq) zugetropft. Anschließend

wird das Eisbad entfernt und die Reaktion für 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Druckausgleich gerührt.

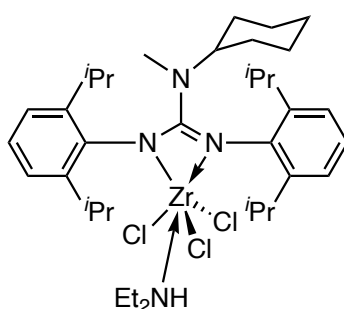
15 g Bis(2,6-diisopropylphenyl)methandiimin (41,37 mmol; 1 äq) werden in 20 mL THF gelöst und der Reaktionslösung über 5 Minuten zugetropft und die Reaktionslösung für 1,5 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Nach Abschluss der Zeit wird die Lösung mit etwa 80 mL VE-H₂O/HCl abgebrochen und mit 80 mL Ethylether (Et₂O) ausgeschüttelt. Nach Trennung der organischen Phase von der Wässrigen wird letztere noch zweimal mit 50 mL Et₂O ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt.

Der Feststoff wird in einem Gemisch aus Ethylacetat:Pentan (50:50) umkristallisiert. Es bilden sich durchsichtige Kristalle mit einer Ausbeute von 11,21 g (57 %).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 298K) δ = 7.32-7.24 [m, 2 H, ArH]; 7.13-6.98 [m, 4 H, ArH], 5.24 [s, 1 H, NH], 3.47 [sept, 2 H, J = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂], 3.32 [sept, 2 H, J = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂], 3.06 [tt, 1 H, J = 11.3 / 3.3 Hz, N-CH], 2.73 [s, 3 H, N-CH₃], 1.65-1.45 [m, 2 H, CH₂], 1.41 [d, 12 H, J = 6.2 Hz, CH(CH₃)₂], 1.33 [d, 6 H, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂], 1.28-0.96 [m, 6 H, CH₂], 0.91 [d, 6 H, J = 5.9 Hz, CH(CH₃)₂], 0.87-0.68 [m, 2 H, CH₂] ppm.

8.2.7 Synthese von 1-Cyclohexyl-2,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1-methylguanidinatotrichloridozirkonium(IV) (CyMe III)

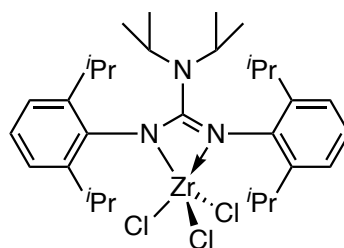


1,5 g (3,15 mmol; 1 äq) 1-Cyclohexyl-2,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1-methylguanidin wird in 25 mL Toluol unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösungen werden 1,088 g (3,47 mmol; 1,1 äq) [ZrCl₃(NEt₂)]*Et₂O als Metallpräkursor gegeben. Diese Mischung wird für einen Tag bei 50 °C gerührt.

Nach Abkühlen wird das Produkt filtriert und mit 5 mL Toluol aus dem Rückstand extrahiert. Es werden nach Umkristallisieren 341 mg (15 % Ausbeute) Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 7.32\text{-}7.24$ [m, 2 H, ArH], $7.13\text{-}6.98$ [m, 4 H, ArH], 3.47 [sept, 2 H, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.32 [sept, 2 H, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.06 [tt, 1 H, $J = 11.3 / 3.3$ Hz, N-CH], 2.65 [d, 4 H, $J = 7$ Hz, NH-CH $_2$], 2.15 [s, 1 H, NH], 2.05 [s, 3 H, N-CH $_3$], $1.60\text{-}1.45$ [m, 2 H, C-CH $_2$], 1.41 [d, 12 H, $J = 6.2$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$], 1.33 [d, 6 H, $J = 6$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$], 1.33 [d, 6 H, $J = 6$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$], $1.28\text{-}0.96$ [m, 6 H, C-CH $_2$], 0.91 [d, 6 H, $J = 5.9$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$], 0.73 [t, 6 H, $J = 7$ Hz, NH-CH $_2$ -CH $_3$], $0.87\text{-}0.68$ [m, 2 H, C-CH $_2$] ppm.

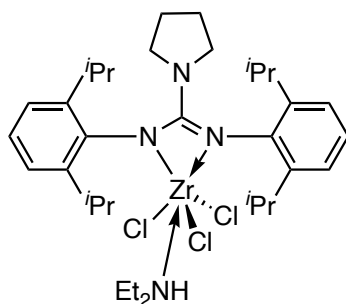
8.2.9 Synthese von N,N''-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-N',N'-diisopropylguanidino-trichlorido-zirkonium(IV) (iPr $_2$ II)



1,486 g (3,2 mmol; 1,1 äq) N,N''-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-N',N'-diisopropylguanidin wird in 15 mL Toluol unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung werden 1,0 g (2,9 mmol; 1 äq) $[\text{ZrCl}_3(\text{NEt}_2)] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Metallpräkursor gegeben. Diese Mischung wird für einen Tag bei 50°C gerührt.

Nach Abkühlen wird das Produkt filtriert und mit 5 mL Toluol aus dem Rückstand extrahiert. Es werden nach Umkristallisieren 225 mg (11 % Ausbeute) Produkt erhalten $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298K): $\delta = 7.28$ [t, 2 H, $J = 6.7$ Hz, ArH], $7.12\text{-}6.98$ [m, 4 H, ArH], $3.53\text{-}3.42$ [m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.41 [d, 6 H, $J = 6.6$ Hz, N-CH(CH $_3$) $_2$], 1.39 [d, 6 H, $J = 6.6$ Hz, N-CH(CH $_3$) $_2$], 1.25 [d, 6 H, $J = 6.7$ Hz, ArC-CH(CH $_3$) $_2$] ppm.

8.2.10 Synthese von N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)pyrrolidine-1-carboximidamidotrichloro-zirkonium(IV) (Pip III)



1,22 g (2,80 mmol; 1 äq) Gua^{Pyrr} werden in 30 ml Et₂O unter Rühren gelöst und auf 1,08 g (3,13 mmol; 1,12 äq) [ZrCl₃(NEt₂)]*Et₂O als Metallpräkursor gegeben. Der Ether wird im Vakuum entfernt und 50 ml Toluol zugegeben. Diese Mischung wird für einen Tag bei 55 °C gerührt.

Nach Abkühlen wird das Produkt filtriert und mit 5 mL Toluol aus dem Rückstand extrahiert. Es werden nach Umkristallisieren 212 mg (11 % Ausbeute) Produkt erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298K): δ = 7.14-7.05 [m, 6 H, ArH], 4.14 [sept, 2 H, J = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂], 2.65 [m, 4 H, NH-CH₂], 2.59 [t, 4 H, J = 6.1 Hz, N-CH₂], 2.11 [s, 1 H, NH], 1.60 [m, 4 H, N-CH₂-CH₂], 1.59 [d, 6 H, J = 6,7 Hz, CH(CH₃)₂], 1.26 [d, 6 H, J = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂], 0.84 [t, 6 H, J = 6.3 Hz, NH-CH₂-CH₃] ppm.

