
**Mechanismus der Olefinpolymerisation mit
Metallkatalysatoren der 8. Gruppe**

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Sebastian Thomas Babik
aus Klosterbrück

Januar 2004

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

Vorsitzender: Prof. Dr. Strotmann

1. Gutachter: Prof. Dr. Fink

2. Gutachter: Prof. Dr. Braun

1. Prüfer: Prof. Dr. Haenel

2. Prüfer: Prof. Dr. Kläui

3. Prüfer: Prof. Dr. Ganter

4. Prüfer: Prof. Dr. Bettermann

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 2004

für meine Eltern

Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2000 bis September 2003 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.

Im Besonderen möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Fink bedanken. Mein Dank gilt der Aufnahme in seinen Arbeitskreis und der interessanten sowie weitgreifenden Themenstellung über die Postmetallocene. Seine immerwährende Bereitschaft gewonnene Erkenntnisse geduldig zu diskutieren, und die gewährte Freiheit in der Wahl der Arbeitsmittel motivierten und trugen im Wesentlichen zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr. Reetz, danke ich für die Aufnahme am Institut.

Herrn Prof. Dr. Braun, von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn K. Hauschild und Herrn U. Blumenthal danke ich für technische und organisatorische Hilfestellungen sowie für synthetische Ratschläge.

Den Leitern und Mitarbeitern der analytischen Abteilungen und Werkstätten danke ich für ihre freundliche und gewissenhafte Bearbeitung meiner ihnen gestellten Aufgaben.

Im Besonderen danke ich der Belegschaft der Gaschromatographischen Abteilung, die die Vielzahl der Oligomeranalysen durchgeführt haben.

Zu nennen wären Frau Ruth und Herr Kohler sowie Herr Stoffels und Herr Reisig, die die präparative Trennung der Oligomere durchgeführt haben

Ich danke Herrn Dr. F. Korber für die geduldige Einarbeitung an der Polymerisationsanlage und die Betreuung der GPC-Anlage.

Schließlich danke ich allen anderen Mitarbeitern, Angestellten und Auszubildenden des Arbeitskreises Fink ausdrücklich für die angenehme und heitere Arbeitsatmosphäre sowie Unterstützung, die beim Gelingen der Arbeit nicht zu unterschätzen sind.

Abkürzungen

[Al]	Aluminiumkonzentration
[Al]:[Fe]	Molverhältnis von Aluminium zu Eisen bei MAO-Einsatz zur Aktivierung der Eisenverbindung
c_{Propen}	Propenkonzentration
c_{Ethen}	Propenkonzentration
[C*]	Konzentration der aktiven Spezies
[Fe]	Eisenkonzentration
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HT	Hochtemperatur
K	Katalysator
KR ⁺	Kationisierungsreagenz $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
L	Ligand
[M]	Monomerkonzentration
MAO	Methylaluminoxan
MMAO	modifiziertes MAO (25% Isobutylgruppen)
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
M_w/M_n	Polydispersität
m/z	Masse-Ladung Verhältnis
NaAlEt_4	Natriumtetraethylaluminat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance - Kernresonanzspektroskopie
p	Druckangabe
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
TEA	Triethylaluminium
TIBA	Triisobutylaluminium
V_L	Lösungsmittelvolumen
v_p	Polymerisationsgeschwindigkeit

1. Einleitung	2
1.1 Fragestellung	9
<u>2. N₃-Bisiminopyridin Eisen(II)-Komplexe</u>	
2.1 Einleitung	12
2.2 Ergebnisse	13
2.2.1 Propenpolymerisationen mit den Katalysatorsystemen K4, K5, K6 und K7	13
2.2.2 Substitutionseffekte	25
2.2.2.1 Chlorsubstitution	27
2.2.2.2 Ortho-Alkyl-Substitution	30
2.2.2.3 4-Cyanopyridin	34
2.2.2.4 4-Ethoxypyridin	36
2.2.2.5 Fluorsubstitutionen	38
2.3 Zusammenfassung	41
2.4 Inaktive Systeme	42
<u>3. Ethenoligomerisationen im Rohrreaktor</u>	
3.1 Einleitung zur Theorie des Rohrreaktors	44
3.2 Vorversuche	47
3.2.1 Zeitabhängige, diskontinuierliche Ethenoligomerisation im Stahlautoklav	47
3.2.2 Ergebnisse der Oligomerisation	48
3.3 Experimente im Rohrreaktor mit K1	49
3.3.1 Vergleich der Oligomerprodukte von „batch“ und Rohrreaktor	49
3.3.2 Aufbau des Rohrreaktors	54
3.3.3 Versuchsbedingungen und Resultate der Oligomerisationen im Rohr	56
3.4 Experimente im Rohrreaktor mit Katalysator K2	78
3.4.1 Vergleich der Oligomerprodukte von „batch“- und Rohrreaktor	78
3.4.2 Versuchsbedingungen und Resultate der Oligomerisationen im Rohr	81
3.5 Deutung	88

3.6 Zusammenfassung	88
<u>4. Oligomerisationen in flüssigem Propen</u>	
4.1 Einleitung	90
4.1.1 Messprinzipien des in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten $RC1_{classic}$	90
4.2 Untersuchung der Propenoligomerisation mit Katalysator K1:	96
2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid	96
4.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Propenoligomerisation.....	96
4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Propenoligomerisation	100
4.2.3 Analyse der Dimere und der Trimere des Propens.....	109
4.2.3.1 Temperaturabhängigkeit der Dimerenverteilung.....	118
4.3 Zuordnung der Dimere zu Eisenalkylspezies.....	121
4.4 Mechanistische Zusammenhänge.....	129
4.4.1 Zusammenfassung	130
4.5 Untersuchung der Propenoligomerisation mit Katalysator K2:	131
2,6-bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid.....	131
4.5.1 Temperaturabhängigkeit der Propenoligomerisation	132
4.5.2 Analyse der Dimere	135
4.5.3 Temperaturabhängigkeit der Dimerenverteilung.....	136
4.6 Untersuchung der Propenoligomerisation mit Katalysator K3:	140
2,6-bis[1-(2ethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid	140
4.6.1 Temperaturabhängigkeit der Propenoligomerisation	141
4.6.2 Analyse der Dimere	145

4.6.3 Temperaturabhängigkeit der Dimerverteilung.....	145
4.7 Katalysatorvergleich.....	149
4.7.1 Aktivität	149
4.7.2 Produktverteilung.....	151
4.7.3 Auswertung und Zusammenfassung.....	152
5. <u>N₄-Biphenyldiimidopyridin Eisen(II) Katalysatoren</u>	
5.1 Einleitung	156
5.2 Ergebnisse	156
5.2.1 GPC-Analysen	159
5.3 Deutung	162
6. <u>Zusammenfassung</u>	
6.1 Zusammenfassung.....	166
6.2 Ausblick.....	169
7. <u>Experimenteller Teil</u>	
7.1 Allgemeines.....	172
7.1.1 Arbeitsweise.....	172
7.1.2 Verwendete Chemikalien.....	172
7.2 Katalysatorsynthesen.....	173
7.2.1 Liganden (Ketimine) ^[71,72]	173
7.2.1.1 Darstellung von 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridin L1	173
7.2.1.2 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin L2	173
7.2.1.3 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-ethylphenylimino)ethyl]pyridin L3	174
7.2.1.4 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin L4 ^[24]	174
7.2.1.5 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-ethyl-6-methylphenylimino)ethyl]pyridin L5	175
7.2.1.6 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-methyl-6-isopropylphenylimino)ethyl]pyridin L6	176
7.2.1.7 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin L7 ^[24]	
.....	176

7.2.1.8 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-ethyl-6-methylphenylimino)ethyl]pyridin L8	177
7.2.1.9 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-tert.-butylphenylimino)ethyl]pyridin L9 ^[24]	177
7.2.1.10 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-chlorphenylimino)ethyl]pyridin L10	178
7.2.1.11 Darstellung von 2,6-bis[1-(4-chlorphenylimino)ethyl]pyridin L11	179
7.2.1.12 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,4-dichlorphenylimino)ethyl]pyridin L12	179
7.2.1.13 Darstellung von 2,6-bis[1-(1-naphthylimino)ethyl]pyridin L13 ^[74]	180
7.2.1.14 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-fluorphenylimino)ethyl]pyridin L14 ^[73]	181
7.2.1.15 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,6-difluorphenylimino)ethyl]pyridin L15 ^[73]	181
7.2.1.16 Darstellung von 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]-4-cyano-pyridin L16	182
7.2.1.17 Darstellung von 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]-4-ethoxy-pyridin L17	183
7.2.2 Darstellung des Eisen(II)-Katalysatorkomplexes	187
7.2.2.1 Analyse des Eisenkomplexes	188
7.3 Aufbau der Polymerisationsapparaturen	188
7.3.1 Niederdruckpolymerisation im Glasreaktor	188
7.3.1.1 Durchführung einer Polymerisation im Glasreaktor	192
7.3.2 Hochdruckoligomerisation im Stahlreaktor	193
7.3.3 Oligomerisationen im Kalorimeter	194
7.3.3.1 Allgemeines	194
7.3.3.2 Polymerisation in Masse mit dem RC1 _{classic}	195
7.3.3.3 Durchführung	195
7.3.4 Reaktionskalorimetrie zur Untersuchung der Propenoligomerisation	196
7.3.4.1. Grundlegendes zur Reaktionskalorimetrie und ihrer Anwendung bei Polyreaktionen	196
7.3.4.2 Arten von Reaktionskalorimetern	196
7.3.4.3 Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetrie	197
7.3.5 Einsatz des Kalorimeters	199
7.3.5.1 Schematischer Aufbau des Kalorimeters	201
7.3.5.2 Versuchsablauf	202
7.3.6 Strömungsrohrreaktor	203
7.3.6.1 Einleitung	203
7.3.6.2 Ideales Strömungsrohr	203
7.3.6.3 Reales Strömungsrohr	205
7.3.6.4 Versuchsaufbau	206
7.4 Auswertung	209

7.4.1 Bestimmung der Sättigungskonzentration.....	209
7.4.2 Bestimmung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit.....	213
7.5 Analytik.....	213
7.5.1 ^1H -NMR-Spektroskopie.....	213
7.5.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie	214
7.5.3 Massenspektroskopie	214
7.5.4 GPC - Gelpermeationschromatographie.....	214
7.5.5 Präparative Gaschromatographie.....	217
<u>8. Literatur</u>	220

1. Einleitung

Aller Anfang ist schwer,
doch ohne ihn kein Ende wär‘.

Deutsches Sprichwort

1. Einleitung

Immer schon war es in der Chemie ein Bestreben, genaueste Kontrolle über die Reaktion zu haben, die man durchführen will. Denn mit der Kenntnis der chemischen Vorgänge am Reaktionszentrum wäre es möglich gezielt Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu nehmen und somit zum Beispiel den Pfad einer Reaktion und die Produktverteilung zu beeinflussen. Aus diesem Grund unternehmen viele Arbeitskreise in aller Welt große Anstrengungen, den Mechanismus der von ihnen untersuchten Reaktionen aufzuklären. Nur wenn man weiß, in welchem Schritt der Reaktion was an welcher Stelle passiert, hat besteht die Möglichkeit, gezielte und sinnvolle Manipulationen durchzuführen.

Gerade in der Polymerchemie ist die Kenntnis von den elementaren Vorgängen am Katalysatorzentrum von großem Interesse. Schlagworte wie „Tailor-made-polymers“ zeigen, dass der Kunde nach „maßgeschneiderten Polymeren“ für seine Anwendungen verlangt.^[1] Jedoch ist mit den von Karl Ziegler und Mitarbeitern entwickelten Polymerisationskatalysatoren auf Basis von diversen Aluminiumalkylhalogeniden und Titanchloriden ein „Feintuning“ nicht ohne Weiteres möglich.^[2-4] Bei der ersten Generation von Ziegler-Katalysatoren wurde ein Gemisch aus Titan(IV)chlorid und Aluminiumalkylhalogeniden eingesetzt. Durch die nicht einheitlich definierten Titan-Alkyl-Halogenid-Spezies liegen unterschiedliche aktive Zentren vor und eine genaue Kontrolle entzieht sich dem Anwender. Die Entwicklung war natürlich nicht stehen geblieben und inzwischen werden Ziegler-Katalysatoren mit definierten Stereomodifikatoren eingesetzt, die hochisotaktisches Polypropylen liefern.^[80]

In den frühen achtziger Jahren gelang mit der Einführung eindeutig definierter „Single-Site“-Katalysatoren der Einstieg in Systeme, die ein einzelnes, aktives Zentrum mit eindeutiger, bekannter Ligandensphäre haben.

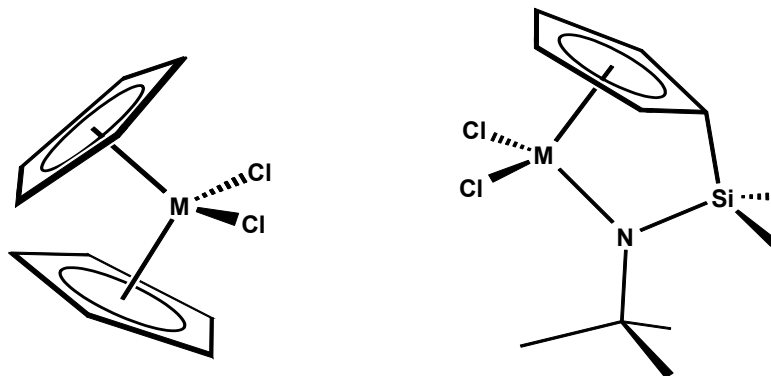


Abbildung 1: links: Metallocen, rechts: constraint-geometry Katalysator

Zu dieser Entwicklung sind eine ganze Reihe von Übersichtsartikeln erschienen.^[5-13] In erster Linie dieser Entwicklungen standen Katalysatoren zur α -Olefinpolymerisation wie Metallocene und „Constraint-geometry“-Katalysatoren.

Aufgrund ihrer definierten Struktur bestand durch Ligandendesign die Möglichkeit, Eigenschaften von Standardpolymerprodukten wie Polypropylen und Polyethylen nach eigenen Erfordernissen zu kontrollieren und erheblich zu verbessern. Der große Fortschritt in Design und Anwendung metallorganischer Komplexe zur Polymerisation von α -Olefinen, der in den letzten 10 bis 15 Jahren Einzug hielt, führte bereits zur ersten kommerziellen Verwertung. Von großer industrieller Bedeutung war dabei die 1976 gemachte, wichtige Entdeckung, dass mit Methylaluminoxan als Co-Katalysator (MAO - teilweise mit Eis oder Kristallwasser hydrolysiertes Trimethylaluminium) hochaktive und langlebige Katalysatorsysteme generiert werden.^[14,15]

Aktivitäten für gasförmige Monomere, wie Ethylen oder Propylen werden angegeben in kg (Polymer) / mol (Kat) h bar, und für flüssige Monomere in kg / mol h.^[16] Letztere Angabe ist nicht auf die Monomerkonzentration normiert. So erhält man praktikablere Werte, die eine bessere Vergleichbarkeit untereinander gewährleisten, da sich diese direkt auf die aus der Polymerisation erhaltene Polymermenge beziehen. In der folgenden Tabelle sieht man, wie die unterschiedlichen Aktivitäten klassifiziert werden.

Aktivität [kg/mol h bar]	Einstufung
>1000	sehr hoch
1000-100	hoch
100-10	moderat
10-1	gering
<1	sehr gering

Tabelle 1: Aktivitätsklassen

Während der letzten 20 Jahre eröffneten intensive Untersuchungen an Metallocenen den Einblick in die Natur der aktiven Spezies. Von besonderem Interesse waren hierbei zum Beispiel die Lage der wachsenden Kette am Metallzentrum, die Rolle der Substituenten im Ligandensystem und deren Folge auf die Polymermikrostruktur. Somit bot sich die Möglichkeit, die Eigenschaften an diesem Zentrum so zu beeinflussen, wie es der Anwender im Hinblick auf die Produkteigenschaften wünscht. Besonders eindrucksvoll wird das zu Beginn und Mitte der 80er am Beispiel der „ansa-Metallocene“ demonstriert.^[17,18]

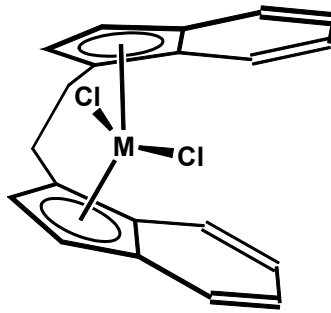


Abbildung 2: ansa-Metallocen (ethylenverbrückt)

Das große Potential dieser Katalysatorklasse rührt aus der Verbrückung der beiden Cyclopentadienylringe, die zu einer Fixierung der beiden Ringe führt, so dass diese sich nicht mehr gegeneinander verdrehen können. Je nach Verknüpfung im Ligandengerüst, ist es möglich Propylen zu hoch isotaktischem oder syndiotaktischem Polypropylen zu polymerisieren.^[11] Durch weitere kleine Veränderungen an einem Ring des Ligandensystems erhält man die Kontrolle zur Herstellung von so ungewöhnlichen Materialien wie hemiisotaktischem PP oder stereo-block PP (isotaktische und ataktische Blöcke nebeneinander).^[19]

Anfang der 90er Jahre wuchs das Interesse an einer neuen Generation von Katalysatoren, den sogenannten „Nicht-Metallocenen“ oder „Post-Metallocenen“. Aufgrund der intensiven Forschungen auf dem Gebiet der Gruppe 4 Cyclopentadienyl-Systeme, was zunehmend zu immer mehr Patentkomplifikationen führte, bestand ein industrielles und akademisches Interesse, sich das Potential anderer Metalle nutzbar zu machen. Obgleich mit SHOP, dem Shell Higher Olefin Process, bereits früher ein Nickel System eingeführt wurde, dass das Potential der späten Übergangsmetalle andeutete, dauerte es bis zur Mitte der 90er Jahre, als mit den hoch aktiven α -diimin Nickel Katalysatoren ein neues Tor aufgestoßen wurde.^[20-22]

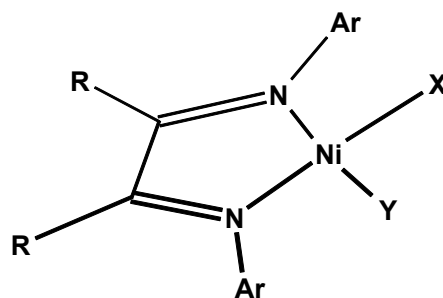


Abbildung 3: Bisimin-Nickel-Komplex

In Abhängigkeit vom Ligandengerüst und den Reaktionsbedingungen gelang die Herstellung von entweder linearem oder hochverzweigtem Polyethylen. Diese Entdeckung demonstrierte auf deutliche Weise, dass es möglich war die Polymerisationsaktivität auf den „zweiten Teil der Übergangsmetalle“ zu erweitern. Da diese Metalle mehr d-Elektronen besitzen und somit eine geringere Lewis-Acidität aufweisen sollten, verspricht man sich eine höhere Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen. So wäre eventuell ein Zugang zu Copolymeren möglich, die zum Einen aus α -Olefinen und zum Anderen aus polaren Monomeren aufgebaut sind. Das würde zu ganz neuen Oberflächeneigenschaften der Polymere führen. So könnten durch den Einbau von verschiedenen polaren Monomeren oder durch Variation in deren Anteil zum Beispiel elektrostatische Eigenschaften, Permeabilitäten oder Einfärbbarkeiten geändert werden.

Durch die Erkenntnis, dass polymerisationsaktive Nickel Katalysatoren ein koordinativ ungesättigtes Metallalkyl als katalytisch aktives Zentrum besitzen, lassen sich direkte Analogien zwischen den wohlbekannten, frühen Übergangsmetallsystemen und den neuen, späten Übergangsmetallsystemen ziehen. Dieses System, der Generierung einer koordinativen Vakanz am Metallzentrum sollte auch zu polymerisationsaktiven Systemen mit anderen Metallen des Periodensystems führen. Dass sich dieser Ansatz als richtig erwies, belegt die Entdeckung von hochaktiven Eisenkatalysatoren, die Ende der 90er Jahre zur Polymerisation von Ethylen eingesetzt wurden.^[23-27]

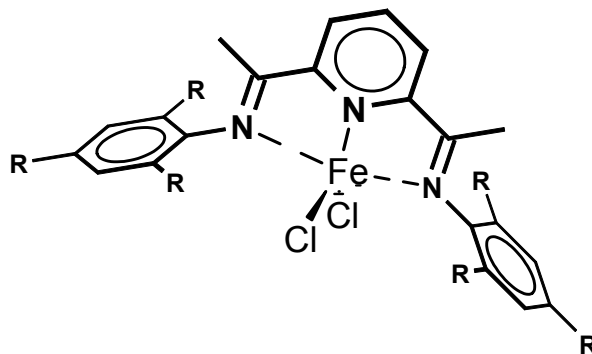


Abbildung 4: Bisiminopyridin-Eisen-Komplex

Dieser Eisen(II)-Komplex basiert auf einem fünffach koordinierten Eisenzentrum, das von einem dreizähligen 2,6-Bisiminopyridinliganden stabilisiert wird. Dadurch, dass der Ligand neutral ist und nicht, wie die Liganden der Gruppe 4 Cyclopentadienyl-Systeme anionischen Charakter aufweist, sind diese Systeme längst nicht so empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch ihre den Metallocenen der 4 Gruppe manchmal überlegene Aktivität aus. Bei der Aktivierung mit MAO erhält man

hochaktive Systeme, die Ethylen in Abhängigkeit vom Arylsubstitutionsmuster entweder zu Polymeren oder, bei kleinen ortho-Substituenten, zu Oligomeren verknüpfen.^[28-31] Eine fruchtbare Kombination zwischen Cyclopentadienyl-Systemen der Gruppe 4 und den Eisensystemen ergab sich im gleichzeitigen Einsatz zur Ethylenpolymerisation. Dabei werden in Reaktor-Misch-Experimenten erfolgreich Polymerblends bzw. LLDPE (Linear Low Density PolyEthylene) hergestellt. Das Eisensystem oligomerisiert dabei das Ethylen und die entstandenen Oligomere werden dann vom Metallocen in situ mit Ethylen zu LLDPE copolymerisiert.^[32-34]

Wie jetzt allerdings die aktive Spezies bei den Eisenkatalysatoren genau aussieht, ist noch nicht geklärt. Aus Analogien zu Gruppe 4 Cyclopentadienyl-Systemen wird angenommen, dass es sich bei der Startspezies um ein kationisches 14-Elektronen Eisenalkyl-Zentrum handelt, das durch MAO-Aktivierung generiert wird.^[28,40] Ab 1999 erfolgten auch einige theoretische Rechnungen die sich mit dem Monomereinbau und der Struktur am aktiven Komplex beschäftigten.^[35-38] Neuerdings zeigte sich allerdings aus Mössbauer- und EPR- (Electron Paramagnetic Resonance) Spektren, dass die eigentlich aktive Spezies eine Eisen(III)-Spezies ist, die durch Einwirkung des MAO auf die Eisen(II) Ausgangsverbindung generiert wird.^[39]

Aufgrund der sehr hohen Aktivität sind nun auch die Eisenkatalysatoren, gerade für die mögliche Produktion von Oligomeren, ins Blickfeld der Industrie gerückt. Für Polymerisationen stehen schon viele etablierte Verfahren zur Verfügung. Möglichkeiten bieten sich aber bei den Ethen- oder Propen Oligomeren. Lineare α -Olefine sind wichtige Ausgangsverbindungen bei der Produktion von Detergentien und Weichmachern. Sie werden gegenwärtig hauptsächlich über den SHOP-Prozess^[75] - dabei spielen Katalysatoren auf Nickelbasis die entscheidende Rolle - und der Aufbaureaktion^[76,77] nach Ziegler aus Ethen hergestellt.

Nach Angaben von CAHA (Colin A. Houston & Associates, Inc.) wird der Verbrauch an alpha-Olefinen bis zum Jahr 2010 jährlich um durchschnittlich 6,6% steigen.^[41] Dabei soll die Produktion bis 2010 auf knapp 6 Millionen Jahrestonnen ansteigen.

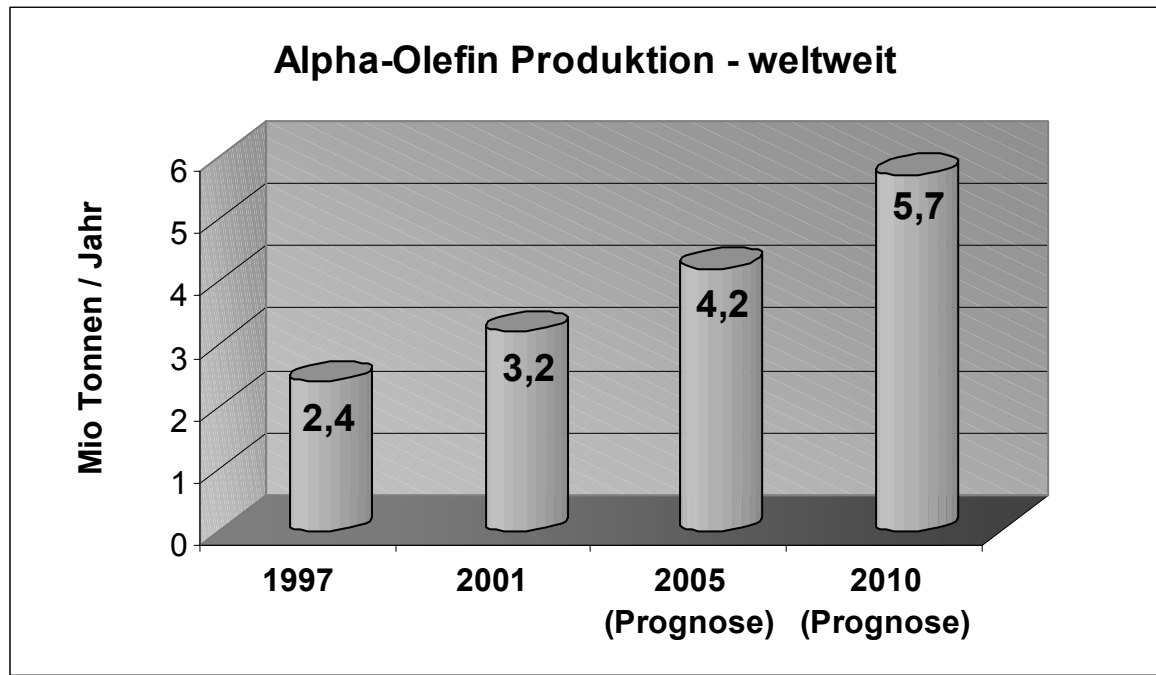


Abbildung 5: Wachstum der α -Olefin Produktion (Situation und Prognose)^[42]

Dass ein wirklich großer Bedarf an alpha-Olefinen herrscht, wird dadurch unterstrichen, dass zahlreiche Unternehmen in letzter Zeit neue Produktionsstätten errichteten oder in naher Zukunft neue aufbauen werden. Zum Beispiel begann BP die Produktion 2001 in Kanada und Shell 2002 am Standort in Louisiana. Im Jahr 2004 treten mit SABIC, die die ganze Bandbreite von alpha-Olefinen herstellen, und mit Q-Chem, die sich auf die 1-Hexen Herstellung konzentrieren, zwei neue Unternehmen auf den Markt.

Je nach Verbraucherwünschen und Trends gibt es natürlich einen unterschiedlichen Bedarf an den verschiedenen Olefinen. Das macht auch ein Blick auf die vielfältige Produktpalette deutlich. Knapp 50% der produzierten Olefine werden in der Polyolefin Copolymerisation eingesetzt. Wurden 1995 noch 830.000 Tonnen alpha-Olefine als Comonomer zur Erzeugung von Polyolefinen eingesetzt, so werden es 2005 voraussichtlich 2 Millionen Tonnen sein. Dieser Bereich ist auch der mit der größten Wachstumsprognose für die α -Olefine. Um mehr als 8% pro Jahr soll der durchschnittliche Verbrauch bis zum Jahr 2010 laut CAHA weltweit steigen. Gerade für die Polymere auf 1-Hexen- und 1-Okten-Basis erwartet man mit 10 bis 14% ein überdurchschnittliches Wachstum.

Erwarteter %-Anteil der Comonomere in der Copolymerproduktion für 2005

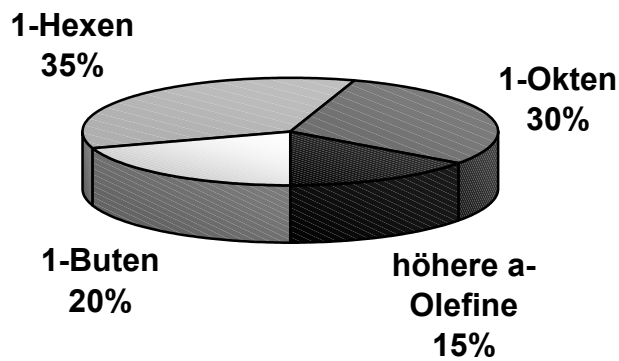


Abbildung 6: Anteil der α -Olefine für die Copolymerisation^[42]

Der nächst größere Anteil der α -Olefine geht in die Herstellung von Tensiden. Besonders die Alkohol-Detergentien und α -Olefin-Sulfonate sind hier von besonderer Wichtigkeit. Des weiteren finden α -Olefine noch Verwendung in der Herstellung von Weichmachern, Schmierstoffen, Treibstoffadditiven und synthetischen Carbonsäuren.

Wenn jetzt also über die „Post-Metallocene“, im Besondern über die Eisen(II) Bisiminopyridinverbindungen, ein einfacher und damit lukrativer Zugang zu α -Olefinen geschaffen wird, ist das sicherlich von großen industriellen Interesse.

1.1 Fragestellung

Im Jahre 1998 haben unabhängig voneinander Bennett, Brookhart und Gibson das Bisiminpyridin Eisen(II)-System als Präkatalysator für die Ethen- und Propenpolymerisation in die Literatur eingeführt.^[23,24]

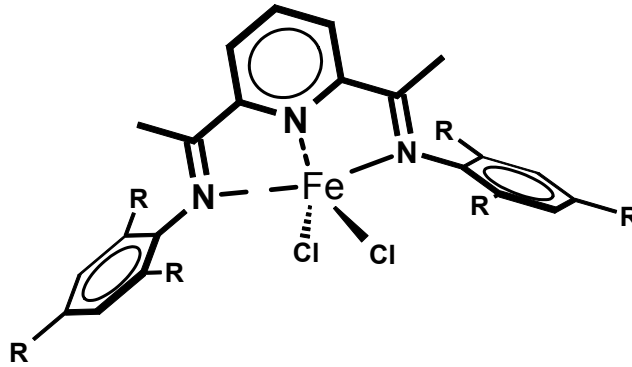


Abbildung 7: allg. Form eines Bisiminopyridin-Eisen-Komplexes

Durch die Umsetzung mit (modifiziertem) Methylaluminoxan gelang die Generierung von hochaktiven Polymerisationskatalysatoren.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit ergab sich aus der Frage nach der Einstellbarkeit der C-Kettenlänge und dem inneren Aufbau dieser Kette. Das war nicht nur von akademischen Interesse, sondern ebenso, wie sich im Laufe der Promotion zeigte von industriellem Interesse. Die Absicht war dabei die selektive Herstellung von α -Olefinen mit Kettenlängen von C_6 bis C_{20} . Je nach Länge und Natur der gebildeten Kohlenstoffkette ergeben sich andere Anwendungsgebiete und Möglichkeiten der Wertschöpfung. Aus diesem Grunde ist es von größtem Interesse, den Mechanismus der Kettenaufbaureaktion aufzuklären und zu ermitteln, mit Hilfe welcher Einflussgrößen der Aufbau des Produktes variiert werden kann.

Untersucht wird in diesem Zusammenhang der Einfluss des sterischen Anspruchs im Ligandensystems. Zunächst werden Modifikationen am Iminphenylring vorgenommen, indem bei den Synthesen verschiedene Aniline eingesetzt werden. Neben den sterischen Einflüssen werden darüber hinaus die elektronischen Einflüsse von Substituenten mit negativem und positivem induktiven sowie mesomeren Effekten untersucht. Diese Untersuchungen schließen Variationen am Pyridinring mit ein. Gerade mit der Substitution am Pyridinring wird dabei Neuland betreten. Neben diesen synthetischen Arbeiten wird auch reaktionstechnischen Fragen nachgegangen.

So wird in einem folgenden Kapitel untersucht, welchen Einfluss die Reaktionsführung und das Reaktorkonzept auf die Produktverteilung haben. Neben den diskontinuierlichen Verfahren im Niederdruck Glasautoklaven und Hochdruck Stahlautoklaven, wo mit gesättigten Monomergaslösungen gearbeitet wird, werden Untersuchungen in einem kontinuierlich Rohrreaktor durchgeführt, um zu sehen wie sich diese Änderung auf die Kettenlänge und den Kettenaufbau auswirkt. Darüber hinaus werden Reaktionen in flüssigem Monomer durchgeführt, um exakte kinetische Profile der Polyreaktion aufzuzeichnen, die bis dahin nicht bekannt waren.

All diese Untersuchungen dienen dem Zweck, mechanistische Zusammenhänge der Ethen- bzw. Propenpolymerisation und -oligomerisation aufzuklären. Gerade mit der Oligomerisation wird es nach Isolierung und Identifikation der Produkte möglich sein, schrittweise den Aufbau dieser Oligomere nachzuvollziehen. Der große Vorteil der Oligomere ist ihre geringe Molmasse, die eine detaillierte und im Vergleich zu den Polymeren besser aufgelöste Analyse (MS, NMR) möglich macht. Mit diesem Wissen wird es möglich sein, bei der Frage nach gewünschten Produkten bestimmte Katalysatoren, Bedingungen und Reaktorkonzepte, die den Bedürfnissen genügen, auszusuchen und so nach bestimmten Oligomeren zu optimieren.

2. N₃-Bisiminpyridin Eisen(II)-Komplexe

Nicht der Hammer schmiedet
das Eisen, sondern der Schmied.

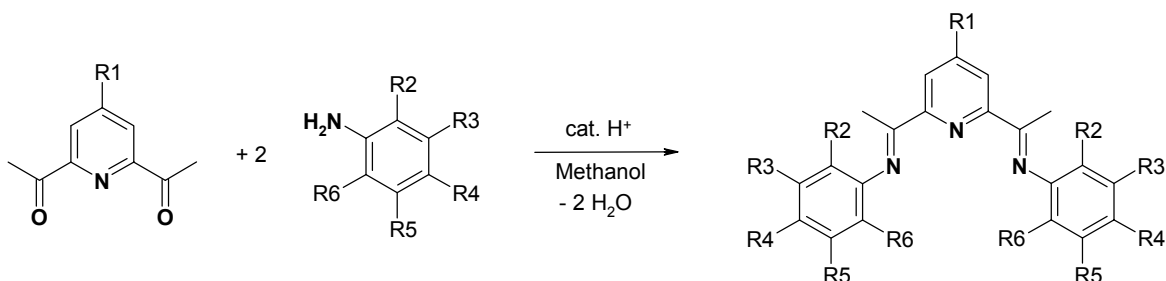
Russisches Sprichwort

2.1 Einleitung

Single-Site-Katalysatoren bieten durch ihre Kombination aus Metallzentrum mit umgebendem Ligandensystem die Möglichkeit, Eigenschaftsprofile gezielt zu modifizieren. Durch geeignete Änderungen im Substitutionsmuster des Liganden können die Eigenschaften derart gesteuert werden, dass Katalysatoren geschaffen werden,

- die aus den gleichen monomeren Bausteinen Oligomere oder Polymere formen,
- die Monomere in unterschiedlichen Taktizitäten zusammensetzen,
- die je nach Co-Katalysator unterschiedliche Reaktionsprofile aufweisen,
- die inaktiv oder außerordentlich aktiv sein können,
- und die nicht zuletzt so vielseitig sind und so eingestellt werden können, dass die vom Anwender gewünschten Produkte zugänglich sind.

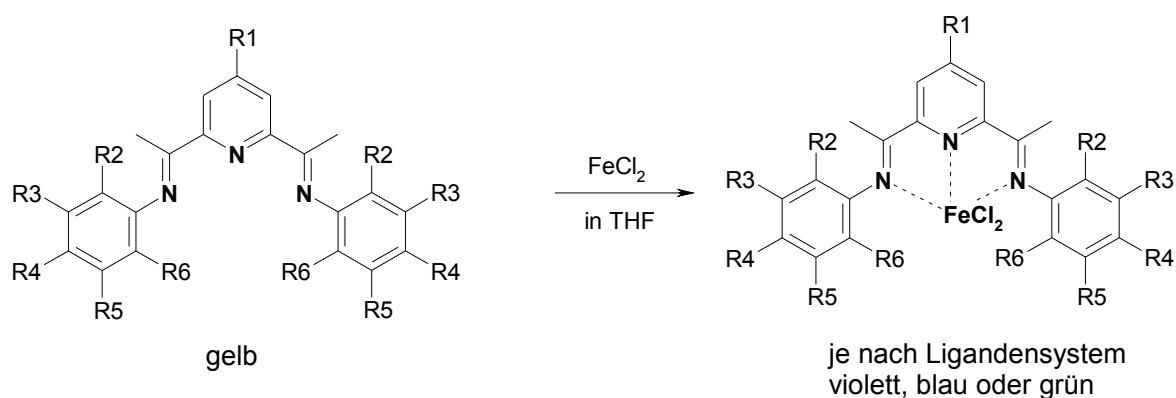
Der große Vorteil dieser Systeme gegenüber etwa den Metallocenen ist es, dass Modifikationen im Ligandensystem meistens schon durch die Wahl einfacher, käuflich zu erwerbender Edukte, vorgenommen werden können. Das fertige Ligandensystem ist durch eine relativ einfache Schiffbasen-Reaktion zugänglich, wie das folgende Schema illustriert.



Schema 1: Synthese des dreizähligen Stickstoffliganden

Ein 2,6-Diacetylpyridinderivat wird mit 2 Teilen eines Anilinderivats mit katalytischen Mengen einer Säure zur Reaktion gebracht. Substitutionen am Diacetylpyridin vorzunehmen, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, so dass das Vorhaben nur an der 4-Position (R₁) des Pyridinringes geglückt war. Das war mit zum Teil erheblichem präparativen Aufwand verbunden. Dieser war allerdings nötig, da aus kommerziellen Quellen ausschließlich das einfache 2,6-Diacetylpyridin verfügbar war. Bei den Anilinderivaten zeigte sich dahingehend ein anderes Bild. Im Chemikalienhandel liegt eine Vielzahl an verschiedensten Anilinderivaten vor, die ein einfaches, systematisch-synthetisches Arbeiten ermöglichen. Von besonderem Interesse war dabei die Substitution

durch Alkylgruppen, die von Methyl über Ethyl bis Isopropyl gerade an den Positionen R2, R4 und R6 variiert wurden. Dadurch war es möglich den sterischen Anspruch im Ligandensystem schrittweise zu erhöhen und anschließend die Wirkung dieser Änderungen auf das gebildete Oligomer oder Polymer zu untersuchen. Im experimentellen Teil sind die Synthesen der verschiedensten Komplexe eingehend beschrieben. Die Synthese der Eisen-Komplexe gestaltet sich als einfach und unkompliziert. Gemäß folgendem Reaktionsschema wird der nach dem ersten Syntheseschritt isolierte dreizählige Ligand in Tetrahydrofuran gelöst und zur gerührten Eisen(II)chlorid Suspension zugetropft.



Schema 2: Synthese Bisiminpyridin-Eisen(II)-Komplexes

Diese Verbindungen wurden anschließend mit verschiedenen Aluminiumalkylen aktiviert, um unter unterschiedlichen Bedingungen Ethen und Propen zu polymerisieren.

2.2 Ergebnisse

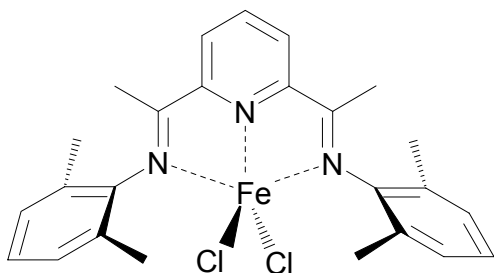
Die Untersuchung wird mit den Katalysatorsystemen ab K4 begonnen. Die Katalysatoren K1 bis K3 werden, wie später in Kapitel 4 beschrieben, zur Propen-oligomerisationen in flüssigem Propen eingesetzt und dort detailliert untersucht.

2.2.1 Propenpolymerisationen mit den Katalysatorsystemen K4, K5, K6 und K7

In diesen Versuchsreihen wurden die Eisenverbindungen zunächst mit Tritylborat voraktiviert und anschließend mit Triisobutylaluminium versetzt, um die insertionsfähige kationische Eisenalkylspezies zu generieren.^[50] Damit wird dann Propen polymerisiert und das isolierte Polymer anschließend mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Von Interesse ist dabei die Pentadenverteilung im Polymer in Abhängigkeit von der

Polymerisations-temperatur. Aus diesen Analysen lassen sich Rückschlüsse ziehen, welchen Einfluss die Substituenden auf die Propeninsertion und damit auf die Polymermikrostruktur haben. Ferner wird auch die Temperaturabhängigkeit der Molmassen und der Molmassenverteilung untersucht. Sämtliche Polymerisationen wurden in einem Büchi Glasreaktor unter 2bar Propenüberdruck durchgeführt.

Katalysator **K4**:



Reaktionsbedingungen:

$$[\text{Fe}] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{Kationisierungsreagenz}] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$p(\text{Propen}) = 2\text{bar}$$

$$\text{TIBA} = 1\text{ml (10\% in Toluol)}$$

$$V = 110\text{ml} + 10\text{ml Toluol}$$

Abbildung 8: 2,6-bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Begonnen wurde mit dem sterisch am wenigsten anspruchsvollen System K4 mit 2 Methylgruppen in den jeweiligen ortho-Positionen des Iminphenylringes. Diese beiden Methylgruppen haben den geringsten Einfluss auf die Einflugtrajektorie des Propenmoleküls auf das katalytisch aktive Zentrum. Folglich sollte die geringste Differenzierung für die Orientierung des Propens erwartet werden, was zur Folge hätte, dass der isotaktische Anteil relativ gering ausfällt. In der folgenden Tabelle sind die Pentadenanalysen und Molmassen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen zusammengestellt.

Pentadenanalyse	-4°C	10°C	15°C	23°C
mmmm	36,00	33,00	31,00	28,30
mmmr	20,70	20,33	21,30	20,85
rmmr	3,22	3,89	4,13	4,16
mmrr	6,75	7,55	6,65	8,00
mrmm+rmrr	20,74	21,12	21,95	22,57
mrmr	7,19	7,65	8,73	9,14
rrrr	1,22	1,32	2,03	1,86
rrrm	1,39	1,68	1,96	1,94
mrrm	2,51	2,70	3,35	3,64
M_n	1670	1650	1600	1500
M_w/M_n	1,57	1,65	1,55	1,54

Tabelle 2: PP-Pentadenanalysen aus ¹³C-NMR-Daten, Molmassen aus GPC-Messungen (K4)

In der ersten Zeile ist der Isotaktizitätsindex aufgeführt. Aus diesem geht deutlich hervor, dass bei einer Temperaturerhöhung von -4°C auf 23°C die Isotaktizität von 36% auf 28,3% sinkt. Minimal steigen gleichzeitig die Prozentwerte aller anderen Pentaden, die einen Fehleinbau indizieren. Angedeutet im Untergrund zu sehen sind mit 1 bis 2% sogar Peaks, die eine syndiotaktische Anordnung der Methylgruppen in der Polymerkette nachweisen.

Für die Weitergabe der Stereoinformation werden zwei grundsätzliche Mechanismen diskutiert. Zum Einen der „chain-end-Mechanismus“ nach dem das zuletzt insertierte Monomer die Stereoinformation an das nächste einzubauende Monomer weiter gibt. Dieser Mechanismus tritt hauptsächlich bei radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisationen auf. Folgendes Bild illustriert die wachsende Polymerkette nach einem solchen Mechanismus.

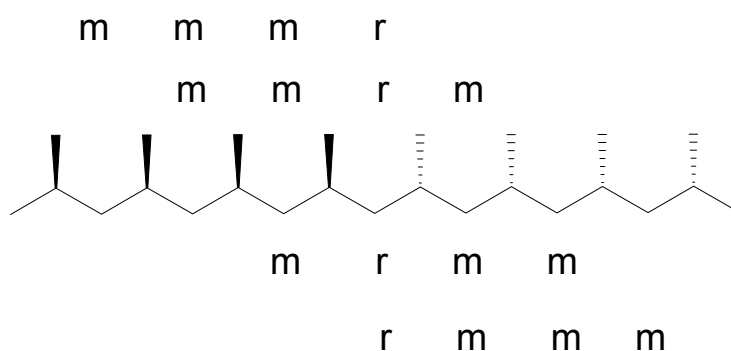


Abbildung 9: PP-Kettenausschnitt nach „Kettenend-Kontrolle“

An einer Stelle macht das System einen Fehler und wechselt die Seiten. Dieser Fehler wird nicht korrigiert, da das System nur auf das zuletzt eingebaute Monomer schaut und von da an weiter isotaktisch arbeitet. Ein Charakteristikum für dieses Wachstum ist ein Verhältnis von 1:1 für die mmmr- und die mrrmm-Pentade. Beim Blick auf Tabelle 2 fällt auf, dass sich für diese Pentaden tatsächlich ein Verhältnis von 1:1 einstellt. Die ca. 1% mehr, die bei der mrrmm-Pentade registriert werden, sind zu vernachlässigen, da in diesen Bereich noch der Anteil der rrrr-Pentade fällt. Andere Pentaden wie z.B. die mrrr- und die mrrm-Pentade haben bei höheren Temperaturen einen Anteil von fast 10%. Diese Pentaden treten hauptsächlich bei ataktischen Polymeren auf, bei denen keine Differenzierung durch Ligandensystem oder Polymerkette auftritt. In der folgenden Tabelle 3 ist eine Pentadenverteilung für ein ideal ataktisches Polypropylen dargestellt, um einen Vergleich zur gefundenen Verteilung anzustellen.

Pentade	Anteil	Pentade	Anteil
mmmm	6,25%	mrmr	12,50%
mmmr	12,50%	rrrr	6,25%
rmmr	6,25%	rrrm	12,50%
mmrr	12,50%	mrrm	6,25%
mrrm+rmrr	25,00%		

Tabelle 3: Pentadenanalysen für ein 100% ataktisches Polypropylen

Die in Tab. 2 auch aufgeführten mmrr- und mrmr-Pentaden machen im ideal ataktischen Polypropylen einen Anteil von je 12,5% aus. Verglichen mit den knapp 10% sind bezüglich dieser Pentaden deutliche Tendenzen für ataktisches Polypropylen zu erkennen. Überhaupt nicht zum ataktischen Polymer passt neben der rrrm-Pentade auch die mmmr-Pentade. Die rrrm-Pentade kommt nur zu knapp 2% vor, sollte aber einen 12,5%-Anteil im ataktischen Fall haben. Mit über durchweg über 20% liegt der Anteil der mmmr-Pentade deutlich über den zu erwartenden 12,5%.

Zum Anderen wird noch der sogenannte „enantiomorph-site-Mechanismus“ diskutiert, bei dem sich der Monomereinbau an der Katalysatorumgebung orientiert. Im folgenden Bild sind der Ausschnitt der Polymerkette sowie die dazugehörigen Pentaden dargestellt.

