

UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Ti-katalysierte Synthese verzweigter α -Olefine aus Ethylen und deren Verwendung in der Polymerchemie

DISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Fabian Werner Lukas

geboren in Weiden in der Oberpfalz

Bayreuth, 2025

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2021 bis Dezember 2024 am Lehrstuhl Anorganische Chemie II, Sustainable Chemistry Centre, Universität Bayreuth unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. 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: Kumulative Dissertation

Dissertation eingereicht am: 28.11.2025

Zulassung durch die Prüfungskommission am: 10.12.2025

Wissenschaftliches Kolloquium am: 23.06.2026

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Janosch Hennig

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Rhett Kempe (Gutachter)

Prof. Dr. Seema Agarwal (Gutachterin)

Prof. Dr. Roland Marschall (Vorsitz)

Prof. Dr. Shoubhik Das

(Weiterer Gutachter: Prof. Dr. Michael Buchmeiser)

Meiner Familie in Dankbarkeit gewidmet.

Danksagung

Vorangestellt möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe, für sein Vertrauen in mich und die Einbindung in seinen Arbeitskreis danken. Hervorzuheben sind die exzellente Betreuung und besonders die umfangreichen Freiheiten im Labor, wodurch ich meinen wissenschaftlichen Interessen uneingeschränkt nachgehen konnte.

Vielen Dank auch an Dr. Winfried P. Kretschmer für die Diskussionen, Ratschläge und Orientierungshilfen in der Forschungsarbeit. Zusätzlich möchte ich mich für die Vielzahl an GPC-Messungen, NMR-Einstellungen/-Messungen und Gerätewartungen/-bereitstellungen bedanken.

Weiterhin großen Dank an Dana Dopheide, Heidi Maisel, Christine Fell und Sandra Keller für das Am-Laufen-Halten des Lehrstuhls im Hintergrund. Heidi Maisel danke ich außerdem für die Unterstützung bei Synthesen und ihre großartige Art, bei verschiedensten Problemen weiterzuhelfen. Vielen Dank an Christine Fell für die Hilfe bei der Plastikverarbeitung und DSC-Messungen.

Zusätzlich möchte ich mich bei allen Kollegen und Freunden bedanken, die für eine wunderbare Arbeitsatmosphäre gesorgt haben und mit denen ich viele schöne Erinnerungen in und außerhalb des Labors verbinde. Besonders danke ich Dr. Alexander Goller, Dr. Patrick Wolff, André T. Dickert, Günther, Christof Christoph Unger, Jannis (Janina) Lipp, Paula A. Simon, Felix Leowsky-Künstler, Johannes Porschke, Martin Schlagbauer, Dr. Andreas Dürrmann, Dr. Barbara Klausfelder, Dr. Christof Bauer, Lisa Nüßlein, Marie Bergmann, Tobias Seifert, Dr. Max Leinert, Dr. Timon Schönauer und Dr. Hanna Stachowiak-Dłuzńska.

Für ihre Unterstützung danke ich meinen Praktikanten und Bacheloranten Niklas Weiske, Jannis Lipp, Lorenzo Ivani, Daniela Benker und Paula A. Simon.

André T. Dickert, Lisa Nüßlein, Doris Bodensteiner und Dr. Winfried P. Kretschmer danke ich für ihre Geduld und Mühe beim Korrekturlesen dieser Arbeit und ihren wertvollen Input.

Besten Dank an die Mitglieder des Amts für Trinksicherheit, Abteilung Betriebsmittelprüfung, André T. Dickert, Andreas Dürrmann und Paula A. Simon, für ihr hohes Pflichtbewusstsein bei der Ausübung ihrer Aufgaben. Den emeritierten Laborrichtern Dr. Alexander Goller und Dr. Patrick Wolff sei für ihre einwandfreie Rechtsauslegung und gute Zusammenarbeit gedankt.

Herzlichen Dank an Johannes Porschke für 10 Jahre unterhaltsamstes und harmonisches Zusammenleben sowie die Unterstützung und den Zusammenhalt während Studium und Promotion.

Bei Lisa bedanke ich mich innig für ihre liebevolle Unterstützung bei Erfolgen und Misserfolgen, ihre Geduld und Aufmunterungen in schwierigen Zeiten.

Zuletzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern Karin und Hans und meinem Bruder Michael für ihre unermüdliche Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IV
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XI
Schemataverzeichnis	XI
1. Zusammenfassung	1
2. Summary	4
3. Einleitung	7
3.1 Motivation	7
3.2 Selektive Ethylenoligomerisation	9
3.3 Co-Oligomerisation von α -Olefinen mit Ethylen	12
3.4 2-Aminopyridine und Imidazolidin-2-imine als Proliganden für Gruppe IV Übergangsmetallkomplexe	17
3.5 Eigenschaften ethylen- und propylenbasierter Polyolefine	18
3.6 Referenzen	21
4. Übersicht der Dissertationsergebnisse	24
4.1 Synopsis	24
4.2 Individuelle Beiträge gemeinsamer Veröffentlichungen	38
5. Ligand Effects in Ti-Catalyzed Ethylene Oligomerization and α -OlefinCo-Trimerization	40
6. Synthesis of Branched α -Olefins via Trimerization and Tetramerization of Ethylene	69
7. A Highly Transparent Thermoplastic Synthesized from Ethylene that Melts Above 200 °C	111
8. Publikationsliste	166
9. Eidesstattliche Erklärung	167

Abkürzungsverzeichnis

2EHT	2-Ethylhexanoat
3MP	3-Methylenpentan
4EH	4-Ethylhex-1-en
4MP	4-Methylpent-1-en
<i>a</i>	<i>ataktisch</i>
Adam	Adamantyl, Tricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decyl
Ap	2-Aminopyridinato
Ar	Aryl
bar	bar absolut
Bn	Benzyl
Cp	Cyclopentadienido
Cy	Cyclohexyl
d	Duplett
<i>D</i>	Dispersität
δ	Chemische Verschiebung
<i>d</i> -MAO	<i>depleted</i> Methylalumoxan; MAO ohne volatile Bestandteile
h	Heptett
HDPE	Polyethylen hoher Dichte, <i>high density polyethylene</i>
HT-GPC	Hochtemperaturgelpermeationschromatographie
<i>i</i>	<i>isotaktisch</i>
Imi	(Imidazolidin-2-yliden)amido
<i>J</i>	Kopplungskonstante in Hz
L	<i>Liter Normale</i> , Liter unter Normalbedingungen (273,15 K, 1,01325 bar, DIN 1343)
LAO	lineares α -Olefin
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte, <i>low density polyethylene</i>
LLDPE	Lineares Polyethylen niedriger Dichte, <i>linear low density polyethylene</i>
m	Multiplett
MAO	Methylalumoxan
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>

PE	Polyethylen
P4MP	Poly(4-methylpent-1-en)
PP	Polypropylen
ppm	<i>parts per million</i>
s	Kontext NMR: Singulett; Kontext Taktizität: <i>syndiotaktisch</i>
SF	Schulz-Flory
t	Triplett
TIBA	Triisobutylaluminium
TOF	<i>turn over frequency</i> , Umsatzzahl
Xyl	Xylyl

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Polymerproduktion und Verwendung. Globale und europäische (mit UK, CH und NO) Polymerproduktion in den Jahren von 1950 bis 2022 (A). Europäische Polymernachfrage aufgeschlüsselt nach Einsatzgebiet (B) und Polymerart (C) im Jahr 2019.	8
Abbildung 2: Ausgewählte Präkatalysatoren 12 , 29 und 30 für die Ethylendimerisierung und Co-Dimerisierung von But-1-en und Ethylen.	13
Abbildung 3: Ausgewählte Gruppe IV Gemischtligandkomplexe 9b , 47 , 48 und I , welche durch Ap/Cp-, Imi/Cp- oder Ap/Imi-Steuerliganden stabilisiert wurden.	18
Abbildung 4: Strukturformeln von PE, i-PB, i-PP und i-P4MP sowie eine schematische Darstellung der Molekülstruktur von LDPE, LLDPE und HDPE.	19
Abbildung 5: 2-Aminopyridinato- und Imidazolidin(2-ylidene)amido-stabilisierte Ti(IV)-Komplexe I - VII , die den Mittelpunkt dieser Arbeit bilden.	24
Abbildung 6: Verlängerung und Verzweigung von α -Olefinen und die hier vorgestellte Erweiterung. A: Co-Trimerisierung von Ethylen und α -Olefinen mittels eines Ap/Imi-stabilisierten Ti-Komplexes. B: Systematische Ligandenmodifikation der Präkatalysatorfamilie ApImiTiBn ₂ zur Beurteilung ihres Einflusses auf die Ethylenoligomerisation und die Cotrimerisierung von Ethylen und Hex-1-en.	25
Abbildung 7: Olefin-Verteilungen mit nicht-konstanten α -Werten bei Verwendung von Komplex II . A: Abweichung einer simulierten Schulz-Flory-Verteilung mit konstantem $\alpha = 0,33$ und experimentell bestimmte Werte der Olefinverteilung (Komplex II , 20 °C, 1,7 bara Ethylendruck). B: Temperaturabhängigkeit des nicht-konstanten α -Wertes. C: Schematische Darstellung einer relevanten Kettenverlängerung nach Cossee-Arlman mit nicht-konstanten α -Werten.	27
Abbildung 8: Stand der Forschung und die hier vorgestellte Erweiterung. Kommerzielle Produkte aus Isobutylen (A). On-purpose α -Olefin-Synthesen aus Ethylen und Jahreszahlen ihrer erstmaligen Offenlegung (B). Ethylentrimerisierung zu 3MP und -tetramerisierung zu 4EH (C).	30
Abbildung 9: Präkatalysatoren IV , VI und VII . Reihenfolge gemäß der Ap-Größe vom sterisch kleinsten Ap zum größten Ap. Molekulare Strukturen von VI und VII durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Ausgewählte Bindungslängen: Ti-N ¹ : VI : 2.010(6) Å; VII : 2.021(3) Å; Ti-N ² : VI : 2.456(7) Å; VII : 2.534(3) Å; VI : 1.812(8) Å; VII : 1.806(3) Å.	31
Abbildung 10: Co-Oligomerisierung von But-1-en und Ethylen durch Katalysatorsysteme bestehend aus IV , VI und VII und einem Ammoniumborat [R ₂ N(CH ₃)H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ (R = C ₁₆ H ₃₃ bis C ₁₈ H ₃₇). But-1-en wurde vorgelegt. Vergleich der Co-Oligomer-Massenverteilung (A) and der Aktivität (B). Reaktionsbedingungen: p _{Eth} = 1,7 bar; T = 20 °C; V _{Eth} = 1 L; n _{Ti} = 0,1 µmol; Ti/B = 1/1,1; n _{But-1-en} = 50 mmol; Lösungsmittel: Methylcyclohexan; V(sum) = 15 mL; Scavenger = 30 µmol TIBA. Farbkodierung: rot = 4EH, blau = 3MP, orange = höhere Co-Oligomere.	32
Abbildung 11: Stand der Forschung und die hier vorgestellte Erweiterung. (A) Ethylen- und propylenbasierte Thermoplaste und Schmelzbereichsbereiche. (B) Synthese von i-P4EH ausgehend von Ethylen. (C) In dieser Studie verwendete Präkatalysatoren.	34
Abbildung 12: Optischer Vergleich von Polymerscheiben (Durchmesser 27 mm, Dicke 1 mm), welche aus i-P4EH, LDPE, LLDPE und i-P4MP hergestellt wurden.	36

Tabellenverzeichnis

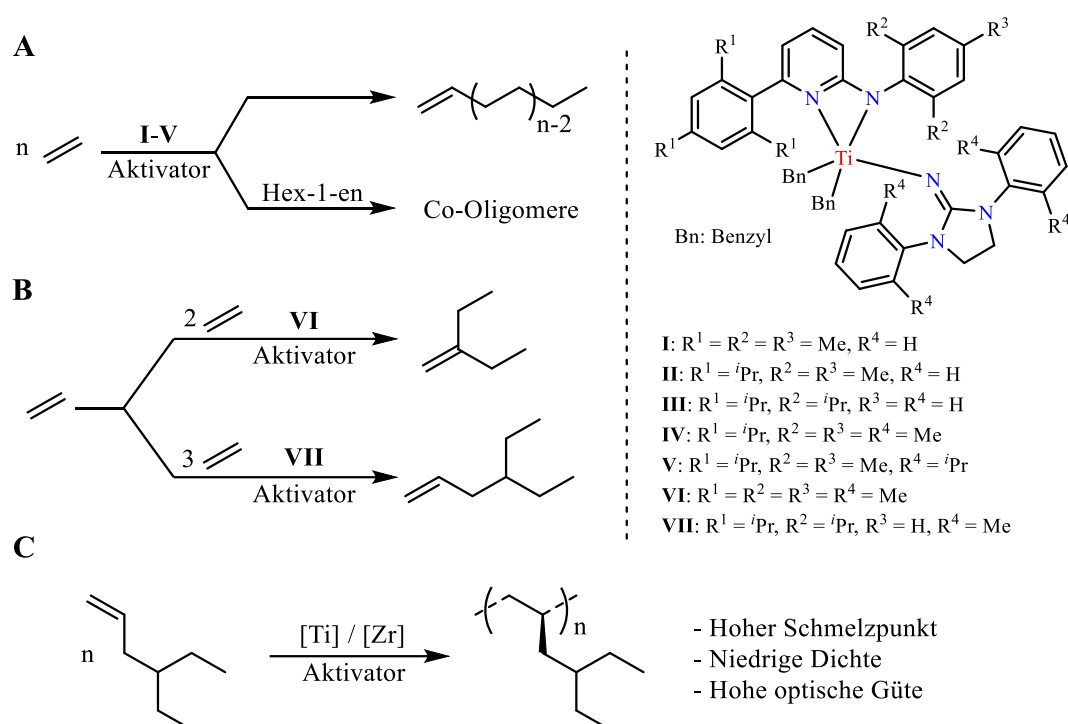
Tabelle 1: Gängige Reaktionsbedingungen der Ti-katalysierten Ethylen-Dimerisierung mit dem $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ / AlEt_3 Katalysatorsystem.	10
Tabelle 2: Materialeigenschaften ausgewählter Polyolefine.	19

Schemataverzeichnis

Schema 1: Synthese verzweigter Olefine mit Ethylen und Anwendung in der isotaktischen Polymerisation. Untersuchung der Ethylenoligomerisation und Co-Oligomerisation mit Hex-1-en mit Präkatalysatoren I-V (A) . Tri- und Tetramerisierung von Ethylen zu 3MP und 4EH (B). Isotaktische Polymerisation von 4EH (C).	1
Schema 2: [Cr]- bzw. [Ti]-vermittelte Ethylen-Trimerisierung und -Trimerisierung zu Hex-1-en und Oct-1-en mit Reaktionsbedingungen.	11
Schema 5: Katalytische Dimerisierung von Ethylen zu But-1-en und But-2-en (oben) sowie die Co-Dimerisierung von But-1-en mit Ethylen zu C6-Co-Oligomere (unten).	12
Schema 6: Co-Trimerisierung von Hex-1-en und Ethylen mit unterschiedlichen Ti- oder Cr-basierten Katalysatorsystemen. Adam: Tricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decyl.	14
Schema 8: ApImiTiBn_2 -katalysierte Ethylen-dimerisierung und Co-Trimerisierung von LAOen mit Ethylen.	15
Schema 9: Mechanistische Studie zur Untersuchung der Terminierungsreaktion in der Zr-Katalysierten Co-Oligomerisation von Pent-1-en und Ethylen. Mögliche Terminierungsreaktionen und deren resultierende Reaktionspfade über die Komplexe 36a-b und 37a-d mit Produkten.	16
Schema 10: Retrosynthese von Ap-H zu einer Pyridin- und Anilinkomponente (A) sowie die Retrosynthese von Imi-H zu einer Diaminkomponente und CN-Baustein (B).	17

1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Ti-katalysierte selektive Synthese verzweigter α -Olefine mit Ethylen und die Anwendung eines verzweigten α -Olefins als Monomer in der stereoregularen Polymerisation vorgestellt (Schema 1). Der erste Teil bilden Untersuchungen zu Ligandeffekten in der Ti-katalysierten Ethylenoligomerisation und Co-Oligomerisation mit Hex-1-en. Darauf aufbauend wird die Ethylentramerisierung und -tetramerisierung zu 3-Methylenpentan (3MP) und 4-Ethylhex-1-en (4EH) sowie die Multigrammsynthese von 4EH beschrieben. Zuletzt wurde der einfache Zugang zu 4EH genutzt, um damit *isotaktisches* Poly(4-ethylhex-1-en) (*i*-P4EH) herzustellen und zu charakterisieren.



Schema 1: Synthese verzweigter Olefine mit Ethylen und Anwendung in der isotaktischen Polymerisation. Untersuchung der Ethylenoligomerisation und Co-Oligomerisation mit Hex-1-en mit Präkatalysatoren **I-V** (A). Tri- und Tetramerisierung von Ethylen zu 3MP und 4EH (B). Isotaktische Polymerisation von 4EH (C).

Die Eigenschaften einer 2-Aminopyridinato- (Ap-) sowie (Imidazolidin-2-yliden)amido-Liganden (Imi-) stabilisierten Ti-Komplexfamilie als Präkatalysatoren in der Ethylenoligomerisation und Co-Oligomerisation mit Hex-1-en wurde hinsichtlich ihrer Ligandsubstitutionen evaluiert (Schema 1, A). Hierfür wurde der sterische Anspruch des Ap- bzw. Imi-Liganden sukzessive erhöht.

Zunächst wurde der Einfluss der Präkatalysatorstruktur (**I-V**) auf die Ethylenoligomerisation bei 20 °C und 1,7 bara Ethylen Druck untersucht. Alle Systeme waren hochaktiv mit Aktivitäten zwischen 1,0 und 365,5 t/(mol(Ti)·h·bar) und produzierten α -Olefin-Verteilungen mit einer

Verlängerungswahrscheinlichkeit α zwischen 0,10 und 0,54. Änderungen der *ortho* Arylsubstituenten des Imi-Liganden wirkten sich drastisch auf Aktivität und Verteilung aus, während Ap-Änderungen nur zu kleinen Änderungen führten. Das Imi-Substitutionsmuster war entscheidend für die Al-Toleranz und Katalysatorstabilität. Mit **I-III** wurden bisher nicht bekannte α -Olefin-Verteilungen mit nicht-konstantem α -Wert generiert, welche stark temperaturabhängig waren. Für **II** nahm die Insertionswahrscheinlichkeit bei 0 °C graduell von 0,31 (3. Insertion) auf 0,60 (6. Insertion) zu, während sie bei 40 °C abrupt von 0,37 (3. Insertion) auf 0,63 (4. Insertion) anstieg.

Bei Vorlage von Hex-1-en wurde in der Reaktion mit Ethylen bei 20 °C und 1,7 bara Ethylen Druck bevorzugt das Co-Trimer 4-Ethyloct-1-en (32 – 70 mol-%) gebildet. Aktivität, Selektivität und α -Olefin-Einbauanteil wurden durch die Präkatalysator maßgeblich beeinflusst, wobei Imi-Änderungen starken Einfluss ausübten und Ap-Änderungen als *Fine-Tuning* der katalytischen Eigenschaften genutzt werden konnten.

Da die Katalysatorfamilie neben den gewünschten Co-Oligomeren stets But-1-en bildet, wurde die Möglichkeit untersucht, die Ethyldimerisierung mit der selektiven Verlängerung und Verzweigung zu kombinieren. Formal entspricht die Kombination aus Ethyldimerisierung zu But-1-en und die anschließende Co-Dimerisierung zu 3MP einer Ethylentramerisierung, während analog dazu die Dimerisierung zu But-1-en und folgende Co-Trimerisierung zu 4EH einer Tetramerisierung entspricht (Schema 1, **B**). Diese Tetramerisierung ist das erste Beispiel einer selektiven Ethylentetramerisierung zu einem verzweigten Produkt.

Es wurden die Katalysatorliganden variiert, um geeignete Systeme für die Trimerisierung oder Tetramerisierung zu identifizieren. Zunächst wurden die Katalysatoren nach ihrer But-1-en-Selektivität in der Ethylenoligomerisierung selektiert. Präkatalysatoren **IV**, **VI** und **VII** zeigten unter den Testbedingungen von 20 °C und 1,7 bar Ethylen Druck eine But-1-en-Selektivität > 80 mol-% und wurden daher weiter in Betracht gezogen. Im nächsten Schritt wurde die Co-Oligomerisation von But-1-en mit Ethylen bei 20 °C und 1,7 bar Ethylen Druck und Vorlage von But-1-en ($c_{\text{But-1-en}} = 3,33 \text{ mol/L}$) untersucht. Komplex **VII** führte zur höchsten Co-Trimer-Selektivität von 69 mol-% und **VI** zum höchsten Co-Dimer-Anteil mit 46 mol-%. Daher wurde **VI** für die Trimerisierung und **VII** für die Tetramerisierung ausgewählt.

Unter optimierten Bedingungen (jeweils -10 °C und 0,9 bar Ethylen) konnte mit **VI** und einem Ammoniumborat-basierten Aktivator eine 3MP-Selektivität von 58 mol-%, sowie mit **VII** und *depleted* Methylalumoxan (*d*-MAO) eine 4EH-Selektivität von 66 mol-% erzielt werden.

Weiterhin wurde die Multigrammsynthese 4EHs anhand von **VII** und *d*-MAO demonstriert. Es konnten bei Vorlage von But-1-en 120 L Ethylen bei einer nur minimalen Aktivitätsabnahme umgesetzt werden. Das während der Reaktion verbrauchte But-1-en wurde dabei überkompensiert (27,3 g nach 120 L Ethylen). Es wurde nach 10 L Ethylenumsatz eine 4EH-Selektivität von 76 mol-% detektiert, welche nach 120 L Umsatz auf 68 mol-% abnahm. Nach Destillation des Rohprodukts konnten 52 g (95 % Reinheit) isoliert werden.

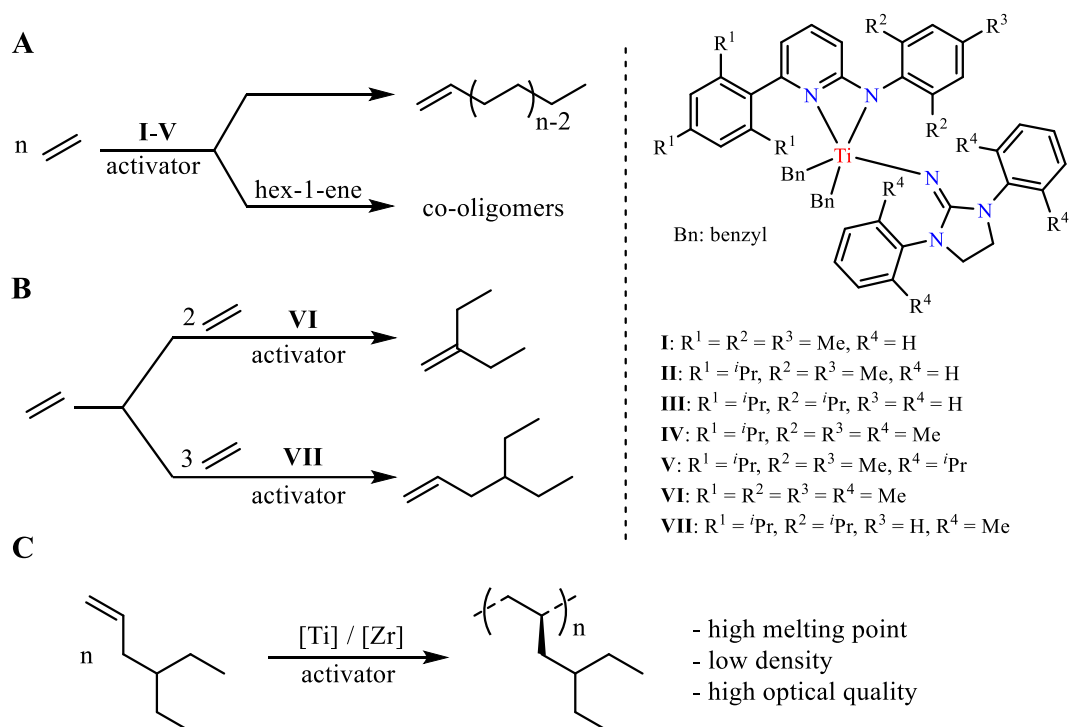
Zuletzt wurde dieser einfache Zugang zu 4EH aus Ethylen dazu genutzt, um die Eigenschaften von stereoregularem P4EH zu evaluieren (Schema 1, C). Hierfür wurden *isotaktische* Polymere mit drei heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren (ZN) oder einem C₂-symmetrischen *ansa*-Metallocen und *syndiotaktische* Polymere mit einem C_S-symmetrischen *ansa*-Metallocen synthetisiert.

Mit den ZN-Katalysatoren konnte hochmolekulares *i*-P4EH mit M_w zwischen 20 und 663 kg/mol und einer breiten Molmassenverteilung $\bar{D}$ zwischen 4,9 und 21,2 hergestellt werden, während mit den beiden homogenen Systemen lediglich kurze Ketten mit M_w zwischen 4,5 und 13,0 kg/mol mit $\bar{D} \approx 2,0$ zugänglich waren. Die *isotaktischen* Proben wiesen hohe Schmelzpunkte zwischen 206 und 226 °C auf.

I-P4EH, welches mit dem ZN-Katalysator hergestellt wurde, konnte durch Spritzguss bei 240 °C zu Scheiben (27 mm Durchmesser und 1 mm Dicke) verarbeitet werden. Die Dichte betrug $0,86 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ und es ist damit deutlich leichter als andere ethylenbasierte Materialien ($0,92 - 0,96 \text{ g/cm}^3$ für Polyethylene). Zusätzlich handelte es sich um ein Material mit hoher optischer Güte (Transmission: $91 \pm 1 \%$, Trübung: $12 \pm 1 \%$, Klarheit: $92 \pm 2 \%$) und übertraf damit ebenfalls andere Polyethylene.

2. Summary

This work presents the Ti-catalysed selective synthesis of branched α -olefins with ethylene and the use of a branched α -olefin as a monomer in stereoregular polymerisation (Scheme 1). The first part consists of investigations into ligand effects in Ti-catalyzed ethylene oligomerization and co-oligomerization with hex-1-ene. Based on this, the ethylene trimerisation and tetramerisation to 3-methylenepentane (3MP) and 4-ethylhex-1-ene (4EH) as well as the multigram synthesis of 4EH are described. Finally, the simple access to 4EH was used to synthesize and characterise *isotactic* poly(4-ethylhex-1-ene) (*i*-P4EH).



Scheme 1: Synthesis of branched olefins with ethylene und application in isotactic polymerization. Investigation of ethylene oligomerization and co-oligomerization with hex-1-ene using precatalysts **I-V** (A). Trimerization and tetramerization of ethylene towards 3MP and 4EH (B). Isotactic polymerization of 4EH (C).

The properties of Ti complexes stabilized by 2-aminopyridinato (Ap) and (imidazolidin-2-ylidene)amido ligands (Imi) in ethylene oligomerization and co-oligomerization with hex-1-ene were evaluated with regard to ligand substitutions (Scheme 1, A). For this purpose, the steric demand of the Ap and Imi ligands was successively increased.

First, the influence of the precatalyst (**I-V**) on ethylene oligomerization at 20 °C and 1.7 bara ethylene pressure was investigated. All systems were highly active with activities between 1.0 and 365.5 t/(mol(Ti)·h·bar) and produced α -olefin distributions with an elongation probability α between 0.10 and 0.54. Changes in the *ortho* aryl substituents of the Imi had a drastic effect

on activity and distribution, while Ap changes resulted in only minor changes. The Imi substituents were crucial for Al tolerance and catalyst stability. With **I-III**, α -olefin distributions with *non-constant* α -values were generated. For **II**, the insertion probability gradually increased from 0.31 (3rd insertion) to 0.60 (6th insertion) at 0 °C, while it abruptly increased from 0.37 (3rd insertion) to 0.63 (4th insertion) at 40 °C.

Reaction of hex-1-ene at 20 °C and 1.7 bara ethylene pressure yielded preferentially the co-trimer 4-ethyloct-1-ene (32–70 mol%). Activity, selectivity, and α -olefin incorporation were significantly influenced by the precatalyst, with imine modifications exerting a strong influence and ap modifications being used to fine-tune the catalytic properties.

Since the catalyst always forms but-1-ene in addition to the desired co-oligomers, the possibility of combining ethylene dimerisation with selective co-oligomerization was investigated. Formally, the combination of ethylene dimerisation and co-dimerisation to 3MP corresponds to ethylene trimerisation, while analogously, dimerisation and co-trimerisation to 4EH corresponds to tetramerisation. This tetramerisation is the first example of selective ethylene tetramerisation to a branched product.

The catalyst ligands were varied to identify suitable systems for trimerisation or tetramerisation. The catalysts were selected according to their but-1-ene selectivity in ethylene oligomerisation. Precatalysts **I**, **II** and **III** (Scheme 1) led to a but-1-ene selectivity > 80 mol-% at 20 °C and 1.7 bar ethylene pressure and were considered further. Next, the co-oligomerisation of but-1-ene ($C_{\text{but-1-ene}} = 3.33 \text{ mol/L}$) with ethylene was investigated at 20 °C and 1.7 bar ethylene pressure. Complex **III** led to the highest co-trimer selectivity of 69 mol-% and **II** to the highest co-dimer content of 46 mol-%. Therefore, **II** was chosen to study trimerisation and **III** for tetramerisation.

Under optimised conditions (-10 °C and 0.9 bar ethylene pressure), a 3MP selectivity of 58 mol-% was achieved with **II** and an ammonium-borate-based activator, while a 4EH selectivity of 66 mol-% was achieved with **III** and *depleted* methylalumoxane (*d*-MAO). The multigram synthesis of 4EH was demonstrated using **III** and *d*-MAO by reacting 120 L of ethylene in the presence of but-1-ene with only a minimal decrease in activity. The but-1-ene-consumption was overcompensated (+27.3 g after 120 L ethylene). After 10 L ethylene, a 4EH selectivity of 76 mol-% was detected, which decreased to 68 mol-% after 120 L. 52 g (95 % purity) could be isolated after distillation.

Finally, this simple access to 4EH from ethylene was used to evaluate the properties of stereoregular poly(4-ethylhex-1-ene) (P4EH). For this purpose, *isotactic* polymers were synthesised with three heterogeneous Ziegler-Natta (ZN) catalysts or a C₂-symmetric *ansa* metallocene and *syndiotactic* polymers with a C_s-symmetric *ansa* metallocene.

With the ZN catalyst, high molecular weight *i*-P4EH with M_w between 20 and 663 kg/mol with a broad molar mass distribution $\bar{D}$ between 4.9 and 21.2 could be produced, while with the two homogeneous systems only short chains with M_w between 4.5 and 13.0 kg/mol with $\bar{D} \approx 2.0$ were obtained. The isotactic samples had high melting points between 206 and 226 °C.

I-P4EH produced with the ZN catalyst could be processed into discs (27 mm diameter and 1 mm thickness) by injection moulding at 240 °C. The density of the polymer was $0.86 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ making it significantly lighter than other ethylene-based materials ($0.92 - 0.96 \text{ g/cm}^3$ for polyethylenes). It was a material with a high optical quality and outperformed other polyethylenes. Transmission was $91 \pm 1 \%$, haze $8 \pm 1 \%$ and clarity $92 \pm 2 \%$.

3. Einleitung

3.1 Motivation

Seit dem 20. Jahrhundert leben wir im Zeitalter des Kunststoffes.^[1] Diese Aussage allein genügt, um auf die tiefgreifenden und umfassenden Änderungen unserer Lebenswelt durch das Aufkommen der künstlichen Werkstoffe aufmerksam zu machen. Das öffentliche Bild hat sich diesbezüglich in den letzten Jahren jedoch radikal gewandelt: Waren sie früher als neue Materialien gefeiert, werden sie seit einigen Jahren schier verflucht. Maßgeblich dafür ist die bisher noch ungelöste Abfallproblematik, die sich aus der Verwendung von Massenkunststoffen als Wegwerfartikel und deren unzureichender Abbaubarkeit in der Umwelt ergibt. Schlagzeilen wie „Der Müll, die Welt und der Tod“^[2], „Bevor die Welt in Plastik versinkt“^[3] oder auch „Der zähe Kampf gegen den Plastikmüll“^[4] sind somit keine Seltenheit.

Trotz aller Kritik sind Polymere derzeit unverzichtbar und besitzen als Werkstoffe exzellente Eigenschaften, die von keiner anderen Materialklasse in ihrer Gesamtheit abgebildet werden kann. Die Konzepte Hermann STAUDINGERS ab 1919 zum atomaren Aufbau der Makromoleküle aus kovalent verknüpften Untereinheiten zu langen Kettenmolekülen (Nobelpreis 1953) führten zu einem gezielten Design dieser Verbindungen und ebneten den Weg für die Kunststoffindustrie der folgenden Jahrzehnte.^[5] Der überragende industrielle Erfolg der Kunststoffe setzte aber erst ab den 1970er Jahren ein und spiegelt sich besonders in der jährlichen Produktionsmenge und den vielfältigen Anwendungsgebieten der Materialien wider (Abbildung 1, **A**).^[6] Nach einer weltweiten Polymerproduktion von 50 Mio. t im Jahr 1976 (davon 27 Mio. t europäisch mit UK, CH und NO) stieg diese kontinuierlich stark auf 400 Mio. t im Jahr 2022 an, wobei die europäische Produktion ab den 2000er Jahren bei grob 60 Mio. t stagnierte. Die Einsatzgebiete im europäischen Raum umfassen dabei unter anderem Verpackungen (39 %), das Baugewerbe (23 %) und die Fahrzeug- und Elektroindustrie (8 % bzw. 6 %), wobei der Bedarf zur Hälfte durch die Massenkunststoffe Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) gedeckt wird (Abbildung 1, **B** und **C**; EU 2019). Die Anwendungsgebiete PEs sind dabei größtenteils auf das Massen- bzw. *Commodity*segment mit dem Hauptverwendungszweck als Verpackungsmaterial beschränkt. Ursächlich ist vor allem eine niedrige thermische Belastbarkeit.^[7] Die erste industrielle Herstellung PEs wurde 1936 durch Imperial Chemical Industries nach anfänglichen Experimenten von GIBSON und FAWCETT patentiert und kommerzialisiert.^[8] Das im Hochdruckverfahren bei 1500 – 3800 bar erzeugte PE weist eine hohe Verzweigungszahl durch Kurz- und Langekettenverzweigungen und damit verbunden eine niedrige Dichte auf (*low density polyethylene*, LDPE).

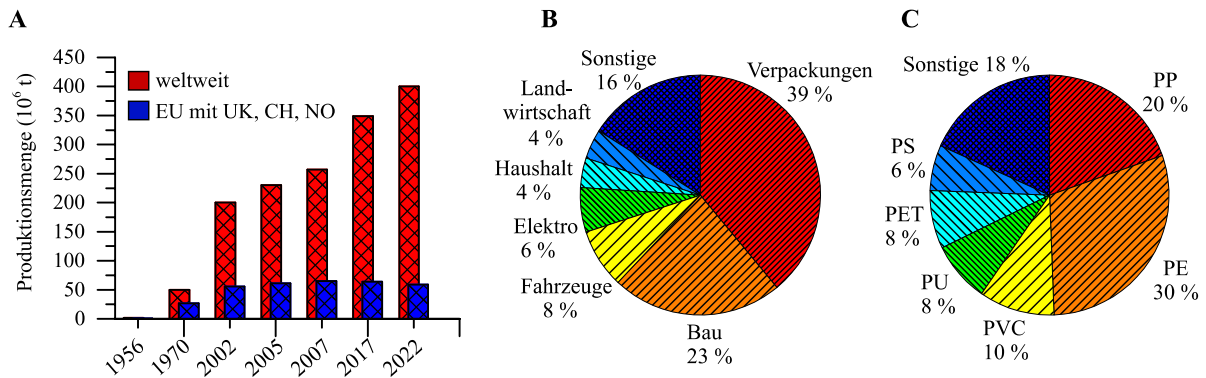


Abbildung 1: Polymerproduktion und Verwendung. Globale und europäische (mit UK, CH und NO) Polymerproduktion in den Jahren von 1950 bis 2022 (A). Europäische Polymernachfrage aufgeschlüsselt nach Einsatzgebiet (B) und Polymerart (C) im Jahr 2019.

Von einer so dominanten Rolle wie in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts war dieses Material trotzdem noch weit entfernt und teilkristallines PP völlig unbekannt. Erst Durchbrüche in der Katalysatorforschung durch Karl ZIEGLER^[9] (ZN-Katalysatoren und Niederdruckpolymerisation von Ethylen) und Giulio NATTA^[10] (*isotaktische* Polymerisation von Propylen und höheren Olefinen) führten zu einer effizienten Herstellung dieser Polyolefine bei gemäßigten Prozessbedingungen. Für Ihre Verdienste wurden ZIEGLER und NATTA 1963 und damit zehn Jahre nach STAUDINGER mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt.^[11]

Durch die weltweite Verbreitung der Polyolefine als Massenkunststoffe erlangten konsequenterweise auch die für die Herstellung benötigten Grundchemikalien eine zentrale Bedeutung in diesem Industriezweig. Neben Ethylen finden zusätzlich lineare α -Olefine (LAOe) als Co-Monomere Anwendung, um die Materialeigenschaften des resultierenden PEs zu steuern, insbesondere zur Synthese linearen PEs mit niedriger Dichte (*linear low density* PE, LLDPE). Dies stellt gleichzeitig auch den Hauptverwendungszweck der Substanzklasse dar, obgleich sie ebenfalls als Rohstoffe für andere Industriezweige von großer Relevanz sind.^[12] Kurzkettige LAOe (But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en) werden bevorzugt als Co-Monomere verwendet, C10 – C14 für Waschmittel und höhere LAOe für die Schmiermittelproduktion. 2023 betrug das Marktvolumen der LAOe etwa 9 Mrd. US-\$.^[13] Die Darstellung der LAOe besaß früh einen hohen industriellen Stellenwert. Deshalb wurden Möglichkeiten erforscht, um die bisherigen Synthesemethoden wie das *Steamcracking* (hauptsächlich C2 bis C4) oder das Fischer-Tropsch-Verfahren zu erweitern. Als besonders wirtschaftlich sinnvoll erwies sich die Nutzung von Ethylen als billigen Ausgangsstoff. Aufgrund der Lukrativität wurden viele Prozesse entwickelt, beispielsweise der *Shell Higher Olefin Process* (SHOP, 1977, Royal Dutch Shell) oder das α -Sabin-Verfahren (2009, SABIC/Linde).^[14,15] Diese unselektiven Verfahren, bei denen die Produktmischungen aufwändig und energieintensiv getrennt werden müssen, werden durch selektive bzw. *on-purpose* Verfahren ergänzt. Diese sind bisher auf die drei

Olefine But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en und damit auf die industriell lukrativsten LAOs beschränkt.^[16,17] Neben LAOs sind verzweigte α -Olefine ebenso von Bedeutung und finden unter anderem als Monomere, Co-Monomere und als Vorstufen in der Kraftstoffadditivproduktion Anwendung.^[12] So wurde *isotaktisches* Poly-4-methylpent-1-en (*i*-P4MP) 1955 im Zuge der Polymerisationsexperimente der Arbeitsgruppe um NATTA erstmals ausgehend von 4-Methylpent-1-en (4MP) hergestellt und ab den 60er Jahren näher untersucht.^[18] 4MP wird dabei durch eine Alkalimetall-katalysierte Propylendimerisierung gewonnen.^[19,20] Die Markteinführung *i*-P4MPs durch Imperial Chemical Industries fand 1965 statt und wird heutzutage als „TPX“ vorwiegend im technischen Polymersegment durch Mitsui vertrieben.^[20] Ein weiteres prominentes Beispiel industriell bedeutsamer verzweigter α -Olefine stellt das Vinyliden Isobutylen dar. Endanwendungen umfassen dabei Grundchemikalien, Antioxidantien, Butylkautschuk, Klebstoffe und Kraftstoffadditive, weshalb die jährliche Produktion 10 Mio. t übersteigt. Der Bedarf wird überwiegend aus den Produkten des *Steamcrackings* ausgehend von Rohöl gedeckt.^[12]

Die systematische und möglichst selektive bzw. wirtschaftliche Herstellung dieser wertvollen Synthesebausteine wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht. Breit anwendbare *on-purpose* Verfahren zur Darstellung linearer und insbesondere verzweigter Produkte aus Ethylen stellen aber aufgrund der Bildung von Nebenprodukten noch immer eine Herausforderung dar und stehen weiterhin mit Blick auf die Polymerindustrie im Fokus von Industrie sowie akademischer Forschung.

3.2 Selektive Ethylenoligomerisation

Die Synthese höherer linearer Olefine ausgehend von Ethylen stellt neben der Hydroformylierung eine der wichtigsten typischerweise homogen katalysierten und industriell durchgeführten Reaktionen dar.^[21] Die Ethylenoligomerisation wird anhand der erhaltenen Produktverteilung in unselektive *full-range* Prozesse, also Verfahren mit statistischen Produktverteilungen, und selektive *on-purpose* Prozesse mit teilweise nicht-statistischen Verteilungen unterteilt.

Die ersten homogenen Katalysatoren zur Ethylendimerisierung, die sowohl Ethylen zu Butylketten verlängern als auch als But-1-en eliminieren, wurden 1955 von ZIEGLER und MARTIN patentiert^[22] und basierten auf Titan- oder Zirkoniumsäureestern. Als effizientester Präkatalysator stellte sich Ti(IV)tetraⁿbutanolat (**1**) heraus. Basierend auf den Ti-Alkoholaten wurden dadurch die Grundlagen zum ersten und bisher einzigen industriell etablierten Verfahren der Ethylendimerisierung erarbeitet. IFP erwarb Anfang der 1980er Jahre eine

Lizenz und trieb den Prozess in den folgenden Jahren zusammen mit Sabic als Alphabutol-Verfahren zur Industriereife.^[14,23] Eine knappe Zusammenfassung der Reaktionsparameter beider Prozessvarianten ist in Tabelle 1 gelistet.^[24]

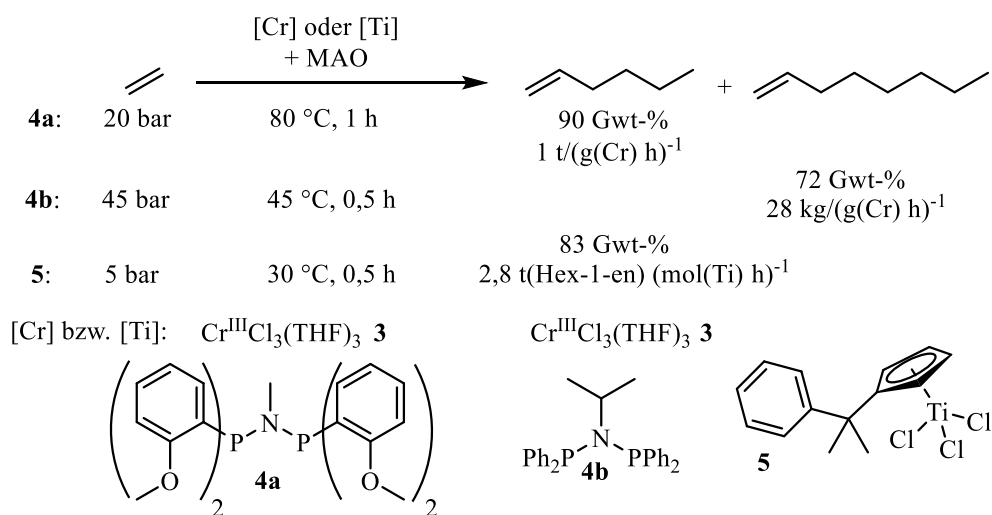
Tabelle 1: Gängige Reaktionsbedingungen der Ti-katalysierten Ethylen-Dimerisierung mit dem $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4 / \text{AlEt}_3$ Katalysatorsystem.

$2 \text{ } \xrightarrow[\text{1}]{\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4 + \text{AlEt}_3} \text{ } + \text{C6-Oligomere} + \text{PE}$					
Firma	Al/Ti	T (°C)	p (bar)	Umsatz (%)	Selektivität But-1-en (Gwt-%)
Stavropol'polimer / JSC	1 - 10	65 - 90	5 - 8	Keine Angabe	90 - 95
Kazanorgsintez					
IFP / Sabic	2 - 4	50 - 60	20 - 30	80 - 85	≤ 93

Das $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4 / \text{AlEt}_3$ -System kann Ethylen bei relativ milden Bedingungen ($p(\text{Ethylen}) = 1 - 30 \text{ bar}$, $T = 50 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$) effektiv dimerisieren. In einem Temperaturbereich zwischen 50 und 60 °C und bei einem Ethylen Druck von 20 – 30 bar wurden But-1-en-Selektivitäten über 90 Gwt-% erzielt.^[25] Zur Einordnung der Selektivität muss die Operationsart der Katalyse einbezogen werden. Typischerweise wird in einem Durchlauf der angegebene Ethylen Druck aufgepresst und die Katalyse bis zu einem definierten Umsatz durchgeführt, wodurch der Druck während der Katalyse absinkt. In obigem Beispiel wurde ein Umsatz zwischen 80 und 85 % gewählt. Die Selektivität hängt aufgrund der Möglichkeit einer Re-Insertion gebildeter Produkte stark von der Konzentration der Olefine und somit vom Umsatz ab, weshalb kein vollständiger Umsatz angestrebt wird. Allgemein sind viele Übergangsmetalle als aktive Zentren in der Ethylen-Dimerisierung geeignet.^[26] Effektive Verbindungen wurden unter anderem mit Al^[25], Ti^[27], V^[28], Nb^[29], Ta^[30], Cr^[31], Mo^[32], W^[33], Ru, Co^[34], Rh^[35], Ni^[36], Pd^[37], Pt^[38], Ga^[39], Zn^[39] untersucht und viele Patente^[40] angemeldet. Das zahlenmäßig am häufigsten vertretene Element ist Ni.^[41]

Erste Arbeiten zur selektiven Ethylentrimerisierung zu Hex-1-en wurden 1977 und 1989 von MANYIK und BRIGGS publiziert.^[42] Sie verwendeten ein System basierend auf Cr^{III} -2-Ethylhexanoat ((2), $\text{Cr}(\text{2EHT})_3$) und teil-hydrolysiertem Triisobutylaluminium (TIBA). Mit diesem System und Dimethoxyethan als *Modifier* wurde bei 95 °C und 27 – 34 bar Ethylen Druck 74 Gwt-% Hex-1-en erzielt. 2003 wurde schließlich der erste Hex-1-en-Selektivprozess von Chevron Phillips Chemical Company LP industriell etabliert. Hierfür wird ein System bestehend aus 2, 2,5-Dimethylpyrrol und AlClEt_2 verwendet. Bei 100 bar Ethylen Druck und 115 °C wurden 93 Gwt-% Hex-1-en und eine hohe Aktivität von 160 kg(g(Cr)·h) erzielt.^[43]

Enormes Interesse löste 2002 die Untersuchung P,N,P-Pincer-stabilsierter Cr-Komplexe aus.^[44] Hierfür wird $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (**3**) als Metallquelle zusammen mit dem gewünschten Diphosphin und MAO verwendet. Bei 80 °C und 20 bar Ethylendruck wurde mit einem *ortho*-Methoxy-substituierten Diphosphin **4a** eine Hex-1-en-Selektivität von 90 Gwt-% ($1 \text{ t}(\text{Hex-1-en})/(\text{g}(\text{Cr})\cdot\text{h})$) erzielt (Schema 2). Nebenprodukte beinhaltenen etwa 2 Gwt-% C8-Fractionen und 8 Gwt-% C10-Oligomere. Dieses grundlegende Katalysatorsystem wurde vielfach variiert, um weitere effiziente Systeme zu finden.^[16] Erfolgreiche Liganden beinhalten unter anderem N,P,N-, P,N,P-, N,N,N-, S,N,S- und N,N-Systeme.^[45] 2004 wurde durch BOLLMANN *et al.* ein P,N,P-Cr-System identifiziert, welches in Kombination mit einem hohen Ethylendruck für die Ethylen-Tetramerisierung zu Oct-1-en geeignet ist (Schema 2).^[46] Mit Cr-Quelle **3** und Diphosphin **4b** bei 45 °C und 45 bar Ethylendruck wurden 72 Gwt-% Oct-1-en erreicht.



Schema 2: [Cr]- bzw. [Ti]-vermittelte Ethylen-Trimerisierung und -Trimerisierung zu Hex-1-en und Oct-1-en mit Reaktionsbedingungen.

Dabei wurden auch etwa 18 Gwt-% Hex-1-en, etwa 10 Gwt-% höhere Oligomere und 0,1 Gwt-% PE als Nebenprodukte identifiziert. Ein Durchbruch in der Oligomerisationsforschung stellte die Entdeckung Ti-basierter Komplexe für die selektive Hex-1-en-Synthese aus Ethylen durch DECKERS *et al.* dar.^[47] Ein Ti^{IV} -Komplex **5**, welcher durch einen hemilabilen Cp-Aryl-Liganden stabilisiert wurde, ermöglichte erstmals die Ti-vermittelte selektive Ethylentrimierung (Schema 2). Mit Ti-Komplex **5** wurde bei 30 °C und 5 bar Ethylendruck mit MAO als Aktivator eine Hex-1-en-Selektivität von 83 Gwt-% mit einer Aktivität von $2,8 \text{ t}(\text{Hex-1-en})(\text{mol}(\text{Ti}) \text{ h})^{-1}$ erzielt. Die Nebenprodukte bestanden aus PE und verzweigten C10-Oligomeren, welche durch die Reinsertion gebildeten Hex-1-ens entstanden.^[47]

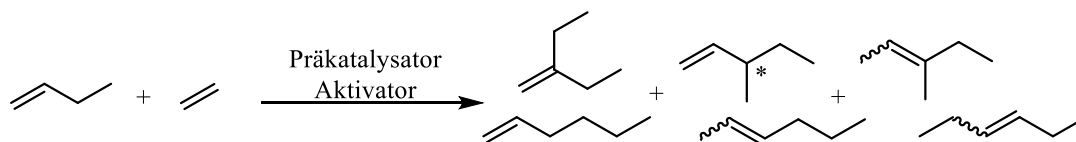
3.3 Co-Oligomerisation von α -Olefinen mit Ethylen

Co-Oligomerisationen von α -Olefinen mit Ethylen können hinsichtlich der Anzahl der beteiligten Co-Monomere unterschieden werden. Am bedeutsamsten sind die Co-Dimerisierung oder auch Hydrovinylierung zweier unterschiedlicher Monomere sowie die Co-Trimerisierung dreier Moleküle (mindestens zwei der Co-Monomere unterscheiden sich). Formell kann eine Co-Trimerisierung ebenso als eine Hydrovinylierung mit vorangegangener Insertion aufgefasst werden.

3.3.1 Hydrovinylierung

Die Hydrovinylierung von Olefinen mit Ethylen wurde 1965^[35] erstmals von ALDERSON, JENNER und LINDSEY beschrieben.^[48a,48b,49,48c,48d] Geeignete Metallzentren sind überwiegend späte Übergangsmetalle, die wichtigsten darunter Fe, Co, Ni, Rh und Pd. Die Hydrovinylierung von Styrol und dessen Derivaten wurde häufig untersucht.^[50] Weitere gut adressierbare Substrate umfassen unter anderem zyklische Olefine, wie Bicyclo[2.2.1]hept-2-en oder Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien,^[51,52,49] cyclische konjugierte Diene sowie Alkine.^[53,54] Konjugierte 1,3-Diene sind ebenfalls gut für die Hydrovinylierung geeignet und wurden wie Styrol bereits in den 1960er Jahren erstmals beschrieben.^[55a,54,55b-e,35,55f]

Die selektive Hydrovinylierung von α -Olefinen als Substrat mit Ethylen wurde in diesem Zusammenhang bisher nicht direkt beschrieben. Das Hauptproblem besteht darin, dass große Mengen höherer Olefine oder Buten als Homokopplungsprodukt entstehen können. Vielmehr wurde die Co-Dimerisierung von But-1-en und Ethylen als eine unerwünschte Nebenreaktion für Ethyldimerisierungssysteme betrachtet.^[25] Das gebildete But-1-en ist reaktiv genug, sodass eine Verlängerung mit Ethylen auftritt (Schema 3). Je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen können dabei zehn isomere C₆-Olefine als Hauptprodukte auftreten.^[56]



Schema 3: Katalytische Dimerisierung von Ethylen zu But-1-en und But-2-en (oben) sowie die Co-Dimerisierung von But-1-en mit Ethylen zu C₆-Co-Oligomere (unten).

Die Co-Dimerisierung von But-1-en und Ethylen wurde bereits für zahlreiche Ethyldimerisierungssysteme beschrieben. Im Folgenden werden ausgewählte Beispiele dargestellt (Präkatalysatoren **1**, **6** und **7**, Abbildung 2).^[56,57,23] Die Ethyldimerisierungskatalysatoren vom Alphabutol-Typ Ti(OR)₄/AlR'₃ (mit R, R': Alkyl; **1**: R = ⁿBu) wurden sehr detailliert untersucht, da sie eine industriell bedeutsame Katalysatorklasse darstellen (siehe Kapitel 3.2).

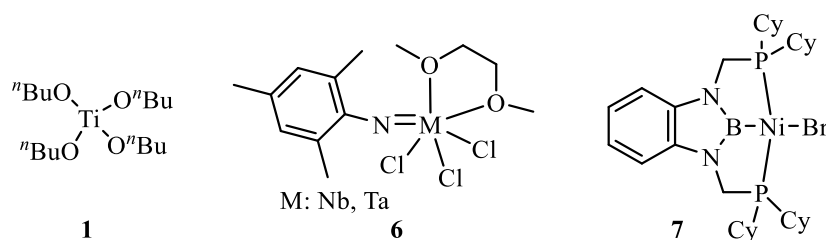


Abbildung 2: Ausgewählte Präkatalysatoren **1**, **6** und **7** für die Ethyldimerisierung und Co-Dimerisierung von But-1-en und Ethylen. Cy: Cyclohexyl.

Neben dem Hauptprodukt But-1-en fallen stets C6- und C8-Oligomere sowie polymere Nebenprodukte an.^[23] Die C6-Fraktion setzt sich allgemein aus 3-Methylpent-1-en, Hex-1-en, 3-Methylenpentan, Hex-2-en, 3-Methylpent-2-en, 3-Methylpentadien, Hexa-1,4-dien und Hexa-2,4-dien zusammen. Die Hauptbestandteile bilden dabei 3-Methylpent-1-en und 3-Methylenpentan. Der maßgebliche Faktor für den C6-Massenanteil stellt der Ethylenumsatz und damit die Konzentration des gebildeten But-1-ens dar. Mit steigendem Umsatz wurde ein steigender Anteil festgestellt, welcher bei Umsätzen über 90 % bei über 30 Gwt-% lag ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4/\text{AlEt}_3$, Al/Ti = 8, 12,5 bar Ethylen, 0,5 L C11-C14 Alkane, T = 49 °C).^[23]

Imido-stabilisierte Nb und Ta Präkatalysatoren **6** produzierten nach der Aktivierung mit AlEt_2Cl bei 40 bar Ethylen 60 °C Polyethylen sowie niedermolekulare Oligomere.^[56] Die Produktselektivität war dabei vom Substitutionsmuster der verwendeten Imidoliganden und vom Metallzentrum abhängig. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs bewirkte generell eine Verschiebung zu oligomeren Produkten, während alle Ta-Systeme verglichen mit den Nb-Systemen deutlich weniger PE produzierten. Insgesamt wurden Oligomeranteile zwischen 29 Gwt-% und 98 Gwt-% erzielt, wobei darin der C6-Anteil zwischen 2 Gwt-% und 21 Gwt-% lag. Dieser bestand wiederum aus Hex-1-en und co-oligomere C6-Fractionen.

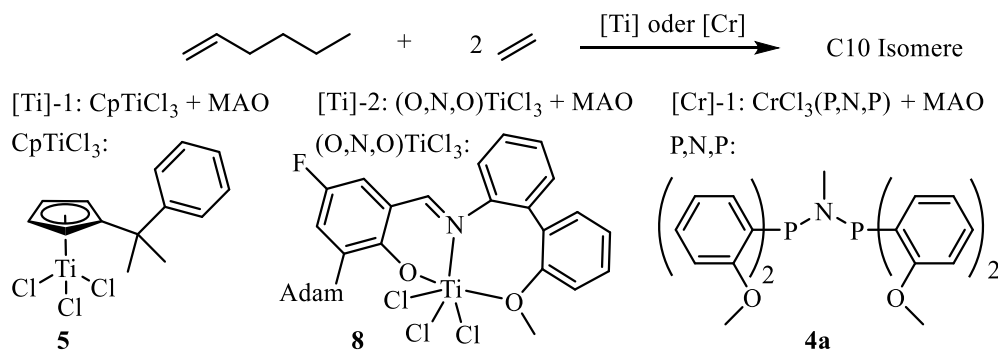
KONG *et al.* stellten 2022 ein Bis(phosphino)boryl stabilisiertes Ni-System **7** vor, welches nach der Aktivierung Ethylen dimerisieren kann.^[57] Durch die Verwendung von MAO als Aktivator, 20 bar Ethylen und 20 min Reaktionszeit wurden bei Raumtemperatur neben 92 Gwt-% Buten (davon 96 % But-1-en) auch etwa 8 Gwt-% Hexenisomere detektiert. Diese bestanden aus Hex-1-en, 3-Methylenpentan und 3-Methylpent-1-en. Mechanistisch wurde von einem metallazyklischen Szenario ausgegangen, wobei die Ausbildung eines B-Ni-Metallazyklus postuliert wurde.

3.3.2 Co-Trimerisierung

Die Co-Trimerisierung wurde 1977 erstmals anhand der Umsetzung von zwei Molekülen Styrol mit einem Äquivalent Ethylen mit einem Pd-basierten Katalysator gezeigt.^[58] Analog zur Hydrovinylisierung wurden ebenfalls zyklische Substrate mit Bicyclo[2.2.1]hept-2-en

untersucht, wobei je nach Katalysatorsystem 1:2- oder 2:1-Addukte aus Ethylen und cyclisches Olefin erhalten wurden.^[52,59]

In selektiven Ethylentramerisierungsreaktionen wurden häufig kleinere Mengen von C10-Isomeren als Nebenprodukte beobachtet.^[47,60a,61,60b,62] Dies wurde mit der Co-Trimerisierung des gebildeten Hex-1-ens mit zwei Molekülen Ethylen erklärt, welche mit steigendem Ethylenumsatz konzentrationsbedingt zunimmt. Es besteht somit eine direkte Analogie zu den Nebenprodukten vieler Dimerisierungssysteme, die gemäß ihrer hohen Kettenabbruchsneigung Hydrovinylierungsprodukte mit dem zuvor gebildeten But-1-en aufbauen. Die Co-Oligomerisierung von LAOen mit Ethylen wurde für einige Trimerisierungssysteme näher beschrieben (Schema 4). Bemerkenswert ist, dass für alle diese Systeme ein metallazyklischer Mechanismus postuliert wurde. Das von der Arbeitsgruppe um TEUBEN 2001 vorgestellte Aryl-substituierte Mono-Cp-Ti System **5** produzierte bei 30 °C, 5 bar Ethylen und nach 30 min Reaktionszeit etwa 14 Gwt-% Decenisomere.^[47] Eine Temperaturerhöhung auf 80 °C führte zu einer Abnahme auf 4 Gwt-%. Es war kein klarer Trend bei Änderung des Ethylendruckes feststellbar. Das Hauptprodukt der C10-Fraktion war 5-Methylnon-1-en. Des Weiteren wurde Oct-1-en bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen vorgelegt, um das Einbauverhalten dieses Katalysatorsystems näher zu untersuchen.



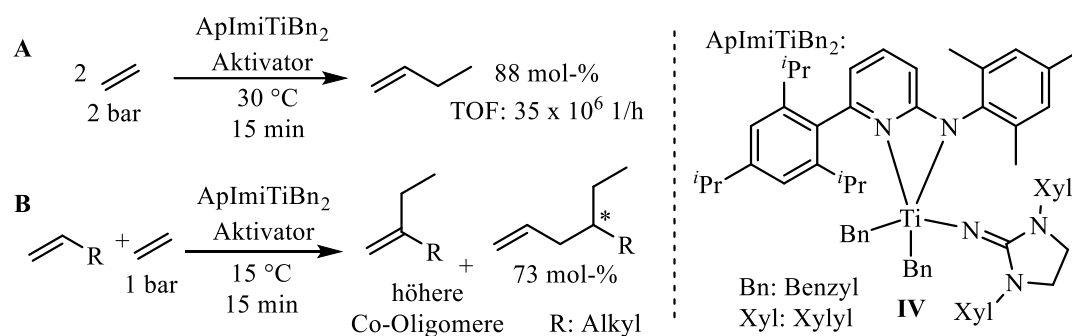
Schema 4: Co-Trimerisierung von Hex-1-en und Ethylen mit unterschiedlichen Ti- oder Cr-basierten Katalysatorsystemen. Adam: Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decyl.

Zusätzlich zu den zuvor detektierten C6- und C10-Produkten wurden nun C12-Isomere detektiert. Der Anteil war stark vom angewandten Ethylendruck abhängig, wobei ein niedriger Druck von 2 bar vorteilhaft für einen Oct-1-en-Einbau war (maximal 22 Gwt-%). Die genaue Zusammensetzung der Co-Oligomere wurde nicht bestimmt.

Das Phenoxyimin-Ti-System **8** der Arbeitsgruppe um FUJITA produzierte nach 30 min bei 30 °C und 8 bar Ethylendruck etwa 6 Gwt-% C10-Oligomere.^[62] Die Hauptkomponente stellte mit 90 % 2-Butylhex-1-en dar. Die Bildung dieses Isomers wies eine Abhängigkeit zweiter Ordnung vom Ethylendruck auf.

2012 untersuchten DO *et. al* das P,N,P-stabilisierten Chromsystem mit Diphosphin **4a** hinsichtlich des Hex-1-en-Einbaus, um das Potential zur Synthese eng-verteilter verzweigter α -Olefine zu evaluieren.^[61] Hierzu untersuchten sie die Ethylentrimerisierung mit vorgelegtem Hex-1-en. Ohne Hex-1-en wurden nach 1 h Reaktionszeit, bei Raumtemperatur und 1 bar Ethylen 92 Gwt-% Hex-1-en und etwa 8 Gwt-% C10-Isomere detektiert. Bei Vorlage von Hex-1-en (35 mmol) wurden unter identischen Reaktionsbedingungen ohne Berücksichtigung des gebildeten Hex-1-ens 94 Gwt-% C10-Isomere beobachtet. Die C10-Fraktion bestand zu 97 % aus verzweigten Olefinen und 5-Methylnon-1-en stellte mit 47 % das Hauptprodukt dar.^[61]

2018 stellte DIETEL einen 2-Aminopyridinato/(Imidazolidin-2-yliden)amido-stabilisierten Titankomplex **IV** vor, der nach der Aktivierung einen hochaktiven Ethylendimerisierungs-katalysator bildete (Schema 5, A).^[63]



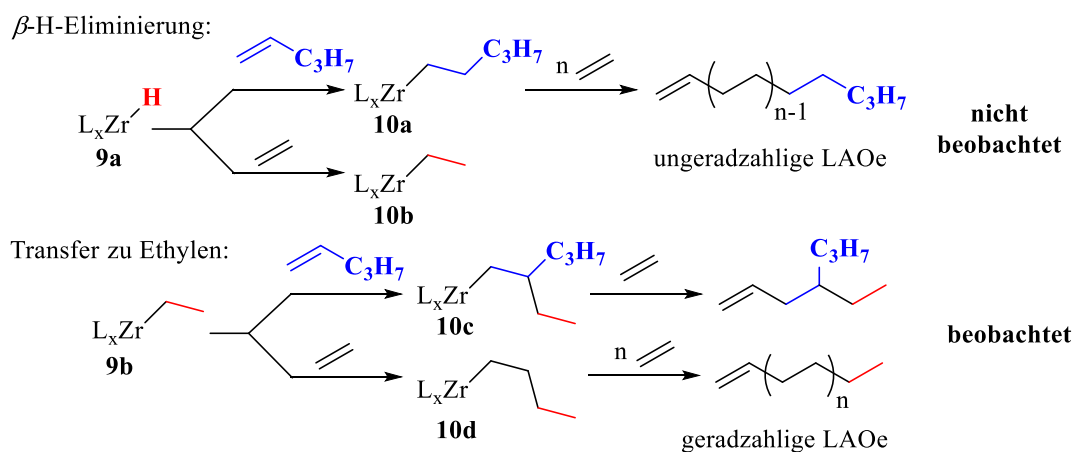
Schema 5: ApImiTlBn_2 -katalysierte Ethylendimerisierung und Co-Trimerisierung von LAOen mit Ethylen.