9. Literaturverzeichnis

- [1] <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, **11.02.2024**.
- [2] G. Wypych, *Handbook of Polymers, Vol. 2*, ChemTec Publishing, Toronto, **2016**.
- [3] G. W. Harding, A. J. van Reenen, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 70-77.
- [4] B. Fayolle, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, *Polym. Test.* **2004**, *23*, 939-947.
- [5] A. Hanyu, R. Wheat, *J. Plast. Film Sheeting* **1999**, *15*, 109-119.
- [6] C. Derosa, F. Auriemma, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 145-237.
- [7] C. R. Wolf, M. M. d. C. Forte, J. H. Z. dos Santos, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 451-457.
- [8] H. Zhu, Y. Wang, X. Zhang, Y. Su, X. Dong, Q. Chen, Y. Zhao, C. Geng, S. Zhu, C. C. Han, D. Wang, *Polymer* **2007**, *48*, 5098-5106.
- [9] A. Emblem, H. Emblem, *Packaging Technology - Fundamentals, Materials and Processes*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2012**.
- [10] a) K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Kühhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer, K. Zosel, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323-329; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426-426; c) K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **1952**, *33*, 193-200; d) K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, *Justus Liebigs Ann. Chem* **1954**, *589*, 91-162.
- [11] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5150-5159; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- [12] K. Ziegler, H. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, *Brennst.-Chem.* **1954**, *35*, 321.
- [13] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189-211.
- [14] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 425-426.
- [15] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, DBP Nr. 973626, **1960**.
- [16] K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp, Deutsche Patentschrift 1257430.
- [17] a) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710; b) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976; c) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1959**, *34*, 21-48.
- [18] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545-553.
- [19] a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88; b) E. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104.

- [20] B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566-1577.
- [21] J. A. Ewen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 103-109.
- [22] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2428-2436.
- [23] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [24] W. P. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5312-5316.
- [25] a) G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron* **1960**, *8*, 86-100; b) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 755-756.
- [26] C. Beermann, H. Bestian, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 618-623.
- [27] a) E. G. Samsel, D. C. Eisenberg, EP 0574854, **1993**; b) E. G. Samsel, EP 0539876, **1993**; c) J.-F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1854-1856.
- [28] R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764-2773.
- [29] a) A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3836-3857; b) T. Chenal, M. Visseaux, in *Oligomerization of Chemical and Biological Compounds*, **2014**; c) L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2464-2472; d) J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem* **2010**, *1*, 793-800.
- [30] J. Obenauf, W. P. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 537-544.
- [31] a) B. R. S. Kuzminski, D. M. Fischbach, G. P. A. Yap, L. R. Sita, *Organometallics* **2022**, *41*, 3122-3127; b) M. A. Wallace, P. Y. Zavalij, L. R. Sita, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8496-8502; c) M. A. Wallace, C. M. Wentz, L. R. Sita, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4583-4592; d) M. A. Wallace, L. R. Sita, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9754-9760; e) M. A. Wallace, A. A. Burkey, L. R. Sita, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10170-10178; f) E. S. Cueny, L. R. Sita, C. R. Landis, *Macromolecules* **2020**, *53*, 5816-5825; g) T. S. Thomas, W. Hwang, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4761-4765; h) M. Sauthier, P. Zinck, A. Mortreux, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 304-314.
- [32] a) D. Khedaioui, B. Burcher, D. Gajan, D. Montarnal, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem* **2020**, *11*, 3884-3891; b) I. Belaid, M.-N. Poradowski, S. Bouaouli, J. Thuilliez, L. Perrin, F. D'Agosto, C. Boisson, *Organometallics* **2018**, *37*, 1546-1554; c) W. Nzahou Ottou, S. Norsic, F. D'Agosto, C. Boisson, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1800154; d) W. Nzahou Ottou, S. Norsic, I. Belaid, C. Boisson, F. D'Agosto, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8372-8377; e) S. Norsic, C. Thomas, F. D'Agosto, C. Boisson, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4714-4718; f) I. German, W. Kelhifi, S. Norsic, C. Boisson, F.

D'Agosto, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3522-3525; g) R. Briquel, J. Mazzolini, T. Le Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, R. Spitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311-9313; h) T. Chenal, X. Olonde, J.-F. Pelletier, K. Bujadoux, A. Mortreux, *Polymer* **2007**, *48*, 1844-1856.

[33] a) I. Göttker-Schnetmann, P. Kenyon, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17941-17945; b) W. P. Kretschmer, T. Bauer, B. Hessen, R. Kempe, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6847-6852.

[34] a) J. Mazzolini, I. Mokthari, R. Briquel, O. Boyron, F. Delolme, V. Monteil, D. Bertin, D. Gimes, F. D'Agosto, C. Boisson, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7495-7503; b) S. B. Amin, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2006-2025; c) C. Unger, H. Schmalz, J. Lipp, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Adv. Sci.* **2024**, e2307229; d) N. Baulu, M. Langlais, P. Y. Dugas, J. Thuilliez, F. Jean-Baptiste-Dit-Dominique, M. Lansalot, C. Boisson, F. D'Agosto, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202089; e) N. Baulu, M. Langlais, R. Ngo, J. Thuilliez, F. Jean-Baptiste-Dit-Dominique, F. D'Agosto, C. Boisson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204249; f) N. Baulu, M.-N. Poradowski, L. Verrieux, J. Thuilliez, F. Jean-Baptiste-dit-Dominique, L. Perrin, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem* **2022**, *13*, 1970-1977; g) P. Wolff, A. Dickert, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Macromolecules* **2022**, *55*, 6435-6442; h) K. K. Lachmayr, C. M. Wentz, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1521-1526; i) K. K. Lachmayr, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *132*, 3591-3595; j) H. J. Lee, J. W. Baek, T. J. Kim, H. S. Park, S. H. Moon, K. L. Park, S. M. Bae, J. Park, B. Y. Lee, *Macromolecules* **2019**, *52*, 9311-9320; k) S. K. Pillai, W. P. Kretschmer, M. Trebbin, S. Forster, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13974-13978; l) S. K. T. Pillai, W. P. Kretschmer, C. Denner, G. Motz, M. Hund, A. Fery, M. Trebbin, S. Förster, R. Kempe, *Small* **2013**, *9*, 984-989.

[35] J. M. Camara, R. A. Petros, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5263-5273.

[36] R. Ribeiro, R. Ruivo, H. Nsiri, S. Norsic, F. D'Agosto, L. Perrin, C. Boisson, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 851-860.

[37] R. Mundil, C. Bravo, N. Merle, P. Zinck, *Chem. Rev.* **2024**, *124*, 210-244.

