

Einfluss von Cokatalysatoren auf die Selektivität der nickelkatalysierten Synthese von Polyketon und Polyethylen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat. der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Eva Eichberger aus Mannheim

> Düsseldorf Mai 2008

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Gutachter:

Prof. Dr. Dr. Wolfgang Kläui

2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 2008

Die Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2005 bis Mai 2008 unter der Betreuung und Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. Wolfgang Kläui am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kongressbeiträge:

E. Eichberger, A. Rufinska, U. Beckmann, W. Kläui, "*Nickelkatalysierte CO/Ethen Copolymerisation*", XXXIX. Treffen Deutscher Katalytiker, **2006**, Weimar

E. Eichberger, W. Kläui, "*Polyketones: Nickel catalysed Copolymerisation of Ethene and CO*", Xth International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry,
2006, Pardubice, Czech Republic

E. Eichberger, U. Beckmann, M. Lindner, W. Kläui, "*Neue Nickelkomplexe zur Copolymerisation von Olefinen mit CO*", **2007**, GDCh Wissenschaftsforum, Ulm

Publikationen:

U. Beckmann, E. Eichberger, M. Lindner, M. Bongartz, P. C. Kunz, "Modular Routes Towards New N,O Bidentate Ligands Containing an Electronically Delocalised *B*-Enaminone Chelating Backbone", *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4139-4147

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Nickelkomplexe (K1 bis K8) mit N,O-Chelatliganden (L1 bis L4) der allgemeinen Form [Ni(Aryl)(PPh₃)L] synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.



Abbildung 1: Allgemeine Struktur der dargestellten Nickelkomplexe mit N,O-Chelatliganden.

Die dargestellten Nickelkomplexe wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO zu Polyketonen (PK) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte neben der Bildung von Polyketon auch die Bildung von Polyethylen (PE) beobachtet werden.

Des Weiteren wurde der Einfluss von Cokatalysatoren auf die katalytische Aktivität und die Produktselektivität (PK vs. PE) der Nickelkomplexe untersucht. Als Cokatalysatoren wurden die Lewis-Säuren Triphenylboran BPh₃ und Perfluortriphenylboran B(C₆F₅)₃ und die Lewis-Base Triphenylphosphan PPh₃ eingesetzt. Alle Cokatalysatoren zeigen einen Einfluss sowohl auf die Polyketon- als auch auf die Polyethylenbildung. Der Cokatalysator Triphenylphosphan zeigt bis zu einem sechsfachen Überschuss einen positiven Einfluss auf die Effizienz der Katalysatoren bezüglich der Polyketonbildung, während die Polyethylenbildung durch den Einsatz von PPh3 komplett inhibiert wird. Durch den Einsatz der Lewis-Säuren als Cokatalysatoren wird die Effizienz bezüglich der Polyketonbildung in den ersten zwei Stunden der Katalyse signifikant erhöht. Auch die Polyethylensynthese kann unter Zusatz der Lewis-Säuren schon zu einem früheren Zeitpunkt in der Katalyse beobachtet werden. Aus diesen experimentellen Erkenntnissen konnten Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen von Polyketon und Polyethylen hinsichtlich der Funktion des Triphenylphosphanliganden gezogen werden. Für die Polyethylensynthese wird ein dissoziativer und für die Polyketonsynthese ein assoziativer Mechanismus angenommen. Weitere mechanistische Untersuchungen wurden durchgeführt indem sowohl die CO- als auch die Olefin-Insertion im einzelnen betrachtet wurde. Durch NMR-Experimente und den Einsatz des Cokatalysators Triphenylphosphan konnte für die CO-Insertion ein assoziativer und reversibler Mechanismus gezeigt werden. Für die Olefin-Insertion wurden Katalyseexperimente auch in flüssigen Olefinen durchgeführt, wodurch die Produkte der ersten Schritte des Katalysemechanismus massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten. Erstmals wurden in dieser Arbeit auch systematisch die während der Katalyse gebildeten Zersetzungsprodukte der Nickelkomplexe untersucht. Als Folge von Zersetzungsreaktionen, welche zum Abbruch der Katalyse führen, konnte die Bildung des katalytisch inaktiven Bisligandkomplexes NiL₂ (L = L1) gezeigt werden. Dieser wurde gezielt synthetisiert und konnte auch strukturell charakterisiert werden.

Die analytische Charakterisierung der synthetisierten Polymere erfolgte durch den Einsatz von CP/MAS-Festkörper-NMR- und IR-Spektroskopie, der Wärmeflusskalorimetrie (DSC) und mittels der MALDI-Massenspektrometrie und der Gelpermeationschromatographie (GPC).

Summary

In this work new nickel complexes (K1 to K8) with N,O bidentate ligands (L1 to L4) of the general form [Ni(Aryl)(PPh₃)L] were synthesised and structurally characterised.



Figure 1: General form of synthesised nickel complexes.

The described complexes were investigated to catalyse the copolymerisation reaction of ethen and CO yielding polyketones (PK) under different reaction conditions. The formation of polyethylene (PE) could also be observed besides the formation of polyketones under defined conditions. Furthermore, the influence of cocatalysts on the activity and the product selectivity (PK vs PE) of the nickel complexes were studied. The applied lewis acids triphenylborane BPh₃ and perfluortriphenylborane B(C_6F_5)₃ and the lewis base triphenylphosphane PPh₃ showed an influence on the formation of polyketones and polyethylene. When using PPh₃ as cocatalyst only the formation of polyketones could be observed, while the formation of polyethylene is completely inhibited by use of PPh₃. The efficiency of the formation of polyketones increases significantly within the first two hours when lewis acids as cocatalysts were used. Also the formation of polyethylene can be observed in the presence of added lewis acids already at an earlier stage of the catalysis. Based on the experimental data the following reaction mechanism with regards to the function of the triphenylphosphane ligand could be proposed. For the formation of polyethylene a dissociative mechanism and for the formation of polyketone an associative mechanism is postulated. Additional mechanistical investigations were carried out focusing on the CO and the olefin insertion.

For the investigation of the olefin insertion, reactions were done in liquid olefins to prove the first steps of the catalytic mechanism. In this work for the first time the decomposition products formed during the catalysis were examined in detail.

The termination of the catalytic reaction, based on the determination reaction, could be verified by the formation of the catalytic inactive bisligand complex. This bisligand complex was synthesised selectively and characterised structurally.

The synthesised polymers were characterised by MAS ¹³C NMR spectroscopy, IR spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and by means of MALDI mass spectrometry and size exclusion chromatography (SEC).

Danke!

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. Wolfgang Kläui für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, für das interessante Thema, die großen Freiräume, für die stets offene Tür und die anregenden Diskussionen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Auch herzlich bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die freundschaftliche Atmosphäre und das sehr angenehme Arbeitsklima. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle Frau Claudia Schäfer für die freundliche Atmosphäre im Schutteriet und hei Harm Aret. Men die für die Huterstützunge hei eller

Atmosphäre im Sekretariat und bei Herrn Axel Mundt für die Unterstützung bei allen technischen Problemen.

Weiter gilt mein Dank Herrn Dietmar Frunzke und Frau Dr. Tamara Chenskaya für die Aufnahme zahlreicher IR-Spektren, Herrn Ralf Bürgel für die unzähligen GC-MS- und Massenspektren, Herrn Dr. Peter Tommes für die Aufnahme der MALDI-Spektren und Herrn Peter Behm für die Aufnahme vieler NMR-Spektren und für die Einführung in die Bedienung des NMR-Gerätes.

Herrn Dr. Wilfried Peters und Herrn Dr. Helmut Keck danke ich für die Hilfs –und Diskussionsbereitschaft bei Fragen und Problemen bezüglich der NMR-Spektroskopie bzw. der Massenspektrometrie.

Frau Dr. Anna Rufinska vom Max-Plank-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr danke ich für ihr Engagement bei der Aufnahme der Festkörper NMR-Spektren.

Bei Herrn Dr. Guido Reiß und Herrn Prof. Dr. Walter Frank vom Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf möchte ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit und die Bestimmung der Kristallstrukturen bedanken.

Bei allen meinen Kolleginnen und Kollegen möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre, die vielen guten Gespräche und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Besonders danken möchte ich den Herren Dr. Peter Kunz und Dr. Udo Beckmann für die fachlichen Ratschläge und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Zuletzt aber allen voran möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Familie für die vielen guten Ratschläge und die Unterstützung zu jeder Zeit während meines Studiums und der Promotion ganz herzlich bedanken.

Liste der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
ALOX	Aluminiumoxid
CO	Kohlenstoffmonooxid
cod	Cyclooctadien
cot	Cyclooctatetraen
Ср	Cyclopentadien
CSD	Camebridge Structural Database
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
dmap	Dimethylaminopyridin
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	High Density Polyethylene
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
L	Ligand
LDPE	Low Density Polyethylene
m	meta
MALDI	Matrix assisted Laser Desorption Ionisation
MAO	Methylaluminoxan
Mesityl	Mesityl-Substituent
MMA	Methylmethacrylat
n. b.	nicht bestimmt
Nbd	Norbornadien
Nbn	Norbornen
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
0	ortho
o. A.	ohne Angabe

p	para
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PEAK	Polyetherarylketon
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
РК	Polyketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
RG	Raumgruppe
SHOP	Shell Higher Olefin Process
TOF	Torn Over Frequency
TON	Turn Over Number
<i>o</i> -Tol	ortho-Tolyl

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung
Summary
Danke!
Liste der verwendeten Abkürzungen
Inhaltsverzeichnis
1 Einleitung und Aufgabenstellung1
1.1 Motivation und Hintergrund1
1.1.1 Polyketone in der Industrie1
1.2 Polyketone –
Eigenschaften, Synthese und Historie4
1.2.1 Eigenschaften4
1.2.2 Synthese und historische Entwicklung7
1.2.3 Katalysatoren und Cokatalysatoren
1.3 Aufgabenstellung10

2	Synthese der Liganden und der
Ni	ckelkomplexe11
2.1	Synthese der Liganden
	2.1.1 Spektroskopische Eigenschaften der Liganden16
2.2	Synthese der Nickelprecursorkomplexe [NiBr(Aryl)(PPh ₃) ₂]19
	2.2.1 Spektroskopische Eigenschaften der Nickelprecursorkomplexe20
2.3	Synthese der Nickelkomplexe
	2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften der Nickelkomplexe22
	2.3.2 Kristallstrukturen der Nickelkomplexe23
	2.3.2.1 Kristallstruktur von [Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L3] (K6)23
	2.3.2.2 Kristallstruktur von [Ni(Mesityl)(PPh ₃)L1] (K3)26
	2.3.2.3 Kristallstruktur von [Ni(Mesityl)(PPh ₃)L2] (K4)29
	2.3.2.4 Kristallstruktur von [Ni(Mesityl)(PPh ₃)L4] (K7)32
	2.3.2.5 Vergleich der Kristallstrukturen und der katalytischen
	Aktivität mit literaturbekannten Verbindungen aus der CSD35

3 Untersuchungen der katalytischen Aktivität der

Nickelkomplexe41

3.1 Katalytische Eigenschaften von [Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L1] (K1)	43
3.1.1 TOF von K1 in Abhängigkeit der Reaktionsdauer	43
3.1.2 TOF von K1 in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge	46
3.1.3 TOF von K1 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur	49
3.1.4 TOF von K1 in Abhängigkeit des Druckes	51
3.1.5 TOF von K1 in Abhängigkeit des Lösungsmittels	55
3.1.6 Fazit – Die optimalen Reaktionsbedingungen für die Katalyse	56

3.2 Katalytische Eigenschaften von [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1] (K3)......57

3.3 Katalytische Eigenschaften von [Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L2] (K2) und	
[Ni(Mesityl)(PPh ₃)L2] (K4)	61
3.4 Katalytische Eigenschaften von [Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L3] (K6) und	
$[Ni(Mesityl)(PPh_3)L3] (K8).$	62
3.5 Katalytische Eigenschaften von [Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L4] (K5) und	
[Ni(Mesityl)(PPh ₃)L4] (K7)	63
3.6 Fazit	64

4	Mechanistische Untersuchungen	67
4.1	Einleitung	67
4.2	PPh3 als Cokatalysator	71
4.3	Lewis-Säuren als Cokatalysatoren	74
	4.3.1 Einfluss von $B(C_6H_5)_3$ und $B(C_6F_5)_3$ auf die Polyketonbildung	75
	4.3.2 Einfluss von $B(C_6H_5)_3$ und $B(C_6F_5)_3$ auf die Polyethylenbildung	80
4.4	Fazit Cokatalysatoren	87
4.5	Spektroskopische Eigenschaften	
de	r Katalysator-Cokatalysator Gemische	89
	4.5.1 IR-Spektroskopie	89
	4.5.2 NMR-Spektroskopie	90

III

4.6 Untersuchungen der Einzelreaktionen der Polyketonsynthese: CO- und	
Olefininsertion	93
4.6.1 CO-Insertion	93
4.6.1.1 CO-Insertion in [Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L1] und	
Ni(Mesityl)(PPh ₃)L1]	94
4.6.1.2 Spektroskopische Eigenschaften der Acylkomplexe	95
4.6.1.3 CO-Insertion in Anwesenheit von PPh ₃	101
4.6.1.4 CO-Insertion in [Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L1] in Abhängigke	it des
N,O-Chelatliganden	105
4.6.1.5 Zersetzungsprodukte der Acylkomplexe	106
4.6.2 Olefin-Insertion	108
4.6.2.1 Ethen als Olefin	109
4.6.2.2 Flüssige Olefine	115
4.6.2.3 Flüssige Olefine in Anwesenheit von Cokatalysatoren	117
4.6.2.4 Fazit Olefininsertion	119
4.7 Synthese und Struktur der Bisligandkomplexe	121
4.7.1 Einleitung	121
$4.7.2 \text{ NiL}_2 (L = L1)$	121
4.7.2.1 Synthese	121
4.7.2.2 Spektroskopische Eigenschaften	122
4.7.2.3 Kristallstruktur	122
4.7.3 NiL ₂ (L = L2)	129
4.7.3.1 Synthese	129
4.7.3.2 Spektroskopische Eigenschaften	129
4.7.3.3 Kristallstruktur	129
4.7.4 Fazit	130

5	Polymeranalytik	131
---	-----------------	-----

5.1 Einleitung	31
----------------	----

5.2 NMR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie	
5.3 IR Spektroskopie	137
5.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	
5.5 MALDI-MS und Gelpermeationschromatographie (GPC)	141
5.6 GC-MS	145
5.7 Fazit	145

6 Experimentelles	147
6.1 Vorbemerkungen	147
6.2 Darstellung der Liganden	149
6.2.1 Triethyloxoniumtetrafluoroborat (Meerwein-Salz)	149
6.2.2 5-Ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyrrol (1)	150
6.2.3 Ethyl-2-cyano-2-(pyrrolidin-2-yliden)acetat (2)	151
6.2.4 (E)/(Z)-(Pyrrolidin-2-yliden)acetonitril (3)	152
6.2.5 (Z)-4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-3-oxo-2-(pyrrolidin-2-ylider	n)hexannitril
(L1)	153
6.2.6 (Z)-4,4,4-trifluoro-3-oxo-2-(pyrrolidin-2-yliden)butannitr	il
(L2)	154
6.2.7 (E)-3-amino-3-(4-fluorophenyl)acrylnitril (5)	
6.2.8 (Z)-2-(amino(4-fluorophenyl)methylen)-4,4,5,5,6,6,6-hep	tafluoro-3-
oxohexannitril (L3)	156
6.2.9 (E)-3-amino-3-phenylacrylnitril (6)	
6.2.10 (E)-3-amino(diboc)-3-phenylacrylnitril (7)	156
6.2.11 (Z)-2-(amino(phenyl)methylene)-4,4,5,5,6,6,6-heptafluo	ro-3-
oxohexannitril (L4)	159

6.3 Darstellung der Precursorkomplexe1	60
6.3.1 Dibromobistriphenylphosphannickel(II) [NiBr ₂ (PPh ₃) ₂] (4)1	60
6.3.2 [NiBr(<i>o</i> -Tolyl)(PPh ₃) ₂] (19)1	61
6.3.3 [NiBr(Mesityl)(PPh ₃) ₂] (20)1	62
6.4 Darstellung der Katalysatorkomplexe1	63
6.4.1 [Ni(<i>o</i> -Tolyl)(PPh ₃)L1] (K1)1	63
6.4.2 [Ni(<i>o</i> -Tolyl)(PPh ₃)L2] (K2)1	64
6.4.3 [Ni(<i>o</i> -Tolyl)(PPh ₃)L3] (K6)1	65
6.4.4 [Ni(<i>o</i> -Tolyl)(PPh ₃)L4] (K5)1	66
6.4.5 [Ni(Mesityl)(PPh ₃)L1] (K3)1	67
6.4.6 [Ni(Mesityl)(PPh ₃)L2] (K4)1	67
6.4.7 [Ni(Mesityl)(PPh ₃)L3] (K8)1	68
6.4.8 [Ni(Mesityl)(PPh ₃)L4] (K7)1	70
6.5 Weitere Nickelkomplexe1	71
6.5.1 [Ni(py) ₄ Cl ₂] (8)1	71
6.5.2 [Ni(cod) ₂] (9)1	71
6.5.3 NiL ₂ (L = L1) (10)1	72
6.5.4 NiL ₂ (L = L2) (11)1	74
6.5.5 [Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂] (12) und [Ni(CO) ₃ (PPh ₃)] (13)1	75
6.6 Darstellung der Acylkomplexe	176
6.6.1 Acylkomplex von K1 (14)1	76
6.6.2 Acylkomplex von K3 (15)1	76
6.6.3 Acylkomplexe von K2, K5 und K6 (16, 17, 18)	176
6.7 Umsetzung der Nickelkomplexe mit Olefinen und anschließender CO-	
Insertion	77
6.7.1 Vorbemerkungen	177
6.7.2 Olefinumsetzungen1	77

6.8 Umsetzung der Nickelkomplexe mit Olefinen und anschließender CO-		
Insertion in Anwesenheit von Cokatalyastoren	180	
6.8.1 Olefinumsetzungen in Anwesenheit einer Lewis-Säure	180	
6.8.2 Olefinumsetzungen in Anwesenheit von Triphenylphosphan	181	

6.9 Darstellung der Polymere	182
6.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Katalyse im Autoklav	182
6.9.2 Darstellung bei 1 atm und Raumtemperatur	183
6.9.3 Katalyse unter nicht inerten Bedingungen und unter Zugabe von	
Wasser	183
6.9.4 Derivatisierung und Reduktion der Polyketone	183

7 ZUSAMMENFASSUNG UND

AUSBLICK	8
----------	---

9	ANHANG	

Reduktion der P	Polyketone	.19)5	5
------------------------	------------	-----	----	---

Lebenslauf

Ausklapptafel: Übersicht über die Liganden und Komplexe

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Motivation und Hintergrund



Abbildung 1-1: Entwicklung der Kunststoffproduktion von 1950 bis 2001.^[1]

Die Graphik in Abbildung 1-1 zeigt deutlich die rasante Entwicklung der Kunststoffindustrie über einen Zeitraum von 50 Jahren. Kunststoffe sind leichte und gut zu verarbeitende Werkstoffe und ersetzen schon heute in vielen Bereichen Holz und Metall.

1.1.1 Polyketone in der Industrie

Von der Firma Shell wurde in den 1980iger Jahren ein neuer thermoplastischer teilkristalliner Kunststoff mit herausragenden Eigenschaften entwickelt. Dabei handelt es sich um ein streng alternierendes Polyketon aus Olefinen und Kohlenmonoxid, welches von Shell unter dem Handelsnamen *Carilon* vermarktet wurde.^[2]

Polyketone können auf Grund ihrer exzellenten chemischen und physikalischen Eigenschaften in die Große Klasse der "engineering thermoplastics" ^[2] eingeordnet werden. Diese finden vielfältigen Einsatz in der Industrie, der Automobilindustrie und auf dem stark wachsenden Markt für elektronische Geräte (Mobiltelefone und Computer ^[3]). Durch ihre Eigenschaften sind Polyketone auch relevant zur Herstellung von Fasern, Isolierungen, Lebensmittel- und industriell genutzten Verpackungen. ^[2] In der Luft- und Raumfahrt sind Polyketone auf Grund des niedrigen Gewichts interessant und ersetzen zum Teil schon Metalle in deren traditionellen Anwendungsbereichen. Teile der Türgriffsysteme des Airbus 380 sind zum Beispiel aus PEEK (Polyetheretherketon) geformt. ^[3] Eine besonders wichtige Eigenschaft der Polyketone ist ihre Biokompatibilität. Daraus ergeben sich interessante Anwendungen in der Medizin. Es konnte zum Beispiel erfolgreich gezeigt werden, dass Polyketone das Wachstum von Zellen unterstützen. ^[4, 5] Ein weiterer Vorteil ist, dass Polyketone bis zu 40 % (im Vergleich mit Cellulose) bioabbaubar sind. ^[6]

Gut 20 Jahre nach der Entwicklung der Polyketone von der Firma Shell wird in einer Marktanalyse von Frost & Sullivan aus dem Jahr 2004 deutlich, dass dieser Kunststoff auch heute noch interessant ist und auch zukünftig neue Produkte aus Polyketonen erwartet werden dürfen: "*Ein regelrechter Boom ist im Polyketon-Sektor zu erwarten. Hier kamen im vergangenen Jahr innerhalb von sechs Monaten 249 neue Anwendungen auf den Markt, weitere 1380 Produkte sind noch in der Pipeline. Wichtige Impulse liefern hier vor allem die Absatzmärkte für Elektronik und elektrische Teile, weil sich mit Polyketon unter anderem hochwertige Materialien für Transport und Schutz von Mikrochips und Elektronik herstellen lassen. Gleichzeitig verstärkt sich auch die Nachfrage aus dem Energiesektor und dem Markt für medizinische Geräte."^[7]*

In einer aktuellen Marktanalyse von Frost & Sullivan aus dem Jahr 2007 werden überwiegend aromatische Polyketone behandelt, welche nicht katalytisch, sondern über mehrstufige Prozesse durch Polykondensation synthetisiert werden. ^[7a]

Die aromatischen Polyketone können bei Evonik (VESTAKEEP[®]), Solvay (Ketospire[®] und AvaSpire[®]), Victrex (VICTREX[®]PEEKTM) und Oxford Performance Materials (Oxpeek) bezogen werden. ^[3] VESTAKEEP[®] (Abbildung 1-2) wird in einem Mehrstufenprozess aus den Grundbausteinen Hydrochinon und 4,4'-Difluorbenzophenon polykondensiert. Die VESTAKEEP-Formmassen können für ein weites Spektrum an Anwendungen eingesetzt beispielsweise in Automobilindustrie, werden. der für Luft/Raumfahrtund Schienenfahrzeuge, im Maschinen- und Apparatebau, für Kabel und Elektronikbauteile, in der Medizintechnik und in der Lebensmittelverarbeitenden Industrie. Die VESTAKEEP-Formmassen zeichnen sich durch folgende Werkstoffeigenschaften besonders aus: sehr hohe

Wärmebeständigkeit, hohe Steifigkeit, Wasseraufnahme geringe (dadurch hohe Maßhaltigkeit), gute Festigkeit, sehr gute Chemikalienbeständigkeit, sehr gute Hydrolysestabilität und keine Neigung zu Spannungsrissen.^[7b]



Abbildung 1-2: VESTAKEEP[®] von Evonik.

KetaSpire[®] der Firma Solvay ist ebenfalls ein Polyetheretherketone und AvaSpire[®] ein modifiziertes Polyetheretherketon.^[7c]

VICTREX PEEK[®] ist ein aromatischer, teilkristalliner Thermoplast aus der Gruppe der Polyaryletherketone (PAEK). Er lässt sich mit allen üblichen thermoplastischen Verfahren verarbeiten und zeichnet sich durch die Kombination hervorragender Eigenschaften aus: ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit, exzellente thermische und mechanische Eigenschaften sowie Dimensionsstabilität.^[7d]

Die von Frost & Sullivan prognostizierte Entwicklung des Marktes für Polyketone ist in Abbildung 1-3 dargestellt.



Abbildung 1-3: Prognostizierte Entwicklung des Marktes für Polyketone bis zum Jahr 2014.^[3]

Die Polyketone des Carilon-Typs werden unter moderaten Bedingungen durch die katalytische Copolymerisationsreaktion von Olefinen mit CO dargestellt. Als Katalysatoren werden überwiegend Palladiumkomplexe eingesetzt, welche eine exzellente Effizienz aufweisen. ^[8] Ein Nachteil dieser Synthese ist der Verbleib des Metalls im Polymer. Der Katalysator kann nach der Reaktion nicht mehr zurückgewonnen werden. Da Palladium ein teures und seltenes Metall ist, wird an günstigeren, leicht zugänglichen Alternativen geforscht. Eine hervorragende und viel versprechende Alternative stellt Nickel dar. Bis heute sind jedoch keine Nickelkomplexe bekannt, die in der Copolymerisationsreaktion von Olefinen mit CO eine höhere Effizienz aufweisen als Palladiumkomplexe.

Aufgabe dieser Arbeit ist die Untersuchung des Reaktionsmechanismus der nickelkatalysierten Polymerisation. Dabei wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen und der Liganden untersucht. Durch die Aufklärung des Reaktionsmechanismus soll ein rationales Katalysatordesign möglich werden.

1.2 Polyketone – Eigenschaften, Synthese und historischer Hintergrund

1.2.1 Eigenschaften

Bei den Polyketonen des Carilon-Typs unterscheidet man zwischen streng alternierenden Polyketonen (Abbildung 1.4 a), in denen Ethen (bzw. das Olefin allgemein) und CO immer abwechselnd eingebaut werden und sowohl CO als auch das Olefin mit 50 mol % vorliegen. Statistische, nichtalternierende Polyketone (Abbildung 1.4 b) weisen immer einen CO-Anteil unter 50 mol % auf. Die Eigenschaften von Polyketonen sind abhängig vom CO-Anteil. Ist dieser kleiner als 2 bis 3% zeigt das Polyketon überwiegend die Eigenschaften von LDPE.



a) streng alternierendes PK



b) statistisches PK

Abbildung 1-4: a) streng alternierendes und b) statistisches Polyketon.

Das einfachste streng alternierende Polyketon ist das Copolymer aus Ethen und CO. Es ist ein weißes Pulver mit einer durch Röntgenstrukturanalyse bestätigten sehr hohen Kristallinität von 35 % bis 50 %. Die streng alternierende Struktur wurde mittels Elementaranalysen, IR-und NMR-Spektroskopie untersucht.^[6]

Die Ethen/CO Copolymere kristallisieren, wie in Abbildung 1-5, gezeigt in einer planaren "zig-zag" Form.



Abbildung 1-5: Kristallstruktur von Ethen/CO Copolymeren.^[9]

Die Polymere werden durch die Einführung der Carbonylgruppe in das Polymerrückgrat, im Gegensatz zu anderen Polyolefinen ohne Carbonylfunktion, besser photo- und bioabbaubar und weisen dennoch eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln auf. In allen gängigen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Hexafluoroisopropanol (HFIP), Phenol-Trichlorbenzolgemischen ^[6] und hochkonzentrierten wässrigen CaCl₂/ZnCl₂ Lösungen ^[10], sind Polyketone nahezu unlöslich. Der Photoabbau verläuft nach Norrish Typ I im Fall von streng alternierenden Polyketonen und überwiegend nach Norrish Typ II für statistische Polyketone. Wie in Abbildung 1-6 dargestellt, entsteht nach Norrish Typ I aus dem streng alternierenden Polyketon durch Photoabbau ein Aldehyd und ein Ketonfragment. Das statistische Polyketon wird nach Norrish Typ II zu einem Ketonfragment und zu einem Olefin abgebaut. Ein Abbau nach Norrish Typ II für streng alternierende Polyketone ist aus mechanistischen Gründen nicht möglich.



Abbildung 1-6: Abbau nach Norrish I und Norrish II.

Polyketone sind bioabbaubar. Entsprechende Untersuchungen wurden mit Hilfe des Sturm-Tests durchgeführt. ^[11] Im Vergleich mit Cellulose werden bei einem 100 %igen Abbau der Cellulose unter identischen Bedingungen jedoch nur 40 % des Polyketons abgebaut. ^[6] Polyketone sind nicht toxisch und, was gerade in der heutigen Zeit von großem Interesse ist, biokompatibel. Sie unterstützen das Wachstum von Zellen, woraus sich ein großes Potential für medizinische Anwendungen ergibt. ^[4,5] Zusätzlich ist es möglich die eingebauten Carbonylgruppen nachträglich zu derivatisieren, womit Polyketone als Ausgangsmaterial für eine Vielzahl funktioneller Polymere nutzbar sind. Zum Beispiel können in Propen/CO-Copolymeren die Carbonylgruppen durch Umsetzung mit NaBH₄ zu Alkoholen reduziert werden, wobei der Reduktionsgrad in der Polymerkette durch die Menge des Reduktionsmittels steuerbar ist. ^[12]

1.2.2 Synthese und historische Entwicklung

Die Möglichkeit Olefine mit CO metallkatalysiert zu copolymerisieren wurde erstmals von *Reppe* und *Magin* Ende der 1940er Jahre entdeckt. Sie fanden heraus, dass Kaliumtetracyanonickelat(II) K₂[Ni(CN)₄] in wässriger Lösung neben der Bildung von Diethylketon und Propionsäure auch die Bildung von Ethen/CO-Oligomeren katalysiert. ^[13] 1955 setzte *Little* Alkalimetallhydride als Katalysatoren ein und erhielt statistische Polyketone mit einem sehr niedrigen CO-Gehalt von 18 %. Erstmalig wurden von *Gough* 1967 anstelle von Nickelverbindungen einfache Pd-Komplexe als Katalysatoren eingesetzt. Er erhielt hochmolekulare Polyketone mit einem Molekulargewicht von 10000 g/mol und einem Schmelzpunkt von ca. 100 °C. Allerdings waren Monomerdrücke von 2000 bar erforderlich. ^[14] *Fenton* und *Nozaki* entwickelten unabhängig voneinander Systeme, bei denen mildere Reaktionsbedingungen mit Pd-Katalysatoren möglich waren. Durch die milderen Reaktionsbedingungen von 50 bis 150 °C und 1000 bar konnten jedoch auch nur geringe Polymerausbeuten erreicht werden. ^[15, 16]

Deutliche Verbesserungen der Katalysatoreffizienz gelang *Sen* Anfang der 1980er Jahre. Er entdeckte den positiven Einfluss von schwach koordinierenden Liganden wie Acetonitril und nichtkoordinierenden Gegenionen wie BF₄⁻ auf die katalytische Aktivität von kationischen Pd(II)-Komplexen.^[17]

Mit dem Einsatz von zweizähnigen Bisphosphanen als stabilisierenden Liganden im Katalysatorsystem gelang *Drent* 1985 der eigentliche Durchbruch.^[18]

Auch weitere Übergangsmetalle wurden auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Copolymerisation von Ethen mit CO untersucht. Neben Cobalt- und Rhodiumkomplexen, durch deren Einsatz nur niedermolekulare Oligomere erhalten werden konnten, zeigten Nickel- und Palladiumkomplexe die besseren Resultate.^[18]

Es gibt in der Literatur eine Vielzahl an Veröffentlichungen, in denen der mögliche Reaktionsmechanismus der palladiumkatalysierten Copolymerisation von Ethen und CO diskutiert wird. ^[18 - 29] Weit weniger Publikationen findet man zum Reaktionsmechanismus der nickelkatalysierten Copolymerisation ^[30], welcher in dieser Arbeit untersucht wird.

In unserem Arbeitskreiskreis wurde vor einigen Jahren ein Nickelkomplex entwickelt, der mit der bis heute höchsten literaturbekannten Effizienz für Nickelkomplexe die Copolymerisation von Ethen und CO zu Polyketon katalysiert.^[31]

Dieser Komplex ist diamagnetisch und das zentrale Nickel(II)-Ion ist von einem *N,O*-Chelatliganden, einem Arylrest und einem Triphenylphosphanliganden umgeben.



Abbildung 1-7: Aktivster Nickelkomplex K1 zur Synthese von Polyketonen aus Ethen und CO.

Warum explizit dieser Komplex die Synthese von Polyketonen so effizient katalysiert ist nicht bekannt. Auch konnte noch nicht geklärt werden, ob diese Verbindung unter bestimmten Reaktionsbedingungen in der Lage ist die Synthese von statistischen Polyketonen oder auch von Polyethylen zu katalysieren.

1.2.3 Katalysatoren und Cokatalysatoren

Generell wird die Leistung eines Katalysators durch Eigenschaften wie Aktivität, Selektivität, Lebensdauer und Zersetzungsprodukte und die Eigenschaften der katalytisch hergestellten Produkte bestimmt. Die oben genannten Katalysatoreigenschaften sind insbesondere von den am Metallzentrum koordinierten Liganden abhängig, welche durch ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften einen deutlichen Einfluss auf die Aktivität und die Produktselektivität von Katalysatoren zeigen. Folgendes Beispiel (Abbildung 1-8) macht dies eindrucksvoll deutlich: Mit dem gleichen Nickelkatalysator lassen sich je nach Ligandenumfeld die verschiedensten Oligomere des Butadiens herstellen. Wird Tricyclohexylphosphan als Ligand eingesetzt entsteht als Hauptprodukt 4-Vinyl-1Cyclohexen, setzt man hingegen Triphenylphosphit als Ligand ein wird überwiegend der Achtring 1,5-Cyclooctadien gebildet.^[32]



4-Vinyl-1-Cyclohexen

1,5-Cyclooctadien

Abbildung 1-8: Abhängigkeit der Produktbildung vom Liganden.

Auch die Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Monomerendruck, Reaktionsdauer) und der Einsatz von Cokatalysatoren beeinflussen die Eigenschaften der Katalysatoren.

Mit Ausnahme der SHOP-Systeme (Shell Higher Olefin Process. - Die Synthese von α -Olefinen nach dem Shop-Prozess ist ein klassisches Beispiel für die homogene Katalyse und den Einsatz von Nickelkomplexen als Katalysatoren, Abbildung 1-9) ist eine Aktivierung der Nickelkomplexe nötig, um eine nennenswerte katalytische Aktivität für die Oligomerisation und Polymerisation von Ethen zu erhalten. Diese Aktivierung ist durch verschiedene Cokatalysatoren möglich.^[33]



Abbildung 1-9: SHOP-Katalysator

Wichtige Aktivierungsreagenzien in der klassischen heterogenen Ziegler-Natta Polymerisationskatalyse sind Aluminiumalkyle.

Oligomere bestehend aus -Al(R)-O-Einheiten sind seit den frühen 1960er Jahren, in Kombination mit Metallocenen der 4. Gruppe des Periodensystems, als Katalysatoren für die Polymerisation von Oxiranen, Ethylen, Propylen und höheren α -Olefinen bekannt. Seit diesen Entdeckungen ist MAO, ein Methylaluminoxan der Zusammensetzung [-Al(Me)-O-]_n (n ~ 5 bis 20), welches durch kontrollierte Hydrolyse von AlMe₃ hergestellt wird, ein wichtiger Cokatalysator für viele metallkatalysierte Olefin-Polymerisationen. Neben dem konventionellen MAO, welches in aliphatischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich und zudem äußerst instabil ist, sind besser lösliche und stabilere Ethyl- und Isopropylaluminoxane im Einsatz.

In Arbeiten von *Matt et al.* ^[34] und *Brookhart et al.* ^[35] zur nickelkatalysierten Synthese von Polyethylen und zur Oligomerisation von Ethylen werden als Cokatalysatoren hauptsächlich die Lewis-Säuren Triphenylboran und Perfluortriphenylboran, sowie $[Ni(cod)_2]$ und $[Rh(acac)_2(C_2H_4)_2]$ eingesetzt.

1.3 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit soll der sterische und elektronische Einfluss der Liganden auf die Effizienz der Nickelkomplexe in der Copolymerisationsreaktion von Olefinen mit CO zu Polyketonen untersucht werden. Dabei wird auch die Produktselektivität (Polyketon vs. Polyethylen) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Weiterhin sollen mechanistische Untersuchungen zum Kettenstart, zum Kettenwachstum und zu Abbruchreaktionen der Katalyse durchgeführt werden. Dabei sollen auch Zersetzungsprodukte des Katalysators, die eventuell zu einem Abbruch der Katalyse führen können, identifiziert und charakterisiert werden. Zudem sollen Experimente mit geeigneten Cokatalysatoren durchgeführt werden, die zeigen sollen, ob sich daraus ein Einfluss auf die Katalyse erzielen lässt. Alle synthetisierten Polymere sollen durch geeignete analytische Methoden charakterisiert werden.

2 Synthese der Liganden und der Nickelkomplexe



Abbildung 1-1: Allgemeine Struktur der synthetisierten Nickelkomplexe.