Die Aktivität war temperaturabhängig und bei 30 °C maximal (TOF: $35 \cdot 10^6$ 1/h). Unterhalb von 30 °C konnte eine But-1-en-Selektivität > 90 mol-% erreicht werden, welche mit steigender Reaktionstemperatur auf 63 mol-% bei 75 °C abnahm. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass **IV** die selektive Co-Trimerisierung von LAOen mit Ethylen ermöglichte (Schema 5, B). Bei Vorlage von Hex-1-en wurde in der Reaktion mit Ethylen bevorzugt das Co-Trimer 4-Ethyl-oct-1-en mit einem (Ethylen)-(Hex-1-en)-(Ethylen)-Arrangement gebildet. Die höchste Co-Oligomer-Selektivität von 74 mol-% wurde bei 15 °C und einem Ethylen-Druck von 1 bar beobachtet. Als Nebenprodukte wurden das Co-Dimer mit 18 mol-% und die Co-Tetramere mit 7 mol-% identifiziert. Eine Temperaturerhöhung führte zu einer Verschiebung der Produktverteilung hin zu höhermolekularen Produkten. Diese Beobachtung stimmte mit der Erhöhung des α -Werts bei Temperaturerhöhung überein, wodurch weitere Ethyleninsertionen begünstigt wurden. Die Reaktion war auf unterschiedliche Olefine anwendbar. Es konnten lineare α -Olefine unterschiedlicher Kettenlänge (C6 - C16), verzweigte α -Olefine, Styrol und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en mit jeweils guten Selektivitäten (65 - 81 mol-%)

verlängert werden. Die Langzeitstabilität wurde anhand der Multigrammsynthese von 4-Ethyldec-1-en (18 g) demonstriert.

Es wurde ein Verlängerungsmechanismus nach Cossee-Arlman mit hoher Abbruchwahrscheinlichkeit $1-\alpha$ postuliert. Besonders bemerkenswert war die Fähigkeit des Katalysators, vollkommen regioselektiv 1,2-Insertionen des angebotenen α -Olefins durchzuführen. Zusätzlich wurden keine Produkte beobachtet, welche auf eine Hex-1-en-Inkorporation als erstes Co-Monomer hindeuten. Daraus konnte gefolgert werden, dass die Abbruchreaktion ausschließlich auf einen Transfer zu Ethylen beruhte.

2024 veröffentlichten HEBER *et al.* basierend auf Studien von HAAS eine Folgearbeit zur Verwendung der Zr-analogen Ap/Imi-Komplexe.^[64,65] Diese wiesen verglichen mit ihren verwandten Ti-Komplexen eine niedrigere Selektivität (64 mol-%) zum gewünschten 4-Ethylverzweigten Co-Trimer aus. Analog zur Arbeit mit den Ti-Komplexen wurde ein Verlängerungsmechanismus nach Cossee-Arlman vorgeschlagen. Hervorzuheben sind die mechanistischen Experimente zur Untersuchung der Terminierungsreaktion während der Katalyse (Schema 6). Hierfür wurden die Reaktionsprodukte eines ungeradzahigen LAOs (Hept-1-en) mit Ethylen evaluiert. Relevant für dieses Experiment waren die theoretisch möglichen und experimentell beobachteten LAOs (Schema 6).



Schema 6: Mechanistische Studie zur Untersuchung der Terminierungsreaktion in der Zr-Katalysierten Co-Oligomerisation von Pent-1-en und Ethylen. Mögliche Terminierungsreaktionen und deren resultierende Reaktionspfade über die Komplexe **9a-b** und **10a-d** mit Produkten.

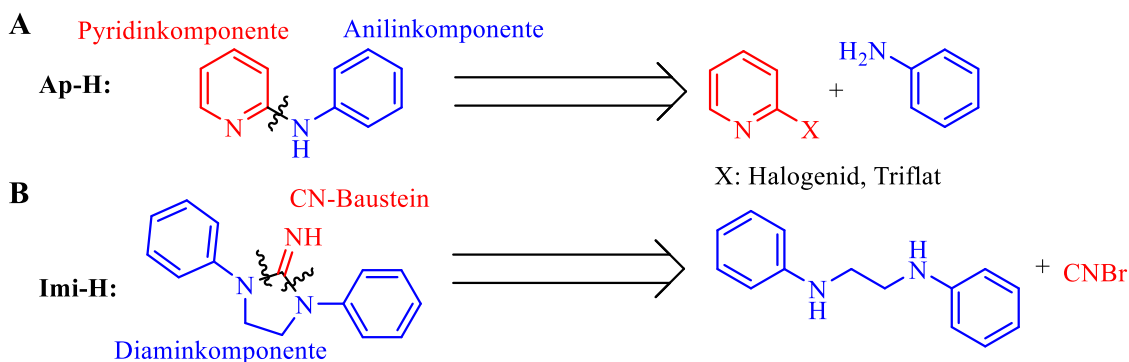
Im Falle einer β -H-Eliminierung liegt zu Beginn eines katalytischen Zyklus eine Zr-Hydridspezies **9a** vor. Nun können n Moleküle Ethylen insertieren (Komplex **10a**), sodass nach Eliminierung SF-verteilte geradzahlige LAOs erhalten werden. Zu Beginn des Katalysezyklus ist aber ebenso eine 1,2-Insertion des Pent-1-ens möglich (Komplex **10b**), wodurch nach einer weiteren Insertion von n Molekülen Ethylen und folgender Terminierung ungeradzahlige SF-

verteilte LAOe erhalten werden. Diese ungeradzahligen LAOe wurden jedoch nicht beobachtet, sodass die β -H-Eliminierung als unwahrscheinlich erachtet wurde.

Die gleichen Szenarien wurden zusätzlich für einen Transfer zu Ethylen als Terminierungsschritt betrachtet (Komplexe **9b** und **10c-d**). Hierfür sind lediglich geradzahlige LAOe sowie verzweigte geradzahlige Olefine möglich, weshalb gefolgert wurde, dass dieser Reaktionspfad wahrscheinlich ist.

3.4 2-Aminopyridine und Imidazolidin-2-imine als Proliganden für Gruppe IV Übergangsmetallkomplexe

Es wurden zahlreiche Alternativen zu Cp-basierten Liganden für die Stabilisierung von Übergangsmetall- und Lanthanoidkomplexen untersucht, unter anderem um deren möglichen Einsatz in Katalysereaktionen zu evaluieren.^[66] Die Arbeitsgruppe um KEMPE beschäftigte sich in diesem Zusammenhang eingehend mit 2-Aminopyridinen (Ap-H) als potenzielle Proliganden.^[67a-f,68,67g-i,69,67j,64,67k,70,67l] Vorteilhaft ist dabei die leichte Modifizierbarkeit, wodurch sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften verändert werden können. Ein typischer Syntheseweg ausgehend von Anilin- und Pyridinderivaten stellt dabei die Buchwald-Hartwig-Kupplung dar, wobei die Modifikation der Aromaten häufig mittels verschiedener anderer Kreuzkupplungsreaktionen erzielt wird (Schema 7, A).^[71]



Schema 7: Retrosynthese von Ap-H zu einer Pyridin- und Anilinkomponente (A) sowie die Retrosynthese von Imi-H zu einer Diaminkomponente und CN-Baustein (B).

Wird die Aminofunktion von Ap-H deprotoniert, bildet sich ein mesomeristabilisiertes Anion.^[68] Ap-Liganden stellen monoanionische $4\sigma,2\pi\text{-e}^-$ -Donorliganden dar, welche sowohl über das Amin- als auch das Pyridin-Stickstoffatom an ein Metallzentrum koordinieren kann. Dadurch können frühe und späte Übergangsmetalle mit hohen Oxidationsstufen stabilisiert werden und darüber hinaus auch mehrkernige Komplexe bilden.^[72a,70,72b,72c] Die Klasse der Imidazolidin-2-imine (Imi-H), deren Anionen pseudo-isolobal zum Cp (η^5 -koordinierend) sind, wurde ebenfalls als alternative Proliganden zum Cp-Motiv untersucht.^[73,74] In einer gängigen Syntheseroute wird ein *N,N'*-Diarylethylendiamin mittels CNBr zyklisiert und das Imin

anschließend unter basischen Bedingungen aus dem entsprechenden HBr-Salz freigesetzt (Schema 7, B).^[75] Durch den einfachen Zugang der Diaminkomponente aus den jeweiligen Anilinen ist eine gute Modifizierbarkeit des Imi-Hs gegeben.^[76] Die Imi-Liganden sind monoanionische $2\sigma,4\pi\text{-e}^-$ -Donorliganden und zeichnen sich durch eine starke π -Donorfähigkeit aus. Dies kann durch die mesomeren Grenzstrukturen des entsprechenden Anions erklärt werden.^[73,77]

In Abbildung 3 sind ausgewählte Beispiele für Komplexe der Gruppe-IV-Übergangsmetalle gezeigt, welche durch gemischte Ligandsysteme bestehend aus Cp-, Ap- oder Imi-Liganden stabilisiert wurden.^[73,69,64,63] 2011 stellten HAAS *et al.* Ap/Cp-stabilisierte Hafniumkomplexe vor, wobei der Ap-Ligand sehr effizient durch eine Alkaneliminierung ausgehend vom entsprechenden Trimethanidokomplex koordiniert werden konnte (Abbildung 3, **11**).^[69]

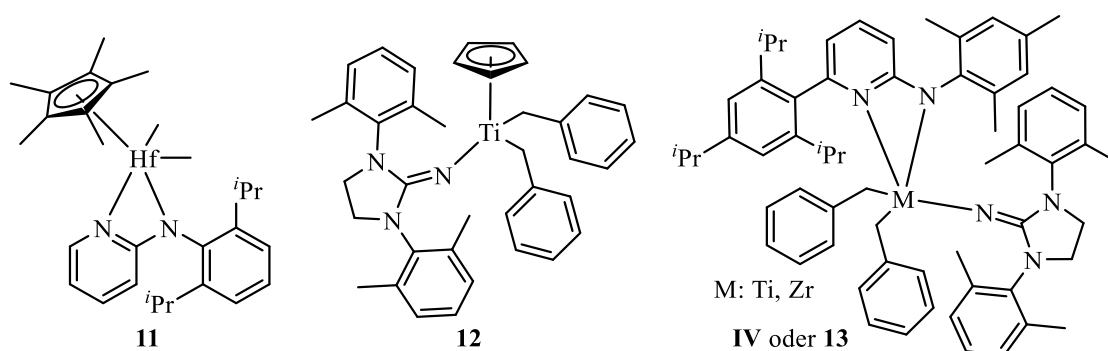


Abbildung 3: Ausgewählte Gruppe IV Gemischligandkomplexe **11-13** und **IV**, welche durch Ap/Cp-, Imi/Cp- oder Ap/Imi-Steuerliganden stabilisiert wurden.

Schon 2002 kombinierten KRETSCHMER *et al.* Imi- und Cp-Liganden zur Darstellung titanbasierter Präkatalysatoren, die sich nach der Aktivierung als hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen eigneten (Abbildung 3, **12**).^[73] Weiterhin wurden die beiden sterisch anspruchsvollen Ap- und Imi-Liganden miteinander in entsprechenden Ti- und Zr-basierten System kombiniert (Abbildung 3, **IV** oder **13**).^[63,64] Die Ti-basierten Systeme nehmen in der vorliegenden Dissertation eine zentrale Rolle ein.

3.5 Eigenschaften ethylen- und propylenbasierter Polyolefine

Polyolefine bilden mit über 300 unterschiedlichen Sorten eine diverse Polymergruppe.^[78] Sie können anhand ihrer Edukte als ethylen- oder propylenbasierte Polymere kategorisiert werden.^[79] Dabei können sie direkt aus Ethylen bzw. Propylen hergestellt sein (z.B. LDPE, HDPE oder *i*-PP) oder aber indirekt, indem daraus erst die entsprechenden Monomere synthetisiert werden (z.B. *i*-PB, PVC oder *i*-P4MP). In Abbildung 4 sind beispielhaft die Strukturformeln verschiedener ausgewählter Polyolefine gezeigt und im Falle der PE-Polymere LDPE, LLDPE und HDPE eine schematische Darstellung der Molekülstruktur.^[80,81,20]

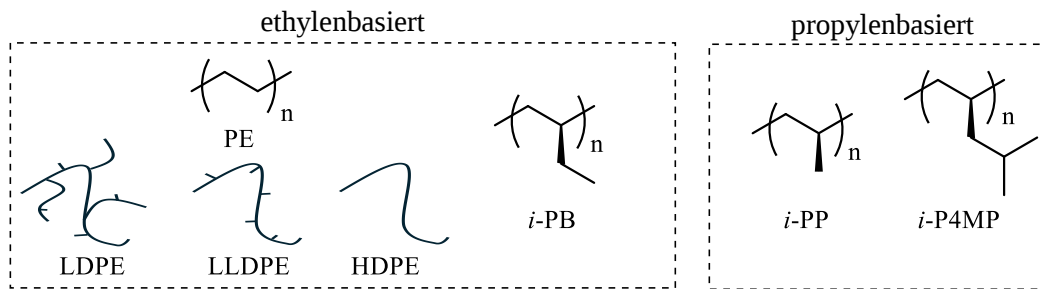


Abbildung 4: Strukturformeln von PE, i-PB, i-PP und i-P4MP sowie eine schematische Darstellung der Molekülstruktur von LDPE, LLDPE und HDPE.

Um die Stereozentren eines Poly(α -Olefin)s in ihrer Gesamtheit und damit die Ausrichtung der Seitengruppen zueinander zu beschreiben, wurde der Begriff der Taktizität eingeführt.^[82] Liegt keine Ausrichtungsperiodizität vor, wird von einer *ataktischen* (*a*) Struktur gesprochen. Sind die Gruppen abwechselnd ausgerichtet, handelt es sich um ein *syndiotaktische* (*s*) Polymer, während bei einer gleichen Ausrichtung ein *isotaktisches* (*i*) Polymer vorliegt.

Die Anwendungsgebiete von Polymeren sind im Wesentlichen durch ihre Materialeigenschaften und die Herstellungskosten gegeben. In Tabelle 2 sind verschiedene Eigenschaften ausgewählter ethylen- und propylenbasierter Polymere gelistet.^[83]

Tabelle 2: Materialeigenschaften ausgewählter Polyolefine.

Eigenschaft	ethylenbasiert			propylenbasiert	
	LDPE	LLDPE	HDPE	i-PP	i-P4MP
T_m (°C)	105 – 115	120 – 130	125 – 135	160 – 170	220 – 245
T_g (°C)	-103 – -133	-110	-118 – -133	-10	23 – 50
T_{vicat} (°C)	76 – 109	94 – 123	122 – 129	155 – 156	145 – 178
R (Bruch) (MPa)	10 – 27	25 – 45	13 – 51	29 – 30	17 – 20
ϵ (Bruch) (%)	180 – 780	300 – 830	250 – 1200	500 – 900	10 – 25
E-Modul (GPa)	0,2 – 0,5	0,3 – 0,7	0,7 – 1,0	1,0 – 1,7	0,8 – 1,2
σ (g/cm ³)	0,92 – 0,93	0,91 – 0,94	0,94 – 0,97	0,90 – 0,91	0,83 – 0,84

Allgemein handelt es sich bei diesen Polyolefinen um teilkristalline Thermoplaste mit unpolarem Charakter. Die Eigenschaften werden in hohem Maße durch die Mikrostruktur, monomere Zusammensetzung sowie die Polymertopologie beeinflusst.^[83,80,81,20] Vor allem optische und mechanische Eigenschaften sind von der Kristallinität des Materials abhängig.^[84] In PE wird diese unter anderem durch die Anzahl und Art der Verzweigungen beeinflusst.^[85] Im Vergleich zu vollständig linearen PE-Ketten (näherungsweise in HDPE, Kristallinität bis 90 %^[83]), die eine bestmögliche Packung im Festkörper ermöglichen, führen Verzweigungen (LLDPE und LDPE, Kristallinität: 10 – 50 %^[83]) zu einem erhöhten amorphen Anteil. Materialien mit höherer Kristallinität zeigen eine bessere Temperaturbeständigkeit, höhere Dichte, erniedrigte Duktilität bei höherer Zugfestigkeit und Steifheit.^[79]

LDPE, LLDPE und HDPE weisen Schmelztemperaturen T_m zwischen 105 und 135 °C auf mit niedrigen Glasübergangstemperaturen T_g kleiner -100 °C. Die Vicat-Erweichungstemperaturen T_{vicat} liegen jeweils etwas unterhalb der Schmelzpunkte. Die Zugfestigkeiten R liegen in einem niedrigen Bereich zwischen 10 und 51 MPa bei hohen Bruchdehnungen ϵ mit 180 – 1200 % und einem E-Modul zwischen 0,2 und 1,0 GPa.^[83] Kombiniert mit ihren niedrigen Herstellungskosten, niedriger Dichte und einfacher Verarbeitbarkeit sind diese Polymere für Massenanwendungen wie als Verpackungsmaterial, Behälter, Kabelummantelungen und Rohre prädestiniert. Aufgrund ihrer niedrigen Schmelz- und Gebrauchstemperaturen ist ihre Anwendung jedoch überwiegend auf ein *Commodity*-Segment beschränkt und sie sind für viele technische und Hochleistungssegmente ungeeignet.^[7] *i*-PP besitzt im Vergleich zu den PEs einen höheren T_m (160 - 170 °C) und T_g ($\approx$ -10 °C) sowie eine bessere Temperaturbeständigkeit ($T_{\text{vicat}} \approx 155$ °C). Zusätzlich weist *i*-PP meist eine höhere Zugfestigkeit und Steifigkeit auf bei gleichzeitig niedrigerer Dichte als PE-Materialien. Wichtige Anwendungsgebiete umfassen unter anderem stabile Verpackungsmaterialien, Medizinequipment, Rohre und der Automobilbau.^[86] *i*-P4MP unterscheidet sich von den bisher angesprochenen Polyolefinen deutlich. Es handelt es sich um ein Polymer mit hohem T_m zwischen 220 und 245 °C, T_g zwischen 23 und 50 °C sowie guter Temperaturbeständigkeit (bis etwa 180 °C).^[87] Verglichen mit HDPE oder *i*-PP ist *i*-P4MP mechanisch weniger belastbar, deutlich spröder und besitzt außerdem einen niedrigeren E-Modul für gezogene Polymere. Bei erhöhten Temperaturen (> 150 °C) besitzt *i*-P4MP, bedingt durch die außerordentlich hohe Schmelztemperatur, bessere mechanische Eigenschaften als *i*-PP oder HDPE.^[20] Dadurch ist das Material für Hochtemperaturanwendungen interessant. Des Weiteren besitzt es mit 0,83 – 0,84 g/cm³ die niedrigste Dichte aller Thermoplasten. Ursächlich dafür ist eine ineffiziente Packung in der amorphen und kristallinen Phase.^[88] Trotz seines teilkristallinen Charakters weist *i*-P4MP zudem eine hohe optische Güte auf. So ist eine Transmission und Klarheit über 90 % bei einer Trübung < 5 % in einem breiten Wellenlängenbereich möglich.^[89] Andere teilkristalline Polyolefine wie PE und *i*-PP sind weitestgehend opaque, was auf die Streuung einfallenden Lichts an den Grenzflächen der amorphen und kristallinen Segmente mit unterschiedlichen Brechungsindices zurückgeführt wird. Bei *i*-P4MP sind die Brechungsindices nahezu identisch. *i*-P4MP findet aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften als technisches Polymer Anwendung, wodurch auch die höheren Produktionskosten für die Monomerherstellung kompensiert werden.^[20] Anwendungsgebiete umfassen u.a. optische Komponenten, medizinisches Equipment, Abziehfolien, Kabelummantelungen, Verpackungsmaterial und Gasseparationsmembranen.^[20,89]

3.6 Referenzen

- [1] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 6. Aufl., Wiley VCH-Verlag, Weinheim, **1999**.
- [2] F. Zbikowski, "Der Müll, die Welt und der Tod", zu finden unter <https://www.faz.net/aktuell/politik/unplastikabkommen-keine-einigung-das-problem-bleibt-110148948.html>, **2024**.
- [3] T. Hummel, "Bevor die Welt in Plastik versinkt", zu finden unter <https://www.sueddeutsche.de/projekte/artikel/politik/plastikabkommen-un-suedkorea-obergrenze-verhandlungen-e038334/?reduced=true>, **2024**.
- [4] S. Parsch, "Der zähe Kampf gegen den Plastikmüll", zu finden unter <https://www.welt.de/wissenschaft/article239007405/Umweltverschmutzung-Der-zaehe-Kampf-gegen-den-Plastikmuell.html>, **2022**.
- [5] H. Staudinger, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1920**, 53, 1073.
- [6] a) PlasticsEurope, "Weltweite und europäische Kunststoffproduktion in den Jahren von 1950 bis 2022", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950>, **2023**; b) PlasticsEurope, "Anteile der Kunststoffsorten an der europäischen Kunststoffnachfrage in den Jahren 2019 bis 2021", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/206539/umfrage/verwendung-von-kunststoff-in-europa-nach-sorten>, **2022**; c) PlasticsEurope, "Anteile der Verwendung von Kunststoff nach Einsatzgebieten in Deutschland im Jahr 2019", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/226759/umfrage/verwendung-von-kunststoff-in-deutschland-nach-einsatzgebieten>, **2021**.
- [7] M. A. Spalding, A. M. Chatterjee (Hrsg.) *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*, Wiley, **2017**.
- [8] I.C.I. Ltd., BP 471590, **1937**.
- [9] a) K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, *Brennst.-Chem.* **1954**, 35, 321; b) K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DBP 973626, **1960**.
- [10] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, US 3112300A, **1963**; b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- [11] Nobel Prize organization, "The Nobel Prize in Chemistry 1963. Karl Ziegler and Giulio Natta", zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1963/summary>, **2024**.
- [12] H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Aufl., Wiley VCH-Verlag, Weinheim, **2007**.
- [13] Market Research Future, "Alpha Olefins Market Research Report. Information by Type (1-Butene, 1-Hexene, 1-Octene, 1-Decene and Others), By Application (Polyolefin Comonomer, Plasticizer, Lubricant, Surfactant, Drilling Machinery Fuel, and Others) And By Region (North America, Europe, Asia-Pacific, And Rest Of The World) –Market Forecast Till 2032.", zu finden unter <https://www.marketresearchfuture.com/reports/alpha-olefins-market-4877>, **2024**.
- [14] G. P. Belov, *Catal. Ind.* **2014**, 6, 266.
- [15] G. P. Belov, P. E. Matkovsky, *Pet. Chem.* **2010**, 50, 283.
- [16] T. Agapie, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 861.
- [17] O. L. Sydora, *Organometallics* **2019**, 38, 997.
- [18] a) G. Natta, G. Pino, G. Mazzanti, P. Corradini, U. Giannini, *Atti accad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci. fis., mat. e nat.* **1955**, 19, 397; b) K. J. Clark, BE646737, **1967**; c) K. J. Clark, GB1085914, **1967**.
- [19] J. B. Wilkes, US3175020A, **1965**.
- [20] T. G. Heggs, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Poly(4-Methyl-1-Pentene)*, Wiley VCH-Verlag, Weinheim, **2011**.
- [21] H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, **2004**.
- [22] a) H. Martin, K. Ziegler, US2943125A, **1955**; b) H. Martin, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 306.
- [23] A. W. Al-Sa'doun, *Appl. Catal. A* **1993**, 105, 1.
- [24] F. A. Al-Sherehy in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1996**.
- [25] A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. Siddiqui, A. M. Aitani, A. W. Al-Sa'doun, *Catal. Today* **1992**, 14, 1.
- [26] S. M. Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 353.
- [27] a) J. Vybihal, CS179183, **1979**; b) B. Schleppinghoff, J. Herwig, H.-V. Scheef, DE3301162A1, **1984**; c) S. Pillai, M. Pillai, S. Sivaram, M. Ravindranathan, EP0221206A1, **1987**; d) S. Kitatsume, S. Otaka, JPS58146517A, **1983**; e) T. Asanuma, S. Uchikawa, JPS57169430A, **1982**; f) M. P. McDaniel, P. D. Smith, D. D. Klendworth, EP0230983A1, **1987**; g) S. Izawa, Y. Ono, S. Yamada, DE1803434A1, **1969**; h) K. J. Cann, M. W. Chen, F. J. Karol, WO8605500A1, **1986**; i) G. P. Belov, Dzhabiev, Taimuraz, Savelievich, F. S. Dyachkovsky, V. Smimov, US3879485A, **1975**.
- [28] S. Zhang, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4960.
- [29] M. Kuboki, K. Nomura, *Organometallics* **2019**, 38, 1544.
- [30] J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5099.
- [31] E. A. Zuech, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1972**, 10, 3665.
- [32] W. R. H. Wright, A. S. Batsanov, A. M. Messinis, J. A. K. Howard, R. P. Tooze, M. J. Hanton, P. W. Dyer, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5502.
- [33] A. M. Messinis, W. R. H. Wright, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, M. J. Hanton, P. W. Dyer, *ACS Catal.* **2018**, 8, 11235.
- [34] K. Kawakami, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 21.
- [35] T. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5638.
- [36] a) H. Kröper, K. Schlömer, DE1178419B, **1964**; b) A. F. Masters, K. J. Cavell, WO8302907A1, **1983**; c) D. R. Burnham, DE2525404A1, **1975**; d) S. Koskimies, L. Rantanen, J. Kivi, E. Halme, FI76067B, **1988**; e) R. D. Knudsen, US4487847A, **1984**; f) S. Ikeda, A. Ozaki, M. Okawara, T. Mizoroki, M. Uchino, H. Shirakawa, N. Kawata, DE2412105A1, **1975**; g) V. A. Kabanov, M. A. Martynova, S. K. Pluzhnov, V. I. Smetanjuk, BE852471A, **1977**; h) Y. Huang, Le Zhang, W. Wei, F. Alam, T. Jiang, *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2018**, 193, 363; i) J. Zhang, S. Liu, A. Li, H. Ye, Z. Li, *New J. Chem.* **2016**, 40, 7027; j) A. C. Pinheiro, A. H. Virgili, T. Roisnel, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, O. L. Casagrande, *RSC Adv.* **2015**, 5, 91524.

- [37] M. Zábranský, W. Oberhauser, G. Manca, I. Cisařová, P. Štěpnička, *Organometallics* **2019**, *38*, 1534.
- [38] M. Shiotsuki, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4058.
- [39] Z. N. Lashchinskaya, A. A. Gabrienko, A. A. Kolganov, E. A. Pidko, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 6570.
- [40] a) D. M. Maschmeyer, A. E. Fowler, S. A. Sims, G. E. White, US4484016A, **1984**; b) F. N. Tebbe, US3933876A, **1976**; c) L. Wideman, US3813453A, **1974**; d) ICI Ltd, FR1521991A, **1968**; e) A. Ketley, **1967**; f) R. R. Schrock, US4197419A, **1980**; g) R. Reusser, US3364278A, **1968**; h) E. Drent, A. J. M. Breed, GB2209288A, **1989**; i) W. A. Butte, JR., US3542899A, **1970**.
- [41] H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. Breuil, L. Magna, T. Michel, M. F. Espada Pastor, D. Delcroix, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7919.
- [42] a) R. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *J. Catal.* **1977**, *47*, 197; b) J. R. Briggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 674.
- [43] J. W. Freeman, J. L. Buster, R. D. Knudsen, US5856257A, **1999**.
- [44] A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, *Chem. Commun.* **2002**, 858.
- [45] a) M. E. Bluhm, O. Walter, M. Döring, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 713; b) R. D. Köhn, M. Haufe, S. Miha, D. Lilge, *Chem. Commun.* **2000**, 1927; c) C. Temple, A. Jabri, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 7050; d) J. Zhang, P. Braunstein, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2008**, *27*, 4277; e) D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, C. Hu, U. Englert, J. T. Dixon, C. Grove, *Chem. Commun.* **2003**, 334; f) C. N. Temple, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2007**, *26*, 4598; g) K. Albahily, D. Al-Baldawi, S. Gambarotta, R. Duchateau, E. Koç, T. J. Burchell, *Organometallics* **2008**, *27*, 5708.
- [46] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712.
- [47] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2516.
- [48] a) G. Hilt, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4441; b) T. V. RajanBabu, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2845; c) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189; d) T. V. RajanBabu, *Synlett* **2009**, *2009*, 853.
- [49] B. Bogdanović, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 954.
- [50] a) B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 1023; b) C. R. Smith, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1657; c) R. Bayersdörfer, B. Ganter, U. Englert, W. Keim, D. Vogt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 187; d) H. Umezaki, Y. Fujiwara, K. Sawara, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2230; e) G. J. Britovsek, K. J. Cavell, W. Keim, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *110*, 77; f) R. Ceder, G. Muller, J. I. Ordinas, *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 127; g) A. L. Monteiro, M. Seferin, J. Dupont, R. F. de Souza, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1157; h) V. Fassina, C. Ramminger, M. Seferin, A. L. Monteiro, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7403; i) G. J. P. Britovsek, W. Keim, S. Mecking, D. Sainz, T. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1632; j) E. B. Eggeling, N. J. Hovestad, J. T. Jastrzebski, D. Vogt, G. van Koten, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8857; k) J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, G. Muller, J. I. Ordinas, D. Panyella, C. Puerta, C. Sañudo, P. Valerga, *Organometallics* **1999**, *18*, 3511; l) C. S. Yi, Z. He, D. W. Lee, *Organometallics* **2001**, *20*, 802; m) M. Nandi, J. Jin, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9899; n) H. Park, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 734; o) G. Franciò, F. Faraone, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 736.
- [51] R. Kumareswaran, M. Nandi, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4345.
- [52] W. Liu, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7636.
- [53] a) Q.-S. Wang, J.-H. Xie, W. Li, S.-F. Zhu, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3388; b) C. S. Yi, D. W. Lee, Y. Chen, *Organometallics* **1999**, *18*, 2043.
- [54] J. P. Page, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6556.
- [55] a) A. Zhang, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 54; b) S. S. Shavanov, U. M. Dzhemilev, G. A. Tolstikov, *Russ. Chem. Bull.* **1974**, *23*, 207; c) R. K. Sharma, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3295; d) S. Biswas, J. P. Page, K. R. Dewese, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14268; e) S. Biswas, K. R. Dewese, B. Raya, T. V. RajanBabu, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5094; f) M. Iwamoto, S. Yuguchi, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4290.
- [56] A. M. Messinis, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, M. J. Hanton, P. W. Dyer, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1756.
- [57] F. Kong, P. Ríos, C. Hauck, F. J. Fernández-de-Córdova, D. A. Dickie, L. G. Habgood, A. Rodríguez, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 179.
- [58] K. Kaneda, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2957.
- [59] a) C. Bianchini, G. Giambastiani, A. Meli, A. Toti, *Organometallics* **2007**, *26*, 1303; b) A. Toti, G. Giambastiani, C. Bianchini, A. Meli, L. Luconi, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1855.
- [60] a) P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 5122; b) T. M. Zilbershtein, V. A. Kardash, V. V. Suvorova, A. K. Golovko, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *475*, 371.
- [61] L. H. Do, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2012**, *31*, 5143.
- [62] Y. Suzuki, S. Kinoshita, A. Shibahara, S. Ishii, K. Kawamura, Y. Inoue, T. Fujita, *Organometallics* **2010**, *29*, 2394.
- [63] T. Dietel, *Dissertation*, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2018**.
- [64] C. Heber, T. Dietel, I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *J. Catal.* **2024**, *434*, 115503.
- [65] I. Haas, *Dissertation*, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2013**.
- [66] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428; b) M. C. Baier, M. A. Zuideveld, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 9722.
- [67] a) R. Kempe, P. Arndt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2644; b) A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 832; c) A. Spannenberg, M. Oberthür, H. Noss, A. Tillack, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2190; d) W. P. Kretschmer, B. Hessen, A. Noor, N. M. Scott, R. Kempe, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4569; e) A. Noor, W. P. Kretschmer, G. Glatz, A. Meetsma, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *32*, 5088; f) C. Döring, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2853; g) M. Hafeez, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, *638*, 324; h) E. Chong, S. Qayyum, L. L. Schafer, R. Kempe, *Organometallics* **2013**, *32*, 1858; i) R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 2135; j) T. Dietel, F. Lukas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Science* **2022**,

- 375, 1021; k) F. Lukas, P. A. Simon, T. Dietel, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Adv. Sci.* **2024**, *11*, e2405653; l) R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 468.
- [68] M. Hafeez, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *36*, 5512.
- [69] I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Organometallics* **2011**, *30*, 4854.
- [70] R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *5*, 791.
- [71] N. M. Scott, T. Schareina, O. Tok, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *16*, 3297.
- [72] a) M. Hafeez, M. Riaz, *Appl. Petrochem. Res.* **2016**, *6*, 307; b) S. Deeken, G. Motz, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 320; c) A. Noor, S. Schwarz, R. Kempe, *Organometallics* **2015**, *34*, 2122.
- [73] W. P. Kretschmer, C. Dijkhuis, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2002**, *6*, 608.
- [74] K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H. J. Kim, D.-H. Kim, S. Zhang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7842.
- [75] T. Toldy, M. Kürti, Z. Zubovics, I. Schäfer, DE2916140, **1979**.
- [76] R. Mohr, DE2951400A1, **1981**.
- [77] X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 116.
- [78] P. D. Hustad, *Science* **2009**, *325*, 704.
- [79] R. M. Patel, *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology. Types and Basics of Polyethylene.*, Scrivener Publishing LLC, **2017**.
- [80] K. Whiteley, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Polyethylene*, Wiley VCH-Verlag, Weinheim, **2011**.
- [81] M. Gahleitner, C. Paulik, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Polypropylene.*, Wiley VCH-Verlag, Weinheim, **2014**.
- [82] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [83] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, 1. Aufl., ChemTec Publishing, Toronto, **2012**.
- [84] D. Mileva, D. Tranchida, M. Gahleitner, *Polymer Cryst.* **2018**, *1*, e10009.
- [85] R. M. Patel in *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology* (Hrsg.: M. A. Spalding, A. M. Chatterjee), Wiley, **2017**, S. 105–138.
- [86] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Polypropylene.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [87] C. M. Wentz, D. M. Fischbach, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211992.
- [88] D. Zanuy, C. Alemán, S. Muñoz-Guerra, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 2037.
- [89] G. Tu, H. Zheng, J. Yang, H. Zhou, C. Feng, H. Gao, *Int. J. Mol. Sci.* **2025**, *26*, 600.

4. Übersicht der Dissertationsergebnisse

4.1 Synopsis

Diese Arbeit beinhaltet zwei in Fachjournals veröffentlichte Artikel und ein weiteres ausgearbeitetes Manuskript. Diese werden in den Kapiteln 5 – 7 vorgestellt.

Die Arbeitsgruppe um KEMPE hat sich in den vergangenen Jahren intensiv mit der Verwendung stickstoffhaltiger Gemischtligandkomplexe für die katalytische Reaktion von Ethylen und anderen Olefinen beschäftigt. Zentral für die Dissertation sind heteroleptische Titan(IV) Komplexe **I - VII**, welche durch 2-Aminopyridinato- und (Imidazolidin-2-yliden)amidoliganden (Ap/Imi) stabilisiert sind (Abbildung 5).

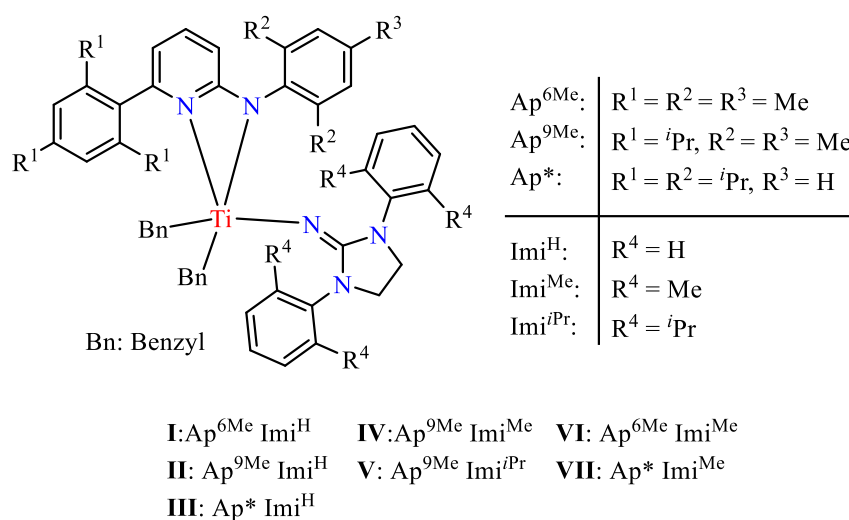


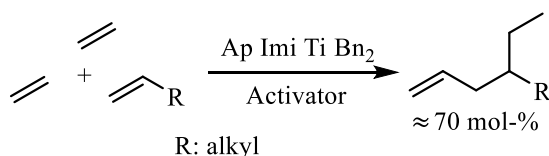
Abbildung 5: 2-Aminopyridinato- und Imidazolidin(2-ylidene)amido-stabilisierte Ti(IV)-Komplexe **I - VII**, die den Mittelpunkt dieser Arbeit bilden.

Teile der folgenden Abbildungen sind mit Erlaubnis der Verleger den Originalpublikationen entnommen (siehe Kapitel 6 und 7), wobei Komplexnummerierungen gemäß der Konvention in dieser Arbeit angepasst wurden.

4.1.1 Ligand Effects in Ti-Catalyzed Ethylene Oligomerization and α -Olefin Co-Trimerization

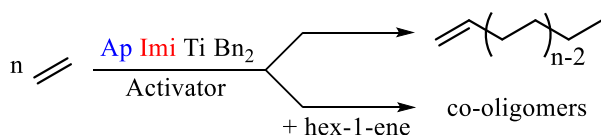
α -Olefine bilden eine industriell bedeutsame Verbindungsklasse, welche unter anderem in der Kunststoff-, Waschmittel- und Schmiermittelproduktion Anwendung findet. Die wichtigste Syntheseroute stellt die katalytische Ethylenoligomerisation dar, welche häufig zu Produktverteilungen (z.B. gemäß Schulz-Flory oder Poisson) der gewünschten α -Olefine führt. Das erhaltene Produktspektrum entspricht selten den Marktanforderungen, sodass selektive Prozesse zur Synthese einzelner α -Olefine von hohem Interesse sind. Die selektive Synthese dieser Verbindungen aus Ethylen ist jedoch mit But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en auf wenige lineare Beispiele beschränkt. Der einfache Zugang zu verzweigten α -Olefinen durch die selektive Reaktion von α -Olefinen mit zwei Molekülen Ethylen wurde 2022 in der gemeinsamen Publikation „*Elongation and branching of α -olefins by two molecules of ethylene*“ (Kapitel 8, Publikationsliste) mit T. DIETEL, W. P. KRETSCHMER und R. KEMPE aufgezeigt (Abbildung 6, A). Ausschlaggebend hierfür war ein Ap/Imi-stabilisierter Ti-Katalysator.

A



B This work:

Ligand structure / performance relationship



Precatalysts I-V Ap Imi Ti Bn₂:

I: Ap^{6Me} Imi^H

II: Ap^{9Me} Imi^H IV: Ap^{9Me} Imi^{Me} V: Ap^{9Me} Imi^{iPr}

III: Ap* Imi^H

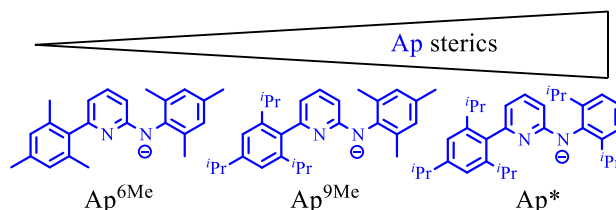
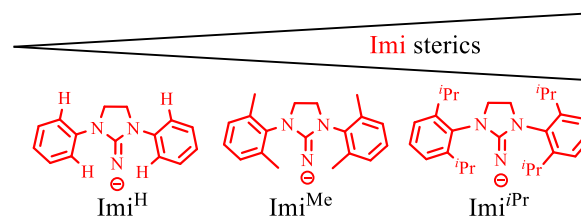


Abbildung 6: Verlängerung und Verzweigung von α -Olefinen und die hier vorgestellte Erweiterung. **A:** Co-Trimerisierung von Ethylen und α -Olefinen mittels eines Ap/Imi-stabilisierten Ti-Komplexes. **B:** Systematische Ligandenmodifikation der Präkatalysatorfamilie ApImiT_iBn₂ zur Beurteilung ihres Einflusses auf die Ethylenoligomerisation und die Cotrimerisierung von Ethylen und Hex-1-en.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Ap/Imi-Ti-Komplexe in der Ethylenoligomerisation sowie der Co-Oligomerisation mit Hex-1-en verglichen, um ein besseres Verständnis für den Einfluss der Präkatalysatorstruktur auf die katalytischen Eigenschaften zu gewinnen (Abbildung 6, **B**).

Um den Einfluss der Ankerliganden auf die Eigenschaften in der Oligomerisationskatalyse systematisch zu evaluieren, wurden sowohl der Ap- als auch der Imi-Ligand gezielt variiert. Im Falle des Aps wurden dessen Aryle stufenweise von Mesityl ($\text{Ap}^{6\text{Me}}$) zu 2,4,6-Triisopropylphenyl bzw. 2,6-Diisopropylphenyl ($\text{Ap}^{9\text{Me}}$ und Ap^*) verändert und so der sterische Anspruch vergrößert. Beim Imi-Liganden wurde der Fokus auf die *ortho*-Arylsubstituenten gelegt. Hierbei wurden Wasserstoff (Imi^{H}), Methyl (Imi^{Me}) und Isopropyl (Imi^{iPr}) als Substituten untersucht und dadurch wiederum der sterische Anspruch sukzessive erhöht. Diese Ap- und Imi-Varianten wurden nun zu fünf Präkatalysatoren in Komplexen der Art ApImiTIBn_2 kombiniert. Bei Variation des Aps wurde mit Imi^{H} derselbe Imi (Präkatalysatoren **I-III**) und bei Variation des Imis mit $\text{Ap}^{9\text{Me}}$ derselbe Ap (Präkatalysatoren **IV** und **V**) verwendet.

Zunächst wurde die Ethylenoligomerisation untersucht. Hierfür wurden die Komplexe **I-V** bei konstanten Reaktionsbedingungen (20 °C, 1,7 bara Ethylendruck, 0,25 L_n Ethylenvolumen) verglichen. Die Präkatalysatorstruktur beeinflusste sowohl die Aktivität als auch die Produktverteilung. Bei allen Katalysatoren handelte es sich um hochaktive Systeme, welche Schulz-Flory-verteilte α -Olefine produzierten. Komplex **IV** mit Imi^{Me} führte zum aktivsten Katalysator mit $364,9 \text{ t(eth)} \cdot (\text{mol(Ti)} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$. Bei Erhöhung oder Erniedrigung des sterischen Anspruchs der *ortho*-Arylsubstituenten konnte eine drastisch niedrigere Aktivität zwischen 1,0 (**V**, Imi^{iPr}) und 9,2 - 12,4 $\text{t(eth)} \cdot (\text{mol(Ti)} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$ (**I-III**, Imi^{H}) festgestellt werden. Zusätzlich wurde die bedeutsame Rolle der *ortho*-Substituenten in der Katalysatorstabilität und Al-Toleranz festgestellt. Im Vergleich zu Komplexen **IV** und **V** war eine Stoffmengenreduktion der *Scavenger*-Komponente Triisobutylaluminium von 30 μmol auf 10 μmol notwendig, um eine schnelle Deaktivierung der Katalysatoren basierend auf **I-III** zu verhindern. Eine Aktivierung mit *depleted* Methylalumoxan führte für diese Präkatalysatoren ebenso zu einer raschen Zersetzung. Variation des sterischen Anspruchs des Ap-Liganden führte zu kleineren Änderungen der Katalyse verglichen mit unterschiedlichen Imi-Liganden. Bei Erhöhung der sterischen Ausdehnung wurde eine leichte Erhöhung der Aktivität von 9,2 ($\text{Ap}^{6\text{Me}}$, **I**) auf 10,0 ($\text{Ap}^{9\text{Me}}$, **II**) und 12,4 $\text{t(eth)} \cdot (\text{mol(Ti)} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$ (Ap^* , **III**) festgestellt.

Analog zur Aktivität waren die detektierten Produktverteilung stark von der Präkatalysatorstruktur und in besonderem Maße von der Imi-Struktur abhängig. Während das System basierend auf **IV** (Imi^{Me}) eng verteilte α -Olefine mit $\alpha = 0,10$ (entspricht 90 mol% But-1-en) produzierte, führte eine Änderung des Imis zu breiten Verteilungen mit α zwischen 0,31 und 0,37 für Komplexe **I-III** und 0,54 für **V**. Bei Erhöhung der sterischen Ausdehnung des Aps konnte eine leicht gestiegene Insertionswahrscheinlichkeit beobachtet werden mit einem α -Anstieg von 0,31 (**I**) auf 0,33 (**II**) und 0,37 (**III**).

Besonders interessant ist für die Komplexe **I-III** ein fundamentaler Unterschied der erhaltenen Produkte verglichen mit **IV** und **V**. Die beobachteten α -Olefine folgten keiner klassischen Schulz-Flory-Verteilung mit konstanter Verlängerungswahrscheinlichkeit α , sondern wiesen einen nicht-konstanten α -Wert auf, welcher zudem eine starke Temperaturabhängigkeit aufwies (Abbildung 7).

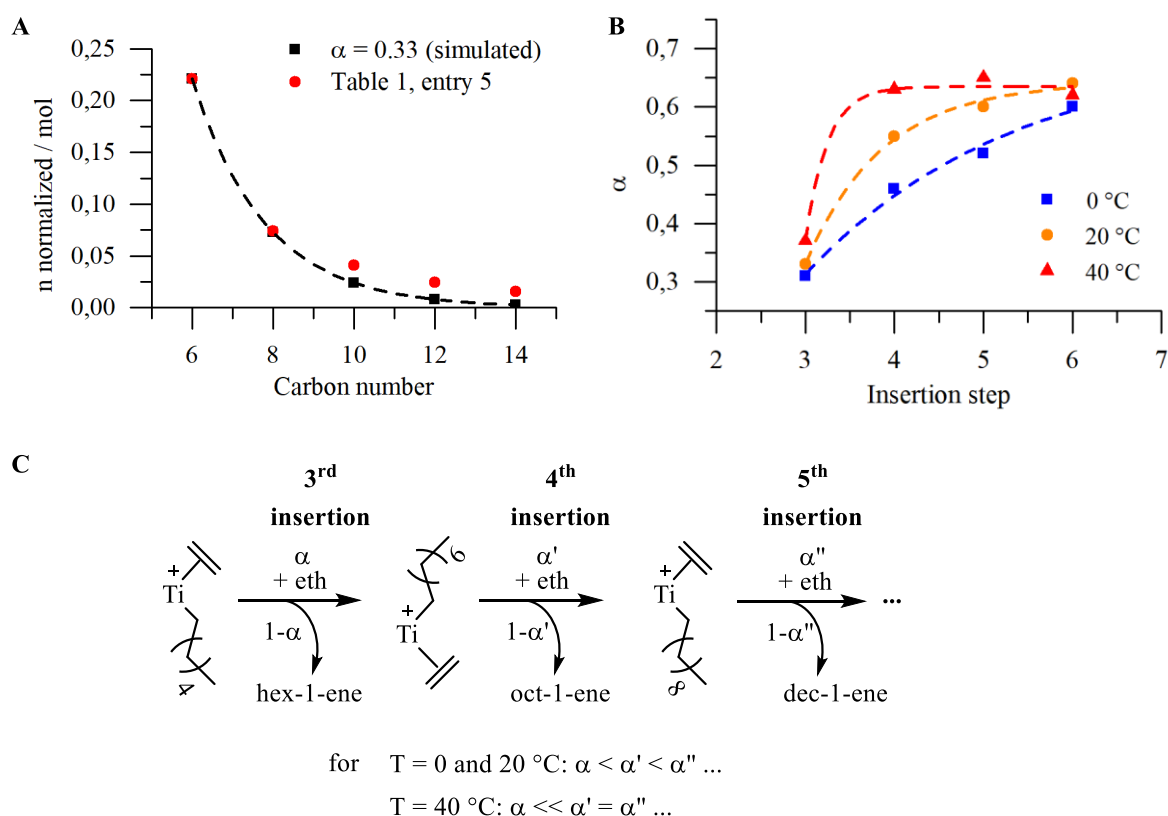


Abbildung 7: Olefin-Verteilungen mit nicht-konstanten α -Werten bei Verwendung von Komplex **II**. **A:** Abweichung einer simulierten Schulz-Flory-Verteilung mit konstantem $\alpha = 0,33$ und experimentell bestimmte Werte der Olefinverteilung (Komplex **II**, 20 °C, 1,7 bara Ethyldruck). **B:** Temperaturabhängigkeit des nicht-konstanten α -Wertes. **C:** Schematische Darstellung einer relevanten Kettenverlängerung nach Cossee-Arlman mit nicht-konstanten α -Werten.

Die Ethylen-Insertionswahrscheinlichkeit stieg mit wachender Alkylkette am Ti-Zentrum an. So konnte für **II** bei 0 °C eine Wahrscheinlichkeit α von 0,31 bei der dritten Insertion beobachtet

werden, die graduell auf 0,60 bei der sechsten Insertion anstieg. Bei 40 °C wurde dagegen ein sprunghafter Anstieg von 0,37 (dritte Insertion) auf 0,63 (vierte Insertion) festgestellt. Ähnliche Eigenschaften wurden bei **I** und **III** beobachtet.

Schließlich wurde die Co-Trimerisierung von α -Olefinen mit Ethylen anhand von Hex-1-en hinsichtlich der Aktivität, Co-Oligomerenverteilung und α -Olefin-Einbauanteil untersucht. Das vorgelegte Hex-1-en (50 mmol) wurde dafür mit 1 L_n Ethylen und einem Ethylendruck von 1,7 bara bei 20 °C zur Reaktion gebracht. Bei allen katalytischen Systemen wurden hohe Aktivitäten zwischen 0,5 und 63,5 t(eth)·(mol(Ti)·h·bar)⁻¹ festgestellt, wobei sich die relative Aktivität der Komplexe untereinander analog zu den Ethylen-Oligomerisationsexperimenten verhielt. Änderungen des Imis führten zu starken Änderungen, wobei mit Imi^{Me} die höchste Aktivität verzeichnet wurde. Bei Erhöhung des sterischen Anspruchs des Ap-Liganden wurde eine leichte Zunahme der Aktivität von 4,3 (Ap^{6Me}, **I**) auf 6,1 (Ap^{9Me}, **II**) und 6,2 t(eth)·(mol(Ti)·h·bar)⁻¹ (Ap*, **III**) beobachtet.

Das co-oligomere Hauptprodukt aller Katalysen war das Co-Trimer 4-Ethyloct-1-en (32 – 70 mol%). Weiterhin wurden die Co-Tetramere 4-Ethyldec-1-en und 6-Ethyldec-1-en zu 10 – 26 mol-% und das Co-Dimer 3-Methylenheptan zu 4 – 16 mol-% gebildet.

Komplex **V** mit dem sterisch anspruchsvollsten Imi^{iPr} führte zu dem höchsten Anteil höhermolekularen Co-Oligomeren (62 mol-% C₁₂+). Veränderung der *ortho* Arylsubstituenten zu Methyl (**IV**) resultierte in der bereits bekannten hohen Selektivität bezüglich des Co-Trimers mit 70 mol-% und einem niedrigen Anteil der höheren Co-Oligomere (14 mol-% C₁₂+). Bei einer weiteren Erniedrigung des sterischen Anspruchs in Komplexen **I-III** wurde hingegen wieder ein höherer Anteil langkettiger Produkte detektiert (21 - 31 mol-% C₁₂+). Dieses Verhalten bekräftigte die vorhergehenden Erkenntnisse, dass kleine strukturelle Änderungen des Imi-Liganden einen fundamentalen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften ausüben. Änderungen des Aps wirkten sich in kleinerem Maße auf die erhaltenen Produkte aus. Eine Erhöhung der sterischen Ausdehnung führte zu einem Verschieben der Produktverteilung hin zu längerkettigen Olefinen. Wurden bei Komplex **I** noch 8 mol-% Co-Dimer und 51 mol-% Co-Trimer detektiert, so sanken diese Anteile auf 5 mol-% bzw. 50 mol-% bei **II** und auf 4 mol-% bzw. 43 mol-% bei **III**. Somit verhielten sich diese Komplexe gemäß den unter den experimentellen Bedingungen detektierten α -Werten. Das Co-Dimer/Co-Trimer-Verhältnis sank ebenfalls bei Erhöhung des sterischen Anspruchs von 0,16 für **I** auf 0,10 für **II** und 0,09 für **III**. Für die weiteren Komplexe **IV** und **V** lag dieses Verhältnis bei 0,23 (**IV**) bzw. 0,19 (**V**). Somit konnte gezeigt werden, dass dieses Verhältnis nicht mit den α -Werten der einzelnen

Systeme korreliert. Unter den Komplexen **I-III** nahm der α -Olefin-Einbauanteil mit steigendem sterischen Anspruch von 19 Gwt-% auf 28 Gwt-% zu. Das System basierend auf **IV** wies den höchsten α -Olefin-Einbau mit 50 Gwt-% auf, welcher drastisch auf 10 Gwt-% bei Komplex **V** sank. Dieses Verhalten konnte nicht allein auf die Sterik zurückgeführt werden, sondern deutete zusätzlich auf elektronische Einflüsse hin.

4.1.2 Synthesis of Branched α -Olefins via Trimerization and Tetramerization of Ethylene

Die industrielle Synthese von α -Olefinen aus dem billigen und breit verfügbaren Ethylen kann sowohl unselektiv als auch selektiv erfolgen. Selektive Verfahren sind derzeit aber auf But-1-en als Dimerisierungsprodukt, Hex-1-en als Trimerisierungsprodukt und Oct-1-en als Tetramerisierungsprodukt beschränkt, sodass selektive Synthesen anderer Olefine direkt aus Ethylen weiterhin ein attraktives Forschungsgebiet darstellen. Insbesondere verzweigte Olefine bergen großes Potenzial, da bekannte Beispiele wie Isobuten in vielen unterschiedlichen Einsatzgebieten Anwendung finden und daher großindustriell von Bedeutung sind. In dieser Arbeit wird die direkte Synthese verzweigter α -Olefine aus Ethylen beschrieben (Abbildung 8). Dabei wird auf den Ergebnissen der in 4.1.1 beschriebenen Arbeit aufgebaut. Das Hauptnebenprodukt der in 4.1.1 untersuchten Ti-katalysierten Co-Oligomerisation von Hex-1-en mit Ethylen ist But-1-en, welches aus der Homo-Oligomerisation von Ethylen resultiert. Das Dimerisierungsverhalten der Katalysatoren konnte nun genutzt werden und das entstandene But-1-en weiter verlängert werden, sodass 3-Methylenpentan (3MP) als Trimerisierungsprodukt und 4-Ethylhex-1-en (4EH) als Tetramerisierungsprodukt erhalten wurde. Die Selektivität konnte durch Variation der Präkatalysatorliganden und der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Aktivator und Ethylendruck) effektiv gesteuert werden. 3MP ist als Nebenprodukt des Alphabutolprozesses bereits bekannt, während 4EH in diesem Zusammenhang noch nicht beschrieben worden ist.

Zur Optimierung dieser neuartigen Ethylentramerisierung und -tetramerisierung wurde in einem zweistufigen Auswahlverfahren eine jeweils geeignete Präkatalysatorstruktur ermittelt und zuletzt systematisch die Reaktionsparameter (Aktivator, Temperatur und Ethylendruck) variiert.

Eine hohe But-1-en-Selektivität wurde als zwingende Voraussetzung für eine folgende möglichst selektive Co-Oligomerisation mit Ethylen angesehen. Daher wurden anfangs die beiden Steuerliganden des eingesetzten Präkatalysators variiert, um geeignete Systeme zu identifizieren, die eine hohe Abbruchwahrscheinlichkeit $1-\alpha$ in der Ethylenoligomerisierung

besitzen. Hierfür wurde der Fokus auf Ap- und Imi-Liganden gelegt und zusätzlich literaturbekannte Cyclopentadienido- sowie Guanidinatoliganden als Ap-Ersatz betrachtet.

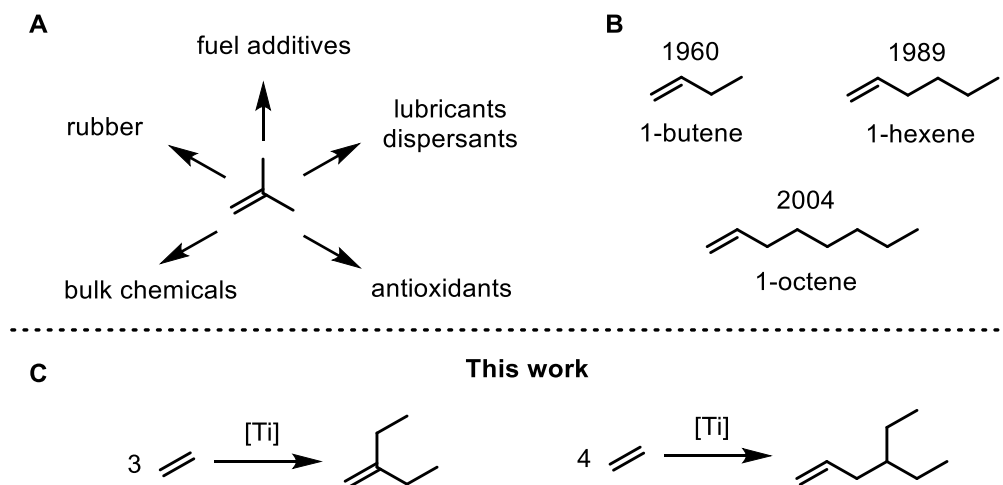


Abbildung 8: Stand der Forschung und die hier vorgestellte Erweiterung. Kommerzielle Produkte aus Isobutylen (A). On-purpose α -Olefin-Synthesen aus Ethylen und Jahreszahlen ihrer erstmaligen Offenlegung (B). Ethylentrimerisierung zu 3MP und -tetramerisierung zu 4EH (C).

Als Reaktionsbedingungen wurden 20 °C und 1.7 bara Ethylendruck festgelegt. Zusätzlich wurde ein niedriges Ethylenvolumen von 0,25 L_n in einem Lösungsmittelvolumen von 20 mL Methylcyclohexan gewählt, um eine Re-Insertion der gebildeten α -Olefine zu vermeiden. Lediglich die Kombination aus sterisch anspruchsvollen Ap-Liganden und Imi-Ligand mit Methylsubstituenten in *ortho*-Position der Aryle resultierte in Komplexen **IV**, **VI** und **VII**, die in der Oligomerisierung von Ethylen einen α -Wert zwischen 0,10 und 0,20 (entspricht 90 - 80 % But-1-en) aufwiesen. Zusätzlich waren Komplexe **IV**, **VI** und **VII** hochaktiv mit Aktivitäten zwischen 147 und 365 t(eth)·(mol(Ti)·h·bar)⁻¹. Variation des Imi-Liganden oder Ersatz des Ap-Liganden durch Cp oder Gua führte zu drastisch höheren α -Werten oder zu polymeren Produkten. In der zweiten Stufe des Auswahlverfahrens wurden die Präkatalysatoren **IV**, **VI** und **VII** (Abbildung 9) anschließend in der Co-Oligomerisierung von But-1-en und Ethylen getestet, um den jeweils geeignetsten Komplex für die 3MP- und 4EH-Bildung zu ermitteln (Abbildung 10).

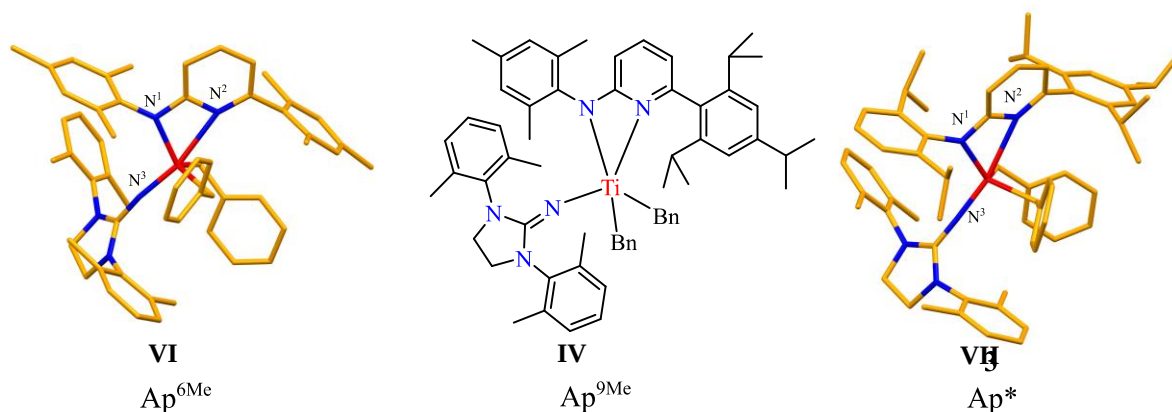


Abbildung 9: Präkatalysatoren **IV**, **VI** und **VII**. Reihenfolge gemäß der Ap-Größe vom sterisch kleinsten Ap zum größten Ap. Molekulare Strukturen von **VI** und **VII** durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Ausgewählte Bindungslängen: Ti-N¹: **VI**: 2.010(6) Å; **VII**: 2.021(3) Å; Ti-N²: **VI**: 2.456(7) Å; **VII**: 2.534(3) Å; **VI**: 1.812(8) Å; **VII**: 1.806(3) Å.

Das vorgelegte But-1-en (50 mmol) wurde dafür bei 20 °C mit 1 L_n Ethylen bei einem Druck von 1,7 bara in Methylcyclohexan als Lösungsmittel (Gesamtvolumen: 15 mL) zur Reaktion gebracht. Es konnte ein klarer Trend für die Co-Oligomerverteilung in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des Ap-Liganden beobachtet werden. Komplex **VI** mit dem sterisch kleinsten Ap^{6Me} führte zum höchsten Co-Dimeranteil mit 46 mol-%. Dieser Anteil nahm mit zunehmender Größe des Liganden von Komplex **IV** (Ap^{9Me}, 38 mol-%) bis **VII** (Ap*, 10 mol-%) ab. Der molare Anteil des Co-Trimers 4EH verhielt sich in umgekehrter Weise dazu. Der höchste Anteil mit 69 mol-% wurde bei **VII** detektiert, wohingegen der Anteil mit sinkendem sterischen Anspruch des Aps (**VI**: 46 mol-%; **IV**: 39 mol-%) abnahm. Den höchsten α -Olefineinbauanteil von 71 Gwt-% wurde mit Komplex **IV** erzielt. Komplexe **VI** und **VII** führten jeweils zu einem etwas niedrigeren Einbau von 51 bzw. 54 Gwt-%. Alle katalytischen Systeme waren überdies hochaktiv mit Aktivitäten zwischen 10 und 14 t/(mol_{Ti}·h·bar_{Eth}). Präkatalysator **VI** wurde für die Untersuchung der Ethylentrimerisierung und **VII** für die Tetramerisierung ausgewählt.

Die Ethylentrimerisierung und -tetramerisierung wurden in Hinblick auf die Reaktionstemperatur, Ethylendruck und verwendeter Aktivator untersucht. Für beide Reaktionen waren eine niedrige Reaktionstemperatur und niedriger Ethylendruck von Vorteil. Die höchste 3MP-Selektivität von 58 mol-% mit Komplex **VI** und höchste 4EH-Selektivität von 66 mol-% mit Komplex **VII** wurden jeweils bei -10 °C und 0.9 bara Ethylen festgestellt.