[38] a) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox, M. van Meurs, *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 489-491; b) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. Van Meurs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10701-10712; c) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447.

[39] a) W. Zhang, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 442-443; b) W. Zhang, J. Wei, L. R. Sita, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7829-7833; c) J. Wei, W. Zhang, L. R. Sita,

Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 1768-1772; d) J. Wei, W. Hwang, W. Zhang, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2132-2135; e) M. A. Wallace, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19671-19678; f) C. M. Wentz, D. M. Fischbach, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211992.

[40] W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schmalz, S. Qayyum, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8969-8978.

[41] J. Obenauf, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1446-1453.

[42] R. Cariou, J. W. Shabaker, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4363-4367.

[43] A. Boddien, R. Kempe, W. P. Kretschmer, A. Gollwitzer, *Vol. US2018280951* (Eds.: Sasol, Germany), **May 13, 2015**.

[44] A. Gollwitzer, T. Dietel, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1226.

[45] A. Gollwitzer, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Organometallics* **2018**, *37*, 2395-2398.

[46] a) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144; b) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1877-1885; c) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561-1565; d) G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* **1935**, *30B*, 379-398.

[47] Y. Maddah, S. Ahmadjo, S. M. M. Mortazavi, F. Sharif, D. Hassanian-Moghaddam, M. Ahmadi, *Macromolecules* **2020**, *53*, 4312-4322.

[48] A. Goller, J. Obenauf, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, *62*, e202216464.

[49] S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2021-2024.

[50] J. Wu, Q. Pan, G. L. Rempel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 645-649.

[51] a) L. Rocchigiani, A. Macchioni, C. Zuccaccia, *Organometallics* **2012**, *31*, 4076-4079; b) G. Theurkauff, M. Bader, N. Marquet, A. Bondon, T. Roisnel, J.-P. Guegan, A. Amar, A. Boucekkine, J.-F. Carpentier, E. Kirillov, *Organometallics* **2016**, *35*, 258-276.

[52] G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlabo, F. Auras, K. W. Tornroos, C. Maichle-Mossmer, V. R. Jensen, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323-6337.

[53] Y. S. Gao, J. Z. Chen, Y. Wang, D. B. Pickens, A. Motta, Q. J. Wang, Y. W. Chung, T. L. Lohr, T. J. Marks, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 236-242.

[54] a) D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857-3861; b) G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4030-4037.

[55] E. V. Avtomonov, K. A. Rufanov, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1563-1567.

- [56] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119.
- [57] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [58] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.

10. Verzeichnis der Abbildungen, Schemata und Tabellen

Abbildung 1: KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium als Kettentransferagens. Als Präkatalysator wird ein Guanidinatoligand stabilisierter Zirkoniumkomplex Et_2I verwendet. Nach wässrig saurer Aufarbeitung wird HDPE erhalten.	1
Abbildung 2: Klassische KKTP mit Gleichgewicht zwischen Kettenwachstum und Kettentransfer oben, bifunktionaler Katalysator unten.....	2
Abbildung 3: Verwendete Präkatalysatoren zur Untersuchung der Auswirkung des Ligandenrückgrates auf die KKTP.	3
Abbildung 4: Verteilung der weltweiten Kunststoffproduktion aus dem Jahr 2021 nach Kunststoffsorte. 47 % der Produktion entfallen hierbei auf die Polyolefine Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) in seinen verschiedenen Modifikationen. ^[1]	8
Abbildung 5: Mikro- und Makrostruktur der Polymere Polpropylen und Polyethylen. Es werden die drei Mikrostrukturen von Polypropylen, ataktisches- (aPP), isotaktisches- (iPP) und syndiotaktisches- (sPP) Polypropylen gezeigt. Die Polyethylene unterscheiden sich in ihrer Makrostruktur. Diese ist für <i>high density polyethylene</i> (HDPE), <i>linear low density polyethylene</i> (LLDPE) und <i>low density polyethylene</i> (LDPE) dargestellt.....	9
Abbildung 6: Reaktionszyklus der Zieglerischen Aufbaureaktion zur Bildung von Alphaolefinen aus Ethylen und Triethylaluminium. Gezeigt sind die anfängliche Monomerinsertion, das Kettenwachstum und die Verdrängungsreaktion.	11
Abbildung 7: Katalysezyklus der Dimerisierung von Ethylen mit Aluminiumalkylen in Gegenwart eines Nickelkatalysators. Dieser Zyklus ist als Nickeleffekt bekannt.....	13
Abbildung 8: Darstellung eines Monomerinsertionsschritt in der Ethylenpolymerisation an einem aktiven Katalysator nach Cossee und Arlman. Die freie Koordinationsstelle wird durch das Quadrat symbolisiert. P: Polymerkette, [M]: Polymerisations-katalysator.....	14
Abbildung 9: Darstellung der β -H Kettenabbruchreaktionen mit H-Transfer zum Katalysator (oben) und zum Monomer (unten, am Beispiel von Ethylen). Der Katalysator wird dabei nicht deaktiviert.	15
Abbildung 10: Kettenabbruch und Moderation der Kettenlänge in der Ziegler-Natta Katalyse durch Wasserstoffzugabe. P: Polymerkette	16
Abbildung 11: Alkylierung eines homogenen Analoga des Ziegler-Natta Katalysators Dichlorido-bis(cyclopentadienido)titan (IV) nach Beermann und Bestian.	16

Abbildung 12: Schematische Darstellung der koordinativen Kettentransferpolymerisation am Beispiel der Polymerisation von Ethylen mit Trialkylaluminiumverbindungen als KTA. An den Außenseiten ist der Kettenwachstumszustand (KWZ) gezeigt. Hierbei ist der Übergangsmetallkatalysator durch die freie Koordinationsstelle in der Lage Ethylen in den vorhandenen Rest R oder Polymer P Rest nach Cossee Arlman zu insertieren. Der Kettentransfer zwischen dem Katalysator und dem Kettentransferagens (KTA) findet im Kettentransferzustand (KTZ) in der Mitte statt. Hierbei wird die verlängerte Kette des Katalysators mit einer des KTAs getauscht.	17
Abbildung 13: Metallkatalysierte Polymerisation von Olefinen am Beispiel von Ethylen oben gegen KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium als Kettentransferagens. Die Anzahl der gebildeten Polymerketten im oberen Fall entspricht der Anzahl der Ketteninitiator- und somit Katalysatormolekülen. Im KKTP-Fall ist die maximale Kettenanzahl unabhängig von der Katalysatormenge und entspricht der Menge an KTA multipliziert mit dessen Adressierung.	19
Abbildung 14: Schematischer Verlauf der Polymerisationsaktivität in der KKTP nach Ribeiro <i>et al.</i> . Es werden die Initialphase (Phase I) in der die Aktivität hin zu einem gleichmäßigen Plateau (Phase II) abnimmt gezeigt. Zuletzt ist die Phase III, die des Kettenausfalls und der Deaktivierung des Katalysators gezeigt. ^[36]	20
Abbildung 15: Molekülstruktur des von J.-F. Pelletier Pentamethylcyclopentadienido stabilisierten Samariumpräkatalysators.	21
Abbildung 16: Von Pelletier <i>et al.</i> beschriebene Kettenendfunktionalisierungsreaktionen der langkettigen Magnesiumalkylverbindungen. ^[27c]	22
Abbildung 17: Von Britovsek und van Meurs entwickelter und untersuchter pincerligandstabilisierter Bis(imino)pyridineisen Präkatalysator.....	23
Abbildung 18: Von Zhang <i>et al.</i> entwickelter Halbmetallocenhafniumkomplex zur Katalyse der KKTP von Ethylen mit Diethylzink.	24
Abbildung 19: Von Kretschmer <i>et al.</i> vorgestellter Organoyttriumkomplex zur Katalyse der KKTP von Ethylen mit Triethylaluminium.	24
Abbildung 20: Variabilität der organoyttriumkatalysierten KKTP nach Kretschmer <i>et al.</i> zu unterschiedlichen kettenendfunktionalisierten Polymeralkoholen.	25
Abbildung 21: Guanidinatoligandstabilisierter Titaniumkomplex der Gruppe um Kempe.	25