2.1 Synthese der Liganden

Ausgehend von verschiedenen Grundstrukturen konnten im Rahmen dieser Arbeit die Liganden L1 bis L4 synthetisiert werden.



Abbildung 2-2: Grundstruktur der Liganden L1 und L2.^[31]



L3:
$$R^1 = H$$
, $R^3 = CN$, $R^4 = C_3F_7$, $X = F$
L4: $R^1 = H$, $R^3 = CN$, $R^4 = C_3F_7$, $X = H$

Abbildung 2-3: Grundstruktur der Liganden L3 und L4.

Die Liganden L1 und L2 können über jeweils vier Syntheseschritte erhalten werden, wobei R^4 durch Umsetzung mit dem entsprechenden Säurechlorid bzw. Säureanhydrid im letzten Syntheseschritt variiert werden kann (Abbildung 2-4).



Abbildung 2-4: Schema zur Synthese von L1 und L2.

Im ersten Syntheseschritt kann das 5-Ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyrrol 1 über zwei Wege synthetisiert werden. Das kommerziell erhältliche 2-Pyrrolidinon kann in Dichlormethan mit einem Meerwein-Salz bei Raumtemperatur (Synthese 1a in Abbildung 2-5) oder mit Diethylsulfat (mehrere Tage bei 60 °C erhitzen, Synthese 1b in Abbildung 2-5) zu 1 umgesetzt werden.



Abbildung 2-5: Synthese von 1.
1a: Die Synthese des Meerweinsalzes $[Et_3O]^+BF_4^-$ wird in einer sekurierten und ausgeheizten Apparatur unter Stickstoff und unter Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt. Dazu wird kommerziell erhältliches Bortrifluoridethyletherat in Diethylether mit Epichlorhydrin umgesetzt.

Das Produkt fällt aus und muss inert abfiltriert werden. Anschließend wird das Meerweinsalz in der Schutzgasfritte in absolutem Dichlormethan gelöst und langsam bei 0 °C zu einer Pyrrolidinon-Lösung getropft. Dann wird die Lösung bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt. Man erhält 1 über diesen Weg mit einer Ausbeute von ca. 80 %.

1b: Alternativ kann das Pyrrolidinon mit Diethylsulfat umgesetzt werden. Nach zwei bis drei Tagen rühren (DC-Kontrolle!) bei 60 °C kann das Produkt nach der Aufarbeitung mit einer Ausbeute von ca. 70 % erhalten werden.

Im zweiten Syntheseschritt wird bei Raumtemperatur zu 1 eine äquimolare Menge Cyanessigsäure(m)ethylester gegeben. Das Produkt 2 entsteht nach zwei Tagen in Form weißer Kristalle mit einer Ausbeute von bis zu 94 %.



Abbildung 2-6: Synthese von 2.

Der im zweiten Syntheseschritt erhaltene Ester **2** wird nun mit Natronlauge gespalten und die dabei entstandene Säure wird anschließend mit Salzsäure decarboxyliert. Man erhält das Produkt **3** als (E)/(Z)-Gemisch in Form eines hellbraunen Feststoffes in ca. 70 % Ausbeute.



Abbildung 2-7: Synthese von 3.

Das (E)/(Z)-Gemisch **3** aus dem dritten Syntheseschritt wird ohne Auftrennung in die Isomere direkt weiterverarbeitet. Dazu wird **3** in Toluol oder Tetrahydrofuran gelöst und mit einer äquivalenten Menge Perfluorbuttersäurechlorid (L1) bzw. Trifluoressigsäureanhydrid (L2) und Triethylamin versetzt. Nach Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Diethylether erhält man den Liganden L1 in Form weißer Kristalle mit ca. 65 % Ausbeute bzw. den Liganden L2 in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von ca. 50 % (Abbildung 2-8 bzw. 2-9).







Abbildung 2-9: Synthese von L2.

Die Liganden L3 und L4 können über jeweils zwei Syntheseschritte erhalten werden (Abbildung 2-10).



Abbildung 2-10: Schema zur Synthese von L3 und L4.

Im ersten Syntheseschritt (Abbildung 2-11) wird zur Synthese von **5** das kommerziell erhältliche *p*-Fluorbenzonitril bzw. zur Synthese von **6** das unsubstituierte Benzonitril in Gegenwart eines Überschusses Kalium*tert*butoxylat mit der äquivalenten Menge Acetonitril in Toluol zu 3-Amino-3-*p*-fluorphenylacrylonitril **5** bzw. zu 3-Aminophenylacrylonitril **6** umgesetzt. Die Synthese von **5** verläuft mit 96 % nahezu quantitativ. Das Produkt **6** kann in einer Ausbeute von ca. 65 % erhalten werden.



Abbildung 2-11: Synthese von 5 und 6.

In einem weiteren Syntheseschritt (Abbildung 2-12) wird das zuvor erhaltene 3-Amino-3-*p*-fluorphenylacrylonitril **5** mit Perfluorbuttersäurechlorid zu dem gewünschten Liganden **L3** bzw. das 3-Aminophenylacrylonitril **6** zu dem Liganden **L4** umgesetzt. Die Synthese wird bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt. Als Hilfsbase wird Triethylamin eingesetzt. **L3** wird nach zwei Wochen Reaktionszeit in einer Ausbeute von ca. 65 % und **L4** ebenfalls nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen in einer Ausbeute von ca. 55 % erhalten.



2.1.1 Spektroskopische Eigenschaften der Liganden

	L1	L2	L3	L4
IR KBr [cm ⁻¹]	v C≡N: 2212 v C=O: 1641	v C≡N: 2208 v C=O: 1652	v C≡N: 2221 v C=O: 1635	v C≡N: 2214 v C=O: 1653
¹ H NMR CDCl ₃ δ[ppm]	N H : 10.74	N H : 10.56	NH (H-Brücke): 10.93 NH: 6.99	NH (H-Brücke): 10.94 NH: 6.93

 Tabelle 2.1: Charakteristische IR- und ¹H NMR- Daten der Liganden L1 bis L4.

Die in den Liganden L3 und L4 am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome zeigen im ¹H NMR-Spektrum nicht wie erwartet ein breites Singulett, dessen Integral zu zwei Wasserstoffatomen äquivalent ist, sondern zwei breite Singuletts mit Integralen die jeweils einem Wasserstoffatom entsprechen. Eins der beiden Wasserstoffatome bildet zu dem Carbonylsauerstoff eine Wasserstoffbrückenbindung. Die elektronenziehende Wirkung des Sauerstoffs trägt zur Entschirmung dieses Wasserstoffkernes bei, wodurch das Signal dieses

Wasserstoffatoms im ¹H NMR-Spektrum um ca. vier ppm tieffeld-verschoben wird (Abbildung 2-13).



Abbildung 2-13: ¹H NMR-Spektrum von L4 in CDCl₃.

2.2 Synthese der Nickelprecursorkomplexe [NiBr(Aryl)(PPh₃)₂]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Precursorkomplexe [NiBr(*o*-Tolyl)(PPh₃)₂] und [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂] zur Synthese der Katalysatorkomplexe eingesetzt.

Die Synthese des Nickelkomplexes [NiBr(o-Tolyl)(PPh₃)₂] verläuft über zwei Syntheseschritte.

Für die erste Stufe des Precursors geht man von Nickel(II)bromid-Hexahydrat aus. Dieses setzt man in alkoholischer Lösung mit Triphenylphosphan zu dem intensiv grüngefärbten tetraedrischen "*Venanzi*-Komplex"^{*} [NiBr₂(PPh₃)₂] um. Diese Synthese verläuft in 75 % Ausbeute.

Im nächsten Schritt wird ein Bromidoligand durch einen *o*-Tolylliganden substituiert. Dazu setzt man *o*-Bromtoluol bei - 80 °C in Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium um, gibt diese Lösung bei 0 °C zu einer Lösung des *Venanzi*-Komplexes und lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Am nächsten Tag wird das Tetrahydrofuran entfernt und der Rückstand mit Methanol versetzt wobei das Produkt als gelber Feststoff ausfällt. Die Ausbeute ist bei dieser Synthese mit 35 % relativ gering.



Abbildung 2-14: Schema zur Synthese des [NiBr(o-Tolyl)(PPh₃)₂] Komplexes.

^{*} Die paramagnetischen Nickelkomplexe des Typs [Ni(PR₃)₂X₂] wurden erstmals von *L. M. Venanzi* synthetisiert und werden deshalb auch als "*Venanzi*-Komplexe" bezeichnet.

Eine Alternative zur Synthese des Mesitylprecursorkomplexes [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂], welche zu besseren Ausbeuten führt, ist die Umsetzung des *Venanzi*-Komplexes mit Mesitylmagnesiumbromid *in situ*. Der *Venanzi*-Komplex wird hier nicht isoliert, die dunkelgrüne Lösung in Tetrahydrofuran wird direkt auf 0 °C gekühlt und anschließend wird tropfenweise eine Lösung des Mesitylmagnesiumbromid (1M in Tetrahydrofuran) zugetropft. Nach 30 Minuten wird zur Aufarbeitung eine gesättigte Ammonimchloridlösung zugegeben, wobei das Produkt in Form eines gelben Feststoffes ausfällt. Es wird mit Hexan gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 78 %. ^[36]

2.2.1 Spektroskopische Eigenschaften der Nickelprecursorkomplexe

	[NiBr(o-Tolyl)(PPh ₃) ₂]	[NiBr(Mesityl)(PPh ₃) ₂]
³¹ P NMR	23.17	20.70
CDCl ₃ δ[ppm]	23.17	20.70

 Tabelle 2.2: Chemische Verschiebung der ³¹P NMR-Signale der Nickelprecursorkomplexe.

2.3 Synthese der Nickelkomplexe

Durch Kombination der Liganden mit den Nickelprecursorkomplexen konnten in dieser Arbeit neue Katalysatorkomplexe synthetisiert werden, welche anhand der Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO zu Polyketon auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht wurden.

Für die Koordination des Liganden an den Nickelprecursor werden beide Edukte äquimolar in Toluol oder Tetrahydrofuran gelöst und mit der äquivalenten Menge einer Base (wahlweise Triethylamin oder Natriumbistrimethylsilylamid) versetzt. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, entfernt am nächsten Tag das Lösungsmittel und fällt den Komplex durch Zugabe von Methanol aus. Die Ausbeute liegt bei durchschnittlich 70 %.



Abbildung 2-15: Übersicht über die synthetisierten Nickelkomplexe.

		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
IR KDr	v C≡N	2216	2208	2217	2212	2215	2212	2216	2221
$[cm^{-1}]$	ν C=O	1583	1586	1587	1587	1583	1598	1570	1571
A *	Δv C=N	+ 4	0	5	4	2	9	2	0
Δ ν ·	Δ ν C=O	- 42	66	54	65	70	73	83	64
³¹ P I CDCl ₃	NMR δ[ppm]	27.54	27.50	24.54	27.48	28.05	27.99	25.49	25.42
Δ	δ*	4.37	4.33	3.84	6.78	4.88	4.82	4.79	4.72

2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften der Nickelkomplexe

Tabelle 2.3: Charakteristische IR- , ¹H und ³¹P NMR-Daten der Nickelkomplexe **K1** bis **K8**. * Verschiebung durch Koordination der Liganden an die Nickelprecursorkomplexe. Die analytischen Daten der Liganden bzw. der Precursorkomplexe siehe Tabelle 2.1 auf Seite 16 bzw. Tabelle 2.2 auf Seite 20.

Durch die Koordination des Liganden an den Nickelkomplex wird die Bande der C≡N-Schwingung im IR zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Im Gegensatz zur C \equiv N-Schwingung wird die CO-Schwingung durch die Koordination des Liganden an den Nickelkomplex zu kleineren Wellenzahlen verschoben, da durch die Koordination und die durch die Mesomerie mögliche Delokalisierung der π -Elektronen die CO-Bindung teilweise Einfachbindungscharakter erhält.

Diese Verschiebung bestätigt die Koordination über den Carbonylsauerstoff. Die Koordination des Liganden an den Nickelkomplex lässt sich an Hand des Triphenylphosphanliganden auch über die ³¹P NMR-Spektroskopie verfolgen. Die Signale sind in den Komplexen gegenüber den Precursorkomplexen signifikant verschoben.

Von K3, K4, K6 und K7 konnten durch Umkristallisation aus Methanol Kristalle erhalten werden. Mittels der Röntgenstrukturanalyse wurden die Kristallstrukturen dieser Verbindungen ermittelt.

2.3.2 Kristallstrukturen der Nickelkomplexe

2.3.2.1 Kristallstruktur von [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L3], K6



Abbildung 2-16: [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L3], K6.

Die Kristalle zur Durchführung einer Strukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus Methanol erhalten werden. Die Kristalle weisen eine rotbraune Farbe und eine rautenförmige Gestalt auf.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1.

Die Summe der vier Winkel N-Ni-O, C-Ni-P, P-Ni-O und C-Ni-N von 359.91° zeigt, dass sich das d⁸-konfigurierte Nickel-Ion in einer annähernd perfekt planaren Umgebung befindet.



Abbildung 2-17: Ortep-Plot von [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L3], K6.

Kristalldaten

Summenformel	$C_{37}H_{23}F_8N_2NiOP$
Molekulargewicht	768.95 g/mol
Raumgruppe	P1
Kristallsystem	triklin
Zellkonstanten	a: 11.2201(11), b: 11.5937(11), c: 15.0703(14)
	α: 90.044(8), β: 108.158(9), γ: 101.856(5)

Winkel	[°]
$N(1)-N_1(1)-C(1)-C(2)$	91.85
N(1)-Ni(1)-O(1)	90.40
C(1)-Ni(1)-P(1)	90.70
P(1)-Ni(1)-O(1)	89.32
C(1)-Ni(1)-N(1)	89.49
C(30)-C(29)-C(28)	121.75
C(30)-N(1)-Ni(1)	130.06
C(28)-O(1)-Ni(1)	128.39

In Tabelle 2.4 bzw. 2.5 sind einige ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen angegeben.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungswinkel.

Atom	Länge [Å]
Ni(1)-P(1)	2.179
Ni(1)-O(1)	1.910
Ni(1)-N(1)	1.898
Ni(1)-C(1)	1.891
C(28)-C(29)	1.378
C(29)-C(30)	1.441
C(29)-C(31)	1.437
C(30)-C(35)	1.492
C(28)-O(1)	1.258
C(30)-N(1)	1.297

 Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen.

2.3.2.2 Kristallstruktur von [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1], K3



Abbildung 2-18: [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1], K3.

Die Kristalle zur Durchführung einer Strukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus Methanol erhalten werden und weisen eine rotbraune Farbe und eine rautenförmige Gestalt auf.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1.

Die Summe der vier Winkel N-Ni-O, C-Ni-P, P-Ni-O und C-Ni-N von 360.44° zeigt, dass sich das d⁸-konfigurierte Nickel-Ion in einer perfekt planaren Umgebung befindet.



Abbildung 2-19: Ortep-Plot von [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1], K3.

Kristalldaten

Summenformel	C ₃₇ H ₃₂ F ₇ N ₂ OPNi
Molekulargewicht	742.95 g/mol
Raumgruppe	P1
Kristallsystem	triklin
Zellkonstanten	a: 11.7833(9), b: 12.2531(10), c: 13.0940(13)
	α: 71.139(8), β: 86.363(9), γ: 76.701(8)
Zellvolumen	1741.22

Winkel	[°]	
N(1)-Ni(1)-C(1)-C(2)	93.33	
N(1)-Ni(1)-O(1)	91.49	
C(1)-Ni(1)-P(1)	89.93	
P(1)-Ni(1)-O(1)	86.41	
C(1)-Ni(1)-N(1)	92.61	
C(39)-C(29)-C(28)	122.53	
C(39)-N(1)-Ni(1)	126.26	
C(28)-O(1)-Ni(1)	127.63	

In Tabelle 2.6 bzw. 2.7 sind einige ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen angegeben.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungswinkel.

Atom	Länge [Å]
Ni(1)-P(1)	2.186
Ni(1)-O(1)	1.951
Ni(1)-N(1)	1.093
Ni(1)-C(1)	1.884
C(28)-O(1)	1.253
C(30)-N(1)	1.289
C(29)-C(28)	1.368
C(29)-C(30)	1.420
C(29)-C(31)	1.436
C(30)-C(35)	1.494

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen.

2.3.2.3 Kristallstruktur von [Ni(Mesityl)(PPh₃)L2], K4



Abbildung 2-20: [Ni(Mesityl)(PPh₃)L2], K4.

Die Kristalle zur Durchführung einer Strukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus Methanol erhalten werden und weisen eine rotbraune Farbe und eine rautenförmige Gestalt auf.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n.

Die Summe der vier Winkel N-Ni-O, C-Ni-P, P-Ni-O und C-Ni-N von 360.42° zeigt, dass sich das d⁸-konfigurierte Nickel-Ion in einer perfekt planaren Umgebung befindet.



Abbildung 2-21: Ortep-Plot von [Ni(Mesityl)(PPh₃)L2], K4.

Kristalldaten

Summenformel	$C_{35}H_{32}F_3N_2OPNi$
Molekulargewicht	642.95 g/mol
Raumgruppe	$P2_1/n$
Kristallsystem	monoklin
Zellkonstanten	a: 13.523(3), b: 13.146(3), c: 18.055(5)
	α: 90.99, β: 102.80(2), γ: 90.00
Zellvolumen	3129.93

Winkel	[°]
N(1)-Ni(1)-C(11)-C(16)	87.47
N(1)-Ni(1)-O(1)	91.93
C(11)-Ni(1)-P(1)	87.81
P(1)-Ni(1)-O(1)	88.63
C(1)-Ni(1)-N(1)	92.59
C(4)-C(5)-C(6)	122.09
C(4)-N(1)-Ni(1)	125.89
C(6)-O(1)-Ni(1)	129.05

In Tabelle 2.8 bzw. 2.9 sind einige ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen angegeben.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungswinkel.

Atom	Länge [Å]
Ni(1)-P(1)	2.202
Ni(1)-O(1)	1.908
Ni(1)-N(1)	1.920
Ni(1)-C(1)	1.888
C(6)-O(1)	1.263
C(4)-N(1)	1.300
C(5)-C(6)	1.378
C(4)-C(5)	1.423
C(5)-C(10)	1.437

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen.

2.3.2.4 Kristallstruktur von [Ni(Mesityl)(PPh₃)L4], K7



Abbildung 2-22: [Ni(Mesityl)(PPh₃)L4], K7.

Die Kristalle zur Durchführung einer Strukturanalyse konnten durch Umkristallisation aus Methanol erhalten werden und weisen eine rotbraune Farbe und eine rautenförmige Gestalt auf.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1.

Die Summe der vier Winkel N-Ni-O, C-Ni-P, P-Ni-O und C-Ni-N von 360.67° zeigt, dass sich das d⁸-konfigurierte Nickel-Ion in einer perfekt planaren Umgebung befindet.



Abbildung 2-23: Ortep-Plot von [Ni(Mesityl)(PPh₃)L4], K7.

Kristalldaten	
Summenformel	$C_{40}H_{32}F_7N_2OPNi$
Molekulargewicht	778.96 g / mol
Raumgruppe	P1
Kristallsystem	triklin
Zellkonstanten	a: 11.901(3), b: 12.182(3), c: 12.942(2)
	α: 92.22(2), β: 91.68(2), γ: 93.68(3)
Zellvolumen	1870.08

Winkel	[°]
$N(1)-N_1(1)-C(1)-C(2)$	80.22
N(1)-Ni(1)-O(1)	91.27
C(14)-Ni(1)-P(1)	91.88
P(1)-Ni(1)-O(1)	90.11
C(14)-Ni(1)-N(1)	87.41
C(1)-C(2)-C(4)	121.24
C(1)-N(1)-Ni(1)	130.81
C(4)-O(1)-Ni(1)	126.32

In Tabelle 2.10 bzw. 2.11 sind einige ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen angegeben.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungswinkel.

Atom	Länge [Å]
Ni(1)-P(1)	2.188
Ni(1)-O(1)	1.918
Ni(1)-N(1)	1.875
Ni(1)-C(14)	1.902
C(4)-O(1)	1.260
C(1)-N(1)	1.299
C(1)-C(2)	1.450
C(2)-C(4)	1.411
C(2)-C(3)	1.429
C(4)-C(5)	1.545

 Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen.

2.3.2.5 Vergleich der Kristallstrukturen und der katalytischen Aktivität mit literaturbekannten Verbindungen aus der Camebridge Structural Database (CSD)

Ein Vergleich der ausgewählten Bindungswinkel und Bindungslängen mit den Daten literaturbekannter Verbindungen aus der Camebridge Structural Database (CSD) zeigt, dass alle Winkel und alle Bindungslängen in der gleichen Größenordnung liegen. Tabelle 2.12 und 2.13 zeigen die aus den eigenen Kristallstrukturen ermittelten Bindungslängen im Vergleich mit den Daten aus der CSD.

Tabelle 2.14 und 2.15 zeigen diesen Vergleich an ausgewählten Bindungswinkeln. Bei allen Vergleichsstrukturen (siehe Abbildung 2-24) handelt es sich um Nickelkomplexe, welche NO-Chelatliganden, einen Aryl- und einen Phosphanliganden tragen. Bis auf die elektronischen und sterischen Beschaffenheiten des N,O-Chelatliganden ähneln die literaturbekannten Verbindungen stark der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe. Vergleicht man die katalytische Aktivität dieser Verbindungen ist allen literaturbekannten Komplexen gemein, dass diese durch einen Cokatalysator aktiviert werden müssen. Die Aktivitäten und auch die Produktselektivität fallen jedoch sehr unterschiedlich aus, wobei in keinem Fall über eine Aktivität der Komplexe bezüglich der Copolymerisation von Ethen mit CO zu Polyketonen berichtet wird. Die Verbindung CSD 1^[37], welche wie die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe auch eine fluorierte Seitenkette trägt, ist zum Beispiel in der Lage sowohl die Homopolymerisation von Ethen als auch die Copolymerisation von Ethen mit Methylmethacrylat (MMA) zu katalysieren. Beide Reaktionen zeigen jedoch ohne den Einsatz von Cokatalysatoren eine deutlich geringere Aktivität als in Anwesenheit von MAO, $[Ni(cod)_2]$ oder B(C₆F₅)₃. Interessant an dieser Verbindung ist die Tatsache, dass durch den Austausch der CF₃-Gruppe gegen eine CH₃-Gruppe die katalytische Aktivität deutlich verbessert werden kann. Li et al. begründen dieses Ergebnis durch die stark elektronenziehende Eigenschaft der CF3-Gruppe welche die Dissoziation des am Nickel koordinierten Triphenylphosphan deutlich erschwert. Dadurch wird die nach Brookhart et al. notwendige Bildung eines [Ni(Aryl)(Ethen)]- Komplexes verhindert bzw. erschwert. Auch bei der von Brookhart et al. synthetisierten Verbindung CSD 6^[38] muss zum Starten der Katalyse das Triphenylphosphan gegen ein Ethen substituiert werden damit Polyethylen gebildet werden kann. Diese Substitution wird durch den Einsatz der Cokatalysatoren $[Ni(cod)_2]$ oder $B(C_6F_5)_3$ erleichtert, was sich in der unter Verwendung dieser Cokatalysatoren höheren Aktivität zeigt. Dies stimmt wiederum mit den Ergebnissen dieser Arbeit für die Synthese von Polyethylen überein. Für die Polyethylensynthese ist eine

Dissoziation des Triphenylphosphanliganden erforderlich während für die Polyketonsynthese die Anwesenheit des Triphenylphosphanliganden notwendig ist. Diese Tatsache wird im Kapitel 4 "Mechanistische Untersuchungen" ausführlich diskutiert.

Von den Verbindungen **CSD 2** ^[39] und **CSD 3** ^[39] ist nur **CSD 3** unter dem Einsatz von MAO für die Oligomerisation von Ethen aktiv. **CSD 2**, dessen *N*,*O*-Chelatligand durch die Cyanofunktion stärkere elektronenziehende Eigenschaften aufweist wie der Ligand in **CSD 3** mit der elektronenschiebenden CH₃-Gruppe und dem ebenfalls elektronenschiebenden *o*,*o*'-Xylylsubstituenten, zeigt nach *Döring et al.* ^[39] keine katalytische Aktivität. Dies bestätigt ebenfalls die obige Theorie in welcher stark elektronenziehende Substituenten die Dissoziation des Phosphans erschweren und dies zu einer schlechteren katalytischen Aktivität führt. Sowohl **CSD 4** ^[40] als auch **CSD 5** ^[41] tragen keine stark eletronenziehenden Liganden und katalysieren die Oligomerisation von Ethen. Beide müssen jedoch durch Cokatalysatoren wie B(C₆F₅)₃ oder [Ni(cod)₂] aktiviert werden.

Bindung	K1 [Å]	K3 [Å]	K4 [Å]	K6 [Å]	K7 [Å]
Ni-P	2.193	2.186	2.202	2.197	2.188
Ni-O	1.918	1.915	1.908	1.910	1.918
Ni-N	1.926	1.903	1.920	1.898	1.875
Ni-C	1.892	1.884	1.888	1.891	1.902
C-0	1.267	1.253	1.263	1.258	1.260
C-N	1.299	1.289	1.300	1.297	1.299
C≡N	1.135	1.123	1.133	1.132	1.150

Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe K1, K3, K4, K6 und K7 dieser Arbeit.

Bindung	CSD 1 [Å]	CSD 2 [Å]	CSD 3 [Å]	CSD 4 [Å]	CSD 5 [Å]	CSD 6 [Å]
Ni-P	2.180	2.188	2.190	2.170	2.168	2.188
Ni-O	1.899	1.940	1.901	1.892	1.908	1.907
Ni-N	1.951	1.947	1.937	1.907	1.954	1.953
Ni-C	1.913	1.892	1.903	1.886	1.967	1.900
C-0	1.273	1.254	1.271	1.291	1.288	1.268
C-N	1.293	1.313	1.309	1.281	1.329	1.308
C≡N	-	1.159	-	-	-	-

Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen aus der Camebridge Structural Database (CSD).

Winkel	K1 [°]	K3 [°]	K4 [°]	K6 [°]	K7 [°]
N, Ni, O	91.13	91.49	91.39	90.40	91.27
C, Ni, P	87.82	89.93	87.81	90.70	91.88
P, Ni, O	87.42	86.41	88.63	89.32	90.11
C, Ni, N	93.58	92.61	92.59	89.49	87.41
Σ	359.95	360.44	360.42	359.91	360.67
Dihedral N, Ni, C, C	87.99	93.33	87.47	91.85	80.22
C, C, C	122.08	122.53	122.09	121.75	121.24
C, N, Ni	126.29	126.26	125.89	130.06	130.81
C, O, Ni	130.37	127.63	129.05	128.39	126.32
RG	P1	P1	$P2_1/n$	P1	P1

 Tabelle 2.14: Ausgewählte Winkel der Komplexe K1, K3, K4, K6 und K7 dieser Arbeit.

Winkel	CSD 1 [°]	CSD 2 [°]	CSD 3 [°]	CSD 4 [°]	CSD 5 [°]	CSD 6 [°]
N, Ni, O	93.78	92.03	90.55	91.50	93.65	90.43
C, Ni, P	86.81	88.03	88.24	86.17	90.01	86.98
P, Ni, O	86.87	87.03	86.41	90.73	83.47	88.08
C, Ni, N	97.82	93.82	95.48	91.52	95.94	96.56
Σ	365.3	360.91	360.86	359.92	363.07	362.05
Dihedral N, Ni, C, C	112.92	96.74	94.00	88.83	127.64	43.65
C, C, C	124.27	121.83	121.44	118.77	125.87	119.86
C, N, Ni	125.15	123.14	123.64	125.27	124.27	126.47
C, O, Ni	124.47	128.82	133.16	128.82	126.80	124.62
RG	P21/c	P21/c	P21/c	P1	P1	P21/n

Tabelle 2.15: Ausgewählte Winkel literaturbekannter Verbindungen (siehe Abbildung 2-24) aus der Camebridge

 Structural Database (CSD).



CSD 1



CSD 2





CSD 4

CSD 3



Abbildung 2-24: Strukturen der literaturbekannten Verbindungen aus der Camebridge Structural Database (CSD) CSD 1 bis CSD 6.

3 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Nickelkomplexe

Durch systematische Variation der Reaktionsdauer, der Katalysatormenge, der Temperatur, des Gesamtdruckes, des Lösungsmittels und der Partialdrücke von Ethen und CO werden für **K1** exemplarisch die optimalen Reaktionsbedingungen erarbeitet. Die Komplexe **K2** bis **K8** werden anschließend unter den in diesem Kapitel ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen ebenfalls anhand der Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO zu Polyketon auf ihre katalytische Effizienz untersucht.

Die katalytische Aktivität von **K1** wird in dieser Arbeit erstmals systematisch untersucht. Dabei wird der Einfluss der oben genannten Parameter auf die Effizienz, die TON und die TOF des Katalysators experimentell überprüft.



Abbildung 3-1: [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L1)], K1.

Die erhaltene Ausbeute an Polymer ist in erster Linie abhängig von der Menge des eingesetzten Kohlenstoffmonoxids, da nur bis zu einem 100 % igen Umsatzes des CO Polyketon gebildet werden kann. Das verwendete Gasgemisch setzt sich aus 80 % Ethen und 20 % CO zusammen. Die eingesetzte Menge Ethen und CO in Gramm und die Polymerausbeute in Gramm bezogen auf das eingesetzte CO werden in allen Tabellen angegeben.

Die Effizienz berechnet sich aus der Polymerausbeute geteilt durch die Menge an eingesetztem Nickel und wird in Gramm Polymer pro Gramm Nickel angegeben. Die Menge an Nickel wird aus der eingewogenen Menge Katalysator berechnet.

Für die Berechnung der TON wird die Ausbeute an Polymer in Gramm geteilt durch die molare Masse einer Wiederholungseinheit (Ethen plus CO ergibt 56 g/mol), woraus man die Anzahl an Wiederholungseinheiten in mol erhält. Das daraus resultierende Ergebnis wird durch die eingesetzte Stoffmenge des Katalysators dividiert. Das Ergebnis gibt die Anzahl der Wiederholungseinheiten an, die pro mol Katalysator umgesetzt wurden. Die TOF berechnet sich aus der TON dividiert durch die Reaktionszeit.

$$TON = \frac{Ausbeute Polymer [g]}{n Katalysator [mol]} \frac{1}{[g/mol]}$$

$$\mathbf{TOF} = \mathrm{TON} \cdot \frac{1}{\mathrm{t}\,[\mathrm{h}]}$$

 $Effizienz = \frac{Ausbeute Polymer [g]}{Nickel [g]}$

Die Fehlerbalken in den Diagrammen geben einen Fehlerbereich von 10 % an. Dieser Wert wurde aufgrund zahlreicher Katalyseexperimente als realistisch ermittelt.

[†] Berücksichtigt nicht den PE-Anteil. Durchschnittswert, da die Polymere eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

3.1 Katalytische Eigenschaften von K1

3.1.1 TOF von K1 in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Da die Ausbeute an Polymer nicht während einer laufenden Reaktion bestimmt werden kann, wurde für jede Versuchszeit eine neue Reaktion unter gleichen Bedingungen gestartet.

Zeit [h]	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer/ g Nickel]	TON	TOF
0.75	6.6	1.4	0	0	0	0
3	5.2	1.8	2.0, 54	1000	1040	350
5	6.8	1.6	2.8, 85	1700	1520	300
20	5.2	2.5	3.0, 60	1800	1300	65
66	7.8	1.2	2.6, 109	1700	1240	19

Tabelle 3.1: Einfluss der Reaktionsdauer bei 20 mg Katalysator und 60 °C in Toluol, bei 40 bar Ethen und 10 bar CO.

Tabelle 3. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der TON und TOF, der Effizienz und der Ausbeute, wobei die Ausbeute an Polyketon in erster Linie von der eingesetzten Menge CO abhängig ist. Sobald das CO verbraucht ist kann kein Polyketon mehr gebildet werden.

Im Verlauf der ersten Stunde der Katalyse wird keine signifikante Menge Polymer gebildet. Die Ergebnisse für TON, TOF, Ausbeute und Effizienz ergeben daher Null. Nach drei Stunden Reaktionszeit wird eine mit 1000 g Polymer pro g Nickel eine eher mittlere Effizienz, aber mit 350 die höchste TOF erreicht. Nach fünf Stunden steigt die Effizienz auf 1700 und die TOF sinkt bereits wieder auf 300. Somit liegt die optimale Reaktionszeit, nach welcher der Katalysator seine beste TOF erreicht, zwischen drei und fünf Stunden. Nach dieser Zeit geht die katalytische Aktivität gegen Null, was durch bereits einsetzende Zersetzungsprozesse des Katalysators zu erklären ist.

Der zeitliche Verlauf der TOF ist in Abbildung 3-2 graphisch dargestellt.



Abbildung 3-2: Zeitlicher Verlauf der TOF von K1.

Nach einer Reaktionszeit von 66 Stunden ist die TOF mit 20 h⁻¹ erwartungsgemäß am schlechtesten. Auffällig ist nach dieser Reaktionszeit die auf das eingesetzte CO bezogene Polymerausbeute von 109 %. Wird ein streng alternierendes Polyketon synthetisiert, erhält man bei einem kompletten Umsatz des eingesetzten CO maximal 100 % Polymerausbeute. Im vorliegenden Fall bedeutet eine Ausbeute größer 100 %, dass mehr als 50 % Ethen in das Polymer eingebaut wurden. Da Ethen im Überschuss eingesetzt wurde, was auch in Tabelle 3.1 zu erkennen ist, ist dies durchaus möglich. Es gibt zwei denkbare Varianten bei denen dies der Fall sein kann. Zum einen wäre möglich, dass ein statistisches Polyketon synthetisiert wurde. In diesem ist die Abfolge von CO und Ethen nicht mehr streng alternierend. In einem

statistischen Polyketon kann durch einen direkt aufeinander folgenden doppelten oder mehrfachen Ethen-Einschub ein Ethengehalt von mehr als 50 % erreicht werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass nach dem Verbrauch des CO das im Überschuss vorhandene Ethen zu Polyethylen umgesetzt wurde. Beide Polymere wären, genau wie das streng alternierende Polyketon in Toluol unlöslich und würden durch die Aufarbeitung nicht getrennt werden.

Die Tatsache, dass in diesem Polymer ein Ethengehalt von über 50 % vorliegt, konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen und CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im IR-Spektrum des Polymers findet man eine Bande für die Rocking-Schwingung bei 718 cm⁻¹. Diese Rocking-Schwingung ist charakteristisch für mehr als drei benachbarte CH₂-Gruppen und kann dementsprechend in einem statistischen Polyketon, bei dem das Polymer zu über 50 % aus Ethen aufgebaut wäre, oder aber auch in Polyethylen auftreten.

Eine detaillierte Diskussion zu den Reaktionsprodukten wird in Kapitel 5 "Polymeranalytik" gegeben. Anhand verschiedener analytischer Methoden wird belegt, dass es sich bei dem oben beschriebenen Polymer um ein Gemisch aus einem streng alternierenden Polyketon und Polyethylen handelt.

3.1.2 TOF von K1 in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge

Unter ansonsten gleichen Bedingungen wurde in verschiedenen Katalysen die eingesetzte Menge Katalysator variiert. Aus der Menge des erhaltenen Polymers werden die Effizienz, TON und TOF berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Katalysator [mg]	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer/ g Nickel]	TON	TOF
5.6	6.9	2.1	0.9, 22	2000	2060	100
13.2	6.5	2.2	2.3, 52	2100	2220	110
26	7.9	2.8	3.6, 66	1700	1760	88
50	7.3	4.1	7.3, 90	1700	1800	90
77	10.1	2.1	5.1, 124 (min. 0.97	810 (abzüglich	8350 (abzüglich	400 (abzüglich
			g PE)	PE:	PE: 6750)	PE: 340)
				030)	6/30)	340)

Tabelle 3.2: Einfluss der Katalysatormenge **K1** bei einer Reaktionsdauer von 20 Stunden bei 60 °C in Toluol, 40 bar Ethen, 10 bar CO.

Tabelle 3.2 zeigt, dass die Effizienz des Katalysators unabhängig von der eingesetzten Menge ist. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der TOF wider.