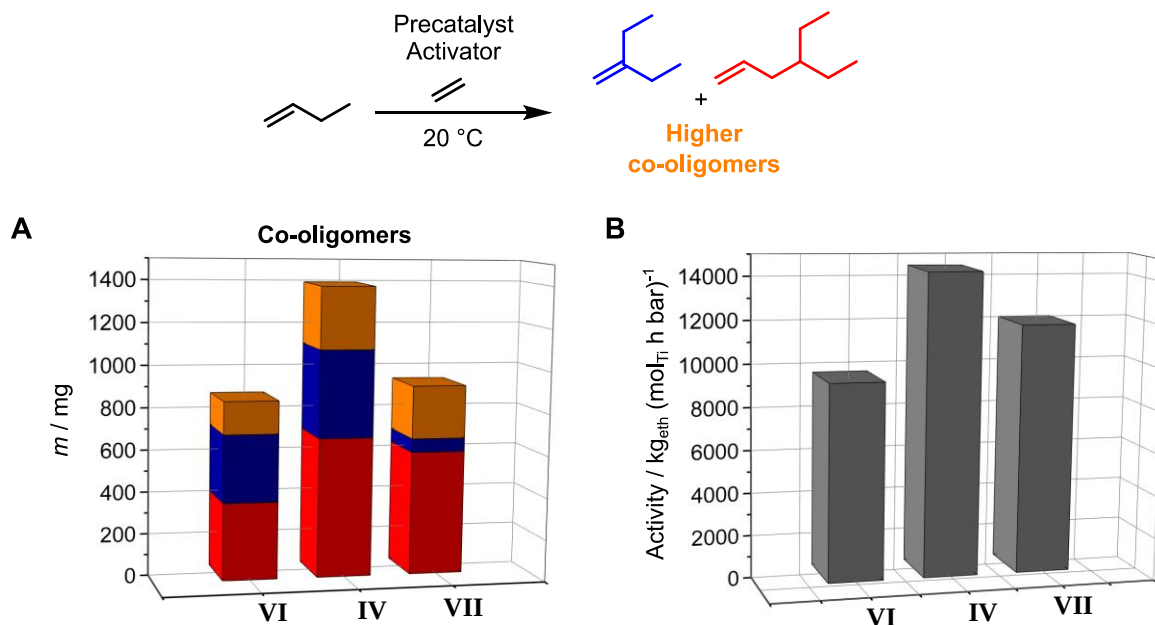


Abbildung 10: Co-Oligomerisierung von But-1-en und Ethylen durch Katalysatorsysteme bestehend aus **IV**, **VI** und **VII** und einem Ammoniumborat $[R_2N(CH_3)H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ ($R = C_{16}H_{33}$ bis $C_{18}H_{37}$). But-1-en wurde vorgelegt. Vergleich der Co-Oligomer-Massenverteilung (**A**) und der Aktivität (**B**). Reaktionsbedingungen: $p_{Eth} = 1,7$ bar; $T = 20$ °C; $V_{Eth} = 1$ L; $n_{Ti} = 0,1$ μ mol; $Ti/B = 1/1,1$; $n_{But-1-en} = 50$ mmol; Lösungsmittel: Methylcyclohexan; $V(sum) = 15$ mL; Scavenger = 30 μ mol TIBA. Farbkodierung: rot = 4EH, blau = 3MP, orange = höhere Co-Oligomere.

Eine Erhöhung der Temperatur oder des Ethylen druckes führte zu einer Verschiebung der Produktverteilung hin zu höhermolekularen Verbindungen, was mit einer Erhöhung des α -Wertes der Systeme erklärt werden konnte. Von den höheren α -Olefinen war jeweils 4-Ethyl-oct-1-en das Hauptnebenprodukt, da es nicht nur als Ethylenpentamer durch die Reaktion von But-1-en mit drei Molekülen Ethylen auftreten konnte, sondern auch das Co-Trimer von Hex-1-en und Ethylen darstellte. Hex-1-en wurde ebenfalls als Teil der Schulz-Flory verteilten linearen α -Olefine produziert, weshalb sich ein niedriger α -Wert bzw. hohe Kettenabbruchrate auf die 3MP- bzw. 4EH-Selektivität vorteilhaft auswirkte. Der verwendete Aktivator hatte ebenfalls einen Einfluss auf die Produktverteilung. Es wurden *N,N*-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat (Aniliniumborat) und *depleted* Methylalumoxan (*d*-MAO) untersucht. Der Aniliniumborataktivator führte im Vergleich zu *d*-MAO zu einem höheren 3MP-Anteil, sodass dieser Aktivator bevorzugt für die Trimerisierung eingesetzt wurde und *d*-MAO für die Tetramerisierung. Mechanistisch wurde analog zur vorherigen Arbeit ein Cossee-Arlman-basierter Verlängerungsmechanismus mit einem Ti-Ethanido-Intermediat als zentralem Ausgangspunkt vorgeschlagen. Im ersten Schritt wurde Ethylen zu But-1-en dimerisiert, welches in einem zweiten Schritt in einer 1,2-Insertion in die Ti-C-Bindung der Ti-Ethanido-Spezies insertierte. Ausgehend von diesem Intermediat konnte

ein Transfer zu Ethylen als Abbruchreaktion stattfinden, wodurch 3MP gebildet wurde. Fand vor der Terminierungsreaktion eine weitere Ethyleninsertion statt, so wurde 4EH eliminiert.

Zuletzt wurde 4EH im Multigrammmaßstab unter Verwendung des Präkatalysators **VII** und *d*-MAO als Aktivator synthetisiert, um die Anwendbarkeit der Reaktion zu demonstrieren. But-1-en wurde als Lösungsmittel verwendet, um mit der höchstmöglichen But-1-en-Konzentration zu starten und die Nebenproduktbildung so zu vermindern. Des Weiteren wurde eine Temperatur von 30 °C gewählt, um eine ausreichende Kühlungsleistung durch die Wasserkühlung zu gewährleisten, und 4 bar Ethylenruck aufgrund des Sättigungsdampfdruckes von But-1-en festgelegt. Die Produktverteilung wurde in Abhängigkeit vom Umsatz gemessen, indem Proben entnommen wurden. Nach 10 L_n Umsatz wurde ein 4EH-Anteil von 76 mol-% detektiert, welcher selbst nach 120 L_n nur wenig auf 66 mol-% absank. Als Begründung wurde das Ethylen-dimerisierungsverhalten des Katalysators diskutiert, wodurch das verbrauchte But-1-en überkompensiert wurde. Dadurch nahm die Startkonzentration im Reaktionsverlauf nur langsam ab. Nach einer Destillation konnten 52 g (95 Gwt-%) des gewünschten Produktes 4EH erhalten werden.

4.1.3 A Highly Transparent Thermoplastic Synthesized from Ethylene that Melts Above 200 °C

Ethylenbasierte Massenkunststoffe werden jährlich im Megatonnenmaßstab produziert und machen derzeit etwa ein Drittel des weltweiten Polymerproduktionsvolumens aus. Voraussetzungen hierfür sind die breite Verfügbarkeit und niedrige Kosten des Monomers Ethylen. Das Anwendungsgebiet dieser Polymere ist jedoch aufgrund ihrer niedrigen Schmelztemperatur beschränkt. Polymere mit hohen Schmelzpunkten ausgehend von Ethylen sind daher wünschenswert. In dieser Arbeit wird von stereoregularem P4EH, einem ethylenbasierten Polymer, berichtet (Abbildung 11, **A** und **B**). Dieses weist einen hohen Schmelzpunkt, eine niedrige Dichte und eine hohe optische Güte auf. Ausschlaggebend waren dabei die Ergebnisse der vorherigen beiden Arbeiten (Kapitel 4.1.1 und 4.1.2), wodurch das verwendete Monomer 4EH direkt aus Ethylen zugänglich gemacht wurde (Abbildung 11, **B**). Zuvor war es nur über mehrstufige organische Synthesen zugänglich.

Die 4EH-Polymerisation wurde mit verschiedenen homogenen und heterogenen Katalysatoren durchgeführt (Abbildung 11, **C**). Für *isotaktische* Polymere wurden drei verschiedene Ziegler-Natta Präkatalysatoren **VIIIa-c** oder ein C₂-symmetrisches *ansa*-Metallocen **IX** verwendet, während ein C_s-symmetrisches *ansa*-Metallocen **X** zur Synthese *syndiotaktischer* Proben

genutzt wurde. Dabei wurde der Einfluss des Aktivators und der Reaktionstemperatur evaluiert. Eine *ataktische* Probe zu Vergleichszwecken wurde mit einem Halbmetallocen **XI** hergestellt.

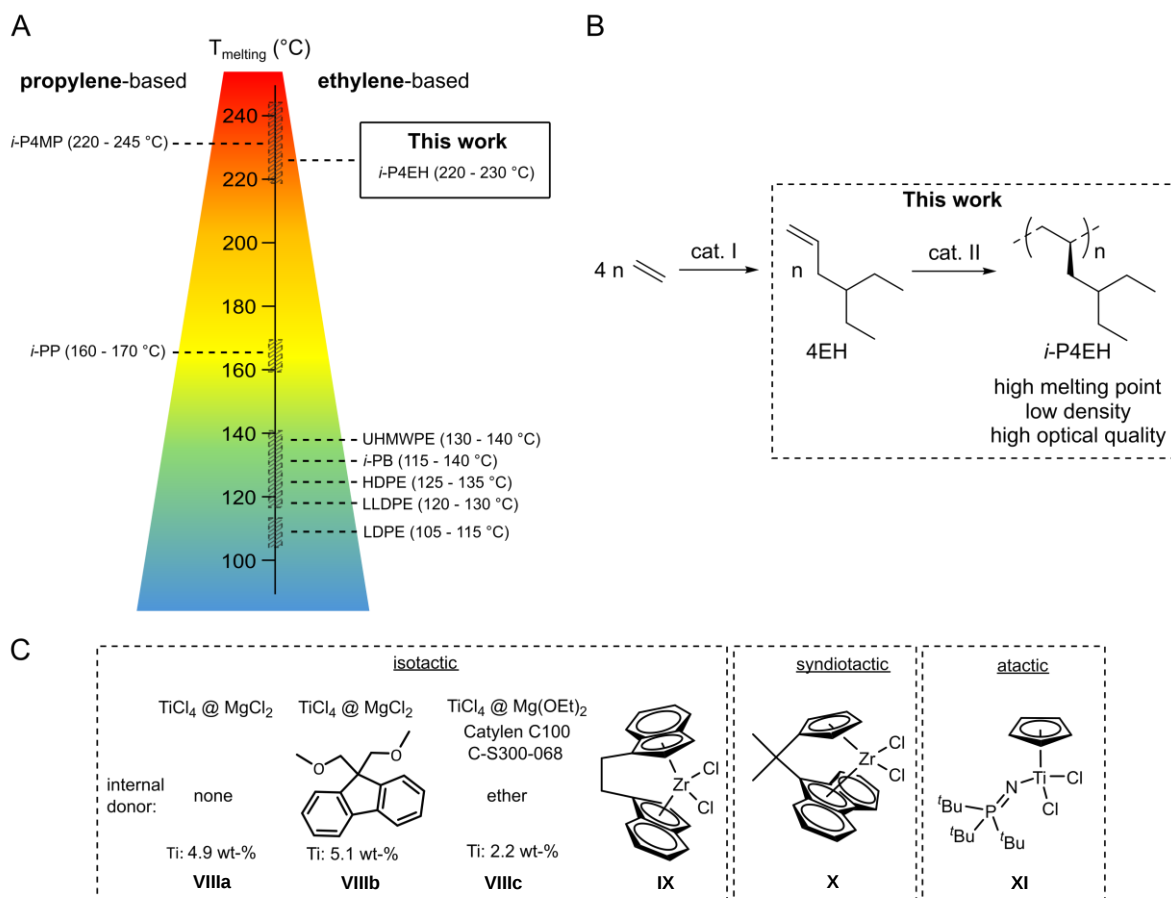


Abbildung 11: Stand der Forschung und die hier vorgestellte Erweiterung. (A) Ethylen- und propylenbasierte Thermoplaste und Schmelzbereiche. (B) Synthese von *i*-P4EH ausgehend von Ethylen. (C) In dieser Studie verwendete Präkatalysatoren.

Für alle Katalysen wurden 6 mmol 4EH in Toluol als Lösungsmittel (Gesamtvolumen: 5 mL) vorgelegt. Im Falle der ZN-Katalysatoren **VIIIa-c** wurde eine Stoffmenge $n(\text{Ti}) = 15 \mu\text{mol}$ bei 15 Äquivalenten des Aktivators TIBA gewählt. Im Vergleich dazu wurden bei den Präkatalysatoren **IX** und **X** jeweils eine Stoffmenge $n(\text{Zr}) = 5 \mu\text{mol}$ und für **XI** $n(\text{Ti}) = 20 \mu\text{mol}$ gewählt. Als Alkylierungsreagenz wurden 10 Äquivalente TIBA verwendet und als Aktivator wurden 1,1 Äquivalente Borat $[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ oder 500 Äquivalente MAO verwendet.

Unter den ZN-Katalysatoren wurde die höchste Produktivität mit **VIIIc**/TIBA erzielt. Nach 30 Minuten wurde bei 50 °C ein 4EH-Umsatz von 86 mol-% erreicht. Unter identischen Bedingungen wurden mit **VIIIa** bzw. **VIIIb** ein Umsatz von 15 mol-% bzw. 22 mol-% erzielt. Die Produktverteilung war ebenso vom verwendeten ZN-Katalysator abhängig. Mit **VIIIa**

wurde *i*-P4EH mit $M_w = 19,6$ kg/mol und $\bar{D} = 4,9$ hergestellt, während mit **VIIIb** ($M_w = 248,8$ kg/mol, $\bar{D} = 11,0$) und **VIIIc** ($M_w = 662,7$ kg/mol, $\bar{D} = 21,2$) jeweils hochmolekulare Produkte mit breiter Dispersität zugänglich waren. Alle homogenen Systeme wiesen eine niedrige Produktivität auf, welche temperaturabhängig war. Nach 7 h bei 30 °C wurde lag der 4EH-Umsatz für **IX**/TIBA/Borat bei 45 mol-% und für **X**/TIBA/Borat bei 33 mol-%. Verringerung der Reaktionstemperatur auf 0 °C resultierte in einem jeweils deutlich niedrigeren Umsatz (**IX**: 28 mol-%, **X**: 10 mol-%). Zudem waren mit diesen Katalysatoren Polymere mit niedrigen molaren Massen und kleiner Dispersität zugänglich. In einem Temperaturbereich von 0 °C bis 30 °C konnte mit Präkatalysator **IX** *i*-P4EH mit M_w zwischen 4,5 – 13,3 kg/mol und $\bar{D} \approx 2$ und mit Präkatalysator **X** *s*-P4EH mit M_w zwischen 8,4 und 10,7 kg/mol und $\bar{D} \approx 2$ erhalten werden. Niedrige Reaktionstemperaturen führten zu höhermolekularen Produkten. Zusätzlich wurde mit Komplex **XI** bei 60 °C eine kurzkettige *ataktische* Probe mit $M_w = 1,6$ kg/mol und $\bar{D} = 1,9$ hergestellt.

Die Polymere wurden durch NMR-Spektroskopie näher charakterisiert. Mittels ^{13}C -NMR-Spektren (75 MHz) konnte die Taktizität der Proben qualitativ beschrieben werden. Für die *isotaktischen* und *syndiotaktischen* Proben wurden jeweils sechs Kohlenstoffresonanzen detektiert, welche gemäß der Polyolefinnomenklatur nach RANDALL den einzelnen Kohlenstoffatomen P4EHs zugeordnet wurden. Eine genaue Pentadenbestimmung war hingegen nicht möglich, da sich die chemische Verschiebung der relevanten Kohlenstoffatome der *iso*- und *syndiotaktischen* Polymere nur geringfügig unterschied. Daher war die Auflösung der ^{13}C -Spektren nicht ausreichend, um alle möglichen Pentadensignale aufzulösen.

Zum Vergleich wurde ein 250 MHz ^{13}C -Spektrum der *ataktischen* Probe aufgenommen. Es konnte eine durchschnittliche Signalbreite von etwa 1 ppm der relevanten Kohlenstoffatome detektiert werden und die einzelnen Pentaden konnten ebenso nicht vollständig aufgelöst werden.

Die *i*-P4EH-Proben schmolzen überwiegend im Bereich zwischen 200 und 230 °C. Eine niedrige Polymerisationstemperatur führte zu Polymeren mit höheren Schmelzpunkten, was durch eine mögliche höhere Stereoregularität und höheres M_w erklärt wurde. Diese Schmelzpunkte lagen damit etwa 100 °C oberhalb der Schmelzpunkte anderer ethylenbasierter Polymere und sind vergleichbar mit dem strukturell ähnlichen propylenbasierten technischen Polymer *i*-P4MP. Der Glasübergang wurde mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) zu 24 °C bestimmt.

Durch dynamische Differenzkalorimetriemessungen (DSC) konnte zudem ein komplexes Schmelzverhalten beobachtet werden, da die Proben zwischen zwei und vier Schmelzendothemen aufwiesen. Dieses Phänomen wurde durch Temperexperimente genauer untersucht. Durch Tempern einer *isotaktischen* Probe ($T_m^1 = 218\text{ °C}$, $T_m^2 = 222\text{ °C}$) für 30 Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen ($218\text{ °C} - 226\text{ °C}$) und einem folgenden Heiz/Kühlzyklus konnte eine Intensitätserhöhung der Endotherme bei höherer Temperatur auf Kosten der anderen Endotherme sowie eine Verschiebung zu einer höheren Schmelztemperatur beobachtet werden. Bei der Probenpräparation mit einer Tempertemperatur von 226 °C wurde schließlich eine einzelne Schmelzendotherme bei 231 °C detektiert. Dieses Ergebnis wurde auf eine mögliche lamellare Verdickung der Polymorphologie durch ein Rekristallisationsverhalten des aufgeschmolzenen Materials zurückgeführt.

I-P4EH, das mit dem ZN-Katalysator **VIIIb**/TIBA synthetisiert wurde, konnte im Spritzguss bei 240 °C zu Polymerscheiben (Durchmesser: 27 mm, Dicke: 1 mm) verarbeitet werden (Abbildung 12).

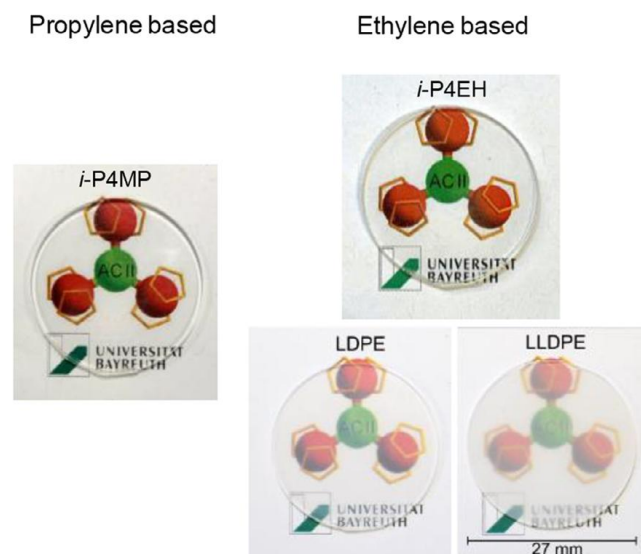


Abbildung 12: Optischer Vergleich von Polymerscheiben (Durchmesser 27 mm, Dicke 1 mm), welche aus *i*-P4EH, LDPE, LLDPE und *i*-P4MP hergestellt wurden.

Darüber hinaus zeichnete sich das Material durch eine hohe optische Güte aus. Es wurde eine Transmission von $92 \pm 1\%$, eine Trübung von $8 \pm 1\%$ und eine Klarheit von $92 \pm 1\%$ detektiert. Die Dichte wurde zu $0,86 \pm 0,01\text{ g/cm}^3$ bestimmt und stimmt mit dem einzigen Literaturwert überein. Damit war *i*-P4EH in Summe deutlich leichter und transparenter als andere Polyethylenmaterialien und vergleichbar mit *i*-P4MP. Der kristalline Anteil wurde mittels Röntgenbeugung zu $X(\text{krist.}) = 17\%$ bestimmt.

Zur Demonstration der thermischen Belastbarkeit von *i*-P4EH wurden die VICAT-Erweichungstemperatur und die Wärmeformbeständigkeitstemperatur ermittelt, welche 37 °C bei 50 N Belastung (T_{VICAT}) und 50 °C bei 1,8 MPa (T_{HDT}) betrugen. Anhand von Zugmessungen wurde festgestellt, dass es sich analog zu *i*-PMP um ein sprödes und hartes Material mit einer Bruchdehnung von $14,0 \pm 0,2 \%$ und E-Modul von $505 \pm 28 \text{ MPa}$ handelte.

4.2 Individuelle Beiträge gemeinsamer Veröffentlichungen

Die Manuskripte wurden durch die Zusammenarbeit mit Kollegen realisiert. Die jeweiligen Beiträge zu den Arbeiten werden im Folgenden beschrieben. Der Korrespondenzautor ist mit einem Sternchen gekennzeichnet.

4.2.1 Ligand Effects in Ti-Catalyzed Ethylene Oligomerization and α -Olefin Co-Trimerization

Diese Arbeit ist als vollständiges Manuskript ausgearbeitet.

Autoren: Fabian Lukas, Paula A. Simon, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe*.

Die Synthese der Präkatalysatoren wurde von Paula A. Simon und mir durchgeführt. Die Oligomerisationsexperimente sowie deren Auswertung wurden von mir durchgeführt. Die Experimente wurden von Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe und mir geplant. Das Manuskript wurde von mir verfasst.

4.2.2 Synthesis of Branched α -Olefins via Trimerization and Tetramerization of Ethylene

Diese Arbeit ist in *Advanced Science* publiziert (*Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2405653).

Autoren: Fabian Lukas, Paula A. Simon, Thomas Dietel, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe*.

Die Synthese der Präkatalysatoren wurde von Paula A. Simon und mir durchgeführt. Thomas Dietel führte die Einkristallstrukturanalytik der relevanten Komplexe durch und löste die Strukturen. Die Oligomerisierungsexperimente sowie deren Auswertung wurden von mir durchgeführt. Die Experimente wurden von Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe und mir geplant. Das Manuskript wurde von Rhett Kempe und mir verfasst.

4.2.3 A Highly Transparent Thermoplastic Synthesized from Ethylene that Melts Above 200 °C

Diese Arbeit ist in *Angewandte Chemistry International Edition* publiziert (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202505834).

Autoren: Fabian Lukas, Andre Dickert, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe*.

Die Synthese der Präkatalysatoren wurde von mir durchgeführt. Die Polymerisationsexperimente und die Polymerverarbeitung wurden von Andre Dickert und mir durchgeführt. Winfried P. Kretschmer führte die Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographieanalytik durch. Die Experimente wurden von Andre Dickert,

Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe und mir geplant. Das Manuskript wurde von Rhett Kempe und mir verfasst.

5. Ligand Effects in Ti-Catalyzed Ethylene Oligomerization and α -Olefin Co-Trimerization

Autoren: Fabian Lukas, Paula A. Simon, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe*

Ligand Effects in Ti-Catalyzed Ethylene Oligomerization and α -Olefin Co-Trimerization

Fabian Lukas^[a], Paula A. Simon^[a], Winfried P. Kretschmer^[a], Rhett Kempe^{[a]*}

[a] F. Lukas, P. A. Simon, Dr. W. P. Kretschmer, Prof. Dr. R. Kempe
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign, Sustainable Chemistry Centre
University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany
E-mail: kempe@uni-bayreuth.de
* Corresponding author

Abstract:

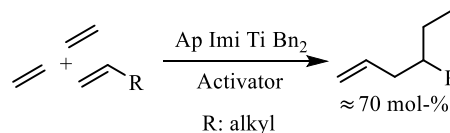
The synthesis of linear α -olefins from ethylene is an important industrial-scale reaction. Co-oligomerization of ethylene and α -olefins is also of high interest, as it expands the easily accessible pool of linear α -olefins by branched olefins. Unfortunately, the relationship between the structure of catalysts and their catalytic performance is poorly understood. Thus, a better understanding is highly desirable for designing catalysts. Herein, the systematic comparison of five Ap/Imi (Ap: 2-aminopyridinato; Imi: (imidazolidine-2-ylidene)-amido) stabilized titanium complexes in ethylene oligomerization and co-oligomerization with hex-1-ene is presented. Modifying the Imi's *ortho* aryl substituents resulted in significant differences in catalysis, while changes to the Ap could be used to fine-tune the catalytic behavior. Additionally, the *ortho* aryl substituents appear stabilize the catalyst system and prevent undesirable Ti-Al interactions. Omission led to unusual olefin distributions with temperature-dependent and non-constant α -values. The chain elongation probability α increased with a growing chain on the Ti center. Sterically more demanding Aps led to higher α -values in ethylene oligomerization. Similarly, the co-oligomer distribution in the reaction of hex-1-ene with ethylene was influenced by the ligand's structure aligning well with their respective α -values for the co-trimer and higher co-oligomer content. The co-dimer and co-trimer content ranged from 32 and 86 mol-%, and the ratio could not be estimated by the α -value.

Introduction:

α -Olefins are of great interest in industry and academia due to their widespread use as building blocks in polymer chemistry, high-performance lubricants, biodegradable detergents and fine chemical synthesis.^[1] In fact, the homogeneous catalytic oligomerization of ethylene is performed on an industrial scale with an annual volume of several

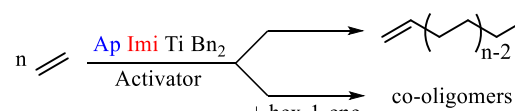
megatons.^[2] Generally, these oligomerizations lead to α -olefin distributions (e.g. Schulz-Flory-based^[3]).^[4] In addition, a few selective variants toward linear products (but-1-ene^[5], hex-1-ene^[6] and oct-1-ene^[7]) are known.^[8]

A



B This work:

Ligand structure / performance relationship



Precatalysts I-V Ap Imi Ti Bn₂:

I: Ap^{6Me} Imi^H

II: Ap^{9Me} Imi^H

IV: Ap^{9Me} Imi^{Me}

V: Ap^{9Me} Imi^{iPr}

III: Ap* Imi^H

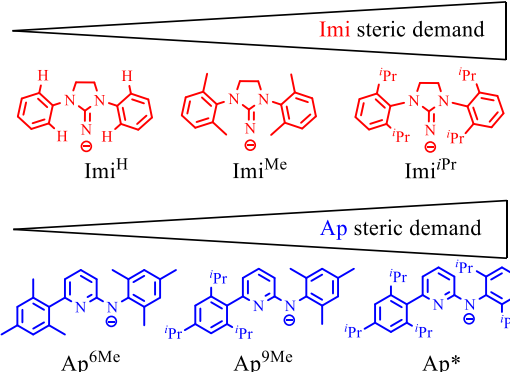


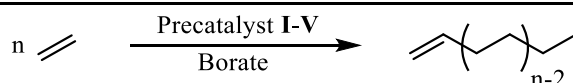
Figure 1. Synthesis of branched α -olefins and work presented here. A: Co-trimerization of ethylene and α -olefins employing Ap/Imi stabilized Ti complexes. Bn: benzyl. B: Systematic ligand modification of the precatalyst ApImiTiBn₂ to gauge the effect on the catalytic performance.

Recently, we introduced the synthesis of 4-ethyl branched α -olefins via an elongation and branching reaction of α -olefins with ethylene employing 2-Aminopyridinato (Ap) and (Imidazolidine-2-ylidene)amido (Imi) stabilized Ti^[9] and Zr^[10]

Table 1. Ethylene oligomerization. Influence of precatalyst structure and temperature on activity and α -value.

Results and discussion:

The ethylene homo-oligomerization was studied using precatalysts **I** – **V** (Table 1). The influence of the precatalyst's structure and the reaction temperature for **I** – **III** on the α -value and the activity was investigated. A low ethylene volume of 0.25 L_n in 20 mL solvent volume was chosen to minimize re-insertion of α -olefins.



Entry	Precat.	T / °C (p / bara)	n(TIBA) / μmol	α ^[a]	Activity / t(eth)·mol(Ti) ⁻¹ ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
1	I	0 (1.2)	10	0.27	6.7
2		20 (1.7)	10	0.31	9.2
3		40 (2.2)	10	0.35	20.3
4	II	0 (1.2)	10	0.31	16.9
5		20 (1.7)	10	0.33	10.0
6		20 (1.7)	30	/	/ ^[b]
7		40 (2.2)	10	0.37	6.6
8	III	0 (1.2)	10	0.32	13.0
9		20 (1.7)	10	0.37	12.4
10		40 (2.2)	10	0.44	13.6
11	IV^[c]	20 (1.7)	30	0.10	364.9
12	V	20 (1.7)	30	0.54	1.0

$$^{[a]} \alpha = n(\text{oct-1-ene})/n(\text{hex-1-ene}).$$

^[b] fast decomposition was observed.

^[c] $n(\text{Ti}) = 0.2 \mu\text{mol}$.

All catalytic systems investigated were highly active with **IV** resulting in the most active system after activation (Table 1, entry 11: $364.9 \text{ t(eth)} \cdot \text{mol(Ti)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) which is in agreement with previous reports.^[9] All other catalysts exhibited activities ranging from 1.0 to $20.3 \text{ t(eth)} \cdot \text{mol(Ti)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Increasing the Ap's

sterical bulk with Imi^H as the second ancillary ligand (precatalysts **I** – **III**) revealed remarkable differences of the resulting catalysts. Activities between 6.7 at 0 °C and 20.3 t(eth)·mol(Ti)⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ at 40 °C were observed for the system based on **I** with the sterically smallest Ap^{6Me} (Table 1, entries 1-3). An inverse trend was observed for **II** as

the activity decreased with higher reaction temperatures dropping from 16.9 at 0 °C to 6.6 t(eth)·mol(Ti)⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ at 40 °C (Table 1, entries 4, 5 and 7). This decrease is likely due to significant decomposition at elevated temperatures during catalysis. No significant temperature dependence was observed for **III** within the investigated temperature range (activity between 12.4 and 13.6 t(eth)·mol(Ti)⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹, Table 1, entries 8-10). Increasing the sterical bulk of the Imi to ⁱPr led to a system with low activity of 1.0 t(eth)·mol(Ti)⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ (Table 1, entry 12) highlighting the drastic effect that even small adjustments to the Imi ligand's structure (-H to -Me to -ⁱPr) can exert on the catalyst performance compared to Ap changes. Al tolerance was also highly dependent on the substitution pattern of the Imi ligand. Omitting the *ortho* substituents of the aryl moieties (**IV**: Me and **V**: ⁱPr) in **I** – **III** resulted in a lowered tolerance of the scavenger compound triisobutylaluminum (TIBA) compared to **IV** and **V**. Using 30 equivalents of TIBA (30 μmol; Table 1, entry 6) instead of 10 resulted in a fast deactivation process, whereas systems based on **IV** can tolerate much higher Al concentrations and equivalents.^[9,11] Activation of **I** – **III** with depleted methylalumoxane was not possible due to fast deactivation (SI, Table S1, entry 7). Overall, this behavior suggests that *ortho* aryl substituents in the Imi ligand are crucial for preventing unwanted Ti-Al interactions.

All catalytic systems produced olefins with α -values ranging from 0.10 (**IV**; Table 1, entry 11) to 0.54 (**V**; Table 1, entry 12). Trace amounts of polymer were observed for systems based on **I** – **III** and **V**. Comparing precatalysts **I** – **III**, **I** led to the lowest α -values between 0.27 – 0.35 (Table 1, entries 1-3), whereas increasing the sterical bulk of the Ap ligand resulted in higher α -values (**II**: 0.31 – 0.37, Table 1, entries 4, 5 and 7; **III**: 0.32 – 0.44, Table 1, entries 8-10). Higher reaction temperatures resulted in higher α -values for **I** – **III**, indicating that chain elongation is favored at elevated temperatures. This finding is similar to the α -value/temperature trends of an analogous series of Ap/Imi complexes based on **IV**.^[11]

Note that the α -values reported in Table 1 are calculated from hex-1-ene and oct-1-ene. Further analysis of the product distribution revealed a fundamental difference between precatalysts **I** – **III** bearing Imi^H compared to **IV** and **V** with Imi^{Me} and Imi^{ⁱPr}, respectively. The products obtained with **IV** and **V** followed Schulz-Flory distributions with a

constant α -value. However, systems based on **I** – **III** generated distributions with non-constant α -values. Figure 3 shows the temperature-dependent deviation for complex **II**. The experimental olefin distribution (20 °C, Table 1, entry 5) differed significantly from a simulated one with $\alpha = 0.33$ in which all olefins heavier than oct-1-ene were overrepresented (Figure 3, A).

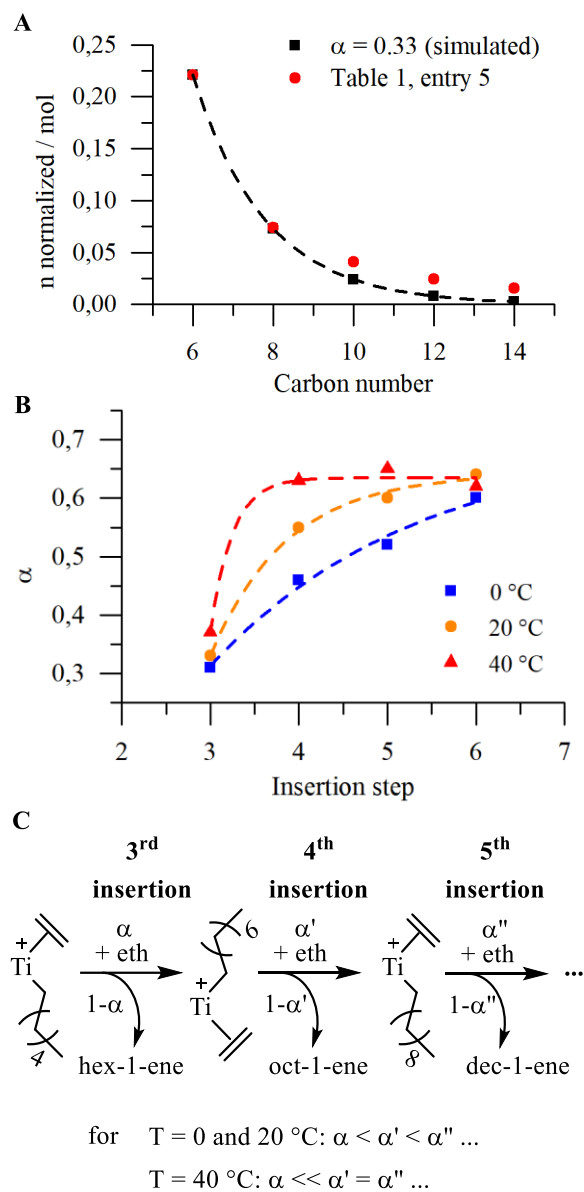


Figure 3. Olefin distributions with non-constant α -values using complex **II**. **A:** Deviation from a simulated Schulz-Flory distribution (Table 1, entry 5). **B:** Temperature-dependence of the α -value. **C:** Schematic depiction of a relevant Cossee-Arlman type chain elongation with a non-constant α -value.

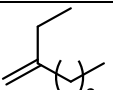
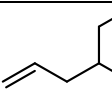
The probability of chain elongation increased with the growing chain at the Ti center. This effect was largely influenced by the reaction temperature (Figure 3, B and C). Lowering the temperature to

0 °C resulted in a gradual increase of the α -value with increasing chain length, rising from $\alpha = 0.31$ after the third insertion to 0.60 after the sixth insertion. In contrast, a sudden increase was observed at 40 °C from 0.37 (third insertion) to 0.63 (fourth insertion) which remained constant for subsequent insertions. Similar behavior was observed for complexes **I** and **III** (SI, Figures S2-S7). Deviations from classic Schulz-Flory-distributed olefins have been observed for non-selective catalyst systems employing chromium-based complexes.^[12] These differences have been attributed to a change of the underlying

metallacycle-based oligomerization mechanism in which both single and double coordination of ethylene could occur.

Finally, the co-oligomerization of hex-1-ene and ethylene was investigated using **I** – **V** to evaluate the influence of the ligand structure on the co-oligomer distribution, α -olefin response and activity (Table 2). 1 L_n ethylene was reacted in the presence of 50 mmol hex-1-ene in 10 mL solvent in each case.

Table 2. Co-oligomerisation of hex-1-ene and ethylene. Influence of precatalyst structure on the co-oligomer distribution, α -olefin response and activity.

Entry	Precat.	Co-oligomers (mol-%)				$\chi(\text{co})^{[a]}$ / wt-%	Activity / t(eth) mol(Ti) ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
				Co-tetramers	Higher co-oligomers		
1	I	8	51	20	21	19	4.3
2	II	5	50	21	24	26	6.1
3	III	4	43	22	31	28	6.2
4	IV ^[b]	16	70	10	4	50	63.5
5	V	6	32	26	36	11	0.5

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 2.0 \mu\text{mol}$; activator; $\frac{n(\text{borate})}{n(\text{Ti})} = 1.1$; $n(\text{hex-1-ene}) = 50 \text{ mmol}$; scavenger: $n(\text{TIBA}) = 30 \mu\text{mol}$; $V(\text{methylcyclohexane}) = 10 \text{ mL}$; $V(\text{eth}) = 1 \text{ L}_n$; internal standard: cumene; selectivity based on hex-1-ene hetero-oligomer distribution.

^[a] $m(\text{co-oligomers}) / (m(\text{linear } \alpha\text{-olefins}) + m(\text{co-oligomers}))$

^[b] $n(\text{Ti}) = 0.5 \mu\text{mol}$.

The highest activity of 63.5 t(eth)·mol(Ti)⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ was observed with complex **IV** (Table 2, entry 5) under the experimental conditions. Changing the *ortho* aryl methyl substituents of the Imi ligand in **IV** resulted in drastically lower activities for all complexes analogous to the ethylene oligomerization experiments (Table 2, entries 1 – 3 and 5). An increase of the Ap ligand's sterical bulk from Ap^{6Me} to Ap^{9Me} and Ap* (complexes **I** – **III**) led to slightly higher activities of 6.1 and 6.2 t(eth)·mol(Ti)⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹, respectively (Table 2, entries 1 – 3).

The co-oligomer distribution could also be altered by changing the substituents of the Ap and Imi ligands. In general, all catalysts produced co-oligomers with the co-trimer 4-ethyloct-1-ene being the primary co-oligomer product (32 – 70 mol-%, Table 2). The co-tetramers accounted for 10 – 26 mol-% and a low co-dimer content of 4 – 8 mol-% was observed for

complexes **I** – **III** and **V**. Increasing the sterical bulk of the Ap ligand shifted the distribution towards co-tetramers and heavier co-oligomers (**I**: 41 mol-%, **II**: 45 mol-%, **III**: 53 mol-%, Table 2, entries 1-3). In contrast, **IV**/borate produced lower molecular weight products, with 16 mol-% co-dimer and 10 mol-% co-tetramers, and is in agreement with previous reports.^[9,11] The tendency of the systems based on **I** – **III** and **V** to generate relatively low amounts of co-trimer in favor of higher molecular weight co-oligomers aligned well with their respective α -values under the experimental conditions. Conversely, the co-dimer/co-trimer ratio could not be estimated via the α -value, which underlines the unfavorable elimination step of the co-dimer in the catalytic cycle. Increasing the sterical bulk of the Ap ligand lowered the co-dimer/co-trimer ratio (**I**: 0.16; **II**: 0.10; **III**: 0.09). This could be due to a more crowded Ti coordination site, which further impairs an elimination/transfer to

ethylene at the already unfavorable co-dimer stage. Interestingly, the higher sterical bulk of the Ap ligand also led to an increased α -olefin response (**I**: 19 wt-%, **II**: 26 wt-%, **III**: 28 wt-%) suggesting that a simple sterics-based approach is not enough to fully explain the catalyst's behavior and electronic effects need to be taken into account. For the Imi ligand, an optimum was observed with Imi^{Me} (**IV**, 50 wt-%). A further increase (Imi^{iPr}, **V**) caused a drastic decrease to only 11 wt-%.

Conclusion

In conclusion, we investigated the influence of systematic ligand modifications of Ap/Imi stabilized titanium complexes on their catalytic properties in ethylene oligomerization and co-oligomerization with hex-1-ene. Minor steric changes to the *ortho* aryl substituents of the Imi Ligand caused drastic differences in the resulting catalyst's performance. In addition, it was observed that these substituents are key to minimize undesired Al-Ti interactions. By contrast, the Ap could be modified to fine-tune the overall catalytic properties determined by the selected Imi ligand of the Ap/Imi complex. Complexes **I** – **III** with the sterically small Imi^H displayed a fundamental change in ethylene oligomerization behavior compared to **IV** and **V**. While activated **IV** and **V** led to Schulz-Flory-distributed α -olefins, **I** – **III** produced α -olefins with non-constant α -values. The chain propagation probability increased with increasing ethylene insertions and was temperature-dependent. A gradual increase from 0.31 to 0.60 (third to sixth insertion) was detected for **II** at 0 °C, while an abrupt increase from 0.37 to 0.63 after the third insertion occurred at 40 °C. The main co-oligomerization product of hex-1-ene and ethylene was 4-ethyloct-1-ene for all complexes investigated. High α -values between 0.31 and 0.54 (**I** – **III** and **V**) led to a higher content of co-tetramers and higher molecular weight products (41 – 68 mol-%) whereas a low α -value of 0.10 (**I**) was crucial in obtaining mainly the co-dimer 3-methyleneheptane and co-trimer 4-ethyloct-1-ene (86 mol-%). The co-dimer/co-trimer ratio could not be estimated via the α -value.

Supporting Information

The authors have cited an additional reference within the Supporting Information. [13]

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

Financial support from Bayreuth University and the DFG KE 765/35-1.

References

- [1] (a) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*. WILEY-VCH, Weinheim, ed. 4, **2003**. (b) H. A. Wittcoff, B. G. Reuben; J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*. John Wiley & Sons, Inc., ed. 3, **2013**.
- [2] P.-A. R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Catal. Lett.* **2015**, 145, 173.
- [3] (a) G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* **1935** 30, 379; b) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1877.
- [4] (a) G. P. Belov, *Catal. Ind.* **2014**, 6, 266. (b) C. T. Young, R. von Goetze, A. K. Tomov, F. Zaccaria, G. J. P. Britovsek, *Top. Catal.* **2020**, 63, 294.
- [5] K. Ziegler, H. Martin (Ziegler AG) US 2943125 A, **1960**.
- [6] J. R. Briggs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 11, 674.
- [7] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712.
- [8] D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321.
- [9] T. Dietel, F. Lukas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Science* **2022**, 375, 1021.
- [10] C. Heber, T. Dietel, I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *J. Catal.* **2024**, 434, 115503.
- [11] F. Lukas, P. A. Simon, T. Dietel, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Adv. Sci.* **2024**, 2405653.
- [12] (a) D. S. McGuinness, J. A. Suttill, M. G. Gardiner, N. W. Davies, *Organometallics* **2008**, 27, 4238. (b) G. J. P. Britovsek, R. Malinowski, D. S. McGuinness, D. Nobbs, A. K. Tomov, A. W. Wadsley, C. T. Young, *ACS Catal.* **2015**, 5, 6922.
- [13] L. Toldy, M. Kürti and I. Schäfer, *Ger. Pat.*, DE 2916140, **1979** (Egyt Gyo. Gyar.).

Supporting Information for

Ligand Effects in Ti-Catalyzed Ethylene Oligomerization and α -Olefin Co-Trimerization

Fabian Lukas, Paula A. Simon, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe

Corresponding author: Rhett Kempe, kempe@uni-bayreuth.de

Lehrstuhl Anorganische Chemie II – Catalyst Design, Sustainable Chemistry Centre,

Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

The file includes:

General methods and materials

Figs. S 1 to S 9

Tables S 1 to S 5

References

General methods and materials

All manipulations were performed with the rigorous exclusion of oxygen and moisture by using standard Schlenk type glassware on a dual-manifold Schlenk line and glovebox techniques (mBraun 120-G) with a high-capacity circulation (< 0.1 ppm O_2) under an atmosphere of argon or nitrogen. Deuterated solvents were obtained from Eurisotop, degassed, distilled and stored over activated 3 Å molecular sieves prior to use. Solvents were dried and purified by distillation from $LiAlH_4$ under argon atmosphere and stored over activated 3 Å molecular sieves before use. Ethylene (3.5, Linde AG) was passed over columns of BASF R3-11 supported Cu oxygen scavenger and Al_2O_3 (Fluka). Ethylene pressures are given in bara (*bar absolut*) and ethylene volumes in L_n (22.4 L/mol_{eth} at 273 K). Depleted MAO (d-MAO) was obtained by removing all volatile compounds from a methylalumoxane solution in toluene under reduced pressure. Borate ($[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, $R = C_{16}H_{33}$ to $C_{18}H_{37}$) was received from DOW Chemicals. All other reagents and starting materials were purchased from commercial vendors with a purity of at least 97 % and used without further purification unless otherwise noted. 1,3-diphenylimidazolidine-2-imine, 1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolidine-2-imine and 1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)imidazolidine-2-imine were prepared according to literature.¹ [(1,3-diphenylimidazolidin-2-ylidene)amido]-[*N*,6-dimesitylpyridine-2-amido]di(phenylmethanido)-titanium(IV) ($Ap^{6Me}TiBn_2Cl$), *N*-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) ($Ap^{9Me}TiBn_2Cl$), *N*-(2,6-diisopropylphenyl)-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) (Ap^*TiBn_2Cl) and [(1,3-bis(2,6-dimethyl-phenyl)imidazolidin-2-ylidene)amido]-[*N*-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin-2-amido]di(phenylmethanido)titanium(IV) ($Ap^{9Me}Imi^{Me}TiBn_2$) were prepared according to our previously published procedure.²

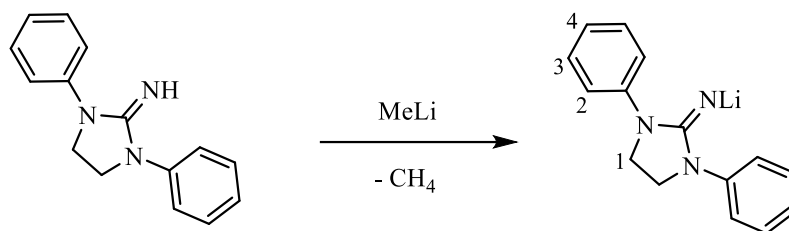
Instruments

Gas chromatography (GC): GC analyses were performed with an Agilent 6890N Network GC system equipped with a HP-5 column (30 m x 320 μm x 0.25 μm) and a flame ionization detector. **Gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS):** GC/MS analyses were carried out on an Agilent 7890B GS system equipped with a HP-5 MS column (30 m x 250 μm x 0.25 μm) and a 5975C inert MSD detector. Standard deviation for 1 mg of substance was determined to be 20 %.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: 1H and ^{13}C NMR spectra were collected on a Varian INOVA 300 (1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz, 20 °C) or INOVA 400 (1H : 399 MHz, ^{13}C : 101 MHz, 20 °C) spectrometers, chemical shifts (δ) reported in parts per million (ppm) and referenced internally to the residual solvent resonances. Multiplicities are given as follows: s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, quint: quintet, sept: septet, m: multiplet, br: broad signal or combination thereof.

Synthesis procedures

Synthesis of Lithium[1,3-diphenylimidazolidin-2-ylidene]amide; LiImi^H:

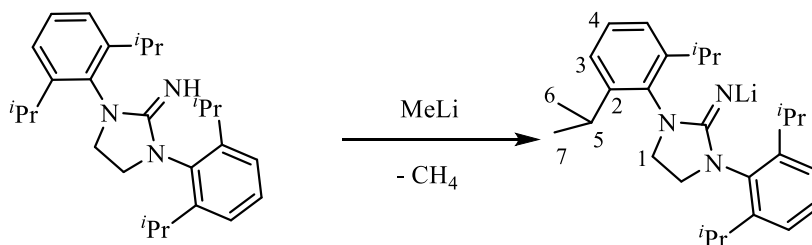


1,3-diphenylimidazolidine-2-imine (1 eq, 2.832 mmol, 670 mg) was dissolved in diethylether (30 mL) and cooled to 0 °C. MeLi (1.03 eq, 2.917 mmol, 1.8 mL, 1.6 M in diethylether) was added and the reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C and 1 h at room temperature. The product was obtained as a colorless solid after solvent removal.

Yield: 599 mg (87 %)

¹H-NMR (399 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 3.18 (s, 4H, H¹), 6.83-6.98 (m, 8H, H^{2,3}), 7.25-7.31 (m, 2H, H⁴) ppm.

Synthesis of Lithium[1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene]amide; LiImi^{iPr}:

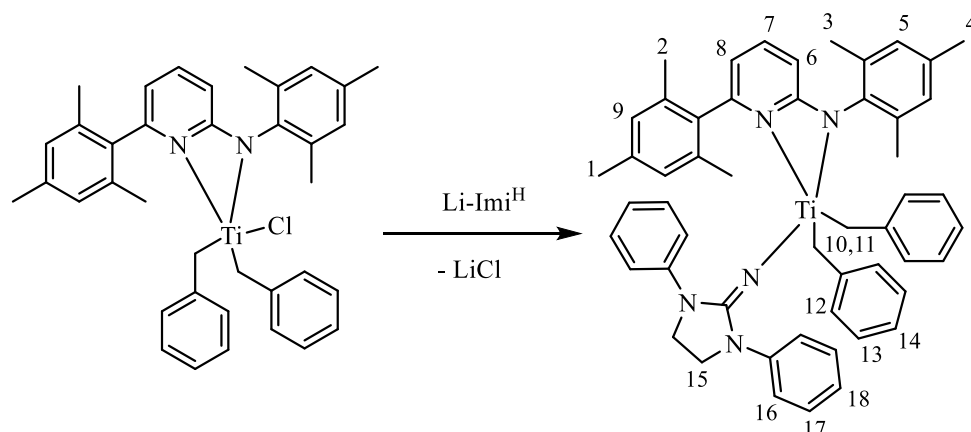


1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)imidazolidine-2-imine (1 eq, 2.071 mmol, 840 mg) was dissolved in diethylether (40 mL) and cooled to 0 °C. Upon dropwise addition of MeLi (1.03 eq, 2.133 mmol, 1.3 mL, 1.6 M in diethylether) the reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C and 1 h at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the product was obtained as a colorless solid.

Yield: 656 mg (77 %)

¹H-NMR (399 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.10 (d, *J* = 6.83, 12H, H^{6,7}), 1.24 (d, *J* = 7.0, 12H, H^{6,7}), 3.22-3.35 (m, 4H, H⁵), 3.49 (s, 4H, H¹), 6.86-6.99 (m, 8H, H^{2,3}), 7.03-7.13 (m, 6H, H^{3,4}) ppm.

Synthesis of [(1,3-diphenylimidazolidin-2-ylidene)amido]-[*N*,6-dimesitylpyridine-2-amido]-di(phenylmethanido)titanium(IV); $\text{Ap}^{6\text{Me}}\text{Imi}^{\text{H}}\text{TiBn}_2$:

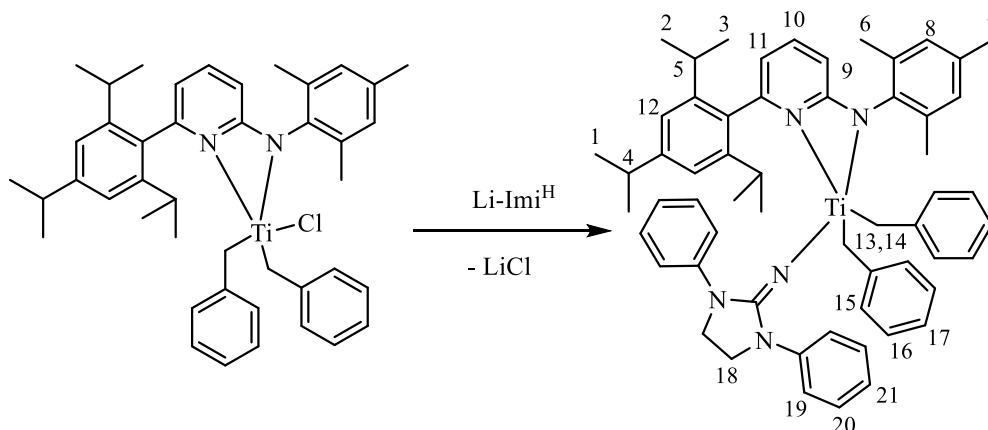


N,6-dimesitylpyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) (1.0 eq, 0.252 mmol, 150 mg) and [1,3-diphenylimidazolidin-2-imido]-lithium (1.0 eq, 0.252 mmol, 61 mg) were dissolved in toluene (10 mL) and stirred for 6 h at room temperature. Afterwards, the solvent was removed and the residue extracted with hexane (5 mL). The product was obtained as a red solid after solvent removal.

Yield: 72 mg (36 %)

^1H -NMR (399 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.61 (s, 6H, H^3), 2.09 (s, 3H, H^4), 2.23 (s, 3H, H^1), 2.44 (s, 6H, H^2), 2.73 (d, J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}^{10,11}$), 2.84 (s, 4H, H^{15}), 2.94 (d, J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}^{10,11}$), 5.48 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H^6), 6.22 (d, J = 7.3, 1H, H^8), 6.44 (d, J = 8.2, 4H, H^{12}), 6.59 (s, 2H, $\text{H}^{5,9}$), 6.76-7.12 (m, 19H, $\text{H}^{5,9,7,13,14,16-18}$) ppm.

Synthesis of [(1,3-diphenylimidazolidin-2-ylidene)amido]-[*N*-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin-2-amido]di(phenylmethanido)titanium(IV); $\text{Ap}^{\text{Me}}\text{Imi}^{\text{H}}\text{TiBn}_2$:

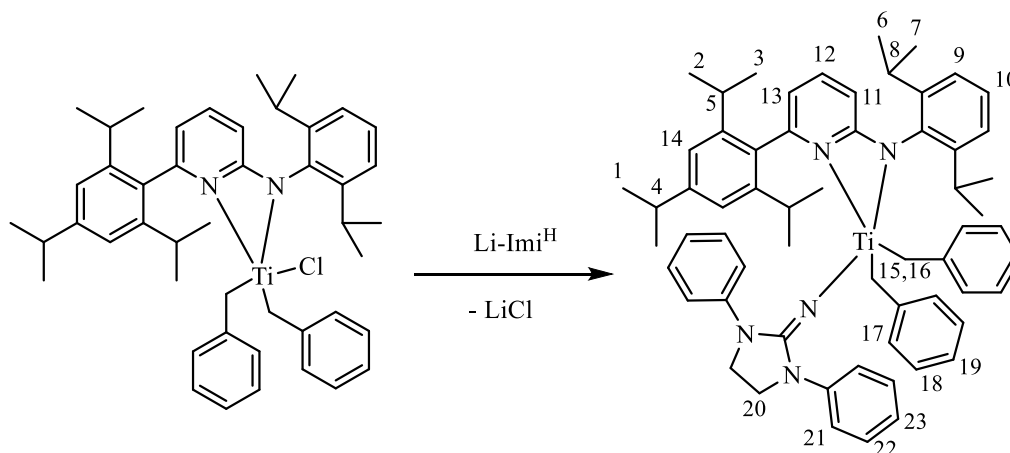


N-(2,6-diisopropylphenyl)-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) (1.0 eq, 0.309 mmol, 210 mg) and [1,3-diphenylimidazolidin-2-imido]-lithium (1.0 eq, 0.309 mmol, 76 mg) were dissolved in toluene (10 mL) and stirred for 6 h at room temperature. Afterwards, the solvent was removed and the residue extracted with hexane (5 mL). The product was obtained as a red solid after solvent removal.

Yield: 126 mg (46 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.25 (d, J = 6.7 Hz, 6H, $\text{H}^{1,2,3}$), 1.29 (d, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{H}^{1,2,3}$), 1.44 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{H}^{1,2,3}$), 1.60 (s, 6H, H^6), 2.20 (s, 3H, H^7), 2.70 (d, J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}^{13,14}$), 2.80-2.87 (m, 5H, $\text{H}^{4,18}$), 2.90 (d, J = 8.4 ppm.

Synthesis of [(1,3-diphenylimidazolidin-2-ylidene)amido]-[*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amido]-di(phenylmethanido)titanium(IV); Ap*Imi^HTiBn₂:

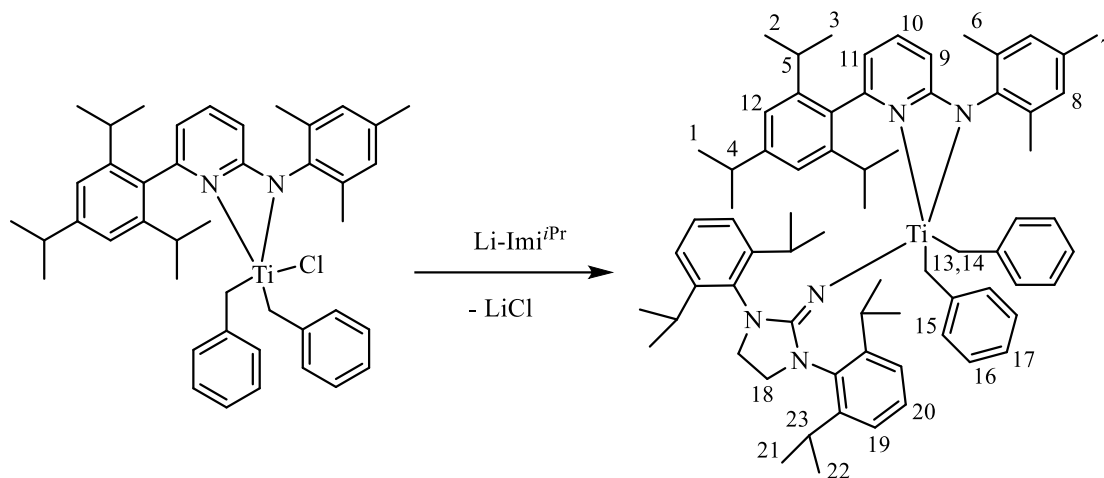


N-(2,6-diisopropylphenyl)-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) (1.0 eq, 0.416 mmol, 300 mg) and [1,3-diphenylimidazolidin-2-imido]-lithium (1.0 eq, 0.416 mmol, 101 mg) were dissolved in toluene (10 mL) and stirred for 6 h at room temperature. Afterwards, the solvent was removed and the residue extracted with hexane (5 mL). The product was obtained as a red solid after solvent removal.

Yield: 184 mg (48 %)

¹H-NMR (399 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.81 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, H^{1,2,3,6,7}), 0.95 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H, H^{1,2,3,6,7}), 1.13 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, H^{1,2,3,6,7}), 1.23 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, H^{1,2,3,6,7}), 2.60 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H^{15,16}), 2.65-2.76 (m, 3H, H^{4,5,8}), 2.93 (s, 4H, H²⁰), 2.94 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H^{15,16}), 3.46-3.55 (m, 2H, H^{4,5,8}), 5.58 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H¹¹), 6.19 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H, H¹⁷), 6.65 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, H¹³), 7.26 (m, 20H, H^{9,10,12,18,19,21-23}) ppm.

Synthesis of [(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene)amido]-[*N*-mesityl-6-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)pyridine-2-amido]-di(phenylmethanido)titanium(IV); $\text{Ap}^{\text{9Me}}\text{Imi}^{\text{iPr}}\text{TiBn}_2$:



N-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) (1.0 eq, 0.294 mmol, 200 mg) and [1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-imido]-lithium (1.0 eq, 0.294 mmol, 72 mg) were dissolved in toluene (10 mL) und stirred for 24 h at room temperature. The reaction mixture was stored for 6 months at -30 °C and the product crystallized as red cuboids.

Yield: 10 mg (4 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.15 (d, J = 6.7 Hz, 6H, H^{1-3}), 1.20 (d, J = 6.7 Hz, 12H, $\text{H}^{21,22}$), 1.25 (d, J = 6.7 Hz, 6H, H^{1-3}), 1.32 (d, J = 6.8 Hz, 12H, $\text{H}^{21,22}$), 1.52 (d, J = 6.9 Hz, 6H, H^{1-3}), 1.71 (s, 6H, H^6), 2.10 (s, 3H, H^7), 2.30 (d, J = 8.7, 2H, $\text{H}^{13,14}$), 2.51 (d, J = 8.9 Hz, 2H, $\text{H}^{13,14}$), 2.74 (s, 4H, H^{18}), 3.17-3.23 (m, 5H, $\text{H}^{4,5,23}$), 3.44-3.50 (m, 2H, $\text{H}^{4,5,23}$), 5.61 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H^9), 5.77 (d, J = 6.7 Hz, 1H, H^{11}), 6.53 (d, J = 7.3 Hz, 4H, H^{15}), 6.69-7.40 (m, 17H, $\text{H}^{8,10,12,16,17,19,20}$) ppm.

General procedure for ethylene oligomerization

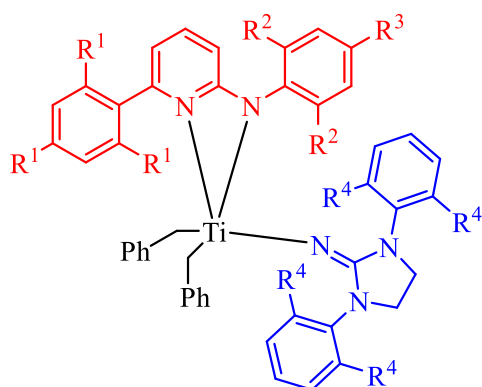
All ethylene oligomerization reactions were carried out in a Büchi 50 mL glass autoclave equipped with a Bronkhorst HIGH-TECH El-FLOW meter, a mechanical stirrer, injection system and a 10 bar over pressure valve. The injection system was secured with a rubber septum to avoid loss of pressure during injection. The reactors were temperature and pressure controlled and the runs were conducted in semi batch mode (ethylene was added by replenishing flow to keep the pressure constant). Prior to use, the reactor was evacuated and heated for 30 min at 50 °C, charged with 18.5 mL methylcyclohexane, brought to the desired temperature and stirred at 1000 rpm. After pressurizing with ethylene at the desired pressure, the autoclave was equilibrated for 5 minutes. Subsequently, 0.5 mL TIBA scavenger solution (stock solution in methylcyclohexane), 0.5 mL activator solution (stock solution in methylcyclohexane) and 0.5 mL precatalyst solution (stock solution in methylcyclohexane) were injected. The ethylene pressure was kept constant during the run to within 0.1 bar of the initial pressure by replenishing the gas flow. After the desired ethylene volume was consumed, the ethylene flow stopped, 1 mL diluted HCl_{aq} added, and the reactor cooled to 0 °C (Attention! 1-butene is a liquid gas! Bp = -6.26 °C at 1 bara, do not exceed 75 °C when using a glass autoclave!). The pressure was released, internal standard added, and the solution analyzed by GC to determine the product distribution. The activity was calculated based on the ethylene flow.

General procedure for hex-1-ene/ethylene co-oligomerization

All hex-1-ene/ethylene co-oligomerization reactions were carried out in an analogous manner to the oligomerization runs. The reactor was charged with hex-1-ene (50 mmol, 6.3 mL) and methylcyclohexane (8.5 mL) prior to equilibrating at the desired temperature and ethylene pressure.

Results of the ethylene oligomerization

Precatalysts



Imi^H: R⁴ = H

Imi^{Me}: R⁴ = Me

Imi^{iPr}: R⁴ = *i*Pr

Ap^{6Me}: R¹ = R² = R³ = Me

Ap^{9Me}: R¹ = *i*Pr; R² = R³ = Me

Ap*: R¹ = *i*Pr; R² = *i*Pr; R³ = H

Precatalyst	Imi	Ap
I	H	6Me
II	H	9Me
III	H	*
IV	Me	9Me
V	<i>i</i> Pr	9Me

Major co-oligomer products (hex-1-ene/ethylene)

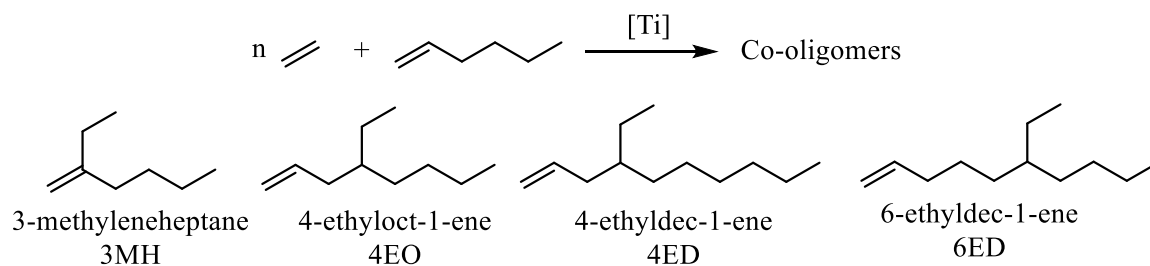


Figure S 1: Precatalysts I-V used for the ethylene oligomerization and hex-1-ene/ethylene co-oligomerization (top) and main co-oligomer products of the ethylene/hex-1-ene co-oligomerization (bottom).