Abbildung 22: Schematische Darstellung der koordinativen Kettentransferpolymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators (Kat2). Kat1: Polymerisationskatalysator. M = Zn, Mg (x = 2); Al (x = 3)	27
Abbildung 23: Von Cariou und Shabaker verwendete Katalysatoren für die koordinative Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Kettenaustauschkatalysators.	28
Abbildung 24: Von Gollwitzer <i>et al.</i> vorgestellter Yttriumpräkatalysator für die koordinative Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Nickel Kettenaustauschkatalysators.	29
Abbildung 25: Exemplarische Visualisierung des K-Faktors. Er gibt die Insertionswahrscheinlichkeit eines weiteren Monomers an. 1-K gibt die Wahrscheinlichkeit der Abbruchreaktion (in diesem Fall β -H Eliminierung zu den jeweiligen Olefinen) an.....	30
Abbildung 26: Von der Gruppe um Ahmadi verwendeten Präkatalysatoren für die nickelkatalysierte koordinative Kettentransferpolymerisation von Ethylen in Gegenwart eines Eisen Kettenaustauschkatalysators.	31
Abbildung 27: Synthese von Präkatalysator Et₂ I ausgehend von 2,6-Diisopropylcarbodiimid und Trichloridodiethylamidozirkonium(IV) Etherat und anschließender Methylierung mit MeMgCl.....	34
Abbildung 28: Röntgeneinkristallstrukturanalysen von Et₂ I und Et₂ II . Die Wasserstoffatome und etwaig vorhandene Lösemittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.....	35
Abbildung 29: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Aktivator zu Katalysator Verhältnis [B]:[Zr]. B = NH ⁺ B ⁻ ; Zr = Et₂ I . Bedingungen: V _{tol} = 75 ml; n _{Zr} = 0.5 μ mol; n _{TEAI} = 2 mmol; p _{et} = 1.5 bara; T = 70 °C; V _{et} = 3 l; 1000 rpm.....	37
Abbildung 30: ¹ H-HT-NMR des nach der KKTP wässrig sauer aufgearbeiteten HDPEs bei 120 °C in C ₂ D ₂ Cl ₄	38
Abbildung 31: Ethylenfluss gegen die Reaktionszeit bei 50 °C, 60 °C, 70 °C und 80 °C. Bedingungen: V _{tol} = 75 ml; n _{Zr} = 0.5 μ mol; n _{NH+B-} = 0.75 μ mol; n _{TEAI} = 3 mmol; p _{et} = 1.5 bara; V _{et} = 3 l; 1000 rpm.....	40
Abbildung 32: Massenverteilung der nach wässrig saurer Aufarbeitung erhaltenen Alkanfraktionen im Bereich C4 bis C40. Bedingungen: V _{tol} = 250 ml; n _{Zr} = 1 μ mol; n _{NH+B-} = 1.1 μ mol; n _{TEAI} = 50 mmol; p _{et} = 2 bara; T = 70 °C; 1000 rpm.	41

Abbildung 33: Gelpermeationschromatogramme der erhaltenen HDPE-Polymerproben. Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 275$ ml; $n_{\text{Zr}} = 1$ μmol ; $n_{\text{NH+B-}} = 1.5$ μmol ; $n_{\text{TEAl}} = 14.6$ mmol; $p_{\text{et}} = 1.5$ bara; $T = 70$ °C; 1000 rpm; Probenvolumen 8 ml.	42
Abbildung 34: Vergleich des Ethylenflusses die Reaktionszeit bei 14 l (schwarz), 18 l (rot) und 22 l (blau) Ethylenumsatz.	44
Abbildung 35: ^1H -HT-NMR des nach der Oxidation der Kettenenden wässrig-sauer aufgearbeiteten HDPE-OH bei 120 °C in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Das Integral der Protonenresonanz d ist auf 2.00 normiert. Das Integral der Resonanz a ist 3.80.	45
Abbildung 36: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der inversen TEAl Konzentration. Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 75$ ml; $n_{\text{Zr}} = 0.5$ μmol ; $n_{\text{NH+B-}} = 0.75$ μmol ; $p_{\text{et}} = 1.5$ bara; $T = 70$ °C; $V_{\text{et}} = 3$ l; 1000 rpm.	47
Abbildung 37: Ethylenfluss der Experimente zur Erhöhung der KTA-Menge bei gleichbleibender Al Konzentration. Die Experimente wurden nach 3 l (schwarz), 6 l (rot), 9 l (blau) und 12 l (grün) Ethylenumsatz abgebrochen. Bedingungen: Lösungsmittel Toluol; $n_{\text{Zr}} = 0.5$ μmol ; $n_{\text{NH+B-}} = 0.75$ μmol ; $c_{\text{TEAl}} = 66.6$ mM; $p_{\text{et}} = 1.5$ bara; $T = 70$ °C.	49
Abbildung 38: Postuliertes Transfergleichgewicht des bifunktionellen Katalysators. Neben der Koordination eines KTAs ist der Katalysator in der Lage weitere Polymerketten aufzubauen. Bei der Koordination eines weiteren KTA-Moleküls kann das erste eliminiert werden, was wiederum zu einer freien Koordinationsstelle am Katalysator führt.	49
Abbildung 39: 400 MHz ^1H -NMR Studie von N,N-Dimethylanilin (blau), Et₂I (grün) und Et₂I + NH^+B^- bei -30 °C. 1 Vergrößerung des Hochfeld-, 2 des Tieffeldbereichs. Die durch Koordination verschobenen Protonenresonanzen sind mit Pfeilen markiert. * zeigt die Bildung von Methan.	51
Abbildung 40: Aktivierung des Präkatalysators und Methanbildung durch Eliminierung eines Methanidoliganden.	52
Abbildung 41: Umsatz von Et₂I mit TMA zur Untersuchung des Kettentransfers zwischen dem Präkatalysator und dem Kettentransferagens.	52
Abbildung 42 oben: Temperaturabhängige 400 MHz ^1H NMR-Studie von Et₂I + äquimolarer Menge TMA in CD_2Cl_2 . Unten: 5 °C Spektrum der temperaturabhängigen ^1H NMR-Studie.	53
Abbildung 43: Schema der Koordinativen Kettentransferpolymerisation in Gegenwart eines Nickel-Kettenaustauschkatalysators. Hierbei handelt es sich um eine Cooligomerisation von Ethylen und Propylen zur Synthese mehrfach methylverzweigter Alphaolefine.	55