Es ist zu sehen, dass die TOF bei den eingesetzten Katalysatormengen von 5.6, 13.2 und 16 mg bei etwa 100 h⁻¹ liegt und damit konstant ist. Vergleicht man jedoch die Polymerausbeuten kann eine Zunahme der Ausbeute mit zunehmender Katalysatormenge beobachtet werden. Dieser vermeintliche Widerspruch kommt daher, dass zur Bestimmung der Ausbeute das synthetisierte Polymer gewogen wird. Die gewogene Menge wird direkt als Ausbeute angegeben. Dabei werden weder die eingesetzten Eduktmengen noch die Katalysatormenge berücksichtigt. Wird eine größere Menge Katalysator eingesetzt steht pro Zeiteinheit dementsprechend auch parallel mehr Katalysator zur Produktbildung zur Verfügung und die Ausbeute nimmt zu. Bei gleicher Reaktionszeit kann somit durch den Einsatz einer größeren Katalysatormenge mehr Produkt gebildet werden. Die TOF und die Effizienz bleiben im Gegensatz zur Ausbeute konstant, weil für die Berechnung der TOF sowohl die Mengen der Edukte, die eingesetzte Katalysatormenge und die gewogene Polymerausbeute berücksichtigt werden. Siehe auch Gleichung 1 und 2 auf Seite 42.

Der Verlauf der TOF ist graphisch in Abbildung 3-3 dargestellt.



Abbildung 3-3: TOF in Abhängigkeit der Katalysatormenge.

Die graphische Darstellung verdeutlicht noch einmal den konstanten Verlauf der TOF bei den eingesetzten Katalysatormengen von 5.6, 13.2, 26 und 50 mg.

Werden 77 mg Katalysator eingesetzt ist ein plötzlicher Anstieg der TOF zu beobachten. Diese Ergebnisse weichen vom erwarteten Verhalten ab. Die eingesetzte Katalysatormenge wird in die Berechnung der TOF mit einbezogen und sollte daher auf diese Größe keinen Einfluss zeigen, im Gegensatz zur Ausbeute, wo die eingesetzte Katalysatormenge mit der experimentell bestimmten Ausbeute korreliert.

Eine mögliche Erklärung des drastischen Anstiegs bei der Verwendung von 77 mg Katalysator wird im Folgenden gegeben.

Der Tabelle 3.3 ist zu entnehmen, dass die Katalyse in diesem Fall eine Polymerausbeute von 124 % liefert. Dementsprechend wurden mindestens 24 % (mindestens 0.97 g) Polyethylen gebildet. Da die TOF aber nur für die Polyketonsynthese angegeben werden soll kann dieser Wert nicht berücksichtigt werden. Zieht man die berechnete Mindestmenge von 0.97 g Polyethylen von der Polymerausbeute ab und berechnet die TOF mit der neuen Ausbeute erhält man eine Wert von 340 h⁻¹. Da dieser Wert immer noch deutlich über der TOF von 100 h⁻¹ der ersten drei Katalysen der Tabelle liegt muss davon ausgegangen werden, dass mehr als die berechnete Mindestmenge von 0.97 g Polyethylen gebildet wurden. Da eine Trennung der Polymere an dieser Stelle nicht durchgeführt wurde, können keine genauen Ausbeuten für Polyethylen und Polyketon angegeben werden. Demzufolge kann hier auch keine nur auf Polyketon bezogene TOF berechnet werden.
3.1.3 TOF von K1 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

Um die optimale Temperatur zur Synthese des Polymers zu bestimmen, wurde die Katalyse unter ansonsten konstanten Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

T [°C]	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer/ g Nickel]	TON	TOF
30	7.5	2.5	3.4, 67	1300	1370	70
40	7.8	2.3	3.9, 86	2300	2300	115
60	10.4	2.3	4.2, 92	2450	2540	130
80	8.2	2.4	2.7, 57	950	1780	90

Tabelle 3.3: Temperaturabhängigkeit der Katalyse bei Standardbedingungen (20 mg **K1**, 40 bar Ethen, 10 bar CO, in Toluol nach 20 Stunden Reaktionszeit).

Der Katalysator ist über den untersuchten Temperaturbereich von 30 °C bis 80 °C aktiv. Als optimal stellt sich eine Reaktionstemperatur von 60 °C heraus, bei der die beste Effizienz und die höchste Ausbeute und TOF erreicht werden kann.

Die Temperaturabhängigkeit der TOF ist in Abbildung 3-4 graphisch dargestellt.



Abbildung 3-4: TOF von K1 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Die graphische Darstellung der TOF in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur verdeutlicht, dass es sich bei 60 °C um die für diese Reaktion optimale Temperatur handelt. Erhöht man die Temperatur auf 80 °C geht die TOF auf unter 100 h⁻¹ zurück. Da die TOF, und damit die katalytische Aktivität in dem Fall sinken, laufen die Zersetzungsreaktionen bei höheren Temperaturen schneller ab als die Katalyse. Bei Temperaturen unter 40 °C sinkt die TOF ebenfalls.

3.1.4 TOF von K1 in Abhängigkeit des Druckes

Die Druckabhängigkeit der Effizienz, der Ausbeute und der TON und TOF wurde ebenfalls überprüft. Dabei wurde der Einfluss des Gesamtdruckes (Ethen plus CO) und der Einfluss der Partialdrücke sowohl von Ethen als auch von CO auf die Katalyse untersucht.

Druck				E. 66°			
Ethen /	Ethen	CO	Ausbeute	Emizienz	TON	TOP	DE
Gesamt	[g]	[g]	[g, % CO]	[g Polymer/	TON	TOF	PE
[bar]				g Nickel]			
60 / 70 (14 % CO)	11.4	2.3	2.5, 55	1300	1300	65	+
*40 / 50 (20 % CO)	10.4	2.3	4.2, 92	2450	2500	125	+
30 / 40 25 % CO	5.2	1.9	2.4, 65	1220	1260	60	-
20 / 27 (26 % CO)	4.4	1.3	2.5, 96	1300	1100	55	-
**15 / 20 (25 % CO)	2.1	1.2	1.8, 83	920	1010	50	-
8 / 9.5 (16 % CO)	0.9	0.2	0.4, 91	250	250	13	-
10 / 50 (80 % CO)	1.9	5.6	0	0	0	0	-

Tabelle 3.4: Druckabhängigkeit der Katalyse. TOF von K1 nach 20 Stunden, in 20 mL Toluol bei 60 °C.* Mw = 483000, PD = 15.41, ** Mw = 517000, PD = 3.02 (Details siehe Kapitel 5 "Polymeranalytik")

Tabelle 3.4 zeigt mehrere Abhängigkeiten. Einerseits ist die Abhängigkeit der katalytischen Synthese von Polyketon vom Gesamtdruck dargestellt. Andererseits können auch die Abhängigkeiten der Polyketonbildung von den CO- und Ethenpartialdrücken und eine Abhängigkeit der Polyethylenbildung vom Ethenpartialdruck beobachtet werden.



Abbildung 3-5: TOF von K1 nach 20 Stunden bei 60 °C in 20 mL Toluol in Abhängigkeit vom Gesamtdruck und vom CO- und Ethenpartialdruck (grün: CO-Partialdruck; blau: Ethen-Partialdruck; rot: Gesamtdruck). Die Fehlerbalken wurden hier zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Graphik in Abbildung 3-5 zeigt die Abhängigkeit der TOF der Polyketonbildung vom Gesamtdruck (blaue Datenpunkte). Bei einem Gesamtdruck von 50 bar, welcher sich aus 80 % Ethen und 20 % CO (40 bar Ethen, 10 bar CO, 50 bar Gesamtdruck) zusammensetzt, wird das beste Ergebnis, die höchste TOF und die höchste Polyketonausbeute erzielt. Wird der Ethendruck bei einem konstanten CO-Druck von 10 bar um nur 10 bar auf 40 bar Gesamtdruck erniedrigt (30 bar Ethen, 10 bar CO), wobei der CO-Anteil des Gasgemisches dann bei 25 % liegt, sinkt die TOF von knapp 125 h⁻¹ um etwa die Hälfte auf 60 h⁻¹. Fast im gleichen Maß sinkt die TOF bei einer Erhöhung des Ethendrucks um 20 bar auf einen Gesamtdruck von 70 bar und einem konstanten CO-Druck von 10 bar, wobei in diesem Gasgemisch der CO-Anteil mit 14 % niedriger ist als in den beiden Fällen zuvor.

Tabelle 3.4 und die Graphik in Abbildung 3-5 zeigen auch die Abhängigkeit des Katalyseergebnisses vom CO- und Ethenpartialdruck (grüne und blaue Datenpunkte). Man kann in der Graphik eine Abhängigkeit der Polymerbildung und der TOF vom CO-

Partialdruck erkennen. Bei 50 bar Gesamtdruck, zusammengesetzt aus 10 bar CO und 40 bar Ethen, ist die TOF mit 125 h⁻¹ am höchsten, wobei bei 50 bar Gesamtdruck, zusammengesetzt aus 40 bar CO und 10 bar Ethen, keine katalytische Aktivität beobachtet werden kann. Bis zu einem CO-Partialdruck von 10 bar nimmt die TOF mit steigendem CO-Partialdruck zu. Des Weiteren ist zu sehen, dass die TOF annähernd linear mit der Zunahme des Ethendruckes, bis zu einem Ethendruck von 30 bar, steigt. Wird dann der Ethendruck um ein Drittel auf 40 bar erhöht steigt die TOF von 60 auf 125 h⁻¹. Erhöht man den Ethendruck um das doppelte auf 60 bar steigt die TOF nur noch um etwa ein Zehntel auf 65 h⁻¹.

Werden die oben genannten Partialdruckverhältnisse umgekehrt, wie das unterste Beispiel in der Tabelle 3.4 zeigt, und damit CO im Überschuss eingesetzt, kann keine Polymerbildung beobachtet werden. CO kann Aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung einer Rückbindung stärker an das Nickel koordinieren als ein Olefin. Ist der Partialdruck des CO dann auch noch deutlich höher als der des Olefins, hat dieses keine Möglichkeit das CO zu verdrängen um selbst an das Nickel koordinieren zu können.

Des Weiteren zeigt die Tabelle 3.5 eine Druckabhängigkeit der Polyethylenbildung. Wie die letzte Spalte der Tabelle verdeutlicht, wird nur ab einem Gesamtdruck von 50 bar bzw. einem Ethen-Partialdruck von 40 bar Polyethylen gebildet. Aus Tabelle 3.4 und 3.5 kann entnommen werden, dass der CO-Partialdruck, solange dieser geringer als der Ethen-Partialdruck ausfällt, für die Polyethylensynthese keine entscheidende Rolle spielt. Ist der Mindestethendruck von 40 bar gegeben, reichen Spuren von CO aus, damit neben der Bildung von Polyketon auch die Bildung von Polyethylen katalysiert wird. In Tabelle 3.5 wird diese Tatsache deutlich. Bei einem Ethendruck von jeweils 40 bar werden 0.2, 0.3 bzw. 0.7 bar CO eingesetzt und in allen drei Fällen kann neben der Bildung von Polyketon auch die Bildung von Polyethylen beobachtet werden.

Druck Ethen / Gesamt [bar]	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer/ g Nickel]	TON	TOF	PE
40 / 40.2	6.9	0.4	0.7, 90	314	330	17	+
40 / 40.3	6.5	0.4	0.9, 125	526	550	30	+
40 / 40.7	6.3	0.9	1.8, 100	1000	1120	60	+

Tabelle 3.5: Einfluss des CO-Druckes bei 60 °C, 20 Stunden Reaktionszeit in 20 mL Toluol.

Die Ergebnisse für Effizienz, TON und TOF beziehen sich auch in Tabelle 3.5 nur auf die Polyketonbildung. Durch die geringen Mengen an eingesetztem CO wird auch die Ausbeute an Polyketon bestimmt. Da ohne CO keine Polyketonbildung möglich ist fallen die Ergebnisse hier deutlich schlechter aus als bei den übrigen Katalysen.

In der Tabelle ist zu sehen, dass im zweiten und dritten Beispiel das CO komplett umgesetzt wurde. Die Ausbeute im zweiten Beispiel ist, bezogen auf die Menge des eingesetzten CO, größer als 100 %. Damit kann hier eine Mindestmenge an Polyethylen von 0.2 g angegeben werden. Da die Ausbeute im ersten Beispiel unter 100 % und im dritten Beispiel bei 100 % liegt können dafür keine Mindestmengen Polyethylen angegeben werden.

Polyethylen wird nicht erst gebildet, wenn das CO komplett zur Synthese von Polyketon verbraucht wurde. Dies zeigt das erste Beispiel der Tabelle 3.5. Obwohl erst 90 % des CO umgesetzt wurden, kann die Polyethylenbildung schon beobachtet werden. Demnach werden ab einem bestimmten Zeitpunkt der Katalyse die Bildung von Polyketon und die Bildung von Polyethylen parallel katalysiert.

Ohne CO kann weder die Bildung von Polyketon noch die Bildung von Polyethylen beobachtet werden. Dieses Verhalten wird ausführlich in Kapitel 4 "Mechanistische Untersuchungen" diskutiert.

3.1.5 TOF von K1 in Abhängigkeit des Lösungsmittels

Der Einfluss des verwendeten Lösungsmit	els wurde ebenf	falls experimentell	überprüft.	Es
wurden Dichlormethan, Methanol und Toluc	l untersucht.			

				Effizienz			
LM	Ethen	CO	Ausbeute	[g	TON	TOF	PE
	[g]	[g]	[g, % CO]	Polymer/ g	1011	101	
				Nickel]			
*Dichlor-							
methan	6.6	2.2	2.4, 53	2500	2530	120	-
Methanol	6.9	1.1	1.9, 90	860	890	45	-
Toluol	10.4	2.2	4.2, 92	2450	2500	125	+
Toluol	7 2	2.4	0	0	0	0	
mit	1.2	∠.4	U	0	0	0	-
Wasser							

Tabelle 3.6: Einfluss des Lösungsmittels bei 60 °C, 20 mg **K1**, 40/10 bar Ethen/CO, nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden. * Hier wurden nur 11 mg Katalysator eingesetzt.

Tendenziell sind sowohl Dichlormethan als auch Toluol für die Katalyse gut geeignet. In Dichlormethan und Methanol kann keine Bildung von Polyethylen beobachtet werden, wobei liefert. Methanol auch das schlechteste Gesamtergebnis Demzufolge kann die Polyketonsynthese sowohl in polar als auch unpolar aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. In protischen Lösungsmitteln scheint die Zersetzung des Katalysators schneller voran zuschreiten. Dies steht im Widerspruch zu den Beobachtungen an Palladiumkatalysatoren, welche zum Teil sogar durch Methanol aktiviert werden.^[42] Die für die Polyethylenbildung katalytisch aktive Spezies ist weder in einem polar protischen noch in einem polar aprotischen Lösungsmittel stabil, da Polyethylen nur bei Verwendung des unpolar aprotischen Lösungsmittels Toluol beobachtet werden kann.

Die unterschiedlichen Ausbeuten bei der Verwendung von Dichlormethan bzw. Toluol bei ansonsten gleichen Ergebnissen kommen durch die unterschiedlichen Mengen eingesetzten Katalysators zustande. Im Fall des Dichlormethans wurden lediglich 11 mg Katalysator während im Fall von Toluol 21 mg Katalysator eingesetzt wurden. Dieser Einfluss wurde bereits zuvor diskutiert.

Um in den Katalysen eine gute Ausbeute erzielen zu können, muss inert unter Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln gearbeitet werden. Vorzugsweise wird Toluol verwendet, welches in Anwesenheit von Benzophenon über Natrium getrocknet wurde.

Zur Kontrolle wurde eine Katalyse bei 30 °C unter Zugabe eines Milliliters Wasser durchgeführt. Es konnte bei diesem Ansatz kein Polymer erhalten werden. Die letzte Spalte in Tabelle 3.6 zeigt die Bedingungen der Katalyse unter Wasserzusatz.

Diese Katalyse zeigt deutlich den auf die katalytische Aktivität negativen Einfluss von protischen Lösungsmitteln.

3.1.6 Fazit – Die optimalen Reaktionsbedingungen für die Katalyse

Die Effizienz, die Ausbeute, die TON und die TOF des Katalysators sind von vielen Faktoren abhängig. Es handelt sich um ein komplexes System und alle untersuchten Parameter zeigen einen Einfluss auf das Katalyseergebnis.

Betrachtet man die Reaktionszeit, zeigt sich dass die beste TOF zwischen drei und fünf Stunden erreicht wird. Danach sinken die Werte, was bedeuten kann, dass nach dieser Zeit der Katalysator nahezu zersetzt ist. Nach einer Reaktionszeit von über 20 Stunden kann neben der Bildung von Polyketon auch die Bildung von Polyethylen beobachtet werden. Die für die Polyethylenbildung verantwortliche katalytisch aktive Spezies muss, da ohne den Einsatz von CO keine Polymerbildung beobachtet werden kann, demzufolge schrittweise aus dem Polyketonkatalysator gebildet werden. Das beste Katalyseergebnis erhält man bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C, einem Gesamtdruck von 50 bar, welcher sich aus 80 % Ethen und 20 % CO zusammensetzt, und wenn die Katalyse inert in trockenem Toluol durchgeführt wird.

3.2 Katalytische Eigenschaften von K3



Abbildung 3-6: [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1)], K3.

diesem Komplex wurde der Einfluss Arylsubstituenten des Nickel-An des Precursorkomplexes Katalysatorstabilität die Lebensdauer auf die und des Katalysatorkomplexes untersucht. Im Arbeitskreis wurden bisher die Nickelprecursorkomplexe [NiBr(Phenyl)(PPh₃)₂], [NiBr(o-Tolyl)(PPh₃)₂], [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂], [NiBr(o,p-Xylyl)(PPh₃)₂] ^[43] und [NiBr(o,o'-Xylyl)(PPh₃)₂] [43] synthetisiert. Während der NMR-spektroskopischen Charakterisierung konnte eine Zunahme der Stabilität der Komplexe hinsichtlich der Zersetzung in der Reihenfolge Phenyl < o-Tolyl < Mesitvl festgestellt ^[44] werden. Daraufhin stellte sich die Frage, ob sich die Stabilität des Mesitylprecursors auch positiv auf die Katalysatorstabilität hinsichtlich der Lebensdauer und/oder der Temperaturstabilität auswirkt. Um dies experimentell zu überprüfen wurde der [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂]-Komplex an den bisher effizientsten Liganden L1 koordiniert und der resultierende Nickelkatalysator K3 auf seine katalytische Aktivität, seine Temperaturstabilität und die CO-Insertion untersucht (siehe auch Kapitel 4 "Mechanistische Untersuchungen"). Der [NiBr(Phenyl)(PPh₃)₂]-Komplex wurde aufgrund der sich schon während der NMR-

Messungen abzeichnenden schlechten Stabilität in dieser Arbeit nicht untersucht. Auch die Xylyl-substitierten Komplexe wurden in dieser Arbeit auf Grund der Ähnlichkeit mit den [NiBr(*o*-Tolyl)(PPh₃)₂]- und [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂]-Komplexen nicht näher betrachtet.

Der [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1]-Komplex K3 zeigt in der Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO zu Polyketonen ähnliche katalytische Eigenschaften wie der [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L1]-Komplex. Unter den in Kapitel 2.1 ermittelten und in Kapitel 2.1.6 dargestellten optimalen Reaktionsbedingungen konnte eine Effizienz von 2600 Gramm Polymer pro Gramm Nickel erreicht werden (Mw = 390000, PD = 3.06; Details hierzu siehe Kapitel 5 "Polymeranalytik").

Komplex	Effizienz [g Polymer/g Nickel]	Mw des Polyketons /10 ³	PD des Polyketons
К3	2600	390	3.06

Tabelle 3.7: Effizienz von K3 und Mw und PD des Polyketons (siehe auch Kapitel 5 "Polymeranalytik").

Außerdem wurde an **K3** der zeitliche Verlauf der TON und der TOF untersucht. Auch hier konnte wie für **K1** gezeigt werden, dass die Katalyse nach etwa drei Stunden beendet ist. Die Polymerausbeute nimmt nach dieser Zeit nicht mehr signifikant zu.

t [h]	0.5	1	2.5	5	20
TON	37	650	1660	2280	2015
TOF	75	650	665	460	40

Tabelle 3.8: Zeitabhängigkeit von TON und TOF bei Einsatz von K3.

Die zeitliche Abhängigkeit der TOF ist im Vergleich mit **K1** in Abbildung 3-7 graphisch dargestellt. Die grüne Kurve beschreibt den zeitlichen Verlauf der TOF für **K1**, die rote Kurve für **K3**.



Abbildung 3-7: Vergleich der TOF von K3 (rot) und K1 (grün). Im Ausschnitt rechts oben ist der Verlauf der TOF in den ersten fünf Stunden vergrößert dargestellt. Die Fehlerbalken wurden hier zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

	0.5 h	0.75 h	1 h	2.5 h	3 h	5 h	20 h	66 h
K1	0	0	110	200	360	200	40	11
K3	75	230	470	665	650	450	100	n. b.

Für die Graphik lag folgende Tabelle zugrunde.

Tabelle 3.9: Zeitabhängigkeit der TOF bei Einsatz von K1 und K3.

Tabelle 3.9 und Abbildung 3-7 zeigen, dass der Mesitylsubstituent einen deutlich positiven Einfluss auf die Effizienz des Katalysators zeigt. Schon in der ersten halben Stunde der Katalyse zeigt **K3** eine deutliche Aktivität für die Bildung von Polyketon. Im Fall von **K1** kann erst nach einer Stunde Reaktionszeit eine katalytische Aktivität beobachtet werden. Auf die Lebensdauer zeigt der Mesitylsubstituent jedoch keinen Einfluss. Sowohl für **K1** als auch für **K3** nimmt die TOF nach einer Reaktionszeit von drei Stunden kontinuierlich ab.

Damit ist ein positiver Einfluss des Mesitylsubstituenten auf die Effizienz, nicht jedoch auf die Lebensdauer des Katalysatorkomplexes gegeben.

Die durch die Einführung des Mesitylsubstituenten erzielten höheren Effizienzen lassen sich durch eine höhere Anfangseffizienz und einen früher einsetzenden Start der Katalyse erklären, da der Arylsubstituent sich mit wachsender Polymerkette immer weiter vom reaktiven Zentrum, dem Nickel, entfernt und damit auf die Katalyse keinen Einfluss mehr hat. Die am Anfang erreichte höhere Effizienz und die damit verbundene höhere Ausbeute zeigt sich jedoch auch noch nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden.

Aus Kapitel 4 "Mechanistische Untersuchungen" ist bekannt, dass die CO-Insertion in den Mesitylsubstituierten Komplex einen höheren CO-Druck bzw. eine längere Reaktionszeit benötigt als in den *o*-Tolylsubstituierten Komplex. Dennoch wirkt sich der Austausch des *o*-Tolyl- gegen einen Mesitylsubstituenten positiv auf die Katalysatoreffizienz aus. Ein Grund dafür könnte sein, dass schon in den ersten Minuten der Katalyse die Zersetzung des Katalysatorkomplexes beginnt und diese im Fall des Mesitylsubstituenten deutlich langsamer voranschreitet als im Fall des *o*-Tolylsubstituenten.

Ein weiterer Grund für den positiven Einfluss des Mesitylsubstituenten auf die Katalysatoreffizienz könnte sein, dass eingeschleppte Verunreinigungen aus der Hochdrucklinie, aus den eingesetzten Gasen, die ohne Reinigung direkt eingesetzt werden,

oder aus der Stickstoffversorgungsleitung, zur Zersetzung des Katalysators beitragen und der *o*-Tolylsubstituierte Komplex dafür sehr viel anfälliger ist als der Mesitylkomplex.

Wird die Temperaturstabilität der Komplexe K1 und K3 untersucht, zeigt der Mesitylkomplex K3 eine deutlich höhere Stabilität als K1. Die Effizienz von K3 ist nach drei Tagen in Toluol bei 60 °C genauso hoch wie vor der Temperaturstabilitätsprüfung. Der *o*-Tolylkomplex K1 zeigt nach der Temperaturstabilitätsprüfung einen Effizienzverlust auf etwa die Hälfte der Effizienz vor der Stabilitätsprüfung. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 3.10 gegeben.

Die Komplexe wurden zur Temperaturstabilitätsprüfung drei Tage in Toluol bei 60 °C aufbewahrt und anschließend zur Copolymerisation von CO mit Ethen zu Polyketon eingesetzt.

				Effizienz		
Komplex	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	[g Polymer/ g Nickel]	TON	TOF
K1 vor	10.4	2.3	4.2, 92	2450	2500	125
K1 nach	6.2	2.1	3.1, 71	1380	1430	70
*K3 vor	6.08	1.7	2.9, 82	1600	1200	60
**K3 nach	6.1	2.1	4.3, 105	1500	1590	80

Tabelle 3.10: Effizienz von K1und K3 vor und nach der Temperaturstabilitätsprüfung; *Reaktionszeit 16 und ** 20 Stunden. Ab einer Reaktionszeit von 20 Stunden wird auch von K3 PE gebildet, daher die Ausbeute von 105 % und daher auch die etwas höhere TON.

In ³¹P NMR-Spektren der Katalysatorlösungen, die drei Tage in Toluol bei 60 °C aufbewahrt wurden ist keine Zersetzung zu erkennen. Optisch hatte sich in der Lösung von **K1** in Toluol

eine leichte Trübung gebildet. Diese Lösung wies schließlich eine etwa um die Hälfte reduzierte Effizienz auf.

3.3 Katalytische Eigenschaften von K2 und K4



Abbildung 3-8: [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L2)], K2 und [Ni(Mesityl)(PPh₃)L2)], K4.

An diesen Verbindungen wurde der Einfluss der Länge der perfluorierten Seitenkette auf die katalytische Aktivität untersucht. Anstatt einer C_3F_7 -Kette wurde in diesen Komplexen eine CF_3 -Gruppe eingeführt.

In der Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO konnte unter den in Kapitel 3.1 ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen für K4 eine Effizienz von 2100 g Polymer pro g Nickel erreicht werden (Tabelle 3.11). Damit liegt die Effizienz dieses Komplexes in der gleichen Größenordnung wie die Effizienz der bisher untersuchten Komplexe K1 und K3. Es konnte gezeigt werden, dass eine Verkürzung der perfluorierten Seitenkette keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität der Verbindung zeigt.

Für **K2** wurde unter den in Kapitel 3.1.6 dargestellten optimalen Reaktionsbedingungen eine Effizienz von 2000 g Polymer pro g Nickel ermittelt.

Der positive Einfluss des Mesitylsubstituenten auf die Katalysatoreffizienz ist auch in diesem Fall zu erkennen (Vergleiche auch Abbildung 3-7, **K1** vs **K3**).

Komplex	Effizienz [g Polymer/g Nickel]	Mw des Polyketons /10 ³	PD des Polyketons
K2	2000	n. b.	n. b.
K4	2100	707	3.19

Tabelle 3.11: Effizienz von **K2** und **K4** und Mw und PD des Polyketons (siehe auch Kapitel 5 "Polymeranalytik").

3.4 Katalytische Eigenschaften von K5 und K7



Abbildung 3-9: [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L4)], K5 und [Ni(Mesityl)(PPh₃)L4)], K7.

Die Komplexe **K5** und **K7** weisen, bis auf das fehlende Fluor am Phenylsubstituenten die gleiche Struktur auf wie **K6** und **K8** (s. Kapitel 3.5). Hier soll überprüft werden, ob eine Veränderung der elektronischen Gegebenheiten in relativ großer Entfernung zum Nickel messbare Auswirkungen auf die katalytische Aktivität der Verbindung zeigt.

Obwohl die elektronische Variation nur gering und in relativ großer Entfernung zum Nickel durchgeführt wurde, zeigen die Komplexe **K5** und **K7** eine signifikant geringere Effizienz als die Komplexe **K6** und **K8**.

3	Untersuchung of	der katalytischen	Aktivität der	Nickelkomp	lexe

Komplex	Effizienz [g Polymer/g Nickel]	Mw des Polyketons /10 ³	PD des Polyketons
K5	70	117	4.27
K7	100	n. b.	n. b.
Tabelle 3.12: Effizienz	von K5 und K7 und Mw	und PD des Polyketons	(siehe auch Kapitel

Tabelle 3.12: Effizienz von **K5** und **K7** und Mw und PD des Polyketons (siehe auch Kapitel 5 "Polymeranalytik").

3.5 Katalytische Eigenschaften von K6 und K8



Abbildung 3-10: [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L3)], K6 und [Ni(Mesityl)(PPh₃)L3)], K8.

K6 ist, wie K1, aufgebaut aus dem *o*-Tolylprecursorkomplex und K8 trägt, wie K3, den Mesitylsubstituenten. Als Ligand wurde der *N*,*O*-Chelatligand L3 eingesetzt.

Der Stickstoff des *N*,*O*-Chelatliganden ist hier nicht wie im [Ni(*o*-Tolyl)(PPh₃)L1]-Komplex in einen Cyclus integriert und trägt daher noch ein Wasserstoffatom. Die Doppelbindung trägt als weiteren Substituenten einen in *para*-Position fluorierten Aromaten.

Anhand dieser strukturellen und elektronischen Variation gegenüber dem bisher aktivsten Komplexe soll an dieser Verbindung der Einfluss der Substituenten des am Nickel koordinierenden Stickstoffs auf die katalytische Aktivität untersucht werden. Mit 400 g Polymer pro g Nickel wurde für K6 (Mw = 195000, PD = 4.42) und mit 470 g Polymer pro g Nickel für K8 eine deutlich geringere Effizienz (Tabelle 3.13) als für die bisher untersuchten Komplexe K1 bis K4, jedoch eine deutlich höhere Effizienz als für die Komplexe K5 und K7 ermittelt.

Komplex	Effizienz [g Polymer/g Nickel]	Mw de Polyketons /10 ³	PD des Polyketons
K6	400	195	4.42
K8	470	n. b.	n. b.

 Tabelle 3.13: Effizienz von K6 und K8 und Mw und PD des Polyketons (siehe auch Kapitel 5

 "Polymeranalytik").

3.6 Fazit

Es konnten Nickelkomplexe mit neuen *N,O*-Chelatliganden und neuen Arylliganden synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Alle Komplexe wurden in der Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde der Einfluss sowohl der *N,O*-Chelatliganden als auch der Arylliganden auf die Effizienz und die Lebensdauer der Katalysatoren experimentell überprüft.



Abbildung 3-11: Grundgerüst der Nickelkomplexe

In Abbildung 3-11 ist das Grundgerüst der Nickelkomplexe dargestellt. Durch systematische Variation der Substituenten R^1 bis R^4 und Aryl wurden neue Komplexe synthetisiert und

sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse auf das katalytisch aktive Zentrum de
Komplexe untersucht. In Tabelle 3.14 sind die Effizienzen der Komplexe zusammengefass
dargestellt.

D			+T.C	PE /	Mw		
Bezeichnung	к	К	ĸ	Aryı	*Effizienz	Oligomere	/10 ³
K1	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	C_3F_7	o-Tolyl	2400	+ / C ₄ bis C ₁₂	483
K3	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	C_3F_7	Mesityl	2600	$+ / C_4 \text{ bis } C_{12}$	389
K2	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	CF ₃	o-Tolyl	2000	$+ / C_4 bis C_{12}$	n. b.
K4	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	CF ₃	Mesityl	2100	$+ / C_4 bis C_{12}$	707
K6	Н	C_6H_4F	C_3F_7	o-Tolyl	400	- / -	195
K8	Н	C_6H_4F	C_3F_7	Mesityl	470	- / -	n. b.
K5	Н	C_6H_5	C_3F_7	o-Tolyl	70	- / -	117
K7	Н	C_6H_5	C_3F_7	Mesityl	100	- / -	n. b.

 Tabelle 3.14: Übersicht über die synthetisierten Komplexe und die katalytische Aktivität. * g Polymer pro g

 Nickel.

Wie in Tabelle 3.14 zu erkennen ist, zeigen einige der neu synthetisierten Nickelkomplexe ähnliche katalytische Aktivitäten wie **K1**. Als ein Fazit dieser Untersuchungen kann genannt werden, dass eine Verkürzung der perfluorierten Seitenkette, wie der Vergleich zwischen **K1** und **K2** zeigt, die katalytische Aktivität nicht signifikant verringert.

Die Beschaffenheit des Arylsubstituenten wirkt sich hingegen deutlich auf das Katalyseverhalten der Verbindung aus (Vergleiche Tabelle 3.9 und die Graphik in Abbildung 3-7). Der Austausch des *o*-Tolyl- gegen einen Mesitylsubstituenten zeigt einen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität, nicht jedoch auf die Lebensdauer des Katalysators. Wie die niedrige Effizienz von **K6** zeigt, scheint die Fixierung des koordinierenden Stickstoffatoms für die Katalyse eine entscheidende Rolle zu spielen. Wie der Vergleich von **K5** mit **K6** zeigt, hat auch das Fluor in relativ großer Entfernung zum Nickel einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Komplexes.

Andere Arbeiten im Arbeitskreis zeigen, dass ein Vorhandensein der perfluorierten Seitenkette in Position R^4 für die Katalyse zwingend erforderlich ist. Trägt der Ligand in Position R^4 zum Beispiel die Substituenten -CCl₃, -C₃H₇ oder -OMe wird die katalytische Aktivität dieser Verbindungen deutlich schlechter.^[44]

Andere Arbeiten unserer Gruppe zeigen, dass alle bisher eingeführten Variationen der Substituenten an R¹ immer einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität zeigt. Wird

der Stickstoff anstatt in einem Fünfring wie in **K1** in einem Sechs- bzw. Siebenring fixiert, ist keine katalytische Aktivität dieser Verbindungen mehr zu beobachten.^[44]

4 Mechanistische Untersuchungen

Wie in Kapitel 3 gezeigt werden konnte, hängt die katalytische Aktivität stark von den am Komplex koordinierten Liganden ab. Durch welche Einflüsse genau die katalytische Aktivität tatsächlich von den Liganden beeinflusst wird ist jedoch unklar. Möglich sind sterische und/oder elektronische Einflüsse, die Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies oder ein Einfluss auf die Geschwindigkeit mit der sich der Komplex zersetzt. Um dies zu klären sind grundlegende mechanistische Studien notwendig. Ist der Mechanismus der Reaktion geklärt, können auch die Einflüsse der Liganden auf die ablaufenden Reaktionen besser verstanden werden, wodurch ein rationales Katalysatordesign möglich wird.

In diesem Kapitel wird der Mechanismus der nickelkatalysierten Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO zu Polyketonen, und die dabei auftretende Nebenreaktion der Polyethylenbildung und der Ethenoligomerisierung untersucht. Dabei wird auch der Einfluss der Lewis-Säuren Triphenylboran und Perfluortriphenylboran und der Lewis-Base Triphenylphosphan als Cokatalysatoren untersucht.

Auch die Einzelschritte der Copolymerisation, die CO- und die Olefininsertion, werden untersucht.

4.1 Einleitung

Entgegengesetzt zur Copolymerisation von Olefinen mit CO ist die Homopolymerisation von Ethen an Nickelkomplexen ausführlich u. a. von *Brookhart et al.* ^[38] und *Matt et al.* ^[45] untersucht worden.

Die Untersuchungen von *Brookhart et al.* zur katalytischen Synthese von Polyethylen basieren auf Nickelkomplexen mit *N*,*O*-Chelatliganden, ähnlich der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe. *Matt et al.* führen ihre Untersuchungen an Nickelkomplexen mit *P*,*O*-Chelatliganden durch, ähnlich derer von *Klabunde et al.* ^[46] (Abbildung 4-4, L entspricht bei *Matt et al.* einem PPh₃-Liganden).

Die Nickelkomplexe von *Brookhart et al.* (Abbildung 4-1) weisen ohne Aktivierung durch Cokatalysatoren eine geringe bis gar keine Bildung von Polyethylen auf. Als Aktivator bzw. Triphenylphosphanfänger wird z. B. $B(C_6F_5)_3$ eingesetzt. Durch diese Aktivierung wird das am Komplex koordinierte PPh₃ durch ein Ethen substituiert und erst der dadurch gebildete [Ni(Aryl)(Ethen)]-Komplex ist für die Polyethylensynthese aktiv.



Abbildung 4-1: Grundgerüst der Nickelkomplexe nach Brookhart et al.^[5]

Ein Mechanismus der Aktivierung wird bei *Brookhart et al.* nicht diskutiert. *Bazan et al.* ^[41] untersuchen ebenfalls Nickelkomplexe zur katalytischen Synthese von Ethenoligomeren. Auch diese Komplexe zeigen nach der Aktivierung durch $B(C_6F_5)_3$ in der Ethenoligomerisierung eine deutlich höhere Aktivität als die nicht aktivierten. Ausgehend von Acetylacetonat entwickelten *Bazan et al.* einen Liganden L_B (Abbildungen 4-2) und setzten diesen zum entsprechenden Kaliumsalz $K^+L_B^-$ um.



Abbildung 4-2: Kaliumsalz des Liganden von Bazan et al.

Dieses Kaliumsalz des "Bazan-Liganden" L_B wird an einen Nickelkomplex koordiniert, welcher anschließend mit einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ umgesetzt wird. Nach Zugabe eines

weiteren Äquivalents $B(C_6F_5)_3$ entsteht der für die Ethenoligomerisation aktive Nickelkomplex (Abbildung 4-3).