Table S 1: Ethylene oligomerizations using precatalysts I-V.

$n \text{ } \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Precatalyst, Activator}} \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$						
Entry	Precatalyst	T / °C (p / bara)	n(TIBA) / μmol	$\alpha^{[a]}$	x(linear) / wt-%	Activity / $\text{kg}_{\text{Eth}} \text{mol}_{\text{Ti}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$
1	I	0 (1.2)	10	0.27	97	6.7
2	I	20 (1.7)	10	0.31	98	9.2
3	I	40 (2.2)	10	0.35	97	20.3
4	II	0 (1.2)	10	0.31	96	16.9
5	II	20 (1.7)	10	0.33	97	10.0
6	II	20 (1.7)	30	/	/	/ ^[b]
7 ^[c]	II	20 (1.7)	10	/	/	/ ^[b]
8	II	40 (2.2)	10	0.37	97	6.6
9	III	0 (1.2)	10	0.32	96	13.0
10	III	20 (1.7)	10	0.37	97	12.4
11	III	40 (2.2)	10	0.44	97	13.6
12	IV	20 (1.7)	30	0.10	96	364.9
13	V	20 (1.7)	30	0.54	99	1.0

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 1 \mu\text{mol}$; activator: borate ($[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ($\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ to $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$)); $\frac{n(\text{borate})}{n(\text{Ti})} = 1.1$;

scavenger: triisobutylaluminum (TIBA); $V(\text{methylcyclohexane}) = 20 \text{ mL}$; $V(\text{eth}) = 0.25 \text{ L}_n$; internal standard: cumene.

^[a] calculated from hex-1-ene and oct-1-ene.

^[b] fast decomposition.

^[c] activator: d-MAO; $\frac{n(\text{d-MAO})}{n(\text{Ti})} = 30$.

Table S 2: Overall mass and wt-% of the ethylene oligomerization runs (table S 1).

Entry	m(1But) / mg (wt-%)	m(1Hex) / mg (wt-%)	m(1Oct) / mg (wt-%)	m(1Dec) / mg (wt-%)	m(1DoDec) / mg (wt-%)	m(1TeDec) / mg (wt-%)	m(co- oligomers) / mg (wt-%)
1	188 (60)	76 (24)	28 (9)	13 (4)	7 (2)	4 (1)	8 (3)
2	175 (56)	82 (26)	33 (11)	16 (5)	8 (3)	4 (1)	6 (2)
3	160 (51)	84 (27)	39 (12)	21 (7)	11 (4)	6 (2)	8 (3)
4	168 (54)	78 (25)	33 (11)	19 (6)	12 (4)	8 (3)	14 (4)
5	162 (52)	80 (26)	36 (12)	25 (8)	18 (6)	13 (4)	10 (3)
6	/	/	/	/	/	/	/
7	/	/	/	/	/	/	/
8	149 (48)	83 (27)	41 (13)	32 (10)	25 (8)	18 (6)	9 (3)
9	170 (54)	81 (26)	35 (11)	16 (5)	7 (2)	4 (1)	11 (4)
10	154 (49)	85 (27)	42 (13)	22 (7)	11 (4)	5 (2)	10 (3)
11	134 (43)	88 (28)	52 (17)	30 (10)	17 (5)	9 (3)	8 (3)
12	253 (82)	38 (12)	5 (2)	1 (<1)	<1 (<1)	<1 (<1)	11 (4)
13	111 (35)	90 (29)	65 (21)	45 (14)	29 (9)	18 (6)	2 (<1)

Trace amounts of polymer was observed. But-1-ene content was calculated using the α -value from hex-1-ene and oct-1-ene.

Table S 3: α -Values for the ethylene oligomerization products using precatalysts I-V (Table S 1).

Precatalyst	T (°C)	α			
		$\frac{n(C8)}{n(C6)}$	$\frac{n(C10)}{n(C8)}$	$\frac{n(C12)}{n(C10)}$	$\frac{n(C14)}{n(C12)}$
I	0	0.27	0.39	0.43	0.45
	20	0.31	0.39	0.42	0.45
	40	0.35	0.43	0.45	0.43
II	0	0.31	0.46	0.52	0.60
	20	0.33	0.55	0.60	0.64
	40	0.37	0.63	0.65	0.62
III	0	0.32	0.36	0.39	0.41
	20	0.37	0.42	0.41	0.44
	40	0.44	0.46	0.47	0.46
IV	20	0.10	0.10	0.10	/
V	20	0.54	0.55	0.54	0.54

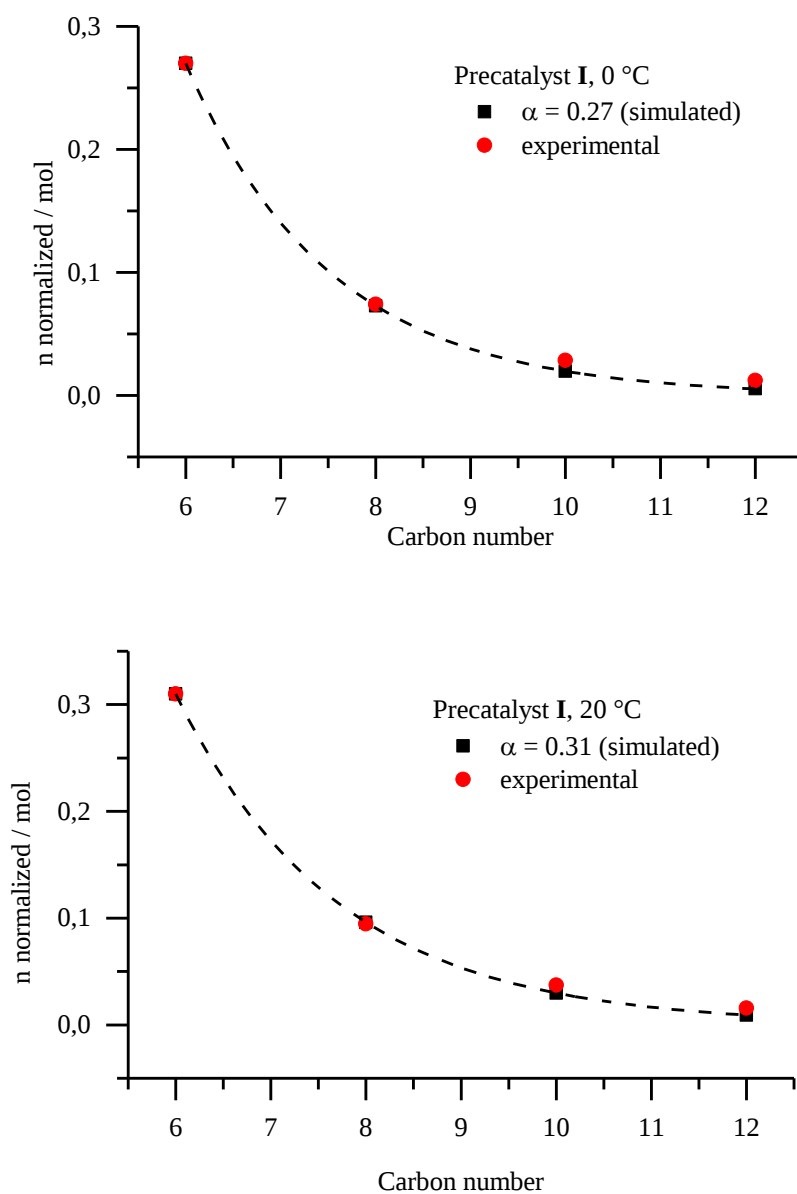


Figure S 2: Detected product distributions of the ethylene oligomerization runs using precatalyst I at 0 °C (top) and 20 °C (bottom) and the respective simulated Schulz-Flory distribution (Table S 3).

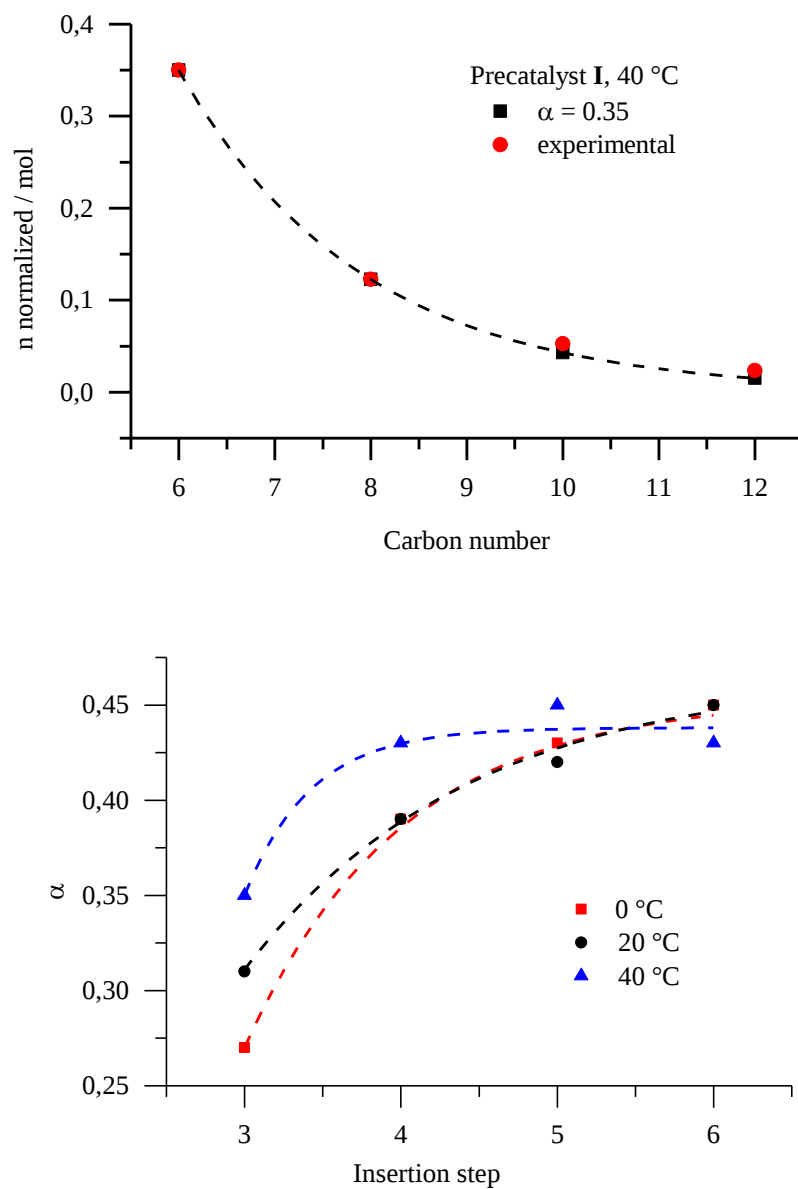


Figure S 3: Detected product distribution of the ethylene oligomerization run using precatalyst I at 40 °C (top) and the respective simulated Schulz-Flory distribution (Table S 3). Comparison of the non-constant α -values using precatalyst I (bottom).

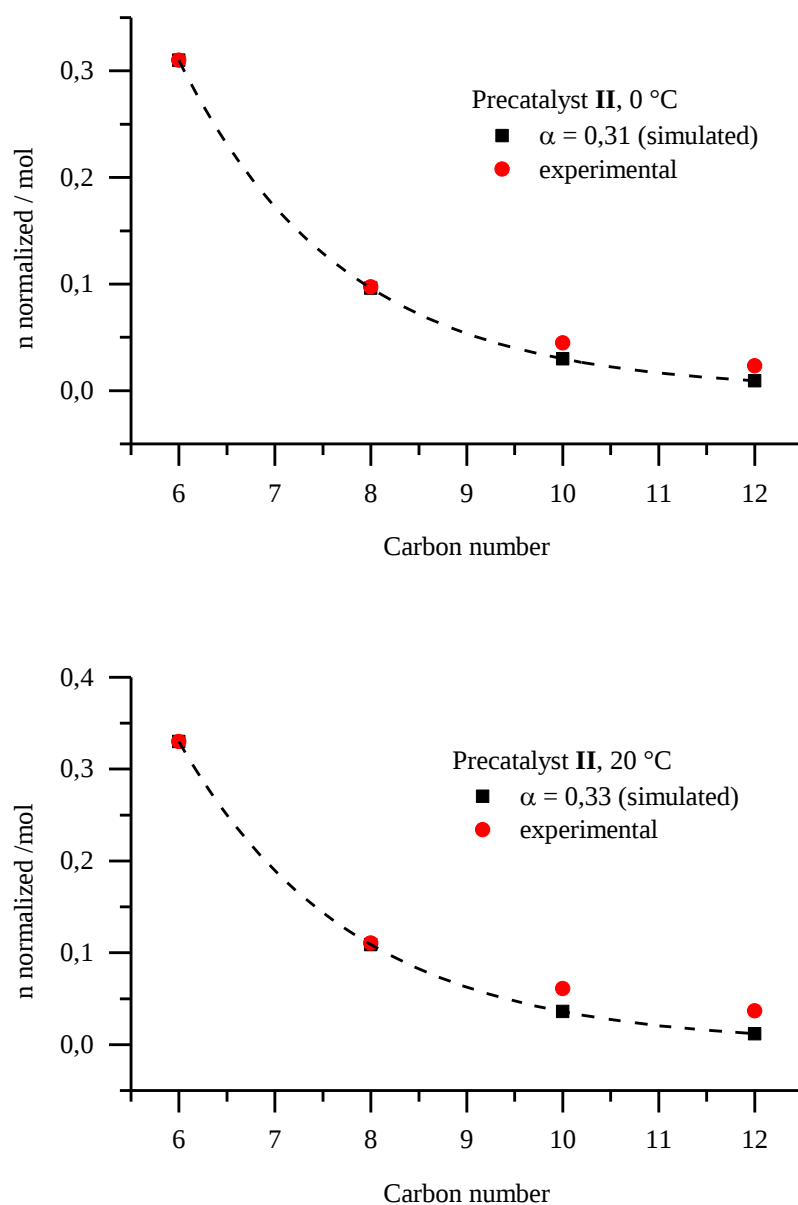


Figure S 4: Detected product distributions of the ethylene oligomerization runs using precatalyst II at 0 °C (top) and 20 °C (bottom) and the respective simulated Schulz-Flory distribution (Table S 3).

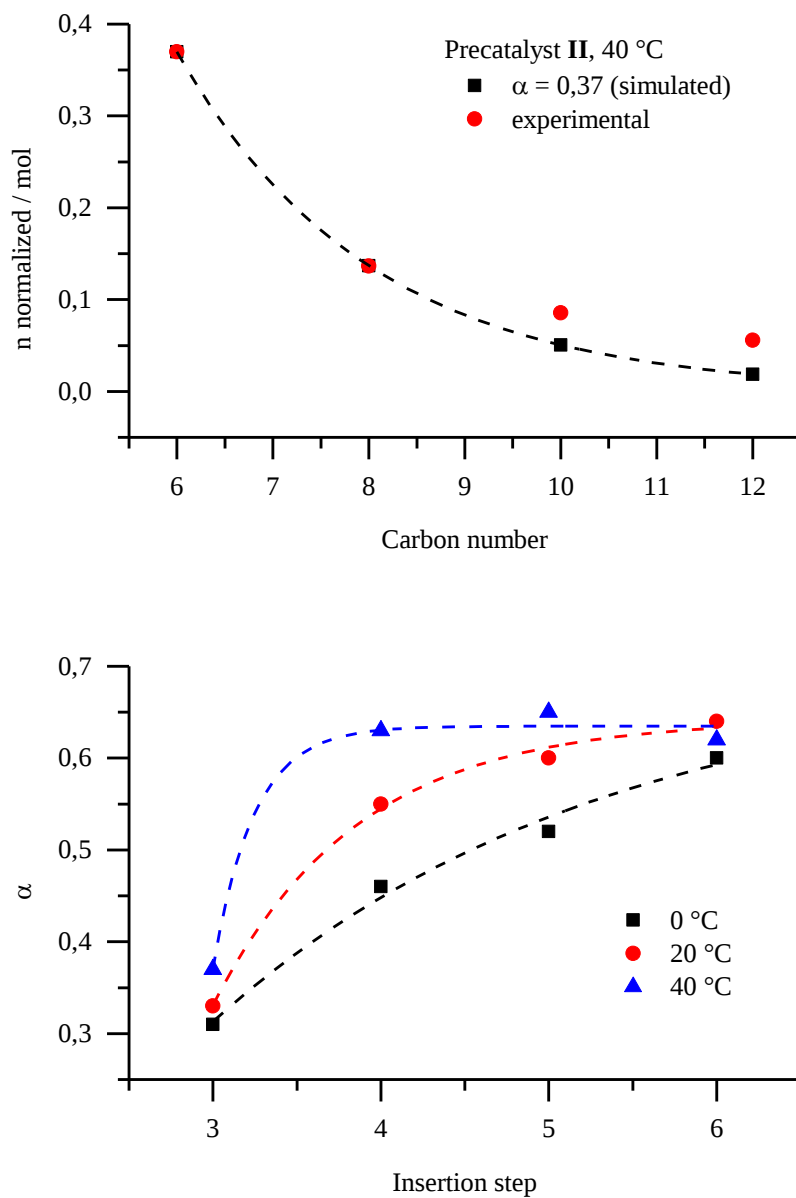


Figure S 5: Detected product distribution of the ethylene oligomerization run using precatalyst I at 40 °C (top) and the respective simulated Schulz-Flory distribution (Table S 3). Comparison of the non-constant α -values using precatalyst II (bottom).

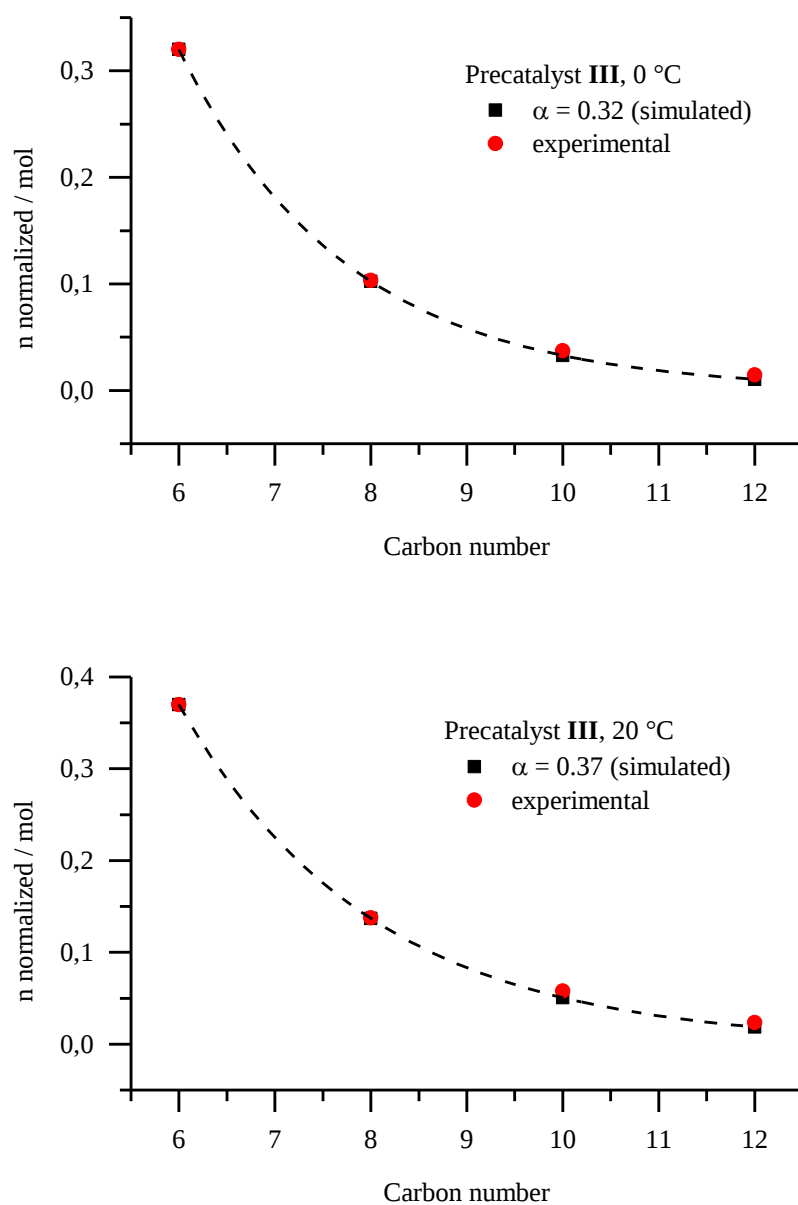


Figure S 6: Detected product distributions of the ethylene oligomerization runs using precatalyst III at 0 °C (top) and 20 °C (bottom) and the respective simulated Schulz-Flory distribution (Table S 3).

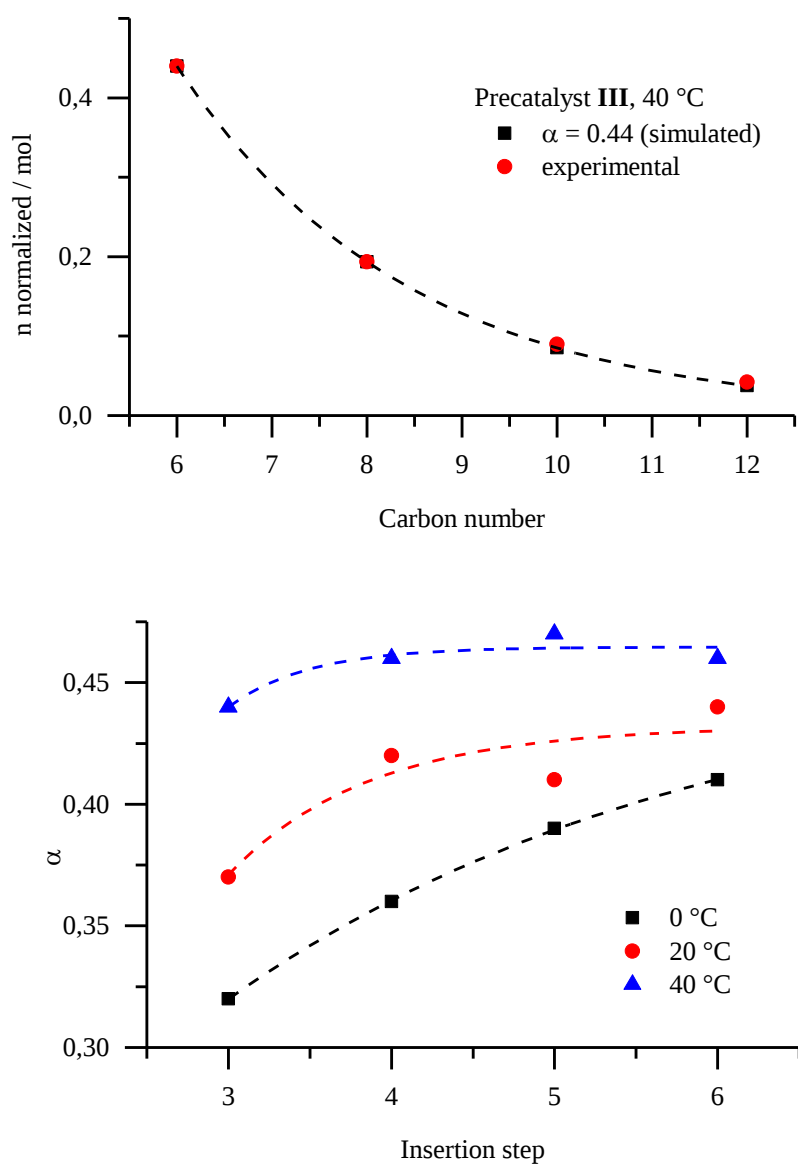


Figure S 7: Detected product distribution of the ethylene oligomerization run using precatalyst I at 40 °C (top) and the respective simulated Schulz-Flory distribution (Table S 3). Comparison of the non-constant α -values using precatalyst III (bottom).

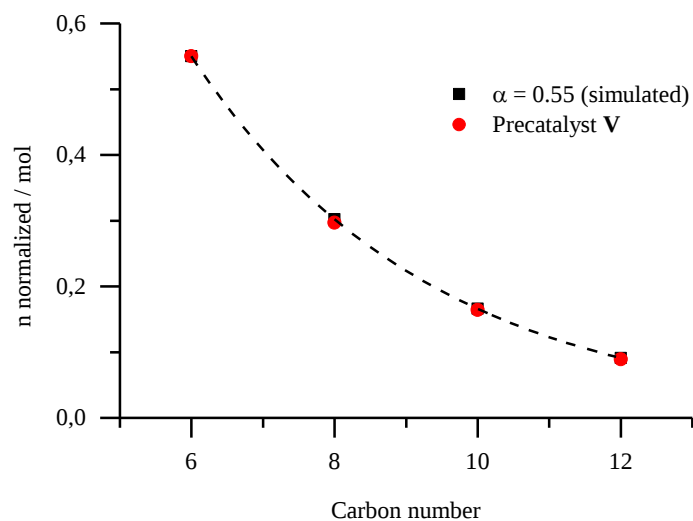
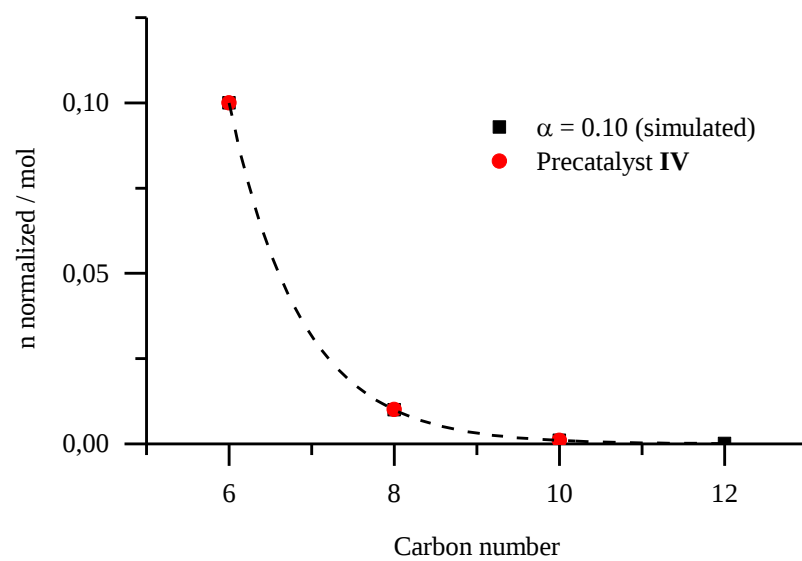


Figure S 8: Detected product distributions of the ethylene oligomerization runs using precatalyst IV (top) and V (bottom) at 20 °C and the respective simulated Schulz-Flory distribution (Table S 3).

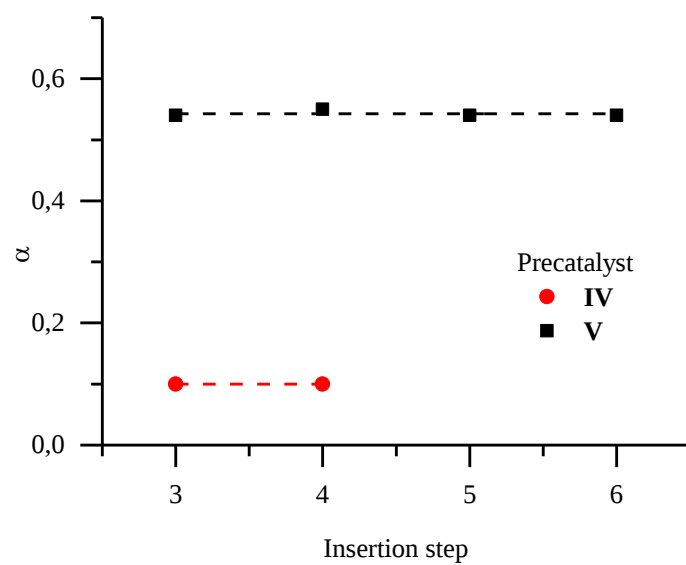


Figure S 9: α -Values of the product distributions obtained with IV and V.

Table S 4: Influence of the precatalyst I-V on the co-oligomerization of hex-1-ene and ethylene.

$n \text{ } \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Precatalyst, Activator}} \text{Co-oligomers}$								
Entry	Precatalyst ApImiTiBn ₂	Co-oligomers / mol-%					α	Activity / kg _{Eth} mol _{Ti} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
		3MH	4EO	4ED	6ED	Higher co-oligomers		
14	I	8	51	10	10	21	0.31	4.3
15	II	5	50	8	13	24	0.34	6.1
16	III	4	43	8	14	31	0.40	6.2
17	IV ^[a]	16	70	4	6	4	0.15	63.5
18	V	6	32	10	15	36	0.56	0.5

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 2.0 \text{ } \mu\text{mol}$; activator; $\frac{n(\text{borate})}{n(\text{Ti})} = 1.1$; $n(\text{hex-1-ene}) = 50 \text{ mmol}$; scavenger: $n(\text{TIBA}) = 30 \text{ } \mu\text{mol}$; $V(\text{methylcyclohexane}) = 10 \text{ mL}$; $V(\text{eth}) = 1 \text{ L}_n$; internal standard: cumene; selectivity based on hex-1-ene hetero-oligomer distribution.

^[a] $n(\text{Ti}) = 0.5 \text{ } \mu\text{mol}$.

Table S 5: Overall mass and wt-% of the co-trimerization of hex-1-ene and ethylene using precatalysts I-V (Table S 4).

Entry	m(1But) / mg (wt- %)	m(1Hex) / mg (wt- %)	m(1Oct) / mg (wt- %)	m(3MH) / mg (wt- %)	m(4EO) / mg (wt- %)	m(4ED) / mg (wt-%)	m(6ED) / mg (wt- %)	m(Higher co- oligomers) / mg (wt- %)
14	602 (48)	280 (22)	119 (9)	14 (1)	108 (9)	27 (2)	25 (2)	66 (5)
15	528 (42)	269 (21)	122 (10)	12 (1)	143 (11)	27 (2)	45 (4)	102 (8)
16	437 (35)	262 (21)	141 (11)	10 (1)	129 (10)	28 (2)	51 (4)	140 (11)
17	546 (43)	98 (8)	15 (1)	73 (6)	401 (32)	30 (2)	44 (4)	34 (2)
18	434 (35)	364 (29)	278 (22)	5 (<1)	34 (3)	13 (1)	19 (1)	56 (4)

Trace amounts of polymer were observed for **14-16** and **18**. But-1-ene content was calculated using the α -value.

References

- ¹ L. Toldy, M. Kürti and I. Schäfer, *Ger. Pat.*, DE 2916140, **1979** (Egyt Gyo. Gyar.).
² T. Dietel, F. Lukas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Science* **2022**, 375, 1021-1024.

6. Synthesis of Branched α -Olefins via Trimerization and Tetramerization of Ethylene

Autoren: Fabian Lukas, Paula A. Simon, Thomas Dietel, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe*.

Abgedruckt unter den Bedingungen der *Creative Commons Attribution License* aus: Fabian Lukas, Paula A. Simon, Thomas Dietel, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe, *Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2405653.

DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202405653>

Synthesis of Branched α -Olefins via Trimerization and Tetramerization of Ethylene

Fabian Lukas, Paula A. Simon, Thomas Dietel, Winfried P. Kretschmer, and Rhett Kempe*

α -Olefins are very important bulk and fine chemicals and their synthesis from ethylene, an abundantly available and inexpensive feedstock, is highly attractive. Unfortunately, the direct or on-purpose synthesis of olefins from ethylene is limited to three examples, 1-butene, 1-hexene, and 1-octene, all having a linear structure. Herein, the direct synthesis of 3-methylenepentane and 4-ethylhex-1-ene, branched trimerization, and tetramerization products of ethylene, respectively, is reported. Different molecular titanium catalysts, all highly active, with a selectivity toward the formation of the branched ethylene trimer or tetramer, the employment of different activators, and different reaction conditions are the key to selective product formation. The long-time stability of selected catalysts employed permits upscaling as demonstrated for the synthesis of 4-ethylhex-1-ene (52 g isolated, TON(ethylene) $10.7 \cdot 10^6$).

(Figure 1B): 1-butene,^[4] 1-hexene^[5] and 1-octene,^[6] introduced in 1960, 1989, and 2004, respectively,^[7] are mostly used as co-feed for polyolefin plastic production and as starting materials for bulk chemical syntheses. We introduced the elongation and branching of α -olefins by two ethylene molecules^[8] and investigated the potential of Zr catalysts for such reactions recently.^[9] The Zr catalysts showed less selectivity in comparison to Ti catalysts and we decided to further work with Ti catalysts. Here we report the direct synthesis of 3-methylenepentane (3MP) and 4-ethylhex-1-ene (4EH) from ethylene (Figure 1C). 3MP is a branched ethylene trimerization product structurally and functionally related to isobutylene and 4EH is a branched α -olefin

1. Introduction

α -Olefins are produced on megaton scale and used for the production of plastics and lubricants or as a starting material in important functionalization reactions.^[1] Ethylene is an attractive feedstock for the synthesis or production of α -olefins, since it is abundantly available, also from renewable resources,^[2] and inexpensive. The production of α -olefins from ethylene is one of the largest applications of homogeneous catalysis and leads to product distributions (for instance a Schulz-Flory^[3] distribution) or for a few examples to direct or on-purpose products.^[1] The direct or on-purpose synthesis is greener or more sustainable, since it reduces by-product formation drastically. An example of an important branched α -olefin is 2-methylprop-1-ene or isobutylene (Figure 1A). It is used to produce rubbers, bulk chemicals, lubricants, dispersants, fuel additives and antioxidants (Figure 1A).^[1] The linear α -olefins, which are directly accessible from ethylene

related with regard to accessibility and function to 1-butene, 1-hexene and 1-octene or the propylene dimerization product 4-methylpent-1-ene.^[10] 3MP is observed as a by-product in the Alphabutol process.^[11] In addition, other ethylene dimerization catalysts generate this by-product too.^[12] 4EH has not been observed in these processes yet. A multi-step synthesis based on catalytic organic synthesis involving steps such as hydroformylation, hydrogenation, ester formation and decarboxylation was reported.^[13]

Different molecular Ti catalysts with a high selectivity toward the formation of the branched ethylene trimer or tetramer, the employment of different activators and different reaction conditions are the key to selective syntheses of 3MP or 4EH. The long-time stability of selected catalysts employed permits upscaling as demonstrated for the synthesis of 4EH (52 g isolated, TON(ethylene): $10.7 \cdot 10^6$) in a 1 L autoclave (see Table S15, Supporting Information).

2. Results and Discussion

The investigation of the α -value^[14] of numerous Ti complexes revealed that only bulky aminopyridinato (Ap) and specific (imidazolidine-2-ylidene)amido (Imi) ligand combinations permit very fast chain termination in the homo-oligomerization of ethylene (Figure 2). Note that the α -value of the ethylene homo-oligomerization and the α -value of the α -olefin-ethylene co-oligomerization are identical and very low α -values are crucial for observing selective co-oligomerization reactions.^[8] The activated $L^1L^2TiBn_2$ (L^1 , L^2 : ancillary ligands; Bn: benzyl) precatalysts were used as catalysts in the oligomerization/polymerization

F. Lukas, P. A. Simon, T. Dietel, W. P. Kretschmer, R. Kempe
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II – Katalysatordesign
Sustainable Chemistry Centre
University of Bayreuth
95440 Bayreuth, Germany
E-mail: kempe@uni-bayreuth.de

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adv.202405653>

© 2024 The Author(s). Advanced Science published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution](#) License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/adv.202405653

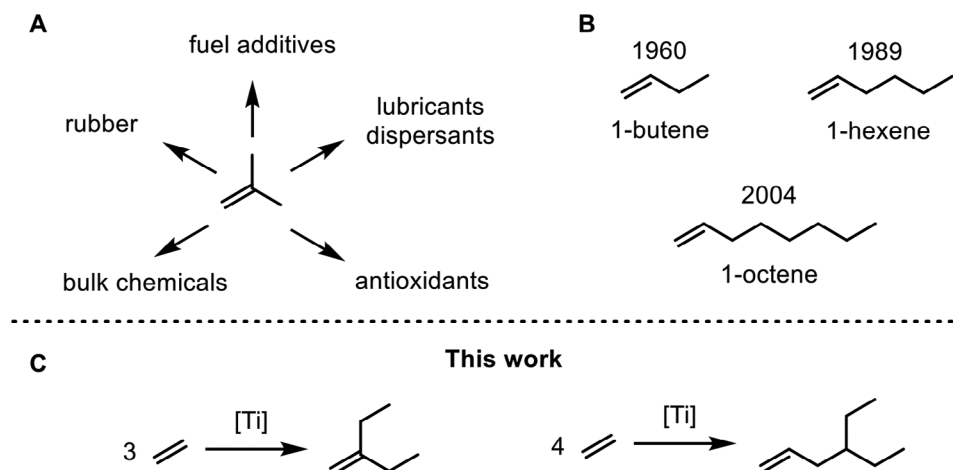


Figure 1. State of the art and work reported here. A) Commercial products of isobutylene. B) On-purpose α -olefin syntheses from ethylene and date of their initial disclosure. C) Ethylene trimerization toward 3MP and tetramerization toward 4EH reported here.

of ethylene (room temperature and 1.7 bar ethylene pressure; reaction conditions see Table S3, Supporting Information).

Starting with deprotonated N,6-dimesitylpyridin-2-amine ($\text{Ap}^{6\text{Me}}$), which contains two mesitylene substituents, and deprotonated 1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolidin-2-imine (Imi^{Me}) as the ancillary ligands (precatalyst 1), an α -value of 0.11 (corresponds to 89 mol-% 1-butene) was observed. The change of the pyridyl substituent to a bulkier 2,4,6-triisopropylphenyl group (deprotonated N-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin-2-amine = $\text{Ap}^{9\text{Me}}$, precatalyst 2)^[8] yielded a similar product distribution with $\alpha = 0.10$, whereas further substitution of the amido aryl group to 2,6-diisopropylphenyl (deprotonated N-(2,6-diisopropylphenyl)-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin-2-amine = Ap^* , precatalyst 3) resulted in a lower 1-butene selectivity with $\alpha = 0.20$. Further variations of the Imi ligand with $\text{Ap}^{9\text{Me}}$ as the second ancillary ligand led to oligomers with generally too high α -values (between 0.33 and 0.87). A shift to polymeric products was observed when replacing the Ap ligand with a cyclopentadienyl or a η^2 -N-donor guanidinato ligand.^[15,16] With a cut-off value of $\alpha = 0.2$ for further studies, precatalysts 1, 2 and 3 seemed to be potentially suitable candidates for the ethylene trimerization and tetramerization toward branched α -olefin products.

X-ray single crystal analysis for complexes 1 and 3 (η^2 coordinated Ap^*) reveal a distorted trigonal bipyramidal coordination (Figure 3). In both cases, the axial positions are occupied by the pyridyl- N^2 and Imi- N^3 atoms. It is noteworthy that complex 3 with the sterically very demanding Ap^* ligand exhibits an asymmetric unit with a second independent molecule 3' (η^1 coordinated Ap^*), which has a distorted tetrahedral coordination. The Ti-amido- N^1 bond lengths do not differ significantly between the three structures with about 2.0 Å and are comparable to typical mono-Ap titanium complexes. The Ti-pyridyl- N^2 bond lengths, on the other hand, are rather long with about 2.5 Å compared to an averaged 2.2 Å found in other Ap-Ti complexes.^[17] This may be attributed to a generally densely packed titanium coordination sphere. The Ti-Imi- N^3 bond lengths are about 1.8 Å and similar to previously reported Imi-Ti complexes.^[15]

The ethylene trimerization and tetramerization toward branched olefins formally consist of the ethylene dimerization to 1-butene as the first step and the subsequent co-oligomerization with ethylene toward the trimerization product 3MP or the tetramerization product 4EH as the second step. To determine the most selective precatalyst for either product, we investigated the elongation/branching reaction of 1-butene with ethylene (Figure 4). 1-Butene (50 mmol) in methylcyclohexane as the solvent (15 mL sum) were reacted with 1 L_n of ethylene at 1.7 bar in the presence of the activated precatalyst at 20 °C (for full experimental details see Table S5, Supporting Information). The co-oligomer product distribution and total amount of co-oligomers produced differed significantly depending on the precatalyst's structure (Figure 4A). The catalyst system based on 1 with the sterically smallest Ap ligand ($\text{Ap}^{6\text{Me}}$) produced the highest 3MP content with 46 mol-%. Increasing the sterical bulk led to lower co-dimer formation with 38 mol-% for precatalyst 2 ($\text{Ap}^{9\text{Me}}$) and 10 mol-% for complex 3 (Ap^*). The inverse trend was observed for the 4EH selectivity and the highest percentage of 69 mol-% was achieved with 3. The total co-oligomer mass or co-oligomer productivity was also influenced by the precatalyst's structure. Complex 2 exhibited the highest α -olefin response with 1.4 g (71 wt-%), whereas 1 and 3 were similar with about 0.9 g (51 wt-% and 54 wt-% respectively). The remaining ethylene was oligomerized to *Schulz-Flory* distributed linear α -olefins. All three catalytic systems were highly active and showed activities between 10 000 and 14 000 kg(ethylene)/(mol(Ti) h bar) (Figure 4B). Precatalyst 1 was chosen for investigating 3MP formation (ethylene trimerization), while 3 was the most promising precatalyst for the formation of 4EH (ethylene tetramerization).

The direct ethylene trimerization reaction was investigated varying reaction temperature, activator and ethylene pressure applied (Table 1). A starting solvent volume of 10 mL (methylcyclohexane) was chosen to allow for a rapid 1-butene buildup at relatively low ethylene conversion. Low temperatures are favorable for the trimer formation and the highest 3MP content of 58 mol-% was achieved at −10 °C with 25 mol-% 4EH as the major by-product and 10 mol-% of both ethylene pentamers

$\xrightarrow[\text{Activator}]{L^1 L^2 TiBn_2}$		Oligomers or polymers	
L ¹	L ²	Product distribution	
		1	$\alpha = 0.11$
		2	$\alpha = 0.10^{[8]}$
		3	$\alpha = 0.20$
			$\alpha = 0.33$
			$\alpha = 0.87^{[8]}$
			$\alpha = 0.48^{[8]}$
		Polymers ^[15]	
		Polymers ^[16]	

Figure 2. Variation of the ancillary ligands L¹ and L² of L¹L²Ti ethylene oligomerization or polymerization catalysts and the resulting product distribution obtained (Bn = benzyl).

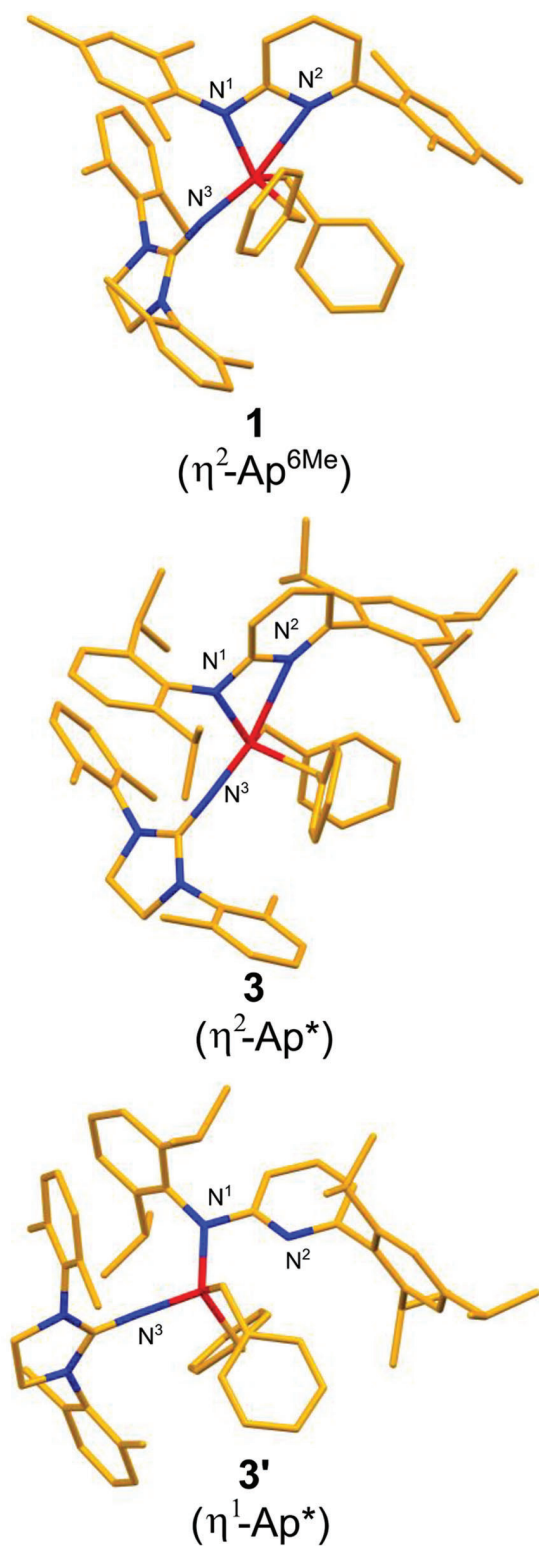


Figure 3. Molecular structures of **1**, **3**, and **3'**. X-ray single crystal analysis for complex **3** reveals two independent and chemically different molecules in the asymmetric unit – η^2 coordination of the aminopyridinato ligand in **3** and η^1 in **3'**. Selected bond lengths: Ti–N¹: **1**: 2.010(6) Å; **3**: 2.021(3) Å; **3'**: 1.979(3) Å; Ti–N²: **1**: 2.456(7) Å; **3**: 2.534(3) Å; **3'**: 1.812(8) Å; **3**: 1.806(3) Å; **3'**: 1.816(3) Å. For plots that indicate the steric overload, see Figure S4 (Supporting Information).

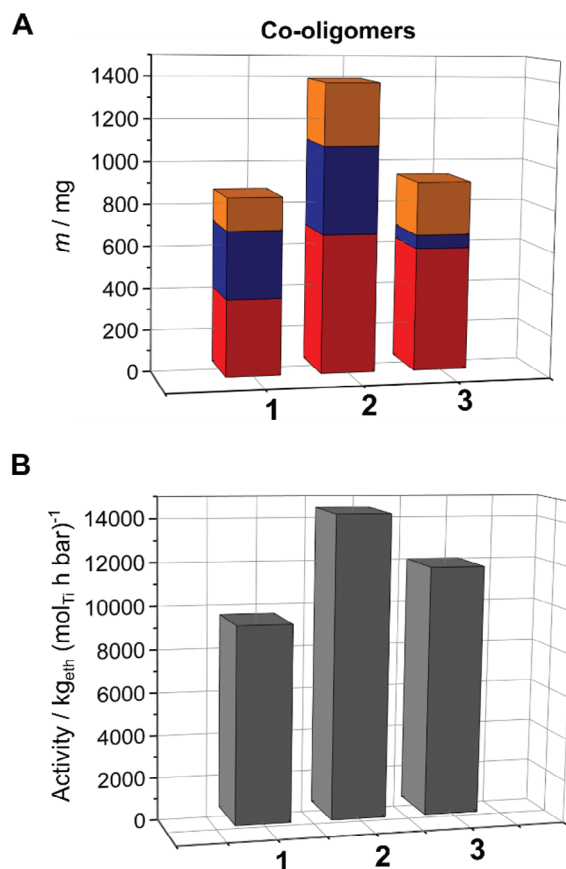
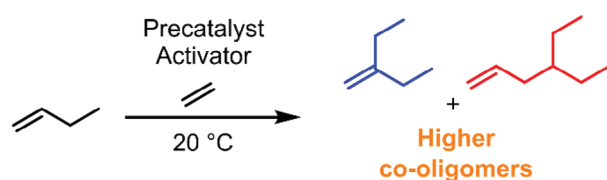


Figure 4. Co-oligomerization of 1-butene and ethylene catalyzed by complexes **1**, **2**, or **3** after activation with ammonium borate [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (R = C₁₆H₃₃ to C₁₈H₃₇). Note that 1-butene has been added. Comparison of the co-oligomer mass distribution A) and the activity B). Reaction conditions: *p*(eth) = 1.7 bar; *T* = 20 °C; *V*(eth) = 1 L_n; *n*(Ti) = 0.1 μmol; Ti/B = 1/1.1; *n*(1-butene) = 50 mmol; solvent is methylcyclohexane; *V*(sum) = 15 mL; scavenger = 30 μmol triisobutylaluminum (TIBA). Color code: red = 4EH, blue = 3MP and orange = higher molecular weight co-oligomers.

combined. Of these pentamers, 4-ethyl-1-octene (4EO) represents the second most important hetero-oligomer by-product with a share of 9 mol-%. Its origin lies in two different reaction pathways. On the one hand, it arises as a pentamer of ethylene from the reaction of 1-butene with three molecules of ethylene. On the other hand, it is the hetero-trimer of 1-hexene and two ethylene molecules. The latter reaction is problematic because 1-hexene is produced alongside 1-butene as part of the linear α -olefin *Schulz-Flory* distribution. Changing the activator from an anilinium borate type ([R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄][−]; R = C₁₆H₃₃ to C₁₈H₃₇) to trimethylaluminum-depleted methylalumoxane (d-MAO) under identical reaction conditions resulted

Table 1. Influence of reaction temperature, activator and ethylene pressure on the selectivity of the direct ethylene trimerization using precatalyst **1**. The selectivity of the co-oligomers is shown.^{a)} We observe a higher α -value for both processes co-oligomerization and formation of linear α -olefins at higher temperatures. These two α -values are identical.

Entry	Activator	$T/^{\circ}\text{C}$	$p(\text{eth})/\text{bar}$	Co-oligomers/mol-%			
1	borate	−10	0.9 ^{b)}	58	25	9	1
2	borate	0	1.2 ^{b)}	55	28	10	1
3	borate	20	1.7 ^{b)}	40	33	14	2
4	d-MAO	20	1.7	35	36	16	2
5	borate	20	3.0	29	37	19	3

^{a)} Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 300 \text{ nmol}$; activator: $\frac{n(\text{d-MAO})}{n(\text{Ti})} = 250$ (d-MAO: trimethylaluminum-depleted methylalumoxane) or $\frac{n(\text{borate})}{\beta(\text{Ti})} = 1.1$; scavenger: $n(\text{TIBA}) = 30 \mu\text{mol}$; $V(\text{methylcyclohexane}) = 10 \text{ mL}$; $V(\text{eth}) = 1 \text{ L}_n$; internal standard: cumene; selectivity based on hetero-oligomer distribution; ^{b)} $c(\text{eth}) = \text{const.}$

in a shift to longer products. Generally, we observe that borate activation is more beneficial for trimerization (see Table S10, Supporting Information, Entries 16 and 17). We assume that the various anion^[18] sizes of the activator lead to a different inter-ion interaction resulting in different ethylene binding and selectivity. Higher ethylene pressure led to more long-chain products, whereas the trimer percentage decreased. This trend is in agreement with an increase of the system's α -value (α -values see Table S10, Supporting Information). As a result, a higher tendency to insert more ethylene molecules, before chain termination occurs, is expected.

Our direct ethylene tetramerization was investigated in a similar fashion using a catalytic system based on **3** (Table 2). Compared to the previous study, usage of d-MAO as the activator proved more beneficial for 4EH formation than the borate activa-

tor with 58 mol-% compared to 55 mol-% at 20 °C and 1.7 bar ethylene (see also Table S12, Supporting Information, Entries 28 and 29). The highest selectivity of 66 mol-% toward the desired tetramer was achieved at −10 °C. The major by-products consisted of the ethylene trimer 3MP (13 mol-%) and pentamer 4EO (14 mol-%). An increase in temperature as well as ethylene pressure led to a decrease in the 4EH content in favor of longer-chain products, which can also be explained by a higher α -value (α -values see, Table S12, Supporting Information).

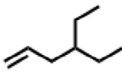
Finally, we performed a larger-scale experiment in a water-cooled 1 L steel autoclave for the synthesis of 4EH using complex **3** as precatalyst (Table 3). We used 1-butene as the solvent to minimize by-product formation. The experiment was carried out at 30 °C to enable sufficient cooling capacity during the runtime and we chose 4.0 bar of ethylene pressure due to 1-butene vapor

Table 2. Influence of reaction temperature, activator and ethylene pressure on the selectivity of the direct ethylene tetramerization using precatalyst **3**. The selectivity of the co-oligomers is shown.^{a)}

Entry	Activator	$T/^{\circ}\text{C}$	$p(\text{eth})/\text{bar}$	Co-oligomers/mol-%			
6	d-MAO	−10	0.9 ^{b)}	13	66	14	3
7	d-MAO	0	1.2 ^{b)}	10	64	16	4
8	borate	20	1.7	9	55	18	7
9	d-MAO	20	1.7 ^{b)}	7	58	20	6
10	d-MAO	20	3.0	5	48	21	8

^{a)} Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 300 \text{ nmol}$; $\frac{n(\text{d-MAO})}{n(\text{Ti})} = 250$ or $\frac{n(\text{borate})}{\beta(\text{Ti})} = 1.1$; scavenger: $n(\text{TIBA}) = 30 \mu\text{mol}$; $V(\text{methylcyclohexane}) = 10 \text{ mL}$; $V(\text{eth}) = 1 \text{ L}_n$; internal standard: cumene; selectivity based on hetero-oligomer distribution; ^{b)} $c(\text{eth}) = \text{const.}$

Table 3. Large-scale synthesis of 4EH using precatalyst **3**. The selectivity of the co-oligomers is shown.^{a)}

Entry	V(eth)/L _n	Co-oligomers/mol-%		
				Higher co-oligomers
11	10	7 (0.4 g)	76 (6.5 g)	17
12	50	7 (1.9 g)	71 (26.0 g)	22
13	100	7 (3.8 g)	68 (47.8 g)	25

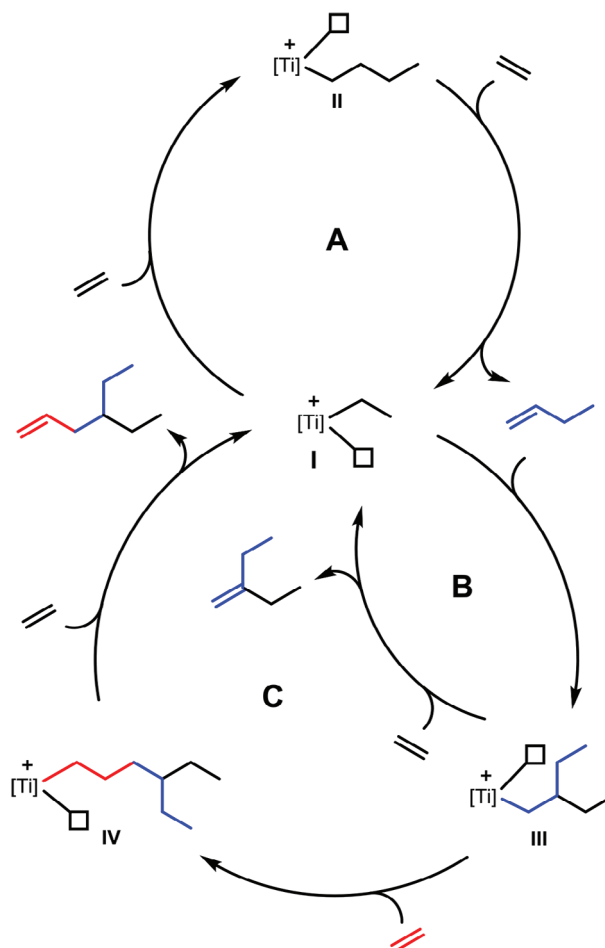
^{a)} Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 500 \text{ nmol}$; activator: $\text{d-MAO} \frac{n(\text{d-MAO})}{n(\text{Ti})} = 250$; scavenger: $n(\text{TIBA}) = 200 \mu\text{mol}$; $V(1\text{-butene}) = 200 \text{ mL}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $p = 4.0 \text{ bara}$; internal standard: cumene; selectivity based on co-oligomer distribution; activity = $9100 \frac{\text{kg(eth)}}{\text{mol(Ti)} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$.

pressure. Samples were taken during the reaction to follow the co-oligomer distribution (Table 3, Entries 11–13). The catalyst system displayed excellent long-term stability with an activity of $9100 \text{ kg(eth)/(mol(Ti) h bar)}$ even after $100 L_n$ of reacted ethylene. A continuously high 1-butene concentration during the reaction is key to enable upscaling without the drastic loss of selectivity toward the desired product. A 4EH selectivity of 76 mol-% ($10 L_n$ ethylene) was achieved which slightly decreased to 68 mol-% after $100 L_n$ of ethylene consumption. Based on the catalyst's ethylene homo-oligomerization behavior, the 1-butene consumed was compensated and more 1-butene was formed than originally added—1.1 g after reacting $10 L_n$ of ethylene for instance. The 1-butene formed and originally added can be distilled off after the reaction and reused. The crude reaction product could be purified via a single step distillation (eight sections Snyder distillation column) and was performed for Entry 37, Table S15 (Supporting Information, 52 g isolated yield, 93 wt%, TON(ethylene) $10.7 \cdot 10^6$). See Table S16 (Supporting Information) for a larger-scale formation of 3MP.

We propose a *Cossee-Arlman* type insertion mechanism for our titanium catalysts (Scheme 1).^[8] The titanium ethanido intermediate I is the starting point for the dimerization cycle A and the co-oligomerization cycles B and C. The insertion of one ethylene molecule yields intermediate II and β -H-elimination/transfer to ethylene completes the first cycle by releasing 1-butene. However, intermediate I can also undergo a regioselective 1,2-insertion of 1-butene to form intermediate III. The β -H elimination/transfer to ethylene at this stage releases 3MP and completes cycle B, whereas the further reaction with one molecule ethylene leads to intermediate IV. The starting intermediate I is restored by forming 4EH in an β -H elimination/transfer reaction with ethylene, thus, completing the third cycle C. Interestingly, products which result from a 2,1-insertion and other chain-termination reactions are not observed.

3. Conclusion

In conclusion, we introduced the direct synthesis of 3MP, an ethylene trimerization product, and the direct synthesis of 4EH, an ethylene tetramerization product. The key is employing different highly active Ap-Imi titanium catalysts with a selectivity toward the formation of one or the other α -olefin, the employ-



Scheme 1. Mechanism proposed with A) 1-butene cycle, B) 3MP cycle, and C) 4EH cycle.

ment of different activators, ammonium borate for the trimerization and d-MAO for the tetramerization product, and different optimized reaction conditions. The long-time stability of selected catalysts employed permits upscaling as demonstrated for 4EH (52 g isolated, TON(ethylene) $10.7 \cdot 10^6$) in a 1 L autoclave. Additional to 3MP and 4EH, which are formed with a combined co-oligomerization selectivity of up to 83 mol-% in the larger scale experiment, the higher molecular weight co-oligomers are also interesting, for instance, for plastic production and functionalization chemistry. The authors have cited additional references within the Supporting Information.^[19–23]

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

Financial support from Bayreuth University and the DFG KE 765/35-1. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords

branched α -olefins, ethylene, tetramerization, titanium, trimerization

Received: June 10, 2024

Revised: July 19, 2024

Published online: August 9, 2024

- [1] a) K. Weissermel, H. J. Arpe, in *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 4, **2003**; b) H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin, in *Industrial Organic Chemicals*, John Wiley & Sons, New York, 3, **2013**.
- [2] M. Zhang, Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 9505.
- [3] a) G. V. Schulz, A. S. Sudbø, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *Phys. Chem.* **1935**, 30, 379; b) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1877.
- [4] K. Ziegler, H. Martin (Ziegler AG) US 2943125 A, **1960**.
- [5] J. R. Briggs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 11, 674.
- [6] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712.
- [7] M. Rosen, *Science* **2022**, 375, 978.
- [8] T. Dietel, F. Lukas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Science* **2022**, 375, 1021.
- [9] C. Heber, T. Dietel, I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *J. Catal.* **2024**, 434, 115503.
- [10] C. W. Wentz, D. M. Fischbach, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211992.
- [11] J. A. Suttill, D. S. McGuinness, *Organometallics* **2012**, 31, 7004.
- [12] a) Y. You, G. S. Girolami, *Organometallics* **2008**, 27, 3172; b) A. M. Messinis, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, M. J. Hanton, P. W. Dyer, *ChemCatChem* **2019**, 11, 1756; c) F. Kong, P. Ríos, C. Hauck, F. J. Fernández-de-Córdova, D. A. Dickie, L. G. Habgood, A. Rodríguez, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 179; d) S. Mukherjee, B. A. Patel, S. Bhaduri, *Organometallics* **2009**, 28, 3074.
- [13] R. Bacskaï, J. E. Goodrich, J. B. Wilkes, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1972**, 10, 1529.
- [14] The α -value describes the chain growth probability of *Schultz-Flory* distributed α -olefins. We calculated the α -value, which is defined as $n(\text{Cm}+2)/n(\text{Cm})$ (n being the amount of substance), by averaging the n ratios from 1-hexene to 1-tetradecene if detectable
- [15] W. P. Kretschmer, C. Dijkhuis, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2002**, 608.
- [16] I. Haas, C. Hübner, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 9132.
- [17] S. Deeken, G. Motz, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 320.
- [18] L. Luo, J. M. Younker, A. V. Zabula, *Science* **2024**, 384, 1424.
- [19] L. Toldy, M. Kürti, I. Schäfer, Z. Zubovics, Ger. Pat., DE 2916140, (Egyt Gyo. Gyar.), **1979**.
- [20] D. S. McGuinness, A. J. Rucklidge, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2007**, 26, 2561.
- [21] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, 71, 3.
- [23] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2020**, 53, 226.

Supporting Information

for *Adv. Sci.*, DOI 10.1002/advs.202405653

Synthesis of Branched α -Olefins via Trimerization and Tetramerization of Ethylene

*Fabian Lukas, Paula A. Simon, Thomas Dietel, Winfried P. Kretschmer and Rhett Kempe**

Supporting Information for

Synthesis of branched α -olefins via trimerization and tetramerization of ethylene

Fabian Lukas, Paula A. Simon, Thomas Dietel, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe

Corresponding author: Rhett Kempe, kempe@uni-bayreuth.de

Lehrstuhl Anorganische Chemie II – Catalyst Design, Sustainable Chemistry Centre,

Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

The file includes:

General methods and materials

Figs. S 1 to S 17

Tables S 1 to S 17

References

General methods and materials

All manipulations were performed with the rigorous exclusion of oxygen and moisture by using standard Schlenk type glassware on a dual-manifold Schlenk line and glovebox techniques (mBraun 120-G) with a high-capacity circulation (< 0.1 ppm O_2) under an atmosphere of argon or nitrogen. Deuterated solvents were obtained from Eurisotop, degassed, distilled and stored over activated 3 Å molecular sieves prior to use. Solvents were dried and purified by distillation from $LiAlH_4$, potassium, Na/K alloy or sodium benzophenone ketyl under argon atmosphere and stored over activated 3 Å molecular sieves before use. 1-Butene (purity: 2.5, Linde AG) was passed over scavenger columns (Supelco Big Moisture Trap Model 23991 and Supelco Big Supelpure™ Model 503088) and ethylene (3.5, Linde AG) over columns of BASF R3-11 supported Cu oxygen scavenger and Al_2O_3 (Fluka). Ethylene pressures are given in bara (*bar absolut*) and ethylene volumes in L_n (22.4 l/mol_{eth} at 273 K). Depleted MAO (d-MAO) was obtained by removing all volatile compounds from a methylalumoxane solution in toluene under reduced pressure. Borate $[(R_2N(CH_3)H)^+[B(C_6F_5)_4]^-]$, $R = C_{16}H_{33}$ to $C_{18}H_{37}$) was received from DOW Chemicals. All other reagents and starting materials were purchased from commercial vendors with a purity of at least 97 % and used without further purification unless otherwise noted. 1,3-diphenylimidazolidine-2-imine was prepared according to literature.¹ N-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) ($Ap^{9Me}TiBn_2Cl$), [1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolidin-2-imido]-[N,6-dimesitylpyridin-2-amido-di(phenylmethanido)]-di(phenylmethanido)titanium(IV) ($Ap^{6Me}Imi^{Me}TiBn_2$ (**1**)), [(1,3-bis(2,6-dimethyl-phenyl)imidazolidin-2-ylidene)amido]-[N-mesityl-6-(2,4,6-triisopropyl-phenyl)pyridin-2-amido]di(phenylmethanido)titanium(IV) ($Ap^{9Me}Imi^{Me}TiBn_2$ (**2**)) and [1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazolidin-2-imido]-[N-(2,6-diisopropylphenyl)-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)-pyridin-2-amido]-di(phenylmethanido)titanium(IV) ($Ap^*Imi^{Me}TiBn_2$ (**3**)) were prepared according to our previously published procedure.² $Al(OC_6F_5)_3$ was prepared according to literature.³

Instruments

Gas chromatography (GC): GC analyses were performed with an Agilent 6890N Network GC system equipped with a HP-5 column (30 m x 320 μm x 0.25 μm) and a flame ionization detector. Gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS): GC/MS analyses were carried out on an Agilent 7890B GS system equipped with a HP-5 MS column (30 m x 250 μm x 0.25 μm) and a 5975C inert MSD detector. Standard deviation for 1 mg of substance was determined to be 20 %.