Abbildung 44: Darstellung des Ethylenflusses gegen die Reaktionszeit bei der Aktivierung des Präkatalysators Et₂ I mit NH ⁺ B ⁻ und dMAO.	57
Abbildung 45: ¹ H-NMR Spektrum (500 MHz) der toluolischen Reaktionslösung des 2 bara Experiments. Die zur Berechnung der mittleren Kettenlänge und des Verzweigungsgrades wichtigen Resonanzen sind integriert.	59
Abbildung 46: Gaschromatogramm der toluolischen Reaktionslösung des 3 bara Standard Experiments (8 μM Ni(COD) ₂ ; 8 mM TEAL) im Retentionsbereich von 6.5 – 9.6 Minuten, was den Fraktionen von 1-Decen bis 1-Dodecen entspricht. * kann der Propylenhomooligomerisation und ° Verunreinigungen im Toluol zugeordnet werden...	62
Abbildung 47: Gaschromatogramm der toluolischen Reaktionslösung des 3 bara Standard Experiments (8 μM Ni(COD) ₂ ; 8 mM TEAL) im Retentionsbereich von 3.5 – 25 Minuten, was den Fraktionen von 1-Octen bis 1-Octacosen entspricht.	63
Abbildung 48: Schematische Struktur des Guanidinliganden. Die Variabilität kann am Rückgrat R ¹ und R ² aber auch an den Arylresten stattfinden.	65
Abbildung 49: Variation des Ligandenrückgrates mit sieben unterschiedlichen Aminmotiven. Diisopropylamin, Diisobutylamin, Pyrrolidin, Diethylamin, Cyclohexylmethylamin, 2,6-Dimethylpiperidin und Dicyclohexylamin.....	65
Abbildung 50: Synthese der unterschiedlichen Guanidine ausgehend vom jeweiligen sekundären Amin. Dieses wird in einem ersten Schritt mittels <i>n</i> -Butyllithium (BuLi) in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel deprotoniert und lithiiert. Im zweiten Schritt wird Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid zugegeben. Nach wässrig saurer Aufarbeitung, Extraktion in Diethylether und Umkristallisation Ethylacetat/Pentan (50/50) wird das jeweilige Guanidin in hohen Ausbeuten erhalten.	66
Abbildung 51: Synthese der Präkatalysatoren über Amineliminierung am Metallpräkursor ausgehend vom jeweiligen Guanidin und dem Trichloridodiethylamido-zirkonium(IV) etherat. Das eliminierte Amin kann in manchen Fällen an das Metallzentrum des Präkatalysators rekoordinieren.....	66
Abbildung 52: In dieser Studie untersuchte und verwendete Präkatalysatoren.....	67
Abbildung 53: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von dem Verhältnis der Chloridmenge zum Katalysator DEAC:[Zr] Zr = Et₂ I . Die Steigung der Regressionsgerade beträgt – 4 100 kg _{et} (mol h bar) ⁻¹ . Bedingungen: V _{tol} = 75 ml; n _{Zr} = 0.5 μmol; n _{TEAL} = 3 mmol; p _{et} = 1.5 bara; T = 70 °C; V _{et} = 3 l; 1000 rpm.	68
Abbildung 54: Untersuchung der Auswirkung des Ligandenrückgrates auf den K-Faktor der Reaktion bei unterschiedlichen Präkatalysatoren. Die Varianz der Messergebnisse ist	