Abbildung 4-3: Mechanismus der Aktivierung durch B(C₆F₅)₃ nach Bazan et al.

Nach *Bazan et al.* aktiviert das $B(C_6F_5)_3$ den Komplex durch Abstraktion des Trimethylphosphanliganden. Die katalytische Aktivität von **2** mit 3 Äquivalenten $B(C_6F_5)_3$ liegt bei 3130 kg Produkt pro mol Nickel und Stunde. Ohne Zusatz des Cokatalysators bzw. Aktivators kann keine Produktbildung beobachtet werden, da eine Koordination von Ethen an das Nickel durch das Trimethylphosphan blockiert wird.

Bis heute existieren nur wenige Nickelkomplexe, welche die Copolymerisation von Ethen mit CO zu Polyketonen katalysieren. Daher gibt es, abgesehen von den aus dem Jahr 1987 stammenden Untersuchungen von *Klabunde et al.* ^[46], kaum systematische Experimente zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Copolymerisationsreaktion von Olefinen mit CO an Nickelkomplexen. Die Arbeiten von *Klabunde et al.* basieren auf Nickelkomplexen mit *P,O*-Chelatliganden (Abbildung 4-4).



Abbildung 4-4: Grundgerüst der Nickelkomplexe nach Klabunde et al. [46]

Mechanistische Untersuchungen der palladiumkatalysierten Copolymerisationsreaktion von Norbornadien mit CO zu Polyketonen zeigen, dass diese Reaktion über einen dissoziativen Mechanismus verläuft^[46]. Schon im ersten Schritt, der CO-Insertion in die Palladium-Alkylbindung, muss der Triphenylphosphanligand vom Palladium dissoziieren, wodurch die in Abbildung 4-5 gezeigte Zwischenstufe III gebildet wird. Durch erneute Koordination von Triphenylphosphan (2a in Abbildung 4-5) wird ein Kettenwachstum inhibiert, während durch Koordination und Insertion des Olefins Norbornadien (2b in Abbildung 4-5) das Kettenwachstum beginnen kann.

Wird dem Reaktionsgemisch zu Beginn der Katalyse freies Triphenylphosphan zugesetzt, lässt sich keine katalytische Aktivität beobachten. Sofort nach der Zugabe des Phosphanfängers Methyliodid kann dann die Polyketonbildung nachgewiesen werden.



Abbildung 4-5: Dissoziativer Mechanismus der Copolymerisationsreaktion von Norbornadien mit CO an einem Palladiumkatalysator.^[47]

Zur Untersuchung des Mechanismus der nickelkatalysierten Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO zu Polyketonen wird in einem ersten Schritt ähnlich vorgegangen wie in dem oben gezeigten Beispiel. Die Katalysen werden unter Zusatz von freiem Triphenylphosphan durchgeführt. An Hand der erhaltenen Polymerausbeute kann der Einfluss auf die Effizienz des eingesetzten Katalysators ermittelt werden.

4.2 PPh₃ als Cokatalysator

Wird während der Katalyse zusätzlich freies Triphenylphosphan eingesetzt, ist im Fall eines dissoziativen Mechanismus ein Einbruch der Effizienz zu erwarten. Durch das bereits in der Lösung vorhandene Phosphan wird die Dissoziation des am Katalysator koordinierten Phosphans erschwert. Es sollte dann keine bzw. eine geringere katalytische Aktivität zu beobachten sein, da für eine Koordination von Ethen oder CO an das Nickel das Triphenylphosphan erst durch Dissoziation eine freie Koordinationsstelle zur Verfügung stellen muss. Liegt ein assoziativer Mechanismus vor sollte das zusätzliche Phosphan auf die Katalyse keine Auswirkung haben.

Im Folgenden werden mehrere Katalysen mit unterschiedlichen Katalysator-Phosphan-Verhältnissen durchgeführt. Von den Katalysen wird die Polymerausbeute, die Katalysatoreffizienz, die TON und die TOF bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Es fällt sofort auf, dass die Katalyse durch den Zusatz des freien Triphenylphosphans nicht wie im Fall der Palladiumkomplexe inhibiert wird. Bei allen durchgeführten Katalysen kann die Bildung von Polyketon beobachtet werden. Damit kann im Gegensatz zur palladiumkatalysierten Reaktion ein dissoziativer Mechanismus für die Polyketonbildung vermutlich ausgeschlossen und ein assoziativer Mechanismus postuliert werden.

Weiter fällt jedoch auf, dass die Polyethylenbildung durch die Anwesenheit des zusätzlichen Triphenylphosphans, auch nach einer Reaktionszeit von 66 Stunden, vollständig unterdrückt wird. Kann demnach für die Polyethylenbildung ein dissoziativer Mechanismus angenommen werden?

Verhältnis K1 : PPh ₃	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer / g Nickel]	TON	TOF	PE
1:0	10.4	2.3	4.2, 92	2450	2500	125	+
1:6	8.1	2.6	4.8, 94	3100	3200	160	-
1:50	8.2	2.8	4.9, 87	2300	2300	120	-
1:100	8.1	3.2	2.2, 38	1500	1600	80	-
1:200	8.7	2.5	1.5, 22	670	700	35	-
1:10*	6.6	2.3	4.1, 87	2200	2000	30*	-

Tabelle 4.1: Einfluss von PPh₃ auf die Effizienz, TON und TOF von **K1** unter den in Kapitel 2.1.6 angegebenen optimalen Reaktionsbedingungen (20 Stunden, 60 °C, 40 bar Ethen, 10 bar CO), * 66 h

Tabelle 4.1 zeigt, dass sich das PPh₃ ab einem 50fachen Überschuss negativ auf die TOF des Katalysators auswirkt. Für das Verhältnis 1 zu 50 liegt diese knapp unter der TOF der Katalyse ohne Triphenylphosphanzugabe. Die TOF für das Verhältnis 1 zu 6 ist hingegen signifikant besser als ohne den Einsatz von Triphenylphosphan. Ab einem hundertfachen Überschuss führt die Anwesenheit des Triphenylphosphans zu einer Verschlechterung der TOF, der Wert sinkt bei einem Verhältnis von 1 zu 200 auf unter 50 h⁻¹, und führt zu einer Verringerung der Ausbeute bezogen auf das eingesetzte CO. Der graphische Verlauf ist in Abbildung 4-6 dargestellt.



Abbildung 4-6: TOF von K1 in Abhängigkeit des Verhältnisses Katalysator zu Triphenylphosphan.

Geht man davon aus, dass die Zersetzung des Katalysatorkomplexes mit der Dissoziation des Triphenylphosphans beginnt, der Mechanismus für die Polyketonbildung assoziativ und für die Polyethylenbildung dissoziativ verläuft, versteht man die zeitliche Abhängigkeit der Katalysatoreffizienz bezüglich der Polyketonbildung und die Abhängigkeit der Polyethylenbildung von der Reaktionsdauer (siehe Kapitel 3.1.1 TOF von **K1** in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer).

Das zusätzliche Triphenylphosphan stabilisiert den Komplex, verhindert die Zersetzung durch Dissoziation und führt, in geringem Überschuss, zu einer Verbesserung der Effizienz in der Polyketonsynthese. Durch Zusatz des freien Triphenylphosphans beginnt die Zersetzung des Katalysatorkomplexes durch Dissoziation des PPh₃ unter Katalysebedingungen wahrscheinlich zu einem späteren Zeitpunkt als ohne den Einsatz des freien Triphenylphosphans. Doch auch mit zusätzlichem freiem PPh₃ sinkt die TOF nach etwa 2.5 Stunden. Ab diesem Zeitpunkt ist ein Einbruch der Katalysatoreffizienz bezüglich der Polyketonbildung zu beobachten. Durch die Dissoziation des koordinierten PPh₃ ist jedoch die Bildung der für die Polyethylensynthese katalytisch aktiven Spezies erst möglich, was jedoch in diesem Fall, unter Zusatz von freiem PPh₃, nicht möglich zu sein scheint. Dieses Ergebnis bestätigt auch die Beobachtungen von Li et al. (Kapitel 2.3.2.4, Vergleich der Kristallstrukturen und der katalytischen Aktivität mit literaturbekannten Verbindungen aus der CSD). Diese finden für ihre Polyethylenkatalysatoren durch den Einsatz von stark elektronenziehenden Substituenten eine Verringerung der katalytischen Aktivität. *Li et al.* erklären diese Tatsache damit, dass durch den stark elektronenziehenden Effekt die Dissoziation des Phosphans vom Nickel und damit die Koordination eines Ethenmoleküls an das Nickel erschwert wird. In diesem Fall sorgt der Phosphanüberschuss für den gleichen Effekt und damit kann für den Mechanismus der Polyethylensynthese ein dissoziativer Mechanismus postuliert werden.

4.3 Lewis-Säuren als Cokatalysatoren

Zur Verifizierung der in Kapitel 4.2 erhaltenen Ergebnisse werden Katalysen auch unter dem Einsatz von Lewis-Säuren als Cokatalysatoren durchgeführt. Wird das Polyketon tatsächlich über einen assoziativen Mechanismus gebildet, sollten die Lewis-Säuren keinen Einfluss auf die Effizienz zeigen. Auf den dissoziativen Mechanismus der Polyethylenbildung sollte sich die Wirkung der Lewis-Säuren durch eine höhere Effizienz und durch einen früheren Bildungszeitpunkt bemerkbar machen (Lewis-Säuren als PPh₃-Fänger).

Durch die Aktivierung des Komplexes durch Beschleunigung der Phosphandissoziation mittels Phosphanfänger sollte die Polyethylenbildung schon am Anfang der Katalyse möglich sein. Des Weiteren wird untersucht, ob die Polyethylenbildung auch als Hauptreaktion möglich ist.

4.3.1 Einfluss von B(C₆H₅)₃ und B(C₆F₅)₃ auf die Polyketonbildung

Um den Einfluss der Cokatalysatoren auf das Katalyseverhalten und auf das Endprodukt zu untersuchen, wurden die Katalysen unter jeweils gleichen Bedingungen mit und ohne Zusatz von Cokatalysatoren durchgeführt. Um Hinweise auf einen Einfluss der Cokatalysatoren auf die Katalysatoreffizienz zu erhalten wurde in ersten Versuchen die Ausbeute an Polymer und damit die Katalysatoreffizienz, die TON und die TOF bestimmt.

Cokatalysator	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer/ g Nickel	TON	TOF
kein	10.4	2.3	4.2, 92	2450	2500	125
*B(C ₆ H ₅) ₃	7.4	1.9	3.4, 89	2000	2000	100
**B(C ₆ F ₅) ₃	8.8	2.7	3.8, 70	2050	2100	110

Tabelle 4.2: Einfluss der Lewis-Säure auf Ausbeute, die Effizienz und die TON von K1 nach einerReaktionszeit von 20 Stunden (60 °C, 40 bar Ethen, 10 bar CO) * Verhältnis Kat. : $B(C_6H_5)_3 = 1 : 2$,**Verhältnis Kat. : $B(C_6F_5)_3 = 1 : 1$

Die Tabelle 4.2 zeigt, dass die verschiedenen Cokatalysatoren bei einem äquimolaren Einsatz, einer Reaktionstemperatur von 60 °C und einer Reaktionsdauer von 20 Stunden keinen signifikanten Einfluss auf die Effizienz des Katalysators **K1** zeigen (Tabelle 42, **). Wird die Lewis-Säure im Überschuss eingesetzt (Tabelle 4.2, *) scheint dies jedoch zu einer schnelleren Zersetzung des Katalysators zu führen, die TOF sinkt um etwa ein Fünftel auf 100 h^{-1} .

Verkürzt man die Reaktionsdauer von 20 Stunden auf 45 Minuten und vergleicht erneut die Ausbeuten der Ansätze mit und ohne Triphenylboran, lässt sich ein signifikanter Einfluss der Lewis-Säure feststellen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.3.

BPh ₃	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer/ g Nickel	TON	TOF	PE
-	6.6	1.4	0	0	0	0	-
+	6.2	1.7	1.1, 50	550	570	760	-

Tabelle 4.3: Effizienz von **K1** mit (Verhältnis Kat. : $BPh_3 = 1 : 2$) und ohne BPh_3 nach 45 Minuten in Toluol bei 60 °C.

Während ohne BPh₃ kein Polymer gebildet wird, erhält man unter BPh₃-Zusatz eine Ausbeute von 1.1 g Polyketon was einer Effizienz von 550 g Polyketon pro g Nickel entspricht. Die Synthese von Polyethylen wird nicht katalysiert.

Die in den ersten 45 Minuten der Katalyse auftretende Effizienzsteigerung ist möglicherweise durch einen elektronischen Einfluss der Lewis-Säure auf das Nickel zu erklären. Durch die Lewis-Säure wird Elektronendichte abgezogen wodurch die Insertionsbarriere für Ethen erniedrigt wird. *Ziegler et al.* haben dieses Verhalten für ähnliche Komplexe mit *N,O*-Chelatliganden mittels DFT-Rechnungen theoretisch gezeigt. ^[48] Im vorliegenden Fall wäre eine Koordination der Lewis-Säure an den lewisbasischen Stickstoff der Cyanofunktion vorstellbar. Durch die elektronenziehende Wirkung wäre die Dissoziation des koordinierten Phosphans erschwert, was sich positiv auf die Katalysatorstabilität und damit auch positiv auf die Polyketonbildung auswirken würde. Wird die Lewis-Säure jedoch im Überschuss eingesetzt (Tabelle 4.2, *) werden dadurch die Zersetzungsreaktionen des Katalysators beschleunigt.

Mit BPh₃ als Cokatalysator wurde an **K3** der zeitliche Verlauf der Polyketon- und der Polyethylenbildung bzw. der Ethenoligomerisierung verfolgt. Die Ausbeute, Effizienz, TON und TOF unter Zusatz von BPh₃ wurden mit parallel durchgeführten Katalysen ohne BPh₃ verglichen. Da während der laufenden Katalyse keine Proben entnommen werden können, wurde für jede Zeit, bei der die Polymerausbeute bestimmt werden sollte, eine neue Katalyse unter identischen Reaktionsbedingungen gestartet (siehe Tabelle 4.4 und Abbildung 4-7).

Zeit	DDL	Ethen	CO	Ausbeute	ΤΟΝ	TOF	Oligomoro	
[h]	DP II3	[g]	[g]	[g, % CO]	IUN	IUF	Sugunere	
0.5	-	7.6	2.4	0.05, 1	37	74	-	
	+	8.9	2.7	0.5, 9	320	640	-	
1	-	6.8	2.2	0.7, 16	650	650	-	
	+	8.5	2.3	1.1, 24	740	740	-	
2.5	-	7.9	2.3	2.3, 51	1660	665	-	
	+	8.8	2.5	3.1, 62	2060	820	-	
5	-	7.9	2.5	3.8, 67	2280	456	-	
C	+	8.5	2.3	3.2, 70	2120	420	-	
20	-	7.4	2.2	3.1, 71	2016	40	-	
	+	7.8	2.4	4.5, 92	2910	140	bis $C_{12}H_{24}$	

Tabelle 4.4: Vergleich der TOF von **K3** mit (K3 zu BPh₃ ca. 1:2) und ohne BPh₃ in Abhängigkeit der Zeit (60 °C, 40 bar Ethen, 10 bar CO).

Tabelle 4.4 und die Graphik in Abbildung 4-7 zeigen deutlich den Einfluss des Triphenylborans auf die Effizienz des Katalysators **K3**. Die TOF ist mit BPh₃-Zusatz nach einer halben Stunde Reaktionszeit mehr als siebenmal so hoch als ohne die Lewis-Säure, steigt dann allerdings auch nicht mehr signifikant an. Auch nach einer und zweieinhalb Stunden kann mit der Lewis-Säure Triphenylboran eine höhere TOF erreicht werden. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden ist der positive Einfluss der Lewis-Säure auf die TOF nicht mehr sichtbar.

Auch in diesem Beispiel wird deutlich, dass die maximale TOF nach einer Reaktionszeit von drei bis fünf Stunden erreicht ist (Vergleiche auch Tabelle 3.9 und 3.10). Nach dieser Zeit nimmt die Effizienz des Katalysators sowohl mit als auch ohne Zusatz der Lewis-Säure Triphenylboran ab. Ein Grund dafür ist die nach dieser Zeit einsetzende Zersetzung des Katalysators.

In den ersten fünf Stunden der Katalyse findet sowohl mit als auch ohne Cokatalysator weder eine Ethenpolymerisation noch eine Ethenoligomerisation statt.



Abbildung 4-7: Vergleich der TOF von **K3** mit (rote Kurve) und ohne (grüne Kurve) BPh₃. Die Fehlerbalken wurden hier zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die signifikante Zunahme der TOF ohne den Einsatz der Lewis-Säure in den ersten drei Stunden der Katalyse wäre durch Zersetzung des Katalysators unter Bildung einer Nickel(II)-Spezies zu erklären, welche ebenfalls als Lewis-Säure fungieren kann. Wird diese Spezies zu Beginn der Katalyse *in situ* gebildet, könnte damit innerhalb der ersten Stunde der Katalyse die gleiche Funktion wie durch die schon zu Anfang zugegebene Lewis-Säure BPh₃ erreicht werden. Damit ergäbe sich eine geringere Anfangseffizient, welche jedoch parallel zur Bildung dieser Nickel(II)-Spezies kontinuierlich zunehmen würde. Dies entspräche genau der aus Abbildung 4-7 zu entnehmenden Beobachtung. Ein Nachweis dieser *in situ* gebildeten Spezies war bisher jedoch nicht möglich. Zur Überprüfung dieser Theorie wurde als Cokatalysator wasserfreies NiBr₂ eingesetzt und dessen Einfluss auf die Effizienz innerhalb der ersten Stunde Reaktionszeit experimentell überprüft (siehe Tabelle 4.5 und Abbildung 4-8).

Cokatalysator	Ethen [g]	CO [g]	Ausbeute [g, % CO]	Effizienz [g Polymer/ g Nickel	TON	TOF	PE	
kein	6.6	1.4	0	0	0	0	-	
BPh₃ (K1:BPh ₃ = 1:2)	6.2	1.7	1.1, 50	550	570	760	-	
NiBr₂ (K1:NiBr ₂ = 1:4)	8.8	2.7	1.4, 27	840	870	1160	-	

Tabelle 4.5: Vergleich von BPh₃ und NiBr₂ als Cokatalysator. **K1**, 20 mg, nach 45 Minuten Reaktionszeit in Toluol bei 60 °C, 40 bar Ethen und 10 bar CO.



Abbildung 4-8: Vergleich der TOF von **K1** nach 45 Minuten ohne Cokatalysator, mit BPh₃ (K1 : BPh₃ = 1 : 2) und mit NiBr₂ (K1 : NiBr₂ = 1 : 4).

Wie Tabelle 4.5 und Abbildung 4-8 zeigen, kann durch den Einsatz von wasserfreiem Nickelbromid als Cokatalysator in den ersten 45 Minuten Reaktionszeit der Katalyse eine höhere TOF erreicht werden, als mit Triphenylboran. Dadurch kann die Annahme, dass sich der Katalysator unter Bildung einer Nickel(II)-Spezies zersetzt, welche ebenfalls als Lewis-Säure fungieren kann, bestätigt werden.

4.3.2 Einfluss von B(C₆H₅)₃ und B(C₆F₅)₃ auf die Polyethylenbildung

Im Weiteren wurde untersucht, unter welchen Bedingungen Polyethylen gebildet wird, ob ein statistisches Polyketon synthetisiert werden kann und ob es außerdem möglich ist Polyethylen ohne Polyketon herzustellen.

Eine exakte quantitative Aussage über die Menge des gebildeten Polyethylens war bisher nicht möglich, da es nur im Gemisch mit Polyketon gebildet wurde. Eine Trennung von Polyketon und Polyethylen durch das unterschiedliche Lösungsverhalten in HFIP ist quantitativ nicht durchführbar. An zwei Beispielen wurde diese Trennung dennoch versucht und es ergab sich bei diesen beiden Proben ein Polyethylengehalt zwischen 40 und 45 %.

Durch Aufnahme von Festkörper NMR-Spektren ist eine genauere Bestimmung des Polyethylengehalts möglich. Aus dem aufgenommenen Spektrum ergibt sich ein Polyethylenanteil von 63 % (siehe Kapitel 5 "Polymeranalytik").

In allen Tabellen wird die Ausbeute an Polymer bezogen auf die Menge des eingesetzten CO angegeben. Liegt die Ausbeute über 100 %, wurde, nachdem das CO für die Bildung des Polyketons verbraucht war, aus dem im Überschuss vorhandenen Ethen Polyethylen gebildet. Daher kann bei Ausbeuten von über 100 %, bezogen auf das eingesetzte CO, eine Mindestmenge an Polyethylen angegeben werden.

Ethen	СО	Ausbeute	100 % Ausbeute [g],
[g]	[g]	[g, % CO]	Mindestmenge PE [g]
6.5	0.4	0.9, 125	0.7, 0.2
6.3	0.9	1.8, 100	1.8, ?
6.3	2.6	6.6, 126	5.2, 1.4

Beispiele sind in Tabelle 4.6 gegeben.

Tabelle 4.6: Bestimmung des PE-Anteils im Polymer (60 °C, 20 h in Toluol).

In allen drei Fällen wurde Polyethylen gebildet. Im ersten Fall liegt die Ausbeute bezogen auf das eingesetzte CO über 100 %. Damit kann die Mindestmenge des gebildeten Polyethylens mit 0.2 g angegeben werden. Im zweiten Fall liegt die Ausbeute bei genau 100 %, so dass über den Anteil an Polyethylen keine Aussage getroffen werden kann. Im dritten Fall, die

Katalyse wurde bei 30 °C und einer Reaktionszeit von 66 Stunden durchgeführt, wurden, bei einer Ausbeute von 126 % bezogen auf das eingesetzte CO, mindestens 1.4 g Polyethylen gebildet.

Die Polyethylenbildung wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Katalysator, Lösungsmittel, Zeit, Cokatalysator und Druck sind entscheidend (Vergleiche auch Tabelle 3.4 und 3.5), wobei die Temperatur keinen signifikanten Einfluss zeigt, da sowohl bei 30 °C als auch bei 60 °C die Bildung von Polyethylen beobachtet werden kann.

Da für K1 die Polyethylenbildung nur in Toluol nicht aber in Methanol und Dichlormethan beobachtet werden konnte, und zu dem in Toluol tendenziell die besten Effizienzen erzielt werden konnten (Vergleiche Kapitel 3.1.5), wurden K3, K4, K5 und K6 hinsichtlich der Polyethylenbildung nur in Toluol untersucht.

Tabelle 4.7 zeigt, dass **K1**, **K3** und **K4** für die Polyethylensynthese aktiv sind, bei **K6** und **K5** jedoch keine Polyethylenbildung beobachtet werden kann.

	K1	K3	K4	K5	K6
C ₇ H ₈	PE/PK	PE/PK	PE/PK	РК	РК
MeOH	РК	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
CH ₂ Cl ₂	РК	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

Tabelle 4.7: 60 °C, 40 bar Ethen, 10 bar CO, über 20 Stunden. Nur in Toluol kann PE-Bildung beobachtet werden.

Als nächstes wird der Zeitpunkt der Polyethylenbildung untersucht. Für **K1** zeigte sich, dass erst nach einer Reaktionszeit von mehr als zwanzig Stunden Polyethylen entsteht (s. Kapitel 3.1.1).

Für **K1**, **K3**, **K4** und **K6** wurde der Bildungszeitpunkt ohne und mit dem Zusatz der Lewis-Säure Triphenylboran als Cokatalysator ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Die unter Zusatz einer Lewis-Säure synthetisierten Polyketone wurden auch hinsichtlich des alternierenden Einbaus von CO und Ethen untersucht. Dabei sollte geklärt werden, ob durch den Einsatz einer Lewis-Säure die Synthese von statistischen Polyketonen möglich ist.

	K 1		K	К3		K4		6
Zoit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
Zeit	BPh ₃							
0 – 5 h	РК	РК	РК	РК	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
6 – 19 h	РК	PE/PK	РК	PE/PK	РК	n. b.	n. b.	n. b.
20 – 24 h	PE/PK	PE/PK	PE/PK	PE/PK	n. b.	PE/PK	РК	РК
> 66 h	PE/PK	PE/PK	PE/PK	PE/PK	n. b.	n. b.	РК	n. b.

Tabelle 4.8: Abhängigkeit der Polyethylenbildung von Reaktionsdauer und Cokatalysator, bei 60 °C, 40 bar Ethen, 10 bar CO in 20 mL Toluol.

In den ersten fünf Stunden der Katalyse findet, wie schon in Tabelle 4.4 gezeigt wurde, keine Oligomerisation und keine Polymerisation von Ethen statt. Zwischen einer Reaktionszeit von 6 bis 19 Stunden kann nur unter Zusatz des Cokatalysators Triphenylboran Polyethylen nachgewiesen werden. Oberhalb Reaktionszeiten von 20 Stunden ist die Bildung von Polyethylen unabhängig von der Anwesenheit einer Lewis-Säure und außer im Fall des Katalysators **K6** kann dann immer die Bildung von Polyethylen beobachtet werden.

Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die polyethylenbildende Spezies durch Zersetzung des Polyketonkatalysators entsteht. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden ist die Zersetzung soweit fortgeschritten, dass die für die Polyethylensynthese katalytisch aktive Spezies gebildet wurde. Durch den Einsatz der Lewis-Säuren als Cokatalysatoren ist dies schon nach einer Zeit zwischen 6 und 19 Stunden eingetreten. Unter fünf Stunden kann die polyethylenbildende Spezies nicht generiert werden. Auf der anderen Seite wäre auch denkbar, dass der zu Beginn der Katalyse noch vorhandene hohe CO-Partialdruck die Polyethylensynthese inhibiert. Erst nachdem ein Teil des CO zu Polyketon reagiert und damit der Ethenpartialdruck zugenommen hat, ist die Polyethylensynthese möglich. Da Ethen mit 80 % immer im Überschuss vorhanden ist, und für die Polyketonsynthese CO und Ethen Verbrauch zu. Bei einem CO-Umsatz von 100 % liegt der Ethenpartialdruck ebenfalls bei 100 %.

Auch durch Einsatz der Lewis-Säuren konnte kein statistisches Polyketon synthetisiert werden. Es handelt sich immer um ein Gemisch aus einem streng alternierenden Polyketon mit Polyethylen (siehe Polymeranalytik).

Als nächstes stellt sich die Frage, ob die Katalyse so steuerbar ist, dass die Polyethylensynthese zur Hauptreaktion wird.

Hierzu wurden mehrere Versuche durchgeführt. Zum einen war die Vorgehensweise analog der Polyketonsynthese nur ohne den Einsatz von CO. Zum anderen wurde versucht den durch Umsetzung von **K1** mit CO erhaltenen Acylkomplex **K1(CO)** zu isolieren (siehe auch Kapitel 4.6.1.1) und diesen als Polyethylenkatalysator einzusetzen. Zum Vergleich wurde Katalysator **K9** eingesetzt, in welchem die C_3F_7 -Gruppe durch eine C_3H_7 -Gruppe substituiert ist. In allen Fällen werden Katalysen durchgeführt in denen nur Ethen als Edukt eingesetzt wird, wodurch die Polyketonbildung ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

		Ethon	Zoit	PE /
Katalysator	Cokatalysator			Ethen-
		[bar, g]	լոյ	Oligomere
K1(CO)	_	42 11 1	0.6	nein /
KI (CO)	_	43, 11.1	96	bis C ₈ H ₁₆
1/1			(5	nein /
K1	-	50, 11.4	05	bis C ₈ H ₁₆
		50, 11.7		nein /
KI	$B(C_6H_5)_3$		23	n. b.
				nein /
KI	$B(C_6F_5)_3$	40, 18.9	66	bis C ₈ H ₁₆
				nein /
К9	-	50, 15.4	66	bis C ₃ H ₆
K9 ^[49]	- / /			nein /
	$B(C_6H_5)_3$	50, 16.1	66	bis C ₄ H ₈

 Tabelle 4.9: Polyethylen ohne Polyketon? (60 °C in Toluol).

Tabelle 4.9 zeigt, dass die Synthese von Polyethylen alleine nicht möglich ist. Auch nach einer Reaktionszeit von über 60 Stunden, nach der sonst immer Polyethylen nachgewiesen werden konnte, werden nur Ethenoligomere bis C_8H_{16} gebildet. Auch durch Einsatz von **K9** mit der weniger elektronenziehenden C_3H_7 -Seitenkette kann keine Polyethylenbildung beobachtet werden.

Sobald jedoch geringe Mengen CO in der Reaktionslösung vorhanden sind, wird sowohl Polyketon als auch Polyethylen gebildet.

In Tabelle 4.10 ist zu sehen, dass bei Einsatz von **K1** 5.6 % CO ausreichen, damit Polyethylen synthetisiert wird. Die theoretische Ausbeute an Polyketon liegt hier bei 0.78 g. Da 0.98 g Polymer isoliert werden konnten, sind mindestens 0.2 g Polyethylen entstanden (Vergleiche auch Tabelle 4.5). Auch im Fall von **K9**, der CO-Anteil im Gasgemisch betrug hierbei 3.5 %, wird PE gebildet, jedoch deutlich weniger als in der Katalyse mit **K1**.
Katalysator	Cokatalysator	Ethen	CO	Zeit	Polymer
		[bar, g]	[bar, g]	[h]	PK / PE
K1	-	40, 6.5 g	0.5, 0.4 g	23	0.98 g
					mind. 0.2 g PE
К9	-	52, 8.92	3, 0.3	66	0.69*
					mind. 0.09 g PE

Tabelle 4.10: Polyethylenbildung in Anwesenheit von 5.6 % CO bei 60 °C in Toluol. * Mw: 196000 g/mol, PD:6.6 (Details hierzu s. Kapitel 5 "Polymeranalytik").

Da ohne die Anwesenheit von CO nur die Oligomerisation von Ethen und keine Polymerisation beobachtet wird, müssen beide Reaktionen, zumindest für den ersten Schritt, über verschiedene Mechanismen ablaufen. Für die Oligomerisation ist ein zum SHOP-Prozess analoger Mechanismus ^[50] möglich. Dieser würde auch dissoziativ verlaufen aber kein CO benötigen (Abbildung 4.9).

Der Mechanismus für die Polymerisation von Ethen verläuft ebenfalls dissoziativ (kann durch freies PPh₃ inhibiert werden!) und die katalytisch aktive Spezies muss aus dem Polyketonkatalysator und CO gebildet werden. Wobei die Bildung des aus der CO-Insertion resultierenden Acylkomplexes [‡], wie das erste Beispiel in Tabelle 4.9 zeigt, nicht der entscheidende Schritt sein kann.

[‡] Der Acylkomplex K1(CO) konnte bisher nicht als Reinstoff isoliert werden, da schon nach kurzer Zeit unter CO-Atmosphäre Zersetzungsreaktionen eintreten, die zur Bildung von Nickel(0)-Carbonylen führen.



Abbildung 4-9: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Ethenoligomerisierung.

4.4 Fazit Cokatalysatoren

Durch den Einsatz der Lewis-Base Triphenylphosphan und der Lewis-Säuren Triphenylboran und Perfluortriphenylboran konnten Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen für Polyketon und Polyethylen gezogen werden.

Durch Zugabe von freiem Triphenylphosphan wird die Polyketonsynthese nicht wie im Fall der Palladiumkatalysatoren inhibiert. Dies deutet darauf hin, dass die Copolymerisation von Olefin mit CO bei der Verwendung von Nickelkatalysatoren über einen assoziativen Mechanismus verläuft. Ein inverses Verhalten konnte für die Polyethylenbildung gezeigt werden. Durch den Einsatz von freiem Triphenylphosphan kann die Polyethylenbildung verhindert werden, was in diesem Fall auf einen dissoziativen Mechanismus hinweist.

Durch den Einsatz der Lewis-Säuren findet sowohl die Polyketon- als auch die Polyethylenbildung zu einem früheren Zeitpunkt statt. Damit erfüllen die Lewis-Säuren zwei Funktionen. Einerseits wird durch die Koordination an den Stickstoff der CN-Funktion des Komplexes (siehe Kapitel 4.5.1) die Elektronendichte am Nickel verringert, was zu einer Erniedrigung der Insertionsbarriere von Ethen führt. Dies zeigt sich in der höheren Effizienz während der ersten 2.5 Stunden der Katalyse mit Triphenylboranzusatz. Auf die Lebensdauer des Katalysators hat die Lewis-Säure keinen Einfluss. Sowohl mit als auch ohne Triphenylboran nimmt die Katalysatoreffizienz nach einer Reaktionszeit von 2.5 Stunden ab (Vergleiche Abbildung 4-7). Andererseits wird durch einen Überschuss der Lewis-Säure (mehr als ein Äquivalent) die Dissoziation des Triphenylphosphans und damit die Bildung eines [Ni(Aryl)(Ethen)] analogen Komplexes erleichtert, welcher schließlich für die Polyethylensynthese aktiv ist.

Als Fazit dieses Kapitels kann somit festgehalten werden: Die Polyketonsynthese an Nickelkomplexen verläuft sehr wahrscheinlich über einen assoziativen und die Polyethylensynthese sehr wahrscheinlich über einen dissoziativen Mechanismus. Man könnte daher vermuten, dass effiziente Nickelkomplexe für die Polyketonsynthese aus einem stark elektronenziehenden Chelatliganden und einem stark basischen [§] Phosphanliganden wie z. B. $P(^{t}Bu)_{3}$, $P(mTol)_{3}$, $P(pTol)_{3}$ oder $P(cHex)_{3}$ aufgebaut sein sollten. Durch beide Gegebenheiten wird die Dissoziation des Phosphans erschwert, was sich positiv auf die Katalysatorstabilität und damit auf die Effizienz auswirken könnte. Erste Arbeiten im Arbeitskreis zeigen, dass dies nicht der Fall zu sein scheint. Für die Polyethylensynthese sollten hingegen

[§] Die Bezeichnung "basisch" ist hier nicht im Sinne einer Brønstedt-Basizität zu verstehen, sondern vielmehr als die Nucleophilie des Phosphors, die als Maß für die Stärke der Koordination an das Metallzentrum betrachtet werden kann. Vergleiche auch Review von *Tolman*.^[51]

elektronenschiebende Chelatliganden und weniger basische Phosphanliganden zum Einsatz kommen, wobei wie Tabelle 4.9 zeigt, der alleinige Einsatz von elektronenschiebenden Gruppen im Liganden (C_3H_7 -Gruppe in **K9**) nicht ausreicht, um die Polyethylensynthese deutlich zu verbessern. Hier sind weitere Untersuchungen mit weniger basischen Phosphanen als dem Triphenylphosphan notwendig.

4.5 Spektroskopische Untersuchungen der Katalysator-Cokatalysator Gemische

4.5.1 IR-Spektroskopie

Wie in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 gezeigt wurde, hat die Lewis-Säure Triphenylboran einen deutlichen Einfluss auf die TOF des Katalysators **K3** in den ersten 2.5 Stunden der Katalyse und auf den Bildungszeitpunkt von Polyethylen.

Woher dieser Einfluss kommt und um zu überprüfen, ob die Lewis-Säure an die lewisbasische CN-Funktion des Katalysators koordiniert, wurden Gemische aus Katalysator **K1** und Triphenylboran BPh₃ bzw. Pentafluortriphenylboran $B(C_6F_5)_3$ IR-spektroskopisch untersucht.



Abbildung 4-10: IR-Spektrum; Lösung in Toluol; 0.1 nm. a) Freie CN-Valenzschwingung des Katalysators.b) CN-Valenzschwingung des Katalysators in einem 1:2 Katalysator- BPh₃-Gemisch.

Abbildung 4-10 zeigt den Ausschnitt der IR-Spektren im Bereich der CN-Valenzschwingung des Katalysators gelöst in Toluol (blaues Spektrum) und eines 1:2 Katalysator-Triphenylboran Gemisches (schwarzes Spektrum). Die CN-Valenzschwingung des Adduktes ist im Vergleich zur CN-Valenzschwingung des Katalysators deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Das bedeutet die Schwingungsfrequenz der CN-Bindung ist größer geworden, die Bindung stärker.

Die Verschiebung der Cyanofunktion um 66 cm⁻¹ in Richtung höherer Wellenzahlen zeigt, dass die Lewis-Säure an die Cyano-Funktion des Katalysators koordiniert. (Ein 1:1 Gemisch zeigt die gleiche Tendenz, die Koordination ist jedoch nicht quantitativ. Auf Grund dessen wird davon ausgegangen, dass ein Teil der Lewis-Säure während der Messung durch Luftfeuchtigkeit blockiert wird).

Das gleiche Verhalten konnte auch für die Lewis-Säure Pentafluortriphenylboran gezeigt werden.