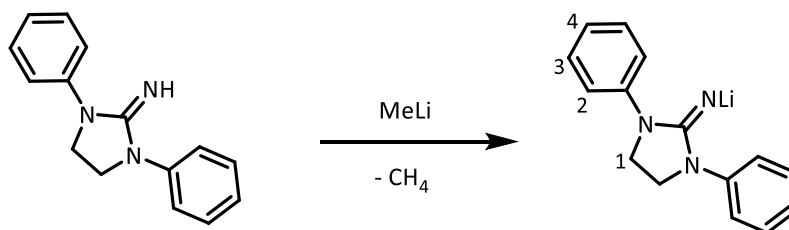
Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: 1H and ^{13}C NMR spectra were collected on a Varian INOVA 300 (1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz, 20 °C), INOVA 400 (1H : 399 MHz, ^{13}C : 101 MHz, 20 °C)

spectrometers or a Bruker Avance III HD (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz, 20 °C) spectrometer equipped with a 5 mm CryoProbeTM Prodigy BBO 500 S2 at, chemical shifts (δ) reported in parts per million (ppm) and referenced internally to the residual solvent resonances. Multiplicities are given as follows: s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, quint: quintet, sept: septet, m: multiplet, br: broad signal or combination thereof.

Single crystal structure determination: Suitable crystals for single crystal X-ray diffraction analyses were grown by layering saturated toluene solutions of the complexes (50 mg/0.5 mL) with 0.5 mL of a benzene/hexane mixture (1/5) and cooling to - 27 °C. The X-ray crystal structure analyses were carried out on a STOE-IPDS II or STOE-STADIVARI diffractometer, each equipped with a monochromated molybdenum source ($\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$) and an Oxford Cryostream low-temperature unit (133 K or 180 K). For reflection analysis, integration, determination of unit cell, determination of space group and the numerical absorption correction, X-Area with X-Red32 and LANA were used. Structure solution and refinement was accomplished with OlexSys²⁴, SHELXL-2014⁵, and Mercury 2020.1⁶. Non-hydrogen atoms were anisotropically refined, hydrogen atoms were included in the refinement on calculated positions riding on their carrier atoms.

Complex synthesis

Synthesis of Lithium[1,3-diphenylimidazolidin-2-ylidene]amide; LiImi^{H} :

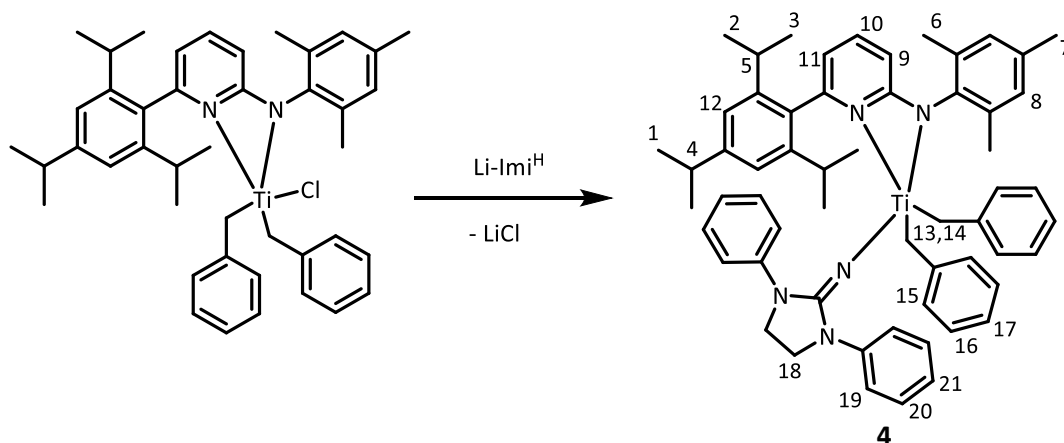


1,3-diphenylimidazolidine-2-imine (1 eq, 4.046 mmol, 960 mg) was dissolved in diethylether (40 mL) and cooled to 0 °C. Upon dropwise addition of MeLi (1.03 eq, 4.167 mmol, 2.6 mL, 1.6 M in diethylether) the reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C and 1 h at room temperature. The product was obtained as a colorless solid after solvent removal.

Yield: 950 mg (96 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 3.18 (s, 4H, H^1), 6.86-6.99 (m, 8H, $\text{H}^{2,3}$), 7.27-7.42 (m, 2H, H^4) ppm.

Synthesis of [(1,3-diphenylimidazolidin-2-ylidene)amido]-[N-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin-2-amido]-di(phenylmethanido)titanium(IV); $\text{Ap}^{\text{9Me}}\text{Imi}^{\text{H}}\text{TiBn}_2$:



N-mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridine-2-amidodi(phenylmethanido)chlorido-titanium(IV) (1.0 eq, 0.294 mmol, 200 mg) and [1,3-diphenylimidazolidin-2-imido]-lithium (1.0 eq, 0.294 mmol, 72 mg) were suspended in hexane/toluene (5/1, 10 mL) und stirred for 2 h at room temperature. Afterwards, the solvent was removed and the residue extracted with hexane (5 mL). The product **4** was obtained as a red solid after solvent removal.

Yield: 110 mg (43 %)

^1H -NMR (399 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.25 (d, J = 6.7 Hz, 6H, $\text{H}^{1,2,3}$), 1.30 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{H}^{1,2,3}$), 1.44 (d, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{H}^{1,2,3}$), 1.59 (s, 6H, H^6), 2.20 (s, 3H, H^7), 2.70 (d, J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}^{13,14}$), 2.80-2.87 (m, 5H, $\text{H}^{4,18}$), 2.90 (d, J = 8.4 ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 18.5 (CH_3), 21.0 (CH_3), 22.7 (CH_3), 24.5 (CH_3), 26.9 (CH_3), 31.3 (CH), 35.0 (CH), 44.5 (CH_2), 84.8 (CH_2), 103.5 (CH), 115.2 (CH), 121.1 (CH), 121.3 (CH), 123.1 (CH), 124.4 (Cq), 125.7 (Cq), 128.8 (CH), 129.2 (Cq), 132.6 (CH), 133.1 (CH), 135.3 (Cq), 140.5 (CH), 140.7 (Cq), 140.8 (CH), 145.0 (Cq), 146.8 (Cq), 147.4 (Cq), 149.2 (Cq), 150.0 (Cq), 156.8 (Cq), 167.6 (Cq) ppm.

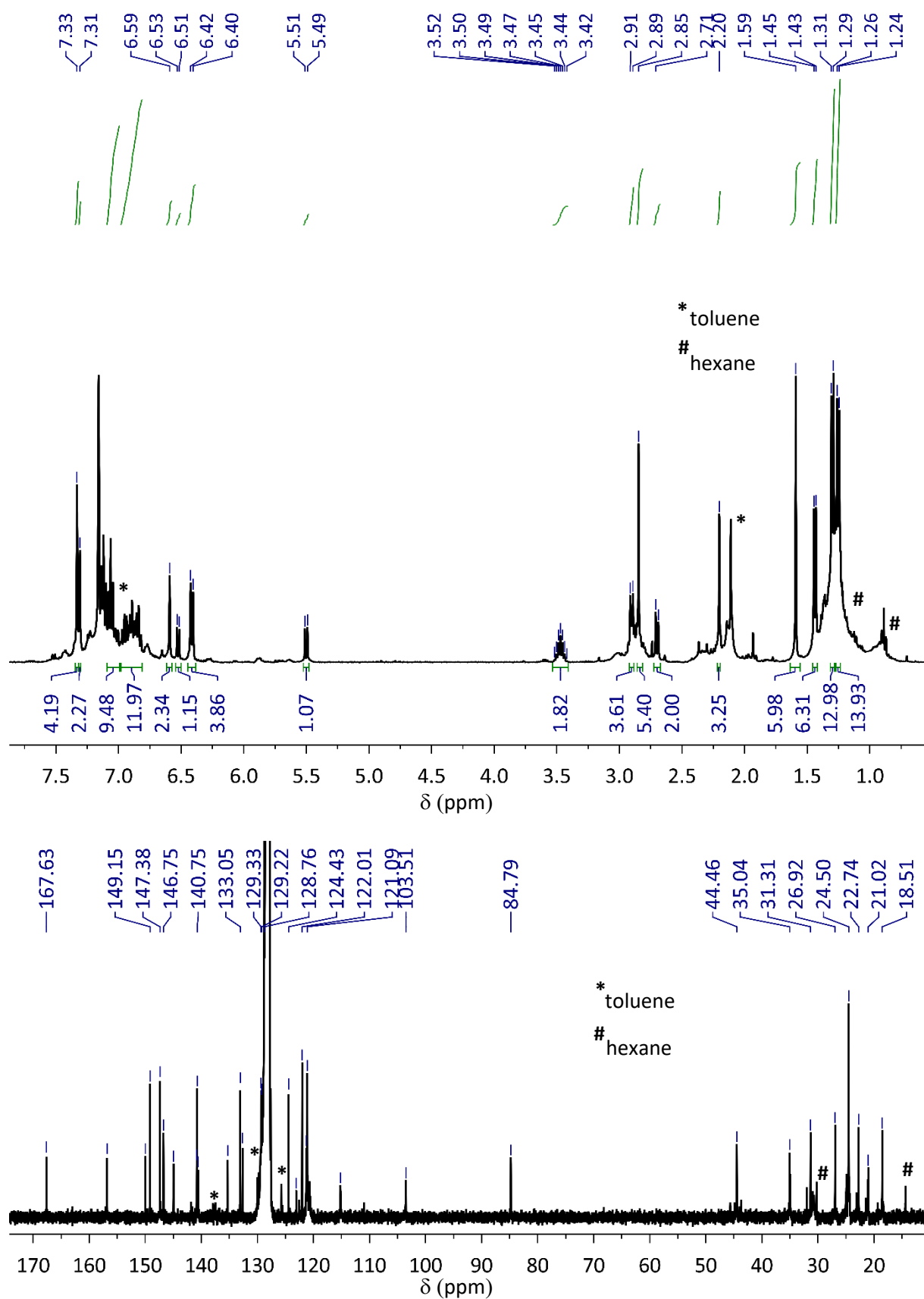


Figure S 1: ^1H -NMR spectrum (399 MHz, 20 °C, C_6D_6) and ^{13}C -NMR spectrum (101 MHz, C_6D_6 , 20 °C) of $\text{Ap}^{9\text{Me}}\text{Imi}^{\text{H}}\text{TiBn}_2$.

Crystal structure data

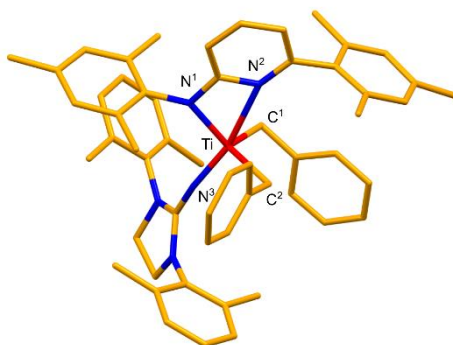


Figure S 2: Molecular structure of $\text{Ap}^{6\text{Me}}\text{Imi}^{\text{Me}}\text{TiBn}_2$ (**1**), hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°). Ti-N^1 2.002(3), Ti-N^2 2.452(3), Ti-N^3 1.808(3), Ti-C^1 2.159(3), Ti-C^2 2.146(3), $\text{N}^1\text{-Ti-N}^2$ 59.7(1), $\text{N}^1\text{-Ti-N}^3$ 106.4(1), $\text{N}^1\text{-Ti-C}^1$ 117.4(1), $\text{C}^1\text{-Ti-C}^2$ 112.1(1).

Table S 1: Data of the crystal structure determination for **1**.

Empirical formula	$\text{C}_{62}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{Ti}$
Formula weight	930.10
Temperature	133 K
Wavelength	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069$)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Fdd2
Unit cell dimensions	$a = 22.794(5)$ Å; $\alpha = 90.000(5)^\circ$
	$b = 56.813(5)$ Å; $\beta = 90.000(5)^\circ$
	$c = 16.283(5)$ Å; $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volume	$21086(8)$ Å ³
Z	16
Density (calculated)	1.172 g/cm ³
Absorption coefficient	0.206 mm ⁻¹
$F(000)$	7936.0
Crystal size	$0.565 \times 0.427 \times 0.401$ mm ³
2θ range for data collection	2.868 to 51.998°
Index ranges	$-28 \leq h \leq 26$, $-70 \leq k \leq 44$, $-16 \leq l \leq 20$
Reflections used	19302
Independent reflections	7816 [$R_{\text{int}} = 0.0499$, $R_{\text{sigma}} = 0.1099$]
Completeness	98.8 %
Absorption correction	numerical
Min. and max. transmission	0.9784 and 0.9877
Goodness-of-fit	0.716
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0381$, $wR_2 = 0.0580$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0688$, $wR_2 = 0.0644$
Largest diff. Peak and deepest hole	$0.17/-0.25$ e Å ⁻³

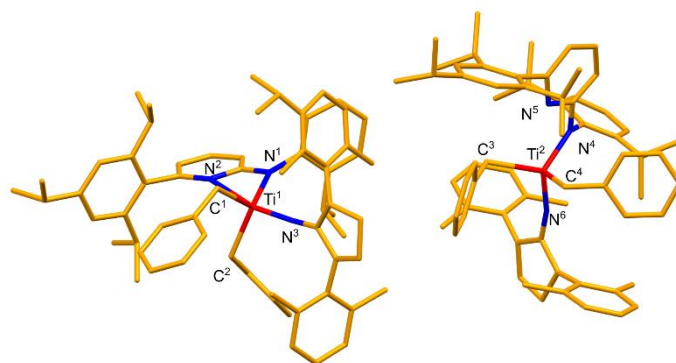


Figure S 3: Molecular structure of *Ap*Imi^{Me}TiBn₂* (**3**), hydrogen atoms are omitted for clarity. Disordered solvent (benzene) was squeezed out. Selected bond lengths (Å) and angles (°). *Ti*¹-*N*¹ 2.021(3), *Ti*¹-*N*² 2.534(3), *Ti*¹-*N*³ 1.806(3), *Ti*¹-*C*¹ 2.151(3), *Ti*¹-*C*² 2.129(3), *N*¹-*Ti*¹-*N*² 57.9(1), *N*¹-*Ti*¹-*N*³ 106.2(1), *N*¹-*Ti*¹-*C*¹ 120.1(1), *C*¹-*Ti*¹-*C*² 106.2(1); *Ti*²-*N*⁴ 1.979(3), *Ti*²-*N*⁶ 1.816(3), *Ti*²-*C*³ 2.136(3), *Ti*²-*C*⁴ 2.137(3), *N*⁴-*Ti*²-*N*⁶ 110.7(1), *N*⁴-*Ti*²-*C*³ 113.2(1), *C*³-*Ti*²-*C*⁴ 113.0(1).

Table S 2: Data of the crystal structure determination for **3**.

Empirical formula	C ₁₃₆ H ₁₆₄ N ₁₀ Ti ₂
Formula weight	2034.56
Temperature	180 K
Wavelength	MoKα (λ = 0.71073)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 17.250(3) Å; α = 107.20(3) °
	b = 18.640(4) Å; β = 112.40(3) °
	c = 21.050(4) Å; γ = 91.00(3) °
Volume	5913(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.143 g/cm ³
Absorption coefficient	0.189 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2188.0
Crystal size	0.391 x 0.241 x 0.176 mm ³
2θ range for data collection	2.312 to 57.138 °
Index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflections used	81758
Independent reflections	28123 [<i>R</i> _{int} = 0.1124, <i>R</i> _{sigma} = 0.1962]
Completeness	93.2 %
Absorption correction	numerical
Min. and max. transmission	0.992 and 0.962
Goodness-of-fit	0.809
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0642, <i>wR</i> ₂ = 0.1260
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1629, <i>wR</i> ₂ = 0.1560
Largest diff. Peak and deepest hole	0.59/-0.37 e Å ⁻³

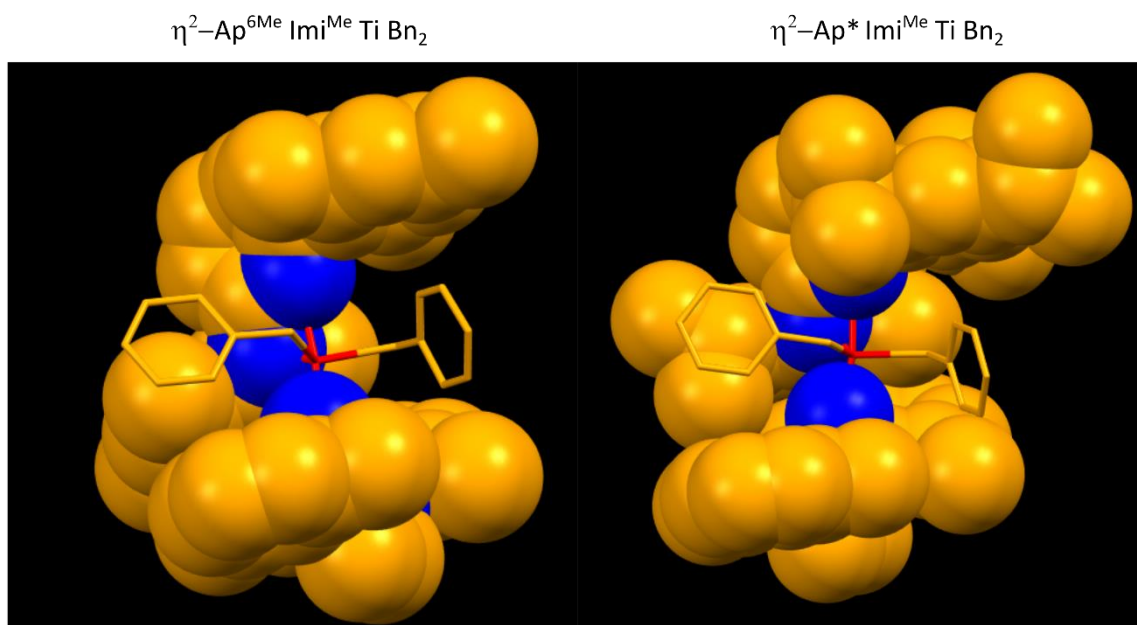


Figure S 4: Spacefill visualisation of $\eta^2\text{-Ap}^{6\text{Me}}\text{Imi}^{\text{Me}}\text{TiBn}_2$ and $\text{Ap}^*\text{Imi}^{\text{Me}}\text{TiBn}_2$ to demonstrate the different sterics at the titanium center in the solid state. The benzyl ligands are displayed as capped sticks for clarity.

General procedure for ethylene oligomerization

All ethylene oligomerization reactions were carried out in a Büchi 50 mL glass autoclave equipped with a Bronkhorst HIGH-TECH EI-FLOW meter, a mechanical stirrer, injection system and a 10 bar over pressure valve. The injection system was secured with a rubber septum to avoid loss of pressure during injection. The reactors were temperature and pressure controlled and the runs were conducted in semi batch mode (ethylene was added by replenishing flow to keep the pressure constant). Prior to use, the reactor was evacuated and heated for 30 min at 50 °C, charged with 18.5 mL methylcyclohexane, brought to the desired temperature and stirred at 1000 rpm. After pressurizing with ethylene at the desired pressure, the autoclave was equilibrated for 5 minutes. Subsequently, 0.5 mL TIBA scavenger (30 µmol, 0.06 M stock solution), 0.5 mL activator solution (110 nmol borate, 0.22 mM stock solution in methylcyclohexane; for precatalyst $\text{Ap}^{\text{OMe}}\text{Imi}^{\text{H}}\text{TiBn}_2$: 1.1 µmol borate, 2.2 mM stock solution) and 0.5 mL precatalyst solution (100 nmol, 0.2 mM stock solution in methylcyclohexane; for precatalyst $\text{Ap}^{\text{OMe}}\text{Imi}^{\text{H}}\text{TiBn}_2$: 1.0 µmol, 2 mM stock solution) were injected. The ethylene pressure was kept constant during the run to within 0.1 bar of the initial pressure by replenishing the gas flow. After the desired ethylene volume was consumed, the ethylene flow stopped, 1 mL diluted HCl_{aq} added, and the reactor cooled to 0 °C (Attention! 1-butene is a liquid gas! $\text{Bp} = -6.26$ °C at 1 bara, do not exceed 75 °C when using a glass autoclave!). The pressure was released, internal standard added, and the solution analyzed by GC to determine the product distribution. The activity was calculated based on the ethylene flow.

General procedure for 1-butene/ethylene co-oligomerization

All 1-butene/ethylene co-oligomerization reactions were carried out in a Büchi 50 mL glass autoclave equipped with a Bronkhorst HIGH-TECH EI-FLOW meter, a mechanical stirrer, injection systems and a 10 bar over pressure valve. Large-scale reactions were carried out in a Büchi 1 L stainless steel autoclave. The injection systems were secured with rubber septa to avoid loss of 1-butene during injection. The reactors were temperature and pressure controlled and the runs were conducted in semi batch mode (ethylene was added by replenishing flow to keep the pressure constant). Prior to use, the reactor was evacuated and heated for 30 min at 50 °C, charged with 1-butene via condensation and additional solvent (for 50 mmol 1-butene runs: $V_{\text{SUM}} = 15$ mL; for large-scale reactions: no additional solvent), brought to the desired temperature and stirred at 1000 rpm. After pressurizing with ethylene at the desired pressure the autoclave was equilibrated for 5 minutes. Subsequently, 0.5 mL TIBA scavenger (for 50 mmol 1-butene runs: 30 µmol, 0.06 M stock solution; for large-scale reactions: 200 µmol, 0.4 M stock solution), 0.5 mL activator solution (for 50 mmol 1-butene runs: 110 nmol borate, 0.22 mM stock solution in methylcyclohexane; for large-scale reactions: 75 µmol d-MAO, 0.15 M, stock solution in cumene) and 0.5 mL precatalyst solution (for 50 mmol 1-

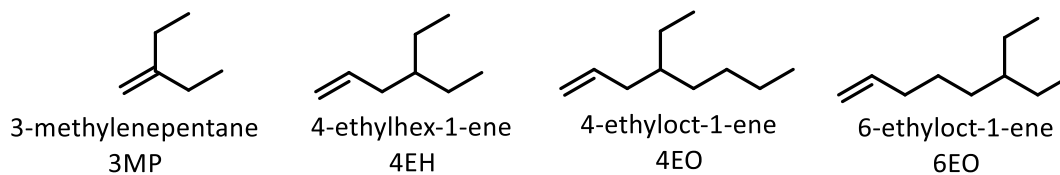
butene runs: 100 nmol, 0.2 mM stock solution in methylcyclohexane; for large-scale reactions: 500 nmol, 1.0 mM stock solution in methylcyclohexane) were injected. The ethylene pressure was kept constant during the run to within 0.1 bar of the initial pressure by replenishing the gas flow. After the desired ethylene volume was consumed, the ethylene flow was stopped, 1 mL diluted HCl_{aq} added, and the reactor cooled to 0 °C (Attention! 1-butene is a liquid gas! Bp = -6.26 °C at 1 bara, do not exceed 75 °C when using a glass autoclave!). The pressure was released, internal standard added, and the solution analyzed by GC to determine the product distribution. The activity was calculated based on the ethylene flow.

General procedure for ethylene tri-/tetramerization

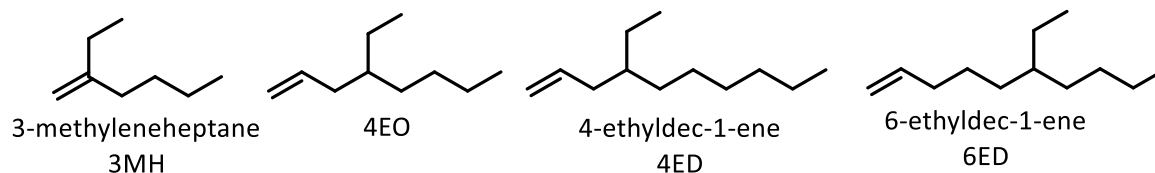
All ethylene tri-/tetramerization reactions were carried out in a Büchi 50 mL glass autoclave equipped with a Bronkhorst HIGH-TECH EI-FLOW meter, a mechanical stirrer, injection systems and a 10 bar over pressure valve. Prior to use, the reactor was evacuated and heated for 30 min at 50 °C, brought to the desired temperature, charged with 8 mL solvent, and stirred at 1000 rpm. After pressurizing with ethylene at the desired pressure the autoclave was equilibrated for 5 minutes. Subsequently, 0.5 mL TIBA scavenger (30 μmol , 0.06 M stock solution), 0.5 mL activator solution (For borate and $\text{Al}(\text{OPh}^{\text{F}})_3$: 330 nmol, 0.6 mM stock solution; for d-MAO: 75 μmol , 0.15 M, stock solution) and 0.5 mL precatalyst solution (300 nmol, 0.6 mM stock solution) were injected. The ethylene pressure was kept constant during the run to within 0.1 bar of the initial pressure by replenishing the gas flow. After the desired ethylene volume was consumed, the ethylene flow was stopped, 1 mL diluted HCl_{aq} was added, and the reactor was cooled to 0 °C (Attention! 1-butene is a liquid gas! bp = -6.26 °C at 1 bara, do not exceed 75 °C when using a glass autoclave!). The pressure was released, internal standard added, and the solution analyzed by GC to determine the product distribution. The activity was calculated based on the ethylene flow.

Results of the ethylene oligomerization

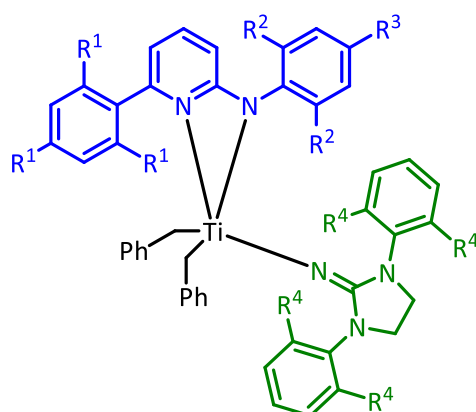
Major co-oligomer products (1-butene + ethylene)



Major co-oligomer products (1-hexene + ethylene)



Precatalysts



Ap^{6Me}: R¹ = R² = R³ = Me

Ap^{9Me}: R¹ = *i*Pr; R² = R³ = Me

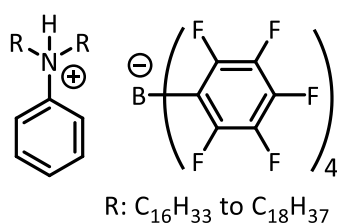
Ap^{*}: R¹ = *i*Pr; R² = *i*Pr; R³ = H

Imi^H: R⁴ = H

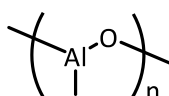
Imi^{Me}: R⁴ = Me

Precatalyst	Ap	Imi
1	6Me	Me
2	9Me	Me
3	*	Me
4	9Me	H

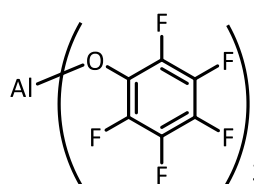
Activators



borate

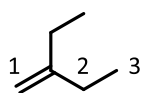


d-MAO



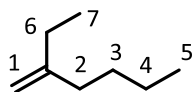
Al(Ph^F)₃

Figure S 5: Main co-oligomer products of the ethylene oligomerization (top) using catalyst systems consisting of precatalysts 1 – 4 (middle) and activators (bottom).



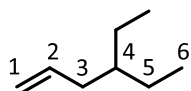
3-methylenepentane (C_6H_{12} , $M = 84.16$ g/mol): 1H -NMR (399 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 0.97$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, H^3), 1.94 (qt, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 4H, H^2), 4.81 (quint, $J = 1.2$ Hz, 2H, H^1) ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 12.64, 29.22, 106.90, 152.91$ ppm.



3-methyleneheptane (C_8H_{16} , $M = 112.22$ g/mol): 1H -NMR (399 MHz, $CDCl_3$, 20 °C):

$\delta = 0.91$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, H^3), 1.94 (qt, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 4H, H^2), 4.81 (quint, $J = 1.2$ Hz, 2H, H^1) ppm. ^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 12.64, 29.22, 106.90, 152.91$ ppm.



4-ethylhex-1-ene (C_8H_{16} , $M = 112.22$ g/mol): 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 20 °C):

$\delta = 0.85$ (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, H^6), 1.21 – 1.32 (m, 5H, $H^{4,5}$), 2.00 – 2.04 (m, 2H, H^3), 4.95 – 5.02 (m, 2H, H^2), 5.77 (ddt, $J = 17.2, 10.1, 7.2$ Hz, 1H, H^1) ppm. ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 20 °C): $\delta = 11.12, 25.41, 37.40, 40.61, 115.51, 137.91$ ppm.

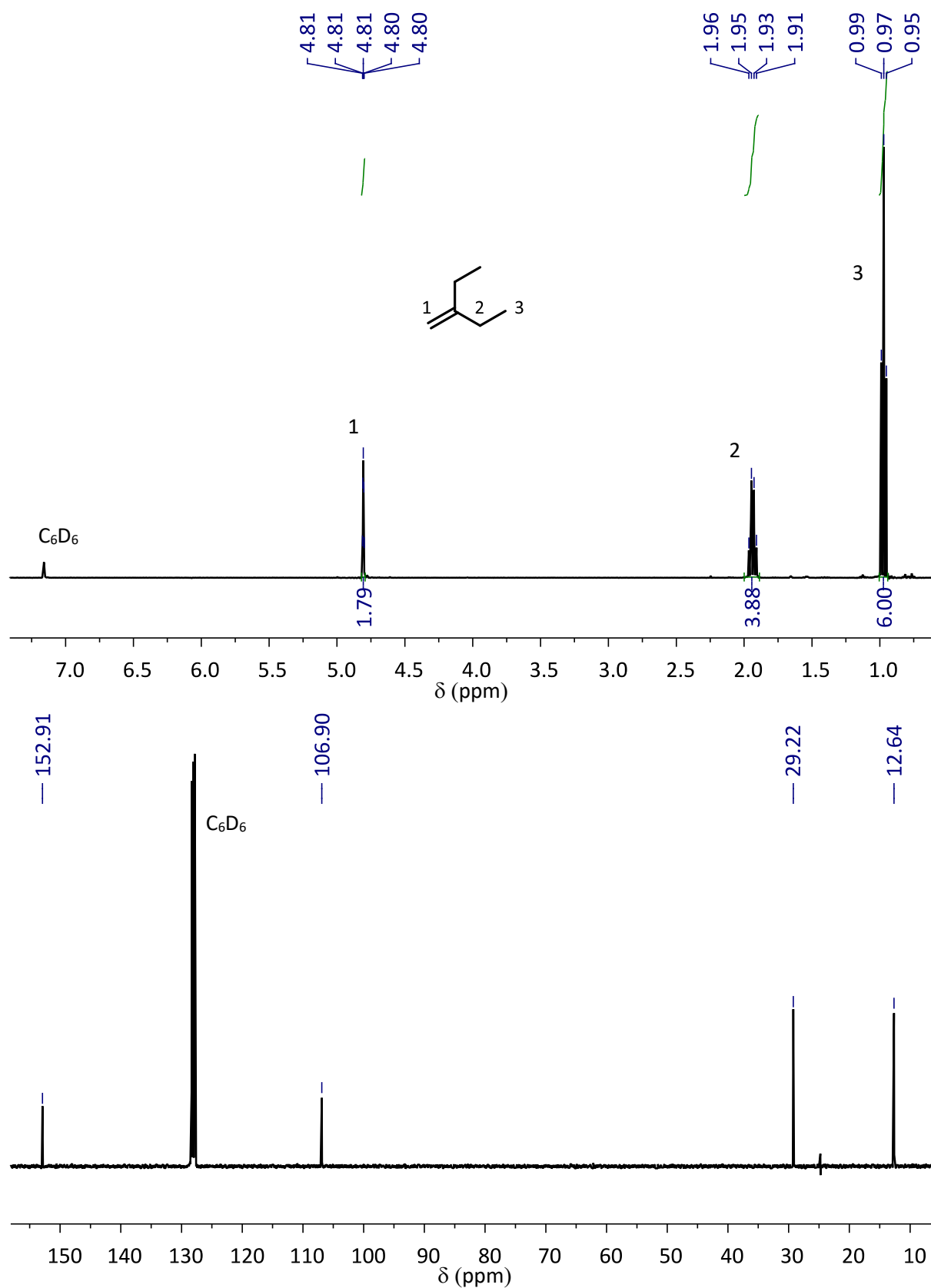


Figure S 6: ¹H-NMR spectrum (399 MHz, 20 °C, C₆D₆) and ¹³C-NMR spectrum (101 MHz, C₆D₆, 20 °C) of 3MP.

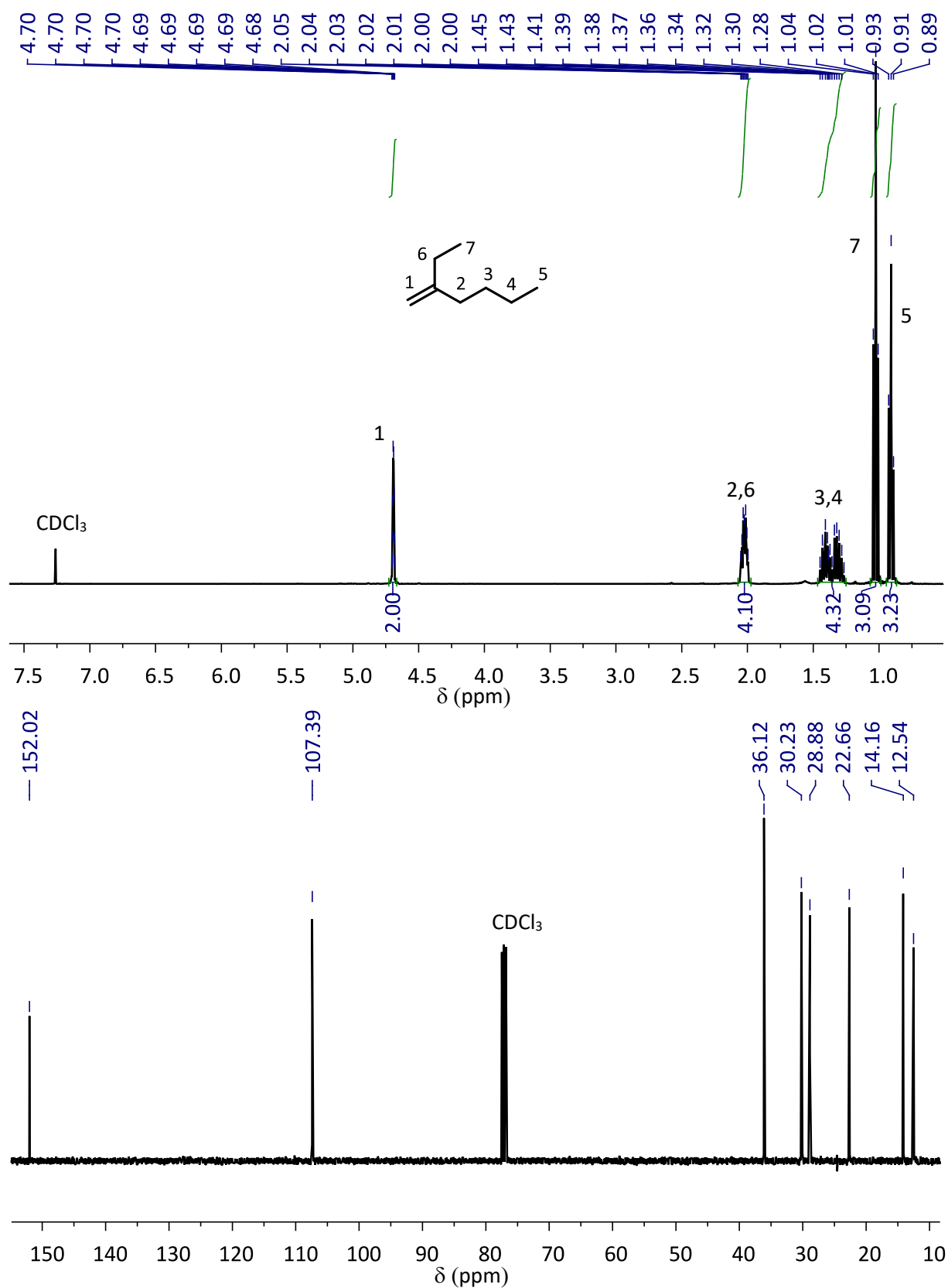


Figure S 7: ¹H-NMR spectrum (399 MHz, 20 °C, CDCl₃) and ¹³C-NMR spectrum (101 MHz, CDCl₃, 20 °C) of 3MH.

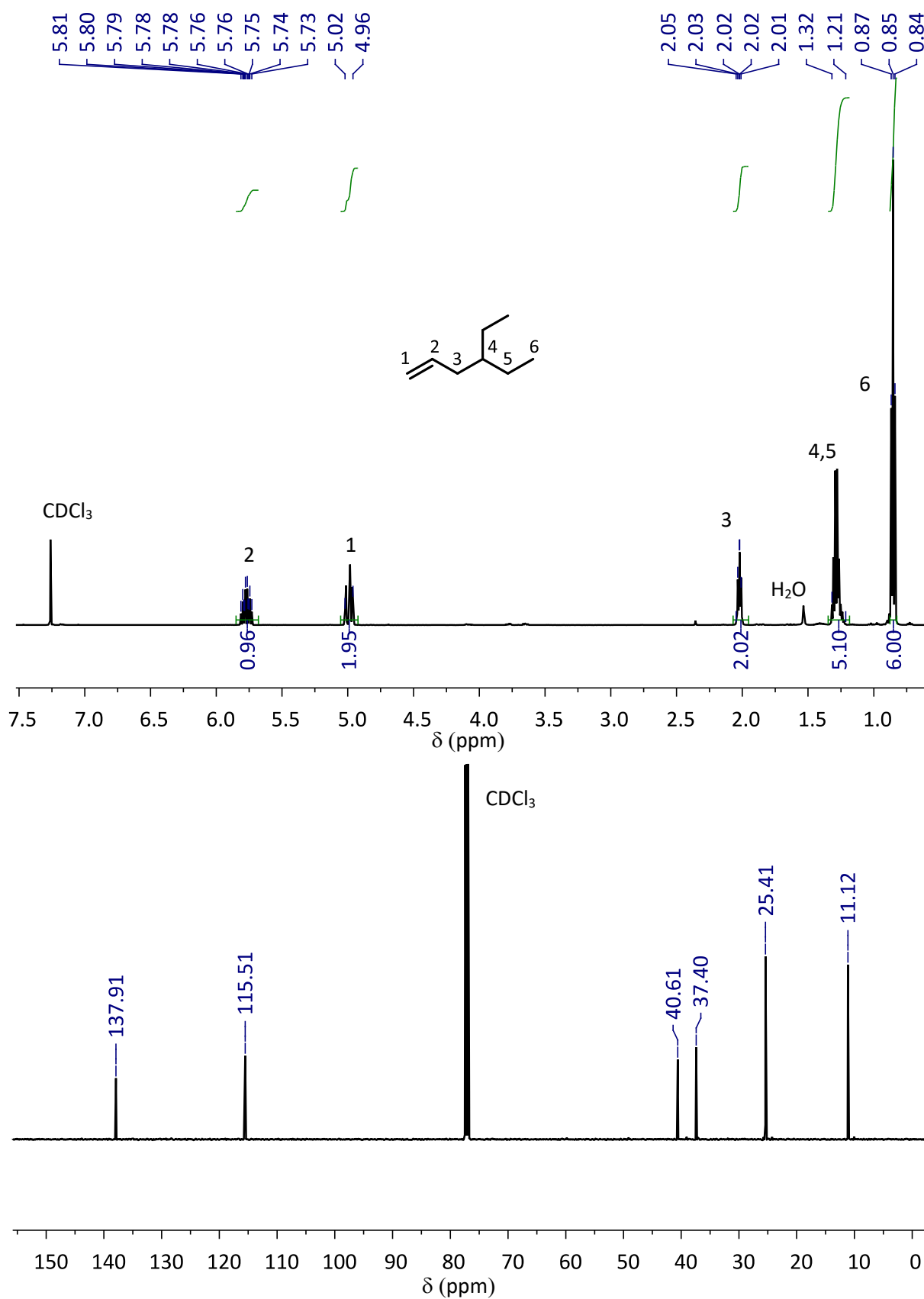


Figure S 8: ¹H-NMR spectrum (500 MHz, 20 °C, CDCl₃) and ¹³C-NMR spectrum (125 MHz, CDCl₃, 20 °C) of 4EH.

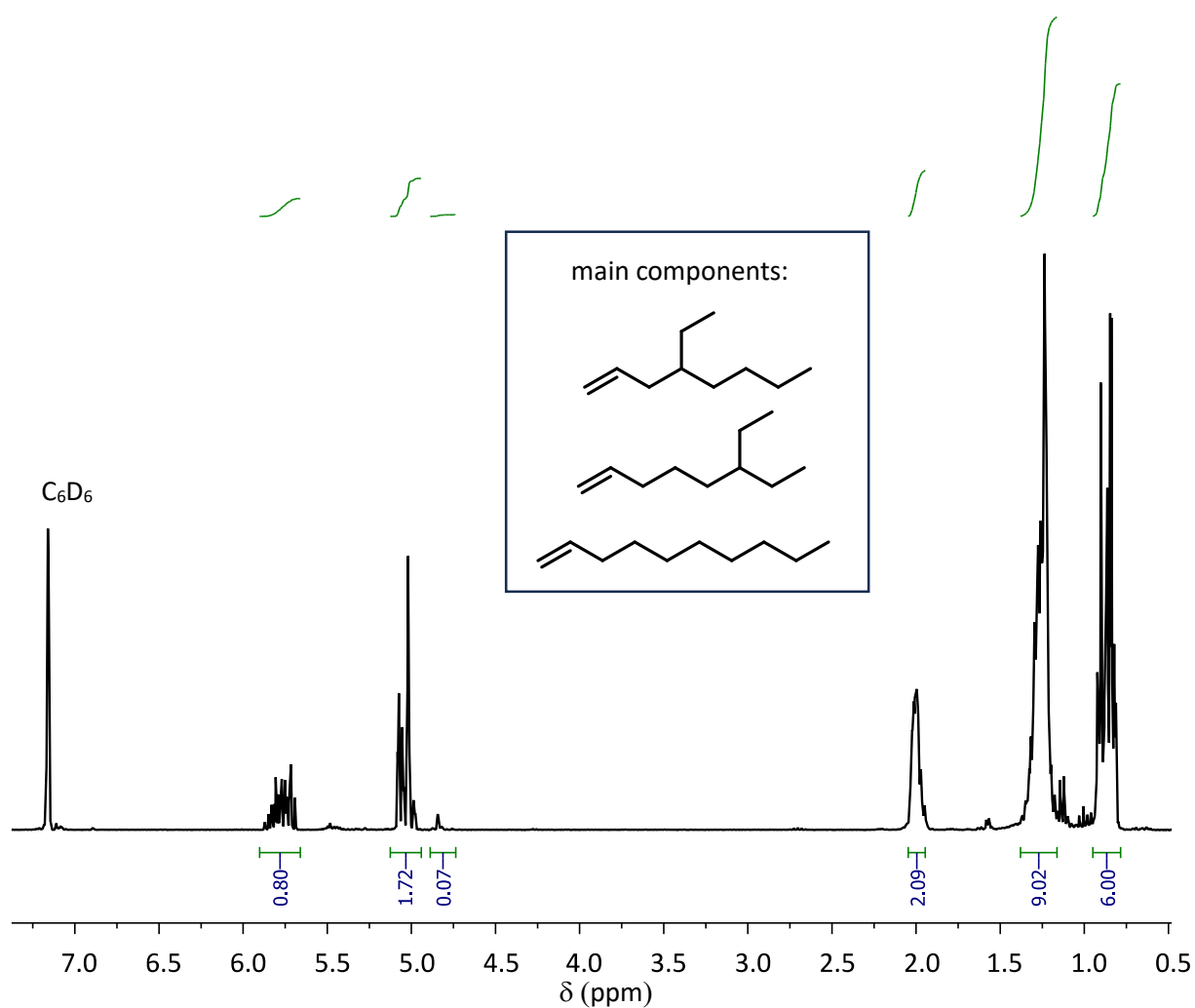


Figure S 9: ^1H -NMR spectrum (300 MHz, 20 °C, C_6D_6) of the C10-fraction after distillation which was produced using 3 in the ethylene tetramerization (table S 10, entry 29). The main components include 1-decene, 4EO and 6EO.

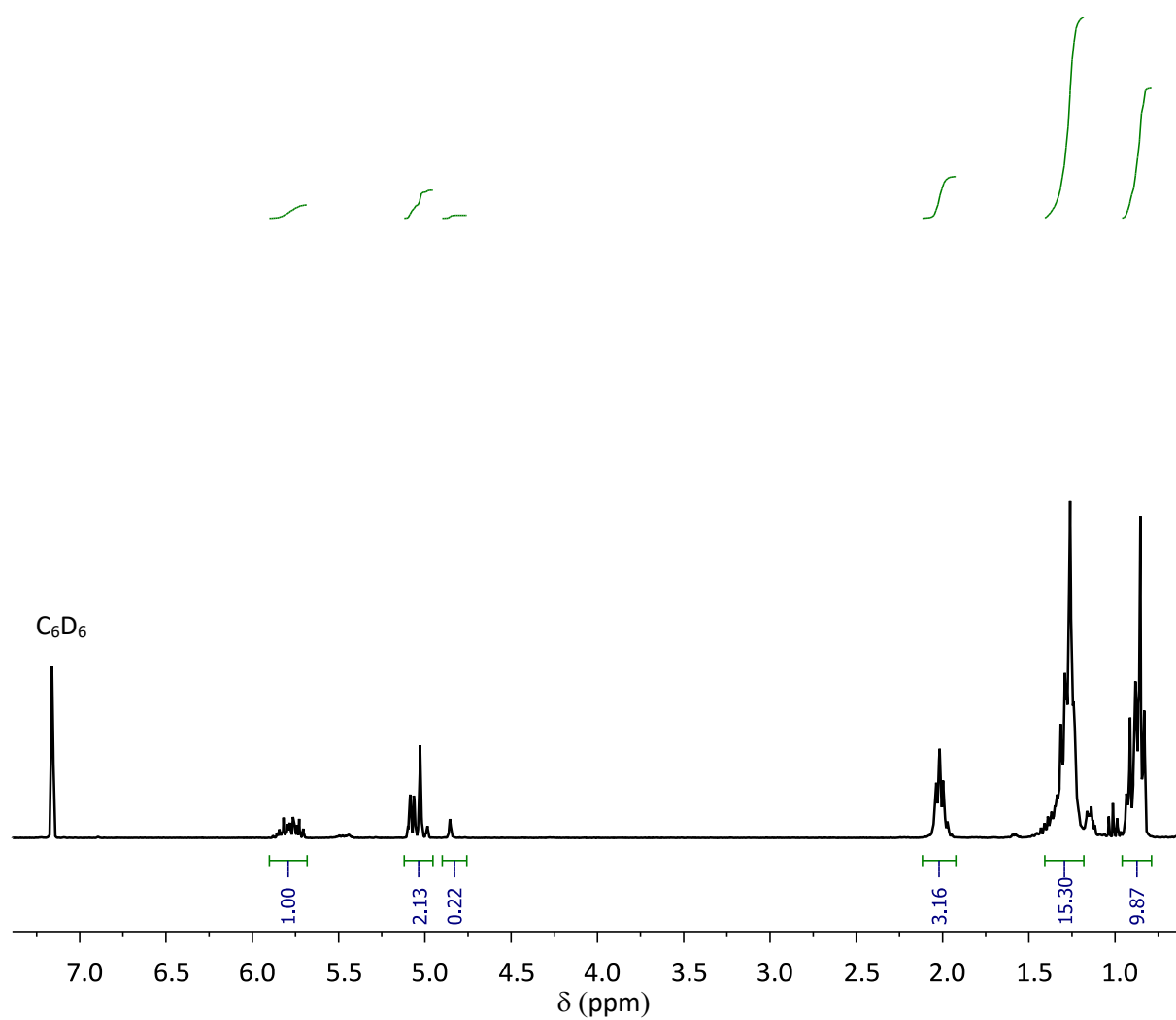


Figure S 10: ^1H -NMR spectrum (300 MHz, 20 °C, C_6D_6) of the C12-fraction after distillation which was produced using 3 in the ethylene tetramerization (table S 10, entry 29).

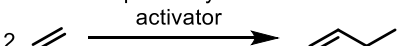
				
Entry	precatalyst	α	x(linear) / mol-%	Activity / kg _{Eth} mol _{Ti} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
1	1	0.11	99	204 000
2	2	0.10	97	364 900
3	3	0.20	98	147 200
4	4	0.33	99	7 000

Table S 4: Overall mass and wt-% of the ethylene oligomerization runs (precatalyst comparison study; table S 1).

Entry	m(1But) / mg (wt-%)	m(1Hex) / mg (wt-%)	m(1Oct) / mg (wt-%)	m(1Dec) / mg (wt-%)	m(co-oligomers) / mg (wt-%)
1	257 (76)	42 (13)	6 (2)	1 (<1)	6 (2)
2	257 (82)	39 (12)	5 (2)	1 (<1)	11 (4)
3	215 (69)	65 (21)	17 (5)	5 (2)	12 (4)
4	160 (51)	79 (25)	35 (11)	24 (7)	15 (5)

19

Table S 5: Influence of the precatalyst (1 - 3) on the co-oligomerization of 1-butene and ethylene.

Entry	Precatalyst AplmiTiBn ₂	Co-oligomers / mol-%					α	Activity / kg _{Eth} mol _{Ti} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
		3MP	4EH	4EO	6EO	C12		
5	1	46	39	7	2	3	0.12	9 300
6	2	38	46	5	4	5	0.11	14 300
7	3	10	69	5	8	7	0.20	11 800

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 100 \text{ nmol}$; activator: borate; $\frac{n(\text{borate})}{n(\text{Ti})} = 1.1$; scavenger: $n(\text{TIBA}) = 30 \mu\text{mol}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $p(\text{eth}) = 1.7 \text{ bar}$; $V(\text{eth}) = 1 \text{ L}_n$; $n(1\text{-butene}) = 50 \text{ mmol}$; solvent: methylcyclohexane; $V(\text{sum}) = 15 \text{ mL}$; internal standard: cumene or methylcyclohexane; selectivity based on hetero-oligomer distribution.

Table S 6: Overall mass and wt-% of the co-trimerization of 1-butene and ethylene using precatalyst 1 - 3 (table S 5).

Entry	m(1But) / mg (wt-%)	m(1Hex) / mg (wt-%)	m(1Oct) / mg (wt-%)	m(3MP) / mg (wt-%)	m(4EH) / mg (wt-%)	m(3MH) / mg (wt-%)	m(4EO) / mg (wt-%)	m(6EO) / mg (wt-%)	m(C12) / mg (wt-%)
5	671 (39)	121 (7)	40 (2)	323 (19)	368 (22)	30 (2)	85 (5)	26 (2)	42 (2)
6	471 (24)	78 (4)	11 (1)	419 (21)	665 (34)	29 (1)	90 (5)	72 (4)	73 (4)
7	550 (28)	165 (8)	47 (2)	65 (3)	591 (30)	< 1 (< 1)	55 (3)	87 (4)	76 (4)

No polymer formation was observed. 1-Butene content was calculated using the α -value.

Table S 7: Co-oligomerization of 1-butene and ethylene using $Ti(OBu)_4/AlEt_3$ (Alphabutol type catalyst).

Entry	Co-oligomers / mol-%				Activity / $kg_{Eth} mol_{Ti}^{-1} h^{-1} bar^{-1}$
	3MP	3-methylpent-1-ene	3-methylpentane	C8	
8	57	29	5	9	4

Reaction conditions: $n(Ti(OBu)_4) = 300 \mu mol$; activator: $AlEt_3$; $\frac{n(Al)}{n(Ti)} = 3$; $T = 20 \text{ }^\circ C$; $p(eth) = 1.7 \text{ bar}$; $V(eth) = 1 L_n$; $n(1\text{-butene}) = 50 \text{ mmol}$; solvent: methylcyclohexane; $V(sum) = 15 \text{ mL}$; internal standard: cumene; selectivity based on hetero-oligomer distribution.

Table S 8: Overall mass and wt-% of the co-oligomerization of 1-butene and ethylene using $Ti(OBu)_4/AlEt_3$ (table S 7).

Entry	m(1But) / mg (wt-%)	m(1Hex) / mg (wt-%)	m(3MP) / mg (wt-%)	m(3Me1Pente ne) / mg (wt-%)	m(3MePent ane) / mg (wt-%)	m(C8) / mg (wt-%)	m(Polymer) / mg (wt-%)
8	1130 (78)	14 (1)	158 (11)	80 (6)	15 (1)	33 (2)	5 (< 1)

Table S 9: Ethylene solubility in methylcyclohexane as the solvent at various temperatures and ethylene pressures. The solubilities were determined via gravimetric measurements with different 1-butene volumes, ethylene pressures and temperatures.

T (°C)	p (bara)	c(ethylene) ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}}$)
-10	1.5	376 ± 10
	2.0	457 ± 13
	2.5	601 ± 16
0	1.5	289 ± 5
	2.0	352 ± 10
	2.5	435 ± 7
10	1.5	241 ± 5
	2.0	319 ± 14
	2.5	376 ± 7
20	1.5	219 ± 7
	2.0	266 ± 5
	2.5	303 ± 7

Table S 10: Influence of temperature, ethylene pressure, ethylene volume, solvent, and activator on the ethylene trimerization using precatalyst 1.

Entr y	Act. (solv.)	V / L _n	T / °C (p / bar)	Co-oligomers / mol-%					α	Activity / kg _{Eth} mol _{Ti} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
				3MP	3MH	4EH	4EO+6EO	C12		
9	d-MAO (MeCy)	1	20 (1.7)	35	4	36	18	5	0.12	35 600
10	Al(OPh ^F) ₃ (MeCy)	1	20 (1.7)	38	3	41	13	3	0.10	17 200
11	borate (MeCy)	1	20 (1.7)	40	4	33	16	6	0.13	40 100
12	borate (cumene)	1	20 (1.7)	35	4	34	19	6	0.14	57 500
13	borate (C ₆ H ₅ Cl)	1	20 (1.7)	36	3	37	17	5	0.12	56 000
14	borate (MeCy)	1	20 (3.0)	29	3	37	22	7	0.17	68 300
15	borate (MeCy)	1	- 10 (0.9)	58	4	25	10	2	0.08	50 000
16	borate (MeCy)	1	0 (1.2)	55	3	28	11	2	0.09	62 700
17	d-MAO (MeCy)	1	0 (1.2)	50	3	35	10	2	0.08	55 100
18	borate (MeCy)	1	0 (3.0)	35	3	36	20	5	0.15	144 000
19	borate (MeCy)	0.5	0 (1.2)	54	1	29	11	5	0.10	65 900
20	borate (MeCy)	3	0 (1.2)	50	4	28	12	5	0.11	11 900

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 300 \text{ nmol}$; activator: d-MAO, borate or $\text{Al}(\text{OPh}^{\text{F}})_3$; $\frac{n(\text{d-MAO})}{n(\text{Ti})} = 250$; $\frac{n(\text{borate})}{n(\text{Ti})} = \frac{n(\text{Al}(\text{OPh}^{\text{F}})_3)}{n(\text{Ti})} = 1.1$ scavenger: $n(\text{TIBA}) = 30 \text{ } \mu\text{mol}$; $V(\text{solvent}) = 10 \text{ mL}$; internal standard: cumene or methylcyclohexane; selectivity based on hetero-oligomer distribution.

Table S 11: Overall mass and wt-% of the ethylene trimerization (table S 10).

Entry	m(1But) / mg (wt- %)	m(1Hex) / mg (wt-%)	m(1Oct) / mg (wt- %)	m(3MP) / mg (wt-%)	m(4EH) / mg (wt- %)	m(3MH) / mg (wt-%)	m(4EO) / mg (wt- %)	m(6EO) / mg (wt- %)	m(C12) /mg (wt-%)
9	936 (75)	168 (13)	27 (2)	31 (2)	42 (3)	4 (< 1)	24 (2)	3 (< 1)	9 (1)
10	992 (79)	149 (12)	21 (2)	27 (2)	38 (3)	3 (< 1)	14 (1)	2 (< 1)	4 (< 1)
11	941 (75)	183 (14)	32 (3)	27 (2)	29 (2)	3 (< 1)	15 (1)	2 (< 1)	6 (< 1)
12	885 (71)	186 (15)	37 (3)	34 (3)	44 (4)	5 (< 1)	27 (2)	4 (< 1)	11 (1)
13	919 (73)	165 (13)	28 (2)	36 (3)	50 (4)	4 (< 1)	26 (2)	4 (< 1)	10 (1)
14	869 (70)	222 (18)	50 (4)	21 (2)	36 (3)	3 (< 1)	23 (2)	4 (< 1)	11 (1)
15	973 (78)	117 (9)	13 (1)	72 (6)	42 (3)	7 (1)	19 (2)	2 (< 1)	6 (< 1)
16	958 (77)	129 (10)	16 (1)	66 (5)	45 (4)	5 (< 1)	20 (2)	1 (< 1)	6 (< 1)
17	978 (78)	117 (9)	11 (1)	58 (5)	56 (5)	4 (< 1)	15 (1)	4 (< 1)	5 (< 1)
18	910 (73)	205 (16)	41 (3)	23 (2)	32 (3)	3 (< 1)	19 (2)	3 (< 1)	7 (1)
19	491 (79)	74 (12)	10 (2)	22 (4)	16 (3)	2 (< 1)	7 (1)	1 (< 1)	2 (< 1)
20	2318 (62)	382 (10)	55 (1)	391 (10)	290 (8)	50 (1)	139 (4)	18 (< 1)	73 (2)

No polymer formation was observed. 1-Butene content was calculated using the α -value.

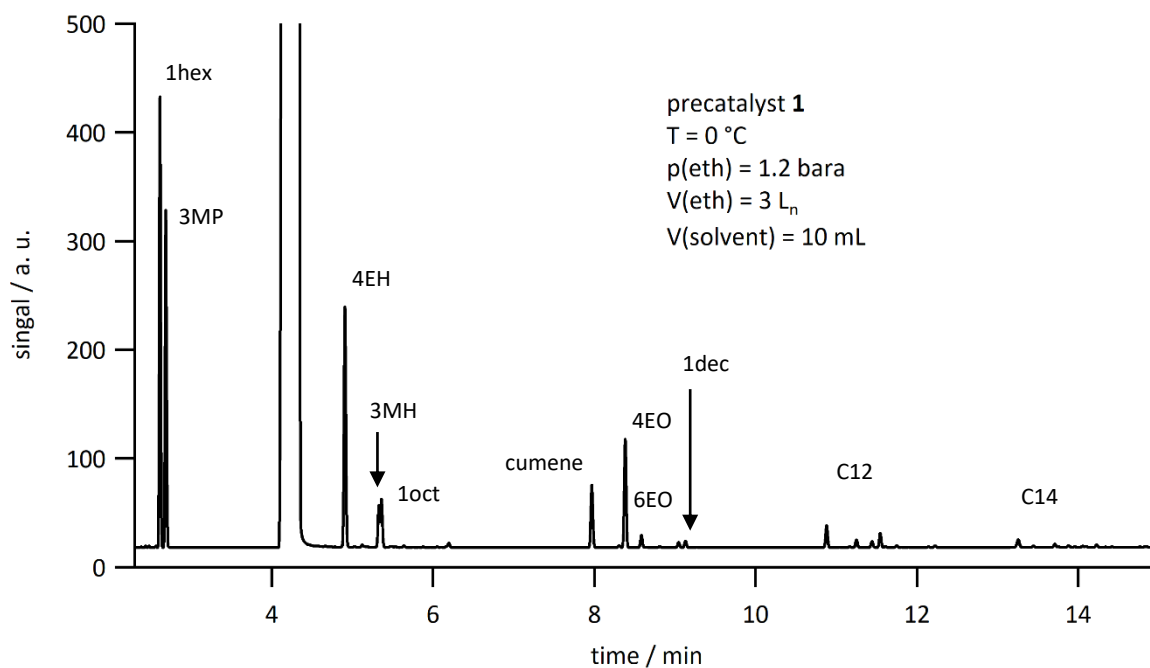


Figure S 11: Gas chromatogram of the products obtained from the ethylene trimerization run at 0 °C and 1.2 bara pressure using precatalyst 1 (Table S10, entry 20, 3 L_n ethylene).

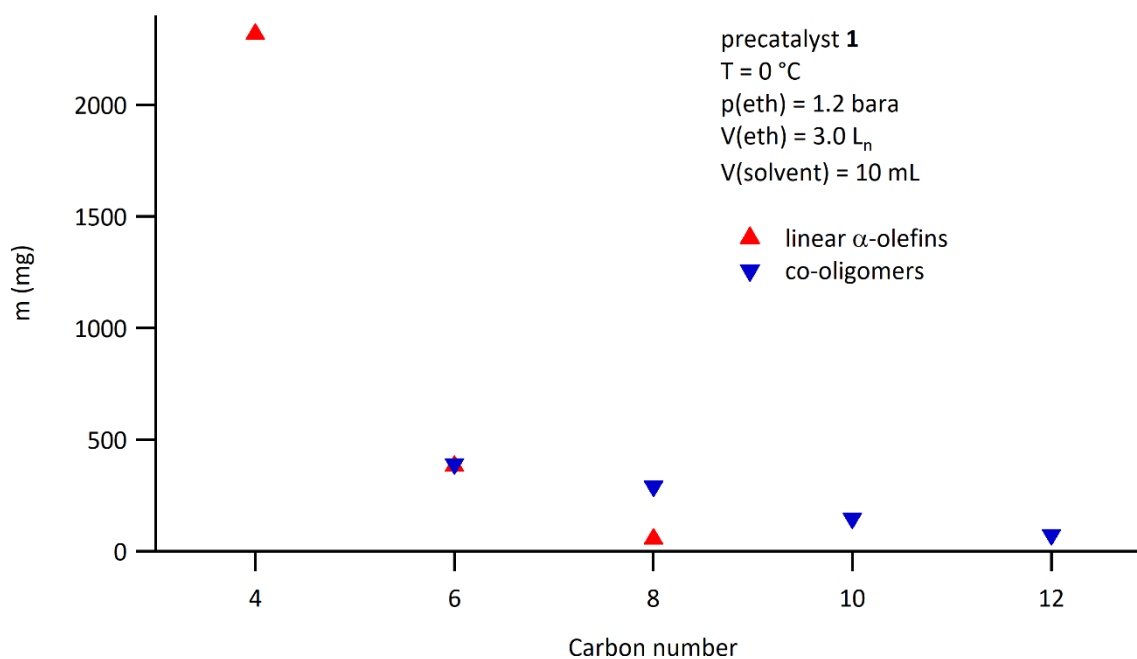


Figure S 12: Plot of detected olefin masses (GC) against the carbon number from ethylene trimerization (table S 10, entry 20).

Table S 12: Influence of temperature, ethylene pressure, ethylene volume, solvent, and activator on the ethylene tetramerization using precatalyst 3.