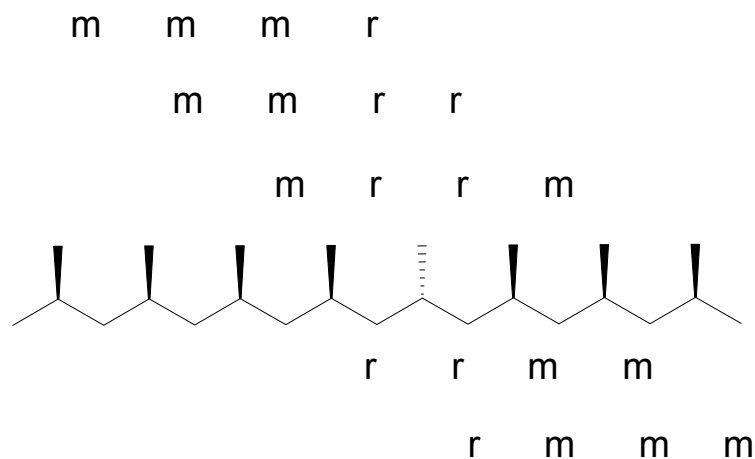


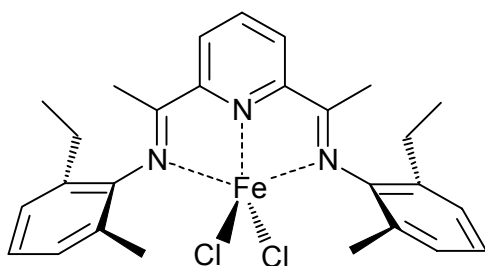
Abbildung 10: PP-Kettenausschnitt nach „Katalysator-Kontrolle“

Läuft also eine Polymerisation nach dem angegebenen Mechanismus ab, sollten die Pentaden mmmr, mmrr, und mrrm in Verhältnis 2:2:1 auftreten. Im Polymer findet sich die mrrm-Pentade zu gut 3%. Die mmrr- und die mmmr-Pentade sollten zu mindestens 6% zu finden sein, um für diesen Mechanismus zu sprechen. Die mmrr-Pentade taucht zu gut 8%, die mmmr-Pentade sogar zu über 20% auf.

Offenbar ist es eine Kombination von beiden Mechanismen, die hier einfließen. Insgesamt ist aber über die Vorgänge bei der Polymerisation noch zu wenig bekannt, als dass man, so wie bei den Metallocenen, eindeutige Voraussagen über die auftretenden Fehlerpentaden machen kann.^[81] Es macht bei einem „Single-Site-Katalysator“ auch wenig Sinn von einem Kettenendmechanismus zu sprechen und gleichzeitig den Einfluss des Ligandensystems auf die Polymerstruktur zu untersuchen. Bei der Polymerisation mit diesem System scheint beim Blick auf die Pentadenverteilung neben der Struktur des Katalysators auch das zuletzt eingebaute Monomer eine Rolle zu spielen.

Mit einem Katalysator, der die zwei Halbräume oberhalb und unterhalb der Pyridinebene so wenig differenziert und bei dem alle Pentaden auftauchen, ist eine genauere Aussage erst mal nicht zu treffen. Durch Untersuchungen mit den anderen Katalysatoren, die ein sterisch weiter modifiziertes Ligandensystem tragen, sollte nach und nach ein Trend ersichtlich werden. Im nächsten System wird dazu eine Methylgruppe am Iminphenylring durch eine Ethylgruppe ersetzt.

Katalysator **K5**:



Reaktionsbedingungen:

[Fe] = $1,5 \times 10^{-5}$ mol

[Kationisierungsreagenz] = $1,5 \times 10^{-5}$ mol

p (Propen) = 2bar

Toluol)

V = 110ml + 10ml Toluol

Abbildung 11: 2,6-bis[1-(2-ethyl-6-methylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Der sterische Anspruch an einer der beiden ortho-Positionen wird durch die Ethylgruppe leicht erhöht. An den Reaktionsbedingungen wurde gegenüber den Versuchen mit Katalysator K4 nichts geändert.

Bei verschiedenen Temperaturen wurden Propenpolymerisationen durchgeführt und die erhaltenen Polymere mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Die angestellten Pentadenanalysen sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt.

2. N₃-Bisiminpyridin Eisen(II)-Komplexe

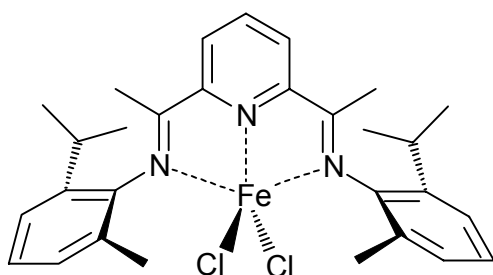
Pentadenanalyse	0°C	10°C	20°C	30°C
mmmm	43,00	41,00	37,50	35,00
mmmr	19,68	19,08	19,16	20,31
rmmr	2,74	2,88	3,18	3,49
mmrr	5,32	5,22	6,25	6,51
mrmm+rmrr	20,08	19,13	21,43	20,91
mrrm	6,69	6,89	8,14	9,12
rrrr	1,14	1,13	1,21	1,53
rrrm	<1	1,13	1,61	1,44
mrrm	2,42	2,61	2,93	3,24
M _n	1800	2100	1500	1200
M _w /M _n	1,65	1,53	1,51	1,48

Tabelle 4: PP-Pentadenanalysen aus ¹³C-NMR-Daten, Molmassen aus GPC-Messungen (K5)

Gegenüber dem Katalysatorsystem K4 ist die Isotaktizität in diesem System um ca. 8% gestiegen. In dem Maße wie der Prozentwert für die mmmm-Pentade gestiegen ist, sind die Prozentwerte für die anderen Pentaden um gut 0,5% bis 1% zurückgegangen. An den Verhältnissen hat sich gegenüber Katalysator K4 insgesamt aber nichts verändert. Mit jeweils gut 20% haben die mmmr-Pentade und die mrmm-/rmrr-Pentade den nächst größeren Anteil. Um Trends abzulesen, macht es durchaus Sinn, die Pentaden mit viel r-Anteil zu vernachlässigen, da diese Pentaden, ohnehin am wenigsten populiert sind (rrrr und rrrm). Diese Pentaden haben im Vergleich zu K4 deutlich an Bedeutung verloren. Das halbe Prozent, das sie absolut im Durchschnitt verloren haben, macht relativ gesehen bei diesen Pentaden schon 25% aus. Die Prozentwerte für die mrrm- und mmrr-Pentaden, die für die Katalysatorkontrolle beim Monomereinbau sprechen, gehen ebenfalls leicht zurück. Vernachlässigt man die rmrr-Pentade, so spricht vieles hier für eine überwiegende Kettenend-Kontrolle, auch wenn eine Kettenendkontrolle eher bei radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisation die Mikrostruktur bestimmen und somit hier keine dominierende Rolle spielen sollte.

Einen auffälligen, mit steigender Temperatur wachsenden Anteil hat die mrrm-Pentade, die bei 30°C zu mehr als 9% nachgewiesen wird. Das war auch schon bei den Versuchen mit K4 der Fall. Wie diese Fehlerpentade allerdings zustande kommt ist noch unklar. Insgesamt scheint das System wesentlich komplexer zu sein, als dass es sich einfach auf den sterischen Anspruch in den ortho-Positionen des Liganden beschränken ließe.

Insgesamt lässt sich dennoch sagen, dass durch den leicht erhöhten sterischen Anspruch die Differenzierung für den Propeneinbau zugenommen hat. Bei weiterer Erhöhung des sterischen Anspruchs sollte dieser Trend noch weiter fortgeführt werden. Das wurde mit dem Einsatz der Eisenverbindung K6 untersucht, bei der die Ethylgruppe von K5 durch eine Isopropylgruppe substituiert wurde.

Katalysator **K6**:

Reaktionsbedingungen:

[Fe] = $2,4 \times 10^{-5}$ mol[Kationisierungsreagenz] = $2,4 \times 10^{-5}$ mol

p (Propen) = 2bar

TIBA = 1,5ml (10%in Toluol)

V = 110ml + 10ml Toluol

Abbildung 12: 2,6-bis[1-(2-isopropyl-6-methylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Gegenüber den Versuchen zuvor ist die Katalysatorkonzentration leicht erhöht worden, was allerdings auf die Produktzusammensetzung keinen Einfluss hat. In der folgenden Tabelle 5 sind die Veränderungen, die die Substitution am Liganden schließlich im Produkt bewirkt haben, zusammengestellt.

Pentadenanalyse	-29,6°C	-12,4 °C	-3,4 °C	5 °C	15°C	25 °C
mmmm	66,01	57,20	57,10	58,00	49,00	44,00
mmmr	13,46	16,40	17,55	15,59	18,94	19,01
rmmr	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
mmrr	2,83	3,58	2,98	3,92	4,46	5,65
mrrm+rmrr	13,64	15,83	17,93	15,57	19,44	20,68
mrrr	2,25	6,24	3,60	6,11	6,84	8,85
rrrr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
rrrm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
mrrm	0,97	0,77	0,83	0,88	1,39	1,78
M _n	6000	4400	4100	3600	3000	2200
M _w /M _n	2,0	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3

Tabelle 5: PP-Pentadenanalysen aus ¹³C-NMR-Daten, Molmassen aus GPC-Messungen (K6)

Deutlich ist der Unterschied im Isotaktizitätsindex gegenüber den zuvor untersuchten Systemen zu erkennen. Die knapp 60% für die mmmm-Pentade unter Bedingungen, die auch bei den beiden zuvor verwendeten Katalysatoren vorlagen (0°C), zeigen eindeutig eine starke Differenzierung für die Propeninsertion. Zunächst richtet sich den Blick auf die Analyse bei der tiefsten Temperatur. Der Anteil der isotaktischen Pentade liegt bei 66%. Ein so hoher Wert wurde bei keinem der anderen Versuche erzielt. Die Prozentwerte für die mmmr- und die mrrm-Pentade liegen bei rund 13,5%. Wie schon bei den Versuchen zuvor und denen bei höherer Temperatur laufen diese Werte stets parallel auf praktisch gleichem Niveau. Die Pentaden rrrr und rrrm treten gar nicht mehr auf, was sich am Trend mit den Katalysatoren K4 und K5 schon zuvor gezeigt hat. Ferner geht auch der Anteil der rmmr-Pentade auf Null zurück. Bei diesem Katalysator K6, bei dem die ortho-Positionen mit relativ unterschiedlichen Gruppen besetzt sind, geht der Anteil der r-Sequenzen deutlich zurück.

Wird langsam die Temperatur erhöht so sinkt erwartungsgemäß die Isotaktizität und der Anteil der anderen Pentaden steigt an. Der Wert für die mrrm-Pentade bleibt bis 5°C konstant bei knapp 1% und steigt bei noch höheren Temperaturen leicht bis 1,78%. Den stärksten relativen Anstieg vollzieht die mmmr-Pentade. Mit einem Anstieg von 2,25% bis auf knapp 9% zeigt sie den größten Temperatureffekt.

Eine exakte Erklärung für das Auftreten der verschiedenen Fehlerpentaden, so wie es für die Metallocene bereits der Fall ist, kann an dieser Stelle noch nicht gegeben werden. Zu viele Faktoren, die sich einer Quantifizierung entziehen, spielen hier eine Rolle. Deshalb kann dieser Sachverhalt hier nur phänomenologisch betrachtet werden. Theoretische Rechnungen würden sicherlich das Verständnis erweitern, konnten an dieser Stelle aber nicht durchgeführt werden. Beim Blick auf das Ligandensystem kann einem in den Sinn kommen, den Liganden so anzuordnen, dass die beiden sperrigen Isopropylgruppen auf verschiedenen Seiten der Pyridinebene liegen und nicht auf der gleichen, wie in Abb. 12 dargestellt. Damit ergibt sich eine andere Ligandenstruktur und man muss mehr Möglichkeiten ins Kalkül fassen. Darüber hinaus arbeitet dieses System bekanntlich nach einem 2,1-Mechanismus für die Propeninsertion.^[25,50] Bei den Metallocenen ist eine 1,2-Propeninsertion für den Wachstumsschritt nachgewiesen. Wiederum ein signifikanter Unterschied, der sich auf die Propeninsertion auswirkt. Bei den Metallocenen ist für ein neu insertierendes Propen die Methylgruppe des zuletzt insertierten weiter weg als bei den Eisenkatalysatoren. Da beim Eisen nach einem 2,1-Schritt aufgebaut wird, dürfte der Einfluss der Methylgruppe für das insertierende Propen

größer sein. Im Vergleich zu den Metallocenen ergeben sich somit substantielle Unterschiede, die an dieser Stelle nicht weiter quantifiziert werden können.

Die Wachstumsreaktion an diesen Katalysatoren muss folglich einer Kombination aus Einfluss der wachsenden Kette und der Ligandensphäre unterliegen. Eine klare Abgrenzung ist hier nicht zu treffen. Eine statistische Anordnung für das einfliegende Propen kann auch nicht angenommen werden, da einige Pentaden gar nicht nachgewiesen werden konnten. Es gibt also auf jeden Fall eine Differenzierung, die komplexer Natur sein muss.

In der folgenden Abbildung ist ein Kettenausschnitt mit den typischen Methylanordnungen der Polymerkette abgebildet, wie sie mit Katalysator K6 hergestellt wird.

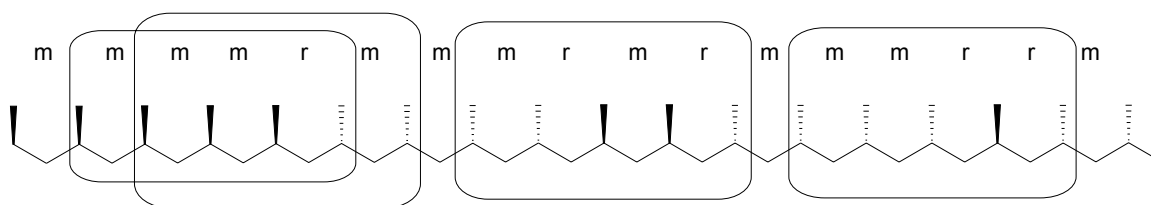


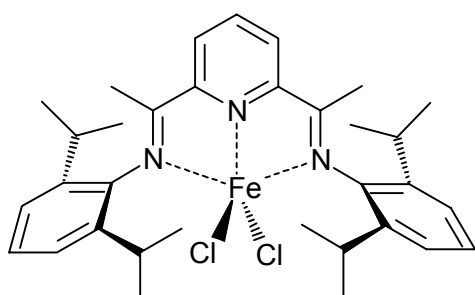
Abbildung 13: PP-Sequenz mit den häufigst vorkommenden Pentaden

Ganz links ist die isotaktische Pentade mmmmm angesiedelt. Die beiden linken markierten Bereiche bezeichnen die beiden am häufigsten auftretenden Pentaden mmmr und mmmr. Diese kommen zustande, wenn die Methylgruppen einmal die Seite wechseln und anschließend weiter auf einer Seite bleiben. Bei der mmmr-Pentade wechselt die Methylgruppe für zwei Einheiten auf eine Seite, um anschließend wieder auf die ursprüngliche Seite zurückzukehren. Diese Abfolge tritt durchweg bei allen verwendeten Katalysatoren mit bis zu 9% auf. Beim Katalysator K6 ist bei tiefen Temperaturen die Differenzierung im Ligandensystem noch recht stark, da die mmmr-Pentade nur zu gut 2,5% auftritt. Bei 25°C liegt der Prozentwert mit knapp 9% in einer Größenordnung wie bei den anderen Katalysatoren. Mit Differenzierung ist gemeint, dass sich durch sterische Veränderungen im Ligandensystem die Trajektorie für das Propen ändert. Ganz rechts ist die mmrr-Pentade markiert, die zeigt, wie eine Abfolge von Methylgruppen entlang der Kette aussieht, wenn der Propeneinbau nach Katalysatorkontrolle abläuft. Eine Methylgruppe liegt auf der einen Seite, der Rest der Methylgruppen auf der anderen Seite. Wir sehen also eine, zwei oder aber vier Methylgruppen, die nacheinander auf einer Seite liegen. Die Dreierabfolge fehlt bei Temperaturen ab -12°C, da die Pentade mmmr gar nicht

mehr nachzuweisen ist. Bei den anderen verwendeten Katalysatoren war diese Pentade immer nachzuweisen. Interessanterweise kommt gerade die Dreierabfolge von Methylgruppen auf einer Seite nicht vor. Durch die komplexe Natur dieses Katalysatorsystems ist eine Erklärung dieses Sachverhaltes ebenso wenig möglich wie eine Vorhersagbarkeit der Fehler beim Propeneinbau.

Diese eben angesprochene große Differenzierung wird aufgehoben, wenn beide ortho-Gruppen wieder angeglichen werden. Gleichzeitig wird auch noch der sterische Anspruch erhöht. Das Resultat ist Katalysator K7, bei dem beide ortho-Positionen durch zwei Isopropylgruppen besetzt werden.

Katalysator K7:



Reaktionsbedingungen:

$$[\text{Fe}] = 1,45 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{Kationisierungsreagenz}] = 1,45 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$p(\text{Propen}) = 2 \text{ bar}$$

$$\text{TIBA} = 1,5 \text{ ml (10\% in Toluol)}$$

$$V = 110 \text{ ml} + 10 \text{ ml Toluol}$$

Abbildung 14: 2,6-bis[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Die Differenzierung der beiden Ebenen oberhalb und unterhalb des Pyridinringes ist ähnlich wie im Fall des Systems K4 aufgehoben. Größer ist dafür aber in jedem Fall der sterische Anspruch der Ligandensphäre.

Pentadenanalyse	-1°C	10°C	20°C	30°C
mmmm	48,00	46,00	43,10	38,40
mmmr	20,22	19,07	21,07	21,39
rmmr	2,55	2,45	2,95	3,09
mmrr	3,66	4,59	4,38	4,96
mrmm+rmrr	19,95	19,14	20,62	22,90
mrmr	5,60	5,33	6,59	7,85
rrrr	0,00	0,00	0,00	0,00
rrrm	0,00	0,00	0,00	0,00
mrrm	1,11	1,45	1,03	1,56
M _n	2300	2400	1800	1900
M _w /M _n	1,9	1,6	1,7	1,3

Tabelle 6: PP-Pentadenanalysen aus ¹³C-NMR-Daten, Molmassen aus GPC-Messungen (K7)

Auffällig ist, dass die r-reichen Pentaden wie im Fall von Katalysator K6 auch hier nicht mehr nachgewiesen werden können. Da in diesem System durch die identischen ortho-Positionen keine Seitendifferenzierung mehr erfolgt, ist diese Beobachtung auf den sterischen Einfluss im Ligandensystem zurückzuführen.

Die Prozentzahlen für die Isotaktizität liegen zwischen den Werten von Katalysatorsystem K5 (Methyl-Ethyl) und K6 (Methyl-Isopropyl). Ein Beleg dafür, dass der sterische Anspruch des Liganden entscheidenden Einfluss auf das stereospezifische Wachstum der Polypropylen-Kette hat. Dadurch, dass der Ligand auf beiden ortho-Positionen eine Isopropylgruppe trägt, erfährt das insertierende Propen keine Differenzierung auf seiner Trajektorie. Dennoch liegt die Isotaktizität über dem Wert, der sich bei der Verwendung von Katalysator 5 (Methyl-Ethyl) einstellt. Offenbar macht sich hier der gesamtgesehen größere sterische Anspruch des Ligandensystems bemerkbar.

Es ist also, wie schon zuvor gesagt, ein komplexer Wirkungskreis aus sterischem Anspruch am Liganden im Allgemeinen, sterischen Unterschieden im Liganden, die eine Differenzierung bewirken, sowie Einfluss der wachsenden Polymerkette, der die Propeninsertion steuert. Genau diese Größen sind es auch, die die Molmassen der Polypropylene steuern. Großer sterischer Anspruch und große Differenzierung durch Unterschiede im Ligandensystem bewirken höhere Molmassen im Polymer. Mit mehr oder weniger großen Schwankungen sinken über alle Versuche gesehen mit steigender Temperatur die Polymerkettenlänge ebenso wie die Polydispersität. An und für sich sollte die Breite der Molekulargewichtsverteilung bei höherer Temperatur steigen und nicht sinken, da bei höheren Temperaturen die β -H-Eliminierung als Abbruchreaktion ebenfalls häufiger ablaufen sollte. Wir sind zu dem Schluss gekommen, dass der Grund hierfür, die Charakteristik der GPC-Anlage ist. Bei geringen Werten für die Molmassen, von 1500 bis 6000, sind die eingesetzten Säulen am unteren Ende der Erfassungsgrenze für Polymere angelangt. Dadurch können, gerade bei solch niedrigen Molmassen, Abweichungen auftreten.

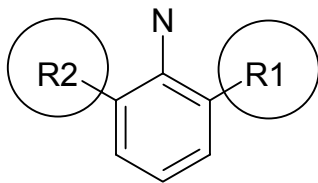
Abschließend werden die Werte für die Pentaden noch mal untereinander verglichen. In der folgenden Tabelle 6 sind die Pentadenanalysen der vier Katalysatorsysteme bei 10°C (Kat. 6 bei 15°C) gegenübergestellt.

2. N₃-Bisiminopyridin Eisen(II)-Komplexe

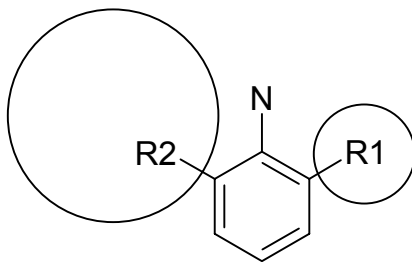
Pentadenanalyse	K4 (Me,Me)	K5 (Me,Et)	K6 (Me,i-Pr)	K7 (i-Pr,i-Pr)
mmmm	33,00	41,00	49,00	46,00
mmmr	20,33	19,08	18,94	19,07
rmmr	3,89	2,88	0,00	2,45
mmrr	7,55	5,22	4,46	4,59
mrmm+rmrr	21,12	19,13	19,44	19,14
mrrr	7,65	6,89	6,84	5,33
rrrr	1,32	1,13	0,00	0,00
rrrm	1,68	1,13	0,00	0,00
mrrm	2,70	2,61	1,39	1,45
M _n	1650	2100	3000	2400
M _w /M _n	1,65	1,53	1,30	1,60

Tabelle 7: PP-Pentadenanalysen aus ¹³C-NMR-Daten, Molmassen aus GPC-Messungen
(Vergleich K4-K7)

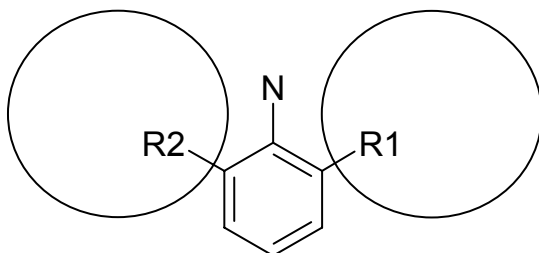
Deutlich sind dabei die Trends zu erkennen, die durch den sterischen Anspruch des Ligandensystems eingebracht werden. Die folgende Abbildung macht die Effekte deutlich.



Geringer sterischer Anspruch und R1=R2
 → keine Differenzierung für Propentrajektorie
 → niedrige Isotaktizität
 → geringe Molmassen



Höherer sterischer Anspruch und R1<R2
 → Differenzierung für Propentrajektorie
 → hohe Isotaktizität
 → hohe Molmassen



Hoher sterischer Anspruch und R1=R2
 → keine Differenzierung für Propentrajektorie
 → mittlere Isotaktizität
 → mittlere Molmassen

Abbildung 15: schematische Darstellung von sterischem Einfluss am Liganden und dessen Folgen

Wie genau die Möglichkeiten für das insertierende Propen aussehen, wird im Kapitel 5 untersucht. Dort wird Propen in flüssiger Phase mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden oligomerisiert. Diese Oligomere können aufgrund der geringeren Kettenlänge eingehender untersucht werden als die hier angefallenen Polymere.

Abschließend kann man diesen Abschnitt zusammenfassen und feststellen, dass das Kettenwachstum und die Propeninsertion sowohl dem Einfluss des Kettenendes also auch dem Einfluss des Liganden unterliegen. Es ist folglich nicht mit einem Mechanismus allein zu erklären. Vielmehr handelt es sich um eine Kombination aus beiden Mechanismen.

2.2.2 Substitutionseffekte

Im nächsten Teil dieses Kapitels wird untersucht wie sich elektronische Änderungen am Ligandensystem auf die Oligomerisation auswirken. Dazu werden Substitutionen sowohl an den Iminphenylringen als auch am Pyridinring vorgenommen. Es werden Gruppen mit negativem und positivem induktivem Effekt am Liganden synthetisiert und die entstandenen Komplexe anschließend für die Ethen- und Propenoligomerisation eingesetzt.

Die Motivation für diese Versuche gründet sich in folgendem Konzept, wonach von den elektronischen Wirkungen des Liganden folgende Effekte erwartet werden.

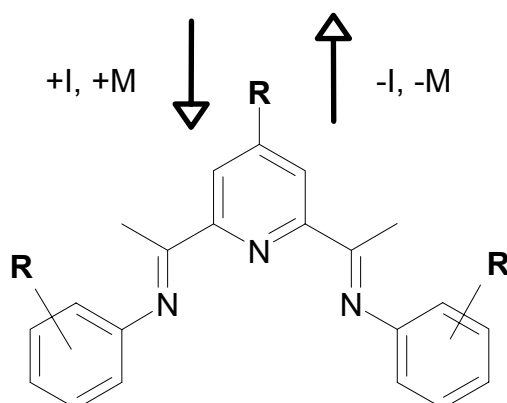


Abbildung 16: schematische Darstellung vom elektronischen Einfluss am Liganden

2. N₃-Bisiminpyridin Eisen(II)-Komplexe

-I bzw. - M Substituent

Halogen, CN, COOR, Pyrazinring

- Verringert die Elektronendichte im Pyridinring und am donierenden N-Atom

→ erschwerte Komplexbildung

- Erhöht positive Ladung am Eisenzentrum des aktiven Komplexes

→ Beschleunigte Monomerinsertion

→ längere Olefinketten

+ I bzw. + M Substituent

Alkylrest, OEt, NR₂

- Erhöht die Elektronendichte im Pyridinring und am donierenden N-Atom

- Kompensation der positiven Ladung im aktiven Komplex

→ Gehemmte Ethyleninsertion

→ kürzere Olefinketten

2.2.2.1 Chlorsubstitution

In der ersten Versuchsreihe wurden Chlorsubstitutionen am Iminphenylring durchgeführt. Folgende Komplexe kamen dabei zum Einsatz.

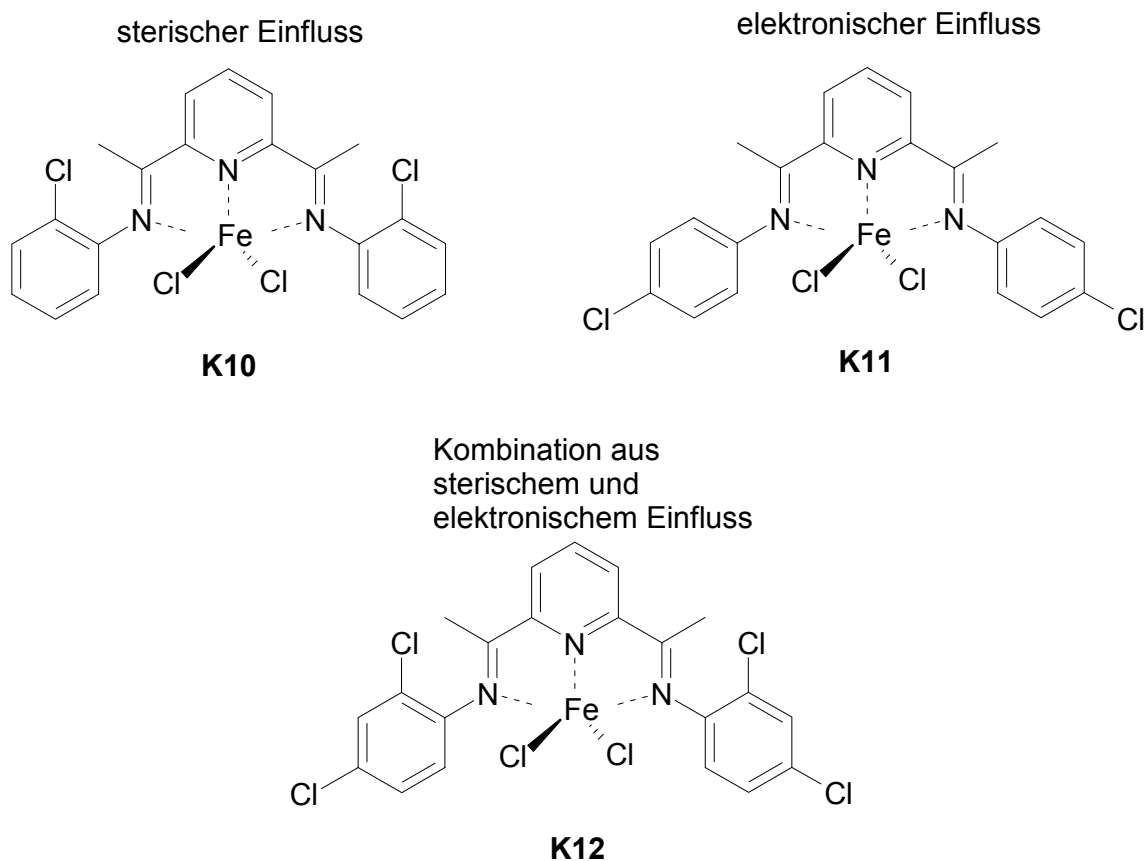


Abbildung 17: eingesetzte Katalysatoren mit Chlorsubstitution (K10, K11 und K12)

Im Fall von Katalysator K10 findet zunächst eine Substitution mit Chlor in einer ortho-Position statt. Vom sterischen Anspruch her ist das Chlor mit einer Methylgruppe zu vergleichen. Somit sollten die Molmassen noch niedriger als mit dem sterisch leicht anspruchsvolleren Katalysatorsystem K4 (Me, Me) liegen. K11 sollte Oligomere mit einer noch geringeren Molmassenverteilung liefern wie K10, da beide ortho-Positionen nur mit Wasserstoff besetzt sind. Das Chloratom in der para-Position übt, wenn überhaupt, einen elektronischen Effekt auf das Eisenzentrum aus. Mit Katalysator K12 werden die beiden zuvor untersuchten Effekte kombiniert. In diesem Fall sind sowohl ortho- als auch para-Position mit Chlor besetzt. Diese Komplexe wurden bei 15°C unter 2,1 bar Ethenüberdruck zur Ethenoligomerisation eingesetzt. [Fe] = 21 µmol, [Al]: [Fe] = 80:1

C-Fraktion	K10 (ortho-Chlor)		K11 (para-Chlor)		K12 (o-, p-Dichlor)	
	abs.	rel. (C ₆)	abs.	rel. (C ₆)	abs.	rel. (C ₆)
4	14,6		40,6		18,1	
6	15,1	100,0	25,6	100,0	11,9	100,0
8	14,0	92,7	16,1	62,9	11,4	95,8
10	12,3	81,5	8,6	33,6	10,2	85,7
12	9,8	64,9	4,3	15,8	8,9	74,8
14	7,7	51,0	1,8	7,0	7,5	63,0
16	6,0	39,7	0,9	3,5	6,0	50,4
18	4,5	29,8			4,8	40,3
20	3,5	23,2			3,4	28,6
22	2,7	17,9			2,9	24,4
24	1,9	12,6			2,6	21,8
Anteil α -Olefine	~80 %		~70 %		~90 %	

Tabelle 8: GC-Analysen der Ethenoligomere, die mit K10, K11 und K12 hergestellt wurden.

rel. (C₆): auf C₆=100% normiert

In der linken Spalte von Tabelle 7 findet sich die Angabe der C-Fraktion. Beginnend mit dem Dimer findet sich Oligomer in signifikanten Mengen bis zum Bereich von C₂₄. Diese allerdings nur, wenn sich ein Substituent in ortho-Position befindet, wie das bei den Katalysatoren K10 und K12 der Fall ist. Eine Substitution in para-Position wie in Fall von Katalysator K11 führt dazu, dass die kurzkettigen Oligomere bis C₁₆ gebildet werden. Die Verteilung geht dabei von 100% bei C₆ über 63% C₈ bis 3,5% bei C₁₆ zurück. Der Anteil des α -Olefins liegt bei 70%. Es sei an dieser Stelle schon einmal erwähnt, dass Katalysator K1 (Phenylimin), der im nächsten Kapitel eingehend untersucht wird, nur auf einen α -Olefinanteil von gut 15% kommt. Allein durch den elektronischen Einfluss in para-Position ist das eine wirklich deutliche Verbesserung. Im Fall vom Katalysator K10 (ortho-Chlor) liegt der α -Olefin Anteil mit rund 80% sogar noch höher. Dieser Wert liegt aber durchaus im Erwartungsbereich, da aus vorangegangenen Versuchen bekannt war, dass ortho-Substituenten am Katalysator den α -Olefinanteil deutlich erhöhen. In Kapitel 3 wird darauf eingegangen, wie die Insertion von 1-Buten den α -Olefin Anteil verringert. Offenbar wird besagter 1-Buten Einbau durch das Chlor in para-Position auch gestört, so dass trotz des nicht vorhandenen sterischen Einflusses dennoch solch ein hoher α -Olefin Anteil erzielt werden kann.

In der folgenden Abbildung 18 ist noch einmal die Entwicklung der C-Kettenlängen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster dargestellt.

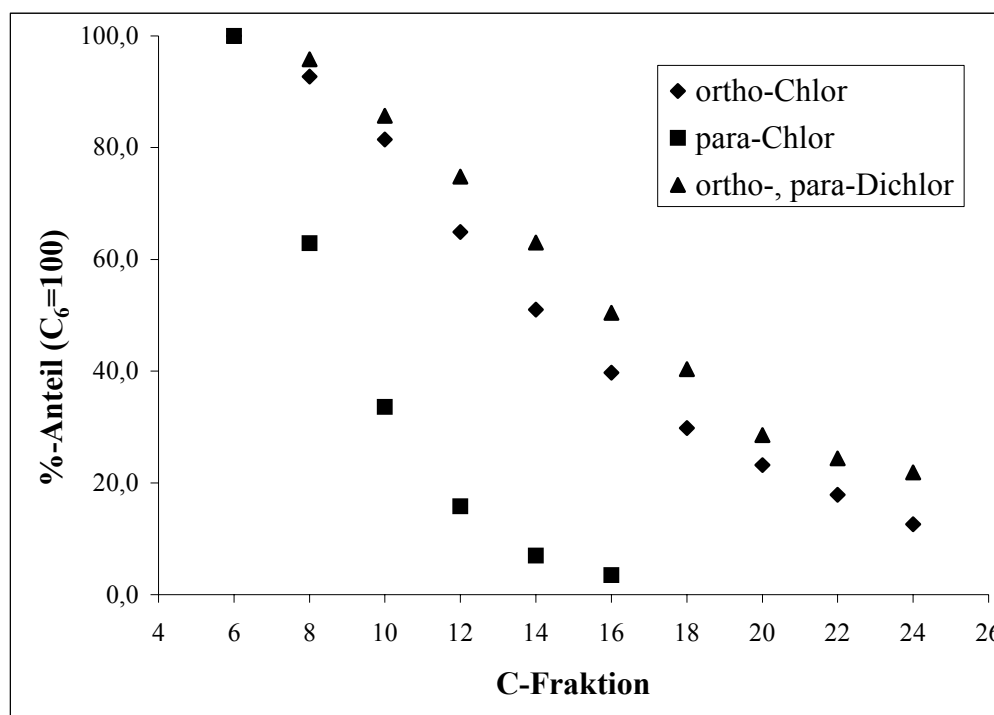


Abbildung 18: Anteil der C-Fraktion im Oligomergemisch in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster

Der sterische Anspruch in der ortho-Position ist maßgeblich für die Erhöhung der Kettenlänge verantwortlich. Das zusätzliche Chlor in para-Position bewirkt bei Katalysator K12 einen leichten Anstieg in der Häufigkeit der längeren Ketten gegenüber Katalysator K10. Der Grund hierfür ist im zusätzlichen negativen induktiven Effekt, der durch das zweite Chlor eingebracht wird, begründet. Gemäß den zuvor gemachten Voraussagen, die solche Substituenten auf die Oligomerisation bewirken, bestätigt, dass ein stärker positiv geladenes Eisenzentrum schneller und damit mehr Monomer einbaut. Das wird auch beim Vergleich zwischen K10 und K12 deutlich. Beide sind in ortho Position mit Chlor substituiert. K12 hingegen ist zusätzlich noch in para-Position mit einem zweiten Chlor substituiert. Dadurch wird ein stärkerer negativer Induktiver Effekt ausgeübt und die Kettenlängen sind etwas höher als bei K10. Bei K10 liegt, wie in Tabelle 8 zu sehen, der relative Anteil der C₁₈-Fraktion bei 29,8%, bei K12 steigt dieser Anteil auf knapp über 40%.

Allerdings fällt der Effekt zu gering aus, als dass es möglich wäre so das Maximum der C-Kettenverteilung signifikant zu verschieben. Gewünscht wäre es, einfach durch geeignete Wahl des Ligandensystems ein Maximum z.B. bei C₆, C₈ oder C₁₂ einzustellen.

2.2.2.2 Ortho-Alkyl-Substitution

In diesem Abschnitt wird das Verhalten der Katalysatoren K2 und K13 untersucht. Gemeinsames Kennzeichen sind Kohlenwasserstoffreste in ortho-Position. Die Substitution erfolgt bei diesen Systemen so, dass deutlicher Einfluss auf die C-Kettenlänge ausgeübt wird. Bei K2 steht in ortho-Position eine CH₃-Gruppe und bei K13 wird statt des Phenylrings ein Naphthylring eingesetzt. In der folgenden Abbildung 19 sind die beiden Katalysatoren dargestellt.

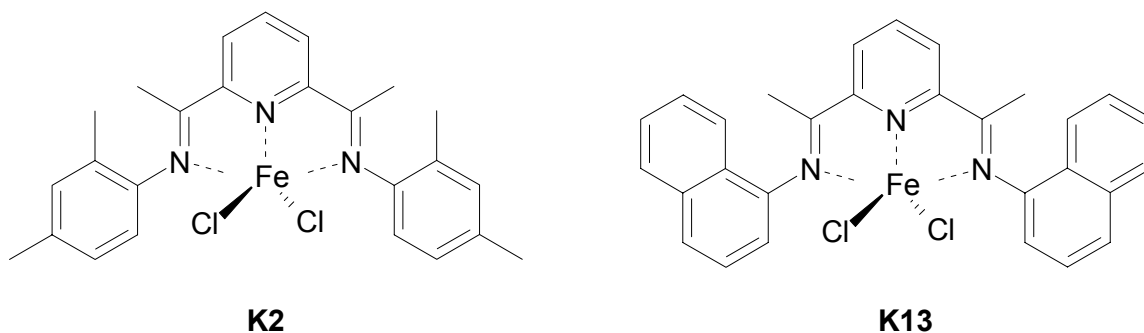


Abbildung 19: links K2: 2,6-bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid
rechts K13: 2,6-bis[1-(1-naphthylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Die Oligomerisationen wurden in dem im experimentellen Teil beschriebenen Büchi Glasautoklaven unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

Katalysatorkonzentration: $[\text{Fe}] = 2,3 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Monomergasdruck: $p(\text{Ethen}) = 1,5 \text{ bar}$

$[\text{Al}]:[\text{Fe}] = 60:1$

Temperatur: $T = 30^\circ\text{C}$

Das Resultat waren die erwarteten Mischungen an Oligomeren, die im Gaschromatogramm sowohl für K2 als auch für K13 praktisch das gleiche Bild ergeben:

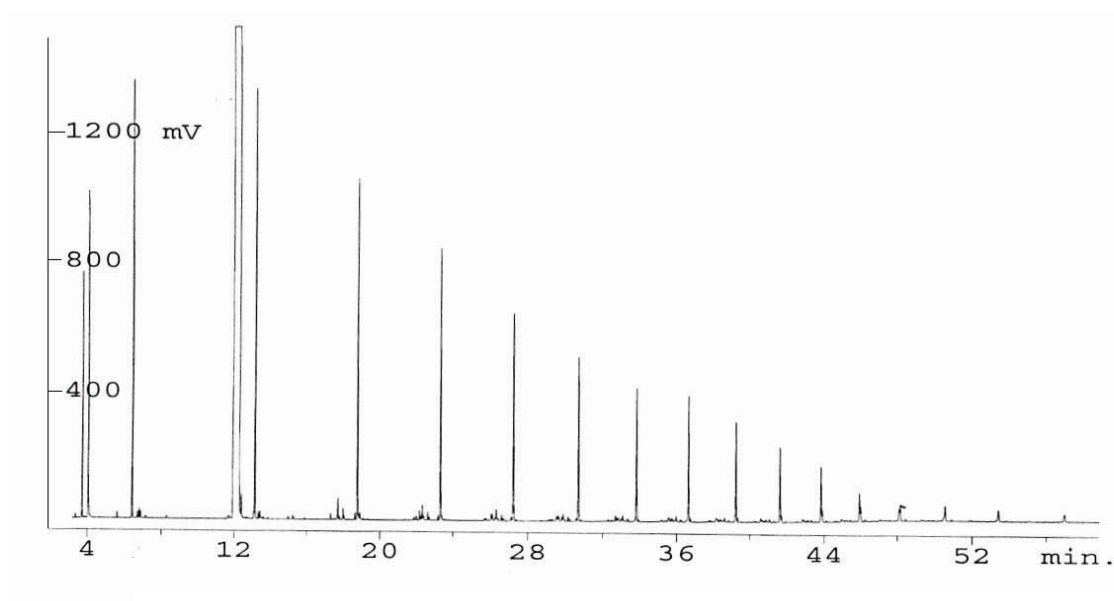


Abbildung 20: Gaschromatographische Analyse des mit K2 hergestellten Oligomergemisches

Es ergeben sich wiederum sehr hohe Werte für den α -Olefin Anteil von über 90% bei den Fraktionen niedriger Kettenlänge. Dieser sinkt, je länger die C-Kette wird nach und nach ab, da mit längerer Kette die Wahrscheinlichkeit für einen 1-Buten Einbau natürlich zunimmt. Die Folgen und die Abläufe beim Einbau von 1-Buten werden in Kapitel 3 schematisch beschrieben. Bei C₆ und C₈ liegt das Maximum der Häufigkeit der C-Ketten und fällt ab da bis zur Kettenlänge von C₃₀. In der folgenden Tabelle sind die Werte für Kettenlängen und ihrem Anteil im Oligomergemisch zusammengestellt.

C-Ketten	K13				K2	
	30°C		60°C		30°C	
	Hochtemp.-Säule (C ₁₂ = 100%)					
	abs.	rel.(C ₁₂)	abs.	rel.(C ₁₂)	abs.	rel.(C ₁₂)
4	10,4					
6	10,2					
8	12,4					
10	11,4					
12	9,8	100,0	20,9	100,0	16,0	100,0
14	8,1	82,7	18,0	86,1	14,8	92,5
16	6,6	67,3	15,1	72,2	13,1	81,9
18	5,7	58,2	11,8	56,5	11,1	69,4
20	5,4	55,1	8,6	41,1	9,3	58,1
22	4,7	48,0	6,3	30,1	8,0	50,0
24	3,9	39,8	4,6	22,0	7,1	44,4
26	3,4	34,7	3,6	17,2	6,0	37,5
28	2,5	25,5	2,8	13,4	4,2	26,3
30	1,7	17,3	2,1	10,0	2,9	18,1
32	1,2	12,2	1,9	9,1	1,6	10,0
34	0,8	8,2	1,8	8,6	1,0	6,3

Tabelle 9: Prozentangaben der höheren Oligomere mit C₁₂-Basis bei 100%

Normiert werden, wie in der Tabelle ersichtlich, die Oligomere erst ab der C₁₂-Fraktion. Der Grund hierfür ist die Verwendung von Hochtemperatursäulen für die Analysen der Oligomerenmischungen. Diese werden eingesetzt, da die höhermolekularen Fraktionen ab C₂₆ nicht mehr von den normalen Säulen entfernt werden können und diese daher nach und nach mit höheren Oligomeren kontaminiert werden würden. Bei den Hochtemperatursäulen ist das kein Problem mehr. Diese können auf deutlich höhere Temperaturen geheizt werden und so vollständig von den Oligomeren befreit werden. Das Problem, das dafür bei der Verwendung dieser Säulen auftritt, ist das Zusammenfallen der C-Fractionen bis C₁₀. Eine sinnvolle Auswertung ist aus diesem Grund erst ab C₁₂ möglich. Diese Fraktion wird auf 100% normiert und der Anteil aller weiteren Fraktionen auf diese normiert.

Wie schon bei den Versuchen zuvor gesehen nimmt der Anteil der höheren Oligomere sukzessive ab. In der folgenden Abbildung 21 ist das am besten zu erkennen. Gerade die Temperaturabhängigkeit der Kettenlänge wird dabei sehr deutlich.

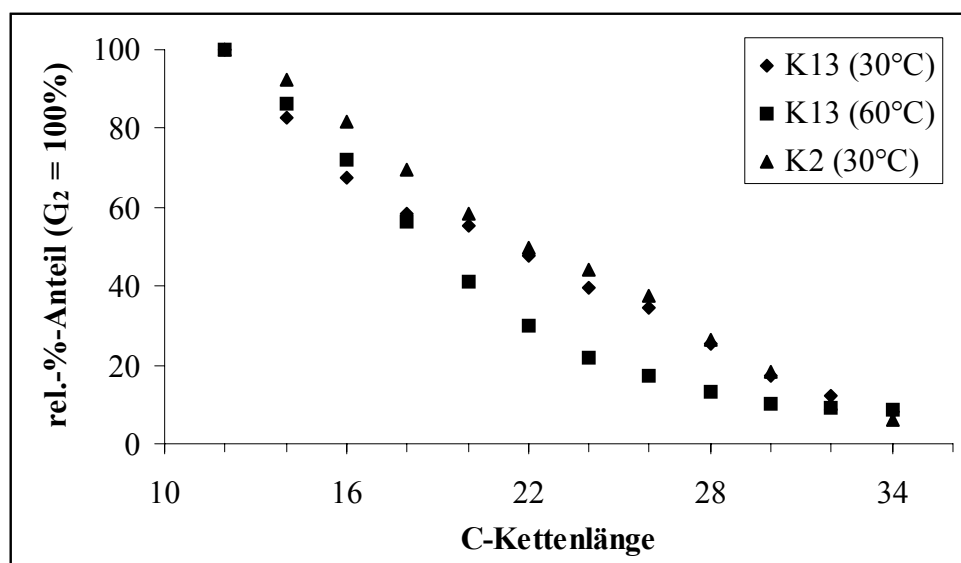


Abbildung 21: Anteil der C-Fraktion im Oligomergemisch in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster und Temperatur

Das Maximum liegt bei allen drei Versuchen in der C₁₂-Fraktion. Der 60°C-Versuch zeigte den stärksten Abfall bei den höheren Oligomeren. Die Versuche bei 30°C zeigen von den Oligomeren bis C₂₀ einmal abgesehen ein recht einheitliches Bild. Von C₂₀ bis zur C₃₀-Fraktion weichen die 30°C- und die 60°C-Versuch mehr als 10% voneinander ab. Dabei ist der Anteil der höheren Oligomeren bei der höheren Reaktionstemperatur deutlich unter dem Anteil, der bei 30°C erzielt wird. Der Grund für diese Abweichung ist die bei höheren Temperaturen vermehrt auftretende Eliminierungsreaktion, die für den Kettenabbruch sorgt. Bei den langen Ketten nähern sich die Werte für die relativen Anteile wieder einander an, da die maximale Länge der Oligomere erreicht wird.

Es bleibt abschließend zu sagen, dass mit den Katalysatoren K13 und K2 gegenüber den Chlorsubstituierten Systemen K10, K11 und K12 etwas länger-kettige Oligomere erzeugt werden konnten. Der sterische Anspruch von ortho-Methyl-Gruppe und Naphtyl-Gruppe ist praktisch identisch aber auch höher einzuschätzen als die Raumerfüllung der ortho-Chlor Substituenten. Das ist der Grund für das Vorkommen der höheren Oligomere von C₂₄ bis über C₃₀. Die Änderung der elektronischen Verhältnisse an den Iminphenylringen hat keinen Einfluss auf die Molmassen, was durch den fast gleichförmigen Abfall für das Katalysatorsystem K2 und K13 belegt wird.