4.5.2 NMR-Spektroskopie

In ³¹P NMR-Spektren eines Katalysator-Lewis-Säure Gemischs ist kein Einfluss der Lewis-Säure BPh₃ auf das Phosphorsignal des Katalysators zu erkennen. Das bedeutet, dass die Dissoziation des PPh₃ durch Zugabe eines PPh₃-Fängers unter diesen Bedingungen (Raumtemperatur, keine CO/Ethen-Atmosphäre) nicht beschleunigt wird und der Katalysator unter diesen Bedingungen gegenüber einem BPh₃ Überschuss stabil ist. Auch die Bildung eines Triphenylboran-Triphenylphosphan Adduktes kann unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden.

Die Aufnahmen von ³¹P NMR-Spektren eines Katalysator-Triphenylphosphan Gemisches sollten zeigen, ob das am Komplex koordinierte Triphenylphosphan gegen freies Triphenylphosphan leicht austauschbar ist und ob in den NMR-Spektren ein Gleichgewicht zwischen koordiniertem und freiem Triphenylphosphan beobachtet werden kann.

Findet ein Austausch zwischen den beiden Triphenylphosphanspezies statt, dann sollte im NMR-Spektrum entweder ein breites gemitteltes Signal zu sehen sein, welches je nach der Lage des Gleichgewichtes mehr auf der Seite des koordinierten oder auf der Seite des freien Triphenylphosphans liegt, oder, für einen auf der NMR-Zeitskala eher langsamen Austausch, zwei verbreiterte Signale von denen jeweils eins dem freien und eins dem koordinierten PPh₃ zugeordnet werden könnte.

In Abbildung 4-11 sind die ³¹P NMR-Spektren zweier Katalysator-Triphenylphosphangemische dargestellt (links K1 / PPh₃ und rechts K4 / PPh₃). Sowohl für K1 als auch für K4 kann kein Austausch des koordinierten Triphenylphosphans mit dem freien Triphenylphosphan beobachtet werden.



Abbildung 4-11: ³¹P NMR-Spektren von Katalysator-Triphenylphosphan Gemischen in Toluol-d₈.

4 Mechanistische Untersuchungen

4.6 Untersuchungen der Einzelreaktionen der Polyketonsynthese: CO- und Olefininsertion

In den Kapiteln 4.2 und 4.3 konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Polyethylen an Nickelkomplexen sehr wahrscheinlich über einen dissoziativen Mechanismus und die Polyketonsynthese sehr wahrscheinlich über einen assoziativen Mechanismus verläuft. Ein Beleg dafür ist die Tatsache, dass durch die Zugabe von freiem Triphenylphosphan die katalytische Bildung von Polyketon, im Gegensatz zu Polyethylen, nicht inhibiert wird. Für eine weitere Bestätigung werden im Folgenden die Einzelschritte, sowohl die CO- als auch die Olefininsertion, untersucht.

4.6.1 CO-Insertion

Für die CO-Insertion wäre nach der Koordination des CO theoretisch ein assoziativer oder dissoziativer Mechanismus vorstellbar. Der erste Schritt beider Mechanismen ist immer eine Koordination von CO an das Nickel über eine fünfte Koordinationsstelle. (Der Weg über die Koordinationszahl KZ = 3, welcher bei Nickel(II)-Komplexen bisher noch nie beobachtet wurde, eine Dissoziation des PPh₃, anschließende Koordination und Insertion des CO und erneute Koordination des PPh₃, wird auf Grund fehlender Hinweise in den NMR-Spektren ausgeschlossen. Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, welche eine Verfolgung dieser Reaktionsabfolge mittels NMR-Spektroskopie verhindert ist unwahrscheinlich. (Abbildung 4-12))

Im nächsten Schritt kann sich die zunächst quadratisch-pyramidale Anordnung durch eine Pseudorotation in eine trigonal-bipyramidale Anordnung umlagern. Der Komplex kann dann entweder durch Insertion des CO in die Nickel-Aryl-Bindung (assoziativ!) oder durch Dissoziation des Triphenylphosphanliganden (dissoziativ!) in die quadratisch-planare Form zurückkehren (in Abbildung 4-12 vereinfacht dargestellt). In beiden Fällen wird vorausgesetzt, dass der *N,O*-Chelatligand über die Reaktion hinweg sowohl über den Sauerstoff als auch über den Stickstoff an das Nickel koordiniert bleibt.

In diesem Kapitel wird die Reaktion von [Ni(Aryl)(PPh₃)*N*,*O*]-Komplexen mit CO untersucht. Dazu werden die Komplexe inert in Toluol, Tetrahydrofuran oder Methanol gelöst und unter verschiedenen Bedingungen mit CO versetzt. Sowohl die Lösung als auch der Feststoff werden eingehend analytisch untersucht.



Abbildung 4-12: Mögliche CO-Insertion über KZ = 3 und KZ = 5. Die Lage des Gleichgewichtes in der oberen Reaktionsabfolge ist über den CO-Druck steuerbar. Für den Weg über eine KZ = 3, welcher an Nickel(II)-Komplexen bisher nicht beobachtet wurde, konnten auch im vorliegenden Fall keine Hinweise in den NMR-Spektren gefunden werden. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden keine Gleichgewichtspfeile gezeichnet.

4.6.1.1 CO-Insertion in [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L1] (K1) und [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1] (K3)

Zur CO-Insertion werden die Komplexe inert in z. B. Toluol gelöst und anschließend einer CO-Atmosphäre ausgesetzt. Leitet man durch die gelbe Lösung des [Ni(*o*-Tolyl)(PPh₃)L1]-Komplexes CO, setzt umgehend die Bildung des Acylkomplexes ein, was anhand des Farbumschlags der Lösung nach orange beobachtet werden kann. Die Bildung des [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1]-Acylkomplexes kann dagegen erst nach einigen Tagen Rühren unter einer CO-Atmosphäre bzw. nach etwa 30 Minuten Rühren im Autoklaven unter einem CO- Druck von 5 bar nachgewiesen werden. Durch den sterisch anspruchsvollen Mesitylsubstituenten verläuft die CO-Insertion langsamer bzw. erfordert drastischere Bedingungen als im Fall des *o*-Tolylsubstituenten (s. Abbildung 4-13).



R = H: 1bar CO, 5 Minuten R = CH₃: 5 bar CO, 30 Minuten 1 bar CO, 7 Tage

Abbildung 4-13: Bedingungen für die CO-Insertion in [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L1] und in [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1].

4.6.1.2 Spektroskopische Eigenschaften der Acylkomplexe

Die Bildung der Acylkomplexe lässt sich in Lösung sowohl durch die ¹H als auch die ³¹P NMR-Spektroskopie nachweisen.

Die Isolierung des Acylkomplexes als Reinstoff war bisher nicht möglich, da diese Verbindungen sehr instabil sind und schon nach kurzer Zeit unter CO-Atmosphäre Zersetzungsreaktionen eintreten, die zur Bildung von Nickel(0)-Carbonylen führen. Über ähnliche Erfahrungen berichtet auch *Klein*, dem jedoch 1973 erstmals die Isolierung und damit der Nachweis von Acyl-Nickelverbindungen am Beispiel von [NiX(CH₃)(P(CH₃)₃)₂] zu [NiX(C(O)CH₃)(P(CH₃)₃)₂] gelungen ist. ^[52]

In Abbildung 4-14 ist sowohl das ¹H NMR- als auch das ³¹P NMR-Spektrum von K1 in Benzol-d₆ dargestellt.

Im Hochfeldbereich des ¹H Spektrums zwischen 1 und 3 ppm sind die Signale der Protonen der CH₂-Gruppen des Liganden und das Signal der Protonen der CH₃-Gruppe aus dem *o*-Tolylsubstituenten zu sehen, wobei das Signal der zum Stickstoff benachbarten CH₂-Gruppe des Fünfrings (1) mit dem Signal der CH₃-Gruppe des *o*-Tolylsubstituenten (4) zusammenfällt. Das Signal der Protonen der CH₂-Gruppe (3), welche der Doppelbindung benachbart ist, hat eine chemische Verschiebung von 2.4 ppm und das Signal der Protonen der mittleren CH₂-Gruppe (2) des Fünfrings von 0.9 ppm. Im Bereich zwischen 6.5 und 7.5 ppm findet man die Signale der aromatischen Protonen des Triphenylphosphans und des *o*-Tolylsubstituenten.^{**}

Im ³¹P NMR-Spektrum findet man für das am Nickel koordinierte Triphenylphosphan eine chemische Verschiebung von 28.0 ppm.

Die entsprechenden NMR-Spektren von K1 nach der Umsetzung mit CO zu K1(CO) sind in Abbildung 4-15 dargestellt.

Die IR-Spektren des Acylkomplexes weichen von der erwarteten Form ab. Im Spektrum des Feststoffs, in dem neben der Bildung des Acylkomplexes auch die Bildung von Nickel(0)-Carbonylen beobachtet werden kann, tritt bei 1623 cm⁻¹ eine Bande auf die im Spektrum des Ausgangskomplexes nicht vorhanden ist. Die Lage der Bande spricht dafür, dass es sich um die C=O-Valenzschwingung des Acylkomplexes handelt, welche man an dieser Stelle erwartet hätte. Die Intensität ist mit etwa einem Drittel im Vergleich mit der Bande der aus dem N,O-Chelatliganden stammenden C=O-Schwingung jedoch deutlich geringer als erwartet, so dass anfangs vermutet wurde, dass der Sauerstoff des Acyl-Carbonyls "side on" an das Nickel gebunden ist. Zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich bei der Bildung des Acylkomplexes um einen reversiblen Prozess handelt (s. Seite 108 bis 112), wodurch die geringe Intensität der C=O-Bande erklärbar wäre, da beim "Trockenziehen" der Substanz im Hochvakuum die Decarbonylierung begünstigt ist. Daraufhin wurden IR-Spektren in Lösung (in Toluol direkt nach der Umsetzung mit CO) aufgenommen. Dabei wurden zwei neue Banden bei 1626 und 1655 cm⁻¹ identifiziert. Die Banden weisen eine mit der Bande der ebenfalls im Komplex vorhandenen CN-Schwingung vergleichbare Intensität auf und sind damit intensiver als die Bande im IR-Spektrum des

^{**} Die Zuordnung der Signale in den ¹H NMR-Spektren erfolgt nach der üblichen Vorgehensweise. Die mittlere CH₂-Gruppe (2) des Fünfrings findet man bei einer für diese Art von Protonen üblichen Verschiebung von ca. 1-2 ppm. Die Protonen der zur Doppelbindung benachbarten CH₂-Gruppe (3) werden durch diese entschirmt, wodurch das Signal leicht tieffeld-verschoben wird. Die Protonen der zum Stickstoff benachbarten CH₂-Gruppe (1) werden durch den elektronegativeren Stickstoff entschirmt und dadurch ebenfalls leicht tieffeld-verschoben. Zur exakten Aufklärung der Zuordnung könnte ein H,H-COSY Spektrum aufgenommen werden.

Feststoffs. Dies liefert einen weiteren Hinweis auf die Reversibilität der Reaktion. Für das Auftreten der zweiten Bande im Lösungsspektrum konnte jedoch bis dato keine Erklärung gefunden werden.



Abbildung 4-14: ¹H (oben) und ³¹P (unten) NMR-Spektren des Komplexes **K1** in Benzol-d₆ vor der Umsetzung mit CO.



Abbildung 4-15: ¹H NMR- (oben) und ³¹P NMR- (unten) Spektrum von K1(CO) in Benzol-d₆.

Abbildung 4-15 zeigt das ¹H NMR- und das ³¹P NMR- Spektrum von **K1(CO)**. Im Hochfeldbereich des ¹H NMR- Spektrums fällt auf, dass das Signal der zum Stickstoff benachbarten CH_2 -Gruppe (1) nun nicht mehr mit dem Signal der CH_3 -Gruppe (4) zusammenfällt, sondern stark verbreitert und leicht tieffeld-verschoben ist. Das Signal der CH₃-Gruppe (4) ist hingegen um 0.6 ppm hochfeld-verschoben. Die Lage der Signale der CH₂-Gruppen (2) und (3) ist unverändert. Auffällig sind zwei neu hinzugekommene Signale im Tieffeldbereich bei 10.3 und bei 6.7 ppm. Bei beiden Signalen handelt es sich um Dubletts mit einer Kopplungskonstante von jeweils 7 Hz. Das mit einer chemischen Verschiebung von 10.3 ppm stark tieffeld-verschobene Signal wird dem Wasserstoffatom Ha und das Signal mit der Verschiebung von 6.7 ppm wird dem Wasserstoffatom Hb zugeordnet. *Fahey et al.* haben diesen Effekt, den Shift des Ha zu tieferem Feld, bereits 1977 beobachtet und beschrieben und führen ihn auf die paramagnetische Anisotropie des Metallzentrums zurück.^[53]

Im Fall des Mesitylsubstituenten (K3) bzw. (K3(CO)) (s. Abbildung 4-13) kann diese Verschiebung nicht beobachtet werden, da die Position des Ha im o-Tolylsubstituenten im Mesitylsubstituenten mit einer CH₃-Gruppe substituiert ist.

Im ³¹P NMR- Spektrum ist auch nach der Umsetzung von **K1** mit CO zu **K1(CO)** nur ein Signal zu beobachten. Dieses Signal ist im Vergleich zum Edukt (Abbildung 4-14) um ca. ein ppm verschoben. Die Signifikanz dieser Verschiebung von 28.0 nach 26.9 ppm wird durch die nicht 100 %ige Umsetzung deutlich. Im ³¹P NMR-Spektrum ist bei 28.0 ppm ein kleines Signal zu erkennen, welches eindeutig dem Edukt zugeordnet werden kann. Das Vorhandensein beider Signale im Spektrum zeigt, dass eine Reaktion stattgefunden hat und diese an der Verschiebung des Phosphorsignals beobachtet werden kann.

Außerdem kann im ³¹P NMR-Spektrum während der Umsetzung von **K1** mit CO kein Signal bei -4 ppm für freies Triphenylphosphan beobachtet werden. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf einen assoziativen Mechanismus für die CO-Insertion.

In Tabelle 4.11 sind alle Ergebnisse zusammengefasst.

	¹ H NMR [ppm]	³¹ P NMR [ppm]	
K1 vor CO-Insertion	0.94: CH ₂ (2), 2.48: CH ₂ (3), 2.79: CH ₂ (1) u. CH ₃ (4), 6.60: Aryl, 7.05: PPh ₃ , 7.57: PPh ₃	28.0 koordiniertes P Ph ₃	
K1 nach CO-Insertion	0.91: CH ₂ (2), 2.15: CH ₃ (4), 2.40: CH ₂ (3), 3.30: CH ₂ (1), 6.69: H _b , 10.32: H _a , 6.72 und 7.78: PPh ₃	26.9 koordiniertes P Ph ₃	
K3 vor CO-Insertion	0.97: CH ₂ (2), 2.27: CH ₃ (5), 2.53: CH ₂ (3), 2.77: CH ₂ (1), 2.97: CH ₃ (4), 6.41: CH (6), 7.07 u. 7.52: PPh ₃	24.6 koordiniertes P Ph ₃	
K3 nach CO-Insertion	0.98: CH ₂ (2), 2.26: CH ₃ (5), 2.53: CH ₂ (3), 2.77: CH ₂ (1), 2.97: CH ₃ (4), 6.40: CH (6), 7.09 u. 7.51: PPh ₃	22.9 koordiniertes P Ph ₃	

Tabelle 4.11: NMR-Spektroskopische Daten von K1 und K3 vor und nach der Reaktion mit CO.

4.6.1.3 CO-Insertion in Anwesenheit von Triphenylphosphan

Zur Bestätigung des in Kapitel 4.5.1.2 postulierten assoziativen Mechanismus der CO-Insertion wurde diese im Folgenden unter Zusatz von freiem Triphenylphosphan durchgeführt. Dazu wurden **K1** und **PPh₃** im Verhältnis von 1 zu 3 gemischt und inert in Toluol gelöst. Im ³¹P NMR-Spektrum der Lösung ist ein scharfes Singulett sowohl für das koordinierte als auch für das freie Triphenylphosphan zu erkennen. (s. Abbildung 4-16).



Abbildung 4-16: ³¹P NMR-Spektrum des 1 zu 3 K1/PPh₃-Gemisches in Toluol (ohne Lock).

Anschließend wurde diese Lösung einer CO-Atmosphäre ausgesetzt und sofort ein ³¹P NMR-Spektrum aufgenommen (s. Abbildung 4-17).



Abbildung 4-17: ³¹P NMR-Spektrum des 1 zu 3 K1/PPh₃-Gemisches in Toluol (ohne Lock) nach CO-Zugabe.

Dem in Abbildung 4-17 dargestellten Spektrum kann entnommen werden, dass die CO-Insertion durch das zugegebene freie Triphenylphosphan nicht inhibiert wird. Dies bestätigt die Annahme eines assoziativen Mechanismus. Dass die Reaktion stattgefunden hat, zeigen die beiden Signale bei 25.7 ppm, welches dem Acylkomplex zugeordnet wird, und bei 26.7 ppm, welches dem Edukt zugeordnet werden kann (Vergleiche auch Abbildung 4-13). Die Tatsache, dass das Signal für das Edukt **K1** im Spektrum in Abbildung 4-16 eine Verschiebung von 27.9 ppm und im Spektrum in Abbildung 4-16 eine Verschiebung von 26.7 ppm aufweist, resultiert aus der Aufnahme der NMR Spektren ohne Lock. Da die Substanz in nichtdeuteriertem Toluol und ohne Zugabe von Phosphorsäure als externen Standard gemessen wurde, kann die Probe im Magnetfeld nicht gelockt werden, woraus sich die nicht konstanten Signallagen ergeben. Die Ergebnisse dieses Experimentes legen den Schluss nahe, dass, wie in Abbildung 4-18 gezeigt, das CO über eine fünfte Koordinationsstelle an das Nickel koordiniert und durch Insertion des CO in die Nickel-Aryl-Bindung erneut eine quadratisch-planare Geometrie erreicht wird (Abbildung 4-18).



Abbildung 4-18: Postulierter assoziativer Mechanismus für die CO-Insertion.

Auffällig an dem NMR-Spektrum in Abbildung 4-17 ist die extreme Verbreiterung des Signals des freien Triphenylphosphans. Eine solche Verbreiterung deutet im Allgemeinen auf einen Austausch hin, welcher im Sinn der NMR-Zeitskala so schnell stattfindet, dass beide austauschenden Spezies in nur einem gemittelten Signal zu sehen sind. Solche Austauschreaktionen lassen sich durch tiefere Temperaturen verlangsamen, so dass im NMR-Spektrum beide Signale als einzelne Singuletts zu erkennen sind. Von der Probe, deren Spektrum in Abbildung 3-15 dargestellt ist, wurden im Folgenden bei - 20, - 40, - 60, - 80 und anschließend bei + 60 °C ³¹P NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 4-19).

Wie in Abbildung 4-19 zu sehen ist, wird das Signal des freien Triphenylphosphans sowohl bei tiefer als auch bei höherer Temperatur wieder zu einem scharfen Singulett. Ein weiteres Signal entsteht nicht. Möglich wäre ein Austausch entweder mit einer unbekannten paramagnetischen Spezies oder mit einem ebenfalls unbekannten Molekül, welches kein Phosphoratom enthält. Beide Spezies wären in den ³¹P NMR-Spektren nicht sichtbar.

Ein Beweis konnte bis zum Zeitpunkt des Zusammenschreibens der Arbeit nicht erbracht werden.



Abbildung 4-19: VT-NMR-Spektren des Katalysator-Triphenylphosphan Gemisches in Toluol (ohne Lock) unter CO-Atmosphäre.

4.6.1.4 CO-Insertion in [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L1] in Abhängigkeit des N,O-Chelatliganden

In den vorhergehenden Kapiteln konnte ein assoziativer Mechanismus und der Einfluss des Arylliganden auf die CO-Insertion gezeigt werden. In diesem Kapitel wird der Einfluss des *N*,*O*-Chelatliganden untersucht. Dafür wurden die vier Komplexe **K1**, **K2**, **K5** und **K6**, alle tragen den *o*-Tolylsubstituenten, inert in Toluol gelöst und einer CO-Atmosphäre ausgesetzt. Die Lösungen wurden mittels der NMR-Spektroskopie und der GC-Massenspektrometrie untersucht. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene, intensiv orange gefärbte Feststoff mittels FAB-MS charakterisiert.

Alle vier Komplexe zeigen das gleich Verhalten, die CO-Insertion findet unmittelbar nach der Umsetzung mit CO statt. Auch die für die Polyketonsynthese weniger effizienten Komplexe zeigen in der Reaktion mit CO keine Auffälligkeiten. In allen vier Fällen können die Verschiebungen in den NMR-Spektren nachgewiesen werden, wodurch bestätigt wird, dass die Reaktion stattgefunden hat. In den GC-MS Spektren kann immer der Ligand und *o*-Tolylaldehyd nachgewiesen werden.

Ein Überblick über die Reaktionen, die Produkte und Zersetzungsprodukte ist in Tabelle 4.12 gegeben.

Komplex	³¹ P NMR (in Benzol-d ₆)	¹ H NMR (in Benzol-d ₆)	GC-MS [M/z: Zuordnung]	FAB-MS [M/z: Zuordnung]
K1 (L1)	Charakteristische Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals um ca. 1 ppm; Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ bei 34.2 ppm	Charakteristische Tieffeldverschiebung des Ha-Signals zu ca. 10 ppm	304, 135: L1 in Methanol: 150: <i>o</i> - Tolylsäure- methylester	742: Acylkomplex 715: Edukt 665: NiL ₂ 424: Ester
K2 (L2)	Charakteristische Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals um ca. 1 ppm; Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ bei 34.4 ppm	Charakteristische Tieffeldverschiebung des Ha-Signals zu ca. 10 ppm	204, 135: L2 119: <i>o</i> -Tolyl- aldehyd	n. b.
K6 (L3)	Charakteristische Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals um ca. 1 ppm; Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ bei 33.9 ppm	Charakteristische Tieffeldverschiebung des Ha-Signals zu ca. 10 ppm	358, 189: L3 119: <i>o</i> -Tolyl- aldehyd	n. b.
K5 (L4)	Charakteristische Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals um ca. 2 ppm	Charakteristische Tieffeldverschiebung des Ha-Signals zu ca. 10 ppm	n. b.	n. b.

Tabelle 4.12: CO-Insertion in Abhängigkeit des *N*,*O*-Chelatliganden. Aryl: *o*-Tolyl. Die Definition von Ha siehe in Abbildung 4-14 und 4-15.

4.6.1.5 Zersetzungsprodukte der Acylkomplexe

Zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte der Acylkomplexe wurde sowohl die Lösung als auch der isolierte Feststoff eingehend analytisch untersucht.

K1(CO) wurde als Feststoff massenspektrometrisch mittels FAB-MS analysiert. Dabei konnte mit einem Signal bei m/z = 742 (M^+) die Bildung des Acylkomplexes bestätigt werden. Neben dem Produkt konnten mit Hilfe dieser Methode auch der Bisligandkomplex NiL₂ mit einem Signal bei m/z = 665, der Ligandarylester mit einem Signal bei m/z = 424,

Triphenylphosphan und das daraus resultierende Triphenylphosphanoxid als Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Mittels der IR-Spektroskopie konnten, ebenfalls im Feststoff, die Nickel(0)-Carbonyle [Ni(CO)₃PPh₃] und [Ni(CO)₂(PPh₃)₂] identifiziert und die Bildung des Bisligandkomplexes bestätigt werden.

Aus der Umsetzung von K1 mit CO konnten in der Toluollösung durch GC-MS Messungen der Ligand L1 und der *o*-Tolylaldehyd, in Methanol der *o*-Tolylmethylester und im Fall von K3 der Mesitylaldehyd nachgewiesen werden. Lässt man die Lösung zwei bis drei Wochen stehen, fällt der Bisligandkomplex in Form eines violetten Niederschlages aus.

Aus der Umsetzung von **K3** mit CO konnte, ebenfalls aus der Toluollösung, durch GC-MS Messungen der Mesitylaldehyd, Mesitylen und der Ligand nachgewiesen werden. **K2** und **K5** zeigen, bezüglich ihren Zersetzungsprodukten, das gleiche Verhalten.



Abbildung 4-20: Zersetzungsprodukte des Acylkomplexes am Beispiel K1.

4.6.2 Olefin-Insertion

In einem weiteren Schritt wird die Olefin-Insertion untersucht. Auch der Mechanismus der **Olefin-Insertion** kann nach der Koordination des Olefins bezüglich des Triphenylphosphanliganden assoziativ oder dissoziativ verlaufen. Nachdem das CO über eine fünfte Koordinationsstelle an das Nickel koordiniert und ohne Dissoziation des Triphenylphosphanliganden unter Bildung eines quadratisch-planaren Acylkomplexes in die Nickel-Arylbindung insertiert ist, kann in einem weiteren Schritt, ebenfalls über eine fünfte Koordinationsstelle ein Ethen an das Nickel koordinieren. Auch hier kann sich, wie bei der CO-Insertion bereits diskutiert, die zunächst quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung über eine Pseudorotation in eine trigonal-bipyramidale Geometrie umlagern. Um erneut eine quadratisch-planare Geometrie zu erreichen, kann dann das Ethen in die Nickel-Acylbindung insertieren (assoziativer Mechanismus) oder der Phosphanligand dissoziieren (dissoziatver Mechanismus). In beiden Fällen wird wieder vorausgesetzt, dass der N,O-Chelatligand mit beiden Donoratomen am Nickel koordiniert bleibt.



Abbildung 4-21: Theoretisch mögliche Mechanismen der Olefin-Insertion.

In diesem Kapitel wird die Reaktion, neben Ethen, auch in den flüssigen Olefinen Norbornadien, Norbornen (gelöst in Toluol), Cyclopenten und Triethoxyvinylsilan untersucht.

4.6.2.1 Ethen als Olefin

Für die Untersuchung der Polyketonsynthese aus Ethen und CO, wurde versucht, zur besseren Beobachtung, diese außerhalb eines Autoklaven durchzuführen. Dafür wurde die Synthese in einem 100 mL Dreihalskolben, versehen mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Überdruckventil, bei Raumtemperatur und einem Gasdruck von 1 bar durchgeführt. Der Katalysator wurde im Kolben vorgelegt und inert in Benzol-d₆ gelöst. Dann wurde für etwa 15 Minuten ein Ethen/CO-Gemisch (1:1) durch die Lösung geleitet. Anschließend wurde unter der Ethen/CO-Atmosphäre 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach den ersten 15 Minuten, nach zwei Stunden und nach 24 Stunden wurde von der Lösung ein ¹H und ein ³¹P NMR-Spektrum aufgenommen. Die NMR-Proben wurden aufbewahrt und einen Tag später erneut vermessen. Nach der Aufnahme des zweiten Spektrums am nächsten Tag, wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wurde IR-spektroskopisch und Massenspektrometrisch untersucht.

Nach 15 Minuten (NMR 1 in Abbildung 4-22) kann sowohl im ¹H als auch im ³¹P NMR-Spektrum die CO-Insertion beobachtet werden, wobei im ³¹P NMR-Spektrum noch Reste des Eduktes zu erkennen sind. Nach zwei Stunden (NMR 2 in Abbildung 4-22) ist die Reaktion vollständig. In beiden Spektren ist nur noch das Signal des Acylkomplexes zu erkennen. Am nächsten Tag (NMR 3 in Abbildung 4-22) sind im ³¹P NMR-Spektrum neben dem Signal des Acylkomplexes zwei kleine Signale für die Nickel(0)-Carbonyle und ein kleines Signal für das Edukt zu erkennen. Hinweise auf eine Reaktion des Ethens sind nicht zu sehen.

Alle Proben wurden jeweils einen Tag später noch einmal gemessen. Alle Proben zeigen im ³¹P NMR-Spektrum (NMR 1a, 2a und 3a in Abbildung 4-23) das Signal für das Edukt und die Signale für die Ni(0)-Carbonyle. In Spektrum 3a ist außerdem die Zersetzung des Edukts zu [Ni(CO)₃PPh₃] zu erkennen.

Die Spektren in Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23 zeigen, dass es sich bei der CO-Insertion um einen reversiblen Vorgang handelt, welcher über den CO-Druck steuerbar ist. In den NMR-Röhrchen war im Gegensatz zum Reaktionskolben eine Stickstoffatmosphäre. Beim zweiten Messen am nächsten Tag war bereits kein Acylkomplex mehr zu beobachten. Im NMR-Spektrum 3 (Abbildung 4-22), welches eine Probe aus dem Reaktionskolben nach 24 Stunden Rühren enthält, ist zu erkennen, dass die Signale des Acylkomplexes im ¹H NMR zwar schon deutlich schwächer geworden aber noch zu sehen sind und im ³¹P NMR bereits ein Signal des Eduktes zu erkennen ist. Wird diese Probe ebenfalls einen Tag später noch einmal gemessen sind nur noch die Signale des Eduktes und im ³¹P NMR-Spektrum das Signal des [Ni(CO)₃PPh₃] zu sehen (3a in Abbildung 4-23).



Abbildung 4-22: NMR-Spektren von K1 in Benzol-d₆ unter einer 1 zu 1 Atmosphäre aus CO und Ethen nach 15 Minuten (1), zwei (2) und 24 Stunden (3) Reaktionszeit. * Eine Erklärung dieser Signale siehe auf Seite 98, Abbildung 4-15 und im zugehörigen Text.



Abbildung 4-23: NMR-Spektren der entsprechenden Proben (NMR-Spektren in Abbildung 4-22) nach 24 Stunden stehen.

Zur Bestätigung wurde ein weiterer Versuch durchgeführt. Dafür wurde das Edukt **K1** inert in Toluol gelöst und anschließend für 10 Minuten einer CO-Atmosphäre ausgesetzt. Nach dieser Reaktionszeit wurde eine Probe entnommen und in ein sekuriertes NMR-Röhrchen überführt. Von der Probe wurde direkt ein ³¹P NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4-25, a). Man erkennt, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und unter diesen Bedingungen das Gleichgewicht nicht vollständig auf der Seite des Produktes liegt. Von der Probe wurde im Folgenden alle zwei Stunden ein weiteres Spektrum aufgenommen (Abbildung 4-25, b, c und d). Es ist deutlich zu sehen, dass mit der Zeit wieder Edukt gebildet wird. Nach 24 Stunden (Abbildung 4-25, e) ist kaum noch Acylkomplex in der Lösung vorhanden. Neben dem Edukt wird außerdem die Bildung von [Ni(CO)₃PPh₃] als Zersetzungsprodukt des Acylkomplexes deutlich. Dieser Versuch zeigt, dass es sich bei der CO-Insertion um eine reversible Reaktion handelt (Abbildung 4-24).



Abbildung 4-24: migratory insertion.



Abbildung 4-25: Zeitliche Abhängigkeit der Rückreaktion vom Acylkomplex zu Edukt K1 (in Toluol ohne Lock).

4.6.2.2 Flüssige Olefine

Die verwendeten flüssigen Olefine Norbornen (gelöst in Toluol), Norbornadien, Cyclopenten und Triethoxyvinylsilan wurden vor ihrem Einsatz über Molsieb 4Å getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Die so aufbereiteten Olefine wurden unter Lichtausschluss und unter Stickstoff aufbewahrt.

Zur Umsetzung der Nickelkomplexe mit einem Olefin und CO wurde der Komplex inert in dem wie beschrieben vorbereiteten Olefin gelöst. Bei allen Olefinen war keine sichtbare Reaktion zwischen Komplex und Olefin zu beobachten, was durch ¹H und ³¹P NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Nachdem die Lösung mindestens eine halbe Stunde beobachtet wurde, um einen eventuellen Farbumschlag, auftretende Trübung oder die Bildung eines Niederschlages feststellen zu können, wurde die Stickstoffatmosphäre gegen CO ausgetauscht. Dazu wurde der Kolben vorsichtig evakuiert und anschließend aus einem Linde-Gasbeutel CO eingefüllt. Nach Beenden der Reaktion werden gegebenenfalls Lösung und Feststoff voneinander getrennt und eingehend analytisch untersucht.

Nach Abtrennen des Feststoffes wurden von den Lösungen ¹H und ³¹P NMR-Spektren aufgenommen. In den ¹H NMR-Spektren sind (bei allen Olefinen) nur die Signale des jeweiligen Olefins zu erkennen. In den ³¹P NMR-Spektren findet man Signale für Triphenylphosphan, Triphenylphosphanoxid und für die Nickel(0)-Carbonyle [Ni(CO)₂(PPh₃)₂] und [Ni(CO)₃PPh₃]. In den GC-MS Messungen der Lösungen konnte bei Verwendung von **K1** der *o*-Tolylaldehyd und der Ligand L1 und bei Verwendung von **K3** der Mesitylaldehyd und ebenfalls der Ligand L1 nachgewiesen werden. Bei Einsatz von **K4** konnte der Mesitylaldehyd und der Ligand L2 nachgewiesen werden.

Wird als Olefin Norbornadien verwendet können in den GC-MS Spektren Norbornadien-Dimere und ein Molekül was dem Kettenstart entspricht nachgewiesen werden (Abbildung 4-26)





Abbildung 4-26: Norbornadien-Dimer und Kettenstart Nbd/CO mit K1 und K3. In den Klammern ist die Masse des Moleküls angegeben, welche im GC-MS nachgewiesen werden konnte.

Wird Cyclopenten als Olefin verwendet können im GC-MS Cyclopenten-Dimere und ebenfalls ein Molekül welches als Kettenstart bezeichnet wird nachgewiesen werden (Abbildung 4-27).



Abbildung 4-27: Cyclopenten-Dimer und Kettenstart Cp/CO mit K3. In den Klammern ist die Masse des Moleküls angegeben, welche im GC-MS nachgewiesen werden konnte.

Die abgetrennten Feststoffe wurden sowohl IR-Spektroskopisch als auch massenspektrometrisch untersucht.

In allen IR-Spektren kann der Bisligandkomplex NiL₂ nachgewiesen werden (vCN 2233.2, vCO 1617.2 und vCC 1542.6 cm⁻¹).

Im Fall von Norbornadien kann als Produkt ein leicht orangegefärbter Feststoff erhalten werden, welcher im IR-Spektrum eine CO-Bande bei 1710.1 cm⁻¹ aufweist. Laut Literatur entspricht das der Carbonylbande in einem Norbornadien/CO Oligomer.^[54]

Im EI-Massenspektrum des Feststoffes, welcher bei der Verwendung von Norbornen als Olefin isoliert werden konnte, kann der Kettenstert Norbornen/CO nachgewiesen werden (Abbildung 4-28).



Kettenstart K1 Nbn/CO, (199)

Abbildung 4-28: Kettenstart K1 Nbn/CO. In der Klammer ist die Masse des Moleküls angegeben, welche mittels EI-MS nachgewiesen werden konnte.

4.6.2.3 Flüssige Olefine in Anwesenheit von Cokatalysatoren

Die Olefininsertion wurde, an der Reaktion von Norbornadien mit CO, ebenfalls in Anwesenheit von Cokatalysatoren durchgeführt. Auch hier wurde sowohl der Einfluss der Lewis-Säure Triphenylboran als auch der Einfluss der Lewis-Base Triphenylphosphan untersucht.

Die Vorgehensweise ist dabei die gleiche wie oben beschrieben. Katalysator und Cokatalysator werden inert in Norbornadien gelöst und anschließend wird die Stickstoff-Atmosphäre gegen eine CO-Atmosphäre ausgetauscht. Da hier der Einfluss der Cokatalysatoren auf die Ausbeute untersucht wird, werden die Reaktionsgefäße vor der Reaktion leer und nach der Reaktion nach Abziehen des restlichen Olefins gewogen. Die Ausbeute wird aus der Differenz abzüglich der Menge an eingesetzten Edukten bestimmt. Es zeigt sich, dass durch den Einsatz von Triphenylboran als Cokatalysator eine minimal höhere Ausbeute erzielt werden kann. Berechnet man die Effizienz von **K1** ergibt sich unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen ohne BPh₃ eine Effizienz von 40 g Oligomer pro Gramm Nickel und mit BPh₃ eine Effizienz von 56 g Oligomer pro Gramm Nickel.



Abbildung 4-29: Reaktion von Norbornadien mit CO.

Effizienz von K1 für die Reaktion von Norbornadien mit CO ohne Anwesenheit von BPh ₃ als Cokatalysator	Effizienz von K1 für die Reaktion von Norbornadien mit CO mit BPh ₃ als Cokatalysator im Verhältnis K1 : BPh ₃ = 1 :3

40 g Oligomer pro Gramm Nickel

56 g Oligomer pro Gramm Nickel

 Tabelle 4.13: Effizienz von K1 f

 f
 ür die Reaktion von Norbornadien mit CO bei Raumtemperatur.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde auch auf die Reaktion von CO mit Norbornadien der Einfluss von Triphenylphosphan als Cokatalysator untersucht.