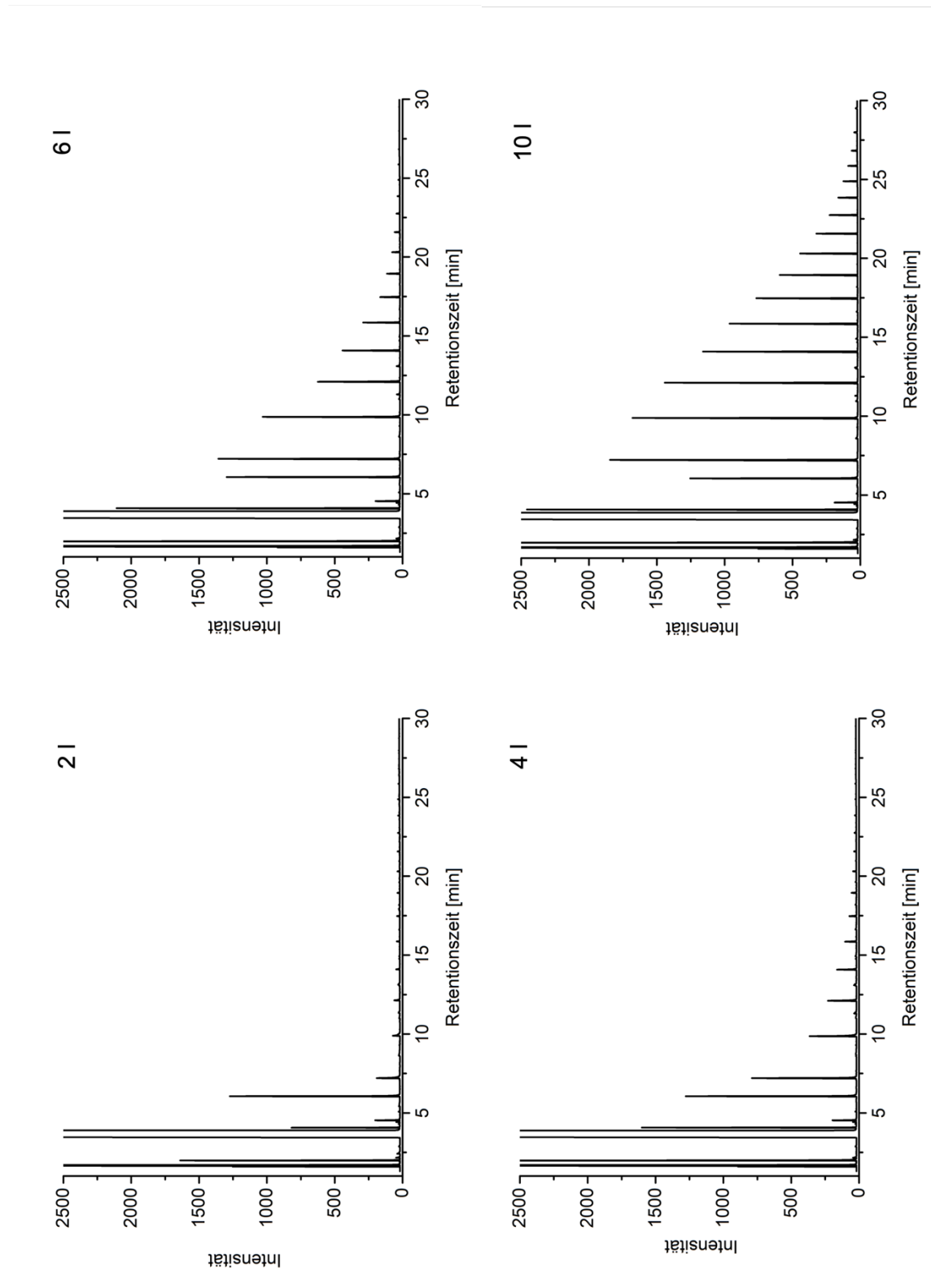
mit Fehlerbalken dargestellt. Cy₂ III (0.51), Pip III (0.50), ⁱPr₂ II (0.45); ⁱBu₂ II (0.43), Et₂ I (0.33), Pyrr III (0.24), CyMe III (0.15) Bedingungen: V _{tol} = 25 ml; n _{Zr} = 1 μmol; c _{TEAI} = 80 mM; c _{Ni(COD)₂} = 80 μM; n _{dMAO} = 500 μmol; p _{et} = 3 bara; T = 55 °C; V _{et} = 1 l; 1000 rpm.....	70
Abbildung 55: Sortierung der Katalysatoren nach abnehmenden K-Faktor.....	71
Abbildung 56: ¹³ C-NMR Spektrum des durch Cy₂ II gebildeten 1-Hexen Ethylen Copolymers mit Vergrößerung des Bereichs von 12.8-15.5 ppm. Die zwei Kohlenstoffresonanzen können den CH ₃ Kohlenstoffen der aus 1-Hexen gebildeten Butylseitenketten (Tiefeldverschoben; 43.27) und den Polyethylenkettenenden (Hochfeldverschoben; 6.00) zugeordnet werden. Die Integrale sind auf die Anzahl der Protonen der CH ₃ -Kettenenden normiert.....	73
Abbildung 57: 1-Hexen Ethylen Copolymer. Die Normierung der hochfeldverschobenen Kohlenstoffresonanz ist auf die sechs Protonen der Kettenenden zurückzuführen. Die tiefeldverschobene Resonanz kann den CH ₃ Atomen der Butylseitenketten zugeordnet werden.....	74
Abbildung 58: ¹ H NMR-Spektrum des durch Cy₂ II katalysierte Copolymerisation von 1-Hexen und Ethylen erhaltenem 1-Hexen Ethylen Copolymers. Das Integral der Protonenresonanz der CH ₃ Gruppen ist auf 3 normiert. Der zweite Integralbereich (16.63) deckt alle weiteren Resonanzen der Polymerkettenwasserstoffatome (CH ₂ , CH) ab. Das Wasserstoffrestsignal des verwendeten Lösungsmittels CDCl ₃ ist markiert. Die Protonenresonanz um 2.1 ppm kann nicht vollständig entferntem Reaktionslösungsmittel, Toluol, zugeordnet werden.	75
Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der Polyethylene HDPE, LLDPE und LDPE. ^[2]	10
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslänge [Å] und -winkel [°] der Verbindungen Et₂ I und Et₂ II	36
Tabelle 3: Polymerisations- und Polymerdaten der Untersuchung der Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom [B]:[Zr]-Verhältnis.....	37
Tabelle 4: Polymerisations- und Polymerdaten der Untersuchung der Temperaturauswirkung.....	39
Tabelle 5: Polymerdaten zur Untersuchung des Wachstumsprozesses. Die Probe nach 10 1 wurde als Toluollösung und alle weiteren als getrocknete Polymere mittels HT-GPC untersucht.....	42

Tabelle 6: Polymerisations- und Polymerdaten der Experimente mit einem Al zu Zr Verhältnis von 20 000 vollständige Adressierung aller Alkylketten, die Einstellbarkeit der Polymergewichte und die Oxidation der Kettenenden zu zeigen.	43
Tabelle 7: Polymerisations- und Polymerdaten der Experimente zur Untersuchung der inversen ersten Reaktionsordnung in der KTA-Konzentration.	46
Tabelle 8: Polymerisations- und Polymerdaten der Experimente mit steigenden KTA-Mengen bei gleichbleibender Konzentration.	48
Tabelle 9: Reaktionsbedingung der Aktivierung des Katalysators mit dMAO und NH ⁺ B ⁻	56
Tabelle 10: Abhängigkeit der Aktivität von der verwendeten Temperatur.	57
Tabelle 11: Abhängigkeit der Ausbildung der Verzweigungen vom angelegten Propylensättigungsdruck.	58
Tabelle 12: Auswirkung unterschiedlicher TEAl Konzentrationen auf die gebildeten Produkte.	60
Tabelle 13: Auswirkung unterschiedlicher Ni(COD) ₂ Konzentrationen auf die gebildeten Produkte.	61
Tabelle 14: Polymerisations- und Polymerdaten der Untersuchung der Auswirkung der Chloridionen.	69
Tabelle 15: Abhängigkeit der Aktivität in der koordinativen Kettentransferpolymerisation vom Ligandenrückgrat.	69
Tabelle 16: Analyse der Abhängigkeit des Comonomereinbaus vom Ligandenrückgrat. Als Comonomere wurden 1-Propen und 1-Buten untersucht. Zur Normalisierung der Ergebnisse wurden die Verzweigung auf 1000 Kohlenstoffatome berechnet. Die Sortierung der Katalysatoren wurde den vorhergehenden Experimenten entnommen.	72
Tabelle 17: Analyse des 1-Hexen Einbaus in die Ethylenkette in Bezug auf das Ligandenrückgrat. Bei der Reaktion handelt es sich um die Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen mittels koordinativer Kettentransferpolymerisation. Der Comonomereinbau durch ¹ H und ¹³ C NMR errechnet und als $n_{\text{Hex}} (n_{\text{Hex}} + n_{\text{Et}})^{-1}$ angegeben.	77
Tabelle 18: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte nach Vorlage von 1-Buten mit unterschiedlichem Ethylengasverbrauch unter Verwendung von CyMe III	78
Tabelle 19: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte mit unterschiedlich vorgelegten 1-Butenmengen unter Verwendung von CyMe III	79