2.2.2.3 4-Cyanopyridin

Die Untersuchung von Katalysator 14 und 15 erfolgt am Ende des Abschnitts, da dabei besondere Phänomene auftraten. Zunächst wird Katalysator 16 untersucht, der in 4-Position des Pyridinringes eine Cyano-Gruppe trägt. Die Synthese dieses Komplexes ist im experimentellen Teil eingehend beschrieben.

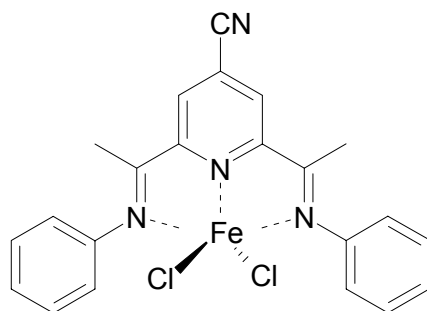


Abbildung 22: 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]-4-cyano-pyridineisen(II)chlorid (K16)

Durch die Substitution mit einer Cyano Gruppe wird, so erwarteten wir zumindest, wegen des negativen induktiven Effektes die Elektronendichte im Pyridinring und somit auch am koordinierenden Stickstoff herabgesetzt. Zu erwarten wäre also eine erhöhte positive Ladung im aktiven kationischen Komplex, was möglicherweise eine Erhöhung der C-Kettenlänge bewirkt. In der folgenden Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Ethenoligomerisationen bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Prozentangaben der kurzkettigen Oligomere gerade bei höheren Temperaturen mit einem großen Fehler belastet sein können, da ein Teil der Oligomere möglicherweise aus der Reaktionslösung verdunstet ist. Die Reaktionstemperaturen liegen teilweise weit über den Siedepunkten von C₄ und C₆, so dass deren Anteil eventuell zu gering ausfallen kann. Bei den höheren Oligomeren über C₈ sollte dieser Fehler aber vernachlässigbar sein.

C-Kette	K16						K1
	20°C	norm.(C ₆)	norm.(C ₈)	40°C	norm.(C ₆)	norm.(C ₈)	20°C
4	61,4			26,2			
6	19,1	100,0		31,7	100,0		100,0
8	7,4	38,7	100,0	15,3	48,3	100,0	56,3
10	3,8	19,9	51,4	5,9	18,6	38,6	40,2
12	1,1	5,8	14,9	2,7	8,5	17,6	19,6
C-Kette	60°C	norm.(C ₆)	norm.(C ₈)	80°C	norm.(C ₆)	norm.(C ₈)	
4	27,4			13,9			
6	36,9	100,0		36,4	100,0		
8	16,2	43,9	100,0	20,1	55,2	100,0	
10	5,3	14,4	32,7	7,3	20,1	36,3	
12	2,1	5,7	13,0	2,8	7,7	13,9	

Tabelle 10: Temperaturreihe mit K16, GC-Analyse der Oligomerenmische

Aus Gründen eines zu erwartenden Verdunstungseffektes sind die Auswertungen zusätzlich zur C₆-Basis auch auf C₈-Basis gemacht worden. Deutlich wird, dass sich kein wirklicher Trend durch die beachtliche Temperaturspanne von 60°C innerhalb dieser Serie einstellt. Der Grund hierfür ist in der wohl doch beachtlichen Verdunstung der niederen Oligomere C₆ und C₈ zu suchen. Verdunsten bei höheren Temperaturen die kurzkettigen Fraktionen, so wird relativ gesehen mehr bzw. zu viel der langkettigen Fraktionen gefunden. Auffällig ist aber der Abfall der höheren Oligomere gegenüber dem Einsatz von Katalysator K1. Oligomeranalysen von diesem unter vergleichbaren Bedingungen sind ganz recht in der Tabelle zum Vergleich angegeben. Weichen die Prozentwerte für die C₈-Fraktion noch nicht so weit ab, so kommen bei der C₁₀- und C₁₂-Fraktion unter Verwendung von K1 mehr als doppelt so viel dieser Oligomere vor. Der erwartete negative induktive Effekt, der eine gewisse Kettenverlängerung bewirken sollte, wird offenbar durch einen positiven mesomeren Effekt überkompensiert, so dass es doch nicht zur Verstärkung der positiven Ladung am Eisenzentrum kommt. Im Gegenteil, bedingt durch die negative Ladung, die gemäß folgender mesomeren Grenzstruktur in Abbildung 23 am Pyridinstickstoff anliegt, wird die positive Ladung am aktiven Eisenzentrum abgeschwächt. Somit fallen die Anteile höherer Oligomerketten geringer aus.

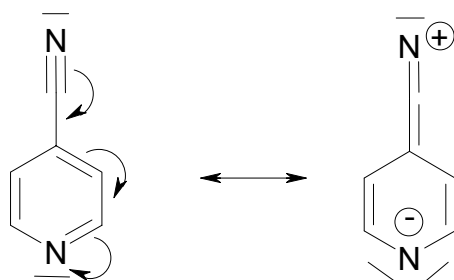


Abbildung 23: Prozentangaben der höheren Oligomere mit C₁₂-Basis bei 100%

Bleibt also die Untersuchung der Temperaturreihe mit Katalysator 16. Bei 20°C fällt ein normierter Wert von 51,4% für die C₁₀-Fraktion auf, der um gut 15% über den für die höheren Temperaturen liegt. Bei der C₁₂-Fraktion hat sich der Anteil über alle Temperaturen auf einen Wert von rund 15% eingependelt. Ein Trend etwa, dass bei höheren Temperaturen die kürzeren Ketten gebildet werden, ist zumindest bis zur C₁₂-Fraktion nicht zu erkennen. Eine Auswertung bei noch höheren Oligomeren macht auch keinen Sinn, da deren Anteil unter einem Prozent liegt. Es bleibt somit abschließend zu sagen, dass der gewünschte negative induktive Effekt nicht untersucht werden konnte, aber der gefundene positive mesomere Effekt die gemäß Abbildung 16 vorhergesagte Wirkung auf das Oligomerisationsverhalten hat.

2.2.2.4 4-Ethoxypyridin

Es bleibt also noch die Synthese eines reinen -I-Substituenten am Pyridinring offen. Im experimentellen Teil ist eine Syntheseroute beschrieben, die zum 4-Ethoxypyridin geführt hat. Ursprünglich sollte auf dieser Route das 4-Chlor-substituierte Produkt hergestellt werden, das aber gemäß folgender Reaktionsgleichung in Abbildung 24 in situ zum Ethoxyprodukt umgesetzt wurde, ohne dass das Chlorintermediat isoliert werden konnte.

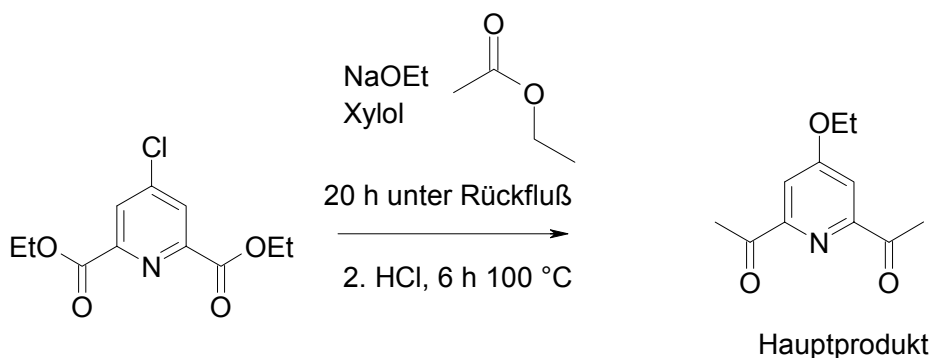


Abbildung 24: Synthese von 2,6-Diacetyl-4-ethoxypyridin

Um aus den Estergruppen in 2- und 6-Position des Pyridinringes die Acetylgruppen zu synthetisieren, war es nötig, unter drastischen Bedingungen mit Natriumethanolat unter Rückfluss in Xylol zu erhitzen. Dabei kam es mit dem Ethanolat zur nukleophilen aromatischen Substitution in 4-Position des Pyridin Ringes.

Dieses Produkt wurde mit Anilin umgesetzt und ein Ligand synthetisiert, der weiter zu Katalysator K17 (Abbildung 25) umgesetzt wurde. Dieser Komplex wird für die Ethenoligomerisation eingesetzt.

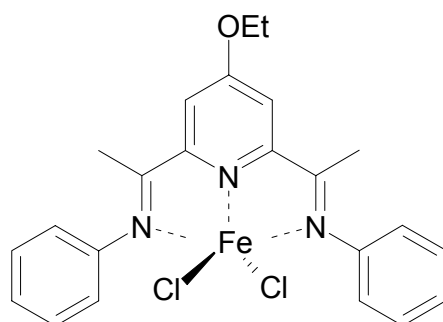


Abbildung 25: 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]-4-ethoxy-pyridineisen(II)chlorid (K17)

Durchgeführt wurden die Oligomerisationen wieder in dem im experimentellen Teil beschriebenen Büchi Glasautoklav unter den angegebenen Bedingungen. Der Ethylendruck betrug 2bar, die Reaktionstemperatur 15°C und 40°C, die eingesetzte Menge an Katalysator K17 betrug 20µmol und das eingestellte Al/Fe-Verhältnis belief sich auf 80:1.

In der folgenden Tabelle sind die Oligomeranalysen im Vergleich zu den Resultaten mit Katalysator K11 (para-Chlor) dargestellt.

C-Kette	K17				K11	
	15°C	norm.(C ₆)	40°C	norm.(C ₆)	(para-Chlor), 15°C	
C4	56,7		61,4		40,6	
C6	22,7	100,0	25,9	100,0	25,6	100,0
C8	9,4	41,4	7,6	29,3	16,1	62,9
C10	5,1	22,5	3,0	11,6	8,6	33,6
C12	2,3	10,1	0,9	3,5	4,3	16,8
C14	1,0	4,4	0,2	0,8	1,8	7,0

Tabelle 11: GC-Analyse der Oligomergemische, K17 im Vergleich mit K11

Deutlich ist zu erkennen, dass durch den +M-Effekt des Substituenten, wie auch im Fall von Katalysator 16 (CN), die Kettenlängen der Oligomere deutlich sinken. Dieses fällt gerade im Vergleich zu dem ganz rechts in der Tabelle mit aufgeführten Katalysator K11 auf, bei dem durch Chlor ein negativer, induktiver Effekt ausgeübt wird. Liegt der Anteil

der C₈-Fraktion bei der Verwendung von K11 unter vergleichbaren Bedingungen noch bei über 60%, so sinkt er bei K17 auf gut 40% ab. Damit wird bei Katalysator K16 (CN) der positive mesomere Effekt der Ethoxygruppe dominierend. Wird dabei noch die Temperatur von 15°C auf 40°C erhöht, sinkt der Anteil auf unter 30%. Das setzt sich in allen folgenden Fraktionen fort. Bei der C₁₀-Fraktion liegen die Verhältnisse praktisch exakt bei 3:2:1. Übrigens lag der α -Olefin Anteil in den einzelnen Oligomerfraktionen bei rund 70%.

2.2.2.5 Fluorsubstitutionen

Als nächstes erfolgte wie bereits zuvor angekündigt die Untersuchung der in ortho-Position fluorierten Katalysatorsysteme K14 und K15. Dabei ergaben sich allerdings einige Schwierigkeiten.

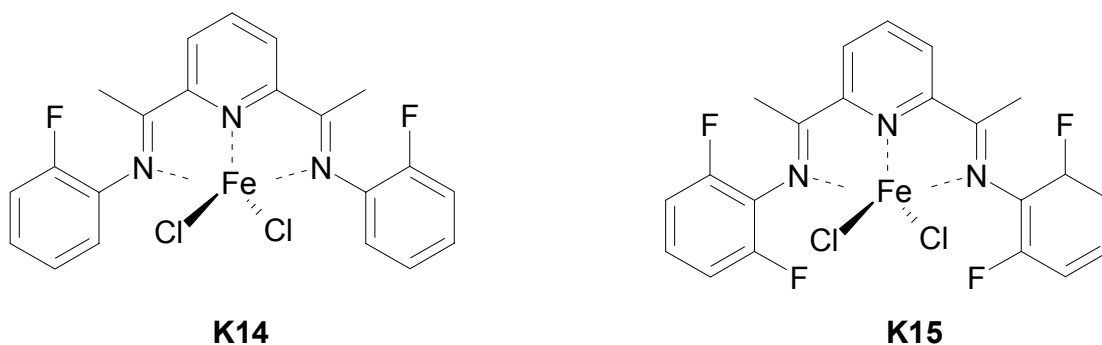


Abbildung 26: links K14: 2,6-bis[1-(2-fluorphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid (K14)

Rechts K15: 2,6-bis[1-(2,6-difluorphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid (K15)

Im Falle von K14 konnte der Ligand zwar sauber synthetisiert werden, aber bei der Synthese des Komplexes konnte nicht das typische tiefviolette Pulver erhalten werden, sondern es bildet sich eine violette Teer-ähnliche Masse, die nicht zur Oligomerisation eingesetzt werden konnte. Im Fall von Katalysator K15 kam es zu einem ganz besonderen Phänomen. Es scheint sich ein Komplex gebildet zu haben, der aus einem zweifach positiv geladenem Eisenzentrum mit zwei Ligandenmolekülen bestand. Die beiden Chloride, die für den Ladungsausgleich nötig sind, befinden sich in der Peripherie des Komplexes. Eine massenspektroskopische Untersuchung des Komplexes K15 ergab einen m/z-Wert von 413 bei einer Ladung von +2. Die entsprechende Masse liegt also bei 826g/mol. Dieser Wert entspricht genau einem Eisen mit zwei Ligandenmolekülen. Über die Anordnung des Liganden kann vorerst nur spekuliert werden, da es nicht gelungen ist, eine Röntgenstrukturanalyse des Komplexes anzufertigen. Es erscheint aber aufgrund des sterischen Anspruchs im Komplex sinnvoll zu sein, dass ein Ligand in der Blattebene liegt

und das Eisen dreifach koordiniert, der andere Ligand orthogonal dazu die Ebene durchstößt und von unten her das Eisen ebenfalls dreifach koordiniert. Die folgende Abbildung 27 zeigt eine strukturelle Vorstellung des Komplexes.

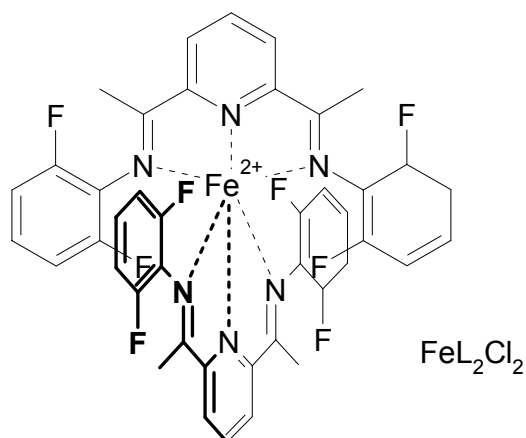


Abbildung 27: mögliche Struktur des K15-Komplexes, zwei Liganden koordinieren ein Fe^{2+} -Zentrum

Dass hier wirklich eine andere Struktur im Komplex vorliegt, deutet sich auch an, wenn man einen Blick auf das kinetische Profil der Reaktion wirft. War es zuvor bei sämtlichen untersuchten Komplexen der Fall, dass die Aktivität zu Beginn stark gestiegen ist, schnell ihr Maximum erreicht hat und anschließend relativ schnell wieder abgefallen ist, bot sich bei diesem Komplex nun ein völlig anderes Bild, wie in der folgenden Abbildung 28 zu sehen ist.

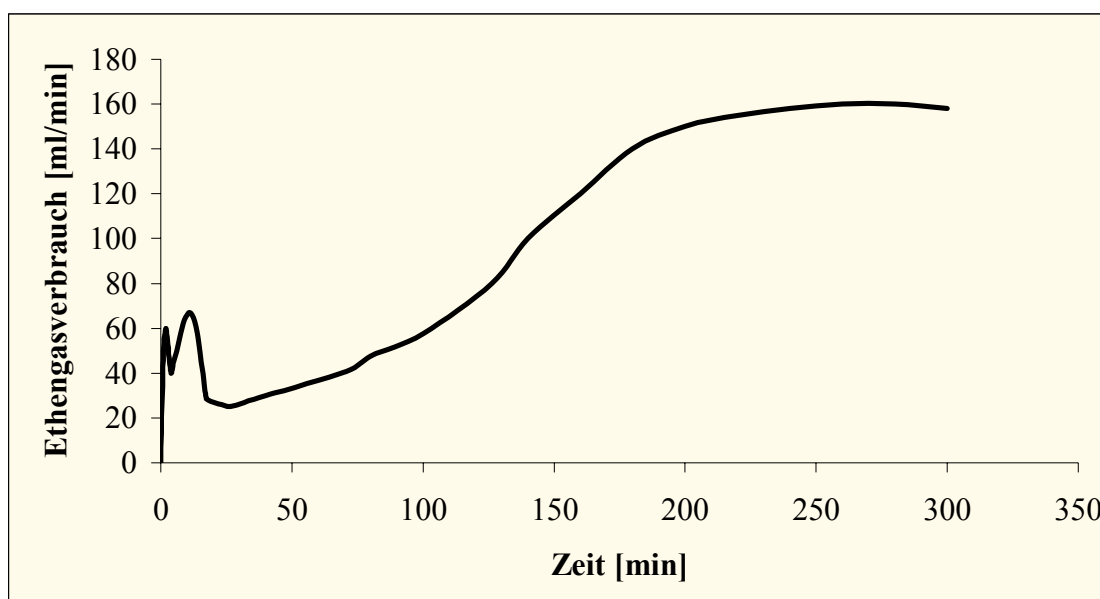


Abbildung 28: Aktivitätsprofil der Ethenpolymerisation vom K15

Zu Beginn ist innerhalb der ersten Minuten ein schmaler Vorpeak zu erkennen, der aus der Nachsättigung des eingespritzten Toluols mit Ethen resultiert. Der zweite Peak bis etwa zur 15. Minute resultiert wohl aus bereits zu Beginn der Oligomerisation vorliegender aktiver Spezies. Diese scheint aber wieder schnell abgebaut zu werden, was sich in dem raschen Abfall der Aktivität äußert. Wie diese aktive Spezies aussieht, konnte allerdings nicht geklärt werden. Zum Ende des Abschnitts werden dazu einige Vermutungen angestellt. Nach längerer Reaktionszeit wird dann nach und nach aber immer mehr aktive Spezies gebildet und die Aktivität steigt immer weiter an, bis nach ca. 250min ein Plateau erreicht wird, das auch für mindestens eine Stunde gehalten werden kann. Dieses Aktivitätsprofil ist von den heterogenen Katalysatoren sehr gut bekannt. Dort wird zunächst während der Präpolymerisation (erster Peak) um ein Katalysatorkorn eine kristalline Polymerhülle gebildet, die die Diffusion des Monomeren in das Korn verhindert. Erst nach und nach dringt Monomer ein, sich bildendes Polymer fragmentiert das Korn, setzt so mehr und mehr aktive Zentren frei, was schließlich zu einem stetigen Anstieg der Aktivität (ähnlich Abb. 28) führt, bis diese ein Maximum erreicht. Die Profile sind zwar durchaus ähnlich, doch ist der Grund in dem hier untersuchten Fall ein völlig anderer.

Bei der Annahme, dass ein Komplex eingesetzt wird, der zwei Ligandenmoleküle um das Eisenzentrum trägt, ist klar, dass die für die Polyreaktion nötigen Koordinationsstellen von einem Liganden besetzt sind. Um die Zugänglichkeit zum katalytisch aktiven Eisenzentrum zu erlangen, muss einer der Liganden vom Komplex entfernt werden. Ein Blick auf das kinetische Profil bestätigt, dass möglicherweise ein solcher Vorgang stattfindet. Durch die Einwirkung des Aluminiumalkyls wird einer der Liganden offenbar abgespalten und es bleibt eine zweifach positiv geladene Eisen-Ligand-Spezies übrig, die auf irgendeine Weise noch am Eisen alkyliert wird und so eine langlebige katalytisch aktive Spezies entsteht. Vermutlich erfolgt die Abspaltung des ersten Liganden analog des von Gambrotta et al. vorgeschlagenen Mechanismus, zur Alkylierung am Pyridinring.^[49] Dieser Vorgang geht, wie es das Reaktionsprofil zeigt, über gut vier Stunden, bis das Maximum erreicht ist. Warum nicht auch noch der zweite Ligand in gleichem Maße angegriffen wird, konnte nicht geklärt werden. Fest steht jedoch, dass durch die Einwirkung des Methylaluminioxans über Stunden hinweg polymerisationsaktive Eisen-Ligand-Komplexe gebildet werden. Die erhaltenen Polymere waren wachsartige Polyethylene mit Molmassen von 1500 bis 2000.

2.3 Zusammenfassung

Durch die Vielzahl von Möglichkeiten für eine Substitution am untersuchten Ligandensystem des Katalysators hat man bei der Polymerisation breite Variationsmöglichkeiten für den α -Olefin Anteil und die C-Kettenlänge. Man kann zusammenfassen, dass ein großer sterischer Anspruch in ortho-Position des Iminphenyls des Liganden die C-Kettenlänge und den α -Olefin Anteil erhöht. Die C-Kettenlänge beginnt aber immer schon mit einem C₄-Anteil. Durch höheren sterischen Anspruch ist es also nicht möglich, den Produktbereich einfach in eine gewünschte Fraktion zu verschieben, sondern nur um einen bestimmten Bereich zu erweitern. Im Folgenden ist das in Abbildung 29 einmal illustriert.

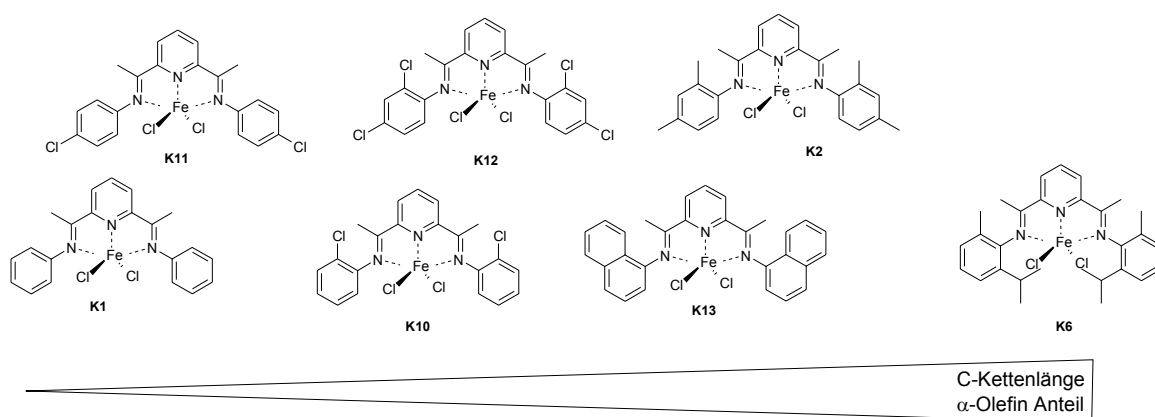


Abbildung 29: Trend der Bisiminpyridineisen(II)-Komplexe in der α -Olefin-Oligomerisation

Über den sterischen Anspruch ist die Möglichkeit der Einflussnahme auf die Produktverteilung sehr viel größer als über den elektronischen Einfluss von verschiedenen Substituenten mit unterschiedlichen induktiven Effekten. Durch Variation in para-Position vom Iminphenylring und in 4-Position des Pyridinringes erhöht sich der α -Olefin Anteil deutlich. Ein Einfluss auf die C-Kettenlänge ist in dieser Position nicht festzustellen. Eine Substitution in 4-Position des Pyridinringes mit einem Substituenten der einen +I/+M-Effekt (O-Et) oder einen -I/+M-Effekt ausübt, bewirkt eine leichte Erniedrigung in der C-Kettenlänge für die höheren Olefine. Eine Substitution mit -I/-M-Gruppen führte zu Katalysatoren, die inaktiv waren.

2.4 Inaktive Systeme

Folgende Systeme wurden synthetisiert, zeigten allerdings keine Polymerisationsaktivität.

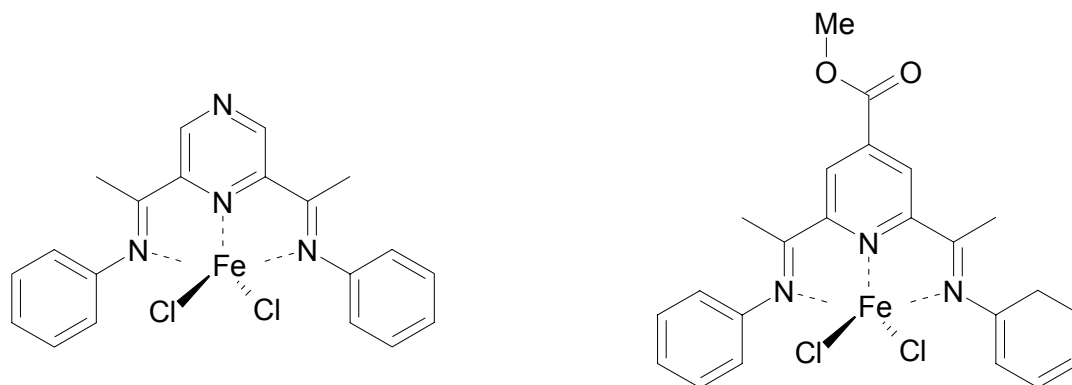


Abbildung 30: inaktive Komplexe für die α -Olefin-Oligomerisation

Inwieweit diese Gruppen am Pyridinring für die Desaktivierung sorgen, konnte nicht festgestellt werden. Denkbar wäre zum Beispiel eine zusätzliche Komplexierung durch die donierende Wirkung der neu eingeführten Gruppen, oder aber die Änderung der elektronischen Eigenschaften im Pyridinring, so dass durch den Einfluss der Aluminiumalkyle der Ligand abgebaut wird.

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Achte darauf, dass du die richtigen Mittel wählst, dann wird sich das Ziel von selbst einstellen.

Mahatma Gandhi (1869 – 1948)

3.1 Einleitung zur Theorie des Rohrreaktors

Ziel des Einsatzes eines Rohrreaktors zur Ethenoligomerisation war die Untersuchung der Machbarkeit und Auswirkung auf die Oligomerzusammensetzung sowie die Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen für Reaktionen im technischen Bereich unter Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte. Die Festlegung der optimalen Betriebsparameter, wie z.B. Reaktionstemperatur, die Einsatzkonzentration oder die Reaktionsdauer erfolgte durch Versuche im Labormaßstab. Der Umsatz und die Ausbeute einer chemischen Reaktion sind u.a. abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsdauer. Werden die Reaktionspartner den Reaktionsbedingungen zu kurz unterworfen, so erhält man einen zu geringen Umsatz. Dauert dagegen der Aufenthalt der Reaktionspartner im Reaktor zu lange, treten oft unerwünschte Neben- und Folgereaktionen auf, die die Ausbeute an erwünschtem Produkt verringern.

Grundsätzlich werden zwei Möglichkeiten der Reaktionsführung unterschieden.

Der diskontinuierliche Betrieb, auch Satz- oder Chargenbetrieb (Batch) genannt, dient hauptsächlich der Herstellung relativ kleiner Mengen hochwertiger Produkte (z.B. in der pharmazeutische Industrie). In diskontinuierlichen Reaktoren wird die Reaktionsdauer festgelegt durch das Einbringen der Edukte und die Entnahme der gesamten Reaktionsmasse. Dabei ist die Aufenthaltsdauer der Edukte im Reaktor praktisch gleich.

Die kontinuierliche Reaktionsführung, auch Fließbetrieb genannt, zeichnet sich dagegen durch Automatisationsfähigkeit sowie große Produktmengen (z.B. Petrochemie) aus. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe laufend in den Reaktor eingespeist und die Reaktionsprodukte ständig abgeführt werden. Für die Zeit, die Teilchen in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor verbleiben, wird der Begriff Verweilzeit (VWZ) eingeführt.

Die den Reaktor durchströmenden Fluidpartikel sind unterschiedlich starken Vermischungseffekten (Rührung, Diffusion, hydrodynamische Strömung) unterworfen. So sind die Verweilzeiten von Teilchen, die gleichzeitig in einen Reaktor eingespeist wurden, über ein mehr oder weniger breites Spektrum verteilt. Für die idealen, durchströmten Reaktoren (Rührkessel und Rohrreaktoren) lassen sich die Verweilzeitverteilungen theoretisch herleiten. Die mathematische Beschreibung realer Reaktoren erfolgt über Modelle, die sich wiederum aus den Idealreaktoren herleiten lassen.

Der ideale Strömungsrohrreaktor ist gekennzeichnet durch eine kontinuierliche Reaktionsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse in Strömungsrichtung. Das Anfangsgemisch wird kontinuierlich an einem Ende des Rohres zugeführt, am anderen

Ende tritt das Endgemisch (Produkte, nicht umgesetzte Reaktionspartner, Lösungsmittel) aus (Abb. 31). Die Zusammensetzung der Reaktionsmasse ändert sich mit zunehmender Entfernung vom Rohranfang, sie bleibt aber für einen Punkt betrachtet zeitlich konstant (stationärer Zustand) (Abb. 32).

Für die folgenden theoretischen Überlegungen wird angenommen, dass die Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt konstant ist. Zusätzlich wird eine isotherme Betriebsweise vorausgesetzt. Im idealisierten Fall, der sog. Pfropfenströmung (plug-flow), haben alle in das Rohr eintretenden Volumenelemente die gleiche Verweilzeit im Reaktor. Die Kolbenströmung ist durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- a) Strömungsgeschwindigkeit besitzt nur eine räumliche Komponente
- b) axiale Rückvermischung tritt nicht auf

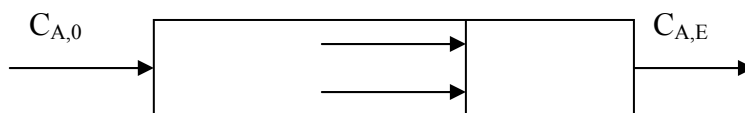


Abbildung 31: idealisierter Rohrreaktor

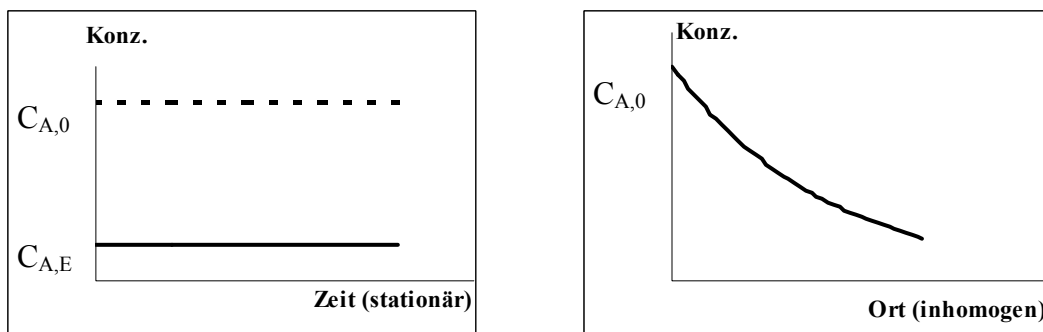


Abbildung 32: Zeit- und Ortsabhängigkeit der Komponentenverteilung im Rohr

Da die Zusammensetzung der Reaktionsmasse des Strömungsröhres mit der Länge des Rohres, also örtlich variiert, muss für die Massenbilanz einer Reaktionskomponente das Volumenelement dV erstellt werden.

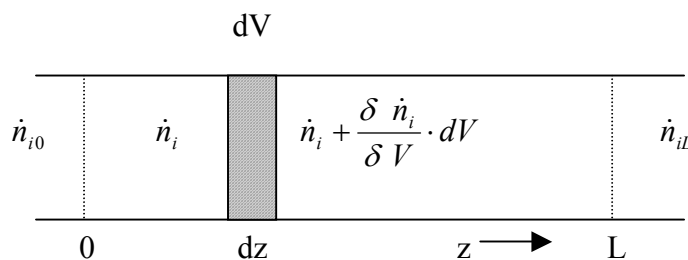


Abbildung 33: Stoffbilanz eines idealen Rohrreaktors

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Für das Volumen dV gilt:

Zufuhr des Stoffes i : \dot{n}_i [mol/s]; Abfuhr des Stoffes i : $\dot{n}_i + d\dot{n}_i$ [mol/s]

Umwandlung von i durch chemische Reaktion: $(-r_i) dV$

$$\left(\frac{\text{reagierende Mole } i}{(\text{Zeit})(\text{Volumen})} \right) \times \text{Volumen des Differenzialelementes} \quad (1)$$

Eingesetzt in die allgemeine Massenbilanz

Massenstrom^{ein} = Massenstrom^{aus} + Umwandlung durch chem. Reaktion

ergibt:

$$\dot{n}_i = (\dot{n}_i + d\dot{n}_i) + (-r_i)dV \quad (2)$$

Berücksichtigt man den Umsatz

$$d\dot{n}_i = [d\dot{n}_{i,0}(1-U)] = -\dot{n}_{i,0}dU_i \quad (3)$$

Dies ist die Stoffbilanz für das differentielle Volumen dV . Um zur Bilanz des gesamten Reaktors zu kommen, muss integriert werden:

$$\int_0^{V_R} \frac{dV}{\dot{n}_{i,0}} = \int_0^{U_{i,a}} \frac{dU_i}{-r_i} \quad (4)$$

$$\frac{V_R}{\dot{n}_{i,0}} = \frac{\tau}{c_{i,0}} = \int_0^{U_{i,a}} \frac{dU_i}{-r_i} \quad (5)$$

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{v}_0} = c_{i,0} \cdot \int_0^{U_{i,a}} \frac{dU_i}{-r_i} \quad (6)$$

τ wird als Verweilzeit bezeichnet.

3.2 Vorversuche

3.2.1 Zeitabhängige, diskontinuierliche Ethenoligomerisation im Stahlautoklav

Zunächst wurde in einem diskontinuierlich betriebenen Stahlreaktor untersucht, ob sich bei unterschiedlichen Reaktionszeiten Unterschiede in der Oligomerzusammensetzung ergeben. Dazu wurden Ethenoligomerisationen bei rund 14 bar durchgeführt. Eingesetzt wurde Eisenverbindung K1

Versuch	K1 x 10 ⁻⁵ [mol]	MAO x 10 ⁻³ [mol]	Al/Fe	Reaktionszeit [min]	Ethendruck [bar]	Temperatur [°C]
1	1,36	1,38	101	2	13,5	3,5
2	1,38	1,39	101	4	14,1	3,5
3	1,35	1,33	99	8	13,8	3,5
4	1,36	1,36	100	10	14,5	3,5

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen für die Zeitreihe im Stahlreaktor

Die Bedingungen der Oligomerisationsversuche wurden möglichst konstant gehalten, um nur den Einfluss der Reaktionszeiten auf die Produktzusammensetzung zu untersuchen. Wichtig dabei ist, darauf hinzuweisen, dass zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander die Prozentangaben auf die C₆-Fraktion normiert wurden. 1-Buten hat zum Teil den größten Teil des Oligomergemisches ausgemacht, war aber in stark schwankenden Mengen vorhanden. 1-Buten hat einen Siedepunkt von -6°C und kann somit leicht aus dem Reaktionsgemisch entweichen. Um den Fehler also möglichst klein zu halten und eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten wurde bei der Auswertung der C₆-Wert auf 100% festgelegt. Der Anteil der höheren Oligomere wurde entsprechend ihrem Auftreten im GC berechnet.

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

3.2.2 Ergebnisse der Oligomerisation

In der folgenden Tabelle 13 und in Abbildung 34 sind die gaschromatographischen Ergebnisse der Analysen der Reaktionslösungen zusammengefasst.

Reaktionszeit	10 min	8 min	4 min	2 min
Oligomere (C-Kettenlänge) auf C ₆ gleich 100 % normiert				
6	100,0	100,0	100,0	100,0
8	56,3	55,8	58,7	62,4
10	40,2	38,4	39,7	41,9
12	19,6	16,1	19,8	23,2
14	8,7	6,3	10,5	13,0

Tabelle 13: Oligomeranalysen aus der Zeitreihe mit Katalysator 1

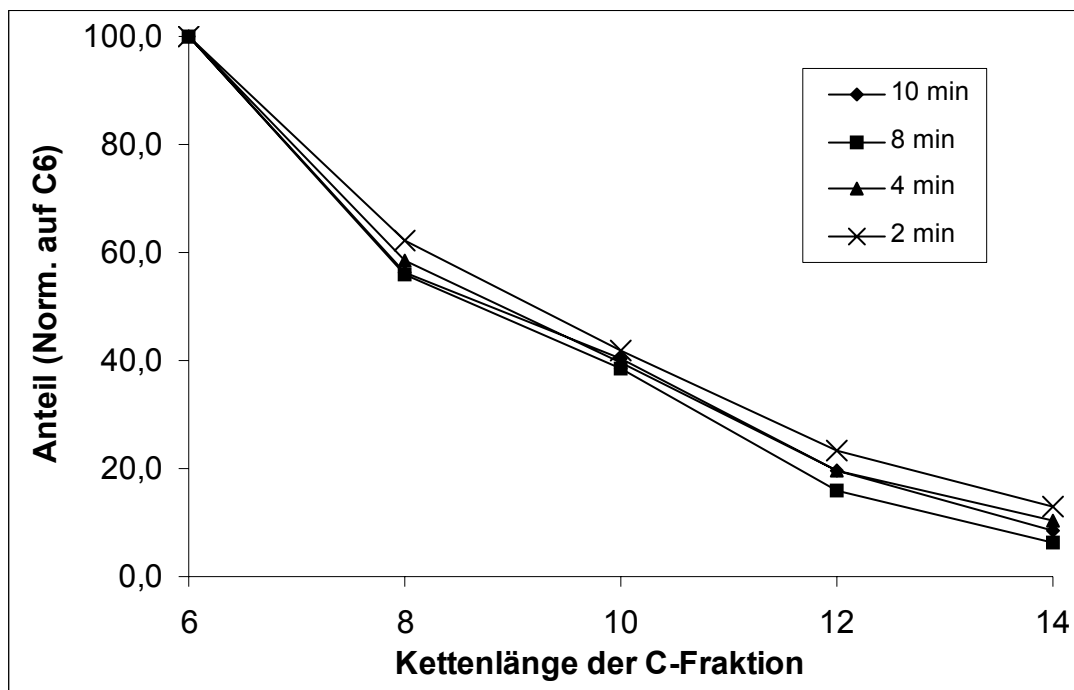


Abbildung 34: Oligomerverteilung der einzelnen Fraktionen aus der Zeitreihe, Katalysator 1

Im Rahmen der Messgenauigkeit kann festgehalten werden, dass die Verteilung der Oligomere im Gemisch bei Variation der Reaktionszeit konstant bleibt. Wird der C₆-Fraktion ein Wert von 100% zuteil, liegt in allen Fällen der C₈-Gehalt zwischen 55% und 62%. Die C₁₀-Fraktion liegt zwischen 38% und 42%, der Anteil der C₁₂-Fraktion zwischen 16% und 23% und der Anteil für die C₁₄-Fraktion liegt zwischen 6% und 13%.

Darüber hinaus ist auch kein besonderer Trend festzustellen, dass etwa bei längerer Reaktionszeit auch längere Ketten gebildet würden. Einzig auffällig ist, dass bei dem

Versuch mit 2 Minuten der Prozentsatz der höheren Olefine über C₆ knapp höher liegt als für die anderen Reaktionszeiten.

3.3 Experimente im Rohrreaktor mit K1

3.3.1 Vergleich der Oligomerprodukte von „batch“ und Rohrreaktor

Zunächst einmal sei wieder die typische Produktverteilung der Ethenoligomere beim gerührten Kessel in Erinnerung gerufen. In folgender Abbildung 36 ist ein Gaschromatogramm der toluolischen Oligomerenlösung dargestellt.

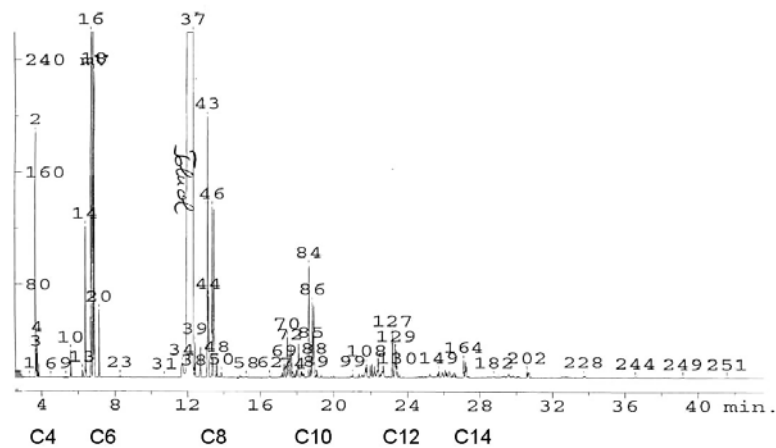


Abbildung 35: Gaschromatogramm einer toluolischen Oligomerenlösung, Hergestellt mit K1 im Stahlreaktor

In diesem Chromatogramm fallen zunächst zwei Dinge unmittelbar auf. Zum Einen liegt das Maximum bei der C₆-Fraktion und der Anteil der Olefine sinkt ab dort deutlich ab. Zum Anderen ist die Produktverteilung sehr unspezifisch und in den einzelnen Fraktionen liegen viele etwa ähnlich stark populierte Peaks, die für eine unselektive Oligomerbildung sprechen.

In der Vergrößerung des Bereichs um die C₆ und die C₈-Fraktion ist die Verteilung der einzelnen Komponenten noch besser zu erkennen.

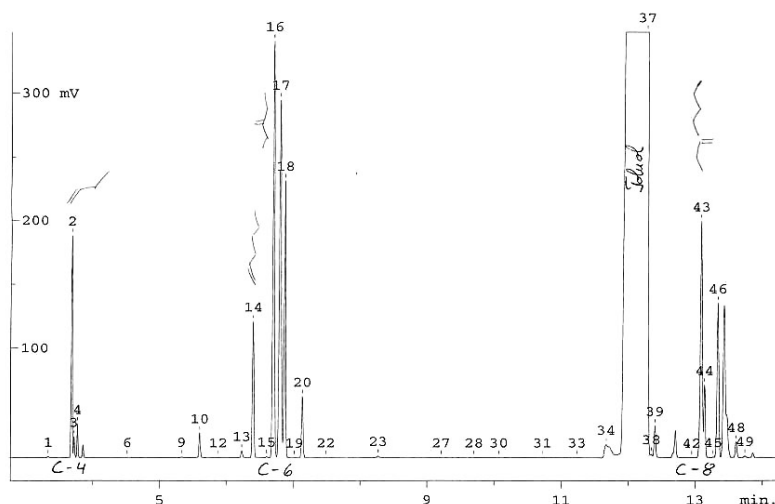


Abbildung 36: Von C₄ bis C₈ vergrößerter Bereich des obigen Gaschromatogramms

In der folgenden Tabelle sind die Verhältnisse der Trimeren im C₆-Bereich und im C₈-Bereich zusammengefasst.

Peaknummer	Struktur	Retentionszeit	%-Anteil (abs.)	%-Anteil (rel.)
14	1-Hexen	6,40	0,46	10,29
16	3-Methylenpentan	6,70	1,56	34,90
17	trans-2-Hexen	6,80	1,55	34,68
18	cis-2-Hexen	6,87	0,90	20,13
43	3-Methylenheptan	13,09	0,98	36,43
44	1-Okten	13,14	0,25	9,29
46	trans-2-Okten	13,34	0,61	22,68
47	cis-2-Okten	13,43	0,85	31,60

Tabelle 14: Oligomeranalysen im Bereich C₆ und C₈ aus der Oligomerisation im Stahlreaktor

In der Spalte der relativen Anteile der Oligomere in der jeweiligen Fraktion lassen sich am besten Vergleiche anstellen. Auffällig ist, dass 1-Hexen eine niedrigere Retentionszeit als das 3-Methylenderivat aufweist und das analoge 1-Okten eine leicht höhere Retentionszeit als das 3-Methylenheptan. Sowohl in der C₆-Fraktion als auch in der C₈-Fraktion kommen die α -Olefine zu gut 10% und die 3-Methylenderivate zu gut 35% im Produktgemisch vor. Bei den 2-Olefinen scheint sich die Verteilung gerade umzukehren. Lag in der C₆-Fraktion noch mehr trans-Isomer vor, so liegt in der C₈-Fraktion mehr des cis-Isomeren vor. Beim genaueren Blick auf das Chromatogramm fällt allerdings auf, dass Peak 47 noch mit der Schulter eines anderen Peaks verschmilzt. Eine eindeutige Isolierung

der Peaks war nicht möglich, aber in unseren Augen auch nicht nötig. Entscheidend ist, dass der α -Olefin-Anteil praktisch konstant bei 10% liegt.

Im absatzweise betriebenen Rührreaktor konnte durch Variation der Reaktionszeit kein Effekt auf die Produktzusammensetzung erzielt werden. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit Mitarbeitern am Forschungszentrum Karlsruhe ein Rohrreaktor konstruiert. Wie in der Einleitung beschrieben zeichnen sich Rohrreaktoren dadurch aus, dass die Ausgangsstoffe laufend in den Reaktor eingespeist und die Reaktionsprodukte ständig abgeführt werden. Das steht im Gegensatz zum gerührten Kessel, wo eine ständige Rückvermischung der Reaktionsprodukte mit der ethylengesättigten Toluollösung stattfindet.

In diesem Abschnitt soll nun der Frage nachgegangen werden, ob durch den Einsatz des Rohrreaktors und die Variation der Verweilzeit eine andere Produktzusammensetzung erzielt werden kann. Durchgeführt wurden die Versuche in einem spiralförmigen Stahlrohr mit 6 Metern Länge und 2,4mm Innendurchmesser. Genaue Angaben zum Rohrreaktor und zu der Versuchsdurchführung finden sich im experimentellen Teil.

Zum Einsatz kam zuerst der sterisch am wenigsten anspruchsvolle Katalysator K1

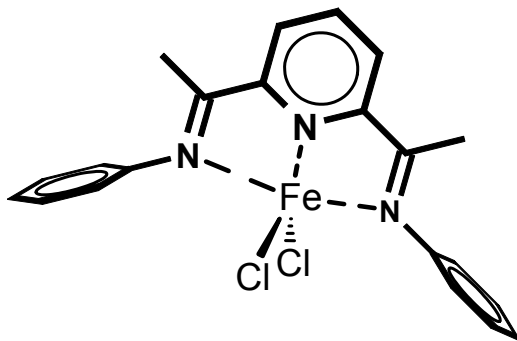


Abbildung 37: 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Beim Vergleich der Ethenoligomerisation unter den gleichen Bedingungen im kontinuierlich betriebenen Rohr ergibt sich bei der gaschromatographischen Analyse der Produkte, wie in der folgenden Abbildung 38 zu sehen, ein anderes Bild.