Dazu wurde der Katalysator mit verschiedenen Mengen PPh₃ eingewogen. Das Gemisch wurde inert in Norbornadien gelöst und anschließend wurde die Stickstoffatmosphäre gegen eine CO-Atmosphäre ausgetauscht.

Bei der Reaktion von CO mit Norbornadien zeigt sich unter Einfluss des Cokatalysators PPh₃ derselbe Trend wie bei der Reaktion von CO mit Ethen.

Bis zu einem 60fachen Überschuss des Triphenylphosphans kann keine Verschlechterung der Katalysatoreffizienz beobachtet werden.

4.6.2.4 Fazit Olefininsertion

Durch den Einsatz der flüssigen Olefine (nur Olefine wo durch eine wahrscheinlich nicht perfekt coplanare Anordnung ein Kettenabbruch durch eine β-Hydrideliminierung unwahrscheinlich bzw. schlechter möglich ist wie z. B. bei der Verwendung von Ethen oder 1-Hexen) konnten verschiedene Moleküle nachgewiesen werden, welche dem Kettenstart der Copolymerisationsreaktion von einem Olefin mit CO zugeordnet werden können (Abbildung 4-23, 4-24 und 4-26). Aus diesen ist der alternierende Einbau von CO und Olefin ersichtlich. Durch den Nachweis der gebildeten Aldehyde wird außerdem deutlich, dass die Katalyse immer mit der Insertion von CO in die Nickel-Arylbindung startet.

Als Folge von Zersetzungsreaktionen, welche zum Abbruch der Katalyse führen, konnte die Bildung des Bisligandkomplexes NiL₂ gezeigt werden.
4.7 Synthese und Struktur der Bisligandkomplexe

4.7.1 Einleitung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden (Kapitel 4.6.2.2), dass ein Grund für den Abbruch der Katalyse die Zersetzung des Katalysatorkomplexes unter Bildung des für die Katalyse inaktiven Bisligandkomplexes NiL₂ darstellt. Verhindert man dessen Bildung, wäre das vielleicht eine Möglichkeit die Katalysatorlebensdauer zu verlängern und damit die Effizienz in der Katalyse zu erhöhen. Um an diesem Punkt methodisch eingreifen zu können, muss der Bildungsmechanismus und die Struktur des Bisligandkomplexes bekannt sein. Aus diesem Grund wurde der Bisligandkomplex gezielt synthetisch dargestellt und analytisch und strukturell untersucht.

$4.7.2 \text{ NiL}_2 (L = L1)$

4.7.2.1 Synthese

Zur Synthese von NiL₂ gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann ausgehend vom *Venanzi*-Komplex durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Ligand und ebenfalls zwei Äquivalenten Triethylamin der Bisligandkomplex, wie in Abbildung 4-30 dargestellt, durch Abspalten von zwei Molekülen Triphenylphosphan hergestellt werden.

$$[Ni(PPh_3)_2(Br)_2] + 2 L1 \xrightarrow{THF, 20^\circ C, 2 NEt_3} NiL_2$$

Abbildung 4-30: Synthese von Nil₂ ausgehend vom Venanzi-Komplex.

Zum anderen können, nach der Darstellung in Abbildung 4-31, zwei Äquivalente Ligand und zwei Äquivalente Triethylamin auch direkt mit Nickelbromid zu dem Bisligandkomplex NiL₂ umgesetzt werden. In beiden Fällen entsteht als Nebenprodukt Triethylaminhydrobromid.

NiBr₂ + 2 L1
$$\xrightarrow{\text{MeOH, 20°C, 2 NEt}_3}$$
 NiL₂

Abbildung 4-31: Synthese von NiL₂ ausgehend von NiBr₂.

Eine basenfreie alternative Synthesemöglichkeit ist, wie Abbildung 4-32 zeigt, die Umsetzung zweier Äquivalente Ligand mit Nickelacetat. In diesen Fall fungiert das Acetatanion als Base zum deprotonieren des Liganden. Die Synthese verläuft ohne Nebenprodukte, beansprucht jedoch etwas mehr Zeit als die beiden zuerst genannten Möglichkeiten.

$$Ni(CH_3COO)_2 + 2 L1$$

 $\xrightarrow{MeOH, 20^{\circ}C}$ NiL_2

Abbildung 4-32: Synthese von NiL₂ ausgehend von Nickelacetat.

Alle drei Synthesewege ergeben eine Ausbeute zwischen 93 und 98 % der Theorie. Mann erhält das Produkt in Form eines violetten Feststoffes.

4.7.2.2 Spektroskopische Eigenschaften

Der Bisligandkomplex NiL₂ weist als Feststoff eine violette Farbe auf. Wird der violette Feststoff in DMSO gelöst, erhält man eine hellgrüne Lösung.

Vergleicht man die IR-Spektren des Komplexes als Feststoff (KBr-Pressling) und in Form einer DMSO-Lösung fällt auf, dass sowohl die Bande der CN-, als auch die Banden der COund CC-Schwingungen deutlich verschoben sind. Die Verschiebung der Banden, die Änderung der Farbe und die hervorragende Löslichkeit des Komplexes in DMSO deuten darauf hin, dass das polymere Netzwerk des Bisligandkomplexes (siehe Abbildung 4-34) durch die Koordination zweier DMSO Moleküle, anstelle der Stickstoffatome der CN-Gruppe, zerstört wird. Die Bildung eines [Ni(DMSO)₆]²⁺ Komplexes konnte durch UV-VIS Messungen ausgeschlossen werden. Dazu wurden UV-VIS Spektren des Bisligandkomplexes in DMSO und von Nickelperchlorat in DMSO aufgenommen (Perchlorat als schlecht koordinierender Ligand wird dabei von DMSO verdrängt und es resultiert der entsprechende [Ni(DMSO)₆]²⁺ Komplex). Zum Vergleich wurden Festkörper UV-VIS Spektren des Bisligandkomplexes NiL₂ aufgenommen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

	NiL ₂	Ni(ClO ₄) ₂	$[Ni(DMSO)_6]^{2+}$	NiL ₂	
	in DMSO	in DMSO	Literaturwert ^[55]	Festkörper	
v ₁ λ[nm]	n. b.	n. b.	1293	zur Zeit in	
$v_2 \lambda[nm]$	597	771	771	Arbeit	
v ₃ λ[nm]	364	416	416	Albeit	

Tabelle 4.14: Ergebnisse der UV-VIS Messungen.

Durch die Aufnahme eines Festkörper UV-VIS Spektrums sollte die Identifizierung des langwelligsten Übergangs v₁ von ${}^{3}A_{2g}$ nach ${}^{3}T_{2g}$ möglich sein. Dieser Übergang entspricht u. a. auch bei Nickel(II)-Komplexen der Ligandenfeldstabilisierungsenergie $\Delta_{O} = -12$ Dq.

Tabelle 4.15 zeigt, dass durch das Lösen des Komplexes in DMSO die Bande der CN-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird, was ein Indiz dafür ist, dass keine Koordination über den Stickstoff der Cyanofunktion mehr stattfindet (polymerer Aufbau von NiL₂ siehe Abbildung 4-34). Hingegen dazu wird sowohl die Bande der CO- als auch der CC-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben.

	Feststoff	Lösung in DMSO	Δ	
vCN [cm ⁻¹]	2238	2200	38	
vCO [cm ⁻¹]	1622	1658	36	
vCC [cm ⁻¹]	1557	1613	56	

Tabelle 4.15: IR-Banden von NiL₂ (KBr) als Feststoff und in Lösung.

Vergleicht man die IR-Spektren des freien Liganden mit denen des Komplexes, kann ebenfalls eine Verschiebung der Banden beobachtet werden.

	NiL ₂	L1	Δ
vCN [cm ⁻¹]	2238	2212	26
vCO [cm ⁻¹]	1622	1641	19
vCC [cm ⁻¹]	1557	1590	33

Tabelle 4.16: IR-Banden (KBr) von NiL₂ im Vergleich mit den IR-Banden (KBr) des freien Liganden L1.

Die Bande der CN-Valenzschwingung ist im Komplex zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Koordination am Stickstoff der Cyanofunktion hinweist. Sowohl die Banden der CO- als auch der CC-Valenzschwingung sind zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Durch die Koordination des Nickels eines weiteren Komplexes am Stickstoff der Cyanofunktion wird das mesomere System erweitert, wodurch die CO- als auch die CC-Bindung auf Grund der Delokalisation der π -Elektronen mehr Einfachbindungscharakter erhalten.

Durch Aufnahme eines ¹H NMR-Spektrums nach der Methode von *Evans* ^[56] konnte für µEff. ein Wert von 3.1 BM bestimmt werden. Dieser Wert liegt in dem für Nickel(II)-Komplexe üblichen Bereich zwischen 2.8 und 3.6 BM.

4.7.2.3 Kristallstruktur

Geeignete Kristalle zur Anfertigung einer Röntgenstruktur konnten durch Diffusion gewonnen werden.

Hierzu wurden Methanollösungen des Liganden mit Triethylamin und von Nickelbromid vorbereitet. Parallel wurde ein U-Rohr zu etwa einem drittel mit Methanol befüllt, welches anschließend in flüssigem Stickstoff eingefroren wurde. Nachdem das Methanol gefroren war, wurden die vorbereiteten Lösungen, die Ligandlösung auf der einen und die Nickelbromidlösung auf der anderen Seite, ebenfalls in das U-Rohr gefüllt. Durch verdampfen lassen des flüssigen Stickstoffes wurde das Methanol aufgetaut, so dass beide Komponenten langsam aufeinander zu diffundieren konnten. Nach etwa zwei Wochen hatten sich am Boden des U-Rohres violette, zur Aufnahme einer Kristallstruktur geeignete Kristalle des Bisligandkomplexes NiL₂ gebildet.

Kristalldaten

Summenformel: C₂₀H₁₂F₁₄N₄NiO₂

Molekulargewicht: 664.56 g / mol

Raumgruppe: Pbca

Kristallsystem: orthorhombisch

Zellkonstanten: a: 9.669(12), b: 12.77(2), c: 19.992(18)

α: 90.00, β: 90.00, γ: 90.00

Zellvolumen: 2468.47



Abbildung 4-33: Ortep-Plot von NiL₂.



Abbildung 4-34: Polymerer Aufbau von NiL₂. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden keine Fluor- und Wasserstoffatome und die Liganden zum Teil nur schematisch dargestellt.

Wie Abbildung 4-34 zeigt, besteht der Bisligandkomplex nicht aus einem einzelnen definierten Komplex, sondern ist polymer aufgebaut.

Das Nickel weist eine oktaedrische Geometrie auf und ist von vier Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen sechsfach koordiniert. Die zwei Sauerstoff- und zwei der vier Stickstoffatome stammen aus den *N*,*O*-Chelatliganden. Die anderen beiden Stickstoffatome stammen aus der CN-Funktion des Chelatliganden. Diese koordinieren über die fünfte und sechste Koordinationsstelle an das Nickel und sind damit für den polymeren Aufbau verantwortlich. Damit ist jedes Nickelatom im Polymer von vier Liganden umgeben. Die Liganden sind im Festkörper so angeordnet, dass die vier Stickstoffatome in einer Ebene liegen und die beiden Sauerstoffatome annähernd senkrecht aus der von den Stickstoffatomen aufgespannten Ebene herausragen. Alle vier Winkel in der Ebene zwischen dem Nickel und den Stickstoffatomen ergeben in Summe 359.12°. Die C₃F₇-Gruppe passt von der Größe genau in die Lücke zwischen zwei Liganden von denen einer über den Stickstoff und den Sauerstoff aus dem Liganden und der andere über den Stickstoff aus der Cyanogruppe an das Nickel koordiniert ist.

Tabelle 4.17 und 4.18 zeigen ausgewählte Bindungswinkel und -längen.

Winkel	[°]
N(1)-Ni-N(4)	91.17
N(1)-Ni-N(2)	88.39
N(2)-Ni- N(3)	91.17
N(3)-Ni-N(4)	88.39
Σ	359.12
N(1)-Ni-O(1)	87.55
N(1)-Ni-O(2)	92.45
O(1)-Ni-N(2)	91.61
N(2)-Ni-O(2)	88.39

Tabelle 4.17: Ausgewählte Bindungswinkel. Die Atomnummerierung bezieht sich in dieser Tabelle auf

 Abbildung 4-33.

Bindung	[A]
N(1)-Ni	2.034
N2()-Ni	2.105
Ni-O	2.032
C≡N	2.105

Tabelle 4.18: Ausgewählte Bindungslängen.

Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen des Komplexes **K1** mit dem Bisligandkomplex **NiL**₂ (Tabelle 4.19) zeigt keine signifikanten Unterschiede.

K1		NiL	2
N(1)-C(7)	1.299	N(1)-C(4)	1.267
O(1)-(C9)	1.267	O(1)-C(6)	1.257
N(1)-Ni	1.926	N(1)-Ni	2.034
O(1)-Ni	1.918	O(1)-Ni	2.032
C(15)-N(2)	1.135	C(10)-N(10)	1.167
		N(10)-Ni	2.105
C(8)-C(15)	1.443	C(5)-C(10)	1.395

Tabelle 4.19: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in K1 und NiL₂. Dir Atome in beiden Komplexen sind unterschiedlich nummeriert. In der Tabelle stehen die zu vergleichenden Bindungen nebeneinander.

$4.7.3 \text{ NiL}_2 (L = L2)$

4.7.3.1 Synthese

Die Synthese wurde nach dem Reaktionsschema in 4-30 durchgeführt. Zwei Äquivalente L2 werden mit ebenfalls zwei Äquivalenten Triethylamin und einem Äquivalent Nickelbromid in Methanol umgesetzt. Man erhält das Produkt ebenfalls in Form eines violetten Feststoffes mit einer Ausbeute von 98 % der Theorie.

4.7.3.2 Spektroskopische Eigenschaften

Ein Vergleich des IR-Spektrums des freien Liganden mit dem des Komplexes zeigt deutlich die Verschiebung der Banden.

Der Ligand L2 und der entsprechende Bisligandkomplex NiL_2 zeigen diesbezüglich das gleiche Verhalten wie L1 und der entsprechende Bisligandkomplex (Vergleiche Tabelle 4.16).

	NiL ₂	L2	Δ
vCN [cm ⁻¹]	2236	2208	28
vCO [cm ⁻¹]	1625	1652	27
vCC [cm ⁻¹]	1556	1604	48

Tabelle 4.20: IR-Banden (KBr) von NiL₂ im Vergleich mit den IR-Banden (KBr) des freien Liganden L2.

4.7.3.3 Kristallstruktur

Der zur Messung vorbereitete Kristall ist während der Messung in ein Pulver zerfallen. Es kann vermutet werden, dass durch die im Vergleich mit der C₃F₇-Gruppe deutlich kleinere CF₃-Gruppe den Raum zwischen den Liganden nicht ausfüllen kann und dadurch Lösungsmittelmoleküle eingebaut wurden. Bei dem verwendeten Lösungsmittel handelt es sich um Methanol, welches auf Grund des niedrigen Siedepunktes während der Messung verdampft ist, wodurch die Struktur des Kristalls zerstört wurde.

4.7.4 Fazit

Die Bisligandkomplexe der *N*,*O*-Chelatliganden mit $R^3 = CN$ sind durch die Koordination des Cyanostickstoffes an das Nickel über eine fünfte und sechste Koordinationsstelle vermutlich alle polymer aufgebaut. Ausnahmen bilden Komplexe mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden. ^[57]

Die Polymerisation des Bisligandkomplexes könnte durch die Einführung eines weiteren Metalls verhindert werden, wenn dadurch der Stickstoff der CN-Funktion des Liganden maskiert wird. Ist die Triebkraft für die Bildung des Bisligandkomplexes seine Polymerisation, könnte dadurch eventuell die Bildung verhindert und damit die Effizienz des Katalysatorkomplexes in der Katalyse erhöht werden.

Für eine Koordination an den Stickstoff der CN-Gruppe geeignete Metalle wären z. B. Cu^{1+} , Ag^{1+} und Co^{3+} . Diese zeigen alle eine hohe Affinität zu Stickstoff wodurch eine Koordination wahrscheinlich ist. Bei diesen Versuchen sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die eingesetzten Metallverbindungen nicht durch Koordination an den *N*,*O*-Chelatliganden das Nickel aus dem Komplex verdrängen können.

Durch Substitution der Cyanofunktion durch ein Wasserstoffatom würde die Polymerisation des Bisligandkomplexes verhindert werden (ist die Polymerisation die Triebkraft für die Bildung des Bisligandkomplexes, könnte durch eine Verhinderung der Polymerisation auch die Bildung verhindert werden, was eventuell zu einer Effizientsteigerung der Komplexe führen könnte. Voraussetzung dafür wäre, dass die Komplexe, welche anstatt der elektronenziehenden CN-Funktion ein Wasserstoffatom tragen, überhaupt katalytisch aktiv sind). Die Synthese eines solchen Liganden wird zur Zeit im Arbeitskreis durchgeführt. ^[43]

5 Polymeranalytik

5.1 Einleitung

Der Einsatz von Polymeren wird in erster Linie durch deren Eigenschaften bestimmt. Diese sind abhängig vom molekularen Aufbau und von der chemischen Zusammensetzung der Polymere. Dabei spielen die Länge der Polymerkette, die Molekulargewichtsverteilung, die Beschaffenheit der Endgruppen, die Kristallinität und bei Copolymeren auch die Taktizität eine wesentliche Rolle. Die Polymere und ihre Eigenschaften genau zu charakterisieren ist Aufgabe der Polymeranalytik. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere mittels NMR-, CP/MAS-Festkörper-NMR- und IR-Spektroskopie, der MALDI-TOF-Massenspektrometrie, der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) und der Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) charakterisiert. Oligomere werden mittels GC-MS detektiert und charakterisiert.

5.2 NMR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie lässt sich der Unterschied zwischen einem streng alternierenden und einem statistischen Polyketon anhand der Anzahl der CH₂-Signale erkennen.

Die schlechte Löslichkeit der Polyketone in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln erschwert jedoch die Aufnahme von ¹H und ¹³C NMR-Spektren in Lösung. Durch Verwendung von nichtdeuteriertem HFIP erscheinen die Produktsignale im ¹H und ¹³C NMR-Spektrum nur sehr klein (siehe Abbildung 5-1 und 5-2).



Abbildung 5-1: ¹H NMR eines Polyketons in HFIP und CDCl₃. Das Signal bei 2.6 ppm kann den CH₂ Gruppen aus dem Polyketon und das Signal bei 4.0 und 4.2 ppm kann den Protonen im Lösungsmittel HFIP zugeordnet werden.



Abbildung 5-2: ¹³C NMR eines Polyketons in HFIP und CDCl₃. Das Signal bei 35.7 ppm kann den CH₂ Kohlenstoffatomen und das Signal bei 212.7 den Carbonylkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Signal bei 69.7 und 122.6 ppm sind dem HFIP und das Signal bei 76 ppm dem Chloroform zuzuordnen.

Eine bessere Aufnahme, auch der in HFIP nicht vollständig löslichen Polymere, erlaubt hier die CP/MAS ¹³C NMR-Spektroskopie.

Um analytisch eindeutig zu klären, ob es sich um ein statistisches Polyketon oder um ein Gemisch aus einem streng alternierenden Polyketon und Polyethylen handelt wurden 75 MHz-¹³C-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren einer komplett in HFIP löslichen Probe (**A**) und einer nicht komplett löslichen Probe (**B**) aufgenommen (siehe Abbildung 5-3 a und 5-3 b).

In Abbildung 5-3a bei 30 ppm ist das Singulett der magnetisch äquivalenten Protonen der CH₂-Gruppen eines streng alternierenden Polyketons zu sehen. Bei statistischen Polyketonen ist diese Äquivalenz der Protonen aufgehoben und man erwartet in diesem Bereich mehrere Signale. Bei 220 ppm ist das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der CO-Gruppe ebenfalls als Singulett zu erkennen. Die kleineren, als ssb bezeichneten Signale befinden sich zu den beschriebenen Hauptsignalen in einem Abstand, der einem n-fachen der Rotationsfrequenz der Probe entspricht, und werden damit als die in Festkörper-NMR-Spektren häufig auftretenden Seitenbänder identifiziert. Die nicht vollständig lösliche Polymerprobe (**B**) (Abbildung 5-3 b) enthält laut Analyse der NMR-Spektren ein 1:1.7 Gemisch eines streng alternierenden Polyketons und orthorombischen Polyethylens mit wenigen monoklinen und amorphen Anteilen. Bei der löslichen Probe (**A**) (Abbildung 5-3 a) handelt es sich um ein streng alternierendes Polyketon.



Abbildung 5-3: 75 MHz ¹³C-CP/MAS-Festkörper NMR Spektren: a) reines Polyketon, b) ein Gemisch (ca. 1:1,7) von Polyketon und Polyethen (PE). Der Bereich von 26 bis 42.5 ppm ist in b) vergrößert dargestellt. Die Signale der versch. kristallinen und amorphen Formen des PE sind mit Pfeilen markiert. Rotationsseitenbänder (ssb = spinning side band) der Carbonyl-C-Atome sind mit 0, die der CH₂-Atome mit 0 gekennzeichnet. Für beide Spektren gilt: RO = 5.515 kHz, T = 301 K, Wartezeit = 10 s. a) NS = 4290, b) NS = 2916

In Abbildung 5-4 ist das Festkörper-NMR-Spektrum im Bereich des CO-Signals gezeigt. Auf der linken Seite (Abbildung 5-4 a bis 5-4 c) das der löslichen Polyketon-Probe und auf der rechten Seite (Abbildung 5-4 d bis 5-4 f) das der nicht komplett löslichen Polyketon/Polyethylen Probe. Den gemessenen Spektren (Abbildung 5-4 a 5-4 d, "gemessen") werden, mit Hilfe des GLINFIT Deconvolutionsprogrammes von Bruker, Lorentz-Linien so angepasst (Abbildung 5-4 a und 5-4 d, "simuliert"), dass eine möglichst exakte Deckung mit den gemessenen Profilen entsteht. Die Differenzspektren, die durch Abziehen der beiden Kurven voneinander entstehen und angeben wie groß die Abweichung zwischen den gemessenen und den simulierten Spektren ist, sind in Abbildung 5-4 b und 5-4 e dargestellt. Das zustande kommen der simulierten Linien ist in Abbildung 5-4 c und 5-4 f dargestellt. Um das Signal der "reinen" Polyketonprobe zu simulieren sind drei verschiedene gerechnete Spektren notwendig. Die zwei Linien mit den Verschiebungen von 210.0 ppm und einer Halbwertsbreite von 63 Hz und von 210.4 ppm mit einer Halbwertsbreite von 67 Hz sind dem kristallinen Anteil des Polyketons zuzuordnen. Das dritte Signal mit einer Verschiebung von 208.8 ppm und einer Halbwertsbreite von 120 Hz stammt aus dem amorphen Anteil des Polyketons.

Simuliert man das Spektrum der Probe des Polyethylen/Polyketon Gemischs sind nur zwei gerechnete Spektren notwendig, um ein zu 95.9 % mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmendes Resultat zu erhalten. Sowohl dem kristallinen als auch dem amorphen Anteil des Polyketons ist hier jeweils nur ein Signal zuzuordnen. Das Signal des CO-Kohlenstoffatoms weist eine Verschiebung von 210.4 ppm mit einer Halbwertsbreite von 50 Hz auf und das Signal des amorphen Polyketons liegt bei 209.3 ppm und hat eine Halbwertsbreite von 200 Hz. Dieser Vergleich zeigt, dass das Polyketon im Gemisch mit Polyethylen zum einen weniger amorphe Anteile enthält, was an der großen Halbwertsbreite des Signals für amorphes Polyketon in Abbildung 5-9 f zu erkennen ist. Zum anderen ist der kristalline Anteil des Polyketons im Gemisch einheitlicher als im "reinen" Polyketon. Für die Simulation des kristallinen Anteils im Gemisch ist nur eine Kurve notwendig, wo hingegen zwei Kurven nötig im "reinen" Polyketon und damit zwei unterschiedliche Kristallisationsformen vorhanden sein müssen.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die Bereiche der CH₂-Signale gefunden (ohne Abbildung).



Abbildung 5-4: ¹³C-CP/MAS-NMR-Teilspektren im Bereich der CO-Signale: a) bis c) Spektren der Probe von reinem Polyketon, d) bis f) Spektren der Polyketon/Polyethylen-Probe. Den gemessenen Linien (Spektrum a) und d) "gemessen") werden mit Hilfe von GLINFIT (Deconvolution-Programm) von Bruker Lorentzlinien so angepasst, dass eine möglichst exakte Deckung mit den gemessenen Profilen entsteht. Die Differenz der gemessenen und simulierten Spektren ist in b) und e) dargestellt. Das simulierte Spektrum der Polyketon-Probe besteht aus drei Linien - siehe c), das der Polyketon/Polyethen-Probe aus zwei Linien - vergl. f). Breite Signale können von den amorphen Anteilen, schmale von den kristallinen Fragmenten der Polymere herrühren. Ähnliches wurde auch für die Bereiche der CH2-Signale (ohne Abb.) gefunden.

5.3 IR-Spektroskopie

In der IR-Spektroskopie lassen sich Polyketone in erster Linie an der charakteristischen Bande für CO $v_{C=0} \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ und der CH-Valenzschwingung $v_{CH} \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ identifizieren (siehe Abbildung 5-5).



Abbildung 5-5: IR-Spektrum (KBr) eines streng alternierenden Polyketons.

Auch statistische und streng alternierende Polyketone können theoretisch mittels IR-Spektroskopie unterschieden werden. Sind mehr als drei CH₂-Gruppen benachbart, was sowohl in einem statistischen Polyketon als auch in Polyethylen der Fall ist, tritt im IR-Spektrum eine Rocking-Bande um $v_{CH} = 718$ cm⁻¹ auf (siehe Abbildung 5-6). Letztendlich kann jedoch nur durch Festkörper-NMR-Spektren eindeutig belegt werden, ob es sich tatsächlich um ein statistisches Polyketon oder um ein Gemisch aus einem statistischen Polyketon mit Polyethylen handelt.



Abbildung 5-6: IR-Spektrum (KBr) eines streng alternierenden Polyketons mit Polyethylen.

Abbildung 5-7 zeigt die IR-Spektren drei verschiedener Polymere im Bereich der Rocking-Bande. Das schwarze Spektrum (streng alternierendes Polyketon) weist keine Rocking-Bande auf. Das Spektrum von Polyethylen (blau) zeigt das charakteristische Dublett (ein Dublett entsteht immer dann, wenn das Polymer neben amorphen auch kristalline Anteile enthält) bei ca. 720 cm⁻¹. Das rote Spektrum wurde von einer Probe eines Gemisches aus einem streng alternierenden Polyketon mit Polyethylen aufgenommen.



Abbildung 5-7: IR-Spektren (KBr) im Bereich der Rocking-Bande eines Polyketons (schwarz), eines Polyethylens (blau) und eines Gemischs aus Polyketon mit Polyethylen (rot).

5.4 Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die DSC ist eine physikalisch-chemische Analysenmethode zur Bestimmung der Temperaturfunktionen von physikalisch-chemischen Größen, mit deren Hilfe Rückschlüsse möglich sind auf Phasenumwandlungen, Reaktionskinetik, Stabilität von Reaktionsgemischen, thermisches Verhalten von Kunststoffen, Kristallstrukturen und deren Umwandlungspunkten bei Metallen und Nichtmetallen.

Die DSC-Diagramme in Abbildung 5-8 zeigen die experimentell bestimmten Kurven dreier verschiedener Polymerproben. Die grüne Kurve zeigt das DSC-Diagramm eines vollständig in HFIP löslichen Polymers **A**. Anhand des Schmelzpunktes von 240 °C konnte diese Probe als ein reines streng alternierendes Polyketon identifiziert werden. Die blaue Kurve zeigt das Spektrum eines nicht komplett in HFIP löslichen Polymers **B**. Aufgrund der gemessenen Schmelzpunkte von 240 °C und 125 °C kann geschlossen werden, dass es sich bei dieser Probe um ein Gemisch aus einem streng alternierenden Polyketon mit Polyethylen handelt. Die rote Kurve zeigt das Spektrum der aus Polymer **B** isolierten, nicht vollständig in HFIP löslichen Fraktion **C**. Anhand des Schmelzpunktes von 125 °C wird diese Probe als Polyethylen identifiziert.

Auch mit Hilfe der DSC konnte somit anhand der Schmelzpunkte von 240 °C für streng alternierende Polyketone und 125 °C für Polyethylen eindeutig gezeigt werden, dass es sich um ein Gemisch aus einem streng alternierenden Polyketon und Polyethylen und nicht um ein statistisches Polyketon handelt.



Abbildung 5-8: DSC-Spektren von drei verschiedenen Polymeren. **A:** In HFIP vollständig lösliches Polymer mit einem Schmelzpunkt von 240 °C (reines PK). **B:** In HFIP nicht vollständig lösliches Polymer mit den Schmelzpunkten von 240 °C und 125 °C (Gemisch aus PK und PE). **C:** In HFIP unlösliche Fraktion aus **B** mit einem Schmelzpunkt von 125 °C (PE).

5.5 MALDI-MS und Gelpermeationschromatographie GPC

Die Länge der Polymerketten und die Molekulargewichtsverteilung von Polymeren kann über die MALDI-Massenspektrometrie und über die Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden.

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Massenspektrometrie ist ein Verfahren zur Ionisierung von Molekülen. Es erwies sich seit seiner Entwicklung in den 1980er Jahren als besonders effektiv für die Massenspektrometrie an großen Molekülen und Polymeren sowie Biopolymeren.

Alle synthetisierten Polyketone zeigen im MALDI-Massenspektrum ähnliche breite Verteilungen mit mittleren Molekulargewichten (Mw) von durchschnittlich 5000 D.

Aus allen synthetisierten Polyketonen wurden exemplarisch einige Proben ausgewählt die zusätzlich zur MALDI-Massenspektrometrie auch mittels GPC charakterisiert wurden.

Bei der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) handelt es sich um eine Art der Flüssigchromatographie ähnlich der HPLC. Die Trennung findet hier jedoch aufgrund der Größe (genauer: dem hydrodynamischen Volumen) der Moleküle in Lösung statt. Weitere Bezeichnungen sind Größenausschluß-Chromatographie oder englisch Size Exclusion Chromatography (SEC). Typische Anwendungen sind Charakterisierungen jeglicher Art von Makromolekülen wie synthetische Polymere, Biopolymere (z.B. Polysaccharide) und Proteine. Die GPC ermittelt je nach Detektor die Molmassenmittelwerte (M_n, M_w, M_z), Polydispersität, Viskosität η , Konformation und Radienverteilung (R_g, R_h) der Polymerprobe. Nach Aufnahme der Molekulargewichtsverteilung und Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes (Mw) durch die MALDI- Massenspektrometrie ergeben sich für Mw Werte von 4500 bis 9000 D.

Bestimmt man das mittlere Molekulargewicht und die Polydispersität (PD) derselben Polymere mittels der GPC erhält man für Mw Werte von 418 bis 612 kD und Polydispersitäten zwischen 1.9 und 4.7 (Tabelle 5.1 und Abbildung 5-9).

Kurve	Cokat.	Т [°С]	t [h]	LM	Druck Ethen/CO [bar]	MALDI [D]	GPC Mw [D]	PD
1	-	60	20	CH_2Cl_2	40 / 10	4500	553000	3.22
2	-	60	20	Toluol	40 / 10	6500	541000	4.69
3	BPh ₃	60	17	MeOH	40 / 10	6500	418000	2.43
4	-	30	19	Toluol	40 / 10	9000	432400	1.89
5	$B(C_{6}F_{5})_{3}$	60	42	CH_2Cl_2	40 / 10	4500	612000	3.19
6	-	60	20	Toluol	15 / 5	n. b.	517000	3.02
7	PPh ₃	60	20	Toluol	40 / 10	n. b.	662000	17.25
8	-	30	66	Toluol	40 / 10	n. b.	563000	5.52

Tabelle 5.1: MALDI vs GPC.

Die Diskrepanz der Ergebnisse für die Molekulargewichte aus der MALDI-Massenspektrometrie und der GPC liegt an der breiten Verteilung der Polyketone. Ab einer Polydispersität größer 1.3 ^[58] können die größeren und damit schwereren Moleküle vom Detektor in der MALDI- Massenspektrometrie nicht mehr erfasst werden. Das ermittelte Molekulargewicht fällt dadurch zu niedrig aus.

Interessant wäre an dieser Stelle, die einzelnen Fraktionen der Polymere in der GPC nach der Größe zu trennen, was zu annähernd monodispersen bzw. sehr engen Verteilungen führen sollte, und diese dann einzeln mittels MALDI zu vermessen. Damit wäre eine absolute Bestimmung der Molekulargewichte möglich.

In Abbildung 5-9 sind GPC-Spektren von vier ausgewählten Polymeren zu sehen. Die Zuordnung zeigt Tabelle 5.1 (Von den in Tabelle 5.1 aufgeführten Proben sind nur die Kurven 1 bis 4 in Abbildung 5-9 dargestellt). Alle Polymere zeigen eine breite Molekulargewichtsverteilung. Die unterschiedlichen Synthesebedingungen und Cokatalysatoren zeigen, bei diesen exemplarisch ausgewählten Proben, keinen signifikanten Einfluss auf die Kettenlänge und die Molekulargewichtsverteilung der Polymere. Die bei 30 °C synthetisierte Probe weist eine minimal engere Verteilung auf.



Abbildung 5-9: GPC-Molekulargewichtsverteilungen einiger Polymere, gemessen gegen PMMA.

Des Weiteren wurden Polymerproben gemessen, welche durch unterschiedliche Katalysatoren synthetisiert wurden. Dabei zeigt sich ein Einfluss der *N*,*O*-Chelatliganden auf die Molekulargewichtsverteilung der Polyketone. Eine Übersicht ist in Tabelle 5.2 gegeben.

Katalysator	Mw (10 ³) des Polyketons	PD des Polyketons
[Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L1], K1	541	4.96
[Ni(Mesityl)(PPh ₃)L1], K3	389	3.06
[Ni(Mesityl)(PPh ₃)L2], K4	707	3.19
[Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L4], K5	117	4.27
[Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L3], K6	195	4.42
[Ni(o-Tolyl)(PPh ₃)L1(C ₃ H ₇)*], K9	196	6.66

Tabelle 5-2: Mw und PD von Polyketonen welche mit unterschiedlichen Katalysatoren synthetisiert wurden.*Der Ligand trägt anstatt der C_3F_7 -Gruppe (L1) eine C_3H_7 -Gruppe in der Position R⁴.

5.6 GC-MS

Unter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) versteht man die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer. Im Gaschromatographen werden einzelne Substanzen eines Gemisches nach ihrer Verweildauer auf der Säule aufgetrennt und anschließend im Massenspektrometer identifiziert.

Mit Hilfe der GC-MS wurden in dieser Arbeit die während der Katalyse gebildeten Ethenoligomere nachgewiesen und eindeutig charakterisiert. Dazu wurde die Toluollösung, die nach dem Abfiltrieren der synthetisierten Polymere erhalten wurde direkt, ohne weitere Aufarbeitung, in die GC-MS Messung gegeben.

Die GC-MS Messungen zeigen außerdem, dass es sich bei den gebildeten Oligomeren tatsächlich und ausschließlich um Ethenoligomere handelt. Ketonoligomere sind in der Toluollösung nicht nachzuweisen. Dies konnte auch durch IR-Messungen der Toluollösung bestätigt werden. Eine CO-Bande, die auf die Anwesenheit von Ketonverbindungen hinweist ist nicht vorhanden.

Einige Fraktionen wurden detailliert untersucht und die Ergebnisse mit der Spektrendatenbank abgeglichen. Bei den gebildeten Oligomeren von C_6H_{12} bis C_9H_{18} handelt es sich um (*E*)-4-Dodecen, (*Z*)-7-Hexadecen und (*E*)-5-Octadecen. Ein Vergleich mit den entsprechenden Ketonoligomeren der Spektrendatenbank brachte keinerlei Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

5.7 Fazit

An Hand der vielfältigen Möglichkeiten, die eine moderne Analytik bietet, konnte eindeutig gezeigt werden, dass neben einem streng alternierenden Polyketon während der Katalyse auch die Entstehung von Polyethylen katalysiert wird. Gleichzeitig konnte mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie die Bildung eines statistischen Polyketons mit Sicherheit ausgeschlossen werden, was alleine durch IR-Spektren nicht möglich gewesen wäre. In den IR-Spektren gibt die Rocking-Schwingung nur den Hinweis, dass im Polymer mehr als drei CH₂-Gruppen benachbart sind.

Anhand der DSC konnten eindeutig die zwei Schmelzpunkte der Polymere Polyketon und Polyethylen unterschieden und damit ebenfalls die Bildung eines statistischen Polyketons ausgeschlossen werden.