4 $\xrightarrow[\text{Activator}]{3}$

Entry	Act. (solv.)	V / L _n	T / °C (p / bar)	Co-oligomers / mol-%					α	Activity / kg _{Eth} mol _{Ti} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
				3MP	3MH	4EH	4EO+6EO	C12		
21	d-MAO (MeCy)	1	20 (1.7)	7	< 1	59	26	9	0.20	39 700
22	Al(OPh ^F) ₃ (MeCy)	1	20 (1.7)	/	/	/	/	/	/	/
23	borate (MeCy)	1	20 (1.7)	9	< 1	55	25	8	0.21	40 700
24	d-MAO (cumene)	1	20 (1.7)	7	< 1	55	28	8	0.22	27 800
25	d-MAO (C ₆ H ₅ Cl)	1	20 (1.7)	8	< 1	56	25	8	0.19	22 500
26	d-MAO (MeCy)	1	20 (3.0)	5	< 1	48	29	13	0.25	32 000
27	d-MAO (MeCy)	1	- 10 (0.9)	13	< 1	66	17	3	0.12	25 400
28	d-MAO (MeCy)	1	0 (1.2)	10	< 1	64	20	5	0.15	7 000
29	RIBS (MeCy)	1	0 (1.2)	13	< 1	58	20	6	0.16	10 200
30	d-MAO (MeCy)	1	0 (3.0)	8	< 1	57	25	8	0.19	39 300
31	d-MAO (MeCy)	0.5	0 (1.2)	11	< 1	67	18	4	0.15	111 900
32	d-MAO (MeCy)	3	0 (1.2)	10	< 1	62	19	6	0.15	4 900

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 300 \text{ nmol}$; activator: d-MAO, borate or $\text{Al}(\text{OPh}^{\text{F}})_3$; $\frac{n(\text{d-MAO})}{n(\text{Ti})} = 250$; $\frac{n(\text{borate})}{n(\text{Ti})} = \frac{n(\text{Al}(\text{OPh}^{\text{F}})_3)}{n(\text{Ti})} = 1.1$ scavenger: $n(\text{TIBA}) = 30 \mu\text{mol}$; $V(\text{solvent}) = 10 \text{ mL}$; internal standard: cumene or methylcyclohexane; selectivity based on hetero-oligomer distribution.

Table S 13: Overall mass and wt-% of the ethylene tetramerization (table S 12).

Entry	m(1But) / mg (wt- %)	m(1Hex) / mg (wt-%)	m(1Oct) / mg (wt- %)	m(3MP) / mg (wt-%)	m(4EH) / mg (wt- %)	m(3MH) / mg (wt-%)	m(4EO) / mg (wt- %)	m(6EO) / mg (wt- %)	m(C12) /mg (wt-%)
21	779 (62)	245 (20)	64 (5)	7 (1)	79 (6)	< 1 (< 1)	35 (3)	10 (1)	12 (1)
22	/	/	/	/	/	/	/	/	/
23	809 (65)	255 (20)	70 (6)	6 (< 1)	48 (4)	< 1 (< 1)	20 (2)	8 (1)	11 (1)
24	770 (62)	242 (19)	69 (6)	7 (1)	75 (6)	< 1 (< 1)	34 (3)	12 (1)	17 (1)
25	810 (65)	231 (18)	58 (5)	7 (1)	71 (6)	< 1 (< 1)	30 (2)	9 (1)	15 (1)
26	713 (57)	267 (21)	90 (7)	5 (< 1)	62 (5)	< 1 (< 1)	34 (3)	13 (1)	24 (2)
27	913 (73)	164 (13)	25 (2)	13 (1)	91 (7)	11 (1)	24 (2)	6 (< 1)	7 (< 1)
28	845 (68)	190 (15)	37 (3)	12 (1)	103 (8)	< 1 (< 1)	33 (3)	9 (1)	12 (1)
29	853 (68)	189 (15)	35 (3)	15 (1)	91 (7)	1 (< 1)	31 (3)	10 (1)	14 (1)
30	830 (66)	236 (19)	60 (5)	6 (< 1)	56 (4)	< 1 (< 1)	23 (2)	8 (1)	12 (1)
31	444 (71)	100 (16)	19 (3)	5 (1)	38 (6)	< 1 (< 1)	9 (1)	3 (< 1)	4 (1)
32	2080 (55)	468 (12)	97 (3)	80 (2)	630 (17)	4 (< 1)	199 (5)	45 (1)	95 (3)

No polymer formation was observed. 1-Butene content was calculated using the α -value.

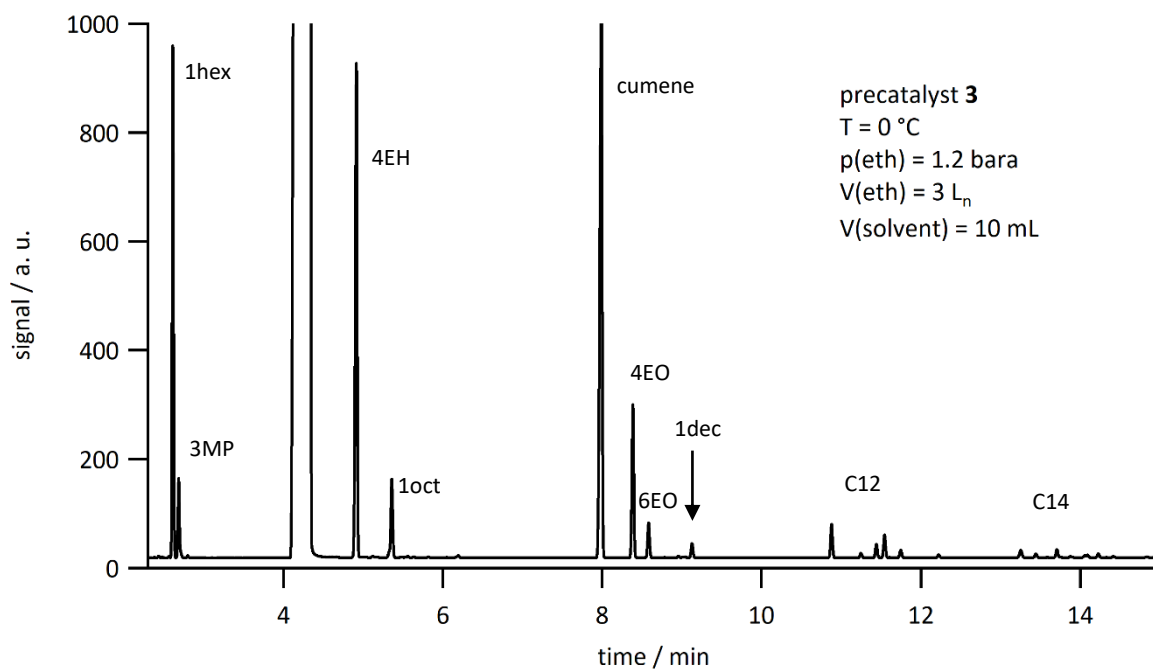


Figure S 13: Gas chromatogram of the products obtained from the ethylene trimerization run at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 1.2 bara pressure using precatalyst **3** (table S12, entry 32, 3 L_n ethylene).

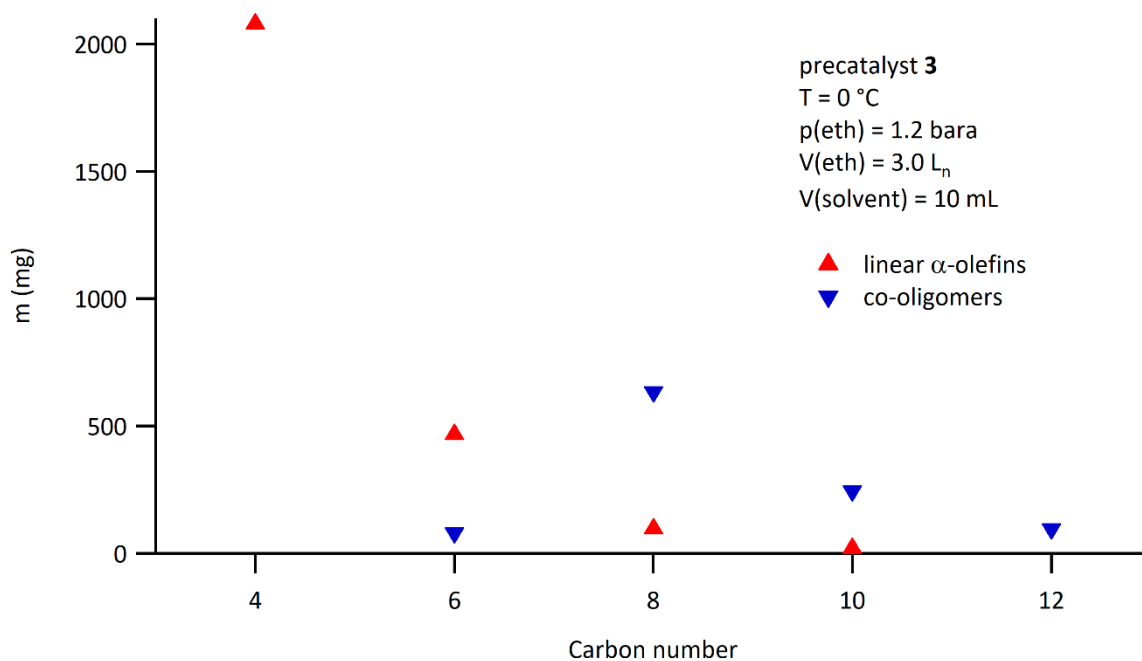


Figure S 14: Plot of detected olefin masses (GC) against the carbon number from ethylene tetramerization (table S 12, entry 32).

Table S 14: Influence of the ethylene consumption on the co-oligomerization of 1-butene and ethylene using precatalyst 3.

Entry	V(eth) / L _n	Co-oligomers / mol-%				
		3MP	4EH	3MH	4EO+6EO	C12
33	10	7	76	<1	11	4
34	20	7	74	<1	12	5
35	50	7	71	<1	13	6
36	100	7	68	<1	14	7
37	120	8	66	<1	14	8

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 0.5 \mu\text{mol}$; $n(\text{TIBA}) = 200 \mu\text{mol}$; $\frac{n(\text{dMAO})}{n(\text{Ti})} = 250$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $p(\text{eth}) = 4.0 \text{ bar}$; $V(1\text{-butene}) = 200 \text{ mL}$; internal standard: cumene; selectivity based on co-oligomer distribution.

$\alpha(\text{lin. olefins}) = 0.21$; activity: $9100 \frac{\text{kg}(\text{eth})}{\text{mol h bar}}$.

Table S 15: Overall mass and wt-% of the large-scale co-oligomerization of 1-butene and ethylene using 3 (table S 14).

Entry	m(1But) / g (wt-%)	m(1Hex) / g (wt-%)	m(1Oct) / g (wt-%)	m(3MP) / g (wt-%)	m(4EH) / g (wt-%)	m(3MH) / g (wt-%)	m(4EO) / g (wt-%)	m(6EO) / g (wt-%)	m(C12) / g (wt-%)
33	5.40 (32)	1.70 (10)	0.47 (3)	0.43 (3)	6.54 (39)	0.01 (<1)	0.37 (2)	0.84 (5)	0.57 (3)
34	10.94 (33)	3.45 (10)	1.05 (3)	0.82 (2)	12.26 (37)	0.03 (<1)	0.86 (3)	1.66 (5)	1.23 (4)
35	29.12 (36)	9.17 (11)	2.60 (3)	1.89 (2)	25.96 (32)	0.07 (<1)	2.65 (3)	3.33 (4)	3.29 (4)
36	59.09 (37)	18.61 (12)	5.13 (3)	3.77 (2)	47.82 (30)	0.21 (<1)	6.79 (4)	5.71 (4)	7.43 (5)
37	70.17 (36)	22.10 (11)	5.91 (3)	5.02 (3)	56.81 (29)	0.24 (<1)	9.01 (5)	6.54 (3)	9.93 (5)

No polymer formation was observed. 1-Butene content was calculated using the α -value.

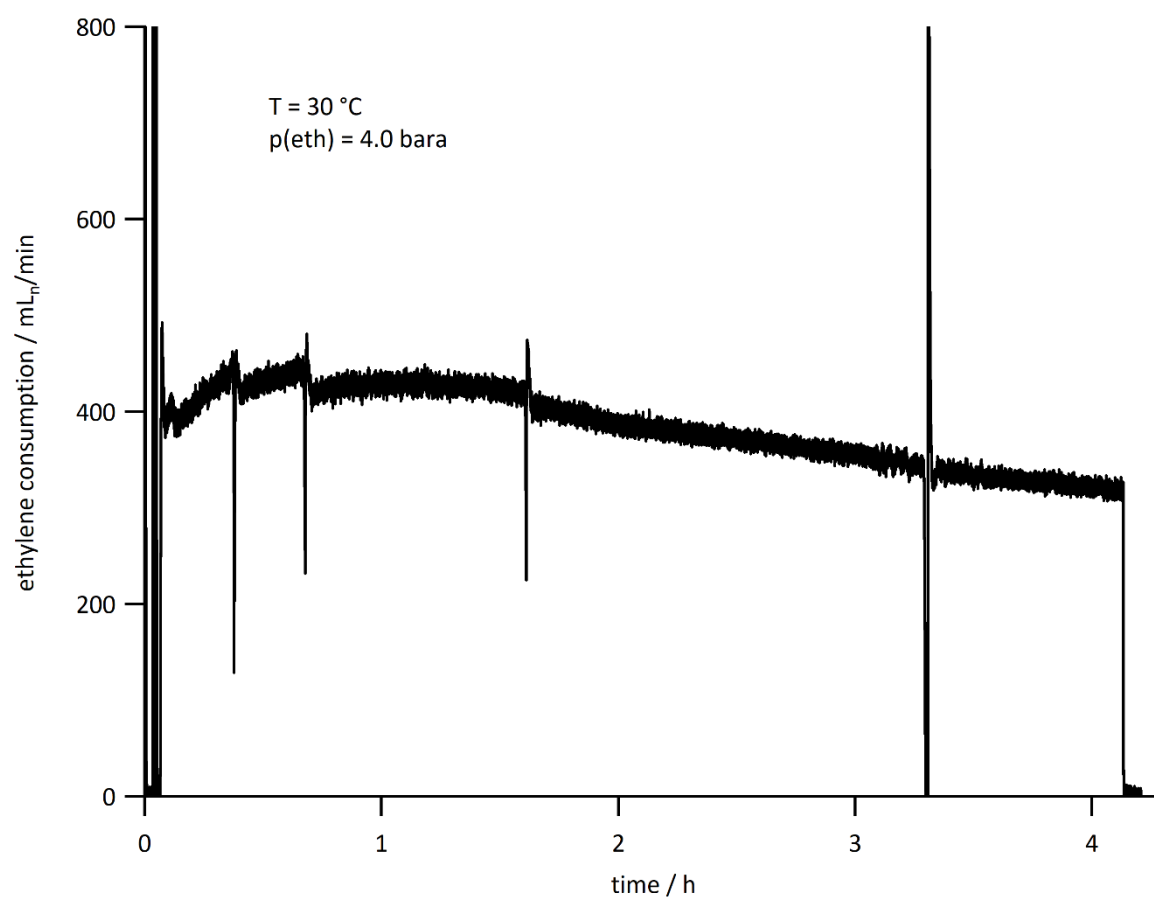


Figure S 15: Ethylene consumption plot of the 1-butene/ethylene co-oligomerization run over several hours using 3 (table S 14 entries 33 – 37). The sharp cuts visible in the ethylene uptake mark points of sample collection. For this purpose, the mechanical stirring was stopped for a short period of time.

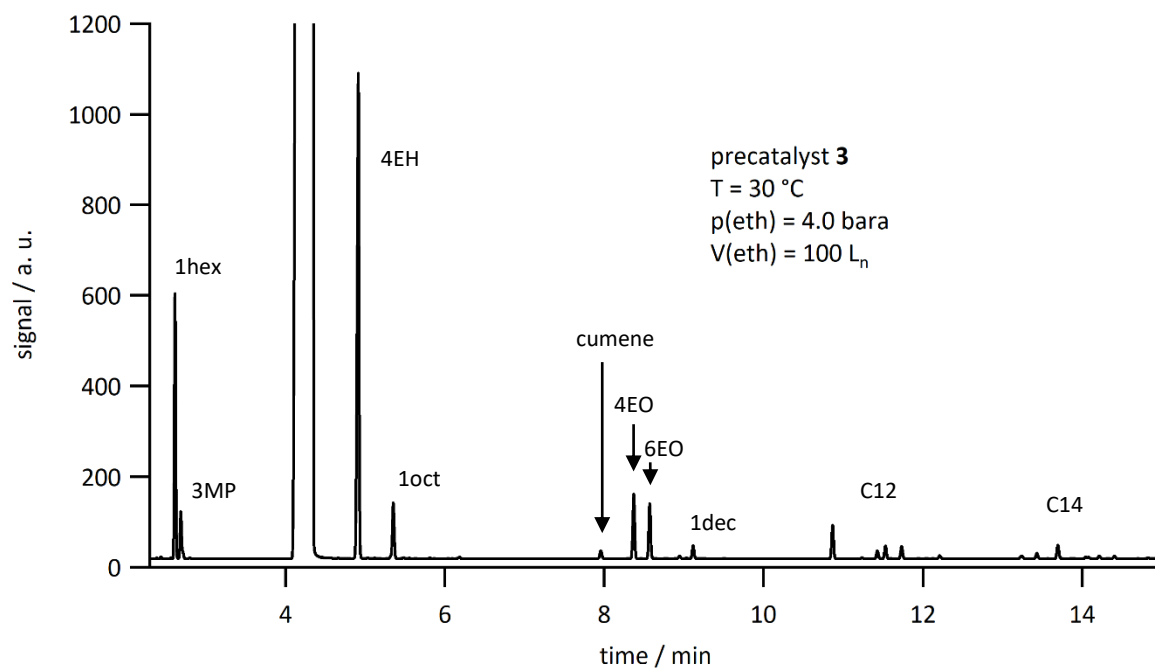


Figure S 16: Gas chromatogram of the products obtained from the 1-butene/ethylene co-oligomerization run at 30 °C and 4.0 bar pressure using precatalyst **3** (table S14, entry 36, 100 L_n ethylene).

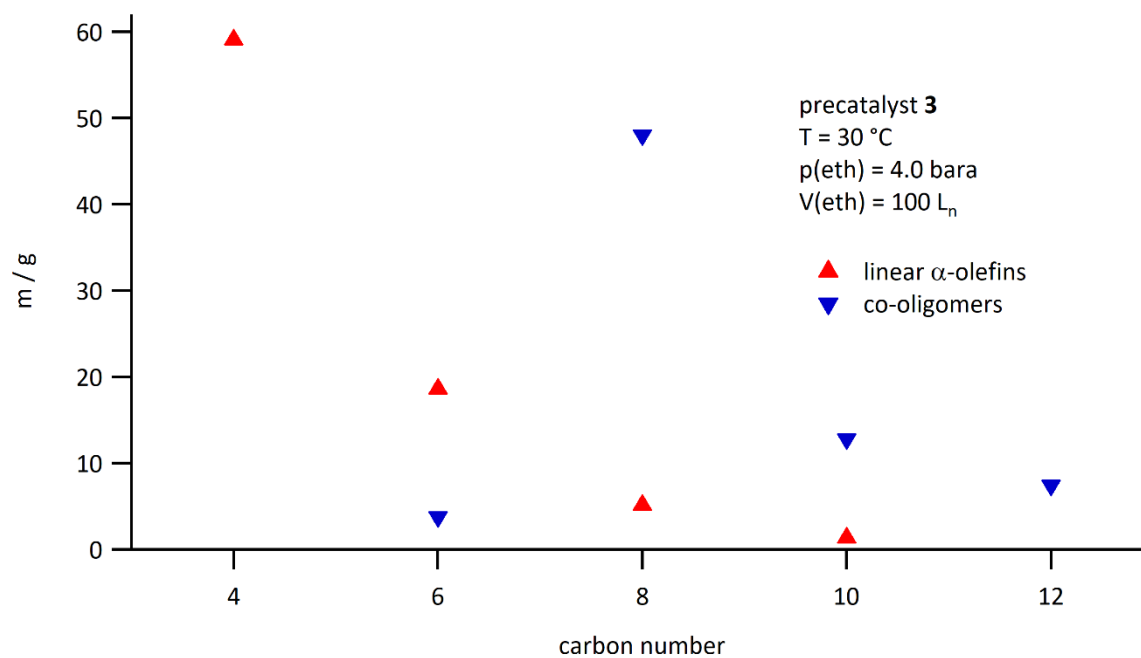


Figure S 17: Plot of detected olefin masses (GC) against the carbon number from the large-scale 1-butene/ethylene co-oligomerization using precatalyst **3** (table S 14, entry 36, 100 L_n ethylene).

Table S 16: Large-scale 1-butene co-oligomerizations at different temperatures using precatalyst 1.

Entry	T / °C	P(eth) / bar	Co-oligomers / mol-%					α	Activity / kg _{EtH} mol _{Ti} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
			3MP	4EH	3MH	4EO+6EO	C12		
38	30	4.0	38	40	3	14	4	0.14	5 000
39	0	1.2	53	35	2	6	3	0.08	9 900

Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 0.5 \mu\text{mol}$; $n(\text{TIBA}) = 200 \mu\text{mol}$; $\frac{n(\text{borate})}{n(\text{Ti})} = 1.1$; $V(1\text{-butene}) = 200 \text{ mL}$; internal standard: cumene; selectivity based on co-oligomer distribution.

Table S 17: Overall mass and wt-% of the large-scale co-oligomerizations of 1-butene and ethylene using 1 (table S 16).

Entry	m(1But) / g (wt-%)	m(1Hex) / g (wt-%)	m(1Oct) / g (wt-%)	m(3MP) / g (wt-%)	m(4EH) / g (wt-%)	m(3MH) / g (wt-%)	m(4EO) / g (wt-%)	m(6EO) / g (wt-%)	m(C12) / g (wt-%)
38	83.04 (57)	17.44 (12)	4.16 (3)	11.48 (8)	16.06 (11)	1.30 (1)	5.57 (4)	1.51 (1)	6.81 (5)
39	83.62 (52)	9.41 (6)	0.70 (<1)	29.40 (18)	25.78 (16)	1.52 (1)	3.93 (2)	1.39 (1)	3.47 (2)

No polymer formation was observed. 1-Butene content was calculated using the α -value.

References

- ¹ L. Toldy, M. Kürti and I. Schäfer, *Ger. Pat.*, DE 2916140, **1979** (Egyt Gyo. Gyar.).
- ² T. Dietel, F. Lukas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Science* **2022**, 375, 1021-1024.
- ³ D. S. McGuinness, A. J. Rucklidge, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2007**, 26, 2561-2569.
- ⁴ O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339-341.
- ⁵ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3-8.
- ⁶ C. F. MacRae et al. *J. Appl. Cryst.* **2020**, 53, 226-235.

7. A Highly Transparent Thermoplastic Synthesized from Ethylene that Melts Above 200 °C

Autoren: Fabian Lukas, Andre Dickert, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe*.

Abgedruckt unter den Bedingungen der *Creative Commons Attribution License* aus: Fabian Lukas, Andre Dickert, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202505834.

<https://doi.org/10.1002/anie.202505834>



A Highly Transparent Thermoplastic Synthesized from Ethylene that Melts Above 200 °C

Fabian Lukas, Andre Dickert, Winfried P. Kretschmer, and Rhett Kempe*

Abstract: Polyolefin-based thermoplastics are the most widely used polymers and produced in megaton scale. Their applicability depends strongly on the melting point, and a high-melting ethylene-based plastic would be highly desirable. Herein, we report the synthesis of *isotactic* poly(4-ethylhex-1-ene) (P4EH), a highly transparent and ethylene-based thermoplastic that melts above 220 °C and has an extremely low density. Molecular catalysts were used to synthesize *atactic*, *syndiotactic*, and *isotactic* P4EH with narrow molecular weight distributions. Ziegler–Natta catalysts were used to synthesize *isotactic* and processable P4EH. Processable *i*-P4EH was used to produce discs, and a transmittance of 92%, a haze of 8% and a clarity of 92% were measured. In addition, a density of 0.86 g cm⁻³ was observed.

Introduction

Ethylene-based plastics, such as high-, low-, and linear low-density polyethylene (HDPE, LDPE, and LLDPE, respectively) are produced on a megaton scale annually and account for about one third of the world's plastic production volume and market.^[1,2] The inexpensive and abundantly available feedstock ethylene, which can be derived from many resources,^[3–5] including biobased resources (via fermentation), is the basis of the impressive applicability of these plastics. The HDPE, LDPE, and LLDPE are thermoplastics, and the melting point is a key property. An ethylene-based plastic with a high-melting point would be highly desirable. Optical properties are also important, and high transparency and a low haze of polyethylene materials are of general interest. We recently^[6] reported the elongation and branching of α -olefins by two ethylene molecules.

After investigating different catalysts,^[7,8] we discovered the tetramerization of ethylene towards 4-ethylhex-1-ene (4EH) based on the elongation-branching reaction without polymer byproduct formation even after 3 h.^[8] The 4EH had been synthesized previously via a seven-step catalytic organic synthesis involving hydroformylation.^[9] Herein, we report the synthesis of *isotactic* poly(4-ethylhex-1-ene) (*i*-P4EH), a highly transparent ethylene-based thermoplastic with a very high melting point (Figure 1a).^[10] Molecular catalysts were used to synthesize *atactic*, *syndiotactic*, and *isotactic* P4EH with narrow molecular weight distributions and Ziegler–Natta catalysts were used to synthesize *isotactic* and processable P4EH with a broader polydispersity (Figure 1b). The melting points of the *isotactic* P4EH samples lay between 223 and 229 °C. Processable *i*-P4EH was used to produce discs and a transmittance of 92%, a haze of 8% and a clarity of 92% were measured. In addition, a density of 0.86 g cm⁻³ was observed for *i*-P4EH. For the melting points of propylene-based plastics, such as *isotactic* polypropylene (*i*-PP)^[10] and *isotactic* poly(4-methylpent-1-ene) (*i*-P4MP),^[11] see Figure 1a.

Results and Discussion

The polymerization of 4EH was studied using six different heterogeneous or homogeneous (pre)catalysts (Figure 2). *Isotactic* polymers were obtained with either a 2nd generation Ziegler–Natta (ZN) system **1a**, a 5th generation Ziegler–Natta^[12,13] (ZN) system **1b** and **1c** or a Brintzinger-type C₂-symmetric *ansa* zirconocene^[14] **2**. *Ansa* zirconocene^[15] **3** with C_s symmetry and half titanocene^[16] **4** with an additional phosphinimide ancillary ligand were used to prepare syndiotactic and atactic samples, respectively. The precatalysts were activated with different cocatalysts and tested at different temperatures (Table 1).

Productivity

The ZN catalytic system **1c** displayed the highest productivity at 50 °C with 86 mol% conversion (Table 1, Entry 3). For **1a** and **1b** (Table 1 Entry 1–2) much lower conversions of 15 and 22 mol% were observed, respectively. All homogeneous catalytic systems studied displayed rather low productivity and needed long reaction times, such as 7 h, to obtain a significant conversion under the experimental conditions applied. 10 equivalents of the alkylating

[*] F. Lukas, A. Dickert, Dr. W. P. Kretschmer, Prof. Dr. R. Kempe
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II–Katalysatordesign,
 Sustainable Chemistry Centre, University of Bayreuth, Bayreuth
 95440, Germany
 E-mail: kempe@uni-bayreuth.de

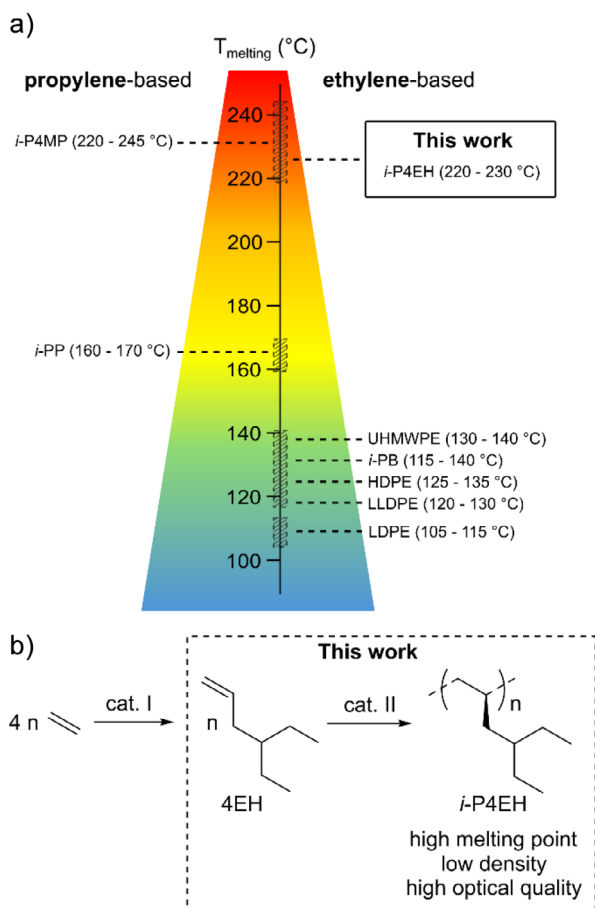
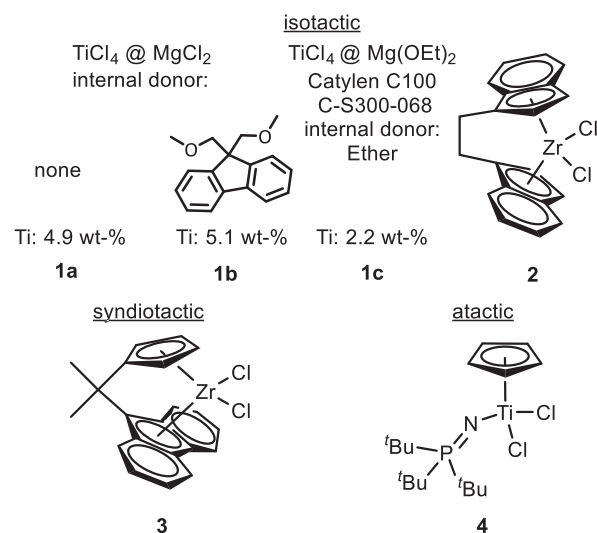
Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section

© 2025 The Author(s). Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1: Polymerization of 4EH using precatalysts 1–4 with various activators and at different reaction temperatures.^{a)}

$n \text{ } \begin{array}{c} \diagup \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{\text{Catalyst}} \left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{R} \end{array} \right)_n$									
R: 2-methylpropyl (4MP) 2-ethylbutyl (4EH) 2-ethylhexyl (4EO)									
Entry	Monomer	Catalyst	T (°C)	Conversion (mol%)	Yield [mg]	M_w^{SEC} (kg mol ⁻¹)	$\bar{D}$	T_m^{DSC} ^{b)} (°C)	TOF (min ⁻¹)
1	4EH	1a/TIBA	50	15	101	19.6	4.9	/	2.0
2	4EH	1b/TIBA	50	22	148	248.8	11.0	226	2.9
3	4EH	1c/TIBA	50	86	579	662.7	21.2	206	11.5
4	4EH	2/TIBA/borate	0	28	189	13.3	2.0	222	0.8
5	4EH	2/TIBA/borate	30	45	303	12.4	2.0	216	1.3
6	4EH	2/AlEt ₃ /borate	0	26	175	7.0	1.8	224	0.7
7	4EH	2/MAO	0	30	201	4.5	1.6	223	0.9
8	4EH	3/TIBA/borate	0	10	67	10.7	1.8	111	0.3
9	4EH	3/TIBA/borate	30	33	222	8.4	1.9	/	0.9
10	4EH	4/TIBA/borate	60	18	121	1.6	1.9	/	0.1
11	4MP	2/TIBA/borate	0	54	364	13.8	1.9	224	1.5
12	4EO	2/TIBA/borate	0	15	101	13.2	1.9	92	0.4

^{a)} Reaction conditions: Precatalyst 1: $n(\text{Ti}) = 15 \mu\text{mol}$, activator: 15 equiv. triisobutylaluminum (TIBA), $t = 0.5 \text{ h}$, $n(\text{monomer}) = 6 \text{ mmol}$, solvent: toluene, $\Sigma V = 5 \text{ mL}$. Precatalysts 2 and 3: $n(\text{Zr}) = 5 \mu\text{mol}$, activator: 1.1 equiv. ammonium borate ($[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ to $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) or 500 equiv. methylalumoxane (MAO), scavenger and alkylating agent: 10 equiv. TIBA, $t = 7 \text{ h}$, $n(\text{monomer}) = 6 \text{ mmol}$, solvent: toluene, $\Sigma V = 5 \text{ mL}$. Precatalyst 4: analogous to 2 and 3 with $n(\text{Ti}) = 20 \mu\text{mol}$. ^{b)} Highest melting point. DSC melting and crystallization endotherms can be found in Supporting Information Figures S8–S12 and S24–S27.

**Figure 1.** State of the art and work reported here. a) Ethylene- and propylene-based thermoplastics and their melting point ranges. b) Synthesis of *i*-P4EH from ethylene reported here.**Figure 2.** Selected precatalysts for the isotactic (1a, 1b, 1c, and 2), syndiotactic (3), and atactic (4) polymerization of 4EH.

agent TIBA were sufficient to ensure adequate activation. Lowering the amount (5 equivalents, Table S3, Entry 14) resulted in a decreased productivity, whereas an increase (50 equivalents, Table S3, Entry 16) did not yield a more productive system. The usage of 500 equivalents MAO as an activator led to a similar conversion. The productivities were temperature-dependent with a medium temperature (30–50 °C) being more favorable for all systems (Tables S2–S4, S6). Furthermore, the monomer conversion decreased with the increasing molecular weight of the monomer used from 54 (4MP) to 15% (4-ethyl-oct-1-ene, 4EO) using 2/TIBA/borate under identical reaction conditions (Table 1, Entries: 4, 11–12).

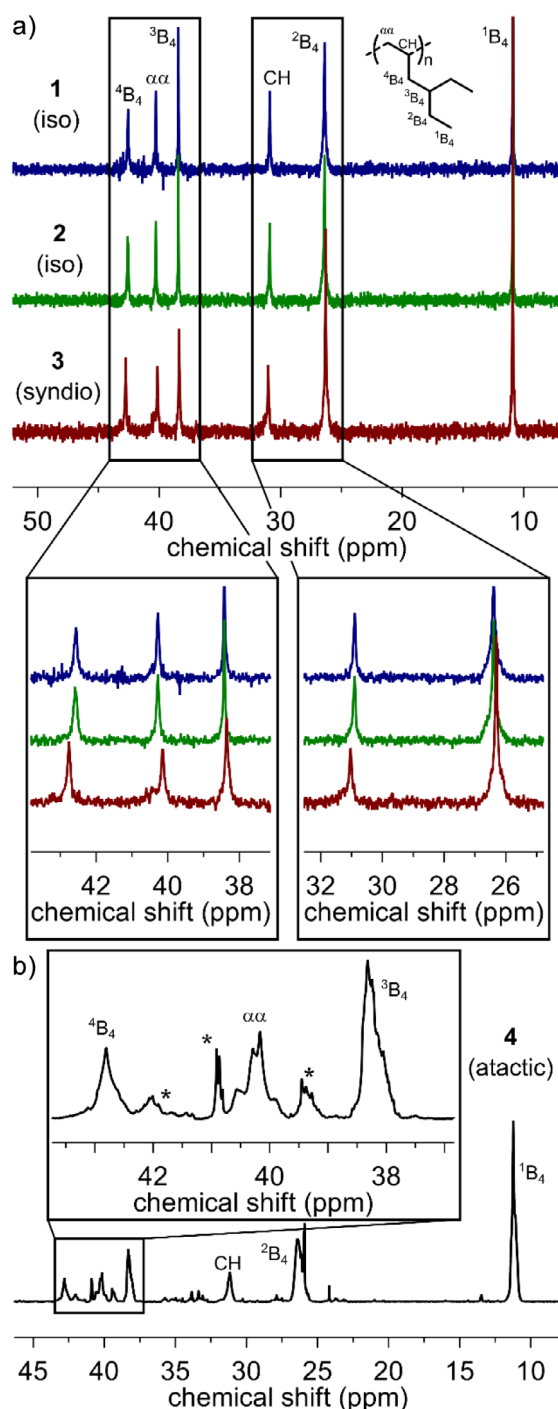


Figure 3. ^{13}C -NMR spectra of P4EH. a) Comparison of stereoregular samples synthesized with **1b**, **2**, **3** (75 MHz, 120 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$). b) Atactic sample synthesized with **4** and measured with a 1 GHz NMR spectrometer (^{13}C : 250 MHz, 23 °C, C_6D_6). The asterisks mark end group and regio-defect signals.

Product Distribution

Lower polymerization temperatures generally resulted in the formation of higher molecular weight polymers for all catalyst systems. The ZN catalyst systems with triisobutylaluminum (TIBA) as the activator gave the highest molecular weight *i*-

P4EH at 50 °C with $M_w = 662.7 \text{ kg mol}^{-1}$ for precatalyst **1c**, which decreased to 19.6 and 248.8 kg mol^{-1} for **1a** and **1b**, respectively (Table 1, Entries 1–3). The product distribution $\bar{D}$ was broad with 4.9 – 21.2, which is expected when using a heterogeneous catalyst with several different catalytic sites. Changing the activator from TIBA to AlEt_3 resulted in shorter polymer chains, which could be explained by a higher chain transfer rate to AlEt_3 compared to TIBA or the generation of a different set of active polymerization sites (Table S2, Entry 2). No olefinic resonances were detected in the ^1H NMR spectrum, indicating the absence of β -H elimination as the termination reaction (Figure S18). The use of **2** as a homogeneous *single-site* catalyst (after activation) led to narrowly distributed, low molecular weight polymers with the highest M_w of 13.3 kg mol^{-1} at 0 °C (Table 1, Entries 4–7). The ^1H -NMR analysis revealed internal olefins (Figure S29) resulting from a 2,1-misinsertion of one monomer unit followed by a termination reaction. This 2,1-insertion may have contributed to the rather low molecular weight and is documented for metallocene catalysts.^[17] Activation with AlEt_3 /borate or MAO, (Table 1, Entries 6 and 7) instead of TIBA/borate produced even lower molecular weight chains. This behavior suggests that the chain transfer to Al may also be a relevant chain termination reaction. Catalyst systems consisting of **3**/TIBA/borate behaved similarly to **2** and polymers with M_w between 8.4 and 10.7 kg mol^{-1} were obtained (Table 1, Entries 8 and 9). **4**/TIBA/borate produced oligomeric chains (M_w : 1.6 kg mol^{-1} , Table 1, Entry 10) at 60 °C, which were used for analytical purposes (see NMR section). Internal olefins could be detected for systems **3** and **4** (analogous to **2**). Again, a 2,1 misinsertion of one monomer unit and a subsequent termination reaction can lead to these internal olefins. *Isotactic* P4MP^[18] (poly(4-methylpent-1-ene) and P4EO (poly(4-ethyloct-1-ene) were synthesized with **2**/TIBA/borate for comparison. The M_w of these polymers did not differ significantly from *i*-P4EH, but the corresponding average monomer units per chain decreased with the increasing molecular weight of the monomer from 167 (4MP) to 97 (4EO). All molecular distributions can be found in the Supporting Information (Tables S2–S4; Figures S1–S7, S20–S23; S31,S32).

^{13}C NMR: Using ^{13}C -NMR spectroscopy, it was possible to elucidate the microstructure of the polymer.^[19–22] A comparison of ^{13}C NMR spectra (75 MHz, 120 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) for P4EH synthesized with **1b** at 50 °C, **2** and **3** at 0 °C and **4** at 60 °C (Table 1, Entries 2, 4, 8 and 10) is presented in Figure 3a. From the polymers yielded with ZN catalysts only one produced with **1b** was chosen, due to their small polydispersity in combination with the highest melting point. Six carbon resonances were detected for all samples and were assigned according to Randall's^[23] nomenclature for polyolefins. The carbon atoms closest to the stereo center (CH) are the most sensitive to the relative stereochemistry of neighboring monomer units and can be used to determine the stereoregularity. Unfortunately, a detailed pentad analysis was not possible due to the small difference between the individual signals. The mean difference between the carbon resonances for *iso*- and *syndiotactic* samples was about 0.1 ppm (Table S5 for all chemical shifts). Therefore, only

qualitative assessments regarding the regularity could be made by gauging the overall shape of the resonances. The signals of the polymers synthesized with either **1b** or **2** are very similar with relatively sharp resonances and no clear additional signals visible, which suggests that these samples have few errors, although no approximate percentage can be given because the other signals might be obscured. Even though the polymers synthesized with **2** or **3** have quite low molecular weights compared to the ZN polymers, end group carbon signals could not be detected. The tacticity of the syndiotactic sample is considerably lower as small shoulders are visible in addition to the six main carbon resonances. Insertions of 89% *mmmm* have been reported for the propylene polymerization using **1b** at 40 °C.^[12,13] **2** is known to give insertions of about 92% *mmmm*^[24] after activation with MAO at 20 °C for liquid propylene polymerization, while **3** leads to about 86% *rrrr* insertions at 25 °C.^[15] The atactic sample (Table 1, Entry 10) was used to examine the pentad distribution with all possible pentads present (Figure 3b). The measurement was conducted with a 1 GHz NMR spectrometer (¹³C: 250 MHz) to ensure an adequate resolution. While a better resolution was certainly achieved, the pentads of the relevant carbon signals could not be fully distinguished. Only four overlapping signals could be observed for the α -carbon atom with an overall width of 0.9 ppm. All other carbon signals, including ⁴B₄, show rather complex peak shapes. By comparison, the methyl and methylene carbon atoms of polypropylene give well resolved signals, which have an overall width of about 2.0 and 2.5 ppm, respectively (150 MHz, measured at 70 °C, C₂D₂Cl₄).^[25]

Melting Behavior

Important parameters which determine the melting characteristics include stereo- and regioregularity and chain length.^[18] The *i*-P4EH samples reported in Table 1 exhibited melting endotherms between 206 and 226 °C. An exception is the polymer of Entry 1 (Table 1), which has no melting point. That melting behavior can be explained through a series of errors in the polymer chain. Lower reaction temperatures resulted in polymers with higher melting points. This behavior can be explained by higher *M_w* chains and fewer stereo/regio errors at low temperatures. Interestingly, *i*-P4EH synthesized at 0 °C with **2** (*T_m*: 222–224 °C) had a similar melting point to *i*-P4MP (*T_m*: 224 °C). This *T_m* for *i*-P4MP is relatively low as it can melt up to 245 °C,^[26,27] but is still in agreement with previous reports due to the low molecular weight and stereo/regio errors reported for the catalytic system.^[18] A *T_m* of 92 °C was observed for *i*-P4EO. Regarding the syndiotactic samples (Table 1, Entries 8–9) prepared with **3** at 0 °C, only for Entry 8 a melting point (*T_m*: 111 °C) was observed. This could be the consequence of a lower stereo- and regioregularity. Most polymers did not show a single melting endotherm (Figures 4, S8–S12, S24–S27 and S33). Similar behavior has been described for *i*-P4MP and has been attributed to the following reasons; two or more crystal modifications, polymorphism (1), two or more crystal morphologies (2), two or more populations of lamellae

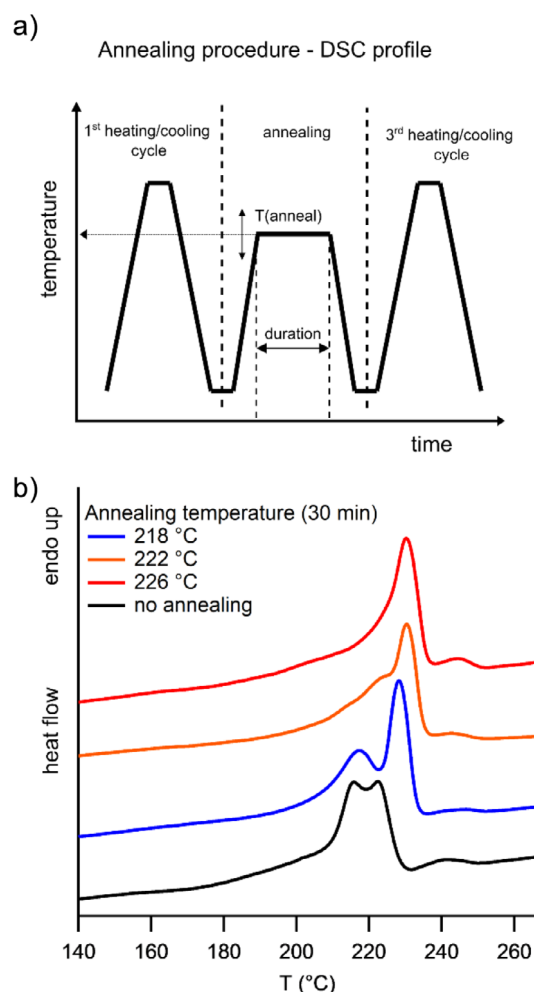


Figure 4. Differential scanning calorimetry (DSC) scans with and without annealing for *i*-P4EH (Table 1, Entry 4). a) Schematic DSC temperature/time profile, heating/cooling rate: 10 K/min. b) Influence of the annealing temperature on the melting behavior (third heating is shown).

with different thicknesses (3) or recrystallization phenomena during the heating (4).^[28] Different crystal morphologies can be ruled out because we performed multiple heating/cooling cycles to erase the thermal history. Regarding the structurally closely related *i*-P4MP, only a single polymorph (polymorph I) crystallizes from the melt.^[26,27] Several studies have shown that different populations of lamellae are present which melt at different temperatures.^[29–31] Furthermore, material melting at a lower melting point has sufficient time to recrystallize and remelt during the DSC scan. Annealing experiments were performed to further investigate the melting and crystallization behavior of *i*-P4EH (see Figure 4). For this purpose, *i*-P4EH (Table 1, Entry 2) was fully melted and cooled to erase its thermal history (first heating/cooling cycle) and annealed for 30 min at a temperature slightly below the highest melting endotherm. The molten material could then reorganize and recrystallize, thereby possibly thickening the remaining lamellae. After cooling, a third heating/cooling cycle was performed to completely melt the polymer. The

annealing temperature T_{anneal} was increased stepwise from 218 to 226 °C (Figure 4). It was observed that the first melting endotherm (216 °C) decreased in intensity in favor of the second one (222 °C), which shifted to a slightly higher melting point of 228 °C with $T_{\text{anneal}} = 218$ °C. Increasing T_{anneal} resulted in a further increase of this melting point to 231 °C, while the first endotherm completely disappeared with $T_{\text{anneal}} = 226$ °C. A higher melting point was also reported for *i*-P4MP annealing experiments and was explained as a consequence of lamellar thickening.^[29–31] Shorter or longer annealing durations (10 or 60 min) did not change the resulting heating endotherms (Figure S25). This indicates that the chain mobility is relatively high, and recrystallization is completed after 10 min. Since no glass transition temperature was observable by dynamic scanning calorimetry, we have used dynamic mechanical analysis (DMA). DMA possesses a 10 to 100 times higher sensitivity for glass transition temperature and made it possible to determine T_g to around 24 °C. (Figure S13) It must be noted that heating rate and frequency was adjusted to match the melting temperature from DSC to gain more evidence of the T_g .^[32] X-Ray diffraction of a quench cooled sample (Table S1, Entry 2) was measured. The degree of crystallinity was calculated by the method of Natta et al.,^[33,34] which amounts to $X_{\text{cryst.}} = 17\%$. (Figure S14) Further characterization methods, such as IR spectroscopy (Figure S15), thermogravimetric analysis (Figure S28) were done for full characterization.

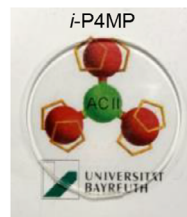
Processing

For thermal processing again only polymers produced with **1b** were chosen due to their good processability at high temperature. Polymers produced with the most productive catalyst **1c** however were difficult to melt. Injection molding proved unproblematic at 240 °C (Table 1, Entry 2) and disks (diameter: 27 mm, thickness: 1 mm) were prepared. A visual demonstration of its optical properties in comparison with various polyethylenes (LDPE, LLDPE, and HDPE (HDPE: Figure S40)) and *i*-P4MP are shown in Figure 5. The *i*-P4EH surpassed the polyethylenes investigated in terms of total transmittance, haze, and clarity. The density of the *i*-P4EH was determined to be $0.86 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$, indicating that *i*-P4EH is significantly lighter than other polyethylene materials and is equivalent to *i*-P4MP which exhibits a density of 0.84, which is comparable to literature values. Stress strain characterization reveals that *i*-P4EH is a brittle, hard material like *i*-P4MP,^[10,35–38] having an Young's modulus of 505 MPa and strain at break value of 14%. Heat deflection temperature ($T_{\text{HDT}} = 50$ °C at a load of 1.8 MPa) and VICAT softening temperature ($T_{\text{VICAT}} = 37$ °C at 50 N) for *i*-P4EH were measured and comparable to literature values of *i*-P4MP.^[35–39]

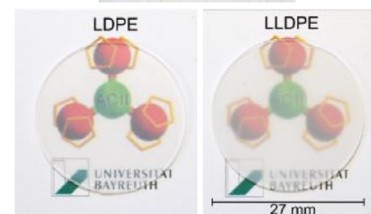
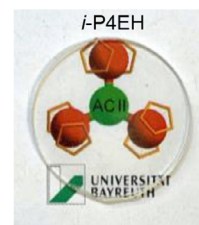
Conclusion

In summary, we report the synthesis of isotactic poly(4-ethylhex-1-ene) (*i*-P4EH), a highly transparent and pro-

a) Propylene based



Ethylene based



b)

	<i>i</i> -P4EH	<i>i</i> -P4MP	LDPE	LLDPE	HDPE
Transm. (%)	92 ± 1	93 ± 0.3	86 ± 1	81 ± 1	76 ± 1
Haze (%)	8 ± 1	4 ± 0.3	45 ± 2	98 ± 1	88 ± 1
Clarity (%)	92 ± 1	93 ± 0.5	92 ± 1	12 ± 2	83 ± 1
ρ (g/cm ³)	0.86 ± 0.01	0.84 ± 0.01	0.92	0.94	0.96
HDT (°C)	50	48 - 50	37 - 48	38	44
Contact angle (°)	103 ± 3	100	94 - 98	97 - 99	81

c)

Polymer	<i>i</i> -P4EH	<i>i</i> -P4MP
Young's Modulus (MPa)	505 ± 28	1315 ± 75
Strain at break (%)	3.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2

Figure 5. Comparison of *i*-P4EH with *i*-P4MP and various polyethylene materials. a) Visual demonstration of the polymer disks processed (*i*-P4EH, *i*-P4MP, LDPE, and LLDPE b) Optical characteristics of the polymer disks and density comparison of *i*-P4EH and various polyethylene materials. For *i*-P4MP literature values are given for better classification and comparison to *i*-P4EH. Heat deflection temperature was compared to literature values.^[10,35–38] c) Mechanic properties obtained by stress strain characterization.

cessable ethylene-based thermoplastic with an exceptionally high melting point above 220 °C and a very low density of 0.86 g cm^{-3} . This material was prepared using Ziegler–Natta and metallocene catalysts under optimized conditions, yielding polymers with varying tacticities and molecular weights. Among the tested systems, Ziegler–Natta catalyst **1b** provided the best balance between productivity and polymer quality. *i*-P4EH exhibits excellent optical properties (transmittance: 92%, haze: 8%, clarity: 92%). Annealing experiments revealed lamellar reorganization and melting point enhancement, highlighting the semi-crystalline nature of *i*-P4EH. These findings demonstrate the potential of *i*-P4EH as a new class of high-performance polyolefin with promising applications in areas requiring high thermal stability and optical clarity. Advantages of our material in comparison to

i-P4MP could be its ethylene based nature and its good solubility in organic solvents (even hexane) permitting solution processing.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the University of Bayreuth and the DFG KE 765/35–1. The authors thank K. Schweimer and the North Bavarian NMR Center for recording the 250 MHz ^{13}C NMR spectrum (1 GHz NMR), Prof. Dr. Josef Breu and Sabine Rosenfeldt for recording XRD, Dr. Christian Neuber for DMA measurement, Neue Materialien Bayreuth GmbH for measurement of VICAT and HDT. Nicolas Helfricht for contact angle measurement.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the Supporting Information of this article.

Keywords: High melting point • High transmittance • Polyethylene • Thermoplastic • Very low density

- [1] R. J. Conk, S. Hanna, J. X. Shi, J. Yang, N. R. Ciccio, L. Qi, B. J. Bloomer, S. Heuvel, T. Wills, J. Su, A. T. Bell, J. F. Hartwig, *Science* **2022**, 377, 1561.
- [2] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1700782.
- [3] K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*. WILEY-VCH, Weinheim, ed. 4, **2003**.
- [4] H. A. Wittcoff, B. G. Reuben; J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken N. J., ed. 3, **2013**.
- [5] M. Zhang, Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 9505.
- [6] T. Dietel, F. Lukas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Science* **2022**, 375, 1021.
- [7] C. Heber, T. Dietel, I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *J. Catal.* **2024**, 434, 115503.
- [8] F. Lukas, P. A. Simon, T. Dietel, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Adv. Sci.* **2024**, 11, 2405653.
- [9] R. Bacskai, J. E. Goodrich, J. B. Wilkes, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1972**, 10, 1529.
- [10] G. Wypych, *Handbook of Polymers*. ChemTec Publishing, Toronto, ed. 3, **2012**.
- [11] C. W. Wentz, D. M. Fischbach, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211992.
- [12] B. G. Song, S.-K. Ihm, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 40536.
- [13] D. Xu, Z. Liu, J. Zhao, S. Han, Y. Hu, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1046.
- [14] F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63.
- [15] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [16] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 1116.
- [17] L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Top. Catal.* **1999**, 7, 145.
- [18] C. Descour, R. Duchateau, M. R. Mosia, G.-J. M. Gruter, J. R. Severn, S. Rastogi, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2261.
- [19] J. C. Randall, C. J. Ruff, M. Kelchtermans, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, 110, 543.
- [20] G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler, F. F. Nunes, *Macromolecules* **1999**, 32, 1620.
- [21] V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443.
- [22] T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyama, *Macromolecules* **1991**, 24, 2334.
- [23] J. C. Randall, *J. Macromol. Sci., Polym.* **1989**, 29, 201.
- [24] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, O. Sudmeijer, I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, L. G. Kuz'mina, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2308.
- [25] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, *Macromolecules* **1997**, 30, 6251.
- [26] T. G. Heggs, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Poly(4-Methyl-1-Pentene), Wiley VCH, Chichester, **2011**.
- [27] L. C. Lopez, G. L. Wilkes, P. M. Stricklen, S. A. White, *Polym. Rev.* **1992**, 32, 301.
- [28] P. Supaphol, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1083.
- [29] F. Rybníkar, P. H. Geil, *J. Macromol. Sci.-Phys. B* **1973**, 7, 1.
- [30] D. C. Bassett, D. Patel, *Polymer* **1994**, 35, 1855.
- [31] C. Silvestre, S. Cimmino, E. di Pace, M. L. di Lorenzo, G. Orsello, *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 2865.
- [32] L. C. Lopez, G. L. Wilkes, *J. Macromol. Sci. C* **1992**, 3, 301.
- [33] G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, *Atti. Accad. Naz. Dei Lincei. Cl. Fis. Mat. Nat.* **1957**, 22, 11.
- [34] I. Uzun, *J. Polym. Res.* **2023**, 30, 394.
- [35] G. Tu, H. Zheng, J. Yang, H. Zhou, C. Feng, H. Gao, *Int. J. Mol. Sci.* **2025**, 26, 600.
- [36] Mitsui Chemicals America, Inc., "Physical Properties Table", can be found under https://jp.mitsuichemicals.com/en/special/tpx/properties_table/physical_properties_table_astm.htm, **2025**. Checked on: 11.08.25
- [37] A. Seidel, *Properties and Behavior of Polymers*, 1st ed., Wiley VHC, Hoboken N. J., **2011**.
- [38] W. Grellmann, S. Seidler, *Polymers. Subvolume A: Polymer Solids and Polymer Melts*. (Eds: K.-F. Arndt, M.D. Lechner), Landolt-Börnstein, New Series, Group VIII: Condensed Matter, Vol. 6, Springer, Heidelberg, Germany, **2014**.
- [39] <https://jp.mitsuichemicals.com/en/special/tpx/properties/>

Manuscript received: March 13, 2025

Revised manuscript received: July 24, 2025

Accepted manuscript online: July 29, 2025

Version of record online: ■■■■■

Supporting Information for

A highly transparent thermoplastic synthesized from ethylene that melts above 200 °C

Fabian Lukas, Andre Dickert, Winfried P. Kretschmer, Rhett Kempe

Corresponding author: Rhett Kempe, kempe@uni-bayreuth.de

Lehrstuhl Anorganische Chemie II – Catalyst Design, Sustainable Chemistry Centre,

Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

The file includes:

Materials and methods

Figs. S 1 to S 40

Tables S 1 to S 12

References

General methods and materials

All manipulations were performed with the rigorous exclusion of oxygen and moisture by using standard Schlenk type glassware on a dual-manifold Schlenk line and glovebox techniques (mBraun 120-G) with a high-capacity circulation (< 0.1 ppm O₂) under an atmosphere of argon or nitrogen. Deuterated solvents were obtained from Eurisotop, degassed, distilled and stored over activated 3 Å molecular sieves prior to use. Solvents were dried and purified by distillation from LiAlH₄, potassium, Na/K alloy or sodium benzophenone ketyl under argon atmosphere and stored over activated 3 Å molecular sieves before use. 1-Butene (2.5, Linde AG) was passed over scavenger columns (Supelco Big Moisture Trap Model 23991 and Supelco Big Supelpure™ Model 503088) and ethylene (3.5, Linde AG) over columns of BASF R3-11 supported Cu oxygen scavenger and Al₂O₃ (Fluka). All other reagents and starting materials were purchased from commercial vendors with a purity of at least 97 % and used without further purification unless otherwise noted. Catylen C100 C-S300-068 (**1c**) was provided by Evonik. Commercial polymers for comparison purposes were received from SABIC (HDPE B5823) and LyondellBasell (LLDPE Lupolen 3621 MRM and LDPE Lupolen 1800P). In Table S1, technical properties of commercial polymers are provided.

Table S 1: Common parameters of commercially available polymers.

polymer	M _w (kg×mol ⁻¹)	Đ	T _m (°C)	MFR (dg×min ⁻¹)
SABIC HDPE B5823 (HDPE)	678.2	54.0	133	0.16 (2.16 kg/ 230 °C) ^a
LyondellBasell Lupolen 3621MRM (LLDPE)	84.4	5.1	114	7.5 (2.16 kg/ 190 °C) ^b
LyondellBasell Lupolen 1800P (LDPE)	340.3	20.1	105	15 (2.16 kg/230 °C) ^c

Test method for MFR; ^aHDPE: ASTM D 1238; ^bLLDPE and LDPE ISO1133-1; LDPE

TiCl₄ @ MgCl₂¹ **1a** including 9,9-Bis(methoxymethyl)fluorene² **1b** as the internal donor (addition of 0.2 equivalents of donor during synthesis) were synthesized according to literature. Ti-content was determined via UV-Vis^{3,4} (Agilent Cary 60) to 5.1 wt-%. Dichlorido[*rac*-ethylenebis(indenyl)]-zirconium(IV), Dichlorido[isopropylidene(3-cyclopentadiene-1-yl)fluoren-9-yl]zirconium(IV) and Dichloridocyclopentadienyl[tris(*tert*-butylphosphinylidene)amido]titanium(IV) Cp(^tBu₃PN)TiCl₂ were prepared according to literature.^{5,6,7} 4EH was synthesized according to our previous report⁸ and purified via multiple distillations (five section Snyder columns, purity: 99.2 mol-%, impurities: 0.3 mol-% 1-octene and 0.5 mol-% 2-ethylhex-1-ene).

Instruments

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: ^1H and ^{13}C NMR spectra were collected on a Varian INOVA 300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz, 120 °C), a Bruker Avance III HD (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz, 23 °C) spectrometer equipped with a 5 mm CryoProbe™ Prodigy BBO 500 S2 at or a Bruker Aeon 1GHz (^1H : 1 GHz, ^{13}C : 250 MHz, 23 °C). Chemical shifts (δ) reported in parts per million (ppm) and referenced internally to the residual solvent resonances. ^{13}C assignment nomenclature is adopted from *Randall*.⁹ Multiplicities are given as follows: s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, quint: quintet, m: multiplet, br: broad signal or combination thereof.

Size-exclusion chromatography (SEC): SEC analyses were performed on an Agilent (Polymer Laboratories Ltd.) PL-GPC 220 high temperature chromatographic unit equipped with DP and RI detectors, a guard and three linear mixed bed columns (Agilent Olexis). SEC analyses were carried out at 150 °C using 1,2,4-trichlorobenzene as the mobile phase. The samples were prepared by dissolving the polymer (0.1 wt-%) in the mobile phase solvent in an external oven and were run without filtration. The molecular weights of the samples were referenced to linear narrow HDPE standards ($M_w = 110 - 430000 \text{ g mol}^{-1}$, $K = 40.6$ and $\alpha = 0.725$) and corrected with $K = 19.4$ and $\alpha = 0.81$ for isotactic poly(4-methyl-1-pentene).

Differential scanning calorimetry (DSC): All DSC measurements were performed on a Mettler DSC 3+. Standard aluminum pans with a volume of 40 μL were used. The samples were measured in three cycles from 20 °C to 270 °C with a heating/cooling rate of 10 K/min and under a nitrogen atmosphere.

Thermogravimetric analysis (TGA): All TGA measurements were performed on a Mettler Toledo TGA / SDTA 851e. Standard aluminum pans with a volume of 40 μL were used. Samples were measured from 20 °C to 1000 °C with a heating rate of 10 K/min.

Injection molding: Injection molding was performed on a DSM Xplore Micro 12cc Injection Molding Machine. The polymer was filled into a preheated transfer line (up to 350 °C). After 5 min the polymer melt was injected into the mold (cooled to 30 °C) with 4 - 12 bar for 15 s depending on the polymer. The mold defines the geometry of the resulting discs with a diameter of 27 mm and 1 mm thickness.

Optical measurements: Transmittance, haze and clarity measurements were performed on a BYK Gardner haze-guard plus according to the norm ASTM D-1003 (transmittance: ratio of total transmitted light through the sample compared to the incident light; haze: ratio of scattered light through the sample with a deviation of at least 2.5 ° compared to the total transmitted light; clarity: ratio of scattered light through the sample with a deviation of not more than 2.5 ° compared to the sum of this narrowly scattered light and the transmitted parallel light).

Density measurements: Density measurements of polymer samples were performed on a Mettler Toledo weight balance (Archimedes principle; $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho_{\text{water}} = 0.9977\text{ g/cm}^3$).

Dynamic mechanical analysis (DMA): DMA measurements were performed on a DMTA III (TA instruments) at a heating rate of 2 K/min and a frequency of 2 Hz under nitrogen atmosphere.

Compression Molding: Dogbone samples for tensile test were manufactured at a Carver Type 2518 hotpress. Films with a thickness of 0.5 mm were compression molded at 250 °C for 4 minutes at a pressure of 5 tons. The polymer was mixed with 0.5 wt.-% of Irganox 1010 to prevent thermal degradation during processing.

Tensile tests: Tensile tests were performed on an Instron universal 5565 equipped with a video extensometer. Dogbone shaped samples (0.5 mm (T) × 4 mm (W) × 15 mm (L)) were used. For calculation of Young's Modulus a rate of 0.3 mm/min was applied until a strain of 0.5 % was achieved. After that the rate was increased to 1 mm/min. For each polymer, four samples were characterized

X-ray diffraction: Diffraction pattern was obtained using a Bragg-Benato type instrument (Empyrean Malvern Panalytical BV; The Netherlands) applying Cu K α radiation ($\lambda = 1.54187\text{ \AA}$). The diffractometer is equipped with an PIXcel-1D detector. Pawley Refinement was done by using GSAS-II¹⁰

VICAT and Heat deflection temperature (HDT): For VICAT and HDT measurements the heat distortion temperature tester CEAST was used. 2 Samples (10x4x10 mm for VICAT; 10x4x80 mm for HDT) were placed in a silicone oil bath and heated from 25 °C to 250 °C with a heating rate of 120 K/min. The samples were measured according to ISO309-B50 (VICAT) and ISO75-2A (HDT).

Contact angle: The surface water contact angle was determined using the Surftens Universal instrument (OEG, Germany). After setting the baseline, the droplet shape was fitted using the circular form of the Laplace–Young equation. The reported contact angle represents the average of five individual measurements.

General polymerization procedures

All polymerization reactions were carried out in 20 mL glass vials in an Ar-filled glovebox (mBraun 120G) on a magnetic stirring plate with integrated heater.

Ziegler-Natta precatalysts 1a-c:

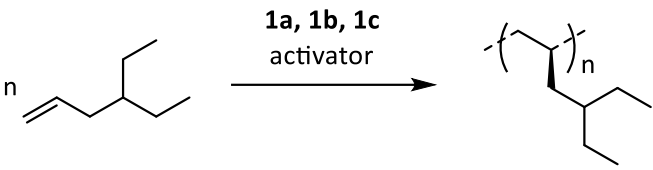
The vial was charged with toluene and 4EH (6 mmol) and was brought to the desired temperature. Subsequently, the precatalyst (15 μ mol suspended in methylcyclohexane) and activator (0.2 mmol, stock solution in toluene) were added. V_{total} was 5 mL. After the reaction time, the mixture was poured into acidified EtOH (150 mL), the polymer filtrated, washed with excess EtOH and dried over night at 50 °C.