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

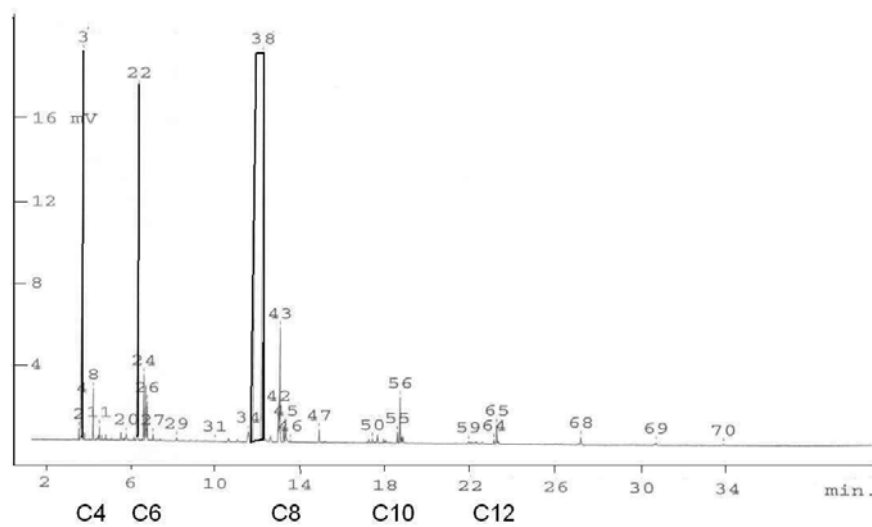


Abbildung 36: Gaschromatogramm einer toluolischen Oligomerlösung, Hergestellt mit K1 im Rohrreaktor

Deutlich erkennbar sind scharfe Peaks, die sich aus den einzelnen Oligomerfraktionen abheben. Bei der vergrößerten Darstellung in Abb. 39 wird das noch deutlicher.

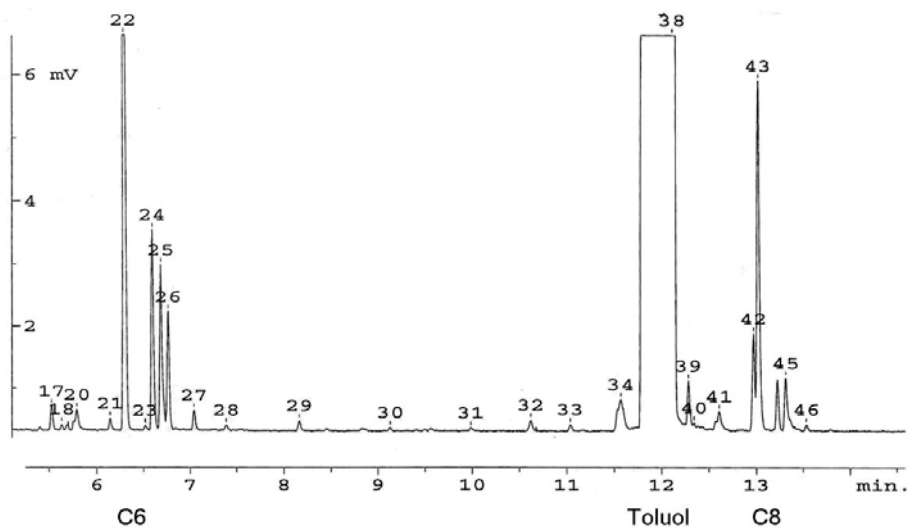


Abbildung 39: Von C₄ bis C₈ vergrößerter Bereich des obigen Gaschromatogramms

In der C₆-Fraktion, bei einer Retentionszeit zwischen 6 und 7 Minuten, ist eine deutliche Verschiebung in der Zusammensetzung der Trimere zu erkennen. War der Anteil des 1-Hexens beim gerührten Kessel, wie an Peak 14 in Abb. 37 zu sehen, noch der niedrigste der vier Hauptpeaks, so ist jetzt im kontinuierlich durchflossenen Rohr das 1-Hexen das Hauptprodukt. An dem Verhältnis der anderen Isomere hat sich indes nichts geändert. Das Methylenderivat hat noch immer einen höheren Anteil als die 2-Olefine. In

der folgenden Tabelle 15 ist die Auflistung der im kontinuierlichen Versuch hergestellten Tri- und Tertramere des Ethylen zusammengestellt.

Peaknummer	Struktur	Retentionszeit	%-Anteil (abs.)	%-Anteil (rel.)
22	1-Hexen	6,34	19,90	55,90
24	3-Methylenpentan	6,64	6,21	17,44
25	trans-2-Hexen	6,73	5,23	14,69
26	cis-2-Hexen	6,80	4,26	11,97
42	3-Methylenheptan	12,99	3,91	19,60
43	1-Okten	13,04	10,50	52,63
44	trans-2-Okten	13,24	1,95	9,77
45	cis-2-Okten	13,32	3,59	17,99

Tabelle 15: Oligomeranalysen im Bereich C₆ und C₈ aus der Oligomerisation im Rohrreaktor

Wie bereits gesagt, zeigt sich beim Wechsel des Reaktorssystems vom gerührten Kessel zum kontinuierlichen Rohr eine deutliche Erhöhung im Anteil der α -Olefine. Der Anteil steigt von gut 10% auf deutlich über 50% in der Oligomerfraktion. Zur besseren Übersicht sind in der folgenden Tabelle 16 einmal die relativen Anteile der C₆- und der C₈-Fraktion in Abhängigkeit vom Reaktortyp zusammengefasst.

Struktur	absatzweise betriebener Kessel	kontinuierlicher Rohrreaktor
1-Hexen	10,29	55,90
3-Methylenpentan	34,90	17,44
trans-2-Hexen	34,68	14,69
cis-2-Hexen	20,13	11,97
3-Methylenheptan	36,43	19,60
1-Okten	9,29	52,63
trans-2-Okten	22,68	9,77
cis-2-Okten	31,60	17,99

Tabelle 16: Vergleich der C₆- und C₈-Fraktion aus der Oligomerisation im Stahlreaktor und Rohrreaktor

Somit konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass beim Wechsel des Reaktorssystems vom diskontinuierlichen gerührten Kessel zum kontinuierlichen Rohrreaktor eine Produktselektivität zu Gunsten des α -Olefins vorliegt. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen mit dem Rohrreaktor wurden Variationen an verschiedenen Parametern vorgenommen. Erstes Ziel beim Einsatz des Rohrreaktors war, durch verschiedene Verweilzeiten der Reaktionslösung im Rohr die C-Kettenlänge zu beeinflussen. Weitere Variationen

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

umfassten die Reaktionstemperatur, die Propenkonzentration, einstellbar über den Propendruck, und natürlich den Wechsel im Katalysator.

3.3.2 Aufbau des Rohrreaktors

Der gesamte Versuchsaufbau des Rohrreaktors ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Überlegungen zum kontinuierlichen Rohrreaktor umfassten die folgende Ausstattung:

Eine zentrale Ethenversorgung (1,5 bis 4 bar) für beide Vorratsgefäße **a** und **b**.

a: Büchi Glasreaktor mit ethengesättigter Katalysatorlösung in Toluol

b: Büchi Glasreaktor mit ethengesättigter MAO-Lösung in Toluol

Die Sättigung mit Ethylen erfolgt bei Raumtemperatur. Dadurch sind die Verhältnisse für die gesamte Apparatur am zuverlässigsten konstant zu halten. Zunächst werden in den beiden Vorlagen die Lösungen bei der gewünschten Reaktionstemperatur mit Ethylen gesättigt. Ab den Vorratsgefäßen muss die Temperatur für die Lösung möglichst konstant gehalten werden, da es sonst zu erheblichen Schwankungen in der Ethenkonzentration in Toluol kommt. In der Mischkammer **c** werden die beiden Lösungen mittels der Pumpen **d** zusammengeführt. An dieser Stelle wird eine Kühlung der Kammer auf -5°C vorgenommen, um einen Reaktionsstart zu diesem Zeitpunkt zu unterbinden, da dieser zu einem definierten Zeitpunkt und definierten Bedingungen am Rohranfang nach vollständiger Durchmischung erfolgen soll. Die Reaktion beginnt also erst dann, wenn die Reaktionslösung die Stelle des Rohres erreicht, an der das Rohr in die temperierte Lösung eintaucht. Die erhöhte Temperatur an dieser Stelle des Rohres bewirkt quasi den Reaktionsstart. Entlang des Rohres findet jetzt die Oligomerisationsreaktion statt. Die Reaktionszeit oder Verweilzeit richtet sich dabei nach der eingestellten Fördergeschwindigkeit der Pumpen **d**. Da das Volumen des Reaktors mit ca. 35ml (Rohr 27,14ml plus Reduzierventil und Leitung) festgelegt ist, wird über die Förderrate der Pumpe die Verweilzeit der Reaktionslösung im Rohr eingestellt. Über ein Druckreduzierventil wird die Reaktionslösung in ein Gefäß **f** mit Wasser geleitet, in dem die Abbruchreaktion in erfolgt. Man erhält ein Zwei-Phasen-Gemisch mit der toluolischen Oligomerphase oben und der wässrigen Katalysatorphase unten. Durch gaschromatographische Untersuchungen wird anschließend die Zusammensetzung der Oligomere bestimmt.

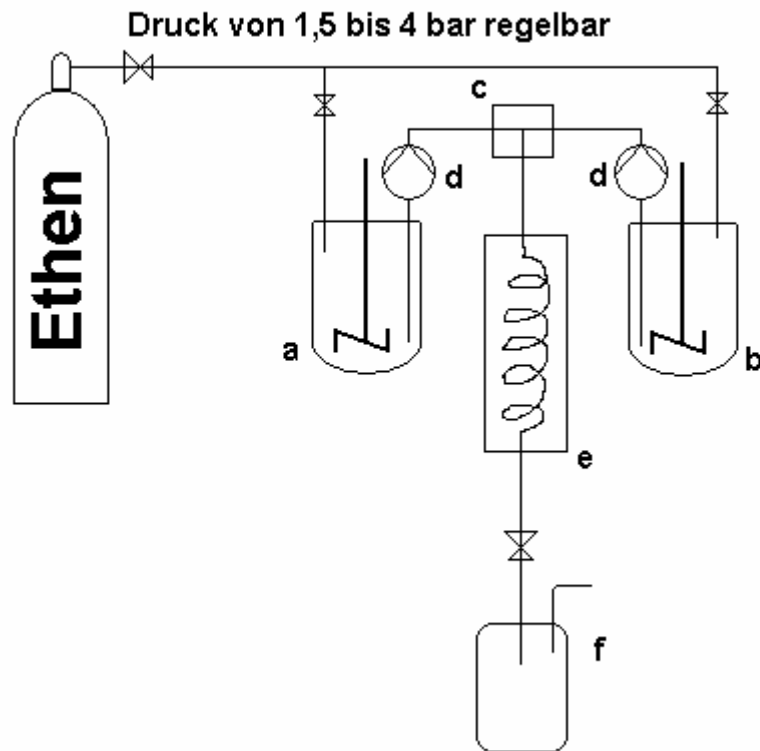


Abbildung 40: Schema des Aufbaus des Rohrreaktors

Im Folgenden sind zunächst die mit Katalysator K1 erzielten Ergebnisse zusammengestellt. Zunächst werden die Reaktionsbedingungen aufgeführt und anschließend die Analysen der damit erhaltenen Oligomeren.

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

3.3.3 Versuchsbedingungen und Resultate der Oligomerisationen im Rohr

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,96
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	209	Al:Fe	75:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	+2	Rohr	+40
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
1	4,97	7,04	
3	4,68	7,48	
4	4,74	7,38	

Tabelle 17: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 1 bis 4

Bei der Auswertung der Gas-Chromatogramme werden die Oligomere bis C_{12} quantifiziert und der relative Anteil auf C_6 normiert. Da der C_4 -Anteil aufgrund des niedrigen Siedepunktes stark schwankt, wird die C_6 -Fraktion auf 100% gesetzt.

Analyse

Versuch	Oligomere	%-Anteil (abs.)	%-Anteil (rel.)	%- α -Olefin
1	C_4	53,45		
	C_6	27,67	100,00	
	C_8	9,63	34,80	>80%
	C_{10}	3,65	13,19	
	C_{12}	1,05	3,79	
3	C_4	71,74		
	C_6	14,27	100,00	
	C_8	5,05	35,39	>80%
	C_{10}	2,18	15,28	
	C_{12}	1,89	13,24	
4	C_4	54,37		
	C_6	28,04	100,00	
	C_8	9,63	34,34	>80%
	C_{10}	3,50	12,48	
	C_{12}	1,02	3,64	

Tabelle 18: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 1 bis 4, 2 wurde verworfen

Im Folgenden wird beim Vergleich der Oligomere immer der auf die C₆-Fraktion normierte relative Anteil betrachtet, da nur so ein direkter Vergleich möglich ist.

Bis zur C₁₀-Fraktion zeigt sich ein sehr einheitliches Bild in der Oligomerverteilung. Der Anteil der α -Olefine ist mit über 80% sehr hoch. In der nächsten Versuchsreihe wurde durch Erhöhung der Förderrate die Verweilzeit der Reaktionslösung im Rohr herabgesetzt.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,92
Fe [μmol/l]	209	Al:Fe	75:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	+2	Rohr	+40
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
5	11,81	2,96	
6	11,91	2,94	
7	12,10	2,89	

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 4 bis 7

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
5	C ₄	48,94		
	C ₆	28,59	100,00	
	C ₈	11,55	40,40	~75%
	C ₁₀	5,59	19,55	
	C ₁₂	1,44	5,04	
6	C ₄	48,07		
	C ₆	28,21	100,00	
	C ₈	11,32	40,13	~75%
	C ₁₀	6,15	21,80	
	C ₁₂	1,98	7,02	
7	C ₄	47,27		
	C ₆	27,95	100,00	
	C ₈	11,89	42,54	~75%
	C ₁₀	6,41	22,93	
	C ₁₂	2,27	8,12	

Tabelle 20: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 5 bis 7

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Es zeigt sich, dass bei kürzerer Verweilzeit der Anteil der höheren Oligomere leicht ansteigt, gleichzeitig aber der Anteil der α -Olefine sinkt. Ob es sich dabei um Messungenauigkeiten im Rahmen der Versuchsführung handelt oder tatsächlich um einen Effekt der kürzeren Verweilzeit, kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht ausreichend begründet werden und bedarf weiterer Messungen.

In der nächsten Versuchsreihe wurden die Rohrtemperatur erniedrigt und die Verweilzeiten aus den Versuchen 1 bis 4 eingestellt.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,92
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	209	Al:Fe	75:1
Temperaturen			
Mischkammer [$^{\circ}\text{C}$]	+2	Rohr	+30
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
8	4,87	7,19	
9	5,03	6,96	
10	4,86	7,20	

Tabelle 21: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 8 bis 10

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
8	C ₄	33,75		
	C ₆	30,59	100,00	
	C ₈	15,66	51,19	~60%
	C ₁₀	10,01	32,72	
	C ₁₂	4,22	13,80	
9	C ₄	37,34		
	C ₆	30,26	100,00	
	C ₈	14,64	48,38	~60%
	C ₁₀	8,49	28,06	
	C ₁₂	3,39	11,20	
10	C ₄	35,41		
	C ₆	28,89	100,00	
	C ₈	14,88	51,51	~60%
	C ₁₀	9,48	32,81	
	C ₁₂	4,18	14,47	

Tabelle 22: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 8 bis 10

Deutlich ist zu erkennen, dass bei Erniedrigung der Temperatur zwei Effekte zu beobachten sind. Zum Einen erhöht sich der relative Anteil der Oligomere ab C₈ von durchschnittlich 35% auf gut 50%, zum Anderen sinkt dabei der Anteil der α -Olefine von ca. 80% auf nur noch 60%. Bei höheren Temperaturen wird mehr α -Olefin gebildet, da bei höheren Temperaturen der Kettenabbruch gegenüber der Insertion bevorzugt abläuft. Das spricht für einen Eliminationsschritt als Abbruchreaktion.

Bei den nächsten Versuchen wurde wieder die Verweilzeit erniedrigt und die Auswirkung auf die Oligomerverteilung untersucht.

<u>Reaktionsbedingungen</u>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,84
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	209	Al:Fe	75:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	+2	Rohr	+30
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
11	10,97	3,19	
12	11,60	3,02	
13	11,62	3,01	

Tabelle 23: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 11 bis 13

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
11	C ₄	41,61		
	C ₆	28,86	100,00	
	C ₈	13,30	46,08	~70%
	C ₁₀	7,66	26,54	
	C ₁₂	3,11	10,78	
12	C ₄	43,52		
	C ₆	28,67	100,00	
	C ₈	12,66	44,16	~70%
	C ₁₀	7,02	24,49	
	C ₁₂	2,77	9,66	
13	C ₄	43,27		
	C ₆	28,95	100,00	
	C ₈	12,86	44,42	~70%
	C ₁₀	6,99	24,15	
	C ₁₂	2,78	9,60	

Tabelle 24: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 11 bis 13

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Im Vergleich zu den Versuchen 8 bis 10 führt eine Erniedrigung der Verweilzeit jetzt zur Erniedrigung des Anteils höherer Olefine bei gleichzeitiger leichter Erhöhung des α -Olefin-Anteils. Eine Erniedrigung der Verweilzeit bei den Versuchen 1 bis 7 bei 30°C hatte genau den gegenteiligen Effekt. Bei den Versuchen im Rohrreaktor konnte also bis jetzt kein einheitlicher Trend ausgemacht werden. Insgesamt sind die Ergebnisse innerhalb einer Versuchsreihe sehr einheitlich und reproduzierbar.

Bei den nächsten Versuchen wird durch Erniedrigung des Ethendrucks die Monomergaskonzentration verringert und der Effekt auf die Oligomierzusammensetzung untersucht.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,02
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	209	Al:Fe	75:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	+2	Rohr	+30
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
14	7,50	4,67	
15	7,57	4,62	
16	7,19	4,87	

Tabelle 25: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 14 bis 16

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
14	C ₄	31,95		
	C ₆	28,41	100,00	
	C ₈	15,72	55,33	~50%
	C ₁₀	11,51	40,51	
	C ₁₂	4,80	16,90	
15	C ₄	39,50		
	C ₆	31,20	100,00	
	C ₈	13,44	43,08	~65%
	C ₁₀	6,98	22,37	
	C ₁₂	2,61	8,37	
16	C ₄	41,56		
	C ₆	29,39	100,00	
	C ₈	13,17	44,81	~65%
	C ₁₀	7,15	24,33	
	C ₁₂	2,88	9,80	

Tabelle 26: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 14 bis 16

Hier fallen grundsätzlich zwei Dinge auf. Bei Versuch 14 ist im Gegensatz zu den Versuchen 15 und 16 der Anteil der höheren Olefine trotz gleicher Messbedingungen größer, der α -Olefin Anteil fällt allerdings deutlich geringer aus. Möglicherweise hatten sich bei Versuch 14 noch keine konstanten Bedingungen eingestellt. Interessanterweise geht auch hier, wie schon in den Versuchen zuvor, mit fallendem Anteil der höheren Olefine ein höherer α -Olefin-Anteil einher. Durch die Ethyldruckänderung sinkt im geringen Maße der α -Olefinanteil, an der Produktverteilung ändert sich gegenüber den Versuchen 11 bis 13 aber nichts.

Man kann zusammenfassen:

Je kürzer die Ketten, umso höher zumindest deren α -Olefin Anteil.

Jetzt wird die Verweilzeit weiter verringert.

<u>Reaktionsbedingungen</u>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,02
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	209	Al:Fe	75:1
Temperaturen			
Mischkammer [$^{\circ}\text{C}$]	+2	Rohr	30
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
17	13,99	2,50	
18	13,80	2,54	

Tabelle 27: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 17 und 18

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
17	C ₄	38,38		
	C ₆	29,97	100,00	
	C ₈	14,36	47,91	~60%
	C ₁₀	8,04	26,83	
	C ₁₂	2,98	9,94	
18	C ₄	41,68		
	C ₆	29,68	100,00	
	C ₈	13,90	46,83	~60%
	C ₁₀	7,56	25,47	
	C ₁₂	2,68	9,03	

Tabelle 28: GC-Analysen der Oligommischungen der Versuche 17 und 18

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Die Änderung der Ethenausgangskonzentration, über die Variation des Ethendruckes, hat keinen signifikanten Einfluss auf die Oligomerverteilung. Deutlich wurde bei der Druckänderung ab Versuch 14. Dies kann mehrere Gründe haben. Möglicherweise ist die Änderung zu gering, als dass man einen wirklichen Effekt sehen könnte, oder aber die Ethenkonzentration hat unter kontinuierlichen Bedingungen tatsächlich keinen Einfluss auf die Oligomerverteilung. Letzter Punkt scheint zuzutreffen, wenn man die Versuche 11 bis 13 mit 17 und 18 vergleicht. Einziger Unterschied ist der Ethen Ausgangsdruck der von 1,84bar auf 1,02bar erniedrigt wird. Hierbei bleiben die relativen Anteile der höheren Oligomere konstant. Lediglich der Anteil der α -Olefine sinkt leicht von ~70% auf ~60%.

Durch die Bedingungen des Strömungsrohres findet die Oligomerisationsreaktion immer in einem Volumenelement der Reaktionslösung ohne Rückvermischung statt. In diesem Volumenelement wird das Ethen nach und nach verbraucht und die Konzentration sinkt bis schließlich alles Monomer verbraucht ist. Zu erkennen ist das, wenn am Rohrausgang kein Ethen mehr aus der Lösung ausgast. Mit Variation der Verweilzeit bietet sich die Möglichkeit, die Reaktion zu verschiedenen Zeiten abubrechen und damit direkt Einfluss auf die Ethen Restkonzentration zu nehmen. Allerdings wurde bei keinem der Versuche die Ethenkonzentration am Ausgang bestimmt. Wie aus den Analysen 1 bis 7 und 8 bis 13 ersichtlich, hat die Variation der Verweilzeit keinen einheitlichen Einfluss auf die Produktverteilung. Dies wird besonders bei der nächsten Versuchsreihe deutlich. Hier wurde während einer Versuchssequenz bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen die Flussrate im laufenden Betrieb variiert. Es wird aber darauf geachtet, dass sich nach dem Umschalten konstante Bedingungen einstellen. Gegebenenfalls wird die erste Probe erst 10 Minuten nach dem Umschalten entnommen.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	0,96
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	209	Al:Fe	75:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	+2	Rohr	+30
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
19	19,05	1,84	
20	11,54	3,03	

Tabelle 29: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 19 und 20

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
19	C ₄	42,70		
	C ₆	29,83	100,00	
	C ₈	12,95	43,41	~65%
	C ₁₀	6,91	23,16	
	C ₁₂	2,42	8,11	
<hr/>				
20	C ₄	38,53		
	C ₆	31,38	100,00	
	C ₈	14,18	45,19	~65%
	C ₁₀	7,15	22,79	
	C ₁₂	2,63	8,38	
<hr/>				

Tabelle 30: GC-Analysen der Oligommischungen der Versuche 19 und 20

Das Ergebnis zeigt, dass mit der Variation der Verweilzeit keine Einflussnahme auf die Oligomerkettenlänge oder deren Verteilung vorgenommen werden kann. Eine interessante Korrelation, die vorgenommen wurde, ist die Beziehung des Anteils der α -Olefine zur jeweiligen C₈-Fraktion. Je höher der relative Anteil der C₈-Fraktion, umso geringer der α -Olefin-Anteil. Im folgenden Diagramm ist diese Beziehung dargestellt.

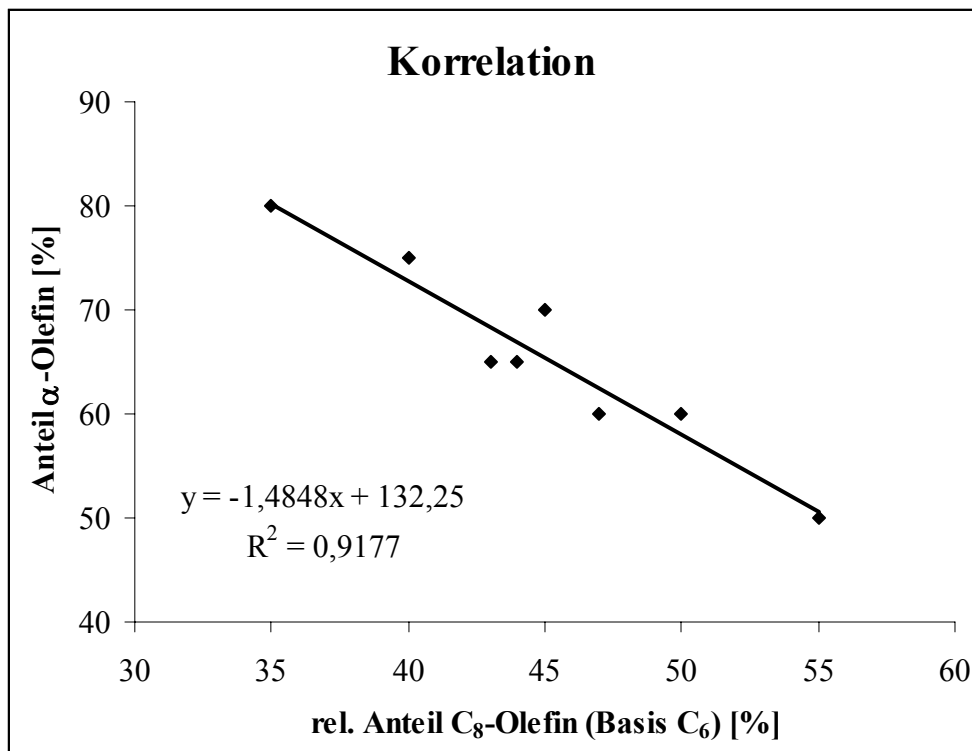
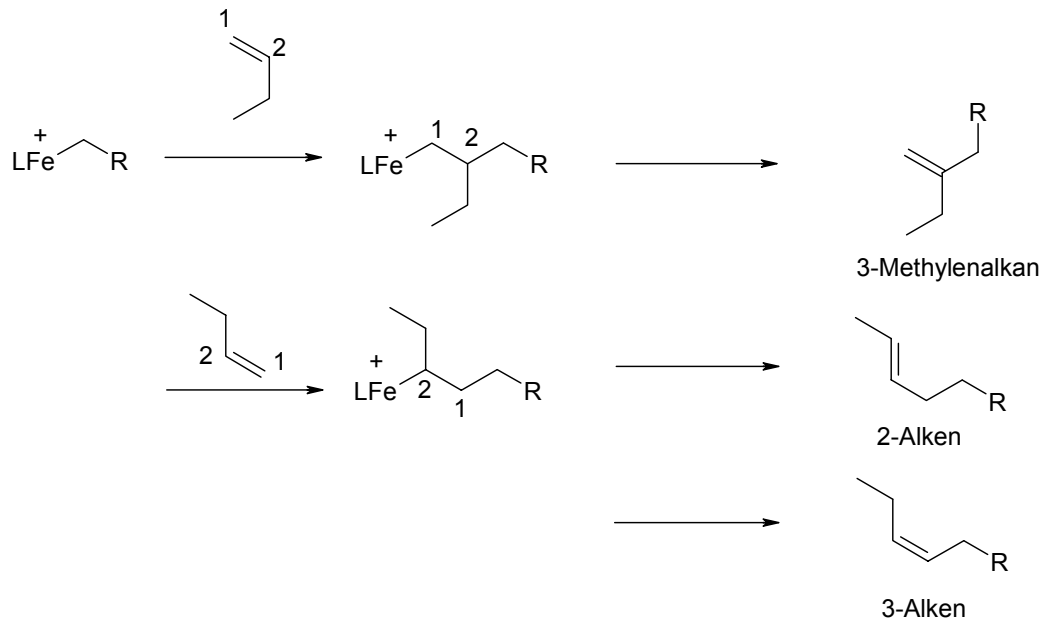


Abbildung 41: Korrelation Anteil α -Olefin zu Anteil C₈-Fraktion

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Diese Korrelation scheint auch recht plausibel. Wird der relative Anteil der höheren Oligomere größer, so bedeutet das, dass mehr Insertionen stattgefunden haben. Finden mehr Insertionen statt, so erhöht sich logischerweise auch die Wahrscheinlichkeit von 1-Buten Insertionen. Diese 1-Buten-Insertionen sind, wie das folgende Schema 3 zeigt, für eine Erniedrigung des α -Olefin-Anteils verantwortlich.



Schema 3: Folgen des 1,2- bzw. 2,1-1-Buteneinbaus

Ausgehend von einer kationischen Eisenalkylspezies kann es bei reinem Etheneinbau in die aktive Spezies nur zu endständigen Eisenspezies kommen. Findet bei einer solchen Spezies nun ein Kettenabbruch statt, bildet sich ausschließlich das α -Olefin. Wie in den Gaschromatogrammen zu erkennen, setzen sich die einzelnen Fraktionen aus einer Vielzahl von verschiedenen Olefinen zusammen. Diese können über einen 1-Buten Insertionsschritt erklärt werden. Kommt es zu einer 1-Buten Insertion durch einen 1,2-Schritt bildet sich eine primäre Eisenalkylspezies, aus der sich nur eine 3-Methylenalkanspezies bilden kann. Diese wurde mittels gekoppelter GC-MS-Analyse auch eindeutig nachgewiesen. Findet die 1-Buten Insertion gemäß einem 2,1-Schritt statt, so bildet sich eine sekundäre Eisenalkylspezies. Ausgehend von dieser Anordnung ist die β -H-Eliminierung in zwei Richtungen denkbar. Erfolgt die Elimination zum kürzeren Ende hin werden cis- und trans-2-Alkene gebildet. Erfolgt die Elimination zum längeren Ende der Alkylkette hin, werden cis- und trans-3-Alkene geformt.

Es stellt sich nur die Frage, warum und vor allem wie im Rohrreaktor die Insertion von 1-Buten unterdrückt wird. Beim Blick auf die Tabellen mit der Auswertung der

Versuche im Rohrreaktor konnte deutlich gezeigt werden, dass das 1-Buten den Hauptbestandteil der Oligomerfraktion ausmacht.

Dieser Punkt wird am Ende des Kapitels nochmals diskutiert, wenn weitere Versuche und Ergebnisse vorliegen. Bei den nächsten Versuchsreihen wurden die Katalysatormenge erhöht und die Temperaturen in einem größeren Bereich variiert, um die zuvor gemachten Schlussfolgerungen zum Temperatureinfluss zu bestätigen.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,02
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [$^{\circ}\text{C}$]	0	Rohr	+23,8
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
21	6,28	5,57	
22	5,91	5,92	

Tabelle 31: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 21 und 22

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
21	C ₄	37,30		
	C ₆	30,80	100,00	
	C ₈	15,00	48,70	~70%
	C ₁₀	7,13	23,15	
	C ₁₂	2,63	8,54	
22	C ₄	35,10		
	C ₆	30,76	100,00	
	C ₈	17,98	58,45	~70%
	C ₁₀	8,34	27,11	
	C ₁₂	3,26	10,60	

Tabelle 32: GC-Analysen der Oligommischungen der Versuche 21 und 22

Hier sieht man wieder die Problematik, die bereits bei den ersten Versuchen aufgetaucht ist. Die Reproduzierbarkeit der Pumpenleistung ist unzufrieden. Bei Versuch 22 weichen die Prozentzahlen für die C₈-Olefine um knapp 10% nach oben ab. Auch die höheren Olefine haben einen höheren Anteil. Zumindest auf den α -Olefin-Anteil haben

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

diese Schwankungen keinen Einfluss. Bei der nächsten Versuchen wird bei gleichen Flussraten die Temperatur von 23,8°C auf 40°C erhöht.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,82
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	0	Rohr	+40
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
23	5,88	5,95	
24	6,15	5,69	

Tabelle 33: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 23 und 24

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
23	C ₄	19,52		
	C ₆	26,93	100,00	
	C ₈	21,89	81,28	~50%
	C ₁₀	15,84	58,82	
	C ₁₂	8,01	29,74	
24	C ₄	26,00		
	C ₆	29,45	100,00	
	C ₈	21,04	71,44	~60%
	C ₁₀	12,27	41,66	
	C ₁₂	5,43	18,44	

Tabelle 34: GC-Analysen der Oligommischungen der Versuche 23 und 24

Starke Schwankungen treten im gesamten Kettenlängenbereich und diesmal auch im α -Olefin Bereich auf. Die Korrelation zwischen relativem Anteil der höheren Oligomere und Anteil der α -Olefine stimmt aber immer noch mit der Beziehung aus Abbildung 41 überein. Bei höherem Anteil der C₈-Fraktion (ca. 80%) stellt sich ein α -Olefin Anteil von ca. 50% ein. So finden sich im Versuch 23 durchgehend mehr der höheren Oligomeren als im Versuch 24, dafür im letzteren ein höherer α -Olefin-Anteil.

Insgesamt gesehen scheint der α -Olefin-Anteil ein guter Indikator zu sein, in wieweit die Reaktion im Rohr gleichmäßig abgelaufen ist. Die Korrelationsbeziehung von größerer

Kettenlänge und α -Olefin Anteil ist mehrfach bestätigt. Kommt es nun zu Schwankungen im relativen Anteil der höheren α -Olefine ohne Wirkung auf den α -Olefin-Anteil, so kann man davon ausgehen, dass sich die Mengenverhältnisse der Oligomere erst nach dem Reaktionsabbruch geändert haben. Dies könnte z.B. beim Abfüllvorgang für die GC-Analysen passiert sein. Deshalb wäre eine direkte Probenanalyse am Rohrausgang die einzige Möglichkeit, solche „menschlichen Faktoren“ abzustellen.

Geht dagegen eine signifikante Änderung (>10%) im Oligomerenverhältnis mit einer signifikanten Änderung im α -Olefin Anteil einher kann von einer systematischen Kontrolle gesprochen werden. In diesem Fall bewirken Änderungen der Reaktionsparameter in der Tat die Produktverteilung.

In den folgenden Versuchen wurde gegenüber den vorangegangenen Versuchen nur die Flussrate erniedrigt, um die Verweilzeit der Reaktionslösung im Rohr anzuheben. Die anderen Parameter blieben unverändert.

<u>Reaktionsbedingungen</u>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,82
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [$^{\circ}\text{C}$]	0	Rohr	+40
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
25	3,02	11,59	
26	3,04	11,51	

Tabelle 35: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 25 und 26

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
25	C ₄	13,40		
	C ₆	18,64	100,00	
	C ₈	23,67	126,98	~53%
	C ₁₀	19,09	102,41	
	C ₁₂	9,51	51,02	
26	C ₄	20,20		
	C ₆	28,55	100,00	
	C ₈	17,07	59,79	~54%
	C ₁₀	14,44	50,58	
	C ₁₂	6,54	22,91	

Tabelle 36: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 25 und 26

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Zunächst scheint es so zu sein, als ob bei Versuch 25 eine deutliche Verschiebung im Maximum aufgetreten ist. Eine Temperaturänderung auf 40°C sollte so etwas allerdings nicht bewirken. Eine Kettenverlängerung sollte bei Temperaturerniedrigung auftreten, weil diese die Eliminationsreaktion unterdrückt. Offenbar ist es bei Versuch 25 zu einem Fehler in der Probenbehandlung gekommen. Wird nämlich der Wert für die C₈-Fraktion von 126,98% auf 59,79% wie in Versuch 26 gesetzt und die weiteren Werte auf dieser Basis berechnet so erhält man für C₁₀ 48,22% und für C₁₂ 24,02%. Dieser Werte liegen dann sehr eng an den Resultaten von Versuch 26.

In weiteren Versuchen das Rohr auf 0°C gekühlt, in der Hoffnung, eine Verschiebung des Maximums zu erreichen.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,05
Fe [µmol/l]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-5	Rohr	+1
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
27	3,55	9,86	
28	3,11	11,25	
29	3,23	10,84	

Tabelle 37: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 27 bis 29

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
27	C ₄	23,52		
	C ₆	28,78	100,00	
	C ₈	17,38	60,39	~58%
	C ₁₀	13,10	45,52	
	C ₁₂	6,49	22,55	
28	C ₄	12,90		
	C ₆	23,62	100,00	
	C ₈	22,34	94,58	~59%
	C ₁₀	21,34	90,35	
	C ₁₂	11,08	46,91	
29	C ₄	22,50		
	C ₆	31,31	100,00	
	C ₈	17,44	55,70	~55%
	C ₁₀	12,44	39,73	
	C ₁₂	6,09	19,45	

Tabelle 38: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 27 bis 29

Liegt der Anteil im α -Olefin Bereich noch sehr eng bei um die 57%, so treten bei der C-Kettenverteilung wieder Schwankungen auf. Besonders Versuch 28 fällt hier aus der Reihe. Wahrscheinlich hängt das wieder mit der Probenaufbereitung zusammen, da auch der C₄-Anteil im Vergleich zu den anderen Versuchen sehr viel niedriger liegt.

In den nächsten Versuchen wird unter den gleichen Bedingungen die Verweilzeit deutlich erniedrigt

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2
Fe [μmol/l]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-5	Rohr	+1
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
30	9,70	3,61	
31	10,07	3,48	
32	9,48	3,69	

Tabelle 39: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 30 bis 32

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
30	C ₄	31,98		
	C ₆	33,20	100,00	
	C ₈	14,64	44,10	~66%
	C ₁₀	8,22	24,76	
	C ₁₂	3,64	10,96	
<hr/>				
31	C ₄	31,30		
	C ₆	30,70	100,00	
	C ₈	14,61	47,59	~67%
	C ₁₀	9,54	31,07	
	C ₁₂	4,78	15,57	
<hr/>				
32	C ₄	28,30		
	C ₆	30,52	100,00	
	C ₈	15,75	51,61	~66%
	C ₁₀	10,69	35,03	
	C ₁₂	0,33	1,08	
<hr/>				

Tabelle 40: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 30 bis 32

Das Resultat ist ein etwas niedrigerer Anteil der höheren Oligomere, der bei C₈ im Schnitt unter 50% liegt. Gemäß der aufgestellten Korrelation aus Abbildung 41 erhöht sich der α -Olefin Anteil auf gut 67%.

Im nächsten Versuch wird die Verweilzeit auf einen Wert von gut 6 Minuten eingestellt. Der α -Olefin Anteil sollte, wenn der Einfluss der Verweilzeit reproduzierbar ist, zwischen 58% und 66% liegen, wie es die Resultate aus den letzten zwei Versuchen erwarten lassen können.

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,3
Fe [μmol/l]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-2	Rohr	+1
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
33	5,90	5,93	
34	5,60	6,25	
35	5,30	6,60	

Tabelle 41: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 33 bis 35

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
33	C ₄	24,22		
	C ₆	29,56	100,00	
	C ₈	17,89	60,52	~63%
	C ₁₀	12,26	41,47	
	C ₁₂	6,40	21,65	
34	C ₄	24,64		
	C ₆	29,90	100,00	
	C ₈	18,03	60,30	~62%
	C ₁₀	12,60	42,14	
	C ₁₂	6,47	21,64	
35	C ₄	24,01		
	C ₆	29,49	100,00	
	C ₈	18,07	61,28	~61%
	C ₁₀	12,74	43,20	
	C ₁₂	6,48	21,97	

Tabelle 42: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 33 bis 35

Die Resultate sind, wie sich im relativen Anteil der Oligomere gezeigt, überaus konstant und der α -Olefin-Anteil pendelt sich zwischen 61% und 63% ein. Bei diesen Temperaturen wurde jetzt zum ersten mal ein solcher Zusammenhang reproduzierbar festgestellt. Erniedrigung der Verweilzeit erhöht den α -Olefin Anteil. Bei höheren Temperaturen haben Schwankungen (Versuche 1 bis 13) dieses Phänomen verschleiert.

Als nächstes wird die Reaktionstemperatur im Rohr auf 9°C erhöht.

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,2
Fe [μmol/l]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-2	Rohr	+9
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
36	8,02	4,36	
37	7,46	4,69	
38	7,51	4,66	

Tabelle 43: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 36 bis 38

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
36	C ₄	25,02		
	C ₆	32,08	100,00	
	C ₈	18,20	56,73	~61%
	C ₁₀	11,70	36,47	
	C ₁₂	5,76	17,96	
<hr/>				
37	C ₄	23,01		
	C ₆	30,90	100,00	
	C ₈	18,58	60,13	~61%
	C ₁₀	12,80	41,42	
	C ₁₂	6,60	21,36	
<hr/>				
38	C ₄	25,90		
	C ₆	34,25	100,00	
	C ₈	17,07	49,84	~60%
	C ₁₀	10,47	30,57	
	C ₁₂	4,88	14,25	
<hr/>				

Tabelle 44: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 36 bis 38

Die Werte für Kettenlänge und α -Olefin-Anteil sind relativ konstant. Nur bei Versuch 38 weichen die Werte leicht nach unten ab. In bezug auf die Prozentzahlen sind diese Werte durchaus mit den Versuchen 33 bis 35 vergleichbar, nur dass diese hier bei leicht geringerer Verweilzeit und leicht erhöhter Temperatur erzielt wurden.

In der nächsten Versuchsreihe wurde im laufenden Betrieb die Verweilzeit variiert.

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,2
Fe [μmol/l]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-2	Rohr	+10,2
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
39	6,02	5,81	
40	3,86	9,07	
41	2,31	15,15	
42	3,05	11,48	

Tabelle 45: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 39 bis 42

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
39	C ₄	18,66		
	C ₆	33,18	100,00	
	C ₈	18,77	56,57	~58%
	C ₁₀	12,70	38,28	
	C ₁₂	6,52	19,65	
C ₄	23,90			
40	C ₆	34,44	100,00	
	C ₈	17,43	50,61	~58%
	C ₁₀	10,41	30,23	
	C ₁₂	5,08	14,75	
	C ₄	19,50		
41	C ₆	34,68	100,00	
	C ₈	19,33	55,74	~62%
	C ₁₀	11,71	33,77	
	C ₁₂	5,88	16,96	
	C ₄	23,70		
42	C ₆	31,08	100,00	
	C ₈	17,77	57,18	~63%
	C ₁₀	12,00	38,61	
	C ₁₂	6,19	19,92	
	C ₄	23,70		

Tabelle 46: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 39 bis 42

Bei 10°C hat eine Variation der Verweilzeiten von 5 bis 15 Minuten praktisch keinen Einfluss auf die Oligomerzusammensetzung. Die Schwankungen in den relativen Anteilen rühren jedenfalls nicht aus der Änderung der Pumpleistung her, da sie mit deren Änderung nicht korrelieren. Der α -Olefinanteil ist bei niedrigen Verweilzeiten (Versuche 39 und 40) etwas geringer ausgefallen als bei den Versuchen 41 und 42.

In der nächsten Reihe wird unter den gleichen Bedingungen wie zuvor die Verweilzeit konstant auf knapp 8 Minuten gehalten.

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,17
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-2	Rohr	+10,6
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
43	4,60	7,61	
44	4,40	7,95	
45	3,52	9,94	

Tabelle 47: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 43 bis 45

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
43	C ₄	27,10		
	C ₆	32,07	100,00	
	C ₈	17,03	53,10	~64%
	C ₁₀	10,70	33,36	
	C ₁₂	5,20	16,21	
44	C ₄	23,40		
	C ₆	31,58	100,00	
	C ₈	18,17	57,54	~63%
	C ₁₀	11,95	37,84	
	C ₁₂	6,09	19,28	
45	C ₄	23,40		
	C ₆	31,02	100,00	
	C ₈	17,81	57,41	~62%
	C ₁₀	12,78	41,20	
	C ₁₂	6,30	20,31	

Tabelle 48: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 43 bis 45

Auch bei dieser Versuchsreihe wird wie bei der zuvor praktisch das gleiche Oligomergemisch isoliert. Die Abstufung für die C-Kettenlänge ist etwa 100:55:38:18 und der Anteil für die α -Olefine pendelt eng zwischen 62% und 64%. Eine Einflussnahme auf Verteilung von Kettenlänge und α -Olefin Anteil erfolgen scheinbar nur bei tiefen Temperaturen von 0°C wie bei den Versuchen 25 bis 37 gezeigt. Steigen die Temperaturen auf 10 oder mehr Grad, hat die Verweilzeit praktisch keinen Einfluss mehr auf die

Produktzusammensetzung. Zur Überprüfung wird in der nächsten Versuchsreihe die Verweilzeit im Rohr auf über 20 Minuten eingestellt.

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,07
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [$^{\circ}\text{C}$]	-2	Rohr	+11
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
46	1,82	19,23	
47	1,49	23,49	
48	1,43	24,48	

Tabelle 49: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 46 bis 48

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
46	C ₄	22,75		
	C ₆	32,50	100,00	
	C ₈	17,85	54,92	~61%
	C ₁₀	12,26	37,72	
	C ₁₂	6,08	18,71	
47	C ₄	21,50		
	C ₆	31,80	100,00	
	C ₈	18,61	58,52	~60%
	C ₁₀	13,52	42,52	
	C ₁₂	6,45	20,28	
48	C ₄	20,71		
	C ₆	30,43	100,00	
	C ₈	16,00	52,58	~61%
	C ₁₀	13,96	45,88	
	C ₁₂	6,86	22,54	

Tabelle 50: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 46 bis 48

Wie schon zuvor gesagt, hat die Verweilzeit bei 10 bis 11 $^{\circ}\text{C}$ keinen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Bei extrem langen Verweilzeiten von mehr als 20 Minuten zeigt sich auch bei diesen Versuchen, dass eine Einflussnahme über die Förderleistung

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

nicht möglich ist. Vielmehr sind hier die Versuchsbedingungen wie Temperatur und Monomergasdruck die entscheidenden Parameter.

In den folgenden Abbildungen 42 bis 45 ist die Korrelation von relativem Anteil des C₈-Oligomers und des α -Olefin-Anteils gegen die Verweilzeit bei bestimmten Temperaturen dargestellt. Deutlich ist dabei zu erkennen, dass mit abnehmender Temperatur immer mehr Ordnung in das System kommt. Der Trend geht langsam in die Richtung, dass mit längerer Verweilzeit auch die Kettenlänge der Oligomere zunimmt. Leider ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt, wie erhofft.