GPC Mittels der konnte. relativ PMMA. die Kettenlänge und die zu Molekulargewichtsverteilung einiger Polyketone bestimmt werden. Anhand der exemplarisch ausgewählten Proben konnte kein Einfluss der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen auf die Kettenlänge oder die Molekulargewichtsverteilung festgestellt werden. Ob die Bildung von Polyethylen einen Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung des Polyketons hat, kann noch nicht gesagt werden.

Angaben zur Kettenlänge, Molekulargewichtsverteilung und der Struktur des Polyethylens können, aus den oben genannten Gründen, nicht gegeben werden. Die Aufnahme von GPC-Spektren einer isolierten Polyethylenprobe sind zur Zeit in Arbeit.

Durch die GC-MS konnten die Ethenoligomere identifiziert und auch charakterisiert werden. Die Bildung von Ketonoligomeren konnte sowohl durch GC-Massenspektrometrie als auch durch IR-Spektroskopie ausgeschlossen werden.

6 Experimentelles

6.1 Vorbemerkungen

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne Arbeitsweise: Aufarbeitung direkt eingesetzt: Nickel(II)bromid (Acros Organics), Butyllithium (Aldrich), Bortrifluoridethyletherat (Fluka), Epichlorhydrin (Fluka), 2-Pyrrolidinon (Aldrich), Diethylsulfat (Merck), Cyanessigsäure(m)ethylester (Fluka), Perfluorbuttersäurechlorid (Alfa Aesar), Trifluoressigsäureanhydrid (Riedel-de-Haen), p-Fluorbenzonitril (Fluka), Benzonitril (Fluka), Nickel(II)chlorid-Hexahydrat (Merck), Nickel(II)acetat-Tetrahydrat, Acetonitril (Merck), Dimethylaminopyridin (Acros Organics), Kalium-t-butoxylat (Acros Organics), o-Bromtoluol (Merck), Hexafluorisopropanol (ABCR GmbH), Triphenylboran (Fluka), Perfluortriphenylboran (Lancaster). Norbornen (Fluka), Norbornadien (Fluka), Triethoxyvinylsilan (Aldrich), Cyclopenten (Fluka) und Acrylnitril (Acros Organics) wurden vor der Verwendung getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss aufbewahrt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert bzw. nach den allgemein üblichen Verfahren absolutiert. Reaktionen erfolgen, falls erforderlich, in ausgeheizten und mit Stickstoff belüfteten Apparaturen unter Sauerstoff-und Feuchtigkeitsausschluss.

Nuclear-Magnetic-Resonance (NMR): Die NMR-Messungen wurden an einem Advance DRX 200 bzw. 500 NMR-Spektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen wurden die Proben in einem nicht standardisierten Deuterochloroform gelöst. Die Resonanzsignale der Restprotonen wurden daher auf $\delta_{\rm H}$ = 7.28, die der Kohlenstoffatome auf $\delta_{\rm C}$ = 77.0 ppm kalibriert. Für die Signalstrukturen der ¹H-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett von Dublett, tt = Triplett von Triplett, m = Multiplett. *Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS):* Es wurde hierbei ein System der Firma Varian verwendet, wobei als Gaschromatograph ein Varian 3800 mit einer 30 m langen Glaskapillarsäule CP 5860 mit Helium 5.0 als Trägergas zum Einsatz kam. Als massenspektrometrische Einheit wurde ein Varian Saturn 2000 im Electron-Impact (EI) -Modus verwendet.

Massenspektrometrie: Die EI- und FAB-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 8200 aufgenommen.

Matrixunterstützte Laserdesorption (MALDI): MALDI-Spektren wurden an einem Bruker Daltonics III aufgenommen. Das Probeneinlass-System ist eine SCOUT 384 Ionenquelle. Es erfolgte eine Ionisation mit "time-of-flight" Detektion. Der Massenbereich erstreckt sich über 1000 bis < 150000 Da

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die Messungen der Proben wurden von der Firma Polymer Standards Service (PSS) in Mainz unter folgenden Analysenbedingungen durchgeführt:

Eluent:	Hexafluorisopropanol (HFIP) mit 0.05 M Kaliumtrifluoracetat (KTFAc)
	verwendet.
Säulen:	PSS-PFG, 7 µm Partikelgröße, 100 Å, 8.0 x 300 mm
	PSS-PFG, 7 µm Partikelgröße, 1000 Å, 8.0 x 300 mm
Pumpe:	TSP P1000 HPLC-Pumpe
Fluß:	1.0 mL/min
Injektionssystem:	TSP AS 3000 mit 100 μL Injektionsvolumen
Temperatur:	23 °C
Detektoren:	TSP UV2000 bei 300 nm (nicht auswertbar)
	Shodex Differentialrefraktometer RI 71
Auswertung:	PSS-WinGPC Version 7.2

Zum Teil wurden die Polymerproben auch im Department of Polymer Chemistry der technischen Universität Eindhoven unter ähnlichen Bedingungen wie oben angegeben vermessen.

6.2 Darstellung der Liganden

6.2.1 Triethyloxoniumtetrafluoroborat (Meerwein-Salz) [59]

$[Et_3O]^+BF_4^-$

C₆H₁₅BF₄ 173.83 g/mol

In einem 550 mL Kolben werden inert 100 mL abs. Diethylether vorgelegt und 0.5 mol (70 g, 63 mL) Bortrifluoridethyletherat zugegeben. Es werden 0.375 mol (35 g, 30 mL) Epichlorhydrin so zugetropft, dass die Lösung siedet und anschließend wird 1.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird als weißer Feststoff inert abfiltriert. **Ausbeute**: 61.3 g, 94 % der Theorie. 6.2.2 5-Ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyrrol (1) [31, 60]



C₆H₁₁NO 113.05 g/mol

In einem 500 mL Kolben werden 0.35 mol (61.00 g) Meerwein-Salz inert in abs. Dichlormethan gelöst vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 0.27 mol (23 g, 20 mL) 2-Pyrrolidinon in 80 mL absolutem Dichlormethan gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf 0 °C gekühlt und langsam mit 5 M Kaliumcarbonatlösung versetzt. Es wird über Celite filtriert. Der Niederschlag wird mit Dichlormethan gewaschen und anschließend mit kaltem Wasser zweimal extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird bei 55 °C und 40 mbar destilliert. Ausbeute: 25.3 g, 83 % der Theorie.

Alternative Synthese für 1

1 mol (154.18 g) Diethylsulfat und 1 mol (85.10 g) 2-Pyrrolidinon werden unter Rühren drei Tage auf 60 °C erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird die gleiche Volumenmenge Diethylether zugegeben und das Gemisch wird langsam mit 1 mol Na₂CO₃ (gesättigte Lösung) versetzt. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert und anschließend wird die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird bei 55 °C im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 80.3 g, 71 % der Theorie.

¹**H NMR** (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 1.08 (t, 3H, (6)); 1.79 (m, 2H, (2)); 2.22 (m, 2H, (3)); 3.42 (m, 2H, (1)); 3.96 (q, 2H, (5))

¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 14.8 (6); 23.44 (2); 31.44 (3); 55.24 (1); 64.08 (5); 173.39 (4)

6.2.3 Ethyl-2-cyano-2-(pyrrolidin-2-yliden)acetat (2) [31, 60]



C₉H₁₁N₂O₂ 179.07 g/mol

0.23 mol (25.45 g) 1 und 0.7 mol (79.17 g, 62 mL) Cyanessigsäureethylester (bzw. 69.4 mol Cyanessigsäuremethylester) werden in einem Erlenmeyerkolben zusammengegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Die entstandenen Kristalle werden abgesaugt und aus Dichlormethan/Hexan (6:5) umkristallisiert.

Ausbeute: 38.7 g, 94 % der Theorie.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 1.32 (t, 3H, (8)); 2.16 (m, 2H, (2)); 2.97 (m, 2H, (3)); 3.74 (m, 2H, (1)); 4.22 (m, 2H, (7)); 8.99 (s, 1H, NH)
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 14.83 (8); 21.39 (2); 33.69 (3); 49.49 (1); 60.68 (7); 67.80 (5); 119.29 (9); 168.45 (6); 174.33 (4)
FAB MS [M/z]: 181

6.2.4 (E)/(Z)-(Pyrrolidin-2-yliden)acetonitril (3) [31, 60]



C₆H₈N₂ 108.06 g/mol

0.08 mol (15 g) **2** werden in 1 M Natronlauge suspendiert und bei 100 °C gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird auf 0 °C gekühlt und mit konz. Salzsäure decarboxyliert. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonat neutralisiert und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 6.2 g, 72 % der Theorie.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.03 (m, 2H, (2)); 2.56 (t, 2H, (3)); 2.76 (t, 2H, (3)); 3.45 (m, 2H, (1)); 3.70 (s, 1H, (7)); 3.99 (d, 1H, (7); 5.46 (s, 1H, NH)
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 23.03 (2); 23.47 (2); 31.55 (3); 32.14 (3); 47.43 (1); 47.79 (1); 52.88(5); 55.05 (5); 121.65 (6); 123.32 (6); 168.24 (4); 168.65 (4)
IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 3279.7 N–H, 2213.7 C=N, 1590.7 C=C
EI MS [M/z]: 108, 80

6.2.5 (Z)-4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-3-oxo-2-(pyrrolidin-2-yliden)hexannitril (L1)^[31]



C₁₀H₇F₇N₂O 304.02 g/mol

10 mmol (1.08 g) **3** werden inert in abs. Toluol gelöst, im Eisbad gekühlt und mit 10 mmol (1.0 g, 1.4 mL) Triethylamin versetzt. Anschließend werden langsam 10 mmol (3 g, 1.9 mL) Perfluorbuttersäurechlorid zugetropft.

Am nächsten Tag wird das ausgefallen Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumchlorid getrocknet und einrotiert. Anschließend wird aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 1.95 g, 65 % der Theorie.

¹**H NMR** (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.28 (q, 2H, (2)); 3.18 (t, 2H, (3)); 3.95 (t, 2H, (1)); 10.74 (s, 1H, N**H**)

¹³C- NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]:178.55 (**6**), 116.51 (**5**), 110.23 (**10**), 51.19 (**1**), 35.24 (**3**), 20.20 (**2**); C7, C8 und C9 sind durch die C-F-Kopplung zustande kommende sehr starke Verbreiterung der Signale nicht identifizierbar.

¹⁹**F NMR** (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -80.82 (t, 3F, (9)), -117.74 (q, 2F, (8)), -126.58 (s, 2F, (7))

IR (KBr), v [cm⁻¹]: 3279.7 N−H, 2212.5 C≡N, 1641.5 C=O, 1590.4 C=C

FAB MS [M/z]: 304

EI MS [M/z]: 304, 135

6.2.6 (Z)-4,4,4-trifluoro-3-oxo-2-(pyrrolidin-2-yliden)butannitril (L2) [31]



C₈H₇F₃N₂O 204.04 g/mol

9.26 mmol (1 g) **3** werden inert in abs. Toluol gelöst mit 9.3 mmol (1.2 mL, 0.9 g) Triethylamin versetzt und im Eisbad gekühlt. Bei 0 °C werden langsam 18.52 mmol (2.6 mL, 1.94 g) Trifluoressigsäureanhydrid zugegeben. Nach zehnminütigem Rühren im Eisbad wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird mehrmals mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.9 g, 52 % der Theorie.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.26 (q, 2H, (2)), 3.15 (t, 2H, (3)), 3.39 (q, 2H, (1)), 10.56 (s, 1H, NH)
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 20.32 (2), 35.05 (3), 51.11 (1), 74.97 (5), 116.60 (6), 120.50, 118.20, 115.90 (t, ¹J_{CF} 288 Hz, (7)),177.03(8), 178.33 (4)
¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.59 MHz), δ [ppm]: - 74.71
IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 3283.9 N–H, 2208.0 C=N, 1652.1 C=O, 1604.6 C=C
FAB MS [M/z]: 204

6.2.7 (E)-3-amino-3-(4-fluorophenyl)acrylnitril (5) [61]



C₉H₇FN₂ 162.08 g/mol

0.05 mol (6 g) *p*-Fluorbenzonitril, 0.1 mol (4.16 g, 5.3 mL) Acetonitril werden in 1L Toluol gelöst und über einen Zeitraum von etwa 5 Stunden mit 0.15 mol (17 g) Kalium*tert*butoxylat versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 7.4 g, 92 % der Theorie.

¹**H NMR** (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 7.52 (m, 2H, (**6** u. **8**)), 7.31 (m, 2H, (**5** u. **9**)), 5.06 (s, 2H, N**H**), 4.20 (s, 1H, C=C**H**)

¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 165.64 (d, (7), ¹J_{CF} 573Hz), 163.64 (s, (3)), 130.30 (s, (4)), 128.53 (d, (5 u. 9), ₃J_{CF} 36 Hz), 119.89 (s, (2), 116.56 (d, (6 u. 8), ²J_{CF} 23Hz), 64.01 (s, (1))

¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -109.38 (1F, s)

IR (KBr), v [cm⁻¹]: 3517.7 N−H, 2189.9 C≡N, 1652.1 C=O, 1604.6 C=C **FAB MS** [M/z]: 162





C₁₃H₆F₈N₂O 358.04 g/mol

10 mmol (1.6 g) **5** werden inert in 80 ml abs. Toluol gelöst und mit 15 mmol (1.5 g, 2 mL) Triethylamin versetzt. Anschließend werden langsam 15 mmol (3.4 g) Perfluorbuttersäurechlorid zugetropft. Nach einer Woche Rühren werden nach DC-Kontrolle weitere 6 mmol (1.5 g) Perfluorbuttersäurechlorid und 6 mmol (0.6 g, 0.8 mL) Triethylamin zugegeben.

Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag das entstandene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird vor Entfernen des Lösungsmittels über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Et₂O/Hexan erhält man das Produkt in Form weißer Kristalle.

Ausbeute: 2.2 g, 63 % der Theorie.

¹**H NMR** (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 10.93 (s, 1H, NH, (15)), 7.66 (m, 2H, (13 u. 9)), 7.26 (m, 2H, (12 u. 10), 6.99 (s, 1H, NH, (14))

¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 80.1 (C=*C*-CN,(**2**)); 109.9 (tt, ${}^{1}J_{FC} = 268$ Hz, ${}^{2}J_{FC} = 32$ Hz, *C*F₂-CF₃, (**5**)); 116.1 (CN, (**7**)); 116.8 (d, ${}^{2}J_{FC} = 22$ Hz, *m*-C, (**10** u. **12**)); 118.8 (t, ${}^{2}J_{FC} = 33$ Hz, CF₃, (**6**)); 129.1 (d, ${}^{4}J_{FC} = 3.4$ Hz, *i*-C, (**8**)); 130.5 (d, ${}^{3}J_{FC} = 9.2$ Hz, *o*-C, (**9** u. **13**)); 165.4 (d, ${}^{1}J_{FC} = 256$ Hz, *p*-C, (**11**)); 174.1 (C-NH₂, (**1**)); 180.4 (t, ${}^{2}J_{FC} = 25$ Hz, CO, (**3**)).

¹⁹**F NMR** (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -80.7 (t, ${}^{4}J_{FF} = 9.2$ Hz, 3F, CF₃, (**6**)); -105.0 (tt, ${}^{3}J_{HF} = 8$ Hz, ${}^{4}J_{HF} = 5$ Hz, 1F, *p*-CF); -116.5 (qa, ${}^{4}J_{FF} = 9.3$ Hz, 2F, CO-CF₂, (**4**)); -126.2 (s, 2F, CF₂-CF₃, (**5**))
IR (KBr), v [cm⁻¹]: 3304, 3161 (s, N-H); 2221 (vs, C≡N); 1635 (vs, C=O); 1605 (m, C=C)
FAB MS [M/z]: 359
Elementaranalyse (CHN) berechnet [%]: 43.59 C, 1.69 H, 7.82 N gefunden [%]: 43.34 C, 1.65 H, 7.66 N

6.2.9 (E)-3-amino-3-phenylacrylnitril (6) [61]



C₉H₈N₂ 144.09 g/mol

0.05 mol (5.2 g) Benzonitril und 0.09 mol (4.1 g) Acetonitril werden in 1 L Toluol zusammengegeben. Über einen Zeitraum von ca. 5 Stunden werden sukzessive 17 g (0.15 mol) Kaliumtertbutoxylat zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag mit gesättigter gewaschen. Die organische Phase Natriumhydrogencarbonatlösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 4.8 g, 66 % der Theorie.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 7.50 (m, 5H, (Aromat)), 5.08 (s, 2H, NH), 4.24 (s, 1H, (C=CH))
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 162. 15 (1), 135.77(5), 131.37 (7), 129.41 (9 u. 5), 128.07 (6 u. 8), 126.45 (3) 63.77 (2)
IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 3355.1 N–H, 2182.8 C=N, 1639.7 C=C
EI MS [M/z]: 144, 129, 117,104

6.2.10 (E)-3-amino(diboc)-3-phenylacrylnitril (7)



C₁₉H₂₄N₂O₄ 344.15 g/mol

5.55 mmol (0.8 g) **6** werden in abs. Dichlormethan gelöst und mit 14.5 mmol (1.5 g, 2 mL) Triethylamin und 0.4 mmol (50 mg) DMAP versetzt. 14.5 mmol (3.24 g) DiBoc werden in abs. Dichlormethan gelöst und bei 0 °C zur Eduktlösung langsam zugetropft. Es wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit demin. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird aus Ethylacetat/Hexan (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.72 g, 89 % der Theorie.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 7.47 (m, 5H, (Aromat)), 5.76 (s, 1H, CH), 1.40 (s, 18H, 6 CH₃)
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 156.13 (4), 149.88 (3), 135.62 (7), 131.52 (10), 129.45 (8), 126.45 (9), 115.61 (6), 95.67 (2), 84.58 (5), 28.03 (1)
FAB MS [M/z]: 344
IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 2216.1 C≡N, 1810.8 C=O, 1775.0 C=C

6.2.11 (Z)-2-(amino(phenyl)methylene)-4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-3-oxohexannitril (L4)



C₁₃H₇N₂OF₇ 340.05 g/mol

4.8 mmol (0.7 g) **6** werden inert in abs. THF gelöst und anschließend mit 6.7 mmol (0.75 g, 0.9 mL) NEt₃ versetzt. Dann werden unter Rühren 6.7 mmol (1.55 g, 1 mL) Perfluorbuttersäurechlorid langsam zugetropft. Nach drei Wochen Rühren bei Raumtemperatur werden weitere 4 mmol (0.93 g, 0.6) mL Perfluorbuttersäurechlorid und 4 mmol (0.4 g, 0.5 mL) NEt₃ zugegeben.

Nach weiteren drei Wochen Rühren bei Raumtemperatur wird das entstandene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird vor Entfernen des Lösungsmittels über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Et₂O/Hexan erhält man das Produkt in Form weißer Kristalle.

Ausbeute: 0.92 g, 56 % der Theorie.

¹**H NMR** (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 10.94 (s, 1H, NH, (15)), 7.61 (m, 5H, Aromat), 6.93 (s, 1H, NH, (14))

¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 80.1 (C=*C*-CN, (**2**)); 109.9 (t, ${}^{2}J_{FC}$ = 32 Hz, *C*F₂-CF₃, (**5**)); 116.2 (CN, (7)); 116.5 (t, ${}^{2}J_{FC}$ = 34 Hz, CF₃, (**6**)); 118.8 (t, ${}^{2}J_{FC}$ = 33 Hz, CO-*C*F₂, (**4**)); 127.8 (*o*-C, (**9** u. **13**)); 129.4 (*m*-C,(**10** u. **12**)); 133.0 (*p*-C, (**11**)); 133.1 (*i*-C, (**8**)); 175.2 (C-NH₂, (**1**)); 180.4 (t, ${}^{2}J_{FC}$ = 25 Hz, CO; (**3**)) ¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -80.7 (t, ${}^{4}J_{FF}$ = 9 Hz, 3F, CF₃, (**6**)); -116.5 (qa, ⁴J_{FF} = 9 Hz, 2F, CO-CF₂, (**4**)); -126.1 (s, 2F, CF₂-CF₃, (**5**)) IR (KBr), v [cm⁻¹]: 3313, 3184 (s, N-H); 2214 (vs, C≡N); 1657 (vs, C=O); 1632 (s, C=C)
EI MS [M/z]: 340
Elementaranalyse berechnet [%]: C: 45.90, H: 2.07, N: 8.23 gefunden [%]: C: 45.92, H: 2.17, N: 8.20

6.3 Darstellung der Precursorkomplexe

6.3.1 Dibromobistriphenylphosphannickel(II) (4) [62]



C₃₆H₃₀Br₂Ni 743.07 g/mol

100 mmol (32 g) Nickelbromid-Hexahydrat werden in Ethanol gelöst. Die Lösung wird filtriert und zu 200 mmol (52 g) in Isopropanol gelöstem Triphenylphosphan gegeben. Man erhält (4) als grünen Feststoff, der abgesaugt erst mit Ethanol und anschließend mit Diethylether gewaschen wird.

Ausbeute: 58.8 g, 74 % der Theorie.

6.3.2 [NiBr(o-Tolyl)(PPh₃)₂] (19)



C₄₃H₃₇BrNiP₂ 753.96 g/mol

40 mmol (6.8 g, 4.8 mL) *o*-Bromtoluol werden inert in abs. Tetrahydrofuran gelöst und im Isopropanol/Trockeneisbad auf -80 °C gekühlt. 30 mL BuLi (1 M in Tetrahydrofuran) werden langsam zugetropft. Anschließend wird 30 Minuten bei -80 °C und 10 Minuten bei 0 °C gerührt. Parallel werden 40 mmol (30 g) **4** inert in abs. Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Beide Lösungen werden inert zusammengegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das Tetrahydrofuran im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wird mit Methanol versetzt, wobei das Produkt als gelber Feststoff ausfällt. Es wird filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.2 g, 44 % der Theorie.

Alternativ kann die Synthese nach der von *P. Kunz*^[64] angegebenen Literaturvorschrift ^[63]durchgeführt werden.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.11 (s, 3H, CH₃, *o*-tolyl); 5.95 (d, 1H, Aromat);
6.31 (m, 3H, Aromat), 7.37 (m, 2H, PPh₃), 7.55 (m, 13H, PPh₃)
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: n. b.
³¹P NMR (CDCl₃, 81.01 MHz), δ [ppm]: 23.17 (PPh₃)

6.3.3 [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂] (20) [36]



C₄₅H₄₁BrNiP₂ 782.14 g/mol

Die Synthese wurde von Studenten in Anorganischen Praktikum nach dem Vordiplom durchgeführt.

Die Verbindung konnte ohne weitere Aufarbeitung direkt weiterverwendet werden.

Die Synthese wurde im Praktikum in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ^[36] für Dibipyridyldimesitylnickel(II) durchgeführt.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 1.82 (s, 3H, (3)), 2.29 (s, 6H, (1)), 5.73 (s, 2H, (2)), 7.43 (m, 30H, (PPh₃))
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 20.03, 26.03, 68.39, 127.63, 129.12, 132.51
³¹P NMR (CDCl₃, 81.01 MHz), δ [ppm]: 20.70 (PPh₃)

6.4 Darstellung der Katalysatorkomplexe

6.4.1 [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L1] (K1) [31]



C₃₅H₂₈F₇N₂NiOP 714.93 g/mol

1 mmol (0.75 g) **L1** werden inert in abs. Tetrahydrofuran oder Toluol gelöst und mit 1 mmol [NiBr(*o*-Tolyl)(PPh₃)₂] (0.7 g) und 1 mmol (0.1 g, 0.14 ml) Triethylamin versetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das entstandene Triethylaminhydrobromid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen, wobei das Produkt als brauner kristalliner Feststoff ausfällt. Wahlweise kann noch aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0.6 g, 85 % der Theorie.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 1.58 (t, 2H, (2)), 2.51 (s, 3H, (10)), 2.83 (m, 4H (1 u. 3)), 6.44 (m, 4H, (12, 13, 14, 15)), 7.26 (m, 15H, (PPh₃)) ¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 19.42, 24.39, 37.86, 62.29, 121.93, 122.42, 126.84, 127.07, 128.74, 129.03, 134.89, 142.06, 146.99, 147.38, 170.60 ³¹P NMR (CDCl₃, 81.01 MHz), δ [ppm]: 27.51 (PPh₃) ¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -81.14 (t, 3F, (9)); -116.29 (q, 2F, (8)); -126.26 (s, 2F, (7)) IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 2216.1 C≡N, 1583.9 C=O, 1507.7 C=C FAB MS [M/z]: 715

6.4.2 [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L2] (K2) [31]



C₃₃H₂₈F₃N₂NiOP 614.95 g/mol

0.06 mmol (0.5 g) [NiBr(*o*-Tolyl)(PPh₃)₂] und 0.6 mmol (0.12 g) **L2** werden inert in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.06 mmol (0.06 g, 0.08 mL) Triethylamin versetzt. Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag das ausgefallene Triethylaminhydrobromid abfiltriert und das Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Methanol versetzt. Der dabei ausgefallene Komplex wird anschließend aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.28 g, 78 % der Theorie.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 0.96 (q, 2H, (2)), 2.43 (q, 2H, (3)), 2.76 (m, 5H, (1 u. 9)), 6.63 (s, 1H, (13)), 6.64 (s, 1H, (11)), 6.71 (s, 1H, (12)), 7.11 (m, 9H, PPh₃ u. 14)), 7.53 (m, 7H, PPh₃))
¹³C NMR (CDCl₃, 500.13 MHz), δ [ppm]: 20.68, 26.08, 39.01, 63.71, 81.60, 124.28, 130.76, 134.72, 136.74, 143.91, 149.51, 172.68
³¹P NMR (CDCl₃ 200.13 MHz), δ [ppm]: 27.50 (PPh₃)
¹⁹F NMR (C₆D₆, 500.13 MHz), δ [ppm]: -71.88
IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 2208.9 C≡N, 1586.1 C=O, 1514.6 C=C

6.4.3 [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L3] (K6)



C₃₈H₂₇F₈N₂NiOP 768.95

5.5 mmol (2.0 g) **L3** werden inert in abs. Tetrahydrofuran gelöst und mit 5.5 mmol (0.5 g, 0.7 mL) Triethylamin und 5.5 mmol (4.1 g) [NiBr(*o*-Tolyl)(PPh₃)₂] versetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag das entstandene Triethylaminhydrobromid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird aus Methanol umkristallisiert wobei das Produkt in Form von braunen Kristallen (Kristallstruktur) erhalten wird.

Ausbeute: 1.17g, 73 % der Theorie.

Die Synthese verläuft analog der Synthese für K1 und K2 welche nach *Kläui et al.* ^[31] durchgeführt wurde.

¹**H NMR** (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.63 (s, 3H, (14)), 6.54 (m, 4H, (FPh)), 7.38 (m, 19H, (PPh₃ u. 16, 17, 18, 19))

¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 9.02, 26.08, 46.46, 116.09, 123.74, 123.99, 128.45, 128.89, 129.13, 129.82, 130.69, 123.34, 136.13, 137.52, 143.00, 164.63, 166.66, 174.33, 180.48

³¹P NMR (CDCl₃ 81.01 MHz), δ [ppm]: 27.99 (PPh₃)

¹⁹**F NMR** (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -81.05 (t, 3F, (6)), -109.35 (s, 1F), -115.21 (q, 2F, (5)), -126.01 (s, 2F, (4))

IR (KBr), v [cm⁻¹]: 3407.1 N−H, 2212.3 C≡N

FAB MS [M/z]: 769

6.4.4 [Ni(o-Tolyl)(PPh₃)L4] (K5)



C₃₈H₂₈F₇N₂NiOP 750.96 g / mol

0.73 mmol (0.25 g) **L4** und 0.73 mmol (0.55 g) [NiBr(*o*-Tolyl)(PPh₃)₂] werden inert in abs. Toluol gelöst und mit 0.73 mmol (0.1 mL) Triethylamin versetzt. Am nächsten Tag wird das entstandene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.45 g, 82 % der Theorie.

Die Synthese verläuft analog der Synthese für K1 und K2 welche nach *Kläui et al.* ^[31] durchgeführt wurde.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.51 (s, 3H, (14)), 6.54 (m, 4H, 16-19)), 7.23 (m, 20H, (PPh₃ u. 9-13))
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 24.68, 84.09, 122.24, 122.49, 125.69, 127.00, 127.23, 127.63, 128.16, 128.52, 129.19, 129.51
³¹P NMR (CDCl₃, 81.01 MHz), δ [ppm]: 28.04 (PPh₃)
¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -81.06 (t, 3F, (6)), -115.21 (q, 2F, (5)), -126.02

(s, 2F, (**4**))

IR (KBr), v [cm⁻¹]: 3427.3 N−H, 2215.9 C≡N, 1568.2 C=O, 1434.9 C=C

MALDI MS: 751 g / mol

6.4.5 [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1] (K3)



C₃₇H₃₂F₇N₂OPNi 742.95 g/mol

Die Synthese erfolgt analog K1 mit dem entsprechenden Nickelprecursorkomplex [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂].

Kristalle zur Bestimmung der Kristallstruktur konnten aus Toluol erhalten werden.

Ausbeute: 0.53 g, 72 % der Theorie.

Die Synthese verläuft analog der Synthese für K1 und K2 welche nach *Kläui et al.* ^[31] durchgeführt wurde.

¹H NMR (C₆D₆, 200.13 MHz), δ [ppm]: 0.97 (m, 2H, (2)), 2.27 (s, 3H,(11)), 2.53 (t, 2H, (3)), 2.77 (t, 2H, (1)), 2.97 (s, 6H, (10 u. 12)), 6.41 (s, 2H, (14 u. 16)), 7.07 (m, 9H, (PPh₃)), 7.52 (m, 6H, (PPh₃))

¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 20.59, 20.93, 25.75, 39.27, 63.54, 126.82, 128.11, 130.36, 133.59, 134.51, 139.31, 142.13

³¹**P NMR** (C₆D₆, 81.01 MHz), δ [ppm]: 24.94 (**P**Ph₃)

¹⁹**F NMR** (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -81.14 (t, 3F, (9)), -116.02 (q, 2F, (8)), -126.01 (s, 2F, (7))

IR (KBr) v [cm⁻¹]: 3436.8 N–H, 2217.2 C=N, 1587.8 C=O, 1513.1 C=C FAB MS [M/z]: 743

6.4.6 [Ni(Mesityl)(PPh₃)L2] (K4)



C₃₅H₃₂F₃N₂NiOP 642.97 g/mol

1.47 mmol (0.3 g) L2 und 1.47 mmol (1.15 g) [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂] werden inert in Tetrahydrofuran gelöst und mit 1.47 mmol (0.15g, 0.2 mL) Triethylamin versetzt.

Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag das ausgefallene Triethylaminhydrobromid abfiltriert und das Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Methanol versetzt. Der ausgefallene Komplex wird anschließend aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.75 g, 79 % der Theorie.

Die Synthese verläuft analog der Synthese für K1 und K2 welche nach *Kläui et al.* ^[31] durchgeführt wurde.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 0.99 (q, 2H, (2)), 2.28 (s, 3H, (10)), 2.47 (t, 2H, (3)), 2.75 (t, 2H, (1)), 2.94 (s, 6H, (9 u. 11)), 6.43 (s, 2H, (13 u. 15)), 7.48 (m, 15H, PPh₃))
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 19.05, 24.20, 37.20, 61.65, 79.79, 125.50, 128.88, 129.01, 129.36, 131.90, 132.97, 140.78, 141.69, 170.95
³¹P NMR (C₆D₆, 81.01 MHz), δ [ppm]: 24.81 (PPh₃)
¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -71.42
IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 3446.9 N-H, 2212.2 C≡N, 1587.2 C=O, 1512.4 C=C
FAB MS [M/z]: 643

6.4.7 [Ni(Mesityl)(PPh₃)L3] (K8)



C₄₀H₃₁F₈N₂NiOP 796.95 g / mol

1.4 mmol (0.5 g) **L3** und 1.4 mmol (1.1 g) [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂] werden inert in 70 mL abs. Toluol gelöst, mit 1.4 mmol (0.2 mL) Triethylamin versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag das ausgefallene Triethylaminhydrobromid abfiltriert und das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Methanol versetzt. Der ausgefallene Komplex wird anschließend aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 0.9 g, 81 % der Theorie.

Die Synthese verläuft analog der Synthese für K1 und K2 welche nach *Kläui et al.* ^[31] durchgeführt wurde.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.11 (s, 3H, (15)), 2.75 (s, 6H, (14 u. 16)), 6.29 (s, 2H, (18 u. 20)), 7.19-7.45 (m, 19H, (PPh₃ u. FPh))
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: n. b.
³¹P NMR (CDCl₃, 81.01 MHz), δ [ppm]: 25.42 (PPh₃)
¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -81.05 (t, 3F, (6)), -109.43 (s, 1F), -115.04 (q, 2F, (5)), -125.74 (s, 2F, (4))
IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 3427.9 N-H, 2910.1 N-H, 2221.1 C=N, 1571.9 C=O, 1513.2 C=C
FAB MS [M/z]: n. b.

6.4.8 [Ni(Mesityl)(PPh₃)L1] (K7)



C₄₀H₃₂F₇NiOP 778.96 g / mol

1.47 mmol (0.5 g) L4 und 1.47 mmol (1.15 g) [NiBr(Mesityl)(PPh₃)₂] werden inert in 70 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst, mit 1.47 mmol (0.2 mL) Triethylamin versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag das ausgefallene Triethylaminhydrobromid abfiltriert und das Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Methanol versetzt. Der ausgefallene Komplex wird anschließend aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 0.9 g, 79 % der Theorie.

Die Synthese verläuft analog der Synthese für K1 und K2 welche nach *Kläui et al.* ^[31] durchgeführt wurde.

¹H NMR (CDCl₃, 200.13 MHz), δ [ppm]: 2.01 (s, 3H, (15)), 2.67 (s, 6H, (14 u. 16)), 18.20 (s, 2H, 18 u. 20), 7.25 (m, 20H, Aryl und PPh₃))
¹³C NMR (CDCl₃, 125.77 MHz), δ [ppm]: 9.01, 20.53, 26.06, 85.49, 127.06, 128.28, 128.37, 129.04, 134.33, 139.12, 142.18, 172.43
³¹P NMR (CDCl₃, 81.01 MHz), δ [ppm]: 25.49 (PPh₃)
¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.54 MHz), δ [ppm]: -81.06 (t, 3F, (6), -114.99 (q, 2F, (5)), -125.75 (s, 2F, (4))

IR (KBr), v [cm⁻¹]: 3431.3 N-H, 2216.6 C≡N, 1570.3 C=O, 1500.1 C=C **FAB MS** [M/z]: n.b.

6.5 Weitere Nickelkomplexe

<u>6.5.1 [Ni(py)₄Cl₂] (8)</u> [64]

C₂₀H₂₀Cl₂N₄Ni 446.09 g/mol

42 mmol (10 g) Nickel(II)chlorid-Hexahydrat werden in 200 mL Pyridin suspendiert und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe von grün nach hellblau übergeht. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 17.98 g, 96 % der Theorie.

<u>6.5.2 [Ni(cod)₂] (9)</u> [64]

C₁₆H₂₄Ni 274.69 g/mol

22.4 mmol (10 g) [Ni(py)₄Cl₂] **22** werden inert in absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und im Eisbad gekühlt. Dann werden 48 mmol (5.22 g, 6 mL) entgastes cod und 48 mmol (1.1 g) in kleine Stücke geschnittenes Natrium zugegeben. Es werden zwei Stunden bei 0 °C und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls inert. Es wird über Celite filtriert und das Tetrahydrofuran wird eingeengt. Zu dem verbleibenden Rückstand wird absolutes Methanol zugegeben. Der dabei ausgefallene gelbe Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert, im HV getrocknet und in der Glove-Box gelagert.

Ausbeute: 1.23 g, 20 % der Theorie.

6.5.3 Bisligandkomplex NiL₂ (L = L1) (10)

 $[NiL_2]_n$

 $n (C_{20}H_{12}F_{14}N_4NiO_2) = 664.77 \text{ g/mol} (n=1)$

a) Umsetzung von L1 mit 12 in THF

0.5 g (1.64 mmol) L1 und 0.6 g (0.824 mmol) 12 werden in einen Schlenkkolben eingewogen und anschließend sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wird das absolute Tetrahydrofuran und 0.22 ml (0.16 g, 1.64 mmol) Triethylamin zugegeben. Am nächsten Tag wird das Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Das als hellviolett ausgefallene Produkt wird abfiltriert und im HV getrocknet.

Ausbeute: 1g, 95 % der Theorie.