For preparation of polymer disks for optical characterisation, the polymer was dissolved in warm toluene (50 °C). An aqueous solution of Disodium-2,2',2'',2'''-(ethane-1,2-diyl dinitrilo)tetraacetate (Na_2EDTA ; 20 mmol/l; 200 ml)¹¹ was added and the biphasic mixture was vigorously stirred overnight. The aqueous phase was then separated and washed with toluene. The organic phase was washed three times with water. After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting polymer was dried over night at 50 °C. Prior to further processing, the polymer was ground to a fine powder.

Homogeneous precatalysts 2-4:

The vial was charged with toluene and 4EH (6 mmol) and was brought to the desired temperature. Subsequently, scavenger, activator (stock solution in toluene) and the precatalyst (5 mM stock solution in toluene) were added. V_{total} was 5 mL. After the reaction time, the mixture was poured into acidified EtOH (150 mL), the polymer filtrated, washed with excess EtOH and dried over night at 50 °C.

Table S 2: Polymerization experiments using 1a, 1b, 1c.^[a]

								
Entry	Cat.	Activator	T (°C)	$\frac{n(\text{Al})}{n(\text{Ti})}$	Conversion (%)	M _w (kg/mol)	Đ	T _m (°C)
1	1a	TIBA	50	15	27	19.6	21.2	n.d.
2	1b	AlEt ₃	50	15	7	62.9	12.5	205
3	1b	AlClEt ₂	50	15	1	139.4	10.8	194
4	1b	TIBA	50	15	22	248.8	11.0	226
5	1b	TIBA	50	10	20	118.1	11.8	n. d.
6	1b	TIBA	50	50	15	325.8	16.4	n. d.
7	1b	TIBA	0	15	8	n. d.	n. d.	211
8	1b	TIBA	30	15	25	395.7	17.8	221
9	1b	TIBA	70	15	18	88.3	7.4	217
10 ^[b]	1b	TIBA	50	15	26	297.4	11.8	n.d.
11	1c	TIBA	50	15	86	662.7	21.3	206

^[a] Reaction conditions: n(Ti) = 15 μmol, n(4EH) = 6 mmol, solvent: toluene, V(sum) = 5 mL, t = 30 min.

^[b] n(4MP) = 6 mmol instead of 4EH

entry 1

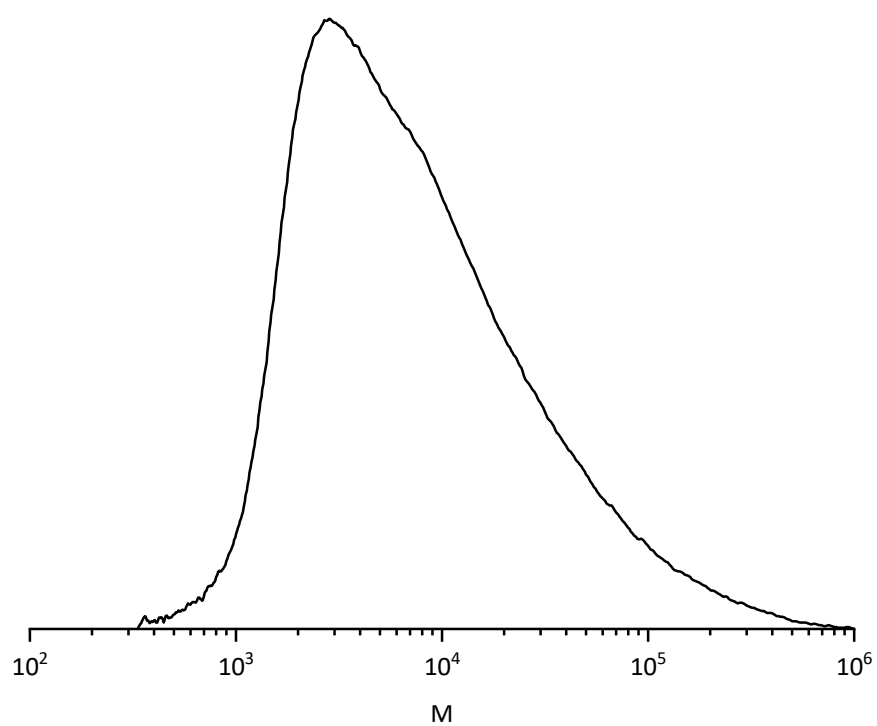


Figure S 1: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 1a (Table S 2, Entry 1).

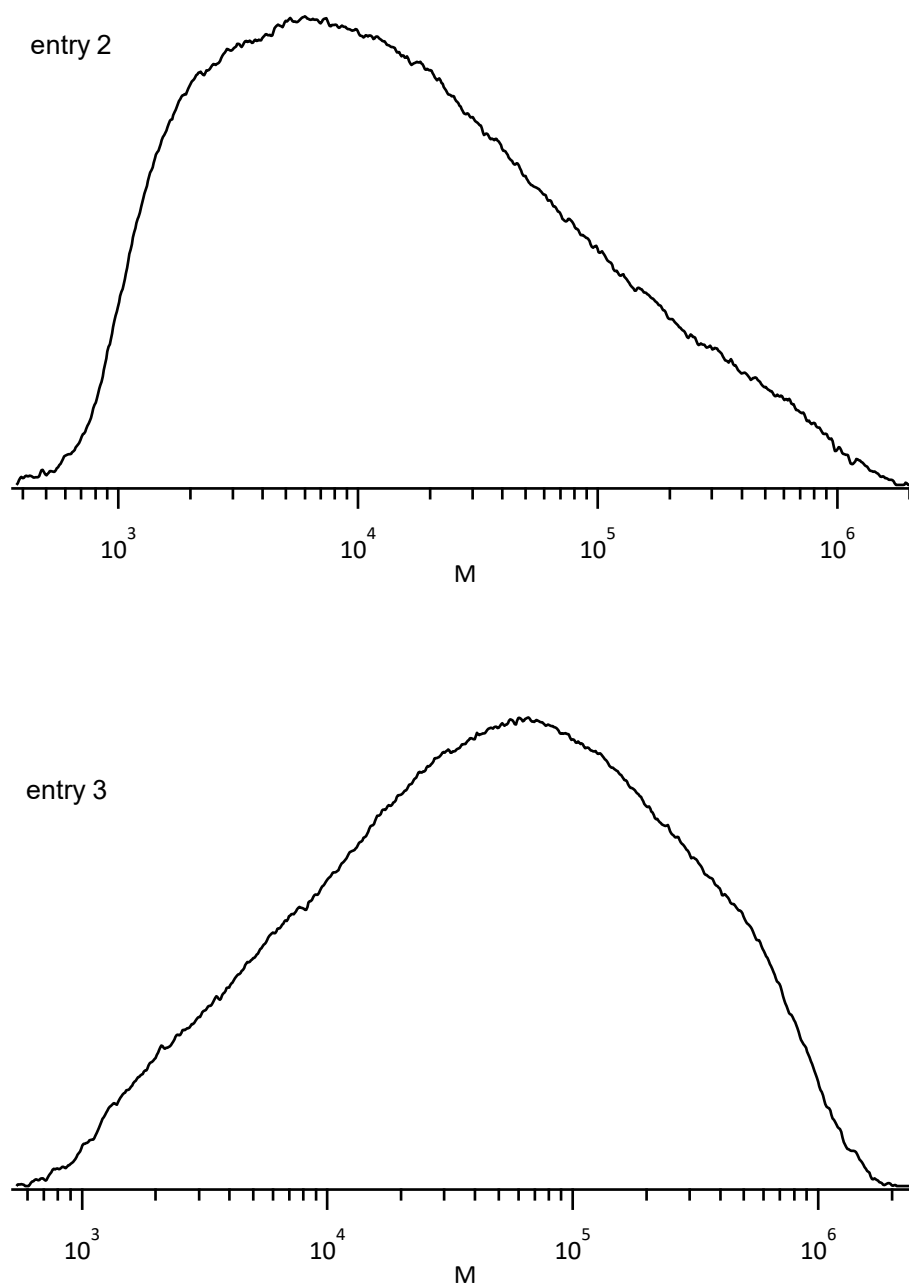


Figure S 2: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 1b (Table S 2, Entries 2 and 3).

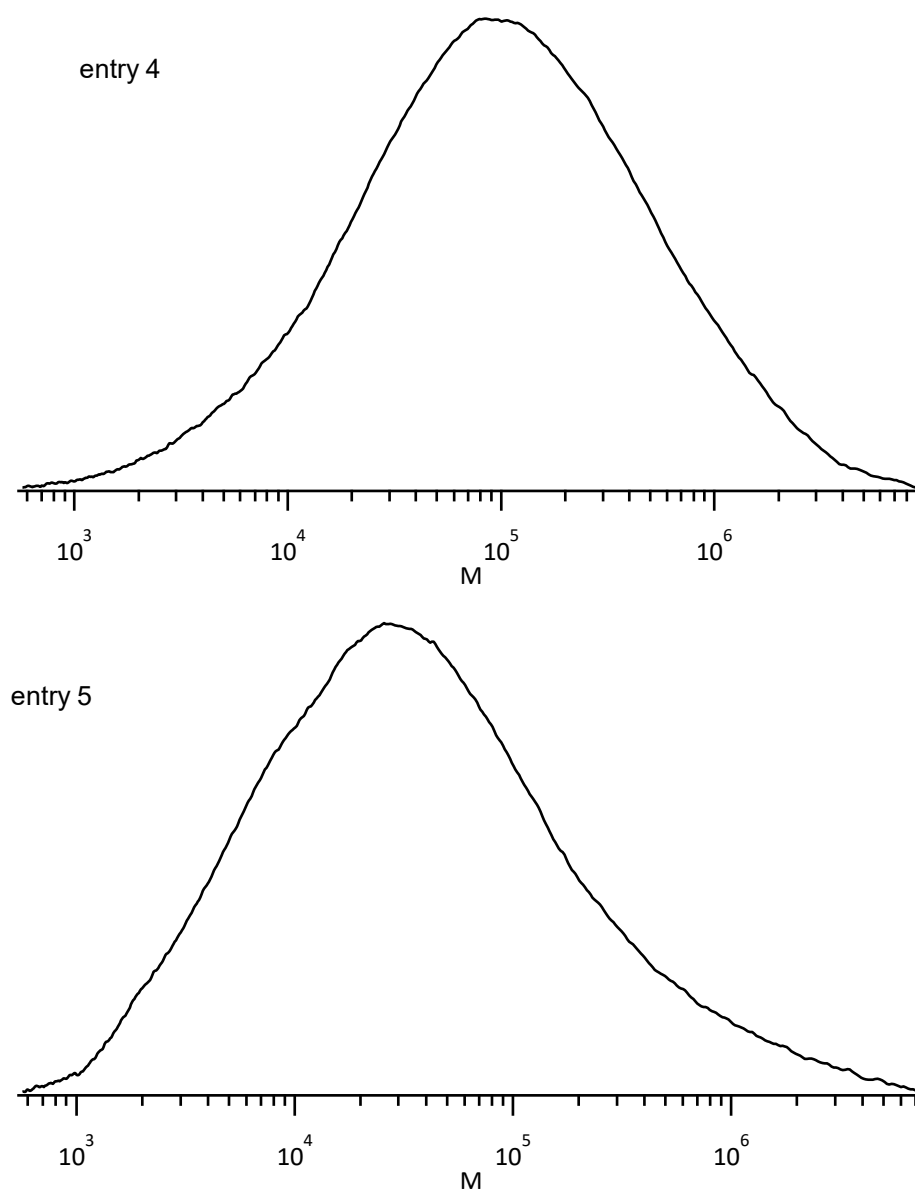


Figure S 3: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 1b (Table S 2, Entries 4 and 5).

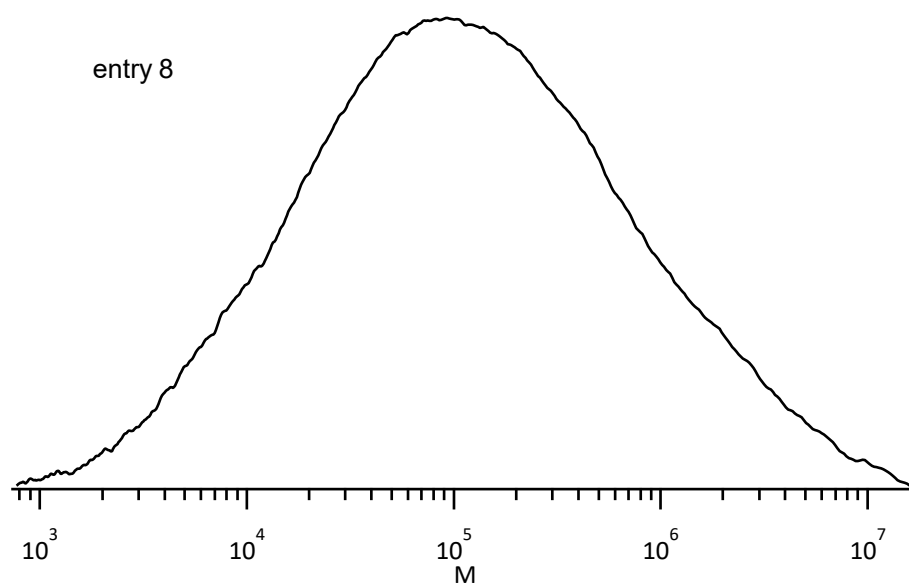
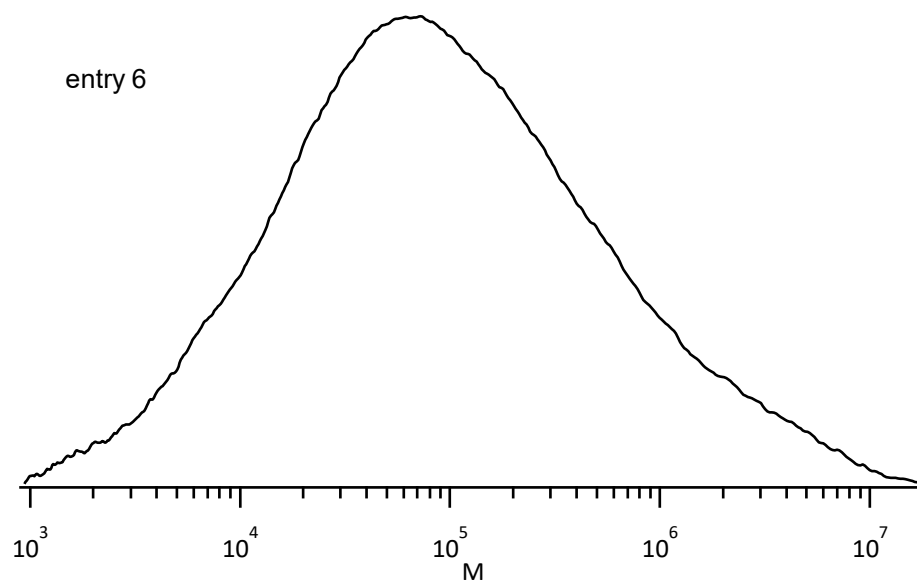


Figure S 4: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 1b (Table S 2, Entries 6 and 8).

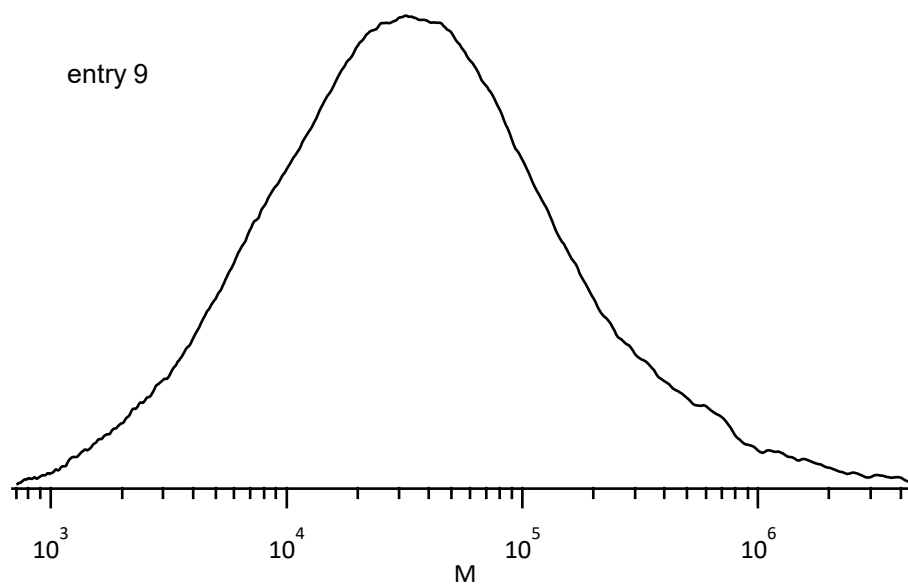


Figure S 5: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 1b (Table S 2, Entry 9).

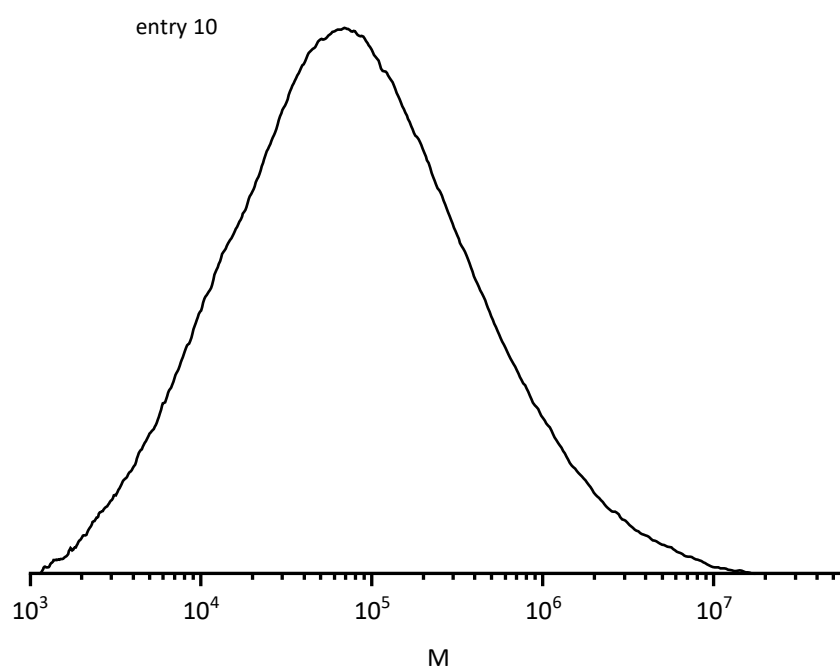


Figure S 6: HT-SEC of *i*-P4MP synthesized with 1b (Table S 2, Entry 10).

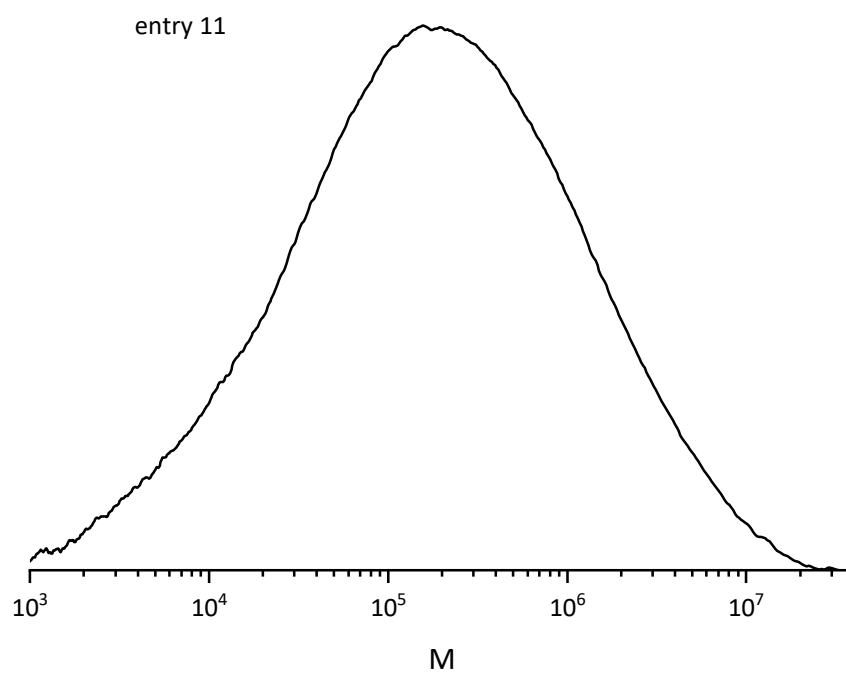


Figure S 7: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 1c (Table S 2, Entry 11).

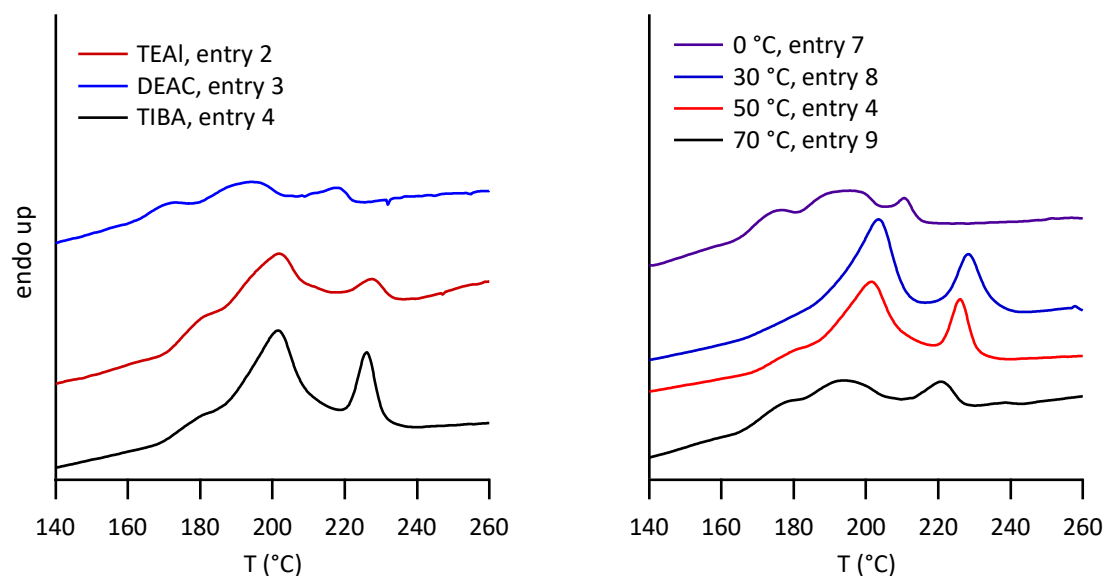


Figure S 8: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of *i*-P4EH (left: comparison of different Ti/Al combinations, Table S 2, Entries 2-4; right: comparison of different reaction temperatures, Table S 2, Entries 4 and 7-9) from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Three cycles were performed, third heating is shown.

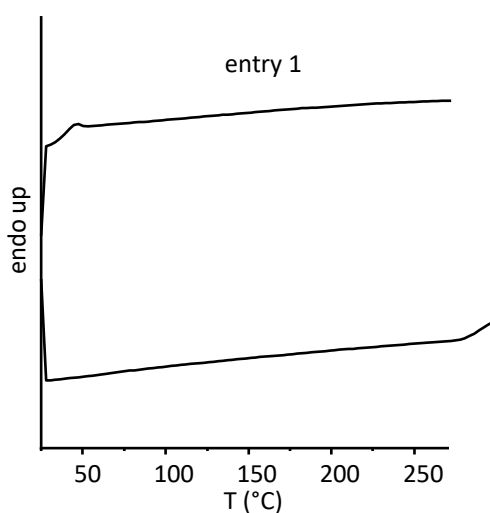


Figure S 9 : Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of *i*-P4EH (Table S 2, Entry 1) from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Three cycles were performed, third cycle is shown.

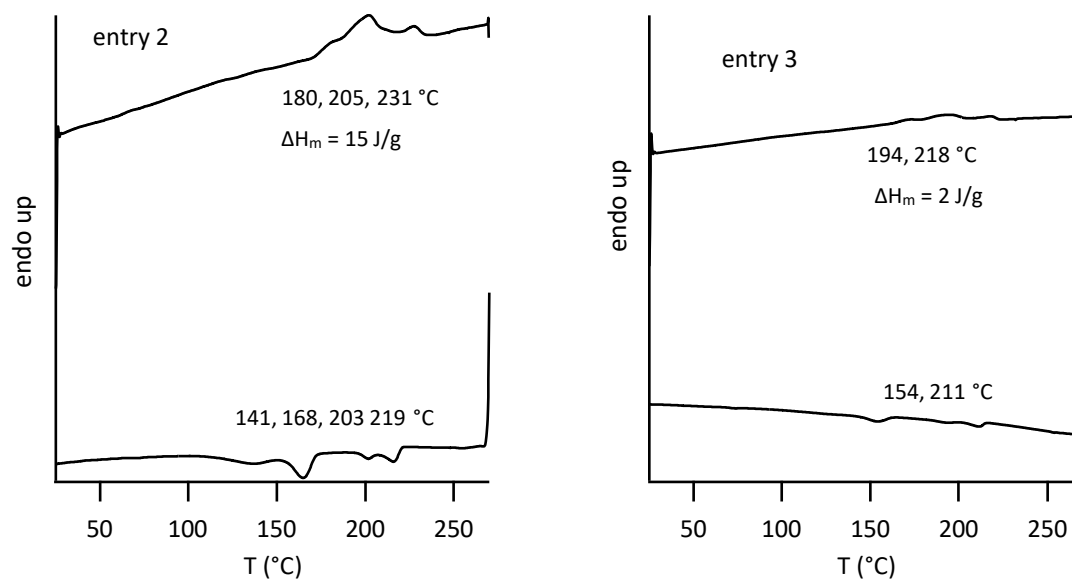


Figure S 10: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of *i*-P4EH (Table S 2, Entries 2 and 3) from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Three cycles were performed, third cycle is shown.

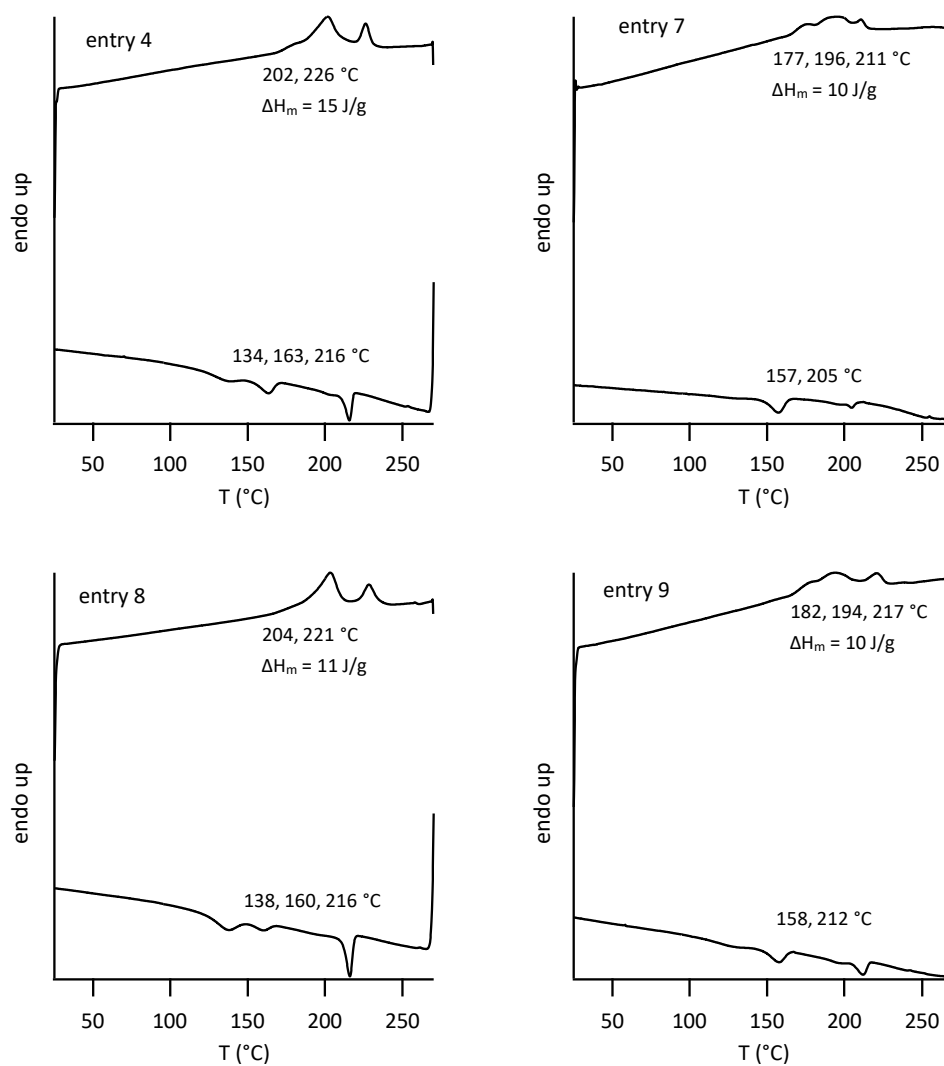


Figure S 11: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of i-P4EH (Table S 2, Entries 4 and 7-9) from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Three cycles were performed, third cycle is shown.

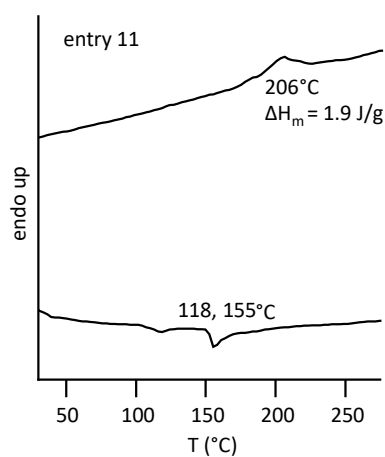


Figure S 12: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of *i*-P4EH (Table S 2, Entry 11) from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Three cycles were performed, third cycle is shown.

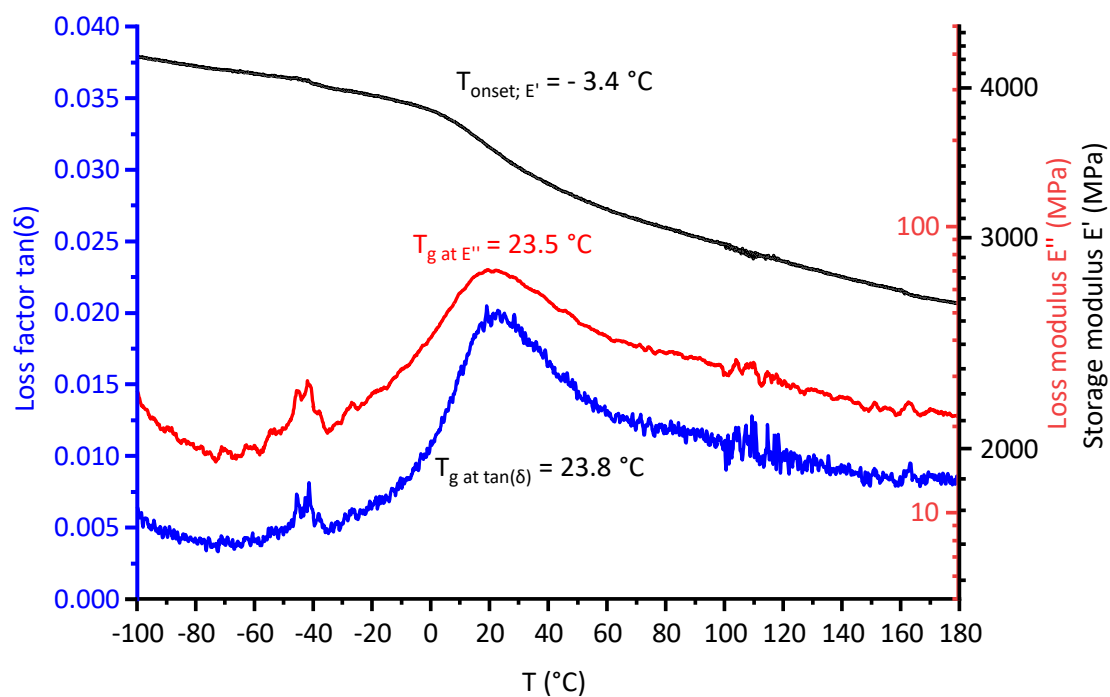


Figure S 13: Dynamic mechanic analysis of *i*-P4EH (Table S2, Entry 4) for determination of glass transition temperature.

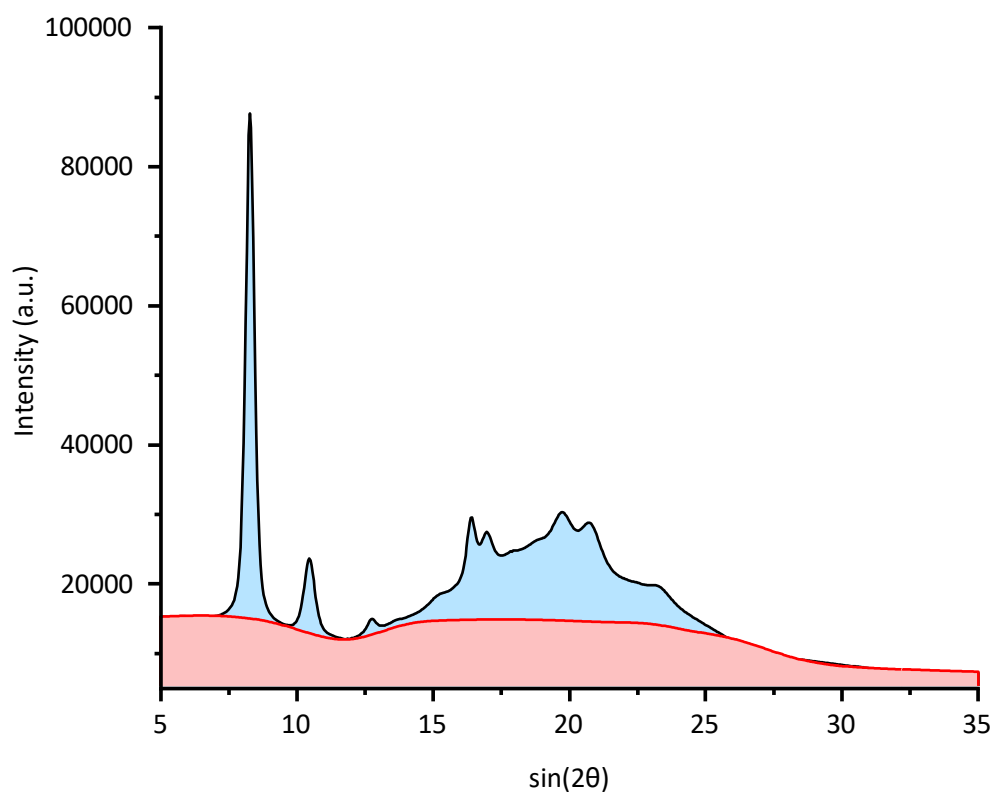
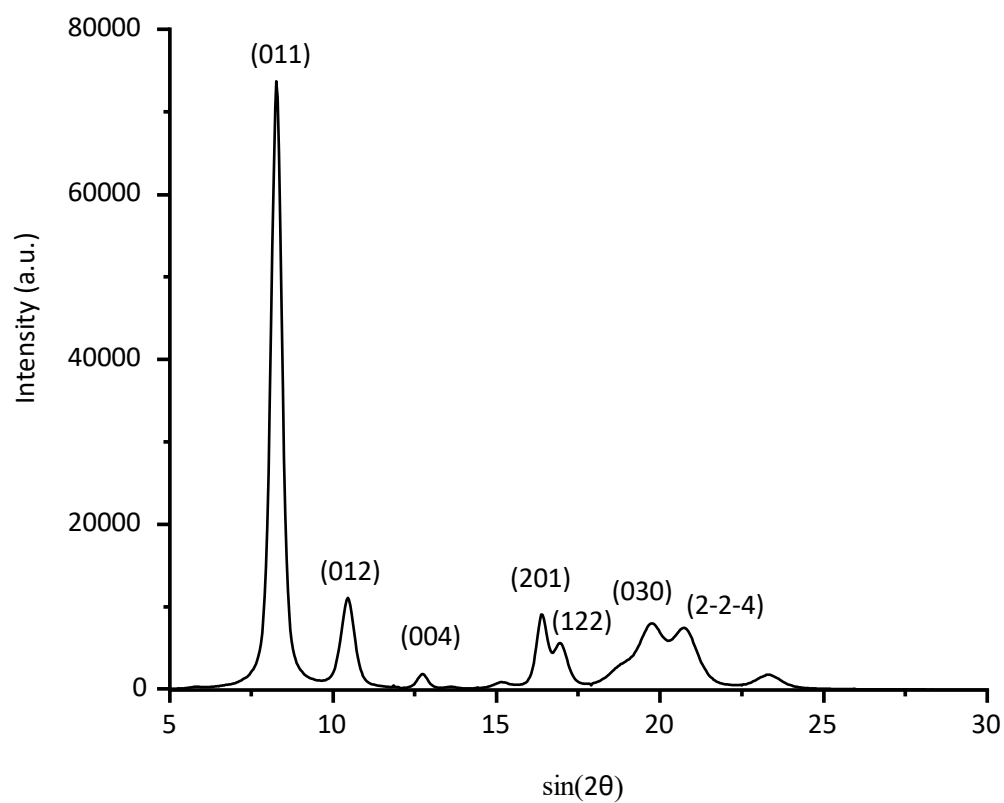


Figure S 14: Top: X-Ray diffraction pattern of i-P4EH (Table S2, Entry 4) Bottom: Area of background and distinct reflection area for determining the crystallinity.

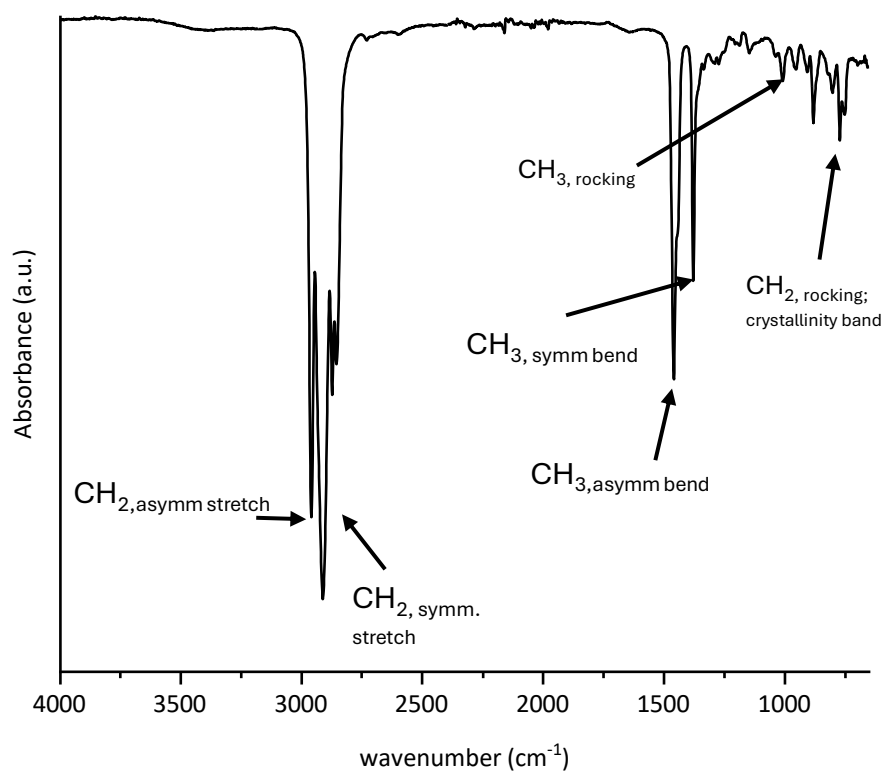


Figure S 15: ATR IR spectrum of *i*-P4EH (Table S2, Entry 4); assignments were done according to Stivala and Gabbay and J. J. Samuel and Mohan.¹²

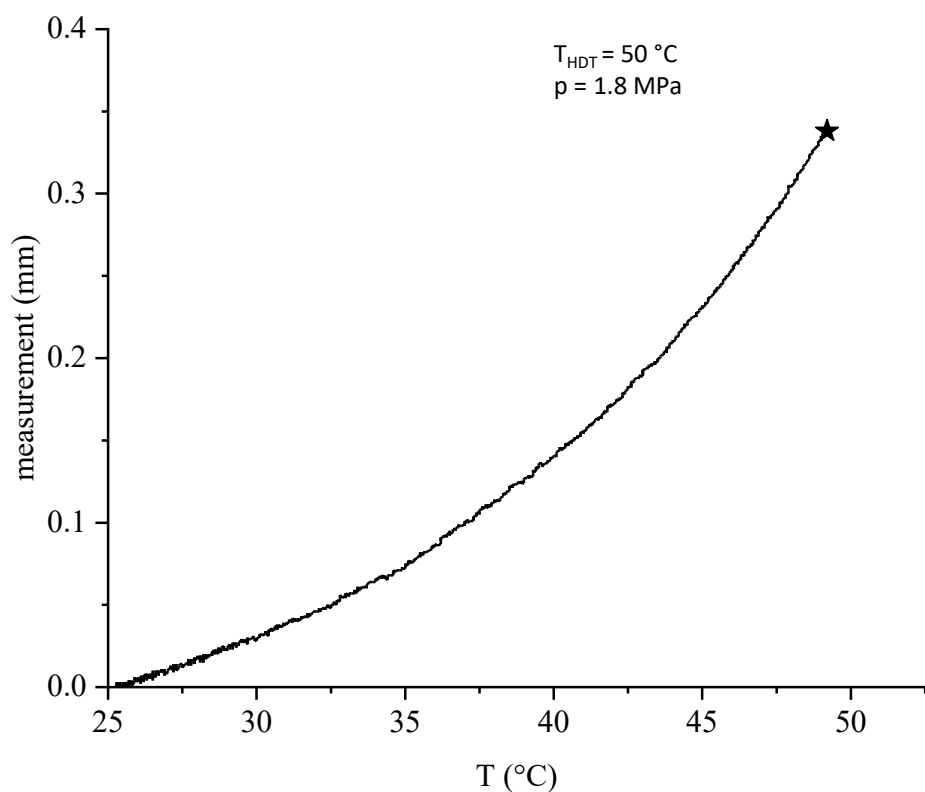


Figure S 16: Measurement for determining the Heat Deflection Temperature of i-P4EH (Table S2, Entry 4) according to DIN EN ISO75-2A (applied load 1.8 MPa) at a heating rate of 120 K/min

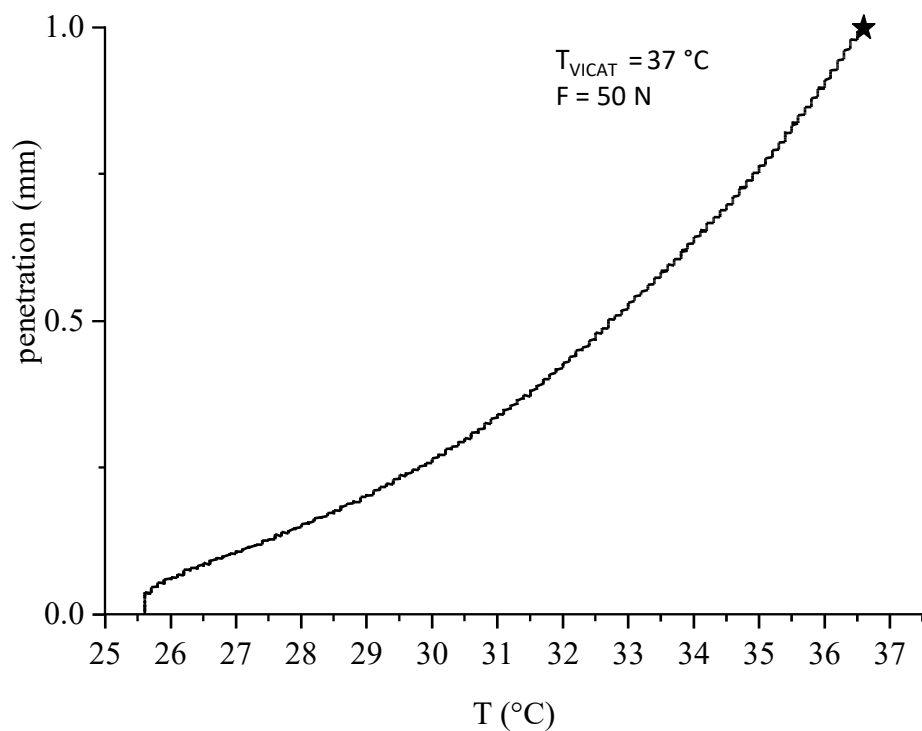


Figure S 17: VICAT measurement of i-P4EH (Table S2, Entry 4) for determining T_{VICAT} . The measurement was done according to ISO309 B50 at a heating rate of 120 K/min.

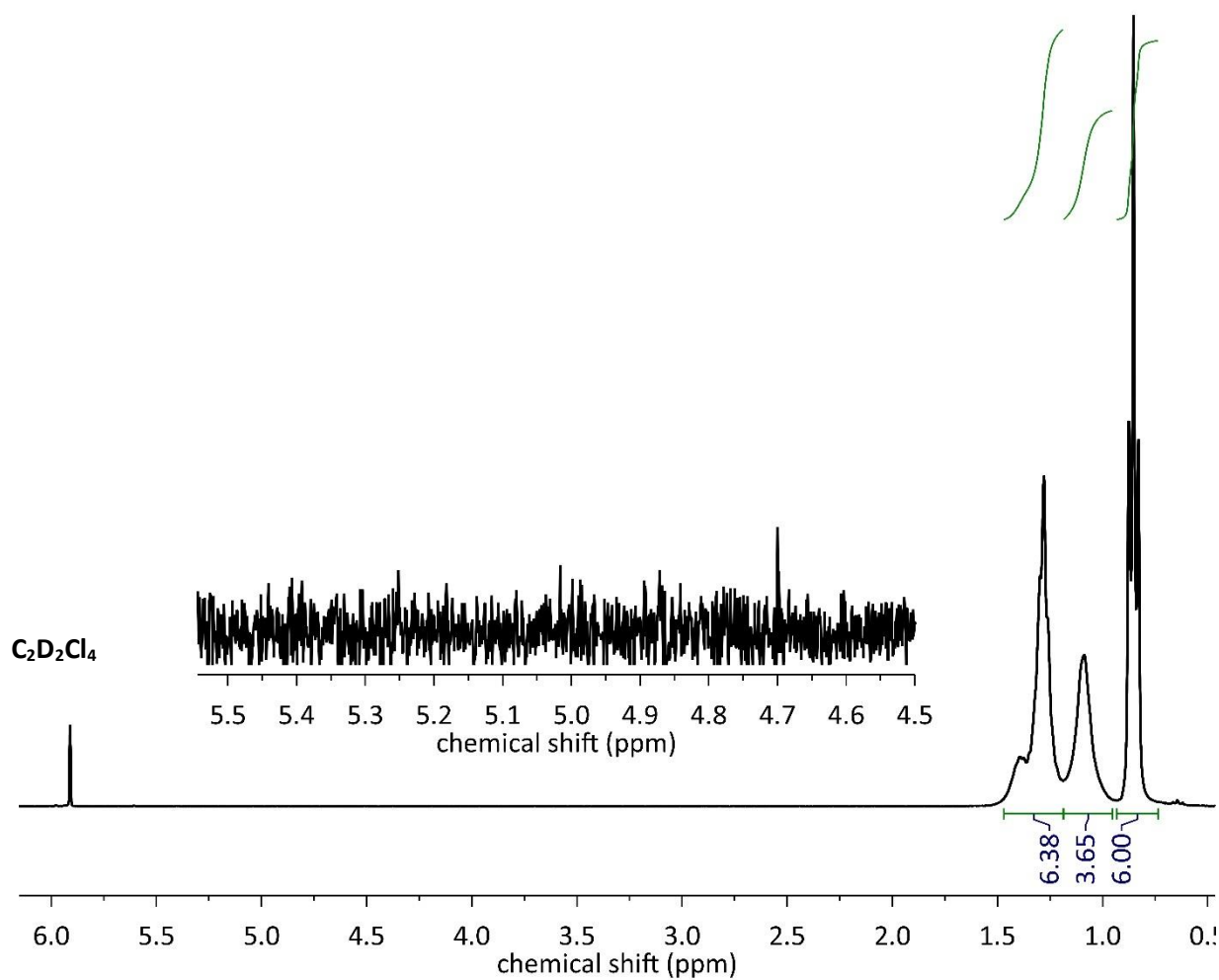
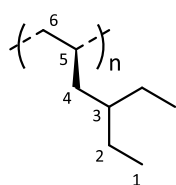


Figure S 18: 1H -NMR spectrum (300 MHz, 120 °C, $C_2D_2Cl_4$) of *i*-P4EH which was produced using **1b** (Table S 2, Entry 4). The inset shows the olefinic region and the absence of olefinic signals.



isotactic poly(4-ethylhex-1-ene): 1H -NMR (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 393 K): δ = 0.86 (t, J = 7.4 Hz, 6H, H^1), 0.94-1.18 (m, 4H, H^2), 1.18-1.50 (m, 6H, H^{3-6}) ppm. ^{13}C -NMR (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 393 K): δ = 10.89, 26.39, 30.89, 38.42, 40.27, 42.56 ppm.

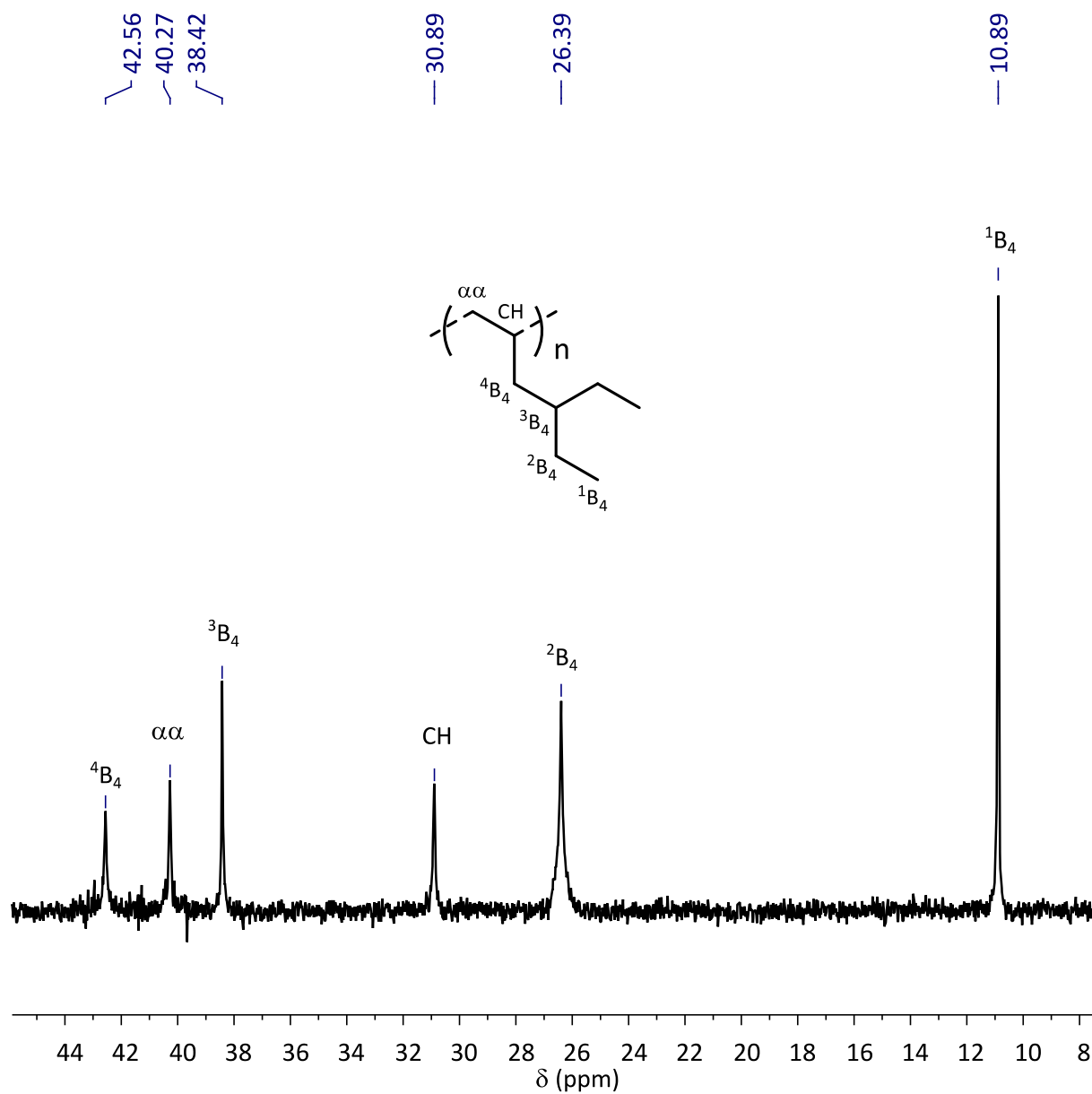


Figure S 19: ^{13}C -NMR spectrum (75 MHz, 120 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) of *i*-P4EH which was produced using **1b** (Table S 2, Entry 4).

Table S 3: Polymerization experiments using 2.^[a]

$n \text{ } \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow[\text{activator}]{\mathbf{2}} \left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{R}}{\text{CH}} \text{---} \right)_n$ R: 2-methylpropyl (4MP) 2-ethylbutyl (4EH) 2-ethylhexyl (4EO)								
Entry	Monomer	Activator	T (°C)	$\frac{n(\text{Al})}{n(\text{Zr})}$	Conversion (%)	M _w (kg/mol)	Đ	T _m (°C)
12	4EH	TEAL / borate	0	10	26	7.0	1.8	224
13	4EH	MAO	0	500	30	4.5	1.6	223
14	4EH	TIBA / borate	0	5	13	12.8	2.0	n. d.
15	4EH	TIBA / borate	0	10	28	13.3	2.0	222
16	4EH	TIBA / borate	0	50	27	11.5	2.0	n. d.
17	4EH	TIBA / borate	30	10	45	12.4	2.0	216
18	4EH	TIBA / borate	60	10	74	7.7	2.0	211
19	4MP	TIBA / borate	0	10	54	13.8	1.9	224
20	4EO	TIBA / borate	0	10	15	13.2	1.9	92

^[a] n(Zr) = 5 μmol, activator: 1.1 equiv. ammonium borate ([R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, R = C₁₆H₃₃ to C₁₈H₃₇) or methylalumoxane (MAO), scavenger and alkylating agent: TEAL, TIBA or MAO, t = 7 h, n(monomer) = 6 mmol, solvent: toluene, V(sum) = 5 mL.

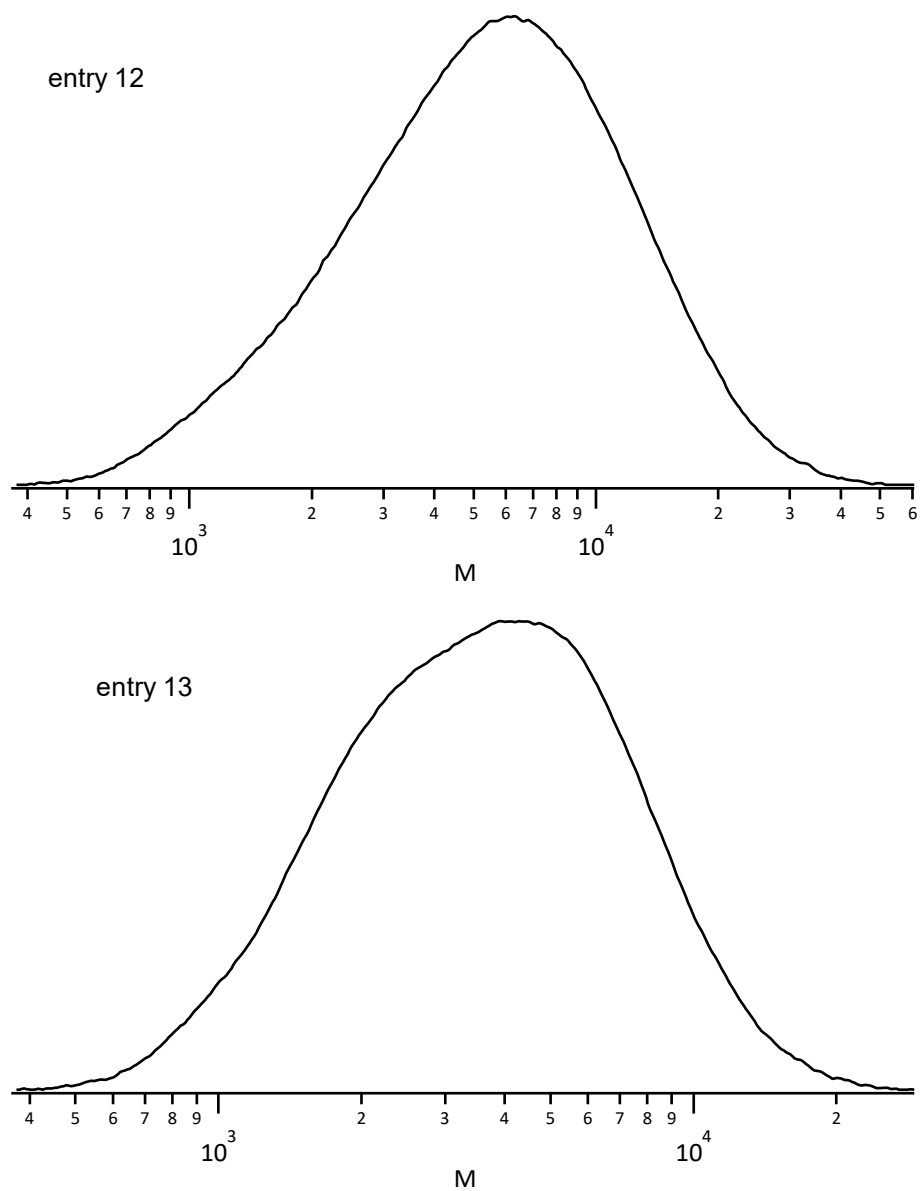


Figure S 20: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 2 (Table S 3, Entries 12 and 13).

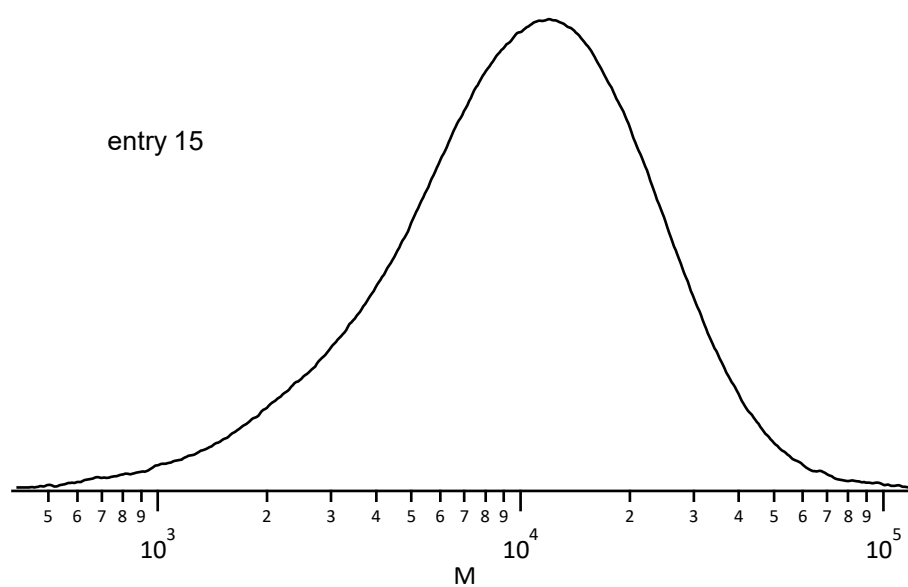
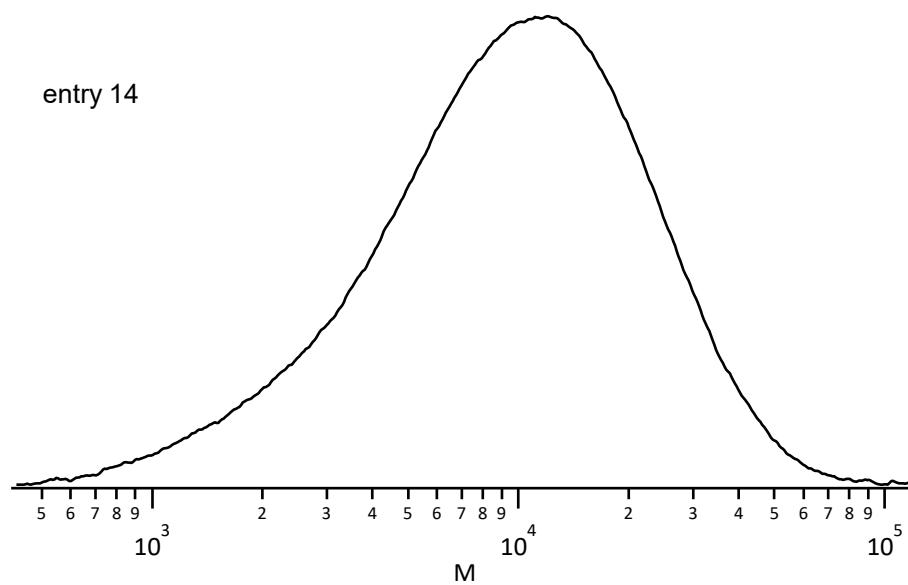


Figure S 21: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with **2 (Table S 3, Entries 14 and 15).**

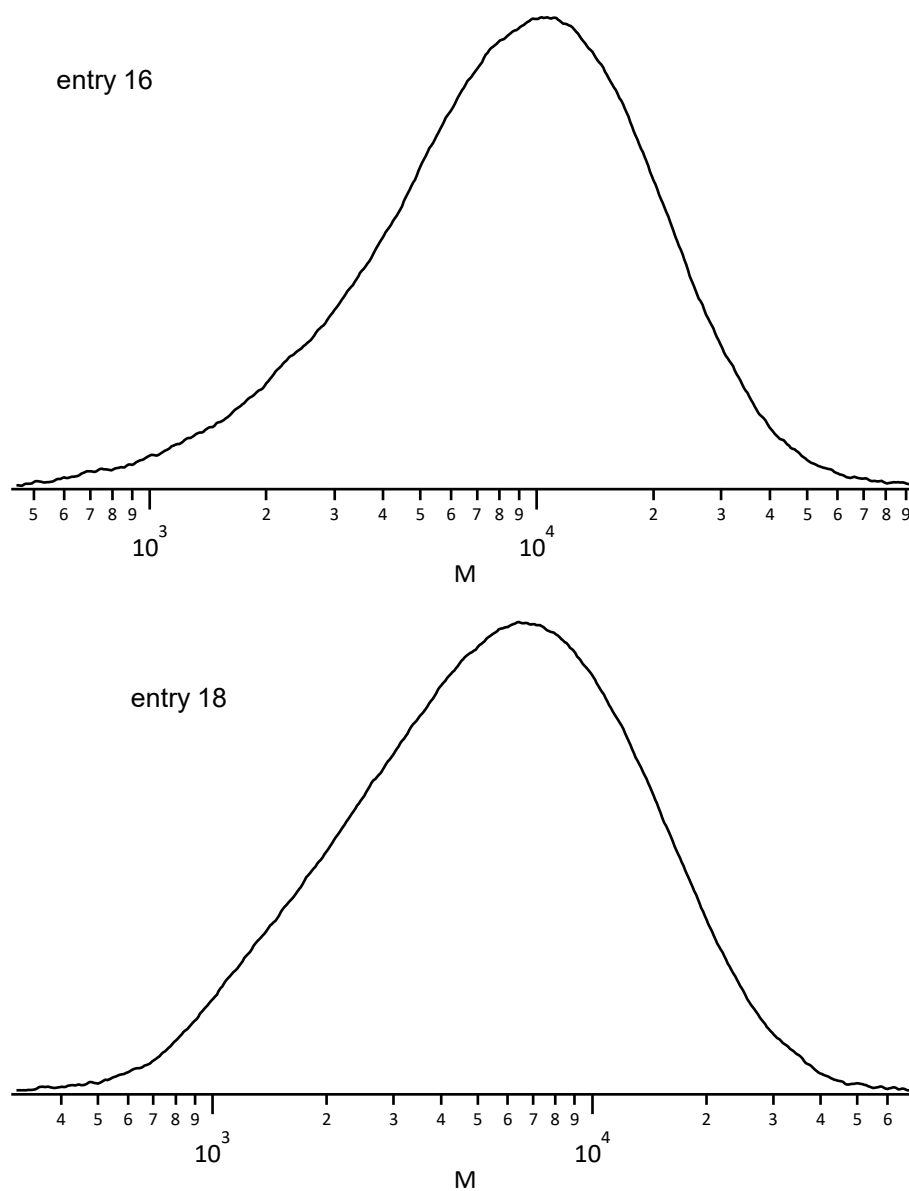


Figure S 22: HT-SEC of *i*-P4EH synthesized with 2 (Table S 3, Entries 16 and 18).