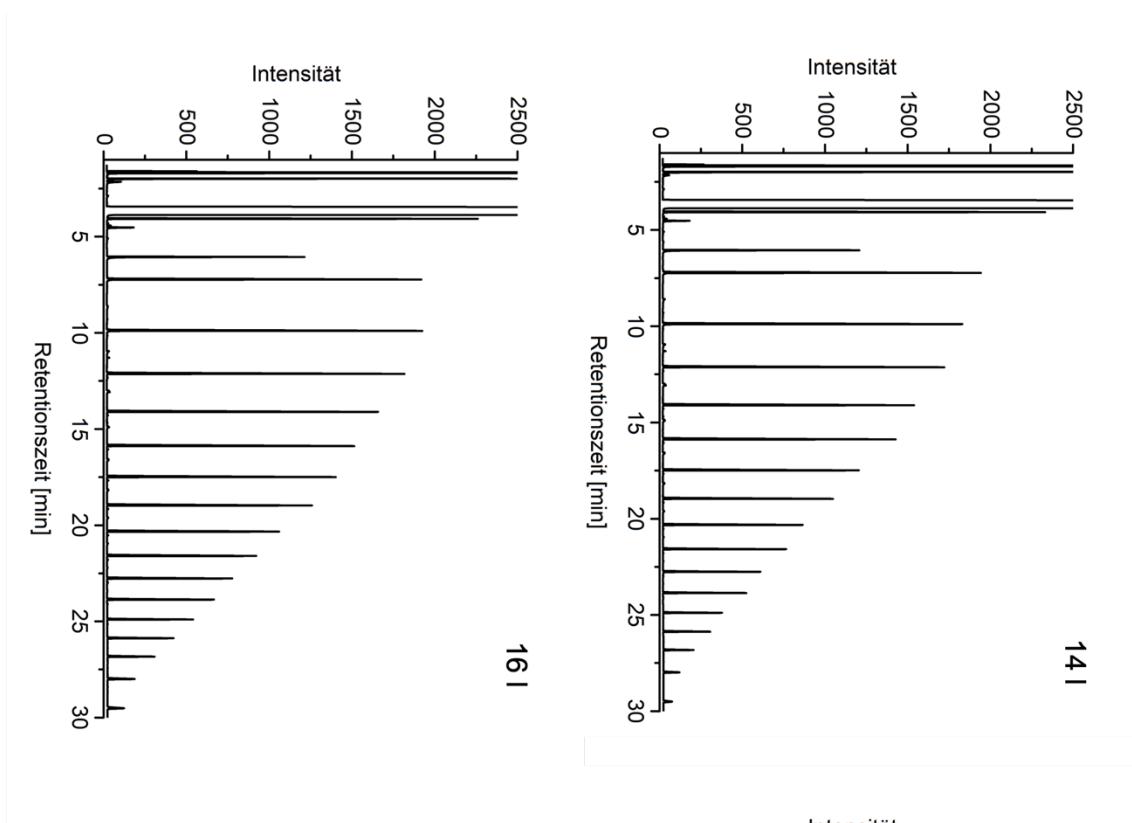
Tabelle 20: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte mit unterschiedlicher Kettenaustauschkatalysatormengen unter Verwendung von CyMe III	80
Tabelle 21: Abhängigkeit der Verzweigung und der Kettenlänge der Produkte mit der Reaktionstemperatur.	80
Tabelle 22: Anpassungsfaktoren für die Gaschromatographie. Die Faktoren für C ₆ -C ₂₂ wurden für α -Olefine und C ₂₄ -C ₃₆ für Alkane bestimmt.	82
Anhang 1: Gaschromatogramme der Reaktionslösung zur Untersuchung der Natur des Kettentransfers bei hohen KTA-Mengen nach 2 l, 4 l, 6 l und 10 l.	106
Anhang 2: Gaschromatogramme der Reaktionslösung zur Untersuchung der Natur des Kettentransfers bei hohen KTA-Mengen nach 14 l, 16 l und 18 l.	107
Anhang 3: Massenverteilung der nach wässrig saurer Aufarbeitung erhaltenen Alkanfraktionen im Bereich C ₄ bis C ₄₀ mit Cumol als internem Standard. Der K-Faktor wurde über alle Fraktionen ermittelt.	108
Anhang 4: 376 MHz ¹⁹ F NMR von NH ⁺ B ⁻ (Cyan) und Et₂ I + NH ⁺ B ⁻ (Rot) bei – 30 °C in C ₆ D ₅ Br	109

11. Anhang

Anhang 1: Gaschromatogramme der Reaktionslösung zur Untersuchung der Natur des Kettentransfers bei hohen KTA-Mengen nach 2 l, 4 l, 6 l und 10 l.



Anhang 2: Gaschromatogramme der Reaktionslösung zur Untersuchung der Natur des Kettentransfers bei hohen KTA-Mengen nach 14 l, 16 l und 18 l.



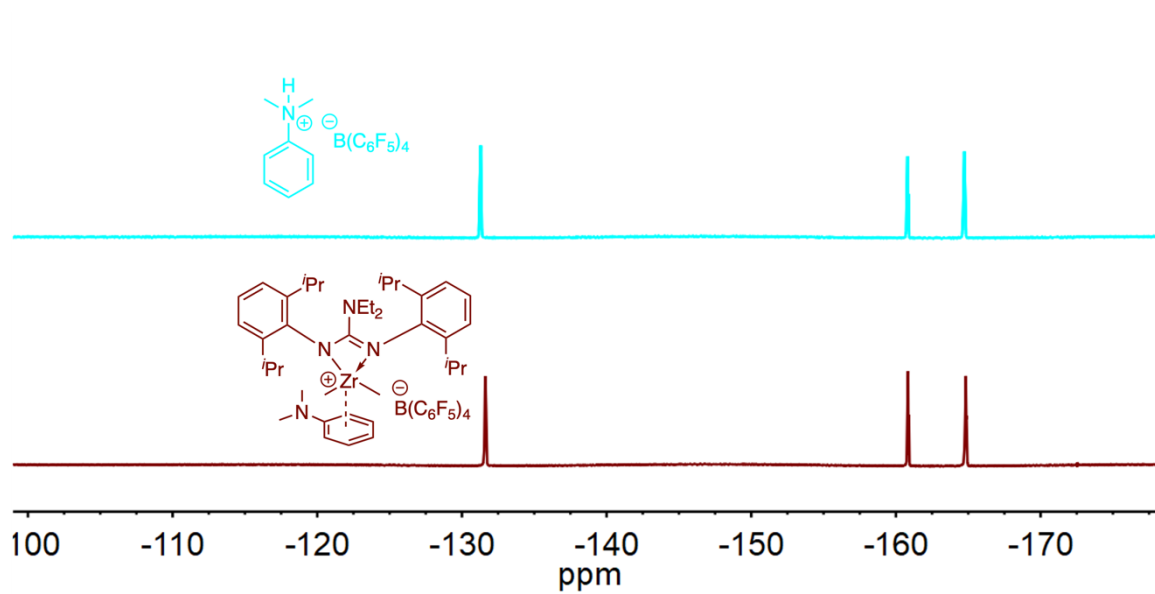
Anhang 3: Massenverteilung der nach wässrig saurer Aufarbeitung erhaltenen Alkanfraktionen im Bereich C4 bis C40 mit Cumol als internem Standard. Der K-Faktor wurde über alle Fraktionen ermittelt.