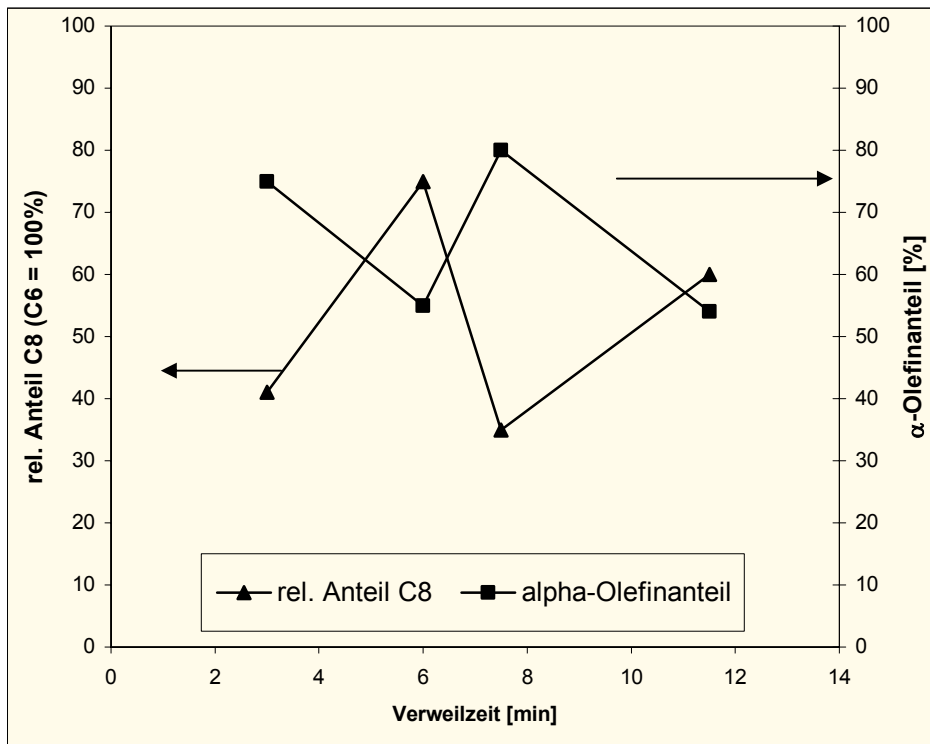


Abbildung 42: Wirkung der Verweilzeit auf Oligomierzusammensetzung bei 40°C, Katalysator K1

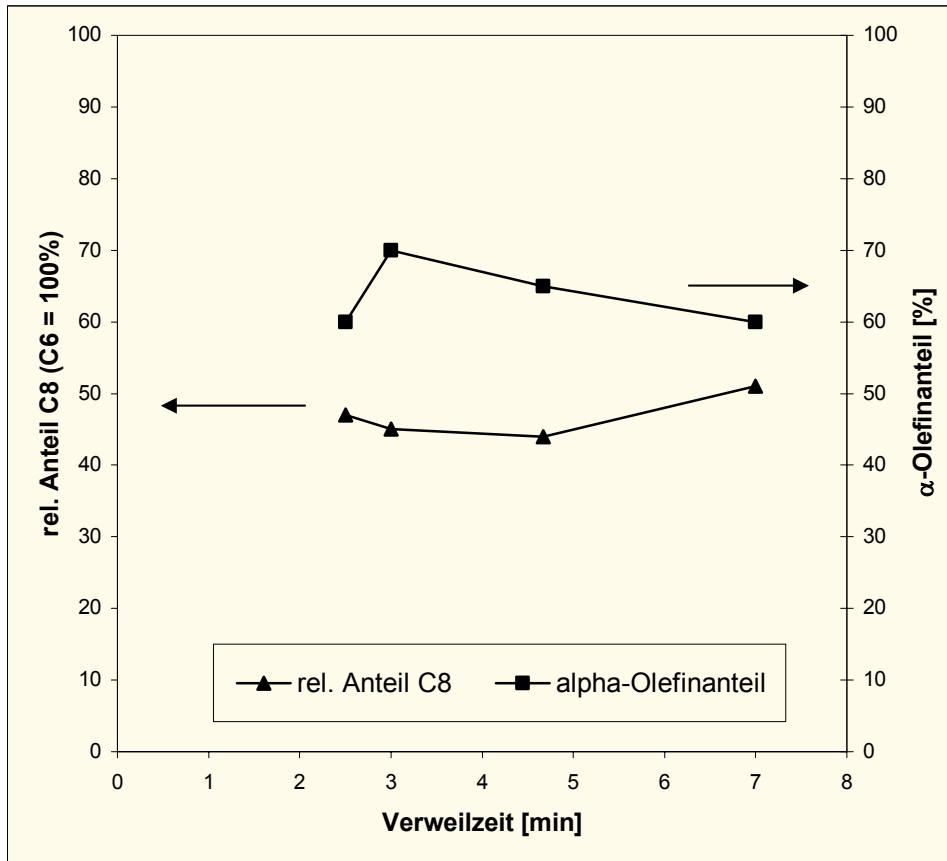


Abbildung 43: Wirkung der Verweilzeit auf Oligomierzusammensetzung bei 30°C, Katalysator K1

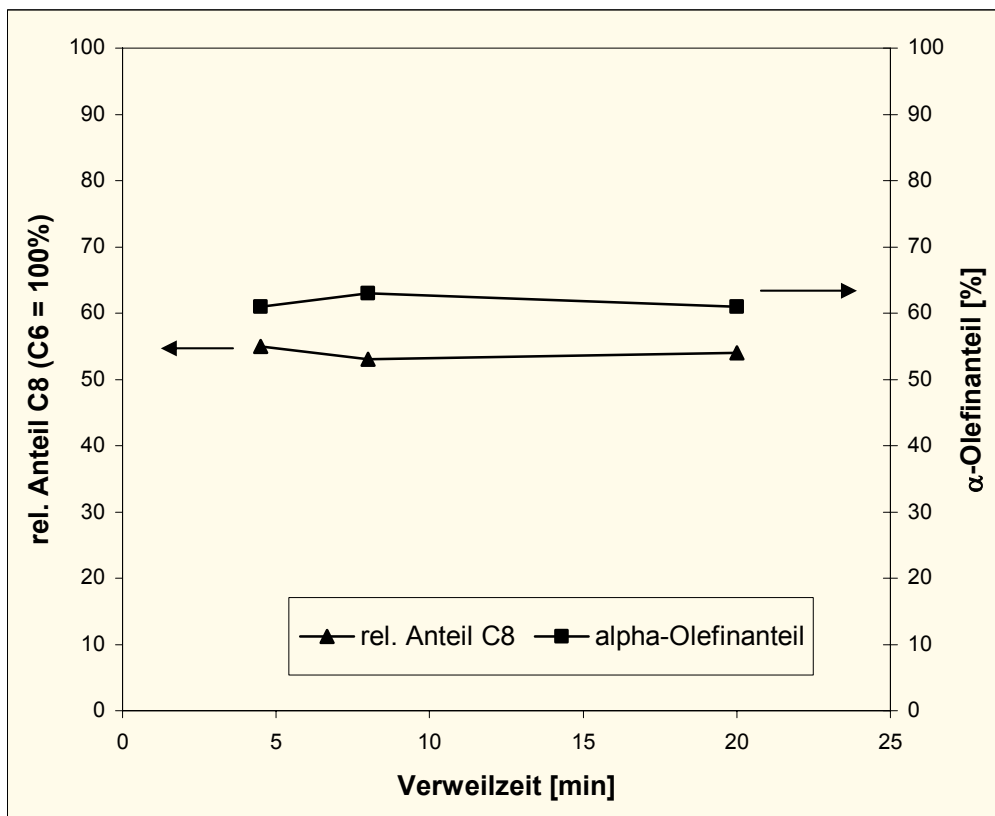


Abbildung 44: Wirkung der Verweilzeit auf Oligomierzusammensetzung bei 10°C, Katalysator K1

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

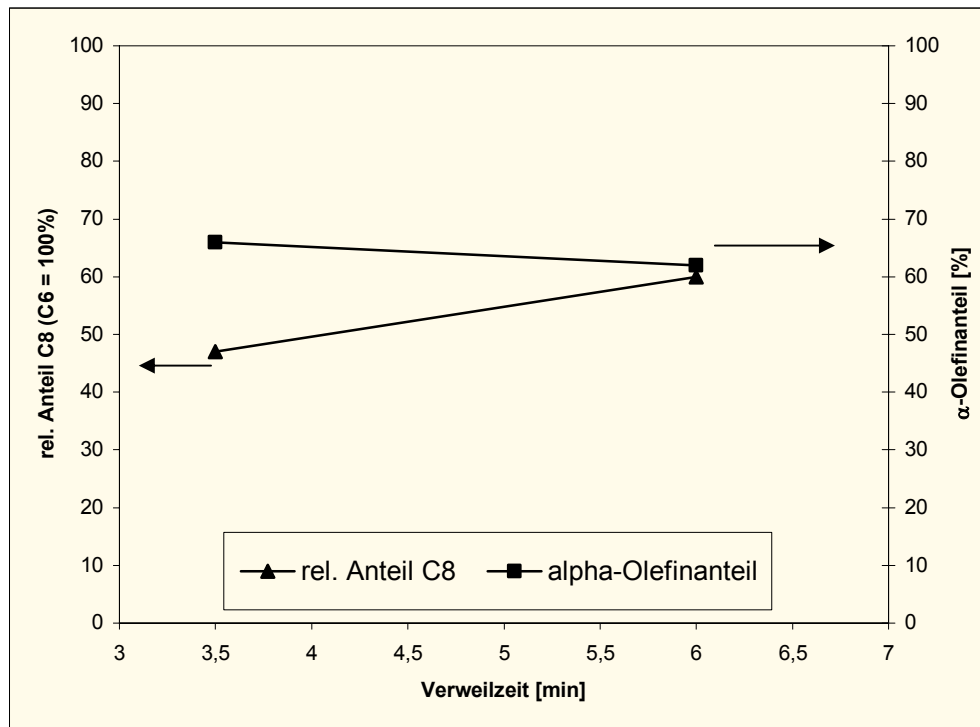


Abbildung 45: Wirkung der Verweilzeit auf Oligomerzusammensetzung bei 0°C, Katalysator K1

Im nächsten Abschnitt wird der sterisch etwas anspruchsvollere Katalysator K2 im Rohr für die Ethenoligomerisation eingesetzt.

3.4 Experimente im Rohrreaktor mit Katalysator K2

3.4.1 Vergleich der Oligomerprodukte von „batch“- und Rohrreaktor

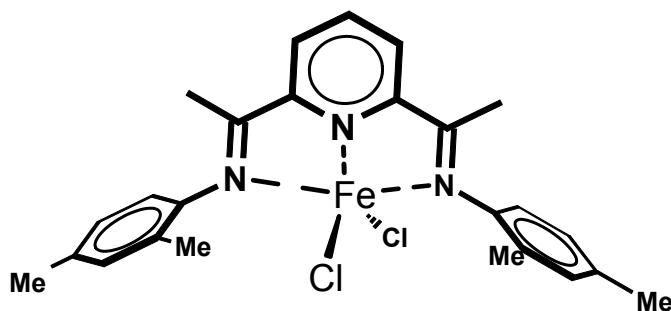


Abbildung 42: 2,6-bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid (K2)

Zur Untersuchung des sterischen Einflusses auf die Oligomerisation und die Produktverteilung wurde Katalysator K2 eingesetzt, der in ortho- und para-Position zum Imin-Stickstoff je eine Methylgruppe besitzt. Aus den Versuchen im absatzweise betriebenen Kessel ist bereits bekannt, dass sich bei sterisch anspruchsvolleren Liganden

im Oligomergemisch ein höherer α -Olefin-Anteil einstellt und auch längere C-Ketten gebildet werden. Das sei anhand des folgenden Hochtemperatur-Gaschromatogramms noch einmal veranschaulicht.

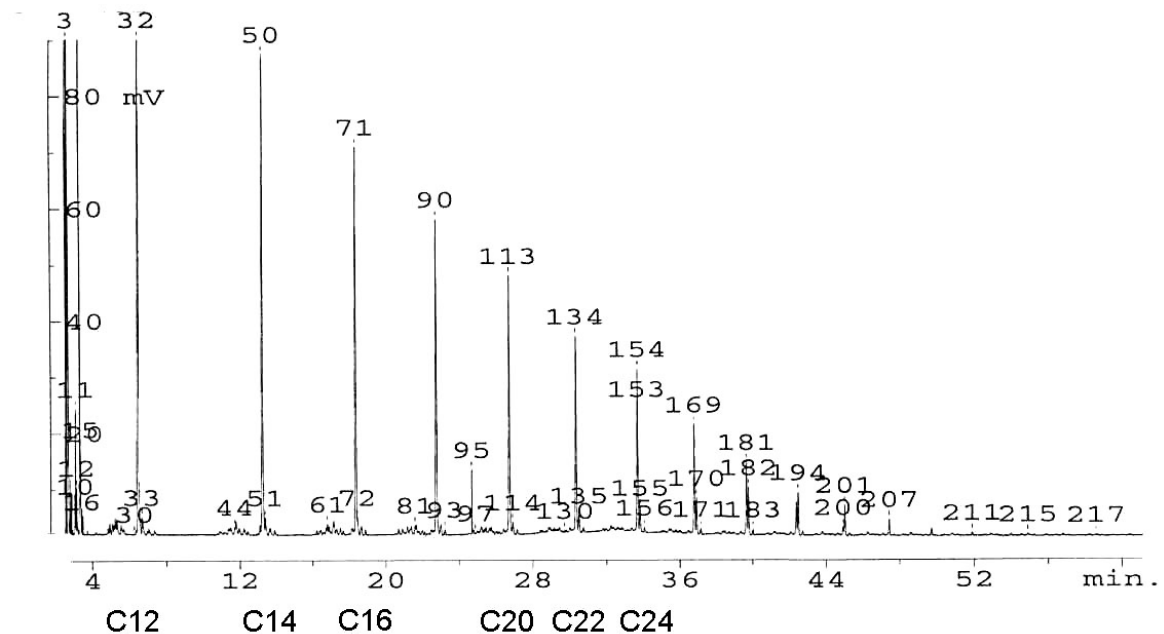


Abbildung 46: Gaschromatogramm eines mit K2 im diskontinuierlichen Glasreaktor hergestellten Oligomergemisches; Fe: $1,5 \times 10^{-5}$ mol, Al:Fe=80:1 (MAO), 2bar Ethen, 120ml Toluol, 25°C

Zu höheren Oligomeren hin nimmt der Anteil der Oligomere sukzessive ab; Peaknummer 207 steht für das lineare α -Olefin der C₃₄-Fraktion. Im vorderen Bereich lässt sich leicht der α -Olefin-Anteil berechnen. In der C₁₄-Fraktion steht Peak 50 für das Tetradecen, welches einen Anteil von gut 85% hat. Auch bei den höheren Oligomeren dürfte der Anteil bei gut 80% liegen.

Im Vergleich dazu ist darunter das Gaschromatogramm der toluolischen Olefin-Lösung zu sehen, die nach einem kontinuierlichen Versuch erhalten wurde.

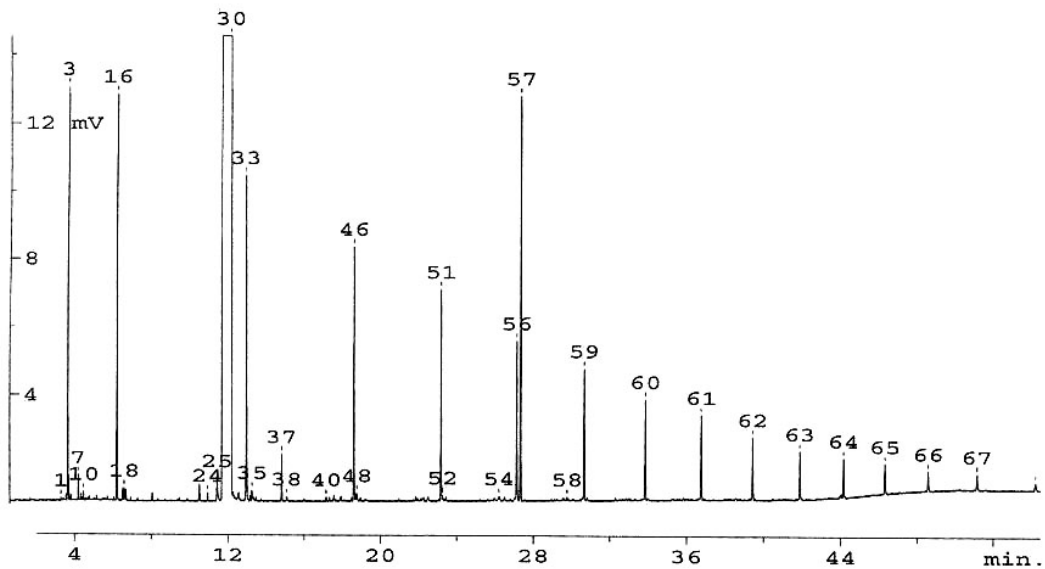


Abbildung 48: Gaschromatogramm eines mit K2 im Rohrreaktor hergestellten Oligomergemisches, Versuch 8 (Seite 84)

Ebenso wie bei der Reaktion im diskontinuierlichen Kessel nimmt auch hier der Anteil der höheren Oligomere sukzessive bis zum C₃₂ (Peak 67) ab. Peak 57 detektiert zugesetztes n-Tetradekan. Somit ergeben sich für das kontinuierliche Rohr in dieser Hinsicht keine gravierenden Unterschiede. Beim Blick auf die einzelnen Oligomerfraktionen fällt auf, dass der Anteil des α -Olefins etwas höher ist als in den Rührkessel-Versuchen. Teilweise liegen die Anteile der Isomere unter den unteren Ausschlussgrenzen und können so zur Auswertung nicht mehr herangezogen werden. Bei der C₆- und C₁₀-Fraktion war das noch möglich. Dort wurde der α -Olefin-Anteil zu 93%, bzw. 94% bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse der Versuche im Rohrreaktor mit Katalysatorsystem K2 zusammengestellt.

3.4.2 Versuchsbedingungen und Resultate der Oligomerisationen im Rohr

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,05
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-2	Rohr	+20
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
1	6,18	5,66	
2	6,51	5,38	
3	6,55	5,34	

Tabelle 51: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 1 bis 3

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
1	C ₄	7,80		
	C ₆	10,79	100,00	89%
	C ₈	9,39	87,03	92%
	C ₁₀	7,62	70,62	93%
	C ₁₂	6,55	60,70	95%
	C ₁₄	5,62	52,09	>95%
	C ₁₆	4,53	41,98	>95%
2	C ₄	10,85		
	C ₆	13,43	100,00	92%
	C ₈	9,98	74,31	96%
	C ₁₀	7,10	52,87	96%
	C ₁₂	5,85	43,56	>96%
	C ₁₄	5,05	37,60	>96%
	C ₁₆	4,44	33,06	>96%
3	C ₄	9,01		
	C ₆	12,23	100,00	93%
	C ₈	10,84	88,63	93%
	C ₁₀	9,01	73,67	94%
	C ₁₂	7,42	60,67	>96%
	C ₁₄	6,22	50,86	>96%
	C ₁₆	5,05	41,29	>96%

Tabelle 52: GC-Analysen der Oligommischungen der Versuche 1 bis 3

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Auffällig wird beim Blick auf den α -Olefin Anteil, dass dieser mit zunehmender Kettenlänge immer größer wird. Das war bei den Versuchen im gerührten Kessel ganz anders. Dort sank der α -Olefin Anteil mit wachsender C-Kettenlänge. Im Vergleich zu den vorherigen Versuchen wird jetzt die Verweilzeit erhöht.

<i>Reaktionsbedingungen</i>			
Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,05
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [$^{\circ}\text{C}$]	-2	Rohr	+20
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
4	3,18	11,01	
5	3,20	10,94	
6	3,20	10,94	

Tabelle 53: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 4 bis 6

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
4	C ₄	10,26		
	C ₆	13,90	100,00	73%
	C ₈	9,71	69,86	78%
	C ₁₀	6,94	49,93	83%
	C ₁₂	5,56	40,00	>85%
	C ₁₄	4,04	29,06	>85%
	C ₁₆	3,28	23,60	>85%
5	C ₄	14,66		
	C ₆	15,58	100,00	83%
	C ₈	10,96	70,35	83%
	C ₁₀	7,73	49,61	84%
	C ₁₂	5,46	35,04	>90%
	C ₁₄	4,45	28,56	>90%
	C ₁₆	3,67	23,56	>90%
6	C ₄	10,28		
	C ₆	12,88	100,00	85%
	C ₈	10,59	82,22	92%
	C ₁₀	8,57	66,54	91%
	C ₁₂	6,88	53,42	>95%
	C ₁₄	5,92	45,96	>95%
	C ₁₆	4,92	38,20	>95%

Tabelle 54: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 4 bis 6

Bei den Versuchen 1 bis 3 beträgt die Verweilzeit ca. 5,5 Minuten, sie wurde bei den Versuchen 4 bis 6 auf 11 Minuten verdoppelt. Das augenfälligste Resultat ist im Anteil der α -Olefine zu finden. Bei den Versuchen mit kurzer Verweilzeit (1 bis 3) liegt der α -Olefin-Anteil in der C₆-Fraktion bei 89% bis 93% und steigt bei den höheren Oligomeren auf über 96% an. In den Gaschromatogrammen sind praktisch nur noch die einzelnen, scharfen Peaks der α -Olefine zu sehen. Anders zeigt sich das Bild bei den Versuchen mit längerer Verweilzeit (4 bis 6). Der α -Olefin-Anteil liegt nun um gut 10% unter dem, der bei den Versuchen mit niedrigerer Verweilzeit erzielt wurde. Eine mögliche Erklärung ist die verlängerte Verweilzeit, die eine Insertion von intermediär gebildetem 1-Buten wahrscheinlicher macht. Was die Kettenlängenverteilung betrifft, so zeigt sich ein nicht ganz einheitliches Bild. Das Maximum ist zwar durchweg bei der C₆-Fraktion zu finden, allerdings zeigt sich die Abnahme innerhalb einer Versuchsreihe nicht gleichmäßig. Vom Trend her lässt sich allerdings mit dem folgenden Diagramm (Abb.49) bescheinigen, dass bei niedrigen Verweilzeiten die etwas größeren Prozentwerte für die höheren Olefine gefunden werden.

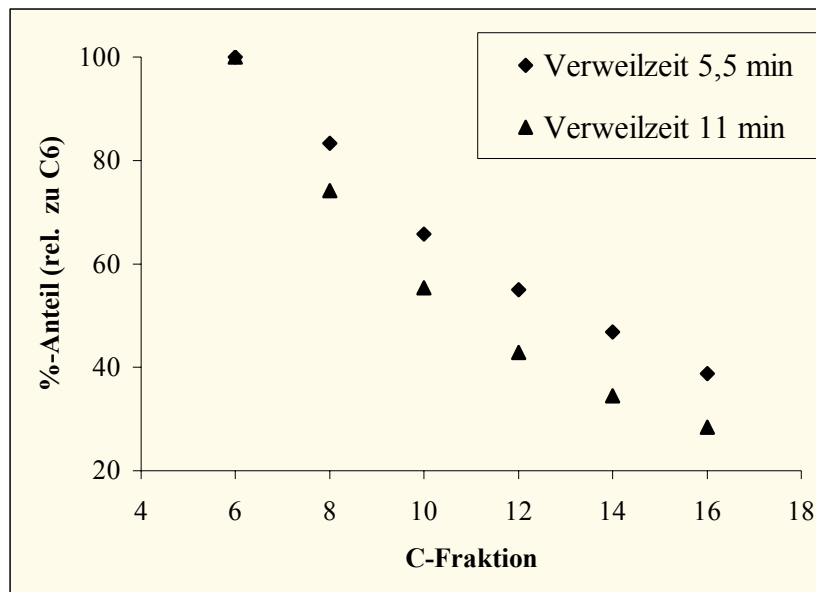


Abbildung 49: Korrelation aus relativem Anteil der C-Fraktion im Oligomergemisch bei unterschiedlicher Verweilzeit

Wirft man nämlich einen Blick auf die Versuche 7 bis 9 und 10 bis 12, die bei ähnlichen Verweilzeiten aber bei 40°C statt 20°C durchgeführt wurden, stellt man fest, dass sich das Bild gerade umkehrt. Jetzt kommen die höheren Oligomere vermehrt bei längeren Verweilzeiten vor.

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	1,97
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1

Temperaturen

Mischkammer [°C]	-2	Rohr	+40
-------------------------	----	-------------	-----

Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]
7	5,79	6,04
8	6,14	5,70
9	5,96	5,87

Tabelle 55: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 7 bis 9

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
7	C ₄	9,94		
	C ₆	12,17	100,00	90%
	C ₈	10,17	83,57	94%
	C ₁₀	8,02	65,90	>95%
	C ₁₂	7,04	57,85	>95%
	C ₁₄	6,05	49,71	>95%
	C ₁₆	5,02	41,25	>95%
8	C ₄	10,38		
	C ₆	12,36	100,00	92%
	C ₈	10,46	84,63	96%
	C ₁₀	8,41	68,04	96%
	C ₁₂	6,99	56,55	>97%
	C ₁₄	5,93	47,98	>97%
	C ₁₆	4,85	39,24	>97%
9	C ₄	12,27		
	C ₆	14,59	100,00	85%
	C ₈	10,81	74,09	89%
	C ₁₀	7,47	51,20	95%
	C ₁₂	6,00	41,12	>95%
	C ₁₄	5,24	35,92	>95%
	C ₁₆	4,11	28,17	>95%

Tabelle 56: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 7 bis 9

Auffällig ist, dass bei Versuch 9 zum Einen der Anteil der höheren Oligomere etwas niedriger ausfällt und damit verbunden auch der Anteil der α -Olefine niedriger ist als bei den Versuchen 7 und 8.

Reaktionsbedingungen

Rohrvolumen [ml]	35	Ethendruck [bar]	2,05
Fe [$\mu\text{mol/l}$]	340	Al:Fe	80:1
Temperaturen			
Mischkammer [°C]	-2	Rohr	+40
Versuch	Flussrate [ml/min]	Verweilzeit [min]	
10	3,14	11,15	
11	3,15	11,11	
12	2,99	11,71	

Tabelle 57: Reaktionsbedingungen im Rohrreaktor der Versuche 10 bis 12

Analyse:

Versuch	Oligomere	%-Anteil(abs.)	%-Anteil(rel.)	%- α -Olefin
10	C ₄	10,30		
	C ₆	13,31	100,00	90%
	C ₈	10,98	82,49	95%
	C ₁₀	8,36	62,81	97%
	C ₁₂	6,80	51,09	>98%
	C ₁₄	5,71	42,90	>98%
	C ₁₆	4,59	34,49	>98%
11	C ₄	7,59		
	C ₆	10,67	100,00	94%
	C ₈	9,87	92,50	96%
	C ₁₀	7,99	74,88	>98%
	C ₁₂	7,08	66,35	>98%
	C ₁₄	5,76	53,98	>98%
	C ₁₆	4,69	43,96	>98%
12	C ₄	8,47		
	C ₆	11,98	100,00	94%
	C ₈	10,63	88,73	97%
	C ₁₀	8,59	71,70	>98%
	C ₁₂	7,61	63,52	>98%
	C ₁₄	6,50	54,26	>98%
	C ₁₆	5,47	45,66	>98%

Tabelle 58: GC-Analysen der Oligomermischungen der Versuche 10 bis 12

3. Ethenoligomerisation im Rohrreaktor

Beim Blick auf Versuch 10 wird wieder deutlich: Ist der Anteil der höheren Oligomere geringer, so ist gleichzeitig der Anteil der α -Olefine etwas geringer. Das gleiche wurde schon bei der kürzeren Verweilzeit (Versuche 7-9) festgestellt. Die Variation von Temperatur und Verweilzeit hat offenbar keinen eindeutigen Einfluss auf die Produktverteilung auch bei der Verwendung von Katalysatorsystem 2. Bei den Versuchen bei 20°C werden mit längeren Verweilzeiten die kürzeren Ketten gebildet (Abb.49), bei 40°C scheint sich dieser Trend wieder umzugehen. Besonders deutlich wird das in den Abb. 50 und 51.

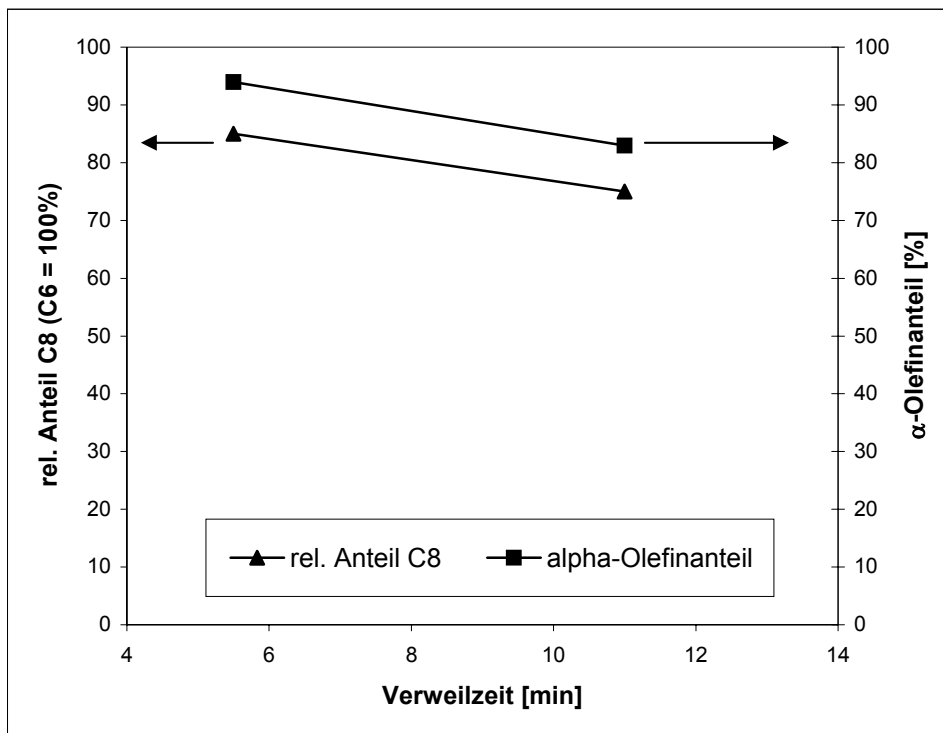


Abbildung 50: Wirkung der Verweilzeit auf Oligomierzusammensetzung bei 20°C, Katalysator K2

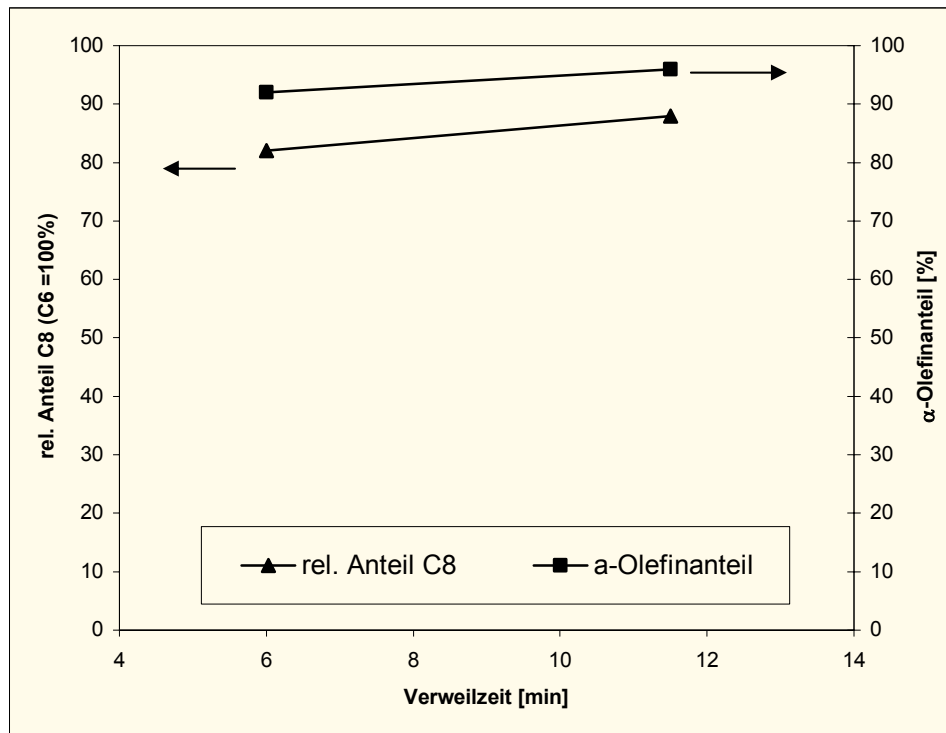


Abbildung 51: Wirkung der Verweilzeit auf Oligomerzusammensetzung bei 40°C, Katalysator K2

Offenbar ist die Ethenoligomerisation im Rohr sehr temperaturempfindlich. Das gleiche Phänomen zeigte sich auch bei zahlreichen Versuchen mit dem Katalysatorsystem 1. Der Grund hierfür dürfte an der ungleichmäßigen Pumpleitung der Hubkolbenpumpen und am von Hand zu regelnden Rohrausgang liegen. Dort war das Auslassventil ständig so nachzuregeln, dass der Rohrdruck ca. 0,4 bis 0,6 bar über dem Ethensättigungsdruck in den Vorratbehältern A und B (Abbildung 40) lag, da nur so eine halbwegs konstante Pumpleistung zu gewährleisten war. Mit gleichmäßig operierenden HPLC-Pumpen und einem automatisch arbeitenden Rohrausgang wären sicherlich aussagekräftigere Ergebnisse zu erwarten.

3.5 Deutung

Aus den Versuchen im Rührkessel, die im ersten Kapitel behandelt wurden, ist bekannt, dass bei niedrigen Ethendrücken viel des intermediär gebildeten 1-Butens reinsertiert wird, was zum niedrigen α -Olefin-Anteil beiträgt. Bei hohen Drücken wird das intermediär gebildete 1-Buten aufgrund des Überangebots von Ethen in der Reaktionslösung kaum eingebaut.

Im Rohr scheint nun das Verhalten bei niedrigen und hohen Drücken auf positive Weise kombiniert zu werden. Trotz der niedrigen und während der Reaktion permanent abnehmenden Ethenkonzentration im Volumenelement der Oligomerisationsreaktion, findet nur eine untergeordnete 1-Buten-Insertion statt, obgleich es sich in großem Maße in der Reaktionslösung befindet, wie die zahlreichen Analysen beweisen.

3.6 Zusammenfassung

Der Einsatz des Rohrreaktors brachte insgesamt hocheffiziente Resultate. Gerade beim Einsatz des einfachsten Katalysatorsystems K1 waren Steigerungsraten von 10-15% bis auf 60-70% α -Olefin-Anteil zu verzeichnen. Aufgrund der nach und nach abnehmenden Ethenkonzentration im Volumenelement der Reaktion wäre an und für sich zu erwarten gewesen, dass der Einbau des intermediär gebildeten 1-Buten mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Folglich sollte bei geringen Ethendrücken der 1-Buten Einbau, so wie es im gerührten Kessel der Fall ist, eine große Rolle spielen. Dieser wird aber im Rohr deutlich zurückgedrängt. Die 1-Buten Reinsertion spielt im Rohr nur eine untergeordnete Rolle.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Das Überschreiten einer
Grenze bedeutet noch nicht die
Erweiterung des Horizonts.

Henri Goj, deutscher Publizist

4.1 Einleitung

Die Oligomerisation erfolgte im Kalorimeter, weil durch die Reaktion im reinen Monomer direkt das Oligomergemisch hergestellt werden kann. Somit steht für die Analyse eine wesentlich größere Menge an Propylendimer und -trimer zur Verfügung. Dieses Gemisch wurde dann einer präparativen GC Trennung unterzogen und die anfallenden Dimer- und Trimerfraktionen analysiert. Darüber hinaus ist die Reaktion in flüssigem Propen von großem technischen Interesse für eine potentielle industrielle Anwendung. Die Reaktion in flüssigem Monomer durchzuführen, erlaubt es, lösungsmittelfrei zu arbeiten und somit auf einen aufwendigen Reinigungsprozess zu verzichten.

4.1.1 Messprinzipien des in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten RC1_{classic}

Für die Untersuchungen der Propylen-Oligomerisation mit Eisenbisiminpyridin Verbindungen in Masse, wurde im Rahmen dieser Arbeit das RC1_{classic} Reaktionskalorimeter der Firma Mettler Toledo verwendet. Es handelt sich hierbei um ein klassisches Wärmeflusskalorimeter. Die Entwicklung des RC1 basiert auf Arbeiten von Regenass. Die Funktionsprinzipien des Gerätes sind in der Literatur ausführlich dokumentiert.^[43, 44]

Ursprünglich ist das RC1 als Apparatur zur Überwachung chemischer und physikalischer Prozesse und damit zur Durchführung reiner Sicherheitsstudien konzipiert worden. In der Folge kam es dann aber auch bei reaktionskinetischen Analysen und im Bereich der Prozessentwicklung zur Anwendung. Im Bereich der Polyreaktionen gibt es seit kurzem erste ermutigende Untersuchungen mit dem RC1. In diesem Zusammenhang wurden speziell die Emulsionspolymerisation^[43-45], die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolactam^[46] sowie die Propenpolymerisation mit trägergefixten Metallocenkatalystoren untersucht.^[42,47,48]

Grundlage für die Berechnung der Reaktionsleistung Q_r [W] ist die Wärme flu ß bilanz für den Reaktor, wie sie sich aus Abbildung 46 ergibt. Diese lautet:

$$Q_r + Q_s + Q_c = Q_a + Q_i + Q_f + Q_l \quad (7)$$

und leisten folglich keinen Beitrag bei der Integration der Reaktionsenthalpie. Dies trifft bei moderaten Umsätzen bei Polyreaktionen auch auf Q_s zu.

Gleichwohl ist es möglich, die durch den Rührer eingebrachte Wärmemenge, Q_{st} [W], genau zu quantifizieren. Für eine exakte Berechnung ist aber eine Erfassung des Drehmomentes erforderlich. Dabei gilt für den Energie-Eintrag:

$$Q_{st} = 2\pi \cdot N \cdot M_d, \quad (8)$$

wobei N die Drehzahl des Rührers [s^{-1}] und M_d das Drehmoment [N m] bezeichnet.

Um die Wärmeverluste Q_1 zu minimieren und um eine störende Kondensation von Monomeren am Reaktordeckel zu vermeiden (Kondensationswärme, Zurücktropfen des Monomeren etc), wird dessen Temperatur, T_{Deckel} , um 2°C über der Reaktionstemperatur, $T_{Reaktor}$, gehalten. Dadurch findet ein kontinuierlicher Wärmeeintrag vom Deckel, Q_{Deckel} , in den Reaktor gemäß folgendem Zusammenhang statt:

$$Q_{Deckel} = (T_{Deckel} - T_{Reaktor}) U_{Deckel \rightarrow Reaktor} \cdot A_{Deckel} \cdot (9)$$

Dabei ist $U_{Deckel \rightarrow Reaktor}$ der Wärmedurchgangskoeffizient des Deckels zum Reaktor [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$] und A_{Deckel} bezeichnet die zugehörige Wärmeaustauschfläche [m^2]. Da dieser Wärmeeintrag aber über das gesamte Experiment konstant ist, wird er automatisch in der Basislinie erfasst und wirkt nicht störend. Die Basislinie beschreibt genau den Signalverlauf, der sich ergäbe, wenn keine Reaktion ablief. Zur Auswertung sämtlicher Experimente wurde jeweils ein integraler Basislinienverlauf zu Grunde gelegt, der sich proportional zum thermischen Umsatz der jeweiligen Reaktion verhält. Auf diese Weise werden nicht lineare Änderungen aller nicht direkt messbaren Einwirkungen auf die Reaktionsleistung Q_r als Folge des Reaktionsablaufes approximiert. Diese integrale Basislinie wird iterativ berechnet. Sobald sich die resultierende Fläche zwischen Basislinie und Signal um weniger als 0,5% ändert, wird die Iteration gestoppt.

Q_f erhält man über folgenden Zusammenhang:

$$Q_f = U \cdot A \cdot (T_r - T_j), \quad (10)$$

wobei U der totale Wärmedurchgangskoeffizient der Reaktorwand ist [$\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$]; A bezeichnet die Wärmeaustauschfläche [m^2], T_j ist die Manteltemperatur und T_r ist die Temperatur der Reaktionsmasse. Der Wärmefluss Q_f ist also der Temperaturdifferenz ($T_r - T_j$) direkt proportional. Der Proportionalitätsfaktor $U \cdot A$ ist über Kalibrierungen zugänglich. Hierzu wird in einem bestimmten Zeitraum vermöge einer elektrischen Kalibrierheizung eine wohldefinierte Wärmeleistung Q_c in den Reaktor eingetragen. Da keine weitere Reaktion stattfindet, wird die eingebrachte Kalibrierleistung vollständig über die Wand abgeführt und $U \cdot A$ kann berechnet werden. Es gilt dabei die folgende Gleichung:

$$U \cdot A = \frac{\int Q_c dt}{\int (T_r - T_j) dt}. \quad (11)$$

Damit können die über das Produkt $U \cdot A$ charakterisierten Wärmeübertragungsverhältnisse jeweils vor und nach der eigentlich zu untersuchenden Reaktion exakt bestimmt werden. Der Verlauf der Wärmeübertragungsverhältnisse während der Reaktion kann allerdings nur über eine Interpolation zwischen diesen beiden Kalibrierungen abgeschätzt werden. Somit hat man nur eine relativ unsichere Aussage über die durch das Produkt $U \cdot A$ charakterisierten Wärmeübertragungsverhältnisse während einer Reaktion. Da der Proportionalitätsfaktor $U \cdot A$ aber zur Berechnung der Reaktionswärme Q_r von entscheidender Bedeutung ist, ist die Anwendung der Wärmeflusskalorimetrie zur kinetischen Untersuchung von Polyreaktionen nicht unproblematisch, da gerade bei Polyreaktionen mit sich ändernden Wärmeübertragungseigenschaften gerechnet werden kann.

Für Q_i gilt wiederum:

$$Q_i = C_{pi} \frac{dT_r}{dt}, \quad (12)$$

dabei bezeichnet C_{pi} die bekannte Wärmekapazität aller Einbauten [$\text{kJ}/(\text{kg K})$] und dT_r/dt bezeichnet die Temperaturänderung der Reaktionsmasse mit der Zeit [K/s].

Für Q_a gilt:

$$Q_a = (m_r \cdot c_{pr}) \cdot \frac{dT_r}{dt}, \quad (13)$$

wobei m_r die Reaktionsmasse bezeichnet [kg] und c_{pr} für die spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmasse steht [kJ/(kg K)].

Um die Wärmekapazität der Reaktionsmasse c_{pr} zu bestimmen, wird eine Temperaturrempe von 5°C innerhalb von 15 Minuten gefahren. Die Wärme, die während dieser Temperaturrempe in den Reaktor geht, entspricht dabei der Änderung der Wärmekapazität von Reaktionsmasse c_{pr} und Einbauten c_i während dieser Zeit.

Damit ergibt sich:

$$\int (T_r - T_j) \cdot U \cdot A \cdot dt = c_p (T_{r2} - T_{r1}). \quad (14)$$

Die Kalibrationen bzw. Temperaturrempen werden jeweils vor und nach dem eigentlichen Experiment durchgeführt. Auf diese Weise quantifiziert man absolute Stützpunkte, zwischen denen dann über den Verlauf des Experimentes extrapoliert wird. Somit kann Q_r mit Hilfe obiger Gleichung für jeden Zeitpunkt der Reaktion bestimmt werden.

Über Q_r ist man nun leicht in der Lage, die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p zu bestimmen. Diese ist der Reaktionsleistung direkt proportional.

Zur Berechnung von v_p gilt dabei der folgende Zusammenhang:

$$v_p = \frac{Q_r}{V_{RM} \cdot (-\Delta H_p)}, \quad (15)$$

wobei V_{RM} das Volumen der Reaktionsmasse bezeichnet [l] und ΔH_p die Polymerisationsenthalpie [kJ/mol].

Die Polymerisationsenthalpie kann man hierzu direkt der Literatur entnehmen. Sie ist aber auch über das eigentliche Experiment zugänglich. Zu diesem Zweck wird einfach die

Reaktionsenthalpie ΔH_r in Relation zur angefallenen Polymermenge gesetzt. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Fläche zwischen Q_r -Kurve und der Basislinie Q_b .

Somit gilt zur Berechnung von ΔH_r :

$$\Delta H_r = \int (Q_r - Q_b) dt. \quad (16)$$

Damit gilt für die Polymerisationsenthalpie der folgende Zusammenhang:

$$\Delta H_p = \Delta H_r \cdot \frac{M_{\text{Monomer}}}{m_{\text{Polymer}}}, \quad (17)$$

wobei M_{Propylen} für das Molekulargewicht von Propylen steht.

4.2 Untersuchung der Propenoligomerisation mit Katalysator **K1**:

2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Wie im experimentellen Teil eingehend beschrieben, erfolgten alle Reaktionen in reinem Propylen. Zu Beginn einer jeden Versuchsreihe war es nötig, eine möglichst optimale Katalysatormenge auszuwählen. Die Einwaage muss dabei so bemessen werden, dass bei hohen Reaktionstemperaturen die Aktivität nicht so hoch ist, dass die entstehende Wärmemenge nicht abgeführt werden kann. Andererseits darf die Einwaage auch nicht zu gering ausfallen, sodass bei niedrigen Reaktionstemperaturen die Aktivität immer noch ausreichend hoch ist, um genug Oligomer zu produzieren.

Bei dieser Untersuchung kam Katalysator K1 zum Einsatz. Durch die unsubstituierten Phenylringe ist der sterische Anspruch am Eisenzentrum am geringsten. Mit den Erkenntnissen aus den Versuchen mit Ethylen und Propylen in Lösung, kann man auch bei der Reaktion in Masse für diese Verbindung die kürzesten Ketten erwarten.

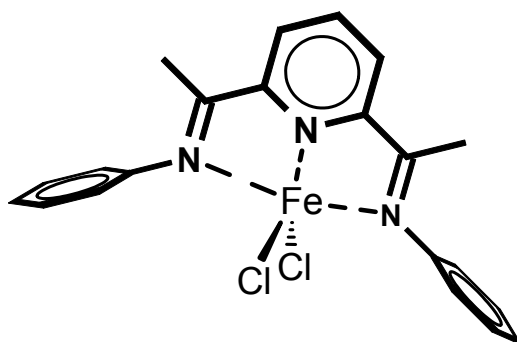


Abbildung 53: 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid (K1)

4.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Propenoligomerisation

Zunächst wurde bei konstanter Reaktionstemperatur die Menge der Eisenverbindung variiert. Dabei wurde bei jedem Versuch die gleiche Menge an Propylen einkondensiert (genau ein Liter). Diese Konstanz ist nötig, damit bei allen Versuchen die gleichen Bedingungen für den Wärmefluss vom Mantel auf das Reaktorinnere vorliegen. Bei Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur stellt sich ein konstanter Druck der Propengasphase ein. Über das Einspritzsystem wurde anschließend die eingewogene Prækatalysatormenge injiziert. Mittels des angeschlossenen EDV-Systems wurden alle

benötigten Werte während des Versuches aufgezeichnet. In der folgenden Tabelle 59 sind die unterschiedlichen Versuchsbedingungen für die Konzentrationsreihe angegeben.

Versuch	Präkatalysator (FeLCl ₂)		Co-Katalysator (MMAO [*])		Reaktionsbedingungen	
	Nummer	m K1 [mg]	n Fe [10 ⁻⁵ mol]	n Al [10 ⁻³ mol]	Al:Fe	t [°C]
1	16,0	3,64	3,50	96	20	10,96
2	21,0	4,77	4,00	84	20	11,01
3	25,8	5,86	4,70	80	20	10,91
4	25,5	5,79	4,70	81	20	11,03

Tabelle 59: Reaktionsbedingungen für erste Kalorimeterversuche mit K1, Konzentrationsreihe, *MMAO ist ein Aluminoxan das 25% Isobutylgruppen enthält

Durchgeführt wurden die Versuche bei 20°C. Die Menge der eingesetzten Eisenverbindung variierte von 16,0 bis 25,8 mg. Das MMAO, das als Co-Katalysator eingesetzt wird, wird so bemessen, dass sich ein Al:Fe-Verhältnis von etwa 80-100:1 ergibt. In diesem Bereich hat eine geringe Änderung des Al:Fe-Verhältnisses keinen Einfluss auf das kinetische Profil der Reaktion. Im Versuch 1 liegt das Verhältnis mit 96:1 ein wenig höher als bei den anderen Versuchen. Die angegebenen 3,50mmol MMAO stellen die untere Grenze für die Aluminiumalkylmenge dar, die nötig ist, um alle Verunreinigungen im Reaktor abzufangen und dennoch das charakteristische Reaktionsprofil zu erhalten. Wird weniger MMAO eingesetzt, kommt es zu deutlich geringerer Aktivität mit anderem Profil und Deaktivierung.

Die Datenerfassung erfolgt über das angeschlossene EDV-System. Dort wird während des Versuches ständig die Temperaturdifferenz von Reaktorrinnerem und Reaktormantel erfasst. Nach Kalibration und Auswertung mit der systemeigenen Software (WinRC1 von Mettler-Toledo) ergaben sich nach Übertragung der für die Aktivität proportionalen Werte in eine Wertetabelle die Aktivitäts-Zeit-Kurven. Diese Prozedur ist in der Dissertation von Frank Korber und in der Anlagendokumentation von Mettler-Toledo ausführlich dargestellt.^[42] In der Abbildung 54 sind die charakteristischen Reaktionsprofile für die oben angegebenen Reaktionen zu sehen.