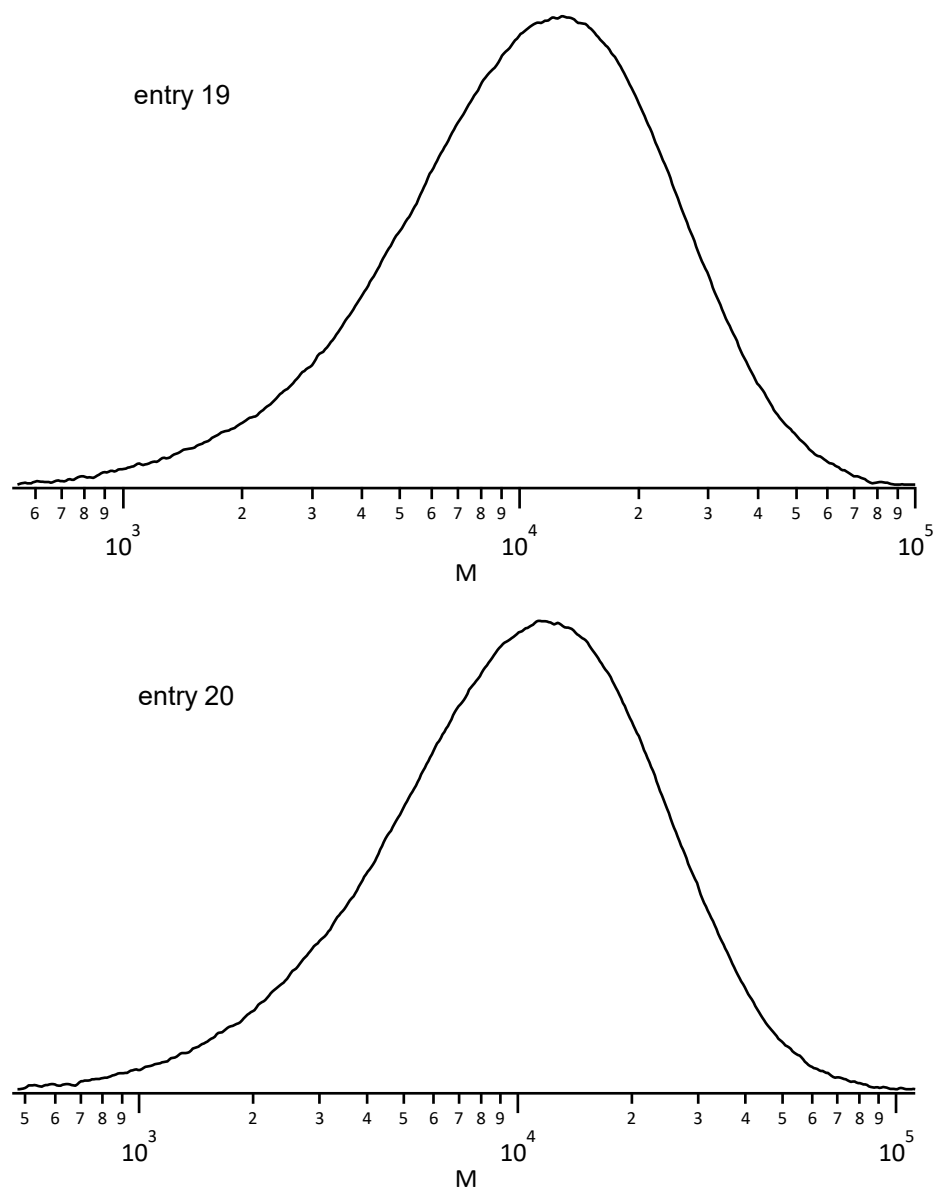


Figure S 23: HT-SEC of polymers synthesized with 2 (Table S 3, Entries 19 and 20).

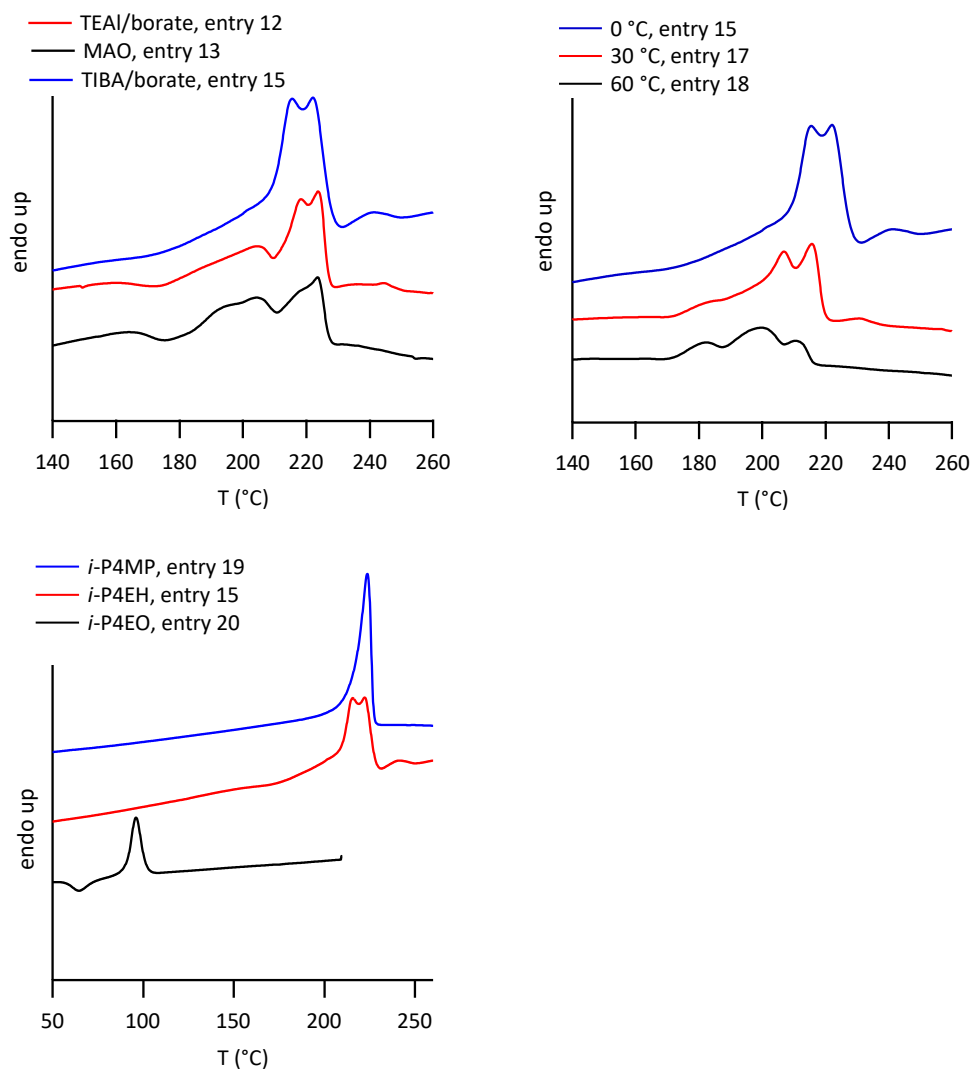


Figure S 24: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of i-P4EH synthesized with 2 (top left: comparison of different Zr/activator combinations, Table S 3, Entries 12, 13 and 15 top right: comparison of different reaction temperatures, Table S 3, entries 15, 17 and 18; bottom left: comparison of different monomers, Table S 3, entries 15, 19 and 20).

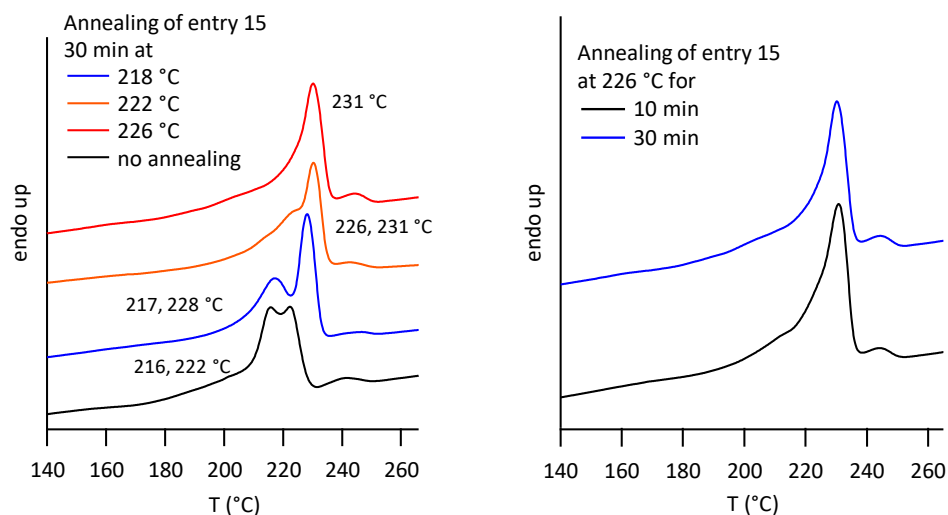


Figure S 25: DSC annealing experiments of using the polymer of Entry 15 (Table S3). The sample was annealed at the specified temperature for a specified time after a regular heating/cooling cycle had been performed. The heating afterward is shown from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Left: Variation of annealing temperature. Right: Variation of annealing time.

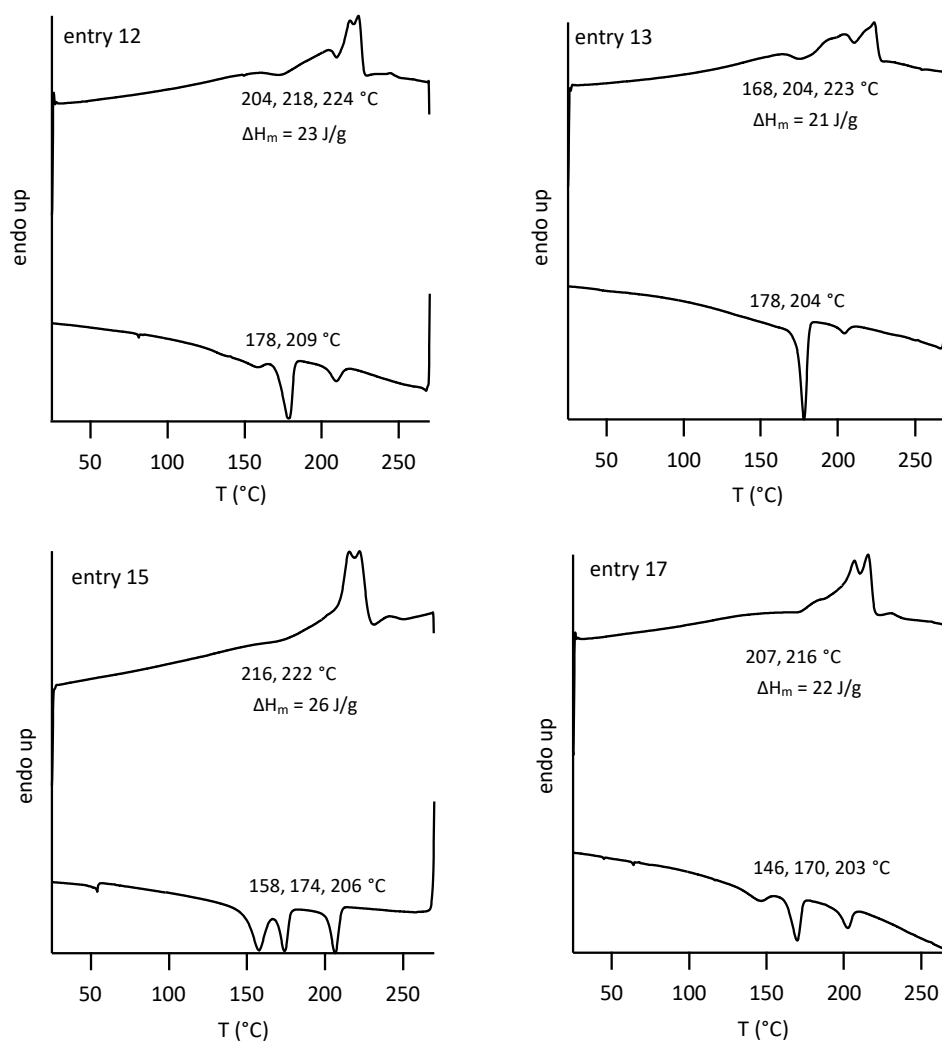


Figure S 26: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of *i*-P4EH synthesized with 2 (Table S 3, Entries 12, 13, 15 and 17) from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Three cycles were performed, third cycle is shown.

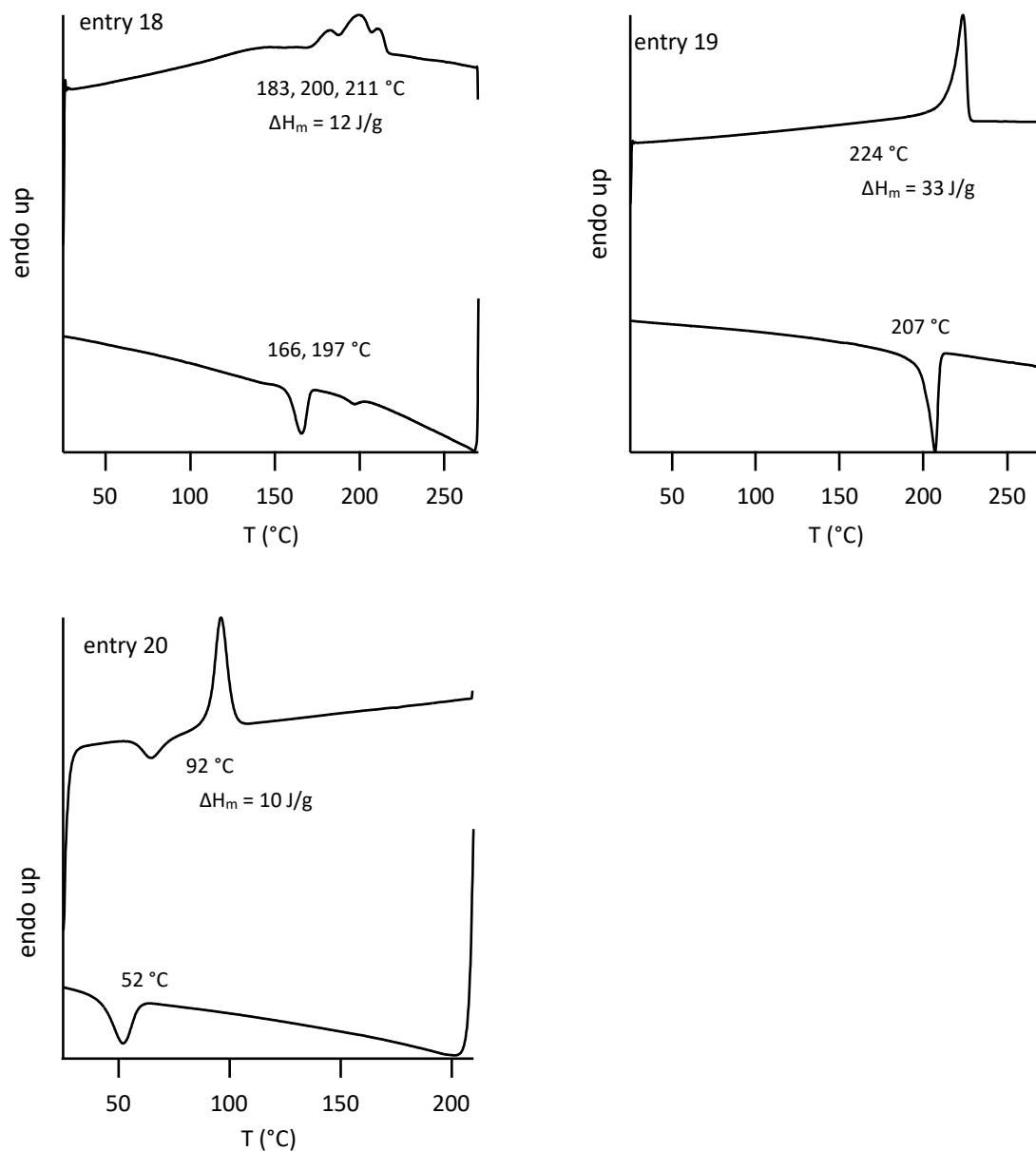


Figure S 27: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of polymers synthesized with 2 (Table S 3, Entries 18-20) from 30 °C to 270 °C. Heating/cooling rate: 10 K/min. Three cycles were performed; third cycle is shown.

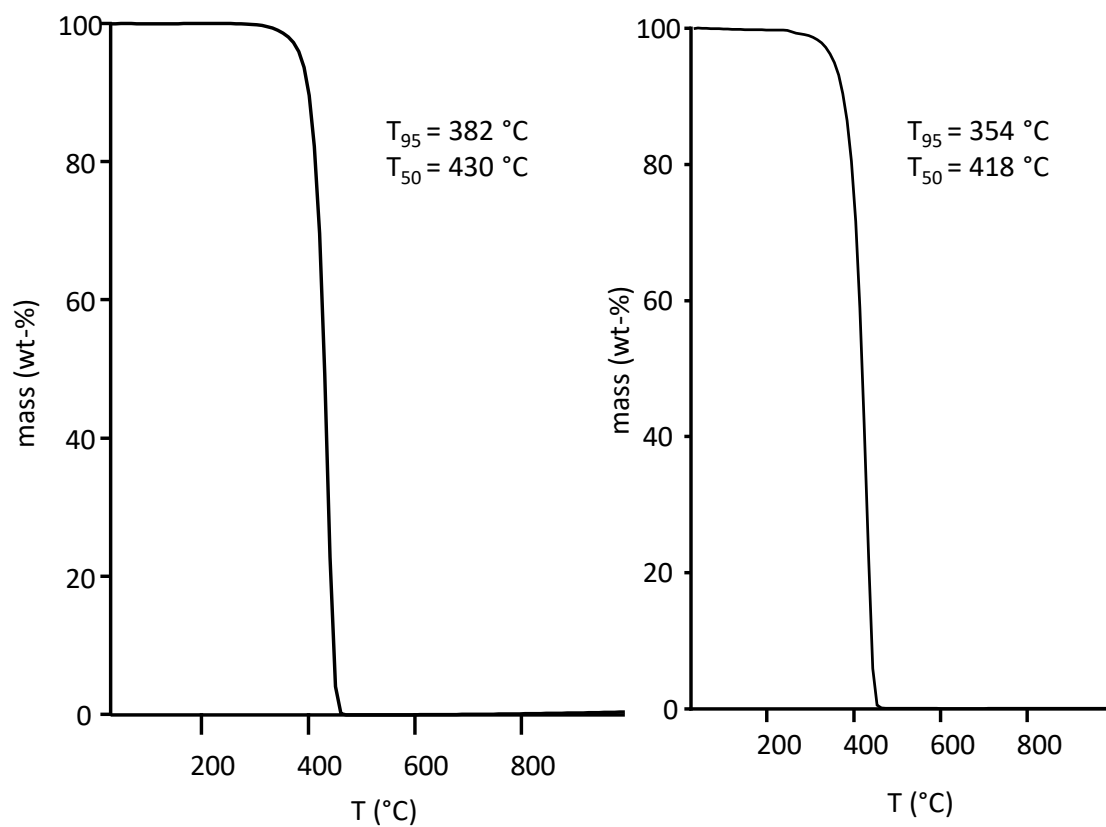


Figure S 28: Thermogravimetric analysis curve of *i*-P4EH (Table S 3, Entry 15). N_2 atmosphere (left) and air (right) with heating rate: 10 K/min.

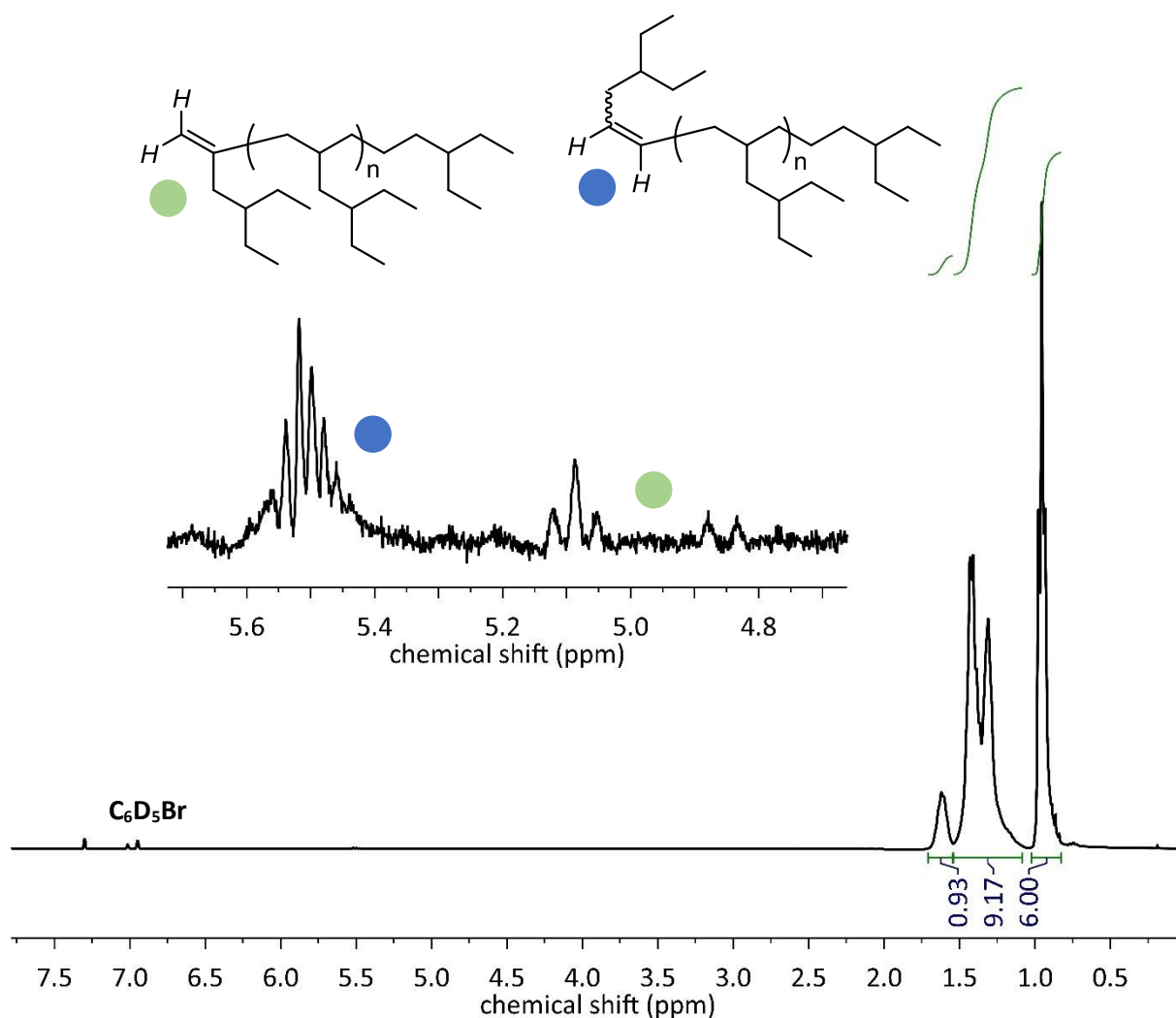
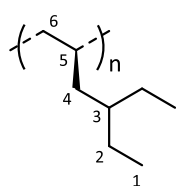


Figure S 29: ^1H -NMR spectrum (300 MHz, 120 $^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) of *i*-P4EH which was produced using **2** (Table S 3, Entry 15). The inset shows the olefinic region. Vinylidene and internal olefin signals could be detected.



isotactic poly(4-ethylhex-1-ene): ^1H -NMR (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, 393 K): δ = 0.95 (t, J = 6.6 Hz, 6H, H^1), 1.04-1.53 (m, 9H, H^2), 1.53-1.70 (m, 1H, H^5) ppm. ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K): δ = 10.89, 26.40, 30.90, 38.42, 40.27, 42.57 ppm.

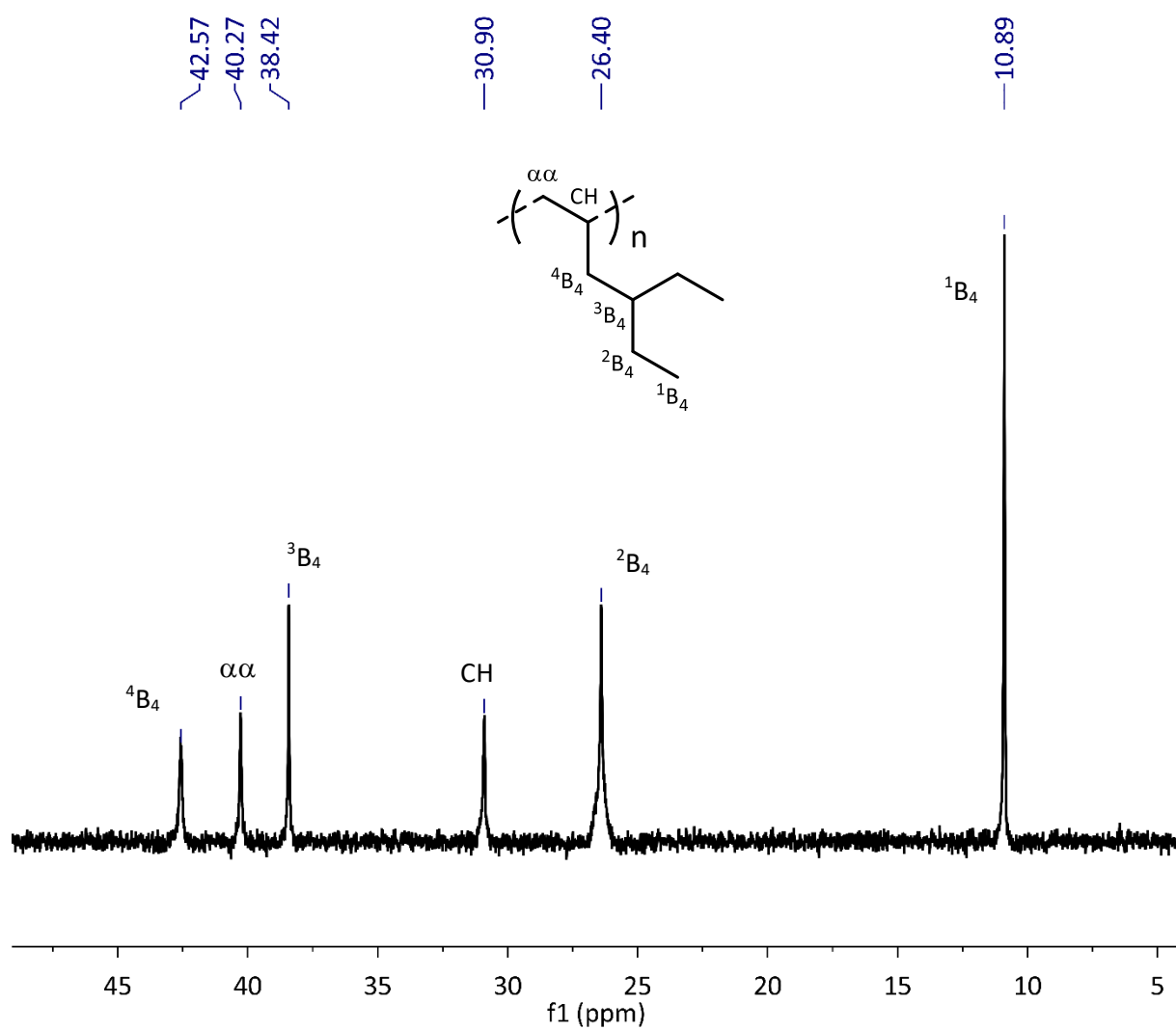
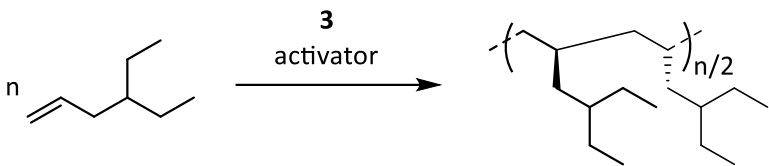


Figure S 30: ^{13}C -NMR spectrum (75 MHz, 120°C , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) of *i*-P4EH which was produced using 2 (Table S 3, Entry 15).

Table S 4: Polymerization experiments using **3.^[a]**

						
Entry	Precatalyst	T (°C)	Conversion (%)	M _w (kg/mol)	Đ	T _m (°C)
21	3	0	10	10.7	1.8	111
22	3	30	33	8.4	1.9	/
23	3	60	8	4.8	1.6	/

^[a] Reaction conditions: activator: 1.1 equiv. ammonium borate, alkylating agent and/or scavenger: 10 equiv. TIBA, t = 7 h, n(monomer) = 6 mmol, solvent: toluene, V(sum) = 5 mL. Precatalyst **3**: n(Zr) = 5 μmol.

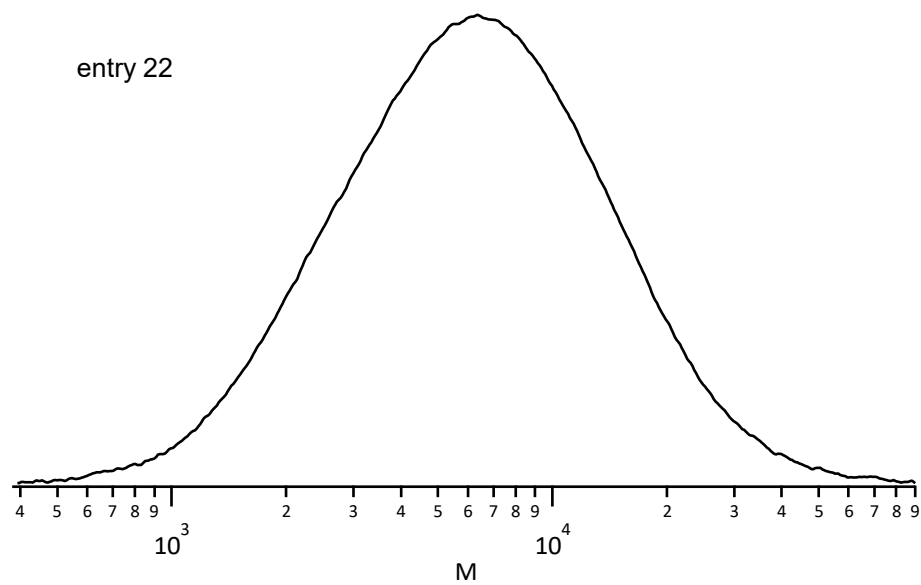
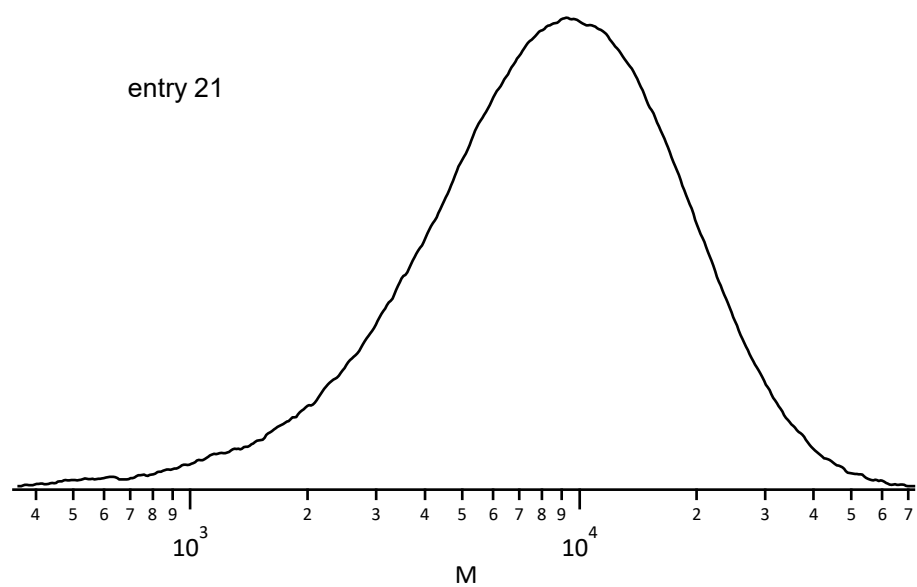


Figure S 31: HT-SEC of *s*-P4EH synthesized with **3 (Table S 4, Entries 21 and 22).**

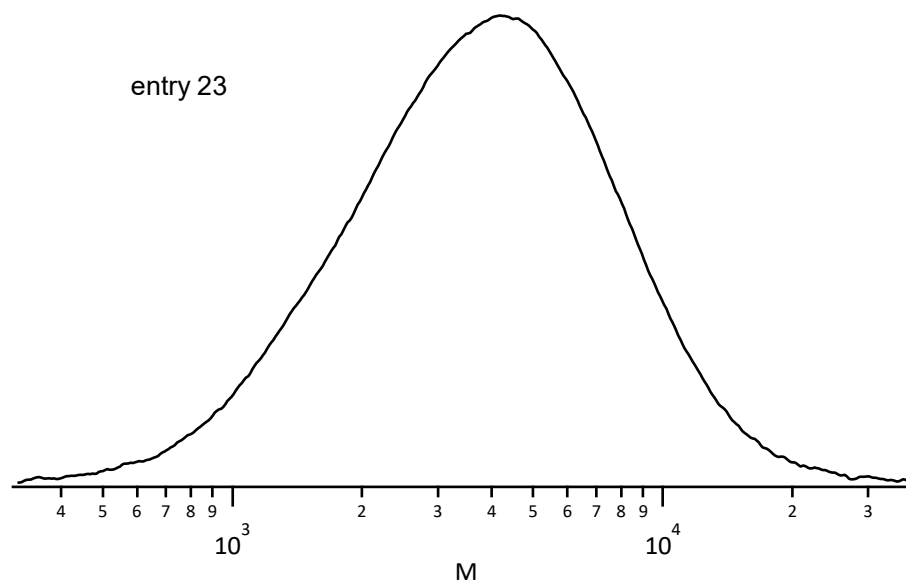


Figure S 32: HT-SEC of *s*-P4EH synthesized with 3 (Table S 4, Entry 23).

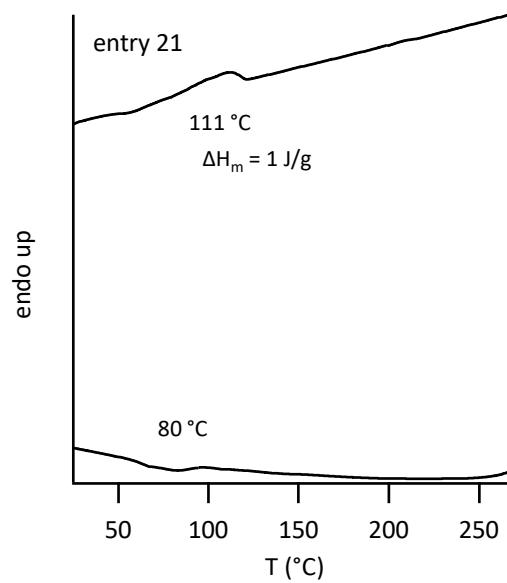


Figure S 33: Differential scanning calorimetry heating/cooling cycles of s-P4EH synthesized with 3 (Table S 4, Entry 21) from $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Heating/cooling rate: 10 K/min . Three cycles were performed, third cycle is shown.

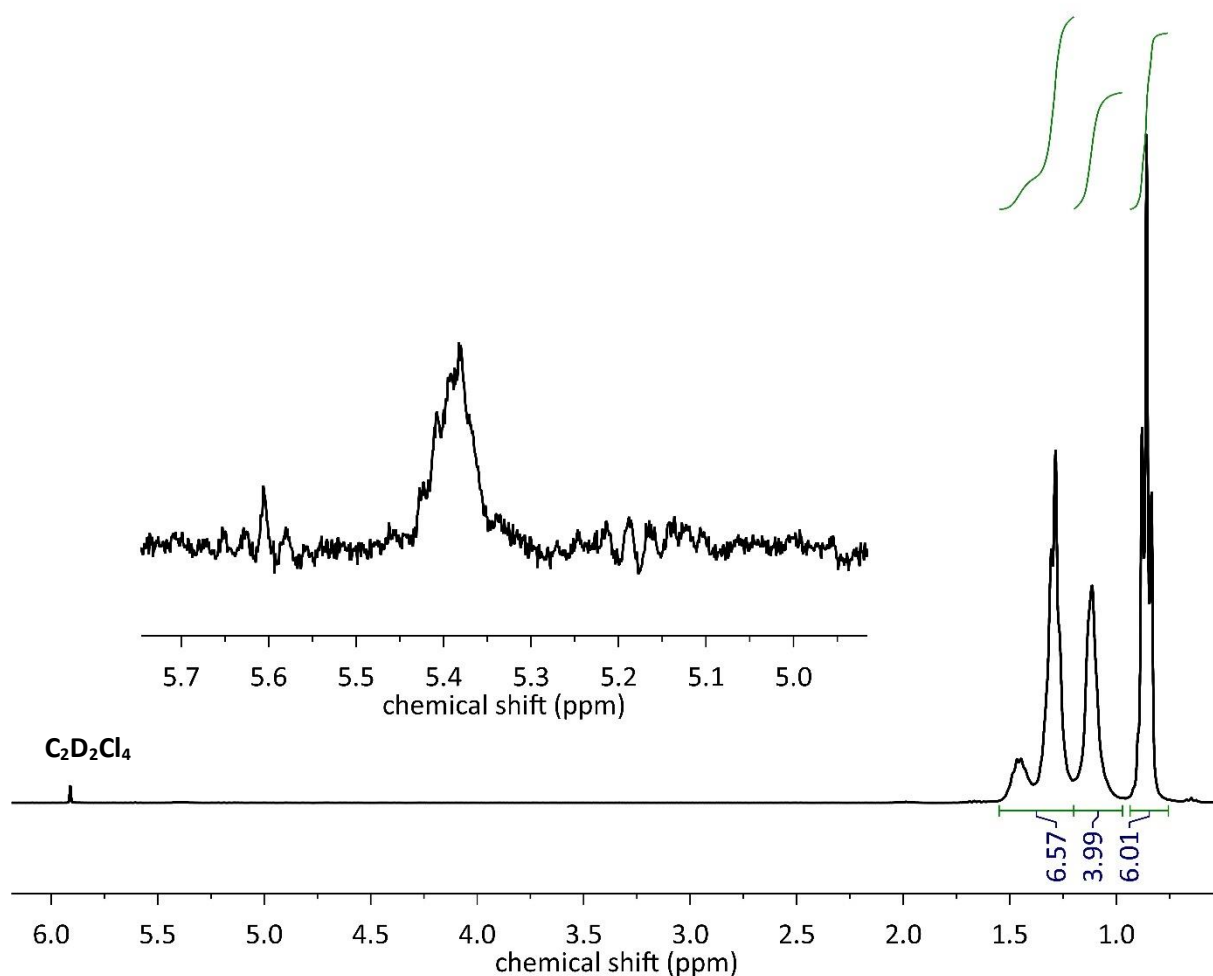
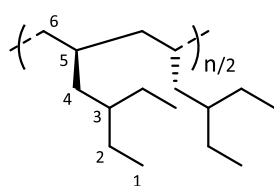


Figure S 34: ^1H -NMR spectrum (300 MHz, 120 $^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) of *s*-P4EH which was produced using **3** (Table S 4, Entry 21). The inset shows the olefinic region. Internal olefin signals were detected.



syndiotactic poly(4-ethylhex-1-ene): ^1H -NMR (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K): δ = 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 6H, H^1), 0.98-1.19 (m, 4H, H^2), 1.19-1.55 (m, 6H, H^{3-6}) ppm. ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K): δ = 10.92, 26.30, 31.03, 38.36, 40.14, 42.76 ppm.

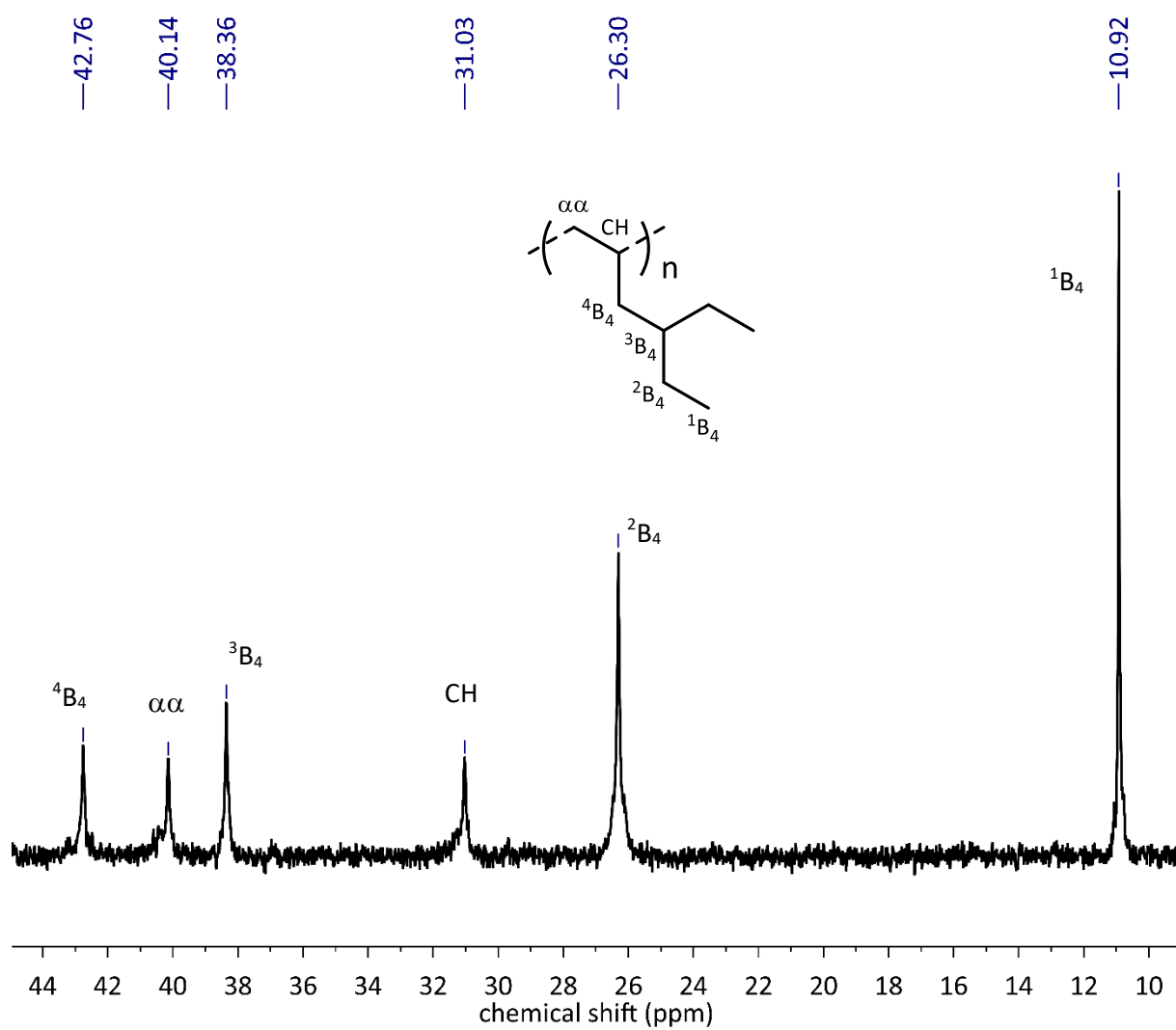
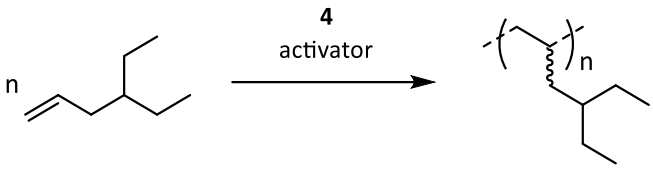


Figure S 35: ^{13}C -NMR spectrum (75 MHz, 120 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) of *s*-P4EH which was produced using 3 (Table S 4, Entry 21).

Table S 5: ^{13}C NMR chemical shifts (120 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) of P4EH produced with catalyst systems based on **1b, **2** and **3**.**

Carbon atom	Chemical shift (ppm)			$\Delta(\text{iso/syndio})$ (ppm)
	Isotactic / 1b	Isotactic / 2	Syndiotactic / 3	
$^1\text{B}_4$	10.89	10.89	10.92	0.03
$^2\text{B}_4$	26.39	26.40	26.32	0.08
$^3\text{B}_4$	38.42	38.42	38.36	0.06
$^4\text{B}_4$	42.56	42.57	42.76	0.20
$\alpha\alpha$	40.27	40.27	40.14	0.13
CH	30.89	30.90	31.03	0.14

Table S 6: Preparation of an atactic sample using 4 for NMR comparison purposes.

							
Entry	Activator	T (°C)	t (h)	Conversion (%)	M_w^{SEC} (kg/mol)	$\bar{D}$	T_m (°C)
24	ammonium borate	60	7	18	1.6	1.9	/

^[a] Reaction conditions: $n(\text{Ti}) = 20 \mu\text{mol}$, activator: 1.1 equiv.; $n(4\text{EH}) = 6 \text{ mmol}$, solvent: toluene, $V(\text{sum}) = 5 \text{ mL}$, scavenger/alkylating agent: TIBA; $n(\text{TIBA}) = 200 \mu\text{mol}$.

The reaction mixture was extracted with 5 mL of diluted HCl_{aq} and dried under reduced pressure at 80 °C for 24 h.

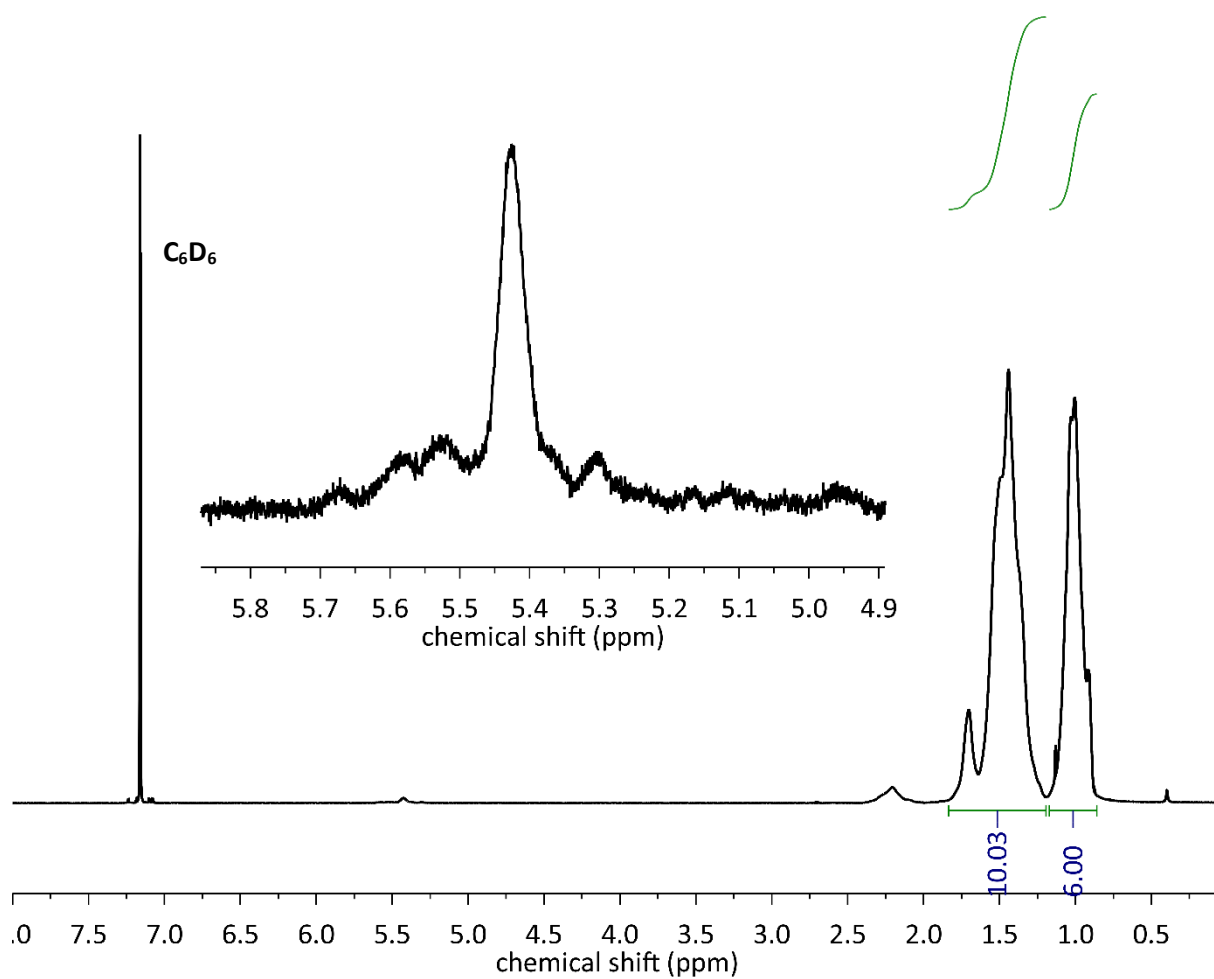


Figure S 36: ^1H -NMR spectrum (1 GHz, 23 $^\circ\text{C}$, C_6D_6) of α -P4EH which was produced using 4 (Table S 6, Entry 24). The inset shows the olefinic region. Internal olefin signals were detected.

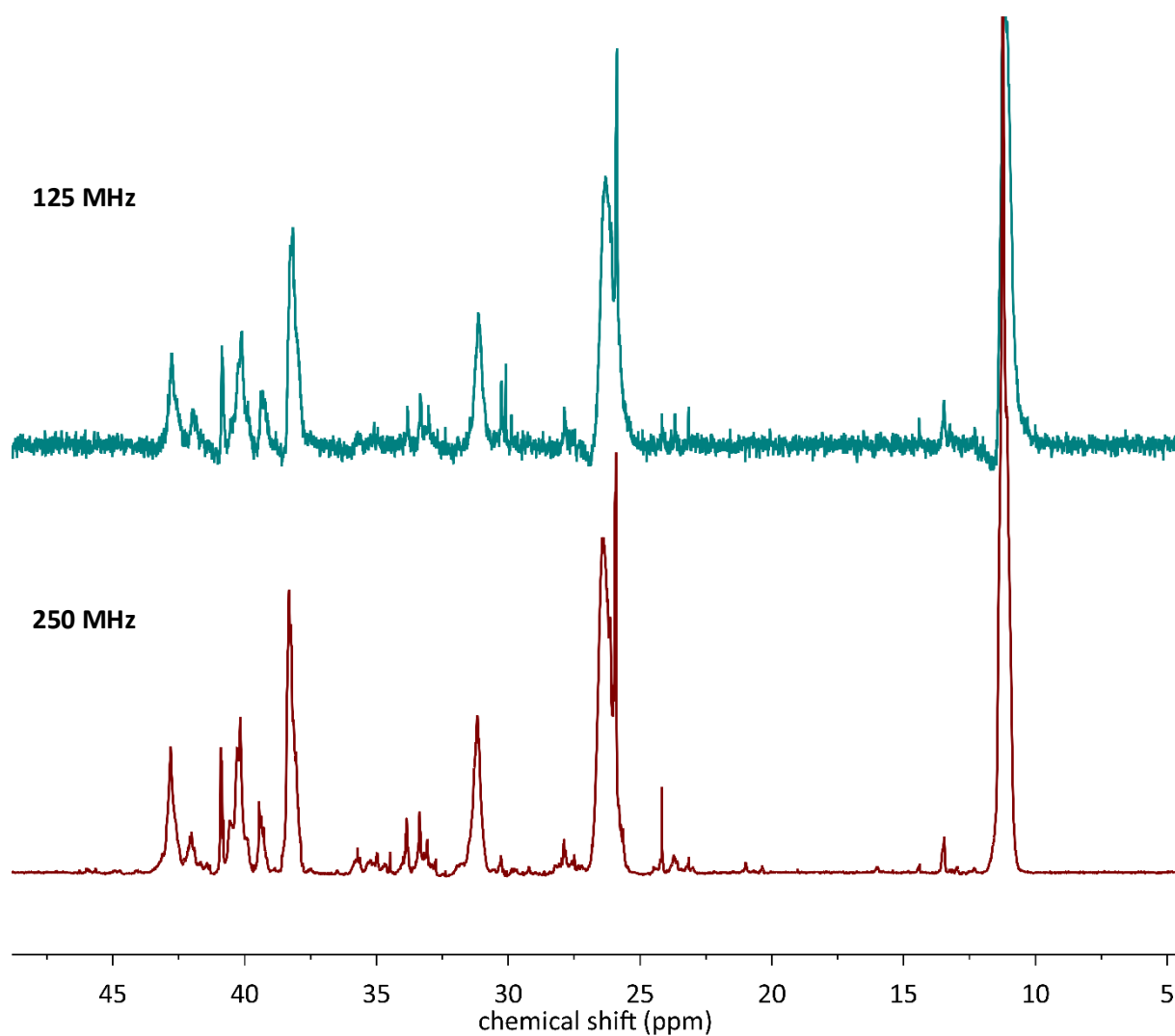


Figure S 37: ^{13}C -NMR spectra comparison of α -P4EH which was produced using **4** (Table S 6, Entry 24) with different magnetic field strengths. Top: 125 MHz, 23 °C, C_6D_6 . Bottom: 250 MHz, 23 °C, C_6D_6 .

Table S 7: ^{13}C NMR chemical shifts (23 °C, C_6D_6) of atactic P4EH produced with catalyst system based on 4.

Carbon atom	Chemical shift (ppm)
$^1\text{B}_4$	10.73 – 11.58
$^2\text{B}_4$	25.61 – 26.86
$^3\text{B}_4$	37.81 – 38.58
$^4\text{B}_4$	42.42 – 43.06
$\alpha\alpha$	39.80 – 40.71
CH	30.78 – 31.72

Table S 8: Transmittance, haze and clarity of various polyethylene-based materials and *i*-P4EH. Polymer disks: diameter: 27 mm, thickness: 1 mm.

Polymer / sample number		Transmittance (%)	Haze (%)	Clarity (%)
<i>i</i> -P4EH	1	92.1	7.9	92.8
	2	92.8	8.2	92.7
	3	91.5	7.7	92.4
	4	92.5	8.5	92.1
	5	92.9	9.4	91.0
	Mean	91.5 ± 0.4	8.3 ± 0.6	92.2 ± 0.6
<i>i</i> -P4MP	1	93.5	4.0	95.2
	2	93.9	4.4	94.3
	3	93.2	3.6	94.5
	4	92.9	3.9	95.8
	5	93.2	4.2	94.6
	mean	93.3 ± 0.3	4.0 ± 0.3	94.8 ± 0.5
LDPE Basell Lupolen 1800P	1	86.1	47.7	92.0
	2	84.9	42.9	90.1
	3	86.3	42.7	93.1
	4	86.5	42.2	92.2
	5	86.3	45.0	92.3
	Mean	86.0 ± 0.7	44.1 ± 2.3	91.9 ± 1.2
LLDPE Basell Lupolen 3621	1	80.7	97.8	14.5
	2	80.8	97.7	11.1
	3	80.8	97.4	11.9
	4	81.7	97.7	8.9
	Mean	81.0 ± 0.5	97.7 ± 0.2	11.6 ± 2.4
HDPE Sabic B5823	1	75.4	87.0	84.3
	2	76.1	87.5	81.8
	3	75.7	88.2	83.1
	4	76.0	87.9	81.9
	5	76.0	88.0	82.0
	Mean	75.8 ± 0.3	87.7 ± 0.5	82.6 ± 1.1

Table S 9: Density measurements of *i*-P4EH (Table S 2, Entry 4).

<i>i</i> -P4EH sample number	σ (g/cm ³)
1	0.864
2	0.862
3	0.863
4	0.864
Mean	0.86 ± 0.01

Table S 10: Density measurements of *i*-P4MP (Table S 2, Entry 10)

<i>i</i> -P4MP sample number	σ (g/cm ³)
1	0.844
2	0.848
3	0.851
4	0.831
Mean	0.84 ± 0.01

Table S 11: Contact angle measurements of *i*-P4EH (Table S 2, Entry 4)

<i>i</i> -P4EH sample number	(°)
1	99.58
2	103.80
3	107.32
4	104.85
5	102.92
6	103.19
Mean	103.6 ± 2.3

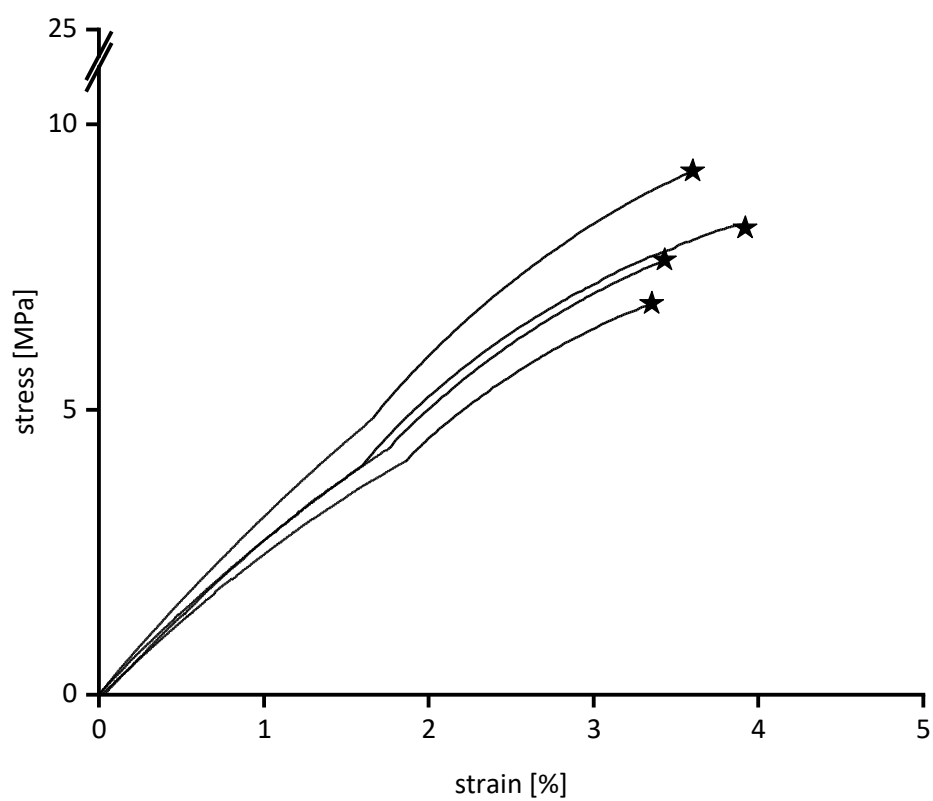


Figure S 38: Stress strain diagram of i-P4EH (Table S2, Entry 4).

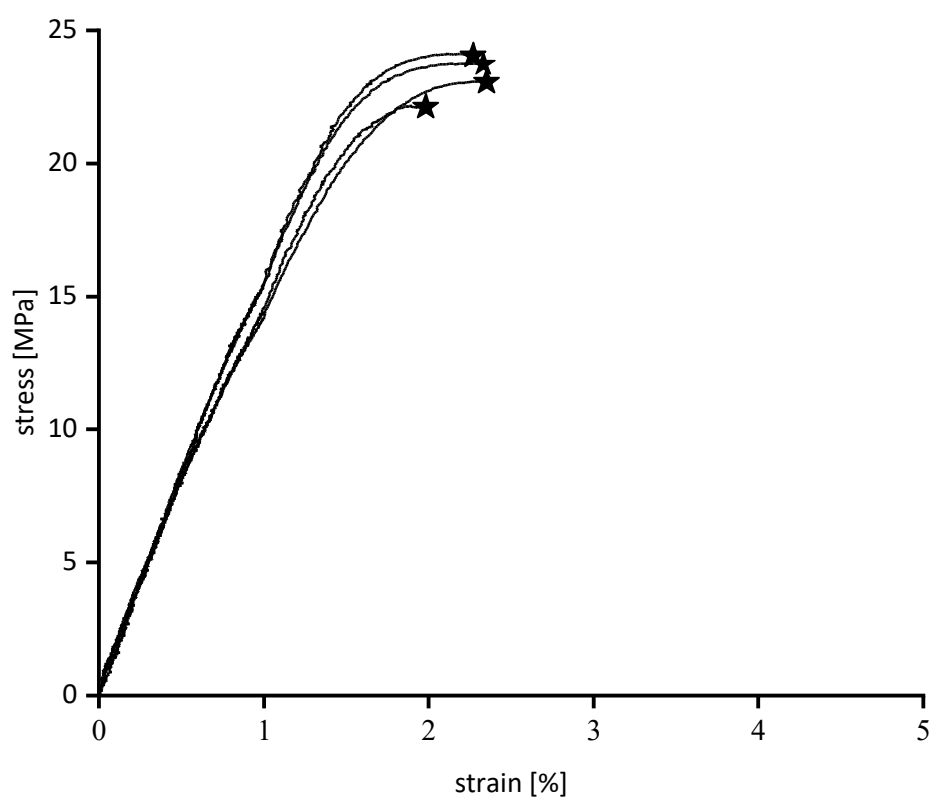


Figure S 39: Stress strain diagram of i-P4MP (Table S2, Entry 10).

Table S 12: Summary of parameters obtained by characterization of *i*-P4EH and *i*-P4MP by stress strain experiments

Entry	E-Modulus [MPa]	Strain at break [%]	Stress at break [mm]
<i>i</i> -P4EH	505 ± 28	3.6 ± 0.2	8.0 ± 0.8
<i>i</i> -P4MP	1315 ± 75	2.4 ± 0.2	16 ± 0.7



Figure S 40: Visual demonstration of the HDPE disks processed

References

- ¹ B. G. Song, S.-K. Ihm, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40536–40543.
- ² D. Xu, Z. Liu, J. Zhao, S. Han, Y. Hu, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1046–1049.
- ³ G. Schwarzenbach, J. Muehlebach, K. Mueller, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2381–2390.
- ⁴ U. C. Makwana, K. J. Singala, R. B. Patankar, S. C. Singh, V. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 896–901.
- ⁵ F. R. W. P. Wild, M. Wasiucione, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- ⁶ J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- ⁷ D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116.
- ⁸ F. Lukas, P. A. Simon, T. Dietel, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Adv. Sci.* **2024**, 2405653.
- ⁹ J. C. Randall, *J. Macromol. Sci., Polym.* **1989**, *29*, 201–317.
- ¹⁰ B.H. Toby, R.B. Von Dreele, *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 544–549
- ¹¹ (a) J. Barnes, S. Lippy, P. Zheng, R. Rajaram, WO2012009639A2, **2012**. (b) N. L. Cull, C. L. Aldridge, US3098845A, **1963**. (c) H. J. Kablitz, H. Strametz, US4476297A, **1984**.
- ¹² (a) S. M. Gabbay, S. S. Stivala, *Polymer* **1976**, *17*, 121. (b) E. James Jebaseelan Samuel, S. Mohan, *Spectrochim Acta A* **2004**, *60*, 19.

8. Publikationsliste

[1] **Elongation and branching of α -olefins by two molecules of ethylene***

T. Dietel, F. Lukas, W. P. Kretschmer, R. Kempe *Science* **2022**, 375, 1021.

[2] **Synthesis of Branched α -Olefins via Trimerization and Tetramerization of Ethylene**

F. Lukas, P. A. Simon, W. P. Kretschmer, R. Kempe *Adv. Sci.* **2024**, 11, 2405653.

[3] **A Highly Transparent Thermoplastic Synthesized from Ethylene that Melts Above 200 °C**

F. Lukas, A. Dickert, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202505834.

* Für die Dissertation nicht verwendete Publikation.

9. Eidesstattliche Erklärung

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 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 die 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 Prüfung 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.

Ort, Datum

Fabian Lukas