Probe	m _{C4} [g]	m _{C6} [g]	m _{C8} [g]	m _{C10} [g]	m _{C12} [g]	m _{C14} [g]	m _{C16} [g]	m _{C18} [g]	m _{C20} [g]	m _{C22} [g]
21	1.42	0.90	0.45	0.21	0.10	0.05	0.03	0.01		
41	1.94	1.77	1.11	0.68	0.41	0.24	0.14	0.08	0.05	0.03
61	2.02	2.18	1.68	1.21	0.85	0.56	0.36	0.23	0.14	0.09
101	1.66	2.24	2.22	2.02	1.74	1.43	1.14	0.88	0.66	0.49
141	1.01	1.87	2.15	2.27	2.26	2.14	1.94	1.70	1.45	1.20
161	0.98	1.71	2.05	2.26	2.35	2.32	2.20	2.07	1.79	1.54
181	0.87	1.51	1.91	2.21	2.42	2.50	2.45	2.38	2.21	1.98

Probe	m _{C24} [g]	m _{C26} [g]	m _{C28} [g]	m _{C30} [g]	m _{C32} [g]	m _{C34} [g]	m _{C36} [g]	m _{C38} [g]	m _{C40} [g]	K
21										0.40
41	0.02	0.01								0.52
61	0.05	0.03	0.02	0.01						0.57
101	0.35	0.25	0.18	0.12	0.08	0.06	0.04	0.03	0.02	0.69
141	0.97	0.76	0.60	0.45	0.34	0.25	0.19	0.14	0.10	0.78
161	1.30	1.07	0.86	0.68	0.53	0.41	0.31	0.24	0.20	0.81
181	1.72	1.46	1.21	0.99	0.79	0.63	0.49	0.39	0.32	0.84

Bedingungen: $V_{\text{tol}} = 250 \text{ ml}$; $n_{\text{Zr}} = 1 \text{ } \mu\text{mol}$; $1.1 \text{ } \mu\text{mol NH}^+\text{B}^-$; $n_{\text{TEAl}} = 50 \text{ mmol}$; $p_{\text{ct}} = 2 \text{ bara}$; $T = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$; 1000 rpm ; interner Standard Cumol.

Anhang 4: 376 MHz ^{19}F NMR von NH^+B^- (Cyan) und **Et₂ I** + NH^+B^- (Rot) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$



13. Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Professor Doktor Rhett Kempe, unter dessen Leitung ich an diesem interessanten Thema in größtmöglich wissenschaftlicher Freiheit forschen und arbeiten konnte. Vielen Dank für alle anregenden Gespräche, dass Sie mir die Promotion an Ihrem Lehrstuhl ermöglicht haben und das entgegengebrachte Vertrauen in meine Person. Auch neben dem akademischen möchte ich ihm für die vielen Tipps und Tricks, die ich im Bereich des Segelns von ihm lernen durfte, danken.

Doktor Winfried Kretschmer danke ich recht herzlich für die jahrelange Zusammenarbeit auf dem Thema der Polymerisationskatalyse. Vielen Dank für all die durchgeführten GPC- und NMR-Messungen, die Wartung der Geräte, die ganzen Gespräche und dass du mir in all der Zeit immer mit Rat und Tat zur Seite standest. Ich konnte viel von dir lernen!

Heidi Maisel, Tina Fell, Dana Dopheide, Sandra Keller und Marlies Schilling will ich für all die administrative, praktische und die ganze Arbeit im Hintergrund danken, ohne die die Promotion nicht machbar gewesen wäre. Danke für die Abwicklung der ganzen Papierarbeiten, der Vorbereitung und Destillation der Chemikalien und Lösemittel oder einfach mal die Rolle des Seelentrösters.

Vielen Dank an all meine Kollegen aus der Polymerisationsgruppe, Dr. Andreas Gollwitzer, Dr. Thomas Dietel, Patrick Wolff, Fabian Lukas, André „Thomas“ Dickert, Christian „Opa“ Heber, Christoph Unger, Jannis Lipp und Paula Simon für die großartige Laborzeit und die unzähligen Diskussionen fachlicher Natur. Natürlich sind hierbei auch die wunderbaren Diskussionen mit Günther nicht zu unterschlagen.

Es sind auch die restlichen Kollegen des Lehrstuhls, die mich in all der Zeit begleitet haben, zu nennen. Vielen Dank für die gemeinsame Zeit an Dr. Christine Denner, Dr. Torsten Irrgang, Dr. Christoph Bäumler, Dr. Mara Klärner, Dr. Barbara Klausfelder, Dr. Matthias Elfinger, Dr. Robin Fertig, Dr. Fabian Kallmeier, Dr. Frederick Freitag, Timon Schönauer, Martin Schlagbauer, Max Leinert, Felix Leowsky-Künstler, Johannes Porschke, Tobias Seifert, Niko Sila, Tobias Schwarz, Lisa Nüßlein, Christof Bauer, Hanna Stachowiak-Dłużyńska, Christoph Maier und Anna-Lena Wolff. Ich denke gerne an diverse Wein-, Karaoke- und Grillabende zurück. Auch die zwei Lehrstuhl Törns mit den Crews der „Luise“, „Quaxi“ und „Ceres“ werden mir immer in Erinnerung bleiben.

Vielen Dank an Frau Doktor Ulrike Lacher und dem ganzen Team der Instrumentellen Analytik für die Bereitstellung und Wartung des 500 MHz NMRs.

Vielen Dank an meine Praktikanten Maximilian Dregelies, Christoph Unger, Jannis Lipp, Mirco Ade, Thomas Woidig, Hendrik Volz, Daniela Benker und Paula Simon für eure Hilfe im Labor!

Vielen Dank an all meine Freunde, die mich in der Zeit an der Universität begleitet und mich unterstützt haben.

Vielen Dank an Saskia, die in jedem Moment für mich da ist, mir immer den Rücken stärkt und mit der ich zusammen mit Kylie und Toffee Berge versetzen kann. Danke für alles, was du für mich machst. Ich liebe dich!

Zuletzt danke ich meinen Eltern Inge und Rainer, meiner Oma Lenchen und meinem Bruder Sebastian mit Alina. Ihr habt mich in der Zeit des Studiums unterstützt und wart immer für mich da. Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen! Danke!

Eidesstattliche Versicherung und Erklärung

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 97 Abs. 1 Satz 8 BayHIG).

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 8 Satz 2 Nr. 4 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 8 Satz 2 Nr. 7 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung der Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 8 Satz 2 Nr. 8 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

Bayreuth, den 20.07.2024

Alexander Goller