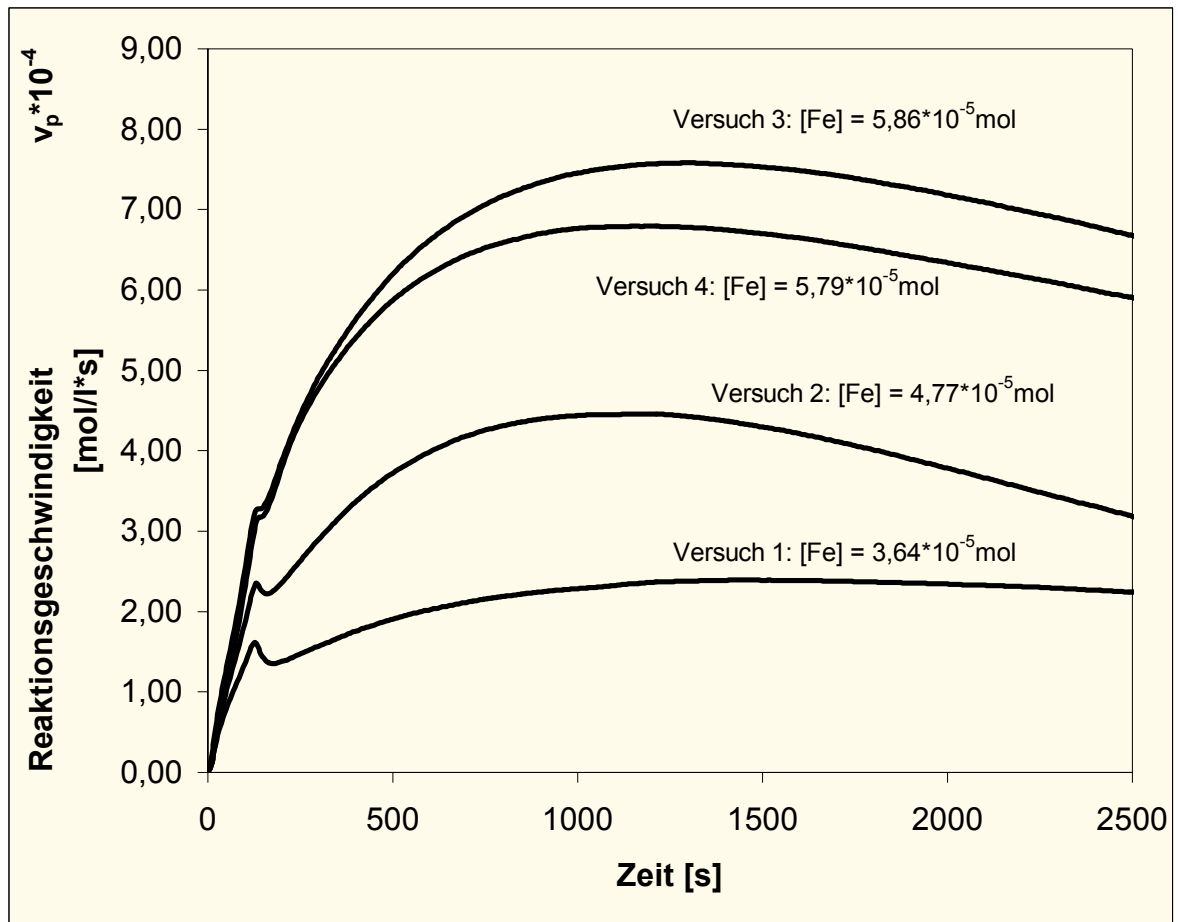


Abbildung 54: Reaktionsprofile, Geschwindigkeit-Zeit Diagramme der Propenoligomerisation mit K1, Versuchsbedingungen sind in Tabelle 59 aufgeführt

Die Darstellung der Zeitachse hört wegen der besseren Vergleichbarkeit der Kurven bei 2500 Sekunden auf. Tatsächlich liefen die Versuche bis zu 4h. Es ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeiten bei größerer Katalysatormenge auch einen höheren Wert erreichen. Im Bereich bis etwa 150 Sekunden finden wir einen Vorpeak, der der eigentlichen Reaktionskurve vorgelagert ist. Dieser kann durch die Lösungswärme erklärt werden, die frei wird, wenn man über das Einspritzsystem die Initiatorlösungen in den Reaktor einschleibt. Sollte nur die freiwerdende Lösungswärme der Grund sein, müssten die Vorpeaks alle gleich groß sein. Die Vorpeaks werden allerdings mit größerer Präkatalysatormenge auch größer. Das könnte mit einer exothermen Reaktion von Präkatalysator und MMAO korreliert werden, in der die katalytisch aktive Spezies generiert wird.

In der folgenden Tabelle 60 finden sich die für jede Reaktion ermittelten Werte, die für die Auswertung herangezogen werden, um daraus die Reaktionsenthalpie zu bestimmen.

Versuch Nummer	Ausbeute		maximale Geschw.		Enthalpien	
	m Oligomer [g]	umgesetztes Propen [mol]	Zeitpunkt [s]	$v_p \cdot 10^{-4}$ [mol/l*s]	Gesamtwärme Q_r [kJ]	Enthalpie $-\Delta H_p$ [kJ/mol]
1	83,7	1,99	1424	2,39	133,87	67,30
2	65,2	1,55	1176	4,46	98,74	63,78
3	165,1	3,92	1302	7,58	240,80	61,37
4	130,1	3,09	1194	6,79	196,75	63,64

Tabelle 60: Reaktionsanalysen für Konzentrationsreihe mit KI

Nach dem Abbruch der Reaktion und Ablassen des unumgesetzten Propens wird das angefallene Oligomer aus dem Reaktor abgesaugt und ausgewogen. Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie wird die Molmasse von Propen (42,08g/mol) durch die Oligomerausbeute dividiert. Dieser Quotient wird nach Gleichung 17 noch mit der Gesamtreaktionswärme multipliziert und man erhält den Wert für ΔH_p .

Die Werte für v_p , die Reaktionsgeschwindigkeit, werden nach Gleichung 15 errechnet. Durch die logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Konzentration der eingesetzten Eisenverbindung erhält man die Reaktionsordnung gegenüber dem Katalysator. In der folgenden Abbildung 55 ist die entsprechende Auftragung zu sehen.

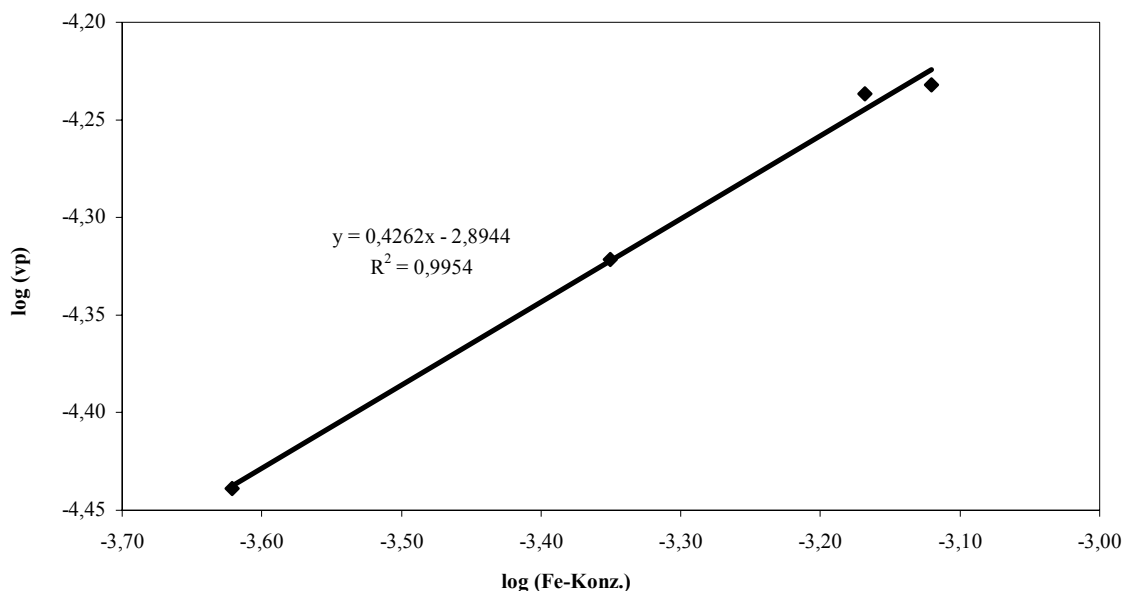


Abbildung 55: Bestimmung Reaktionsordnung in Bezug auf die Katalysatorkonzentration

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich die Reaktionsordnung bezüglich des Eisen-Katalysators von 0,42. Ein Wert von $\sim 0,5$ deutet auf eine zusammengesetzte Reaktion hin, die sich aus der Reaktion von Katalysator und MMAO, der Oligomerisationsreaktion und einer Abbruchreaktion zusammensetzt. Das ist auch gut auf

den Reaktionsprofilen zu erkennen. Nach einer Zeit von 1200 bis 1400 Sekunden (20 bis 23 min) wird das Maximum der Aktivität durchschritten und fällt von da an ab. Wie der Abbau eines Komplexes mit dem Bisiminpyridinliganden unter basischen Bedingungen aussieht, untersuchten S. Gambrotta et al. am Beispiel eines Vanadium-Komplexes.^[49] Dort zeigte sich, dass durch Einwirkung einer starken Base der Ligand alkyliert wird und seine chelatisierende Wirkung verliert.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Propenoligomerisation

In dem folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf das Erscheinungsbild des Reaktionsprofils untersucht. Durch Bestimmung der Geschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich nach Arrhenius die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmen. Nach Gleichung 15 können aus den mit der Systemsoftware gewonnenen Daten die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Propenoligomerisation bestimmt werden.

Sämtliche Versuche werden mit ca. 26,0mg Präkatalysator und 2,0ml MMAO im Kalorimeter mit exakt einem Liter flüssiges Propen durchgeführt.

Versuch	Temperatur	Präkatalysator (FeLCI2)		Co-Katalysator (MMAO)	
Nummer	t [°C]	m K1 [mg]	n Fe [10^{-5} mol]	n Al [10^{-3} mol]	Al:Fe
5	0°C	26,6	6,04	4,82	80
6	10°C	26,1	5,93	4,68	79
7	20°C	25,8	5,86	4,70	80
8	20°C	25,5	5,79	4,66	80
9	30°C	26,0	5,91	4,70	80
10	40°C	26,1	5,93	4,66	79

Tabelle 61: Reaktionsbedingungen für die Temperaturreihe mit K1

Zunächst sind die Reaktionsprofile für die Oligomerisation von Propen mit dem Eisenkatalysator K1 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

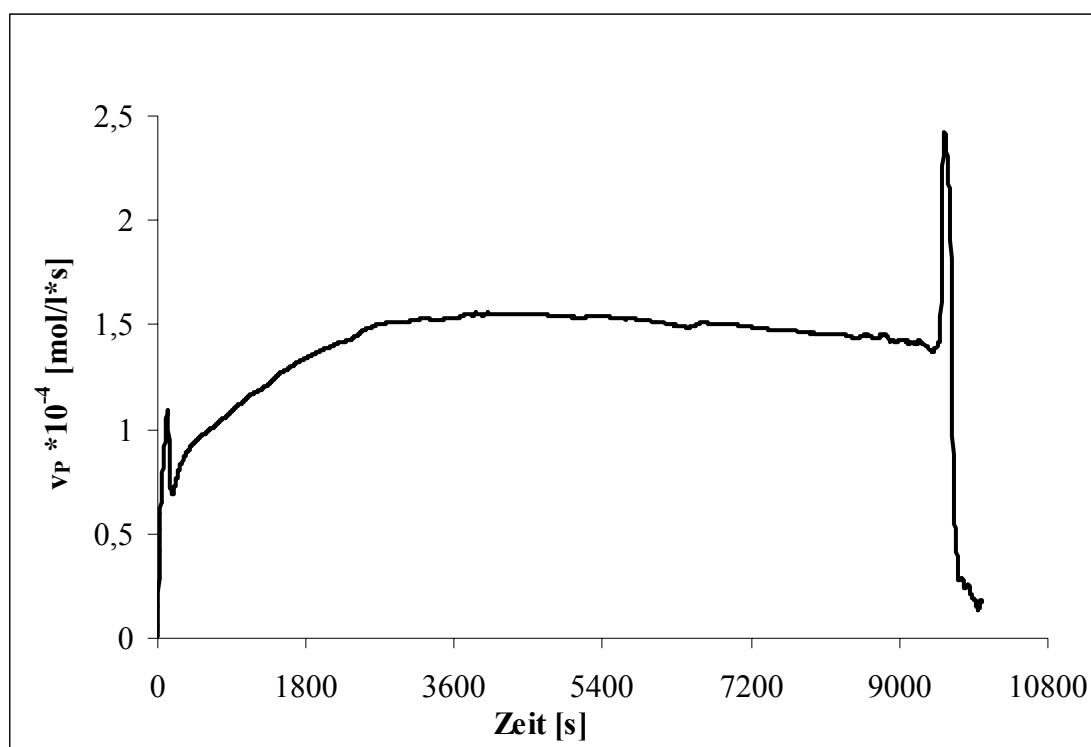


Abbildung 56: Versuch 5, Geschwindigkeits-Zeit-Profil der Propenoligomerisation von K1, Bedingungen: 0°C; 26,6mg K1 (=6,05x10⁻⁵ mol Fe); Al:Fe=80:1; 1Liter flüssiges Propen

In dieser Darstellung für das kinetische Reaktionsprofil der Propenoligomerisation bei Null Grad Celsius, kommt es in den ersten rund 150 bis 200 Sekunden zu dem Vorpeak. Dieser rührt aus der Mischungswärme von Toluol und flüssigem Propen her, die frei wird, wenn man über das Einspritzsystem die Präkatalysatorlösung indiziert. Bedingt durch die niedrige Reaktionstemperatur und die damit verbundene geringe Aktivität ist die Auflösung dieses Injektionspeaks möglich.

Der Peak am Ende der Reaktion hat seinen Ursprung in der Abbruchreaktion, bei der Wasser über das Einspritzsystem in den Reaktor eingebracht wird. Zum einen rührt die Wärmeentwicklung aus der exothermen Reaktion zwischen Wasser und dem überschüssigen Aluminiumalkyl her und zum anderen aus der Mischungswärme vom Reaktorinhalt und eingebrachtem Wasser. Nach Zugabe des Wassers geht die Wärmeentwicklung wieder auf Null zurück. Die aktiven Zentren wurden alle deaktiviert und die Oligomerisation ist zum Erliegen gekommen.

Diese Beobachtungen kann man, wenn auch nicht in so ausgeprägter Form, auch bei den folgenden Profilen machen, die die Oligomerisation bei höheren Temperaturen beschreiben.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

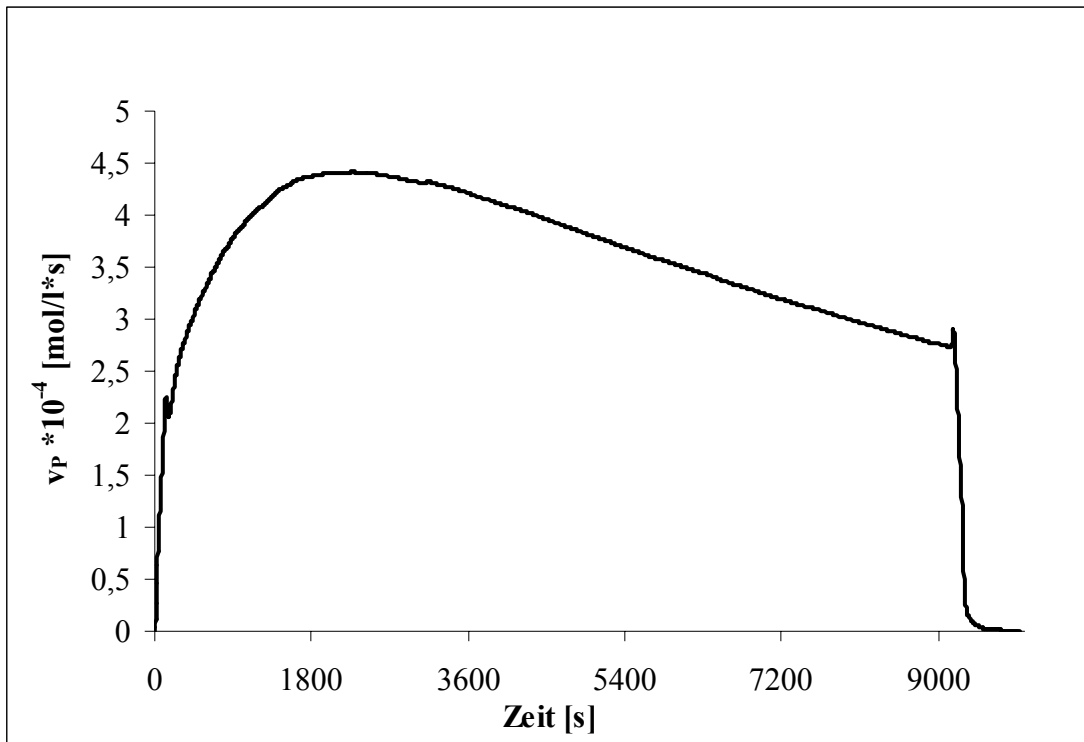


Abbildung 57: Versuch 6, Geschwindigkeits-Zeit-Profil der Propenoligomerisation von K1, Bedingungen: 10°C; 26,1mg K1 ($=5,93 \times 10^{-5}$ mol Fe); Al:Fe=79:1; 1Liter flüssiges Propen

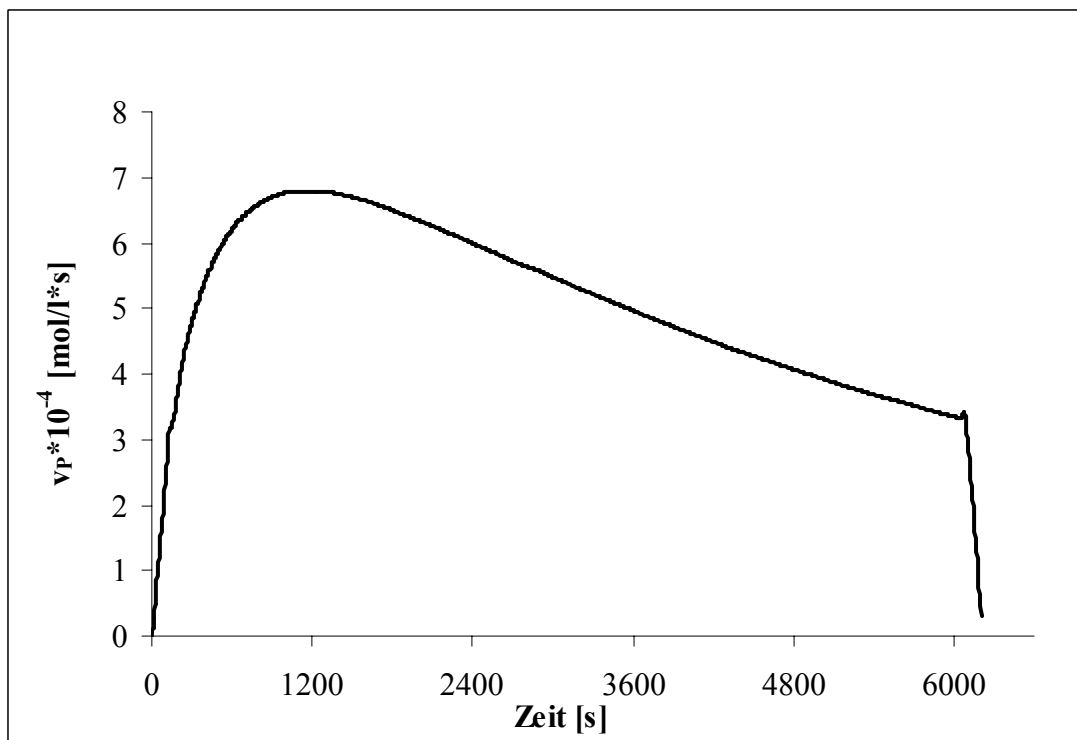


Abbildung 58: Versuch 7, Geschwindigkeits-Zeit-Profil der Propenoligomerisation von K1, Bedingungen: 20°C; 25,8mg K1 ($=5,86 \times 10^{-5}$ mol Fe); Al:Fe=80:1; 1Liter flüssiges Propen

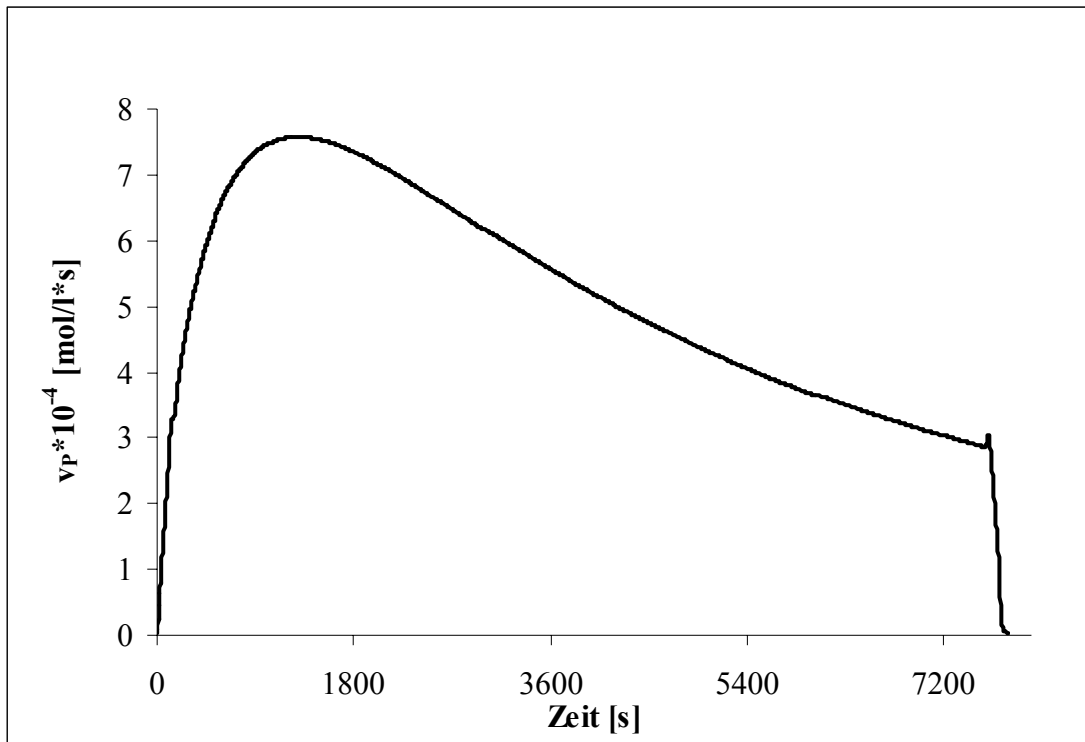


Abbildung 59: Versuch 8, Geschwindigkeits-Zeit-Profil der Propenoligomerisation von K1, Bedingungen: 20°C; 25,5mg K1 (=5,79x10⁻⁵ mol Fe); Al:Fe=80:1; 1Liter flüssiges Propen

Die beiden Graphen in Abb. 58 und 59 zeigen die Reaktionsprofile bei 20°C mit nur ganz leicht unterschiedlichen Präkatalysatormengen. Trotz der unterschiedlichen Reaktionsdauer und Zeitskala, erkennt man, dass die Maximalaktivitäten auf durchaus vergleichbarem Niveau und zu ähnlichen Zeit erreicht werden. Somit ist die Reproduzierbarkeit bestätigt.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

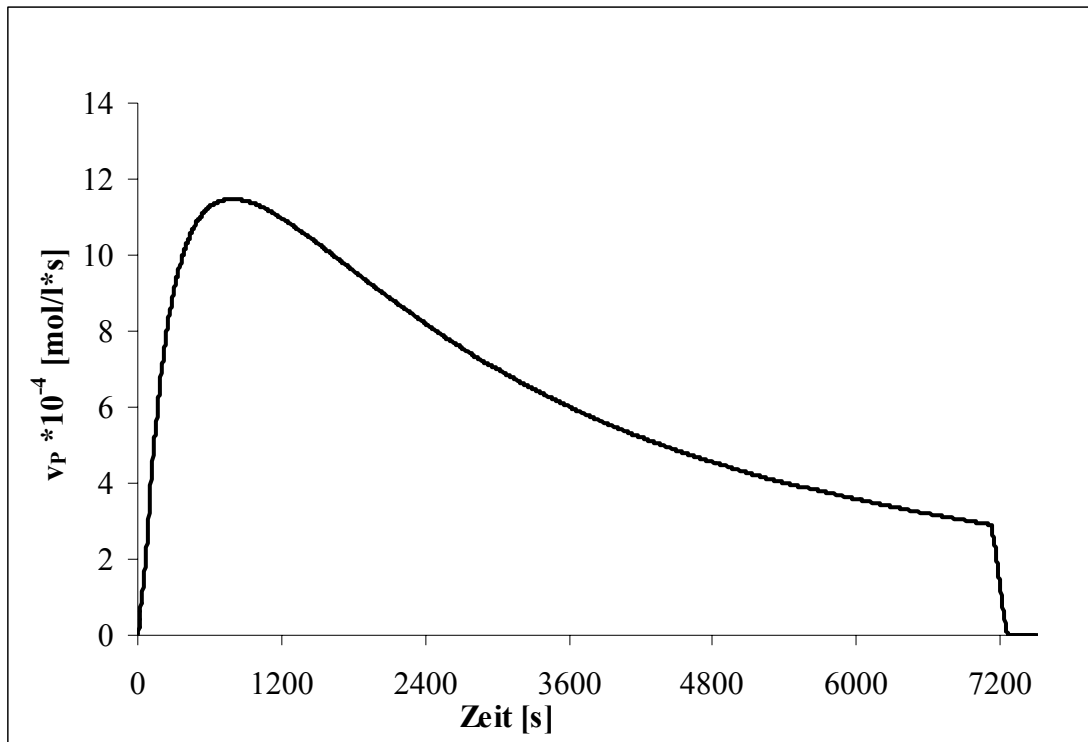


Abbildung 60: Versuch 9, Geschwindigkeits-Zeit-Profil der Propenoligomerisation von K1, Bedingungen: 30°C; 26mg K1 ($=5,91 \times 10^{-5}$ mol Fe); Al:Fe=80:1; 1Liter flüssiges Propen

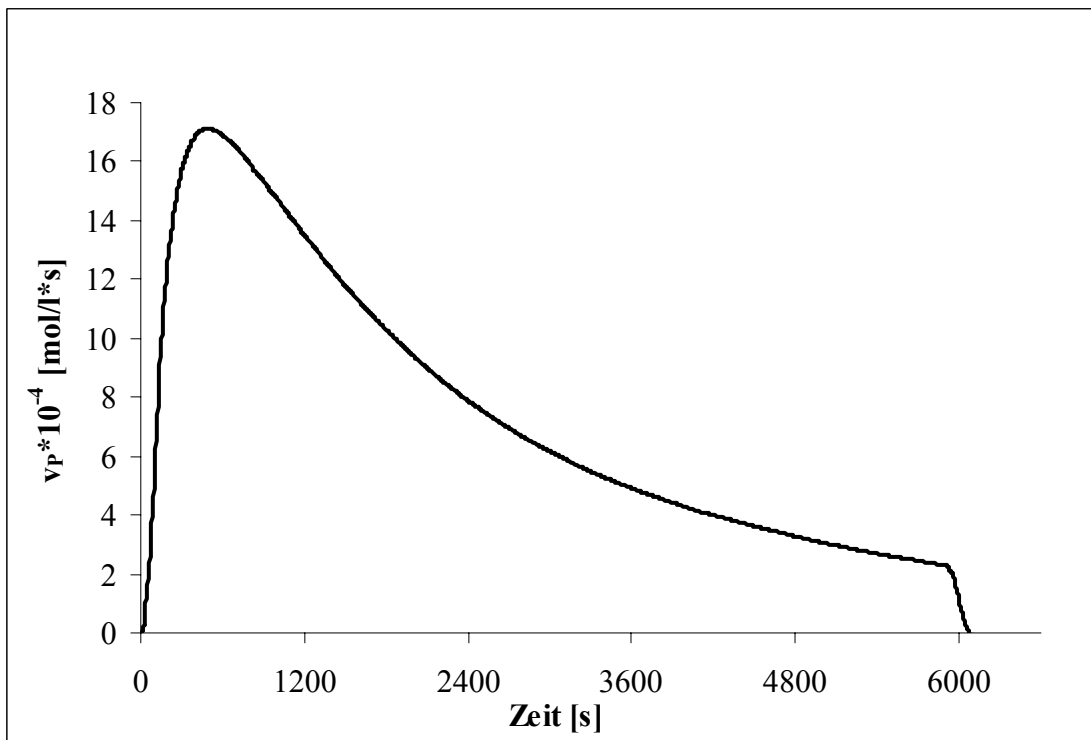


Abbildung 61: Versuch 5, Geschwindigkeits-Zeit-Profil der Propenoligomerisation von K1, Bedingungen: 4 0°C; 26,1mg K1 ($=5,93 \times 10^{-5}$ mol Fe); Al:Fe=79:1; 1Liter flüssiges Propen

Deutlich ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur der Injektionspeak im Profil der Reaktion verschwindet, die maximale Aktivität zunimmt und zu einem immer früheren Zeitpunkt erreicht wird. Gleichzeitig ist der Abfall der Aktivität nach Erreichen des Maximums immer stärker. Besonders deutlich werden diese Befunde, wenn man die einzelnen Profile zusammen in einem Diagramm darstellt, was in der folgenden Abbildung 62 zu sehen ist.

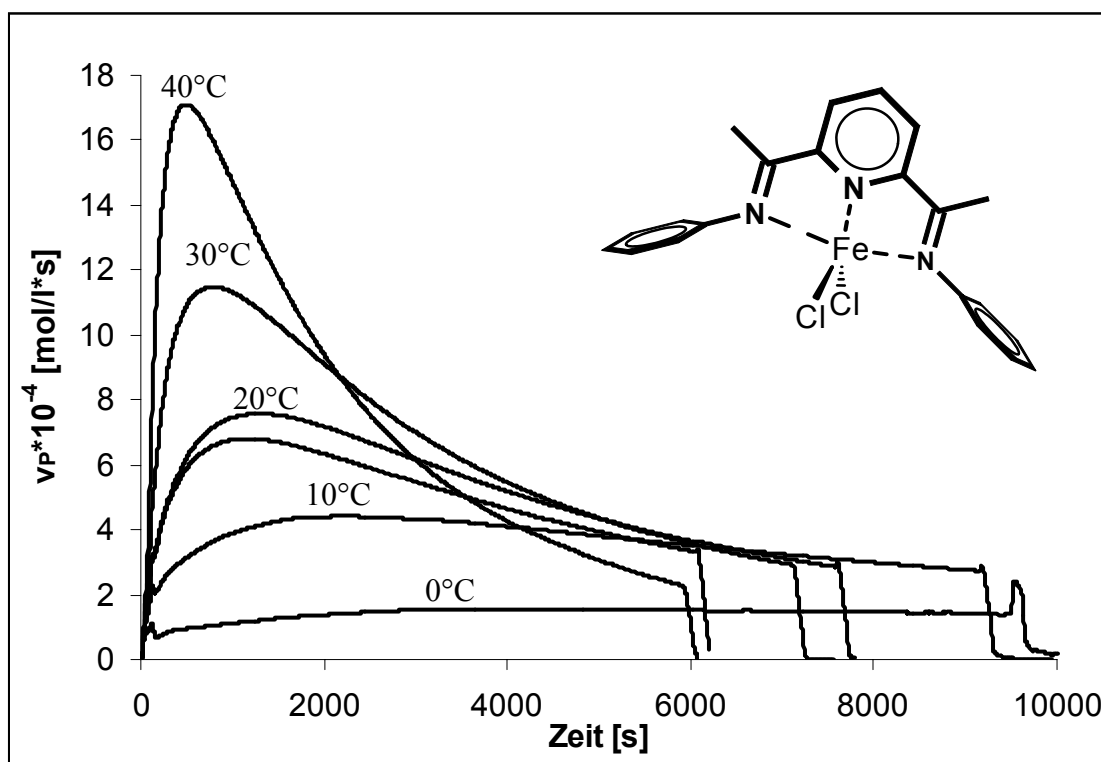


Abbildung 62: Vergleich der Geschwindigkeitsprofile der Propenoligomerisation von K1 zwischen 0°C und 40°C

Wie man deutlich erkennt, ist die Aktivität beim 40°C-Profil nach ca. 2000 Sekunden unter die des 30°C-Profiles gefallen und nach gut 4000 Sekunden sogar unter das 10°C-Profil. Folglich zeigen Oligomerisationsreaktion und Abbruchreaktion eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Die Abbruchreaktion muss dabei eine Reaktion zwischen der eingesetzten Eisenverbindung und dem als Aktivator eingebrachten Aluminiumalkyl sein. Eine thermische Desaktivierung scheidet aus, da aus früheren Experimenten bekannt ist, dass die Eisenverbindung durchaus eine gewisse Thermostabilität aufweist. In der Versuchsdurchführung wurde der Präkatalysator in Toluol suspendiert und diese Suspension anschließend mit Monomergas gesättigt. Trotz unterschiedlicher Wartezeit zum Reaktionsstart von wenigen Minuten bis hin zu mehr als einer Stunde war die

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Aktivität praktisch unverändert. Vielmehr hat die Natur der Aluminiumalkylspezies einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer des Katalysators. Je kleiner der Alkylrest am Aluminium, desto schneller wird das Maximum erreicht und umso stärker ist auch den Geschwindigkeitsabfall.^[50,51]

Wahrscheinlich erfolgt, ähnlich dem von Gambrotta vorgeschlagenen Schritt, eine Alkylierung des Liganden, welche schließlich zur Zerstörung der katalytisch aktiven Spezies führt.^[49] Eine Temperaturerhöhung an dieser Stelle sollte zu einer Beschleunigung der Desaktivierung führen, was sich durch den raschen Abfall der Aktivität nach Erreichen des Maximums deutlich belegen lässt. Eingehende Untersuchungen wurden dazu allerdings nicht vorgenommen, sollten für eventuell folgende Projekte aber nicht aus den Augen verloren werden.

In Tabelle 62 sind die Ergebnisse der Temperaturreihe mit den wichtigen kinetischen Daten tabellarisch zusammengefasst.

Versuch Nummer	Temp. °C	Ausbeute		maximale Geschw.		Energien	
		Oligomer [g]	umgesetztes Propen [mol]	Zeitpunkt [s]	$v_p \cdot 10^{-4}$ [mol/l*s]	Wärme Q_r [kJ]	Enthalpie $-\Delta H_p$ [kJ/mol]
5	0	56,4	1,34	3864	1,56	92,79	69,23
6	10	138,9	3,30	2280	4,41	186,11	56,38
7	20	165,1	3,92	1302	7,58	240,80	61,37
8	20	130,1	3,09	1194	6,79	196,75	63,64
9	30	194,1	4,61	810	11,48	287,10	62,24
10	40	187,8	4,46	498	17,10	291,60	65,34

Tabelle 62: Oligomer- und Reaktionsanalysen der Temperaturreihe zur Propenoligomerisation mit K1

Die Werte für die Reaktionsenthalpie liegen besonders bei den Versuchen 7 bis 10 sehr gut. Auffällig ist, dass die Werte für die Reaktionsenthalpie bei den Versuchen 5 und 6 doch recht stark streuen. Bei Versuch 5 liegt der Wert deutlich zu hoch. Grund für die zu hohe Energie könnte die Erfassung des Abbruchpeaks sein, der aus der exothermen Reaktion von Wasser und MMAO herrührt. Wie in Abb. 56 zu sehen ist, tritt dieser signifikant nur bei dem Profil für 0°C auf und fällt bei den höheren Temperaturen nicht mehr ins Gewicht. Warum der Wert bei Versuch 6 so weit nach unten abweicht, lässt sich nicht ohne weiteres angeben. Fehlerquellen können zum Beispiel Fehler in der Bestimmung der Ausbeute sein, Fehler in der Kondensation des Propens für den Versuch oder aber generelle Probleme bei Niedrigtemperaturversuchen. So könnte es zu Wärmetransporteffekten über die Deckelplatte kommen, wenn zum Beispiel diese nicht

ausreichend gekühlt wird. Durch den Einsatz von Ethylenglykol als Kühlmedium kann es durch die erhöhte Viskosität bei niedrigen Temperaturen auch Schwierigkeiten im gleichmäßigen Wärmetransport geben.

Aus den oben dargestellten Geschwindigkeits-Zeit-Diagrammen (Abb. 56 bis 61) liest man in Maximum der Profile die Maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei der jeweiligen Temperatur ab. In Tabelle 63 sind die relevanten Werte zusammengefasst.

Versuch Nummer	Temperatur			Aktivität	
	t [°C]	T [K]	1/T	$v_P \cdot 10^{-4}$ [mol/l*s]	ln v_P
5	0	273,15	0,00366	1,56	-8,77
6	10	283,15	0,00353	4,41	-7,73
7	20	293,15	0,00341	7,58	-7,18
8	20	293,15	0,00341	6,79	-7,29
9	30	303,15	0,00330	11,48	-6,77
10	40	313,15	0,00319	17,10	-6,37

Tabelle 63: Werte für die Arrhenius-Auftragung, gewonnen aus dem Maxima der Aktivitätsprofile

Man trägt den natürlichen Logarithmus von v_P gegen die reziproken Temperaturwerte auf und errechnet sich aus der Steigung nach *Arrhenius* die Aktivierungsenergie für die Propeninsertion. Vorausgesetzt wird dabei folgende Gleichung für die Wachstumsgeschwindigkeit:

$$\text{Arrhenius-Gleichung: } k_W = A \cdot e^{-E/RT}$$

$$v_P = k_W [C^*] [M] \text{ mit,} \quad (18)$$

v_P : Reaktionsgeschwindigkeit; k_W : Geschwindigkeitskonstante

$[C^*]$: Konzentration an aktiver Spezies; $[M]$: Monomerkonzentration

Da in flüssigem Propen gearbeitet wird ist die Monomerkonzentration konstant und zeigt keine Temperaturabhängigkeit mehr.

$$v_P = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \Rightarrow \ln v_P = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

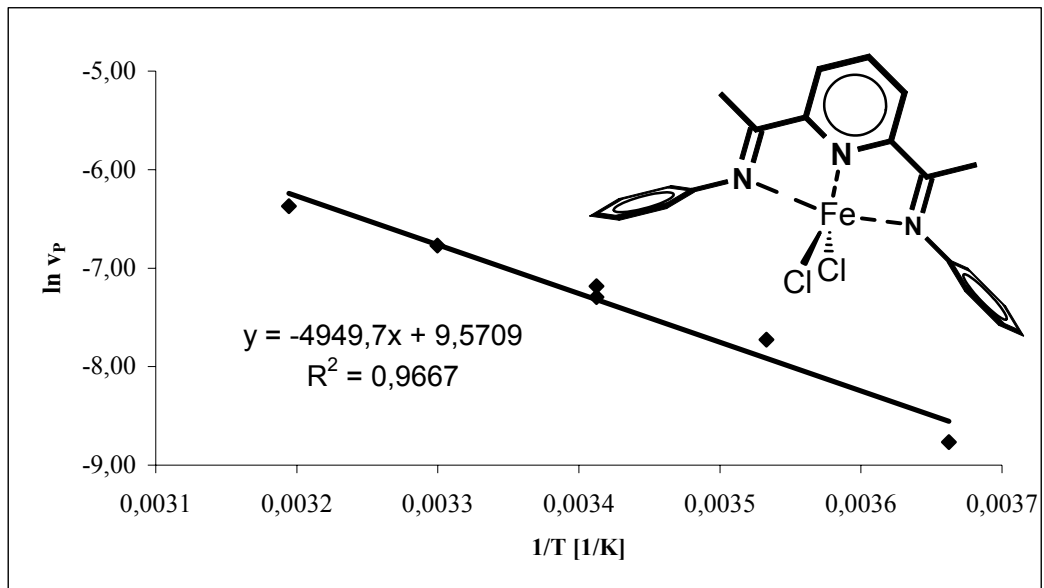


Abbildung 63: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Propenoligomerisation für Katalysator K1 in flüssigem Propen

Aus der Steigung der Geraden erhält man durch Multiplikation mit der allg. Gaskonstante die Aktivierungsenergie in J/mol. Es ist dabei zu Beachten, dass bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Konzentration der aktiven Spezies $[C^*]$ vernachlässigt wurde.

$$E = -(-4949,7 \text{ K} * 8,314 \text{ J/K mol}) = \underline{41,15 \text{ kJ/mol}}$$

Eine Aktivierungsenergie von rund 40kJ/mol liegt durchaus im Erwartungsbereich. Für eine ähnliche Eisenverbindung mit 2-Methyl-6-isopropylanilin als Iminderivatisierung wurde im absatzweise betriebenen Reaktor für die Aktivierungsenergie ein Wert von knapp 50kJ/mol ermittelt.^[50]

4.2.3 Analyse der Dimere und der Trimere des Propens

Durch die im experimentellen Teil beschriebene präparative Gaschromatographie kann in einem ersten Schritt Dimer- und Trimerfraktionen der Propenoligomere gewonnen werden. In einen weiteren Feintrennungsschritt war es am Ende möglich die einzelnen Dimere zu isolieren. Bei den Trimeren gelang es nicht vollständig, zumindest aber gelang die Anreicherung einiger Fraktionen mit bestimmten Trimeren. Die eindeutige Identifizierung der Dimere und Trimere erfolgte mittels der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Im folgenden sind analytische GC-Diagramme einer typischen Oligomermischung, hergestellt mit der Eisenverbindung K1 bei 30°C , zu sehen (Abb. 64 ff).

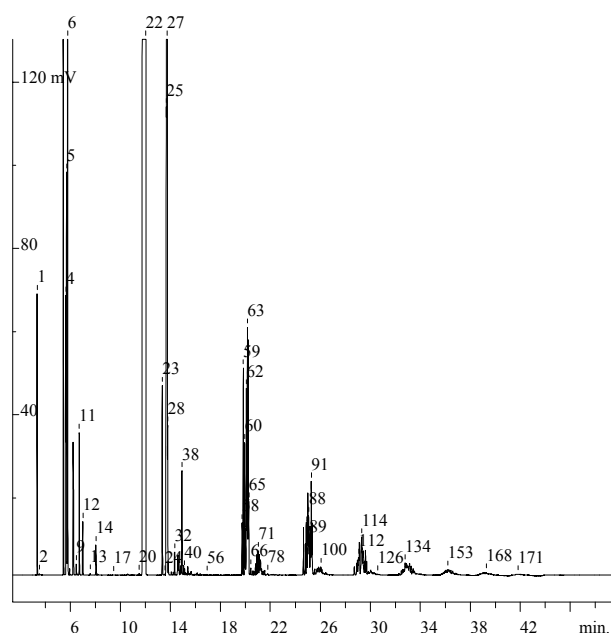


Abbildung 64: Gaschromatogramm der Propenoligomere, K1 mit MMAO in flüssigem Propen, Versuch9
Bedingungen: 30°C ; 26mg K1 ($=5,91 \times 10^{-5}$ mol Fe); Al:Fe=80:1; 1Liter flüssiges Propen

Aus gekoppelten GC-MS-Analysen konnten zu Beginn zumindest die einzelnen Fraktionen unterteilt werden. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 64 dargestellt.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Peaknummer	C-Fraktion	%-Anteil
1	C ₃ (Propen)	2%
3-14	C ₆	35,75%
22	Toluol (LM)	n.b.
23-40	C ₉	27,19%
48-78	C ₁₂	16,88%
88-100	C ₁₅	9,10%
112-126	C ₁₈	4,65%
<134<	C ₂₁	2,40%
<153<	C ₂₄	1,24%
<168<	C ₂₇	0,47%
<171<	C ₃₀	0,20%

Tabelle 64: Verteilung der C-Ketten aus obigem GC

Mit massenspektroskopischen Experimenten war eine strukturelle Zuordnung der unterschiedlichen Di-, bzw. Trimere nicht möglich, da die verschiedenen Dimere recht ähnliche Fragmentierungsmuster haben. Aus diesem Grund wurde eine gaschromatische Trennung und Isolation der verschiedenen Di- und Trimere, wie sie Abb. 64 in einem analytischen GC zu sehen sind, unternommen.

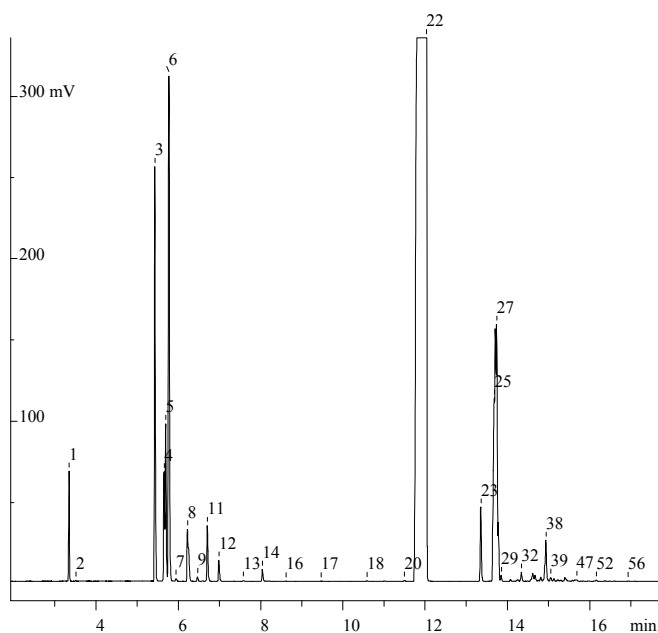


Abbildung 65: Vergrößerung des Gaschromatogramms aus Abb. 64, C₆ und C₉-Fraktion; Versuch 9: Bedingungen: 30°C; 26mg K1 (=5,91x10⁻⁵ mol Fe); Al:Fe=80:1; 1Liter flüssiges Propen

Schritt für Schritt gelang die Isolierung der einzelnen Dimere. Durch NMR spektroskopische Untersuchungen dieser und Vergleich mit Spektren bekannter Hexene und bekannter substituierter Pentene gelang die eindeutige Identifizierung und Zuordnung der Propendimere.

In Abb. 66 ist das $^1\text{H-NMR}$ des zu Peak 3 gehörigen Dimers aus Abb. 65 zu sehen. Eine GC-Analyse des isolierten Dimers ergab eine 99,9%ige Reinheit, so dass eine eindeutige Zuordnung zum angegebenen Dimer erfolgen konnte. Die Substanz wurde identifiziert als 4-Methyl-1-penten. Durch Vergleich mit Daten in der Aldrich NMR-Bibliothek kann man aus dem Muster der Peaks exakt auf die Struktur schließen. Auch für alle danach folgenden Dimere konnte durch Vergleich mit dieser und anderen Quellen eine eindeutige Zuordnung erfolgen.^[52-55]

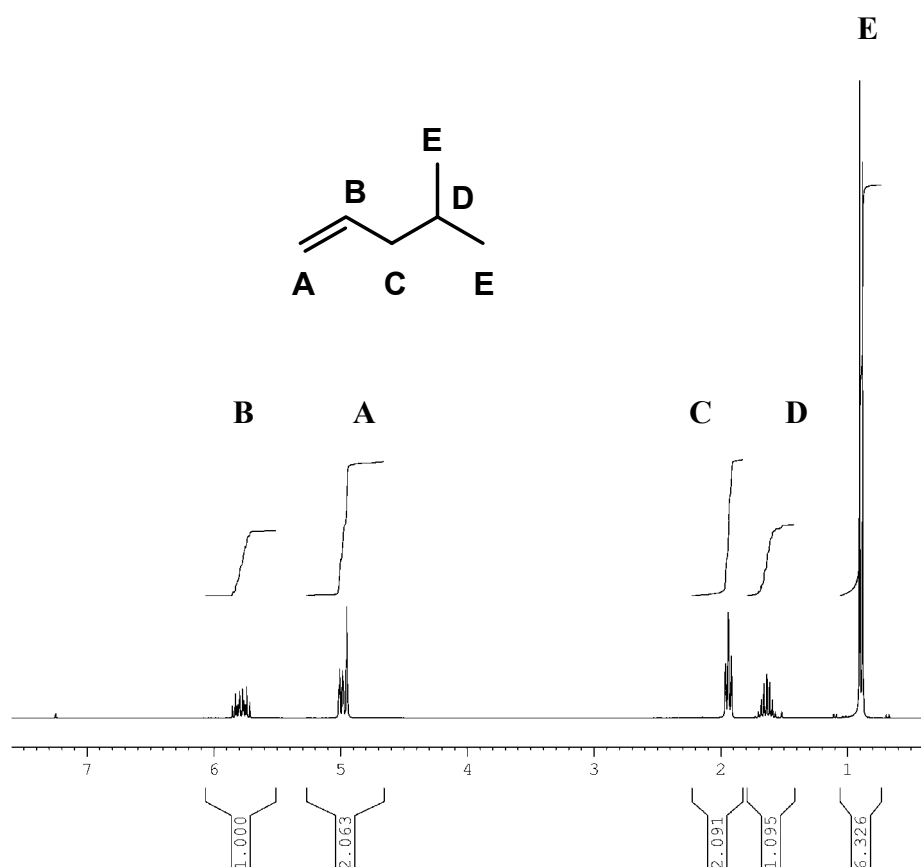


Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ von Peak 3

Bei den Peaks 4 und 5 war die Situation etwas anders. Wie im analytischen GC in Abb. 65 zu sehen ist, liegen die Peaks sehr eng zusammen und eine einwandfreie Trennung war im präparativen Schritt nicht möglich. So musste von der Mischung ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden um die Dimeren daraus zu identifizieren. In der folgenden

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Abbildung 67 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum samt Zuordnung zu den beiden Dimeren abgebildet.