Charakterisierung: **Elementaranalyse** $C_{20}H_{12}N_4O_2F_{14}Ni$: berechnet: 36.12 % C; 1.82 % H, 8.42 % N gefunden: 35.92 % C; 1.96 % H; 8.20 % N IR (KBr), v [cm⁻¹]: 2239 C=N

b) Umsetzung von L1 mit NiBr₂ in Methanol

0.5 g (1.64 mmol) L1 und 0.18 g (0.824 mmol) NiBr₂ werden in einen Schlenkkolben eingewogen und anschließend wird sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wird das absolute Methanol und 0.22 ml (0.16 g, 1.64 mmol) Triethylamin zugegeben. Nach 5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur fällt das Produkt als hellvioletter Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und durch waschen mit Wasser von ebenfalls ausgefallenem Triethylaminhydrobromid befreit.

Ausbeute: 1g, 93 % der Theorie.

c) Umsetzung von L1 mit Nickelacetat-Tetrahydrat

200 mg (0.66 mmol) L1 und 0.33 mmol (82 mg) Nickelacetat-Tetrahydrat werden in Methanol gelöst. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur bildet sich der Bisligandkomplex NiL₂ in Form eines violetten Pulvers. Die Zugabe einer Base zum deprotonieren des Liganden ist in diesem Fall auf Grund der Anwesenheit des Acetatanions nicht nötig.

Ausbeute: 0.22 g, 98 % der Theorie.

d) Kristallisation

Die Kristalle zur Anfertigung der Kristallstruktur konnten über die "U-Rohr-Methode" (Abbildung 5-1) erhalten werden.

Hierzu wurden Methanollösungen von 0.4 mmol (0.125 g) L1 mit 0.4 mmol NEt₃ (0.04 g, 0.05 mL) und von 0.2 mmol NiBr₂ (0.04 g) vorbreitet. Parallel wurde ein U-Rohr mit einem Durchmesser von ca. 12 mm und einer Schenkellänge von 200 mm zu etwa einem Drittel mit Methanol befüllt und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wurde auf der einen Seite die Methanollösung von L1 und auf der anderen Seite die Methanollösung von NiBr₂ eingefüllt. Durch Verdampfen des im Dewar befindlichen Stickstoffs wurde die Lösung sehr langsam aufgetaut. Nach ca. drei Wochen hatten sich am Boden in der Mitte des U-Rohres für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gebildet.



Abbildung 6-1: U-Rohr zur Kristallisation von NiL₂

6.5.4 Bisligandkomplex NiL_2 (L = L2) (11)

C₁₆H₁₂N₄O₂F₆Ni 464.77 g/mol

0.06 mmol (12.5 mg) L2 und 0.03 mmol (6.5 mg) NiBr₂ werden mit 0.06 mmol NEt₃ versetzt und in Methanol gerührt.

Darstellung wie in 8.2.25

Das Produkt wird ebenfalls in Form lilafarbener Kristalle erhalten.

Ausbeute: 98 % der Theorie.

6.5.5 [Ni(CO)₂(PPh₃)₂] (12)

C₃₈H₃₀NiO₂P₂ 639.27 g/mol

 $0.124 \text{ mmol} (0.05 \text{ g}) \text{ Ni}(\text{CO})_3 \text{PPh}_3$ ^[65] und $0.124 \text{ mmol} \text{ PPh}_3$ wurden inert in absolutem Toluol gelöst und bei Raumtemperatur fünf Tage gerührt.

Das Produkt konnte in Form eines weißen Feststoffes isoliert werden.

³¹**P NMR** (Toluol ohne Lock, 81.01 MHz) δ [ppm]: 31.39 **IR** (KBr), v [cm⁻¹]: 1997.6, 1935.9 Ni−C≡O

[Ni(CO)₃PPh₃] (13)

³¹**P** NMR (Toluol ohne Lock, 81.01 MHz) δ [ppm]: 29.74 IR (KBr), ν [cm⁻¹]: 2070.2, 1991.7 Ni−C≡O

6.6 Darstellung der Acylkomplexe

6.6.1 Acylkomplex von K1 (14)

Der Ausgangskomplex **K1** wird inert in abs. Toluol, Tetrahydrofuran oder Methanol gelöst. Anschließend wird für ca. 20 Minuten CO durch die Lösung geleitet. Wahlweise kann der Kolben vorsichtig evakuiert und anschließend mit Hilfe eines Linde-Gasbeutels mit CO befüllt werden. Nach CO-Zugabe ist eine Farbänderung der Lösung von gelb nach orange zu beobachten.

6.7.2 Acylkomplex von K3 (15)

Wird **K3** in der gleichen Weise umgesetzt wie **K1** ist nach der CO-Zugabe keine Farbänderung der Lösung zu beobachten. Auch spektroskopisch kann keine Reaktion festgestellt werden. Aus diesem Grund wird die CO-Insertion in **K3** bei 5 bar CO-Druck im Autoklaven durchgeführt. Dazu wird der Ausgangskomplex in den Glaseinsatz des Autoklaven eingewogen. Nach mehrmaligem sekurieren des Autoklaven wird unter Rühren im Stickstoffgegenstrom das Lösungsmittel zugegeben. Anschließend werden 5 bar CO aufgepresst und es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

6.7.3 Acylkomplexe von K2, K5 und K6 (16, 17, 18)

Zur Synthese der Acylkomplexe werden die Ausgangskomplexe in ein Schlenkrohr bzw. in ein NMR-Röhrchen eingewogen und inert in Toluol bzw. Benzol-d₆ gelöst. Das Schlenkrohr wird anschließend vorsichtig evakuiert um die Stickstoffatmosphäre gegen eine CO-Atmosphäre austauschen zu können. Nach 15 Minuten wird das Lösungsmittel im Vakuum mittels einer Kühlfalle entfernt und der erhaltene Feststoff wird ebenfalls im Vakuum getrocknet. Das NMR-Röhrchen befindet sich zum inerten Arbeiten in einem Schlenkrohr. Im Stickstoffgegenstrom wird über eine Kanüle aus einem Linde-Gasbeutel für etwa 10 Minuten CO durch das NMR-Röhrchen geleitet. Im Stickstoffgegenstrom wird das NMR-Röhrchen dicht verschlossen und ist sofort fertig zur Messung.

6.7 Umsetzung der Nickelkomplexe mit Olefinen und anschließender CO-Insertion

6.7.1 Vorbemerkungen

Alle verwendeten flüssigen Olefine wurden vor ihrem Einsatz über Molsieb 4Å getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Die so aufbereiteten Olefine wurden unter Lichtausschluss und unter Stickstoff aufbewahrt.

Zur Umsetzung der Nickelkomplexe mit einem Olefin und CO wurde der Komplex inert in dem, wie beschrieben vorbereitetem, Olefin gelöst. Nachdem die Lösung mindestens eine halbe Stunde beobachtet wurde um einen eventuellen Farbumschlag, evenuell auftretende Trübung oder die Bildung eines Niederschlages feststellen zu können wurde die Stickstoffatmosphäre gegen CO ausgetauscht. Dazu wird der Kolben vorsichtig evakuiert und anschließend aus einem Linde-Gasbeutel CO eingefüllt. Bei allen Olefinen war keine sichtbare Reaktion zwischen Komplex und Olefin zu beobachten, was durch ¹H und ³¹P NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. O1 bis O4 wurden direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt, was sich jedoch auf Grund des kleinen Volumens als nicht optimal erwies. O5 bis O27 wurden daher in Schlenkkolben durchgeführt.

6.7.2 Olefinumsetzungen

Umsetzung	Komplex	Olefin	Analytik	Bemerkungen	
01	Acylkomplex	1.27 mg Norbornen	NMR		
	K1(CO)	in 1ml Benzol-d6			
	10 mg				
O2	Acylkomplex	0.7 ml	NMR		
	K1(CO)	Norbornadien			
	5 mg				
03	Acylkomplex	0.6 ml Cyclopenten	NMR		
	K1(CO)				
	5 mg				
04	Acylkomplex	6 mg Norbornen in	NMR	Die anfangs gelbe	
	K1(CO)	THF	IR	Lösung war nach	
	50 mg			24 Stunden	

				Rühren entfärbt. Das THF wurde entfernt und der Rückstand mittels IR-Spektroskopie
O6	50 mg (0.069 mmol) K1	8 ml (7.25 mg, 0.077 mmol) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	
07	58 mg (0.081 mmol) K1	8.3 ml (7.52 mg, 0.082 mmol) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	NS in leicht gelber Lösung abgesaugt und nochmal mit CO versetzt, Lösung farblos NS absaugen
08	110 mg K1 (0.015 mmol)	15.6 ml (14.13 mg, 0.154 mmol) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	
<u> </u>	29 mg (0.041 mmol) K1	6 ml (5.44 mg, 0.059 mmol) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	Die Reaktion wurde im Autoklav bei 40°C durchgeführt
011	65 mg (0.091 mmol) K1	8 ml (6.17 mg, 0.091 mmol) Cyclopenten	NMR IR GC-MS Masse	
012	38 mg (0.053 mmol) K1	7 ml (5.39 mg, 0.079 mmol) Cyclopenten	NMR IR GC-MS Masse	
013	53 mg (0.074 mmol) K1	17 mg (0.181 mmol) Norbornen	NMR IR GC-MS Masse	Die Reaktion wurde im Autoklav bei 50°C mit 5bar CO durchgeführt
O14	41 mg (0.057 mmol) K1	45 mg (0.478 mmol Norbornen	NMR IR GC-MS Masse	Das Norbornen wurde in Benzol- d ₆ gelöst
015	33.3 mg (0.046 mmol) K1	2.3 g (24.4 mmol) Norbornen	NMR IR GC-MS Masse	Das Norbornen wurde in Toluol p.a. gelöst und über eine mit ALOX gepackte Säule getrocknet
016	20 mg (0.028 mmol) K1	6 ml (5.42 mg, 0.028 mmol)	NMR IR	

		Triethoxyvinylsilan	GC-MS	
			Masse	
017	55 mg (0.074 1 mmol) K3	6.5 ml (5 mg, 0.073 mmol) Cp	NMR IR GC-MS Masse	
018	20 mg (0.027 mmol) K3	2.8 ml (2.5 mg, 0.027 mmol) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	
019	100 mg (0.139 mmol) K1 gelöst in 5 ml Benzol- d_6	CO/Ethen (1:1 Gemisch)	NMR IR GC-MS Masse	
O20	30 mg (0.048 mmol) I L2	5 ml (4.5 mg, 0.048 mmol) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	
021	23 mg (0.037 mmol) I L2	3.7 ml 3.3 mg, 0.059 mmol) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	
022	0.044 mmol (31.2 mg) K1	0.038 mmol (7.22 mg, 8 mL) Triethoxyvinylsilan	NMR IR GC-MS Masse	

6.8 Umsetzung der Nickelkomplexe mit Olefinen und anschließender CO-Insertion in Anwesenheit von Cokatalysatoren

Die Vorgehensweise ist dieselbe wie in Kapitel 5.7. Hier wird zusätzlich zum Katalysatorkomplex auch der Cokatalysator eingewogen. Anschließend wird, wie beschrieben, das Gemisch im Olefin gelöst und nach etwa einer halben Stunde wird das CO zugesetzt.

6.8.1 Olefinumsetzungen in Anwesenheit einer Lewis-Säure

Umsetzung	Komplex	Olefin	Analytik	Bemerkungen	
023	98 mg (0.14 mmol) K1 33 mg (0.14 mmol) BPh ₃	14 ml Nbd (12.7 mg, 0.14 mmol)	NMR IR GC-MS Masse	nach drei Tagen immer noch klare gelbe Lösung, Vergleichsprobe entnommen Rest mit CO versetzt sofort Farbintensivierung	
024	49 mg (0.07 mmol) K1 17 mg (0.07 mmol BPh ₃	6 ml Cyclopenten (4.63 mg, 0.07 mmol)	NMR IR GC-MS Masse	Nach Zugabe von CO sofortiger Farbumschlag mit Trübung	
025	40 mg (0.05 mmol) K1 28 mg (0.05 mmol) B(C₆F₅)₃	6 ml Norbornadien (5.44 mg, 0.06 mmol)	NMR IR GC-MS Masse	Nach Zugabe von CO sofortiger Farbumschlag mit Trübung	
O26	0.048 mmol (34.5 mg) K1	0.049 mmol (4.53 mg, 5 mL) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse		
027	0.048 mmol (32.1 mg) K1 0.128 mmol (31.0 mg) BPh ₃	0.049 mmol (4.53 mg, 5 mL) Norbornadien	NMR IR GC-MS Masse	2.8 facher Überschuss BPh ₃	

1

Umsetzung	Komplex	Olefin	Analytik	Bemerkungen
028	0.043 mmol (31.2 mg) K1	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR	
029	0.043 mmol (30.9 mg) K1 0.053 mmol (13.9 mg) PPh ₃	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR	1.2 - facher Überschuss PPh ₃ Ausbeute nach Trockenziehen: 54.4 mg
O30	0.044 mmol (31.1 mg) K1 0.222 mmol (58.3 mg) PPh ₃	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR	5 - facher Überschuss PPh ₃ Ausbeutenach Trockenziehen:45.5 mg
031	0.044 mmol (31.6 mg) K1 0.450 mmol (118.1 mg) PPh₃	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR	10 - facher Überschuss PPh ₃ Ausbeute nach Trockenziehen:32.4 mg
032	0.043 mmol (31.1 mg) K1	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR	Ausbeute (vor Trockenziehen überstehende Lösung abpipettiert): 51.7 mg
033	0.044 mmol (31.3 mg) K1 0.057 mmol (15.1 mg) PPh ₃	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR	1.3 - facher Überschuss PPh ₃ Ausbeute (vor Trockenziehen überstehende Lösung abpipettiert):37.4 mg
034	0.044 mmol (31.1 mg) K1 0.224 mmol (58.8 mg) PPh₃	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR	5 - facher Überschuss PPh ₃ Ausbeute (vor Trockenziehen überstehende Lösung abpipettiert):32.5 mg
035	0.044 mmol (31.5 mg) K1 0.424 mol (111.2 mg) PPh₃	0.078 mmol (7.2 mg, 8 mL) Norbornadien	IR: Ausbeute enthält NiL2, Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ und Oligomere	9.6 - facher Überschuss PPh ₃ Ausbeute (vor Trockenziehen

6.8.2 Olefinumsetzungen in Anwesenheit von Triphenylphosphan

1

Г

				überstehende	
				Lösung	
				abpipettiert):57.9	
				mg	
O36	0.044 mmol (31.8	0.078 mmol (7.2	IR: Ausbeute	60 - facher	
	mg) K1	g, 8 mL)	enthält nur NiL ₂	Überschuss PPh ₃	
	2.637 mol (691.8	Norbornadien	und PPh ₃	Ausbeute(vor	
	mg) PPh ₃		Keine	Trockenziehen	
	6/ 5		Oligomere	überstehende	
			8	Lösung	
				abninettiert) 90.8	
				mg	
037	0.044 mmol (31.4	0.068 mmol		Ausbeute abzüglich	
001	mg) K1	(6.34 mg 7 mL)		Edukte: 84 7 mg	
	ing) iti	Norbornadien		Eddite: 01.7 mg	
038	0.043 mmol (30.6	0.068 mmol		64 - facher	
000	mg) K1	(6.34 mg 7 mI)		Überschuss	
	0.275 mmol (72.2)	Norbornadien		PPh	
	m_{α}) PPh	Noroomadicii		Ausheute abzüglich	
				Edukte: 8/1 3	
030	0.044 mmol (31.0)	0.068 mmol	In den 07 mg	60 facher	
039	(51.)	(6.24 mg, 7 mI)	Ausbauta sind	Übergebugg	
	111g) KI	(0.54 mg, 7 mL)	Austeule sillu	DDL	
	2.031 IIIII01	Nordornadien			
	(690.1 mg) PPn ₃		Spuren von	Ausbeute abzuglich	
			Oligomer, NiL_2	Edukte: 9/ mg	
			und		
			$N_1(CO)_2(PPh_3)_2.$		
			Der Großteil ist		
			PPh ₃		

6.9 Darstellung der Polymere

6.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Katalyse im Autoklaven

Katalysator und ggf. Cokatalysator werden in den Glaseinsatz des Autoklaven eingewogen. Der Glaseinsatz mit dem eingewogenen Katalysator wird in den Autoklaven überführt, welcher anschließend verschlossen und sekuriert wird. Im Stickstoffgegenstrom wird unter Rühren das Lösungsmittel eingefüllt und der Autoklav wird gewogen. Anschließend werden ebenfalls unter Rühren Ethen (wiegen) und CO (wiegen) aufgepresst und der Autoklav wird temperiert. Nach Beenden der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Ablassen des nichtumgesetzten Gasgemisches entspannt. Das entstandene Polymer wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im HV getrocknet.

6.9.2 Darstellung unter 1 bar Ethen/CO (1:1) und RT

In einem 100 mL Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffhahn und einem Gaseinleitungsrohr versehen ist, wird der Katalysator eingewogen. Nach mehrmaligem sekurieren wird im Stickstoffgegenstrom das Lösungsmittel zugegeben. Anschließend wird durch vorsichtiges evakuieren die Stickstoffatmosphäre entfernt und mit einem Ethen/CO-Gemisch im Verhältnis 1:1 belüftet. Das Gemisch wird mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt.

6.9.3. Katalyse unter nicht inerten Bedingungen und unter Zugabe von Wasser

Die Durchführung ist analog zu der in 5.9.1 beschriebenen Vorgehensweise. Unter nicht inerten Bedingungen wird dabei auf das Sekurieren des Autoklaven verzichtet bzw. mittels einer Spritze eine bestimmte Menge Wasser zugegeben.

6.9.4 Derivatisierung und Reduktion der Polymere

0.5 g Polyketon werden in HFIP, welches über Molsieb gelagert wurde gelöst und sukzessive mit 2 g Natriumborhydrid versetzt. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend 2 Stunden bei 55 °C gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das Gemisch mit Wasser und Salzsäure versetzt bis die Lösung nicht mehr basisch ist. Das dabei ausgefallene Produkt wird im Trockenschrank mehrere Tage bei 120 °C getrocknet.

Im IR-Spektrum ist zu erkennen, dass die Intensität der CO-Bande stark abgenommen und die Intensität der OH-Bande deutlich zugenommen hat.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Nickelkomplexe synthetisiert, strukturell untersucht und anhand der Copolymerisationsreaktion von Ethen mit CO zu Polyketon auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet werden. Bei den Komplexen handelt es sich um quadratisch-planare Ni(II)-Verbindungen, welche einen *N*,*O*-Chelatliganden, einen Aryl- und einen Triphenylphosphanliganden tragen (Abbildung 7-1).



Abbildung 7-1: Aufbau der Nickelkomplexe.

Durch systematische Variation der Substituenten R^1 bis R^4 und Aryl wurden neue Komplexe synthetisiert und sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse auf das katalytisch aktive Zentrum der Komplexe untersucht. In Tabelle 7.1 sind die Effizienzen der Komplexe zusammengefasst dargestellt.

Pozoiahnung	D 1	\mathbf{p}^1 \mathbf{p}^2 \mathbf{p}^4		Awyl	And *Efficience	PE /	Mw	PD	
Dezeichnung	K	K K K Alyı	LIIIZICIIZ	Oligomere	/10 ³	ĨĎ			
K1	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	C_3F_7	o-Tolyl	2400	+ / C ₄ bis C ₁₂	483	4.96	
K3	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	C_3F_7	Mesityl	2600	+ / C ₄ bis C ₁₂	389	3.06	
K2	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	CF ₃	o-Tolyl	2000	+ / C ₄ bis C ₁₂	n. b.	n. b.	
K4	CH ₂ -C	CH ₂ -CH ₂	CF ₃	Mesityl	2100	+ / C ₄ bis C ₁₂	707	3.19	
K6	Н	C_6H_4F	C_3F_7	o-Tolyl	400	- / -	195	4.42	
K8	Н	C_6H_4F	C_3F_7	Mesityl	470	- / -	n. b.	n. b.	
K5	Н	C_6H_5	C_3F_7	o-Tolyl	70	- / -	117	4.27	
K7	Н	C_6H_5	C_3F_7	Mesityl	100	- / -	n. b.	n. b.	

Tabelle 7.1: Übersicht über die synthetisierten Komplexe und die katalytische Aktivität. * g Polymer pro g

 Nickel.

Wie Tabelle 7.1 zeigt, weisen einige der neu synthetisierten Nickelkomplexe (**K2**, **K3** und **K4**) eine ähnliche katalytische Aktivität auf wie der bereits literaturbekannte Komplex **K1**. Eine Verkürzung der perfluorierten Seitenkette (**K2** und **K4**) hat keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität des Komplexes. Wird der *o*-Tolylligand jedoch durch einen Mesitylliganden substituiert, kann eine Zunahme der katalytischen Aktivität nachgewiesen werden (Vergleiche **K1** mit **K3** und **K2** mit **K4**).

Durch systematische Katalyseexperimente wurden anhand von **K1** die für die Katalyse optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt. Die besten Effizienzen und die höchste TOF können bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C, einer Reaktionsdauer von fünf Stunden, einem Gesamtdruck von 50 bar, welcher sich aus 80 % Ethen und 20 % CO zusammensetzt, in Toluol erreicht werden.

Neben der Bildung von Polyketon konnte unter bestimmten Reaktionsbedingungen auch die Bildung von Polyethylen nachgewiesen werden.

Durch den Einsatz von Cokatalysatoren wie der Lewis-Base Triphenylphosphan und der Lewis-Säuren und Triphenylboran und Pentafluortriphenylboran konnten in mechanistischen Untersuchungen Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen für Polyketon und Polyethylen gezogen werden. Für die Polyketonbildung wird basierend auf diesen Ergebnissen ein assoziativer und für die Polyethylenbildung ein dissoziativer Mechanismus postuliert. Durch die Untersuchungen der Einzelschritte der Polyketonbildung konnte für die CO-Insertion ein assoziativer, reversibler Mechanismus nachgewiesen werden.

Ni-Ar
$$\xrightarrow{+CO}$$
 $\stackrel{O}{\longrightarrow}$ $\stackrel{O}{\longrightarrow}$ $\stackrel{\overline{O}}{\longrightarrow}$ $\stackrel{Ar}{\longrightarrow}$ $\stackrel{\overline{O}}{\longrightarrow}$ $\stackrel{Ar}{\longrightarrow}$ $\stackrel{Ni}{\longrightarrow}$ $\stackrel{N$

Abbildung 7-2: reversible CO-Insertion – migratory insertion.

Durch die Durchführung der Olefininsertion in flüssigen Olefinen konnte der Start der Katalyse verfolgt und der alternierende Einbau von CO und Olefin gezeigt werden. Außerdem wurde deutlich, dass die Katalyse immer mit der Insertion von CO in die Nickel-Aryl-Bindung startet.

Als eine mögliche Abbruchreaktion der Katalyse konnte die Bildung des katalytisch inaktiven Bisligandkomplexes NiL₂ nachgewiesen werden. Durch gezielte Synthese und Kristallisation von NiL₂ konnte mittels einer Kristallstrukturanalyse ein polymerer Aufbau dieser Verbindung nachgewiesen werden.

Die analytische Charakterisierung der synthetisierten Polymere erfolgte durch den Einsatz von Festkörper-NMR- und IR-Spektroskopie, der Wärmeflusscalorimetrie (DSC) und mittels der MALDI-Massenspektrometrie und der Gelpermeationschromatographie (GPC).

Weitere Experimente zur Beantwortung einer Reihe von Fragen, welche durch die Ergebnisse dieser Arbeit aufkamen, wurden aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Polyketonbildung sehr wahrscheinlich über einen assoziativen und die Polyethylenbildung sehr wahrscheinlich über einen dissoziativen Mechanismus verläuft. In Kapitel 4.4 wurde spekuliert, dass durch den Einsatz von stark basischen Phosphanen die Effizienz der Polyketonbildung und durch den Einsatz von schwach basischen Phosphanen die Effizienz der Polyethylenbildung erhöht werden könnte. Zur Zeit wird im Arbeitskreis untersucht, wie sich die Variation der Phosphanliganden (Basizität und sterischer Anspruch) auf die Polyketon- und die Polyethylenbildung auswirkt.

Des Weiteren wäre der Einsatz von Metallkomplexen als Cokatalysatoren interessant, wodurch der Stickstoff der Cyanofunktion maskiert, die Polymerisation des Bisligandkomplexes verhindert und die Effizienz der Nickelkomplexe in der Synthese von Polyketonen eventuell erhöht werden könnte.

8 Literaturverzeichnis

[1] [http://www.ticona-media.com/downloads/vke_kunststoffe_daten.pdf], PlasticEurope-Der

Verband der Kunststofferzeuger, Wirtschaftspressegespräch 2005, 8. 2. 2008

- [2] C. E. Ash; Intern. J. Polym. Materials 1995, 30, 1
- [3] European Market for Polyketones, M 181-39, Frost & Sullivan 2007
- [4] P. Reuter, R. Fuhrmann, A. Mücke, J. Voegele, B. Rieger, R.-P. Franke; *Macromol. Biosci.* 2003, 3, 123-130
- [5] W. Röhlke, R. Fuhrmann, R.-P. Franke, A. Mücke, J. Voegele, B. Rieger; *Macromol. Biosci.* 2003, 3, 131-135
- [6] A. Sommazzi, F. Garbassi; Prog. Polym. Sci. 1997, 22, 1547-1605
- [7] [http://www.frost.com/prod/servlet/press-

release.pag?docid=9990474&ctxst=FcmCtx1&ctxht=FcmCtx2&ctxhl=FcmCtx3&ctxixpLink

=FcmCtx3&ctxixpLabel=FcmCtx4], 25. 03. 2008

[7a] [http://www.marketresearch.com/search/results.asp?SID=65936830-411248906-

460141748&qtype=2&datepub=24&query=polyketones&categoryid=0®ionid=0&mcats=

Marketing%20&%20Market%20Research], 25. 03. 2008

- [7b] [http://www.degussa-hpp.com/ger/produkte/hpp/vestakeep.shtml], 31. 03. 2008
- [7c] [http://www.solvayadvancedpolymers.com/products/bybrand/ava/0,,39849-2-0,00.htm],
- 31.03.2008

[7d] [http://www.victrex.com/de/peek_poly/properties.php], 31. 03. 2008

[8] A. X. Zhao, J. C. W. Chien; J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry 1992, 30, 2735-2747

[9] E. A. Klop, B. J. Lommerts, J. Veurink, J. Aerts, R. R. van Puijenbroek; *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics* **1995**, 33, 315-326

- [10] T. Morita, R. Taniguchi, J. Kato; J. Appl. Polym. Sci. 2004, 94, 446-452
- [11] [http://www.hydrotox.de/sturmtest.html], 3. 04. 2008
- [12] A. Mücke, Dissertation, Uni Ulm, 2001
- [13] W. Reppe, A. Magin; US Patent 2577208, 1950
- [14] A. Gough; US Patent 1081304, 1966
- [15] D. M. Fenton; US Patent 3530109, 1966
- [16] K. Nozaki; US Patent 3689460, 1972
- [17] A. Sen, T.-W. Lai; J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 3520-3522
- [18] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle; J. Organomet. Chem. 1991, 417, 235-251
- [19] A. X. Zhao, J. C. W. Chien; J. Polym. Sci: Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30, 2735-2747
- [20] A. Sen; Adv. Polym. Sci. 1986, 73/74, 125-144
- [21] J. S. Brumbaugh, R. R. Whittle, M. Parvez, A. Sen; Organometallics 1990, 9, 1735-1747
- [22] J.-T. Chen, A. Sen; J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 1506-1507
- [23] A. Sen, J.-T. Chen, W. M. Vetter, R. R. Whittle; J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 148-156
- [24] J. S. Brumbaugh, A. Sen; J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 803-816
- [25] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, W. J.
- J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam; Organometallics 1992, 11, 1937-1948
- [26] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen; Organometallics 1992, 11, 1598-1603
- [27] W. M. Vetter, A. Sen; J. Organomet. Chem. 1989, 378, 485-491
- [28] M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, J. C. Barborak; J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5894-5895
- [29] M. Brookhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine, H. Ait. Haddou; J. Am. Chem. Soc.1994, 116, 3641-3632

- [30] U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, S. D. Ittel; *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 141-156
- [31] W. Kläui, J. Bongards, G. Reiß; Angew. Chem. 2000, 112, 4077-4079
- [32] A. Behr; Angewandte homogene Katalyse, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA
- Weinheim 2008, Kapitel 1.3, Seite 9
- [33] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks; Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434
- [34] P. Kuhn, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, M. Neuburger, A. Mota; *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 5210-5219
- [35] L. Zhang, M. Brookhart, P. S. White; Organometallics 2006, 25, 1868-1874
- [36] A. Klein; Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 645-650
- [37] X.-F. Li, Y.-G. Li, Y.-S. Li, Y.-X. Chen, N.-H. Hu; Organometallics 2005, 24, 25022510
- [38] L. Zhang, M. Brookhart, P. S. White; Organometallics 2006, 25, 1868-1874
- [39] M. Bluhm, C. Folli, D. Pufky, M. Kröger, O. Walter, M. Döring; *Organometallics* 2005, 24, 4139-4152
- [40] Y. Qian, W. Zhao, J. Huang; Inorg. Chem. Commun. 2004, 7, 459-461
- [41] Y. Chen, G. Wu, C. Bazan; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 1108-1112
- [42] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle; J. Organomet. Chem. 1991, 417, 235-
- [43] M. Lindner, Teil der laufenden Doktorarbeit
- [44] U. Beckmann, Universität Düsseldorf, Habilitation in Vorbereitung, pers. Mitteilung
- [45] P. Kuhn, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, M. Neuburger, A. Mota; *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 5210-5219
- [46] U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, S. D. Ittel; J. Organomet. Chem. 1987, 334, 141-
- [47] B. Turkowski, Dissertation, Universität Düsseldorf, 2001

- [48] M. S. W. Chan, L. Deng, T. Ziegler; Organometallics 2000, 19, 2741-2750
- [49] Die Substanz wurde synthetisiert von U. Beckmann, Universität Düsseldorf, Habilitation in Vorbereitung.
- [50] B. Rieger, L. Saunders Baugh, S. Kacker, S. Striegler (Eds.); Late Transition Metal
- Polymerisation Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim 2003, Kapitel
- 2.1, Seite 29
- [51] Ch. A. Tolman; Chem. Rev. 1977, 77 (3), 313-348
- [52] H.-F. Klein, Angew. Chem. 1973, 85 (9), 403-404
- [53] D. R. Fahey, J. E. Mahan; J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 2501-2508
- [54] D.-J. Liaw, J.-S. Tsai; Inc. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1997, 35, 1157-1166
- [55] A. B. P. Lever; Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1968, S. 334
- [56] a) D. F. Evans; J. Chem. Soc. 2003, 1959
- b) D. J. Otway; Woolins (Eds.); Inorganic Experiments; VCH, Weinheim 2003, Kapitel 3.28
- [57] B. M. Boardman, J. M. Valderrama, F. Munoz, G. Wu, G. C. Bazan, R. Rojas;
- Organometallics 2008, 27, 1671-1674
- [58] "Synthetic Polymer Analysis by GPC/MALDI-MS", Chapter 33;
- [http://www.labconnections.com/Apps-Notes/an33_revised.pdf], 8. 07. 2008
- [59] H. Meerwein; Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p. 1080; Vol. 46, p 113
- [60] M. Misun, A. Pfaltz; Helv. Chim. Acta 1996, 79, 961-972
- [61] U. Beckmann, E. Eichberger, M. Lindner, M. Bongartz, P. C. Kunz; *Eur. J. Org. Chem.*2008, 4139-4147
- [62] L. M. Venanzi; J. Chem. Soc. 1958, 719-724
- [63] T. M. Gomes Carneiro, J. Dupont, M. Luke, D. Matt; Quimica Nova 1988, 11, 215
- [64] P. Kunz, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität **1999**; (H. Meerwein, *Organic Syntheses* **1973**, Coll. Vol. 5, 1080)
- [65] Die Substanz wurde zur Verfügung gestellt von Herrn Prof. Dr. K.-R. Pörschke, Max-
Plank-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.

9 Anhang

Reduktion der Polyketone zu Polyalkoholen

Polyketone weisen eine hervorragende Resistenz gegen gängige Lösungsmittel auf. Außer in Hexafluorisopropanol, hochkonzentrierten wässrigen CaCl₂/ZnCl₂-Lösungen und Phenol-Trichlorbenzolgemischen sind Polyketone nahezu unlöslich. Diese schlechte Löslichkeit stellt ein Problem für die Analytik der Polymere dar. Die Aufnahme von NMR-Spektren in deuteriertem Hexafluorisopropanol ist im Routinebetrieb auf Grund des hohen Preises dieses Lösungsmittels nicht möglich. Besteht die Möglichkeit zur Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren sollte auf diese Methode ausgewichen werden.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in HFIP stellt jedoch ebenfalls ein Problem dar, da dieses Lösungsmittel nicht im Routine-GPC-Betrieb verwendet wird.

Eine Reduktion der Polyketone zu Polyalkoholen sollte das Polymer besser löslich und damit auch der Routineanalytik besser zugänglich machen.



Abbildung 9-1: Reduktion von Polyketon zu Polyalkohol.

Reduktion mit NaBH₄ in HFIP

0.5 g Polyketon werden in HFIP gelöst und unter Rühren langsam mit 2 g Natriumborhydrid versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird für zwei Stunden auf 55 °C erhitzt. Nach weiteren zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird zur Aufarbeitung Wasser und Salzsäure zugegeben, bis die Lösung keine basische Reaktion mehr zeigt.

Das Produkt wird mehrere Tage bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

Reduktion mit NaBH₄ in Tetrahydrofuran

0.7 g Polyketon werden in abs. Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Rühren werden langsam 2 g Natriumborhydrid zugegeben. Es werden jeweils bei Raumtemperatur, 55 °C, 75 °C und 80 °C insgesamt 11 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung werden Wasser und Salzsäure zugegeben bis die Lösung keine basische Reaktion mehr zeigt. Das Produkt wird mehrere Tage bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

Durch Aufnahme von ATR-IR-Spektren konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion der Carbonylfunktion stattgefunden hat. In Abbildung 9-2 ist ein ATR-IR-Spektrum des erhaltenen Polyalkohols gezeigt. Die Bande der CO-Valenzschwingung der Carbonylgruppe ist fast vollständig verschwunden, während eine deutliche Bande für die OH-Valenzschwingung zu sehen ist.

Die Löslichkeit des Polymers lies sich durch die Reduktion jedoch nicht deutlich verbessern. Möglich wäre dass durch teilweise Kondensation der durch die Reduktion erzeugten Hydroxygruppen eine dreidimensionale Struktur entstanden ist, deren Löslichkeit ähnlich schlecht ist wie die der Polyketone.



Abbildung 9-2: ATR-IR-Spektrum des zu einem Polyalkohol reduzierten Polyketons; ATR Messung an ZnSe-Kristall, 64 Scans.

LEBENSLAUF

Persönliche Angaben

Name, Vorname:	Eichberger, Eva Katrin
Geburtstag, Geburtsort:	18. 12. 1977, Mannheim

<u>Hochschullaufbahn</u>

- 02/2005 bis 07/2008 Promotion Institut Anorganische am für Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Katalyse der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. W. Kläui mit dem Thema "Einfluss von Cokatalysatoren auf die Selektivität der nickelkatalysierten Synthese von Polyketon und Polyethylen".
- 03/2004 bis 09/2004 Diplomarbeit in der Abteilung Anorganische Chemie II, Molekülchemie und Katalyse, der Universität Ulm unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Rieger mit dem Thema "Untersuchungen zur Synthese und zur Polymerisation von Vinylphosphonaten und Vinylphosphanoxiden".

10/2001Diplom-Vorprüfung

10/1998 bis 09/2004 Studium der Chemie an der Universität Ulm

<u>Schullaufbahn</u>

06/1998	Allgemeine Hochschulreife
08/1988 bis 06/1998	Kurfürst-Ruprecht-Gymnasium in Neustadt an der Weinstraße
08/1984 bis 06/1988	Grundschule Deidesheim

Übersicht über die Liganden und Komplexe



L1:
$$R^3 = CN$$
, $R^4 = C_3F_7$
L2: $R^3 = CN$, $R^4 = CF_3$



L3:
$$R^1 = H$$
, $R^3 = CN$, $R^4 = C_3F_7$, $X = F$
L4: $R^1 = H$, $R^3 = CN$, $R^4 = C_3F_7$, $X = H$



K1: Ar = *o*-Tolyl, $R = C_3F_7$ **K2:** Ar = *o*-Tolyl, $R = CF_3$ **K3:** Ar = Mesityl, $R = C_3F_7$

K4: Ar = Mesityl, $R = CF_3$

K9: Ar = o-Tolyl, R = C₃H₇



K5: Ar = *o*-Tolyl, X = H **K6:** Ar = *o*-Tolyl, X = F **K7:** Ar = Mesityl, X = H **K8:** Ar = Mesityl, X = F