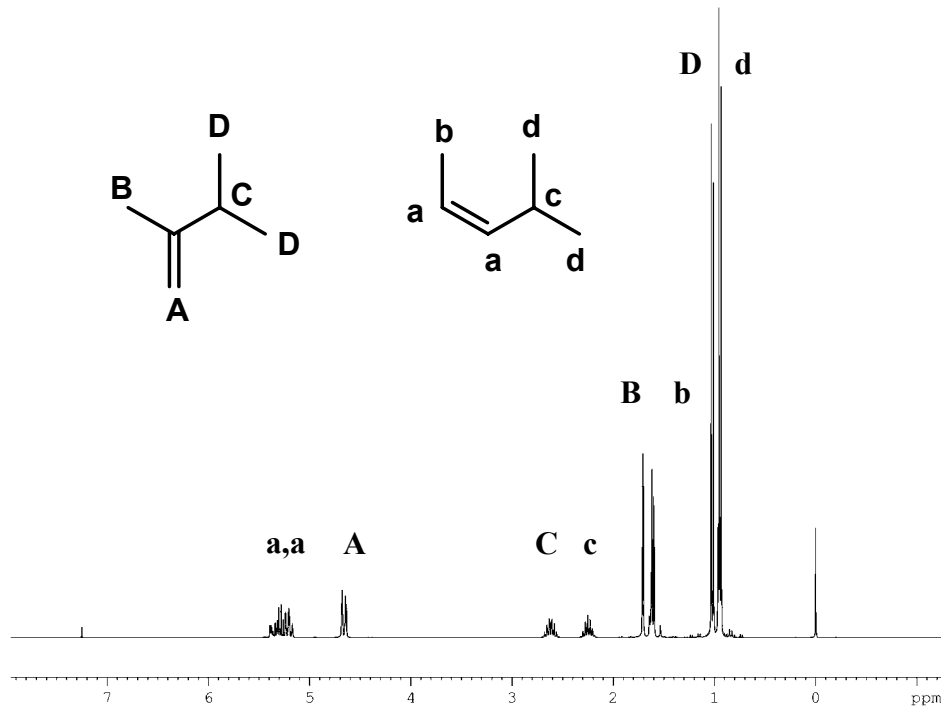


Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ von Peak 4/5

Strukturell zwar deutlich unterschiedlich haben diese beiden Isomere auf der Säule offenbar sehr ähnliche Retentionszeiten und lassen sich somit nicht weiter auftrennen. Nach Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnten den Komponenten eindeutige Strukturen zugeordnet werden. Identifiziert wurden zum Einen 2,3-Dimethyl-1-buten und zum Anderen cis-4-Methyl-2-penten (Abb. 67)

Peak 6 konnte in über 90%iger Reinheit isoliert werden und das Dimer wurde als trans-4-Methyl-2-penten identifiziert, wie in Abbildung 68 zu sehen ist.

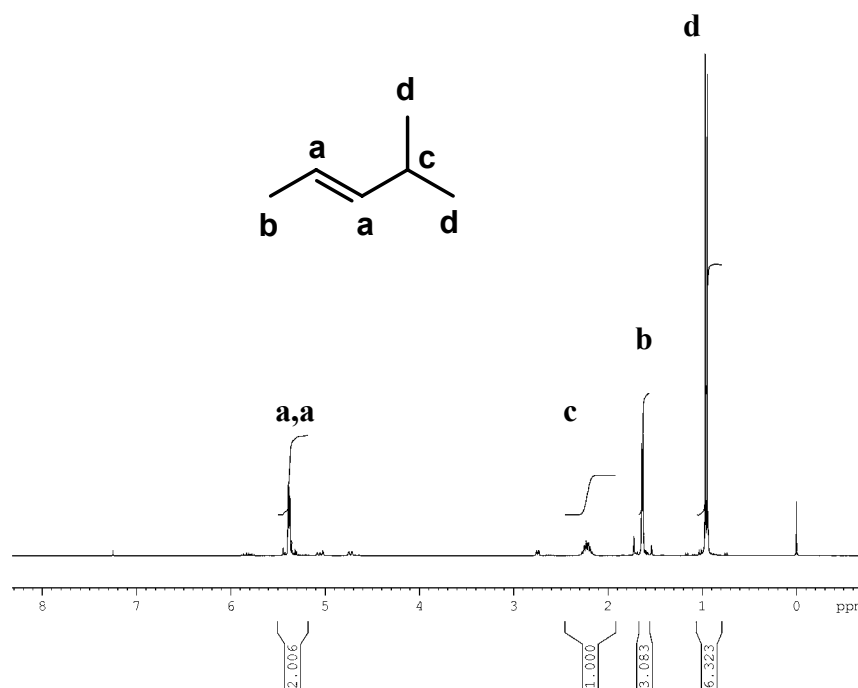


Abbildung 68: ¹H-NMR von Peak 6

Im Gegensatz zum in Abb. 67 identifizierten cis-4-Methyl-2-penten zeigt das transständige Isomer im olefinischen Teil eine engere Peakstruktur im olefinischen Bereich zwischen 5 und 6ppm. Somit lassen sich cis- und trans-Isomere voneinander unterscheiden. Gerade der Vergleich mit Literaturdaten ermöglichte hier eine eindeutige Zuordnung^[52-55].

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Peak 8, der laut GC ein Einzelpeak ist, entpuppt sich nach NMR-Untersuchung als ein Gemisch aus zwei Komponenten. In der folgenden Abbildung 69 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit der Peakzuordnung für die beiden Dimere dargestellt. Die Dimere wurden identifiziert als 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten.

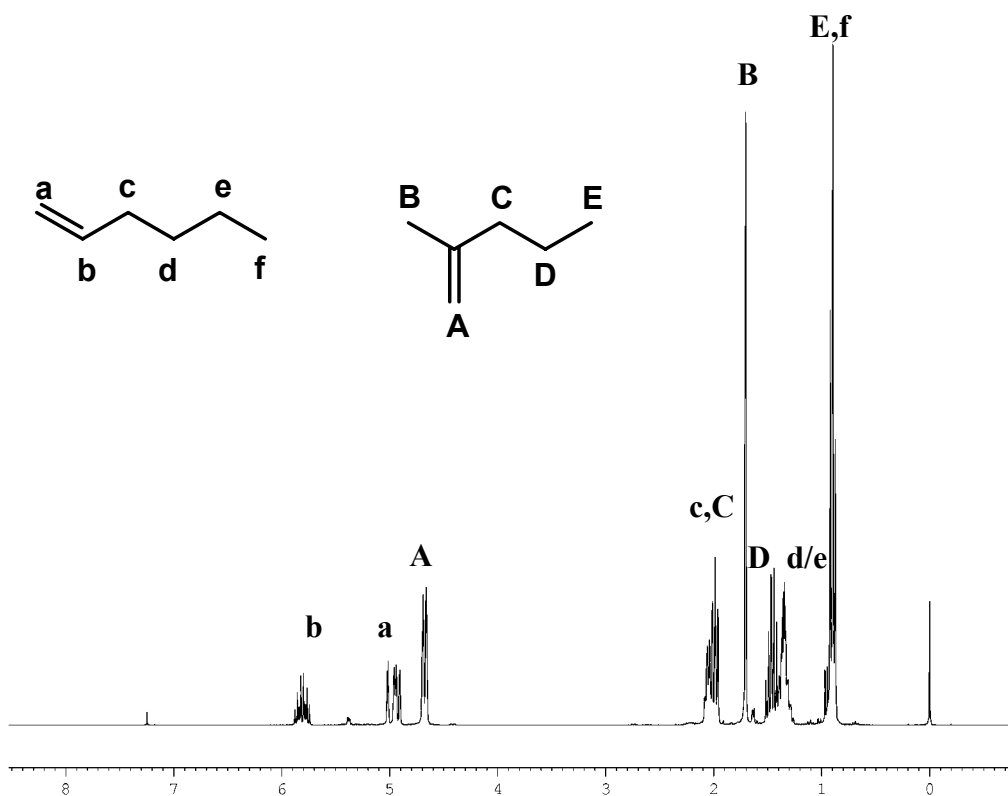
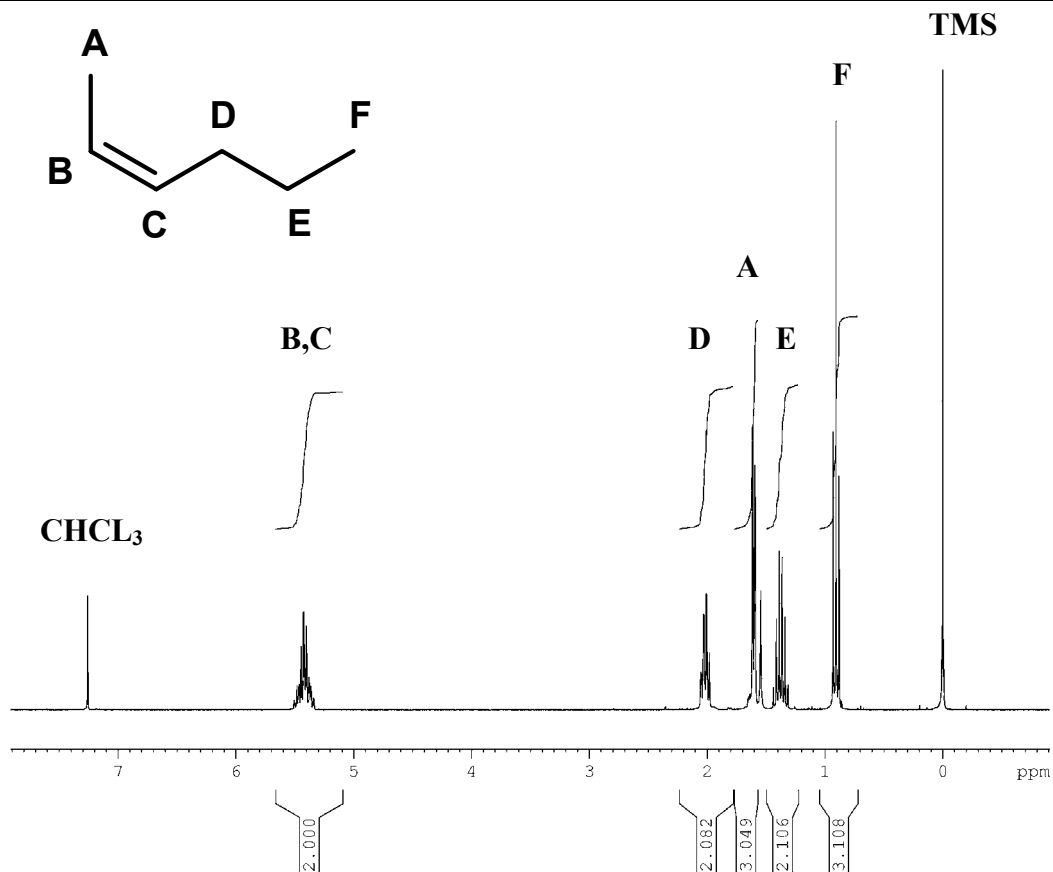
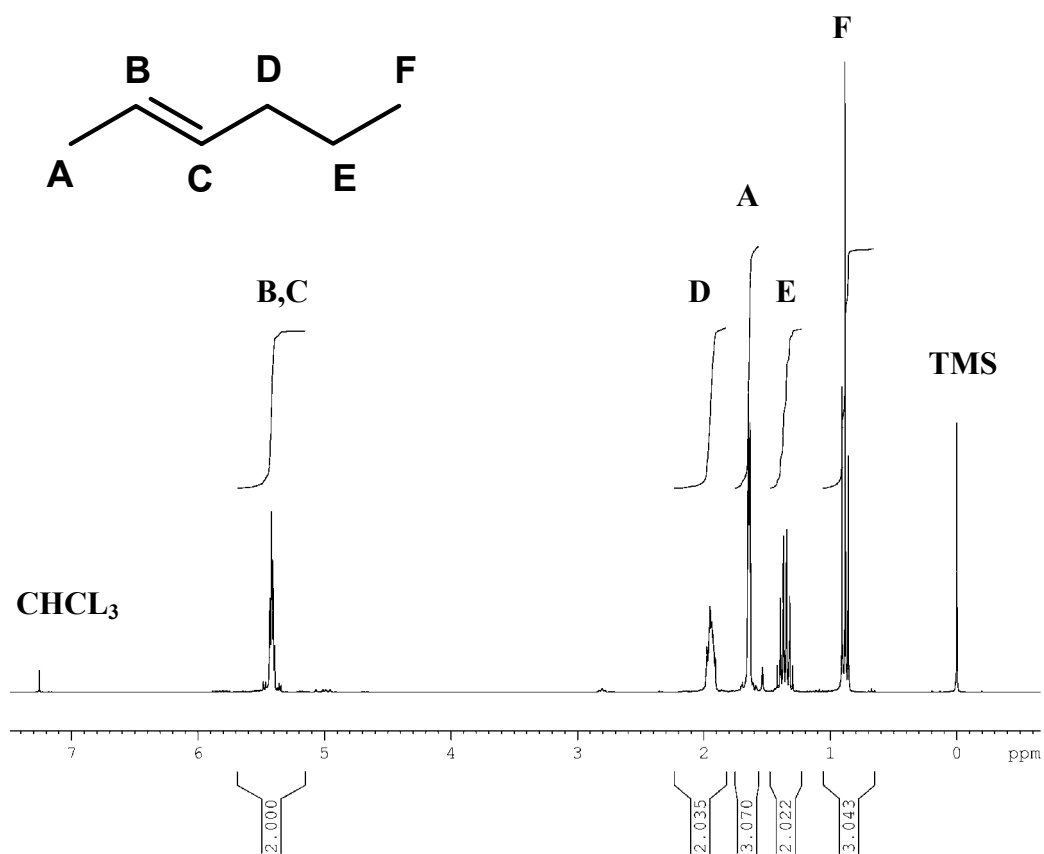


Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ von Peak 8

Die letzten beiden zu analysierenden Peaks im Dimerbereich sind Peaks 11 und 12. Wie es sich herausstellte, handelt es sich dabei jeweils um das 2-Hexen. Im Fall von Peak 11 konnte man das trans-Isomer und im Fall von Peak 12 das cis-Isomer identifizieren. In der folgenden Abbildung 70 sind die charakteristischen Unterschiede der Isomere anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt.

Abbildung 70: ¹H-NMR von Peak 11(oben) und 12 (unten)

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Im oberen Fall des trans-Isomeren erkennt man gerade bei den olefinischen Protonen **B** und **C** und bei den Protonen der **D**-Methylen-Gruppe eine enge Peakform. Der olefinische Peak der trans-Form bei 5,39 bis 5,42ppm ist ein nur 0,03ppm breites, nicht aufgelöstes Multiplett. Bei der cis-Form erstreckt sich Bereich des olefinischen Multipelctts über einen Bereich von 0,12ppm zwischen 5,36 bis 5,48ppm. Entsprechend feiner strukturiert ist auch seine Form. Die eindeutige Zuordnung, ob es sich um die trans- oder die cis-Form handelt, gelang wieder über den Vergleich mit Literaturdaten und die Aufnahme von Vergleichspektren. Besonders hilfreich waren in diesem Fall die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Dimere. Aus Literaturdaten ist bekannt, dass sich bei trans- und cis-Olefinen gerade am C-1-Atom und am C-4-Atom der Olefinketten unterschiedliche chemische Verschiebungen ergeben.^[54] In der folgenden Tabelle 65 ist dies dargestellt.

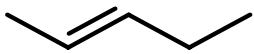
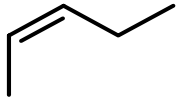

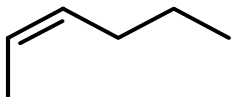
Olefin	δ_c [ppm]					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
trans-2-Penten ^[54] 	17,3	123,5	133,2	25,8	13,6	
cis-2-Penten ^[54] 	12,0	122,8	132,4	20,3	13,8	
trans-2-Hexen 	17,9	124,8	131,4	34,7	22,7	13,7
cis-2-Hexen 	12,8	123,8	130,6	28,9	22,7	13,8

Tabelle 65: Zuordnung von Olefinkohlenstoffen in trans oder cis-2-Olefinen mittels ^{13}C -NMR

Wie sich zeigt, unterscheiden sich bei trans- und cis-Form gerade die chemischen Verschiebungen an der C-1 und der C-4-Position. In der trans-Form erfährt das Kohlenstoffatom an der Position 1 eine Tieffeldverschiebung von gut 5ppm gegenüber dem C-1 der cis-Form. Einen Wert von gut 6ppm erfährt das Kohlenstoffatom in der C-4-Position. Die chemischen Verschiebungen an den anderen Positionen unterscheiden sich nur marginal und sind aus diesem Grund für eine Unterscheidung von trans- und cis-Isomeren nicht näher heranzuziehen.

Mit den vereinten Möglichkeiten von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Literaturvergleichen war es so möglich, den mittels präparativer GC getrennten Propendimeren Strukturen zuzuordnen und die verschiedenen ungesättigten C_6 -Verbindungen eindeutig zu identifizieren.

Bei den Trimeren erwies sich die GC-Trennung in einzelne C_9 -Verbindungen als nicht durchführbar. Man konnte nur Fraktionen gewinnen, die eine gewisse strukturelle Verwandtschaft aufwiesen. So konnten im Trimerbereich nur 3 Fraktionen gewonnen werden. Beim Blick auf das Gaschromatogramm aus Abb. 65 waren das die Bereiche um Peak 23, der Bereich von Peak 25 bis 27 und der Peak 38. Wie sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigte, handelt es sich bei den separierten Peaks um Mischungen aus mindestens zwei, manchmal drei verschiedenen Olefinen. Aus Analogien im Olefinpeakmuster zu den eindeutig identifizierten Dimeren gelangen so auch Analysen der Trimere. Das Peakmuster im aliphatischen Bereich war so umfangreich, dass eine eindeutige Zuordnung der diversen Peaks zu CH -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen nicht möglich war. Lediglich eine Abschätzung der Population von Methin-, Methylen- und Methyl-Gruppen gelang. Da jede der Gruppen in einem bestimmten Bereich liegt, lies sich abschätzen, ob man es mit einer eher verzweigten oder langkettigen Fraktion von Propentrimeren zu tun hat. Bei eher verzweigten Verbindungen treten häufig CH - und CH_3 -Gruppen auf, wohingegen bei langkettigen hauptsächlich CH_2 -Gruppen zu finden sind. Da diese Gruppen im NMR unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen, ließ sich so eine Struktur für die Trimere abschätzen.

In der folgenden Tabelle 66 sind die Zuordnungen von GC-Peak und Trimer-Struktur zusammengefasst.

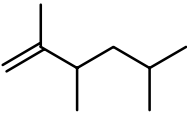
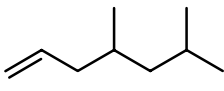
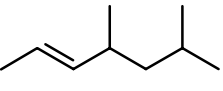
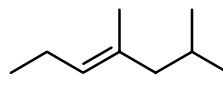
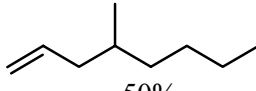
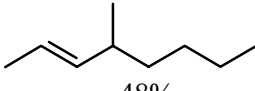
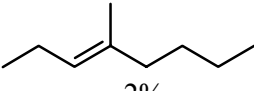
Peaknummer	Strukturen		
23			
25-27	 ~50%	 ~48%	 ~2%
38	 ~50%	 ~48%	 ~2%

Tabelle 66: Zuordnung der Propentrimere

Das Auftreten der Trimere in dieser Reihenfolge macht auch insofern Sinn, als dass das Trimer unter Peak 23 das kleinste Volumen aufweist und somit die geringste Wechselwirkung mit der Säule eingeht. Die drei Trimere unter den Peaks 25 bis 27 haben durch ihre Struktur ein augenscheinlich größeres Volumen und folglich eine höhere Retentionszeit auf der Säule. Durch Anreicherung einer Flanke von Peak 25 zeigte sich, dass das 2-Olefin ein wenig eher detektiert wird, als das 1-Olefin, welches in einer Fraktion der Flanke von Peak 27 angereichert werden konnte. Spuren des 3-Olefins konnten aufgrund des charakteristischen Triplets des einen olefinischen Protons nachgewiesen werden. Insgesamt konnten die einzelnen Trimere nicht isoliert werden, sondern man erhielt in allen Fraktionen der präparativen GC immer Mischungen aus allen drei Trimeren.

Genauso verhielt es sich beim Peak 38. Hier sind die Retentionszeiten so eng zusammen, dass noch nicht einmal angereicherte Fraktionen eines Trimers aus der Flanke des Peak gewonnen werden. So wurde dieser eine Peak isoliert und mittels $^1\text{H-NMR}$ analysiert. Drei Trimere wurden im in Tab. 66 angegebenen Verhältnis gefunden.

Da schon bei den Dimeren einige Verbindungen nicht aufgetrennt werden konnten und sich dieser Trend bei den Trimeren weiter fortgesetzt hat, war zu erwarten, dass das Problem bei den Tetrameren und höheren Analoga noch größer wird. Aus diesem Grund wurde auch auf eine Isolierung dieser verzichtet und stattdessen die genaue Analyse auf die Dimere beschränkt.

4.2.3.1 Temperaturabhängigkeit der Dimerenverteilung

Wie schon in Abb. 62 gezeigt, zeigt die Oligomerisationsreaktion von Propen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Der Einfluss der Temperatur beschränkt sich aber nicht nur auf das Reaktionsprofil, sondern zeigt auch Wirkung auf die Mikrostruktur der entstanden Produkte. Beispielsweise kennt man das auch von einigen ansa-Metallocenen, die bei Variation der Temperatur bei der Propenpolymerisation, Polypropene mit unterschiedlicher Taktizität liefern.^[56]

Bei der Untersuchung mit dem sterisch anspruchslosen Präkatalysator **K1** zeigt sich bei der Verteilung der Reaktionsprodukte bei Temperaturänderung das folgende Bild (Abb. 71).

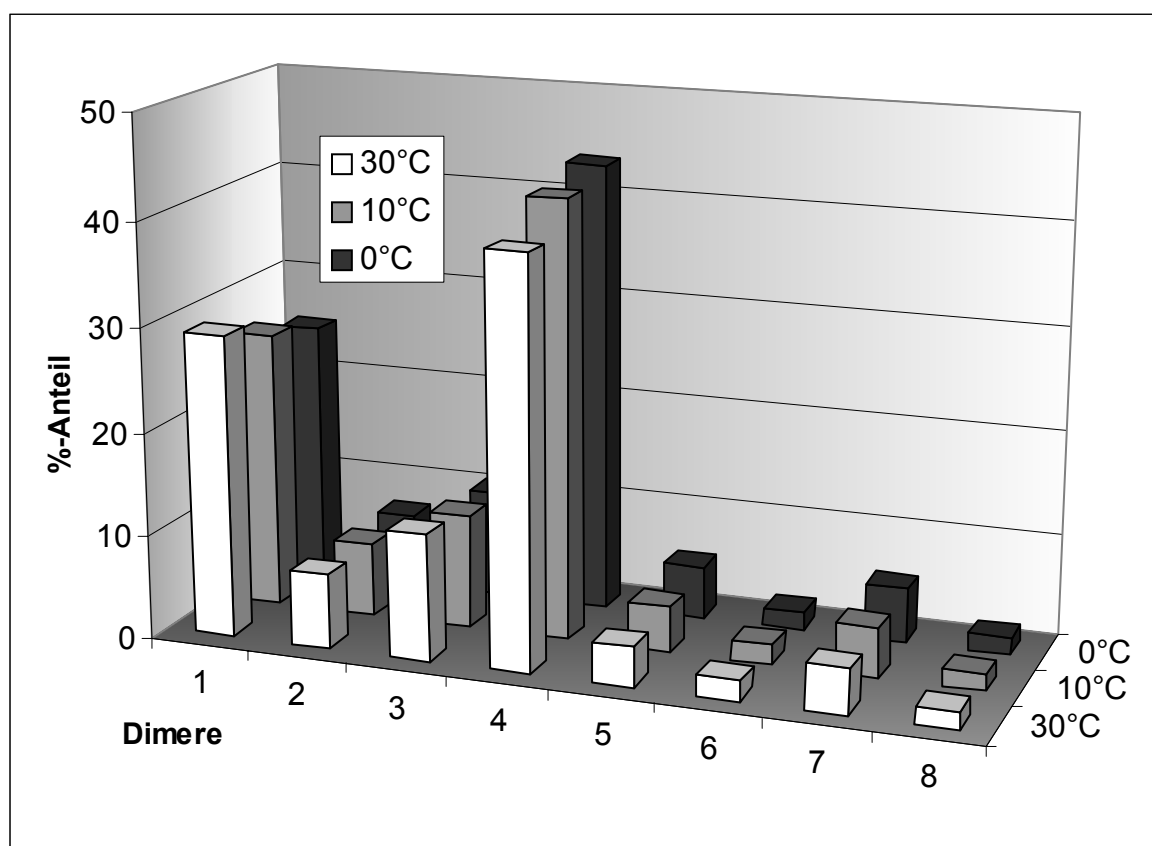


Abbildung 71: Verteilung der Propendimere in Abhängigkeit von der Temperatur, Katalysator K1, Reaktionsbedingungen siehe Tab. 61

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Dimere von 1-8 entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens im Gaschromatogramm aufgelistet. In der folgenden Tabelle 67 ist eine Gesamtübersicht der identifizierten Dimere den entsprechenden Zahlen zugeordnet.

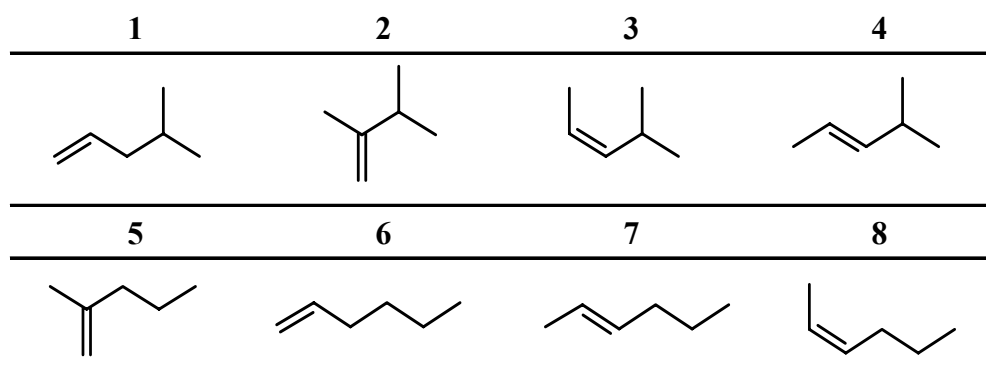


Tabelle 67: Übersicht der Propendimere

Die am stärksten populierte Spezies sind die Dimeren **1** und **4**. Dabei zeigt sich, dass der Anteil von Dimer **1** (4-Methyl-1-penten) von 24% bei 0°C auf 28% bei 30°C erhöht wird. In etwa gleichem Maße nimmt der Anteil von Dimer **4** (trans-4-Methyl-2-

penten) ab. Lag der Anteil bei 0°C noch bei 42%, fällt er bei 30°C auf gut 36% ab. Das dritthäufigste Produkt ist Dimer **3** (cis-4-Methyl-2-penten). Sein Anteil erhöht sich mit ansteigender Temperatur nur ganz unwesentlich. Der Anteil der übrigen Dimere bleibt auf niedrigem Niveau zwischen 2% und 5% praktisch konstant.

Daraus lassen sich zwei wesentliche Informationen ziehen:

- a) Eine Temperaturerhöhung favorisiert die Bildung des α -Olefins gegenüber dem 2-Olefin, und
- b) bei der Entscheidung, ob cis- oder trans-Olefin, wird bei höherer Temperatur eine Tendenz zur Favorisierung des cis-Olefins festgestellt.

Allerdings ist der Anteil des trans-4-Methyl-2-pentens immer noch gut dreimal so groß wie der des cis-Isomeren. Offenbar werden die Eliminierung zum 1-Olefin und zum cis-2-Olefin bei Temperaturerhöhung mehr und mehr energetisch begünstigt. Weiter unten erfolgt anhand eines Fließschemas die Beantwortung der Frage, wie aus Propen so viele verschiedene Dimere und Trimere gebildet werden können und aus welchen Eisen-Alkyl-Spezies jeweils dieser Eliminierungsschritt erfolgen muss.

4.3 Zuordnung der Dimere zu Eisenalkylspezies

Schaut man sich die Dimere in Tab.67 einmal an, so fällt auf, dass sich die strukturell ähnlichen 4-Methylpentene (**1,3** und **4**) auf eine einzige Eisenalkylspezies zurückführen lassen. In der folgenden Abbildung 72 sei das einmal deutlich gemacht.

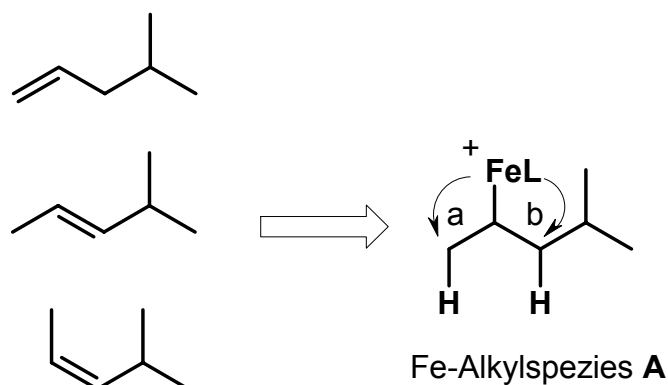


Abbildung 72: Zuordnung der 4-Methylpentene zur vorausgesetzten Eisenalkylspezies A

Beim Blick auf die Eisenalkylspezies **A** erkennt man, dass im Falle einer β -H-Eliminierung zwei Richtungen für diesen Schritt zur Diskussion stehen. So kommt es in Richtung **a** zur Eliminierung zum 1-Olefin. Rein vom statistischen Gesichtspunkt her sollte dieser Schritt bevorzugt sein. Schließlich stehen drei Wasserstoffe für diesen Schritt zur Verfügung. Tatsächlich ist aber die Eliminierung in Richtung **b** die bevorzugte, obgleich hier nur zwei Wasserstoffe zugänglich sind. Vermutlich liegt der Grund im Zusammenspiel aus sterischer Freiheit bzw. Anspruch des Ligandengerüsts und der Position und Konformation der Alkylkette am kationischen Eisenzentrum. Zu diesem Zeitpunkt ist eine Diskussion darüber allerdings noch verfrüht, da die anderen Eisenverbindungen mit sterisch etwas anspruchsvolleren Ligandengerüsten noch nicht untersucht wurden.

Nachdem geklärt ist, wie die Eisenalkylspezies aussieht, aus der die drei 4-Methylpentene hervorgehen, stellt sich natürlich die Frage nach der Vorstufe für eben diese Eisenalkylspezies. Es ist logisch, da die Alkylkette ein C_6 -Körper ist, dass sie aus zwei Propenmolekülen gebildet wurde. Man muss also in dieser Eisenalkylspezies **A** das zuletzt insertierte Propen finden. Kann man diesen Schritt nachvollziehen liefert er drei Ergebnisse:

- In welcher Weise das zweite Propen eingebaut wurde,
- wie die Eisenalkylspezies aussah, in die eingebaut wurde,
- in welcher Weise das erste Propen der wachsenden Kette insertiert wurde.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

In der folgenden Abbildung 73 sind diese Schritte nachzuvollziehen.

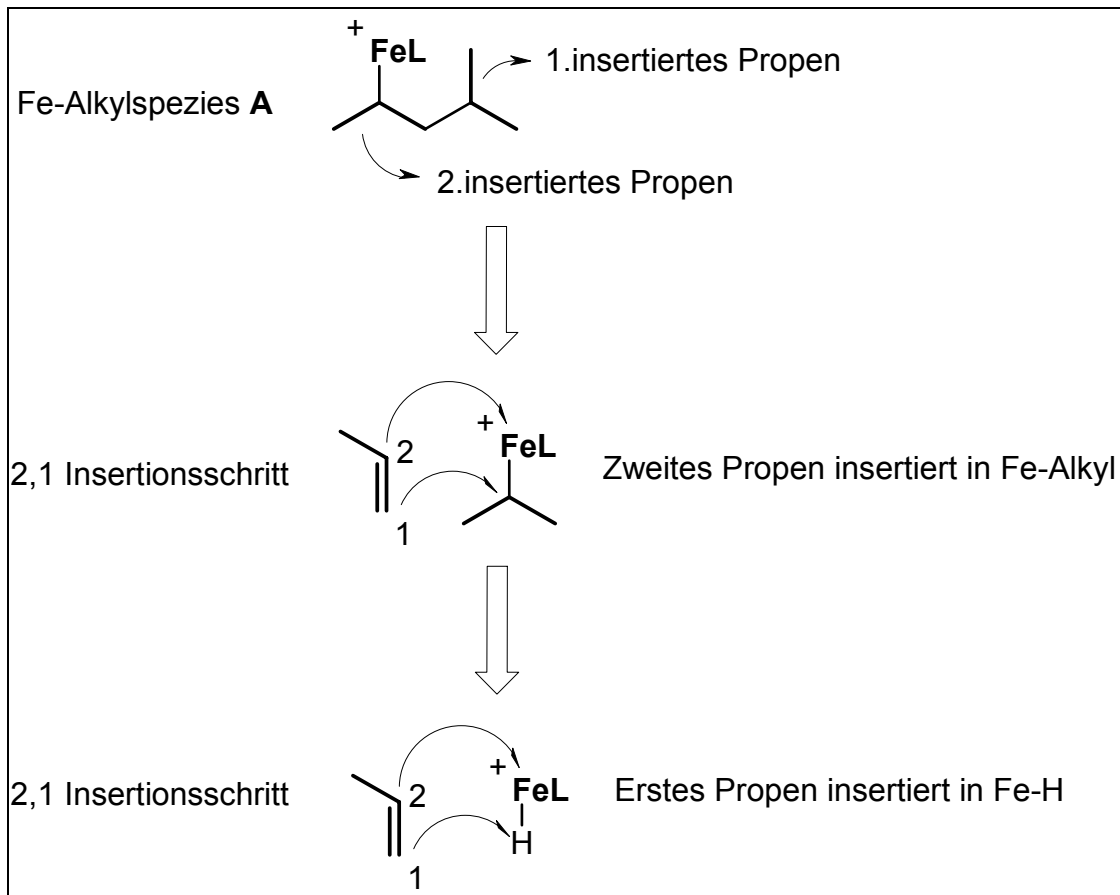


Abbildung 73: Retrosynthetische Schritte zum Aufbau von Fe-Alkylspezies A

Betrachtet man in der Abb. 73 die Eisenalkylspezies **A** und darin das fett markierte zweite insertierte Propen, so sieht man, dass das Propen nur in einer möglichen Anordnung insertieren konnte. Kohlenstoff 1 des Propens wird mit dem Kohlenstoff des Isopropylrestes verknüpft und Kohlenstoff 2 bindet an das Eisen. Man spricht dabei von einer 2,1-Insertion, da der Position am Metallzentrum immer die höhere Priorität zugeschrieben wird. Die Eisenisopropylspezies ihrerseits kann ebenfalls nur aus einem 2,1-Propeninsertionsschritt in eine Eisenhydridspezies stammen. Das Auftreten der 4-Methylpentene lässt sich somit eindeutig durch zwei aufeinanderfolgende 2,1-Propeninsertionen in eine Eisenhydrid Startspezies und anschließende Eliminierung zum Alken erklären.

Werfen wir nun einen Blick auf die Hexene. Wie in Abbildung 74 zu sehen, treffen wir hier auf die gleichen olefinischen Endgruppen wie bei den 4-Methylpentenen und identifizieren ein 1-Hexen und zwei 2-Hexene.

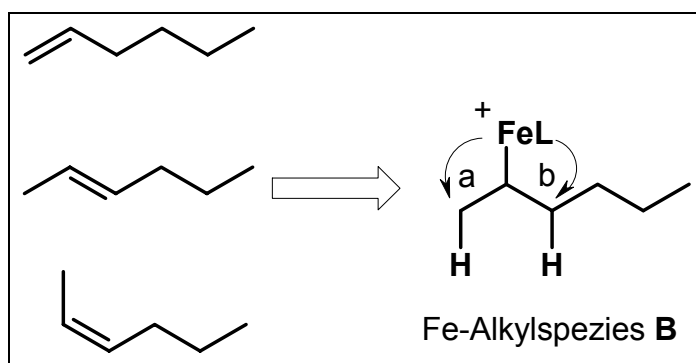


Abbildung 74: Zuordnung der Hexene zur vorausgesetzten Eisenalkylspezies B

Genauso wie bei den 4-Methylpentenen gibt es auch bei den Hexenen, ausgehend von Eisenalkylspezies **B**, zwei Möglichkeiten zur Eliminierung. Richtung **a** mündet in das endständige 1-Hexen und Richtung **b** führt zu den 2-Hexenen.

Im nächsten Schritt wird ausgehend von der Eisenalkylspezies **B** das zuletzt insertierte Propen gesucht und dann Schritt für Schritt wieder die Abfolge der Propeninsertionen rekonstruiert.

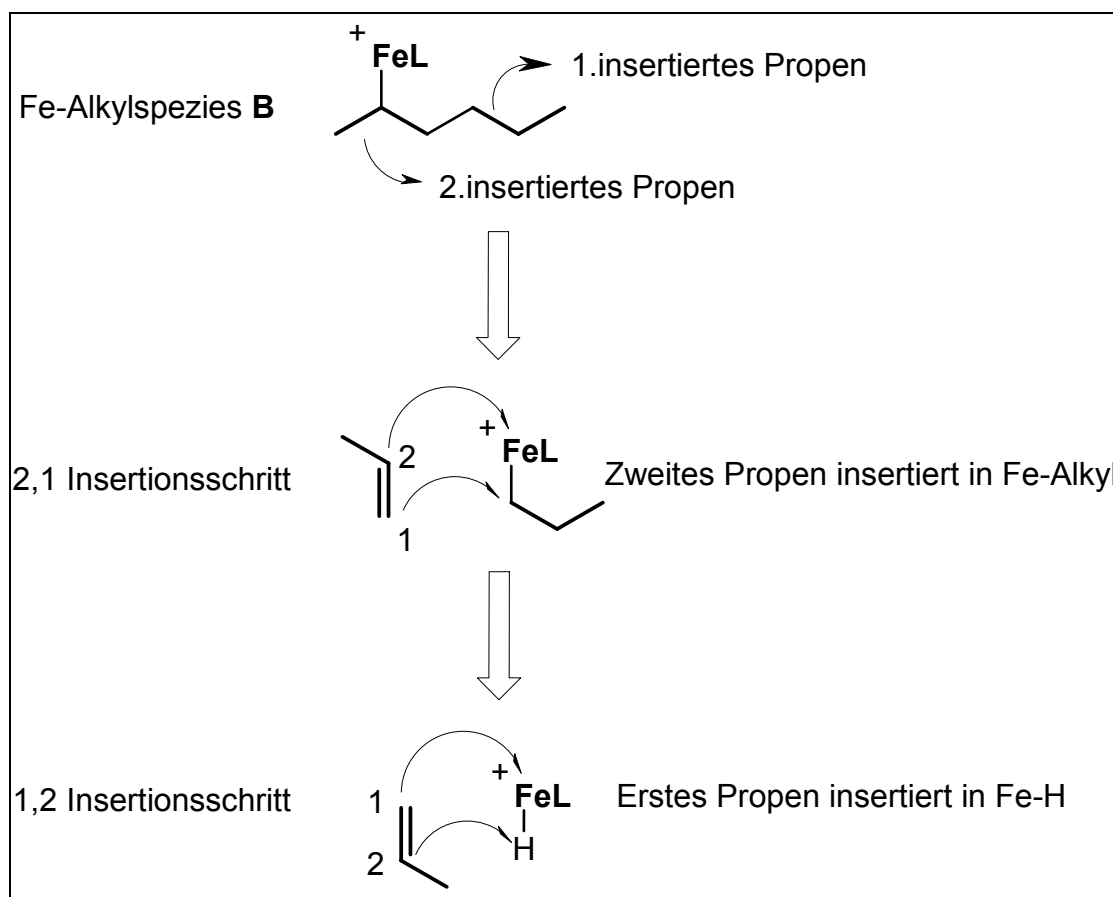


Abbildung 75: Retrosynthetische Schritte zum Aufbau von Fe-Alkylspezies B

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Anders als bei der Bildung der 4-Methylpentene, erfolgt bei der Generierung der Hexene im ersten Schritt eine 1,2 Propenininsertion. Dabei bildet sich eine Eisen n-Propylspezies als erstes Insertionsprodukt. Durch anschließende 2,1 Propenininsertion wird die Eisenalkylspezies **B** generiert, welche schließlich nach β -H-Eliminierung in die Hexene mündet. Beim Blick auf die Dimerenverteilung (siehe Abb. 71) fällt auf, dass der Anteil der 4-Methylpentene den Anteil der Hexene bei weitem übersteigt. Offenbar ist die Insertionsbarriere für die 1,2-Propenininsertion bei der Verwendung von Präkatalysator **K1** höher als die für die 2,1-Propenininsertion.

Wenden wir uns nun den beiden noch zu untersuchenden Dimere **2** (2,3-Dimethyl-1-buten) und **5** (2-Methyl-1-penten) zu.

In Fall von Dimer **2** kommt man auf folgende Eisenalkylspezies (Abb. 76):

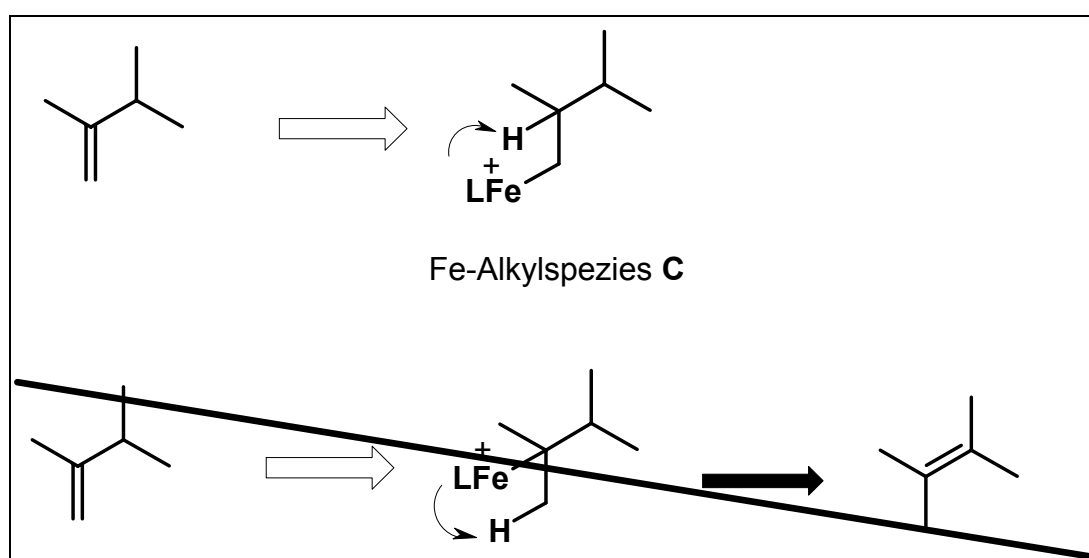


Abbildung 76: Zuordnung des 2,3-Dimethyl-1-butens zur vorausgesetzten Eisenalkylspezies C

Grundsätzlich wären ja zwei Positionen für das Eisen denkbar, nach dessen Eliminierung zur Eisenhydridspezies sich das identifizierte Olefin ergibt. Aber nur der obere Fall ist sinnvoll. Im unteren Fall sollte ein zweites Olefin zu identifizieren sein, das aber weder als Fraktion im GC anfiel, noch im NMR zu detektieren war. Außerdem ist nicht ersichtlich, wie nach einer Propenininsertion die kationische Eisenalkylspezies am tertiären Kohlenstoff gebunden ist. Somit kommt nur die obere Eisenalkylspezies **C** in Frage. In der folgenden Abbildung 77 ist der Verlauf der Insertionsschritte wieder retrosynthetisch aufgeschlüsselt.

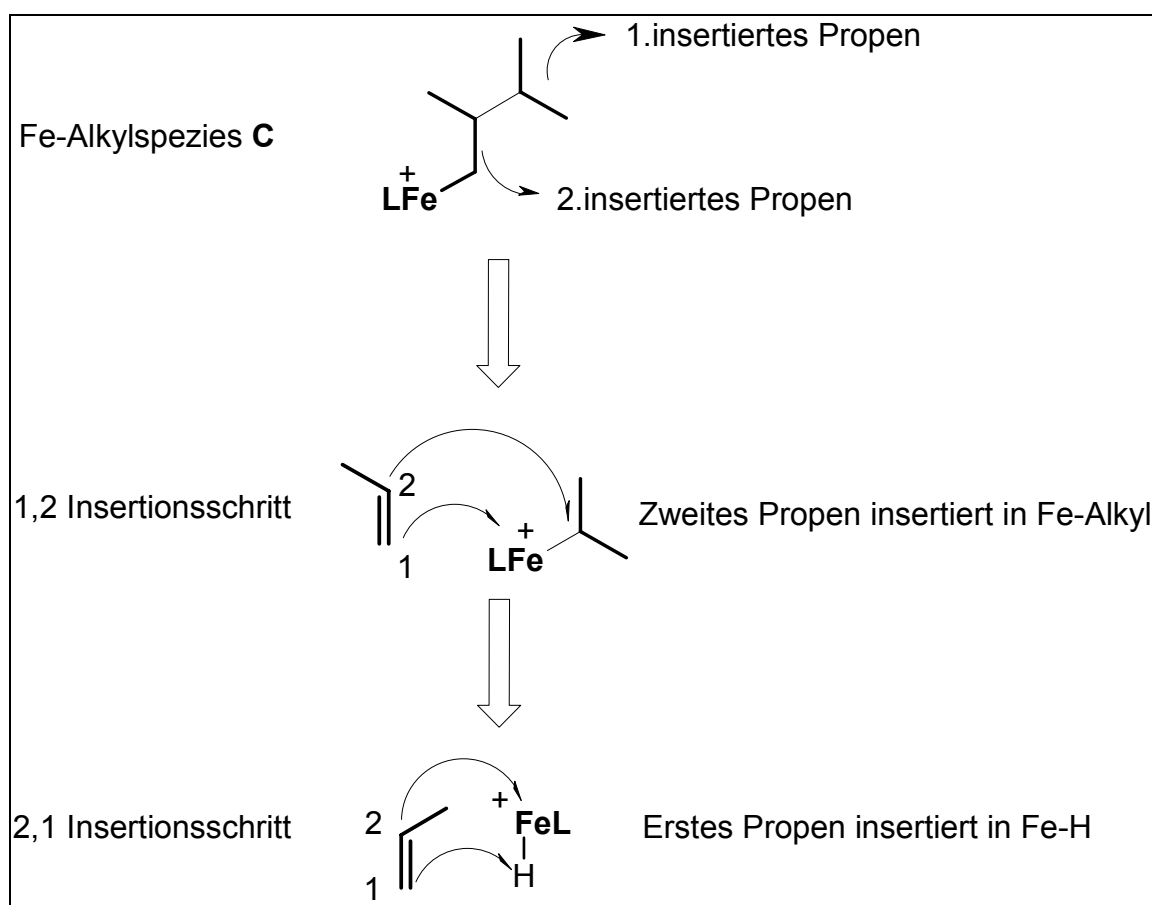


Abbildung 77: Retrosynthetische Schritte zum Aufbau von Fe-Alkylspezies C

Das zweite insertierte Propen wird über einen 1,2 Propeninsertionsschritt in die Eisen-Isopropyl Bindung eingebaut. Nur auf diesem Weg ist es möglich, dass nach β -H-Eliminierung nur ein einziges Olefin auftritt. Fände an dieser Stelle die konkurrierende 2,1 Propeninsertion statt, würde die bekannte Eisenalkylspezies A gebildet und die Route zu den 4-Methylpentenen beschriftet. Denn wie bei den 4-Methylpentenen ist auch hier der erste Insertionsschritt eine 2,1 Propeninsertion.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

Beim Dimer **5**, dem 2-Methyl-1-penten, liegt der Fall ganz ähnlich. Bei den Vinylidenverbindungen gibt es nur eine sinnvolle Eisenalkylspezies.

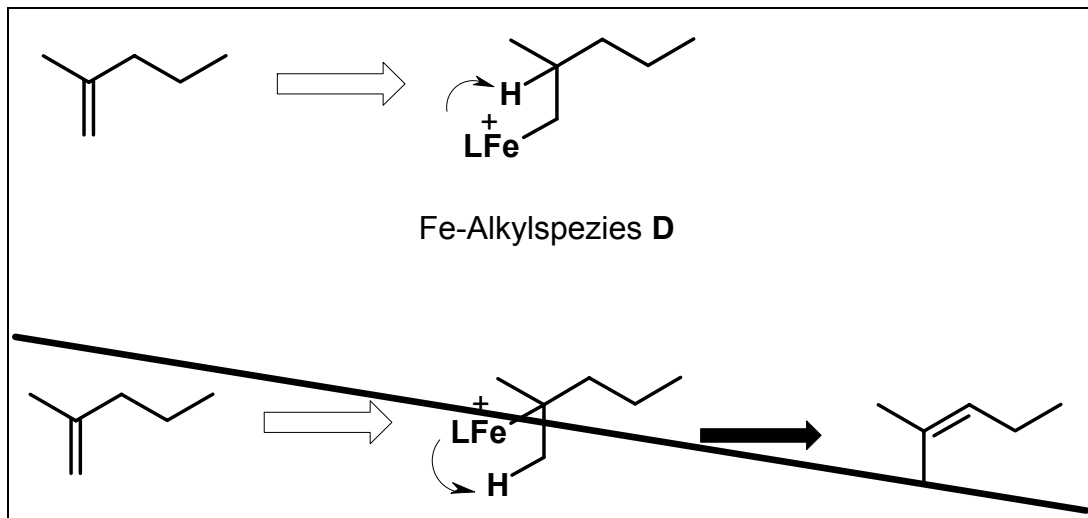


Abbildung 78: Zuordnung des 2-methyl-1-pentens zur vorausgesetzten Eisenalkylspezies **D**

Ebenso wie im Fall der Eisenalkylspezies **C** gibt es hier nur ein sinnvolles Eisenalkyl. Zum durchgestrichenen Eisenalkyl könnte es nur kommen, wenn ein Isobuten in eine Eisenethylbindung insertiert. Da keine der beiden Komponenten zugegen ist und da kein 2-Methyl-2-penten nachgewiesen werden konnte, kommt nur Eisenalkylspezies **D** als Vorstufe zum 2-Methyl-1-penten in Frage. Im nachstehenden Schema ist wieder Schritt für Schritt der Aufbau zur Spezies **D** dargestellt (Abb. 79).

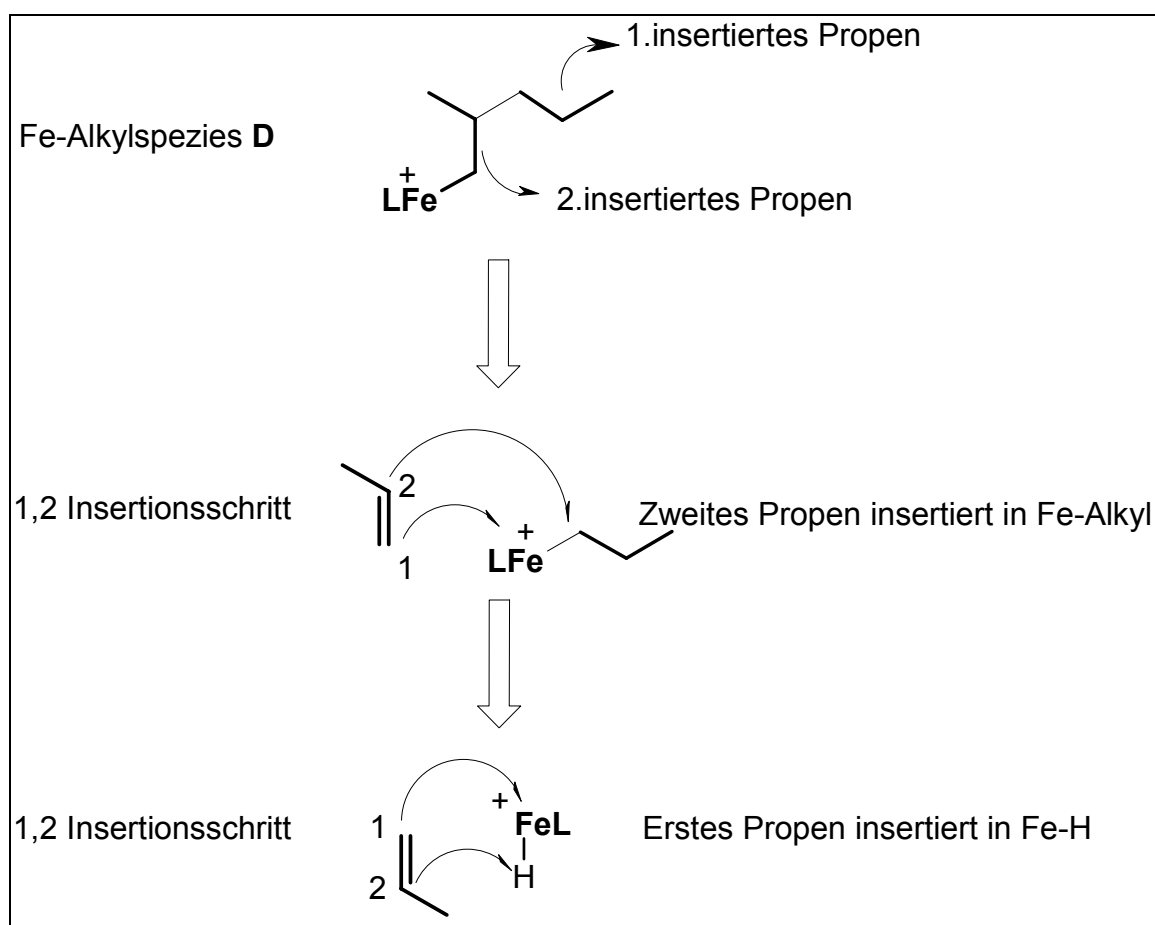


Abbildung 79: Retrosynthetische Schritte zum Aufbau von Fe-Alkylspezies D

Bei der Bildung des 2-Methyl-1-pentens kam es zu zwei nacheinander abgelaufenen 1,2 Propeninsertionen.

Betrachtet man sich sämtliche retrosynthetischen Schemen, so fällt auf, dass sie alle von einer Eisenhydridspezies als Startspezies ausgehen. Anders lassen sich die identifizierten Dimere nicht erklären. Geht man aber bei der Aktivierung des Präkatalysators mit MMAO davon aus, dass die Chloride am Eisen durch Alkylgruppen substituiert werden, sollte man eigentlich erwarten, dass mindestens C_4 und C_7 -Verbindungen gefunden werden. Im MMAO liegen neben Methylgruppen auch Isobutylgruppen vor, was zu einer besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln führt. Im nächsten Schema (Abb. 80) ist dargestellt, welche C_7 -Verbindungen für den wahrscheinlichsten Fall von 2,1 Propeninsertionen entstehen sollten.

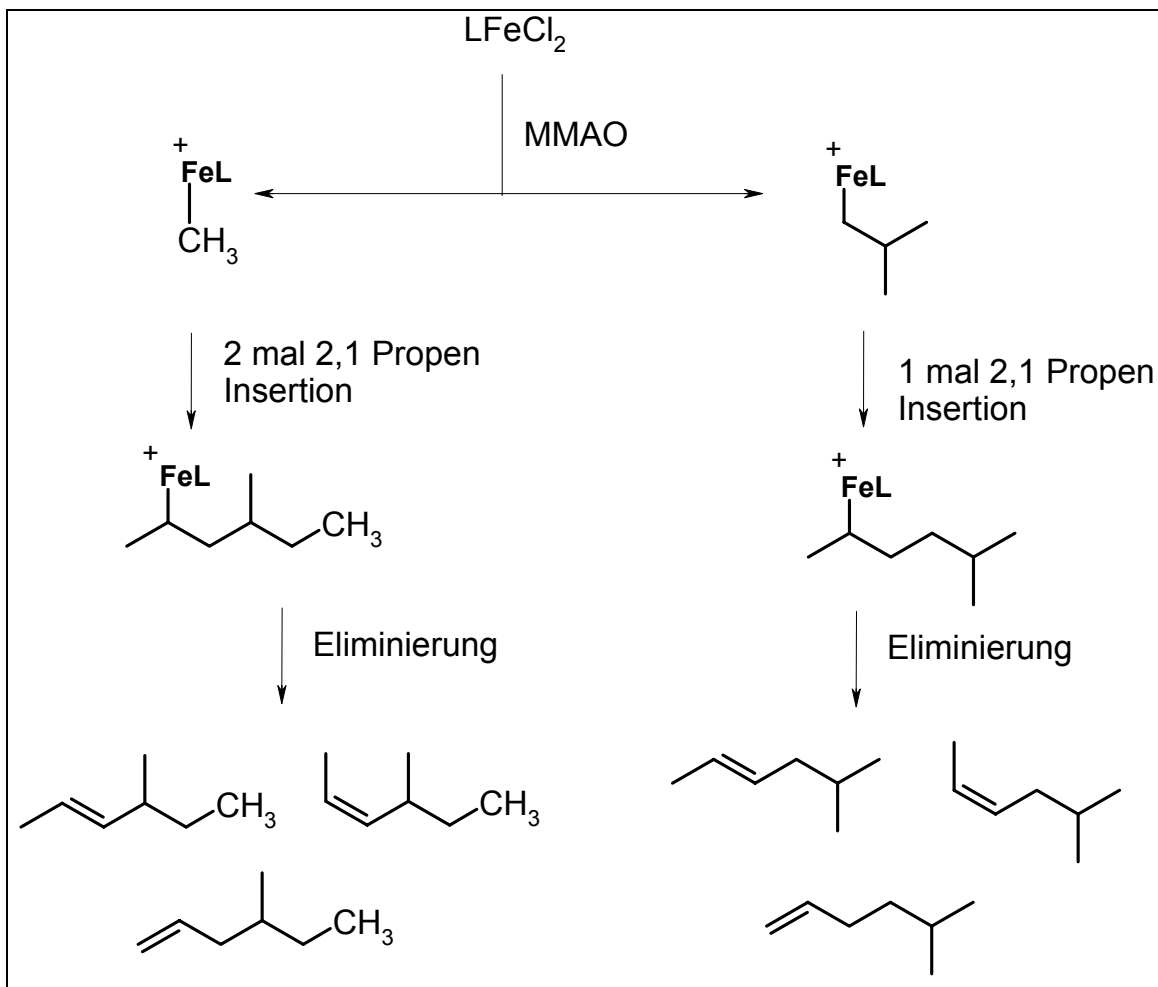


Abbildung 80: Mögliche Insertionsschritte zur Generierung einer C_7 -Fraktion

Weder in Massenspektren der Oligomermischungen, noch in irgendeiner nach präparativer GC getrennten Fraktion konnten auch nur Spuren einer C_7 -Verbindung nachgewiesen werden. Alles was zu finden war, sind Homologe einer Reihe vom Propeninsertionen in eine kationische Eisenhydridspezies.

Wie dieser erste Reaktionsschritt aussieht, bei dem durch Einwirkung des MMAO bereits eine Hydridspezies gebildet wird, ist noch unklar und Ziel weiterer Untersuchungen. Möglicherweise kommt es auch zu Übertragungsreaktionen mit dem Monomer, so dass zum Beispiel die auf dem rechten Weg in Abb. 80 auftretende Eisenisobutyl Spezies in ein Eisen-propyl Spezies umgewandelt wird und Isobuten frei wird.

4.4 Mechanistische Zusammenhänge

Mit dem Wissen, dass die Startspezies ein Hydrid ist und der Kenntnis der Abläufe, die zu den verschiedenen Dimeren führen, lässt sich nun ein komplexer mechanistischer Ablauf für den Aufbau der Propendimere mit der Eisenverbindung **K1** aufstellen.

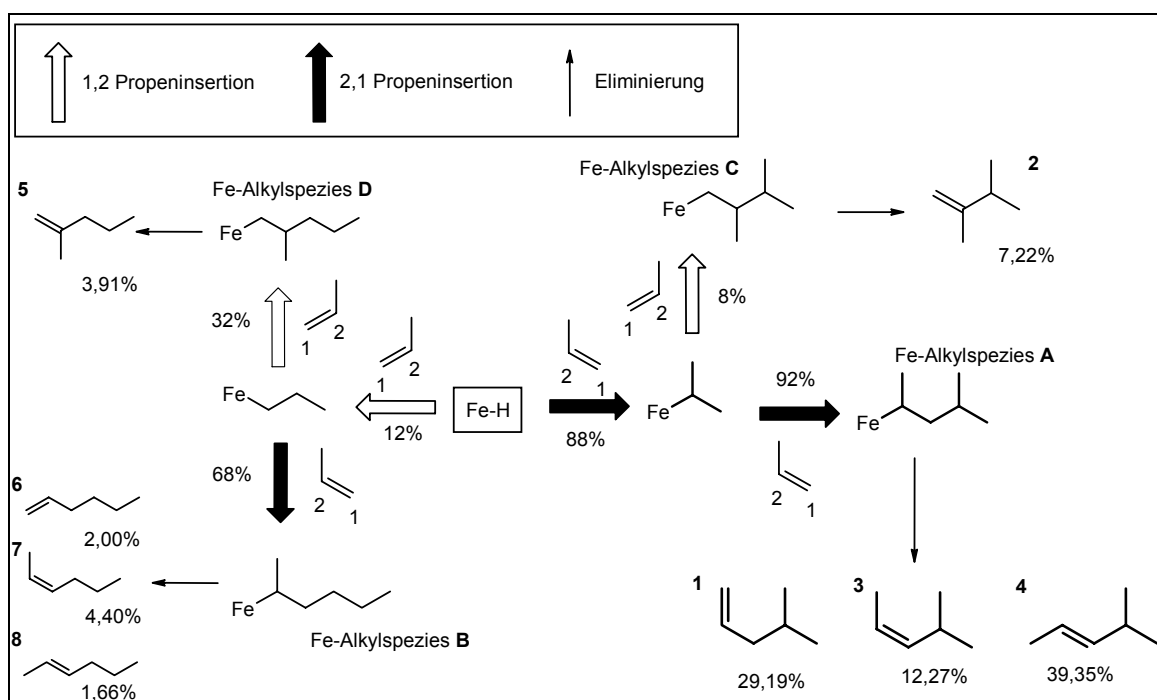


Abbildung 81: Fließschema des Propeneinbaus zur Generierung der Propendimere mit Katalysator **K1**

Die Prozentangaben unter den Substanzen beziehen sich auf den, nach der GC-Analyse gefundenen Anteil in der C₆-Fraktion.

Nach den retrosynthetischen Analysen der Dimere auf den letzten Seiten wurde deutlich, dass alle C₆-Verbindungen auf einer Eisenhydrid-Spezies basieren. Mit diesem Eisenhydrid wollen wir unseren Weg durch das Schema beginnen. In der Mitte der Abbildung 81 ist in einem schwarzen Rahmen die angesprochene Eisenhydrid zu sehen. Davon ausgehend haben wir zwei Möglichkeiten der Propeninsertion. Mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet die 2,1-Insertion und mit einem weißen Pfeil versehen die 1,2-Insertion. Beginnen wir mit der wahrscheinlichsten Insertion. Zu 88% tritt mit **K1** im ersten Schritt eine 2,1 Propeninsertion auf und bildet eine Eisenisopropylspezies. Diese ist nun wieder insertionsfähig und insertiert Propen zu 92% nach einem 2,1 Schritt. In dieser Alkylstufe (Fe-Alkylspezies **A**) kann es nun zur Eliminierung kommen und die Reihe der 4-Methylpentene **1,3** und **4** wird gebildet. Kommt es zur Insertion eines weiteren Propens,

gehen wir in der homologen Reihe der Propenoligomere weiter und landen bei den Trimeren, die aus Gründen der Übersichtlichkeit hier aber weggelassen wurden. Neben der 2,1-Propeninsertion findet zu 8% die 1,2-Propeninsertion in die Eisenisopropylspezies statt. Durch Eliminierung aus der entstandenen Fe-Alkylspezies **C** kommt es zur Bildung von 2,3-Dimethyl-1-buten (**2**).

Kommen wir zurück zur Eisenalkylspezies in der Mitte des Schemas. Dem weißen Pfeil nach links folgend findet zu 12% eine 1,2 Propeninsertion statt und führt zur Bildung einer Eisen-n-propylspezies. Interessanterweise sind hier die Verhältnisse für die 2,1-Propeninsertion und der 1,2-Propeninsertion nicht mehr so eindeutig verteilt. Zu 68% wird Propen in einem 2,1 Schritt insertiert, was zur Fe-Alkylspezies **B** führt. Eliminierungen auf dieser Stufe führen zur Reihe der Hexene **6-8**. In 32% der Fälle wird auf Stufe des Eisen-n-propyls das Propen in einem 1,2 Schritt insertiert. Fe-Alkylspezies **D** wird generiert. Nach β -H-Eliminierung wird das 2-Methyl-1-penten (**5**) gebildet.

4.4.1 Zusammenfassung

Insgesamt lässt sich sagen, dass die 2,1-Propeninsertion gegenüber der 1,2-Insertion, sowohl bei der Insertion in die Eisenhydrid-Startspezies als auch bei Insertion in die Eisenalkyle deutlich bevorzugt wird. Der Grund hierfür ist zum Einen am sterischen Anspruch am Eisenzentrum zu suchen. Dieser äußert sich einmal aus der Raumerfüllung des Liganden und der Raumerfüllung der wachsenden Kette am Eisenzentrum. Zum Anderen spielen natürlich elektronische Wechselwirkungen beim Propeneinbau eine wichtige Rolle. Hier scheint es so, dass die 2,1-Propeninsertion bevorzugt abläuft. Im Vergleich zu den Metallocenen ist das ein signifikanter Unterschied. Dort findet im allgemeinen die Propeninsertion nach einem 1,2-Mechanismus statt.^[11] Auftretende 2,1-Insertionen werden als Kopf-Kopf-Verknüpfungen bezeichnet und können nach Umlagerung und einer nachfolgenden Primärinsertion auch zu 1,3-Fehleinschiebungseinheiten führen.^[57-60]

4.5 Untersuchung der Propenoligomerisation mit Katalysator **K2**:

2,6-bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Bei dieser Untersuchung kam Katalysator K2 zum Einsatz. Durch die in 2- und 4-Position mit Methyl-Gruppen substituierten Phenylringe ist der sterische Anspruch am Eisenzentrum gegenüber dem K1-System leicht erhöht. Mit den Erkenntnissen aus den Versuchen mit Ethylen und Propylen in Lösung, kann man bei der Reaktion in Masse für diese Verbindung die zum Einen etwas längere Ketten und zum Anderen auch Unterschiede in der Dimerverteilung erwarten.

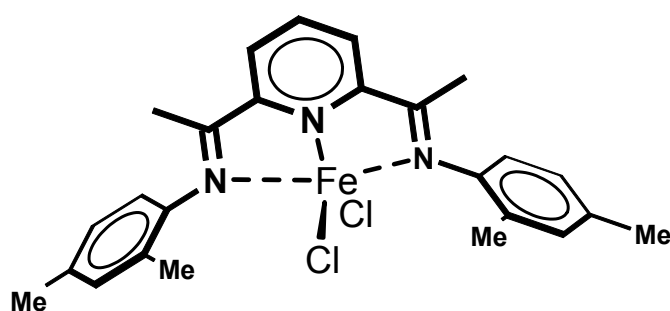


Abbildung 82: 2,6-bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid K2

C-Fraktion	%-Anteil
C ₃ (Propen)	1,4%
C ₆	12,4%
Toluol (LM)	n.b.
C ₉	12,9%
C ₁₂	12,7%
C ₁₅	12,0%
C ₁₈	11,4%
C ₂₁	10,7%
C ₂₄	8,9%
C ₂₇	6,9%
C ₃₀	4,4%
C ₃₃	2,9%
C ₃₆	1,7%
C ₃₉	0,9%

Für die Oligomerzusammensetzung ergaben sich bei der Verwendung von Katalysator K2 bei 20°C die in Tabelle 68 angeführte Anteile. Damit ergeben sich für dieses System im Vergleich zum System K1 deutliche Unterschiede. Zum Einen werden höhere Oligomere gebildet - bis C₃₉ - und zum Anderen wird die Verteilung breiter. War das Maximum beim Katalysator K1 noch sehr eng und lag bei C₆, von wo an es rasch abfiel, so ist das Maximum hier viel breiter und liegt bei C₉ und C₁₂.

Tabelle 68: Verteilung der C-Ketten bei der Propenoligomerisation mit Katalysator K2, 20°C, flüssiges Propen

4.5.1 Temperaturabhängigkeit der Propenoligomerisation

In dem nun folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf das Erscheinungsbild des Reaktionsprofils untersucht. Durch Bestimmung der Aktivitäten bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich nach Arrhenius die Aktivierungsenergie der Reaktion am Eisenkatalysator bestimmen. Nach Gleichung 15 (Seite 94) können aus den mit der Systemsoftware gewonnenen Daten die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Propenoligomerisation bestimmt werden.

In diesem Fall wurden sämtliche Versuche (Tabelle 69) mit ca. 18,2mg Präkatalysator, 1,0ml MMAO im Kalorimeter und 0,45 ml MMAO im Einspritzsystem in exakt einem Liter flüssigem Propen durchgeführt.

Versuch Nummer	Temperatur t [°C]	Präkatalysator (FeLCl ₂)		Co-Katalysator (MMAO)	
		m K1 [mg]	n Fe [10 ⁻⁵ mol]	n Al [10 ⁻³ mol]	Al:Fe
11	10°C	18,2	4,13	3,38	82
12	20°C	18,2	4,13	3,45	83
13	20°C	18,6	4,23	3,52	83
14	30°C	18,1	4,11	3,41	83
15	40°C	18,3	4,16	3,39	82

Tabelle 69: Reaktionsbedingungen für Kalorimeterversuche mit K2, Temperaturreihe

Zunächst sind in Abbildung 83 die Reaktionsprofile für die Oligomerisation von Propen mit Eisenverbindung K2 bei verschiedenen Temperaturen zusammen dargestellt.

Deutlich ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur der Injektionspeak im Profil der Reaktion verschwindet, die maximale Aktivität zunimmt und zu einem immer früheren Zeitpunkt erreicht wird. Gleichzeitig ist der Abfall der Aktivität nach Erreichen des Maximums immer stärker.

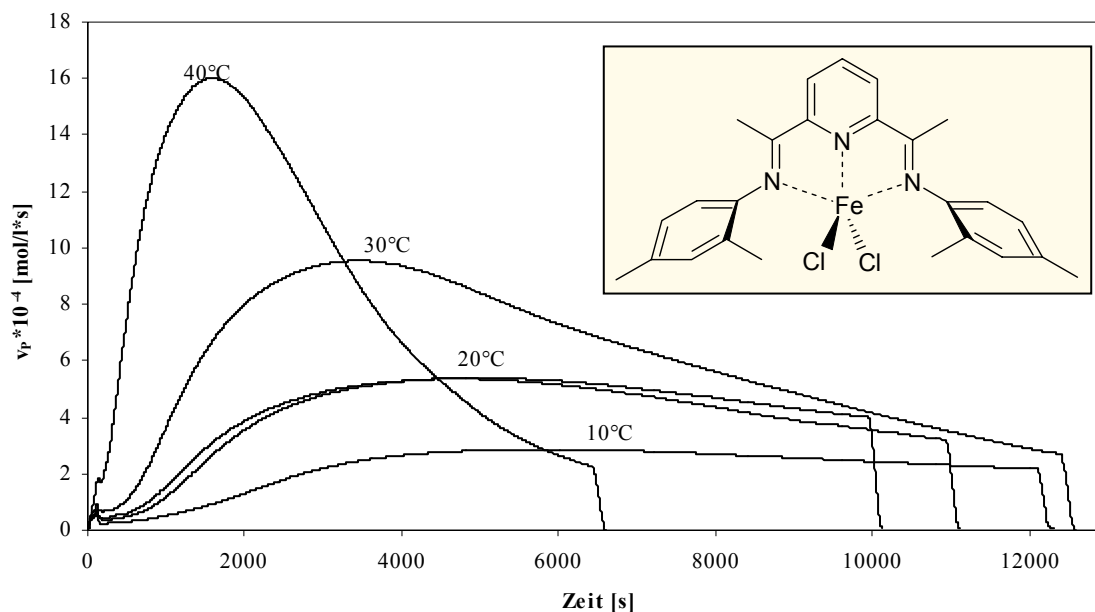


Abbildung 83: Geschwindigkeits-Zeit-Diagramme für die Temperaturreihe mit Katalysator K2

Wie deutlich zu erkennen ist, ist die Aktivität beim 40°C-Profil nach ca. 3500 Sekunden unter die des 30°C-Profiles gefallen und nach gut 6000 Sekunden sogar unter das 10°C-Profil. Somit zeigt auch dieses Katalysatorsystem, genauso wie Katalysator K1 (Abbildung 62) zuvor, ein ähnliches Profil bei den unterschiedlichen Temperaturen. Folglich muss die Abbruchreaktion der aktiven Spezies der gleichen Natur unterliegen wie im zuvor untersuchten System K1. Eine Reaktion zwischen der eingesetzten Eisenverbindung und dem als Aktivator eingebrachten Aluminiumalkyl wird dafür verantwortlich sein. Wahrscheinlich erfolgt, ähnlich dem von Gambrotta vorgeschlagenen Schritt, eine Alkylierung des Liganden, welche schließlich zur Zerstörung der katalytisch aktiven Spezies führt.^[49] Eine Temperaturerhöhung, sollte zu einer Beschleunigung der Desaktivierung führen, was sich durch den raschen Abfall der Aktivität nach Erreichen des Maximums deutlich belegen lässt. Auch die Natur der Aluminiumalkylspezies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer des Katalysators. Je kleiner der Alkylrest am Aluminium, desto schneller wird das Maximum erreicht und umso stärker ist auch die Desaktivierung.^[50,51]

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der Temperaturreihe mit den wichtigen kinetischen Daten tabellarisch zusammengefasst.

Versuch Nummer	Temp. °C	Ausbeute		maximale Geschw.		Energien	
		Oligomer [g]	umgesetztes Propen [mol]	Zeitpunkt [s]	$v_p \cdot 10^{-4}$ [mol/l*s]	Wärme Q_r [kJ]	Enthalpie ΔH_p [kJ/mol]
11	10	112,2	2,67	5532	2,86	190,80	71,56
12	20	186,9	4,44	4656	5,36	295,30	66,49
13	20	175,3	4,17	4920	5,40	276,45	66,36
14	30	309,5	7,36	3450	9,55	519,23	70,60
15	40	228,1	5,42	1584	16,02	372,78	68,77

Tabelle 70: Oligomer- und Reaktionsanalysen der Temperaturreihe zur Propenoligomerisation mit K2

Auffällig ist, dass der Wert für die Reaktionsenthalpie beim Versuch 11 deutlich nach oben abweicht. Hauptfehlerquelle ist wohl die möglicherweise auftretende Propencondensation an der Deckelplatte. Diese ungewollt eingebrachte Wärmemenge würde das Ergebnis für die Reaktionsenthalpie erhöhen. Darüber hinaus könnte es zu Wärmetransporteffekten über die Deckelplatte kommen, wenn zum Beispiel diese nicht ausreichend gekühlt wird und die Temperaturdifferenz von 2 Grad nicht konstant gehalten werden kann. Durch den Einsatz von Ethylenglykol als Kühlmedium, kann es außerdem durch die erhöhte Viskosität bei niedrigen Temperaturen Schwierigkeiten im gleichmäßigen Wärmetransport geben.

Aus den oben dargestellten Geschwindigkeits-Zeit-Diagrammen liest man im Maximum der Profile die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei der jeweiligen Temperatur ab. In der folgenden Tabelle sind die relevanten Werte zusammengefasst.

Versuch Nummer	Temperatur			Geschwindigkeit	
	t [°C]	T [K]	1/T	$v_p \cdot 10^{-4}$ [mol/l*s]	ln v_p
11	10	283,15	0,00353	2,86	-8,16
12	20	293,15	0,00341	5,36	-7,53
13	20	293,15	0,00341	5,39	-7,53
14	30	303,15	0,00330	9,55	-6,95
15	40	313,15	0,00319	16,01	-6,44

Tabelle 71: Werte für die Arrhenius-Auftragung, gewonnen aus dem Maxima der Aktivitätsprofile für K2

Gemäß der Angaben von Seite 108 mit Gleichung 19 folgt die Auftragung in ein Arrhenius Diagramm, um die Aktivierungsenergie für die Propenoligomerisation mit Verbindung K2 zu bestimmen.

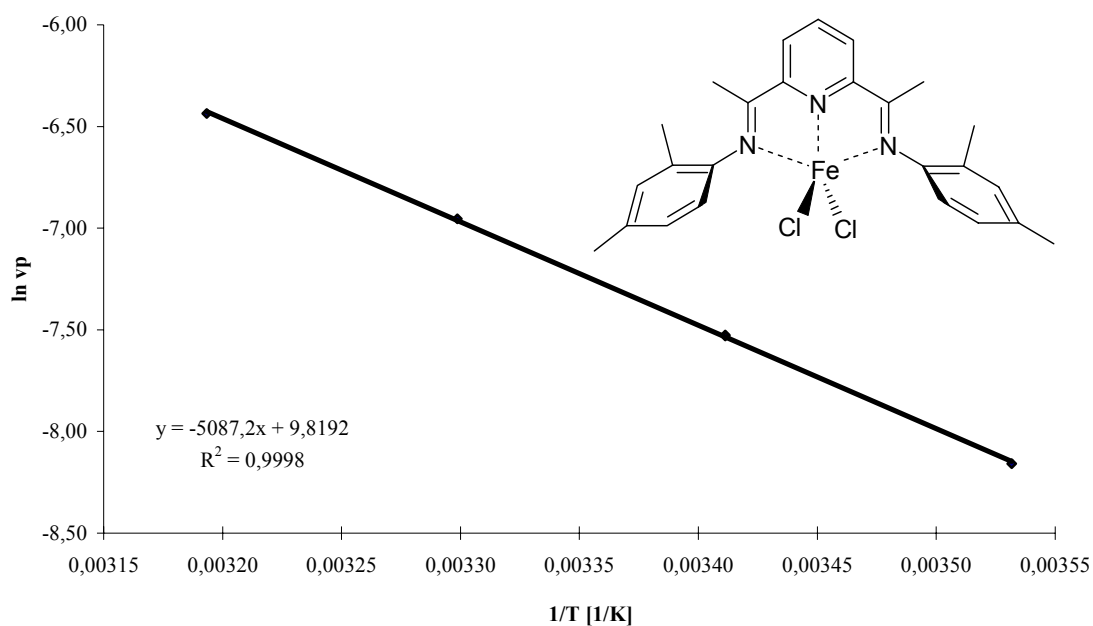


Abbildung 84: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Propenoligomerisation für Katalysator K2 in flüssigem Propen

$$E_A = -(-5087,2 \text{ K} * 8,314 \text{ J/K mol}) = \underline{42,29 \text{ kJ/mol}}$$

Eine Aktivierungsenergie von rund 40kJ/mol liegt auch hier im Erwartungsbereich. Im vorherigen Fall der einfachsten unsubstituierten Eisenverbindung ergab sich ein Wert von 41,19kJ/mol. Für eine ähnliche Eisenverbindung mit 2-Methyl-6-isopropylanilin als Iminderivatisierung wurde im absatzweise betriebenen Rührkessel für die Aktivierungsenergie ein Wert von knapp 50kJ/mol ermittelt.^[50]

4.5.2 Analyse der Dimere

Die Analyse der angefallenen Dimere und Trimere erfolgte bereits ausführlich bei der Besprechung des Katalysatorsystems K1. Im Falle des K2-Systems änderte sich lediglich die Verteilung der Oligomere, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

4.5.3 Temperaturabhängigkeit der Dimerenverteilung

Wie schon in Abb. 83 gezeigt, zeigt die Oligomerisationsreaktion von Propen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Der Einfluss der Temperatur beschränkt sich aber nicht nur auf das Reaktionsprofil, sondern zeigt auch Wirkung auf die Mikrostruktur der entstanden Produkte, wie in Abbildung 85 zu sehen ist.

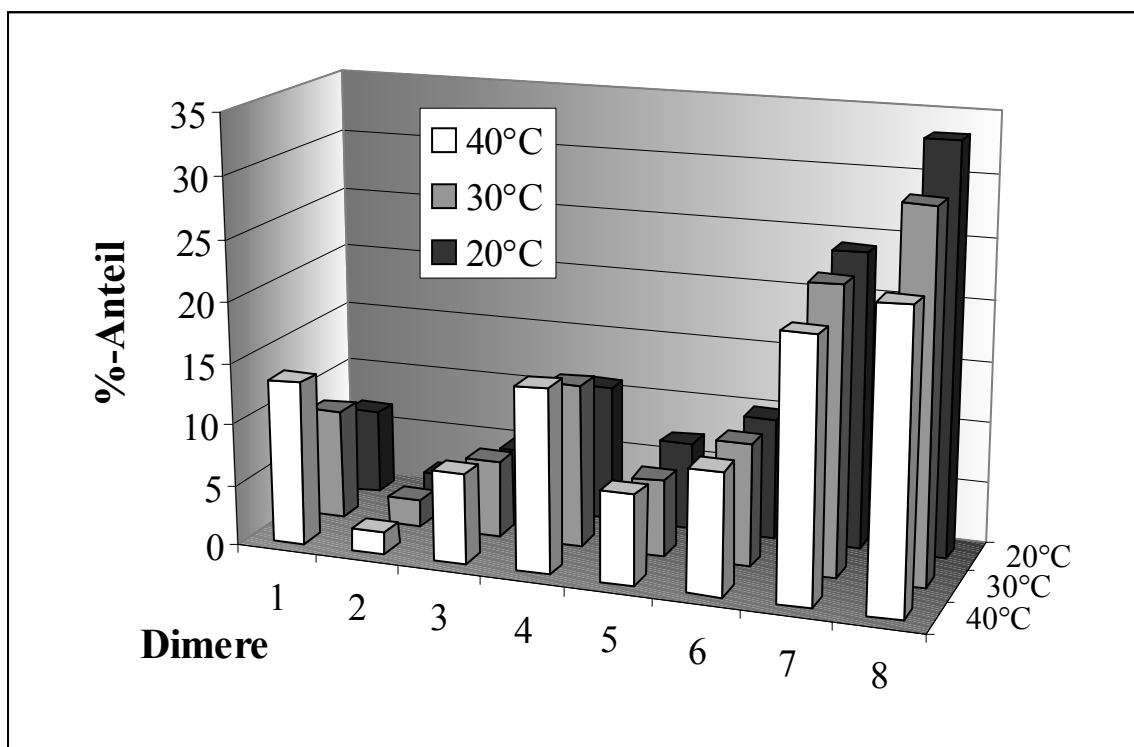


Abbildung 85: Verteilung der Propendimere in Abhängigkeit von der Temperatur, Katalysator K2

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Dimere von 1-8, entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens im Gaschromatogramm, aufgelistet. In Tabelle 72 ist eine Gesamtübersicht der identifizierten Dimere den entsprechenden Zahlen zugeordnet.

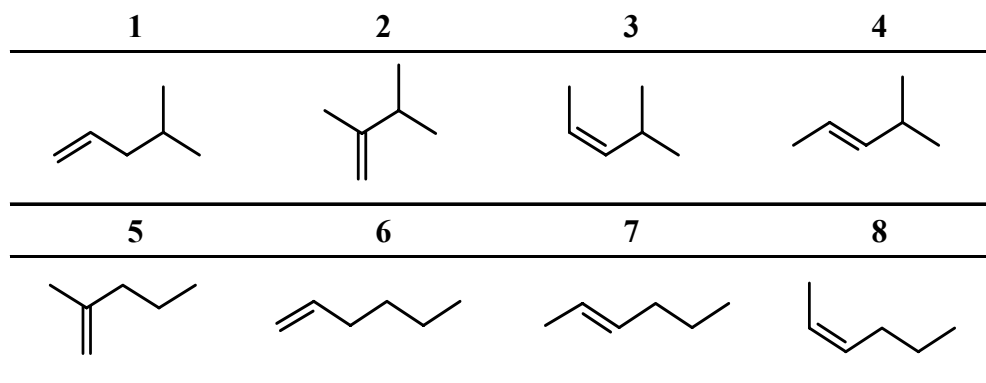


Tabelle 72: Übersicht der Propendimere

Im Gegensatz zu den mit Katalysatorsystem K1 erzeugten Propendimeren ergibt sich mit Katalysatorsystem K2 ein deutlich anderes Bild in der Verteilung der Dimere. Anders als bei K1 treten jetzt hauptsächlich Hexene (**6**, **7** und **8**) auf. Ihr Anteil liegt bei einer Temperatur von 20°C bei gut 66%. Dabei ist der Anteil des cis-2-Hexens **8** höher als der des trans-2-Hexens **7**. 1-Hexen **6** liegt unabhängig von der Temperatur zu 10% in der Mischung vor. Der Anteil der 2-Hexene sinkt dagegen mit steigender Temperatur.

Die 4-Methylpentene **1**, **3** und **4**, die bei K1 den Großteil der Oligomermischung ausmachten, liegen jetzt zusammen bei ca. 25 bis 30%. Im Gegensatz zu den Hexenen steigt deren Anteil mit steigender Temperatur. Deutlich wird darüber hinaus, dass der 1-Pentenanteil bei Temperaturerhöhung deutlicher steigt als der 2-Pentenanteil.

Der Anteil der Vinylidendimere bleibt mit rund 2% für **2** und rund 6% für **5** über den analysierten Temperaturbereich praktisch konstant.

Im Hinblick auf eine cis- bzw. trans-Präferenz des Katalysatorsystems fällt auf, dass der Anteil des cis-2-Hexens stärker fällt als der des trans-2-Hexens. Dass die cis-Form bei Temperaturerhöhung gegenüber der trans-Form benachteiligt ist, wird auch beim Blick auf die 4-Methylpentene deutlich. Das trans-Isomer **4** erhöht seinen Anteil bei steigender Temperatur, das cis-Isomer **3** hingegen bleibt auf konstantem Niveau bei rund 6%. Anders zeigte sich die Situation beim Katalysator K1. Dort war bei Temperaturerhöhung die Bildung des cis-Olefins bevorzugt.

Daraus lassen sich drei wesentliche Informationen gewinnen:

- a) Der leicht erhöhte sterische Anspruch in ortho-Position des Iminphenyls begünstigt die Bildung der linearen Hexene,
- b) eine Temperaturerhöhung favorisiert die Bildung des α -Olefins gegenüber dem 2-Olefin, und
- c) eine Temperaturerhöhung favorisiert die Bildung des trans-Olefins gegenüber dem cis-Olefin.

Die Generierung der verschiedenen Olefine wurde schon bei der Untersuchung von Katalysatorsystem K1 eingehend untersucht. Dabei wurden den anfallenden Propendimeren die vorgeschalteten Eisenalkyle zugeordnet und deren Aufbau beschrieben.

Ausgehend von einer Hydrid-Startspezies lässt sich ein komplexer mechanistischer Ablauf für den Aufbau der Propendimere auch mit der Eisenverbindung **K2** aufstellen, wie in Abbildung 86 dargestellt ist.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

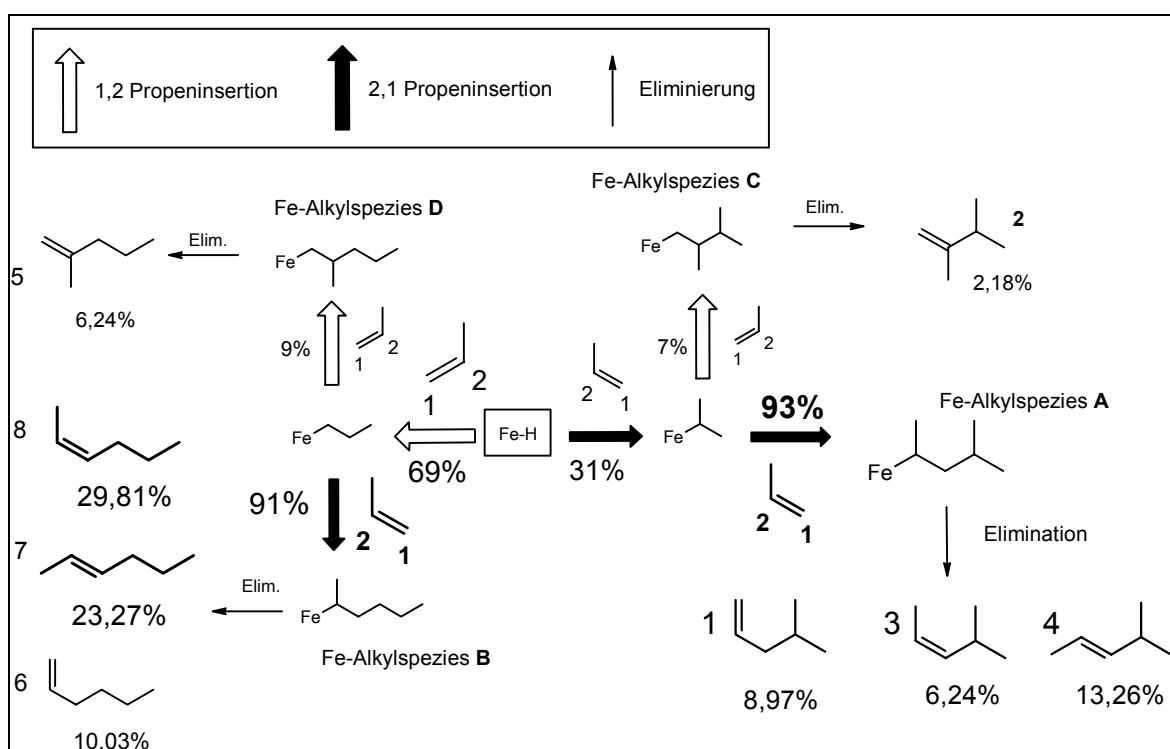


Abbildung 86: Fließschema des Propeneinbaus zur Generierung der Propendimere mit Katalysator K2

Die Prozentangaben unter den Substanzen beziehen sich auf den in der GC-Analyse gefundenen Anteil in der C₆-Fraktion bei einer Reaktionstemperatur von 30°C. Es sind die gleichen, wie schon im Balkendiagramm in Abbildung 85 angegeben.

Mit dem Eisenhydrid in der Mitte der Abbildung wird auch hier der Weg durch das Schema begonnen. Bereits auf den ersten Blick ergeben sich bei den Prozentwerten für die 1,2- bzw. 2,1-Propeninsertion substantielle Unterschiede. In diesem Fall erfolgt in die Eisen-Wasserstoff-bindung zu 69% eine 1,2-Propeninsertion und zu 31% eine 2,1-Propeninsertion. Beim unsubstituierten Katalysatorsystem K1 lag das Verhältnis noch auf der anderen Seite bei 88% für die 2,1-Propeninsertion und 12% für die 1,2-Propeninsertion. Die geringe Erhöhung des sterischen Anspruchs durch die Einführung der Methylgruppen in ortho-Position der Iminphenyle ist der maßgebliche Grund hierfür.

Nach der zu 69% auftretenden 1,2-Propeninsertion wird eine Eisen-n-propyl Spezies gebildet. Von hieraus gibt es wieder zwei mögliche Folgereaktionen. Zum Einen, die zu 91% auftretende 2,1-Propeninsertion, worauf die Eisenalkylspezies **B** generiert wird und zum Anderen eine 1,2-Propeninsertion, die in 9% der Fälle zur Eisenalkylspezies **D** führt. Im zuvor untersuchten Fall mit Katalysator K1 war das Verhältnis noch nicht so deutlich. Mit 68% 2,1-Propeninsertion gegenüber 32% 1,2-Insertion lag das Verhältnis bei etwa 2:1 und nicht bei rund 9:1 wie im jetzigen Fall. Etwa 9:1 ist auch das Verhältnis für die 2,1-

Propeninsertion wenn in eine Eisenisopropyl Spezies insertiert wird. Dieses Verhältnis ist für Katalysator K1 und Katalysator K2 praktisch identisch. Im sterisch leicht anspruchsvolleren System K2 bleiben gegenüber dem System K1 die Insertionsverhältnisse in die Eisenisopropyl Spezies praktisch konstant. Das Ligandensystem hat also keinen Einfluss auf die Insertionsverteilung in diesem Schritt. Bei der Insertion in die Eisen-n-propyl Spezies kommt es aber wie gesagt zu einer deutlichen Verschiebung. Eine Änderung im Ligandensystem wirkt sich einmal auf den Reaktionspfad aus und einmal nicht. Offenbar sind nicht allein die Gestalt des Ligandengerüsts sondern auch die unmittelbare Umgebung am Eisenzentrum, sprich die Natur der Alkylspezies, von entscheidender Bedeutung für die Propeninsertion. Bei der Insertion in die Eisenisopropyl Spezies ergeben sich keine Unterschiede. Wird aber in eine Eisen-n-propyl Spezies insertiert, erfährt das System eine Änderung. Mit Sicherheit ist der sterische Anspruch einer Isopropyl Gruppe am Eisen größer als der der n-Propyl Gruppe. Ausgehend von Eisenalkylspezies **B** erfolgt die Bildung der Hexene **6**, **7** und **8**, die insgesamt über 60% der C₆-Fraktion ausmachen. Dabei entfallen auf cis-2-Hexen (**8**) knapp 30%, auf trans-2-Hexen (**7**) gut 23% und auf 1-Hexen (**6**) 10% der Propendimere. Somit erfolgt also von der Eisenalkylspezies **B** bevorzugt die Generierung des cis-Olefins.

Anders liegt der Fall, wenn man, ausgehend von der Hydridspezies, zwei aufeinanderfolgende 2,1-Propeninsertionen durchführt und die Eisenalkylspezies **A** generiert. Davon ausgehend werden die 4-Methylpentene **1**, **3** und **4** gebildet. Hier zeigt sich nun in der Produktverteilung, dass mit gut 13% das trans-Isomer (**4**) des 4-Methyl-2-pentens bevorzugt gebildet wird. Das cis-Isomer (**3**) liegt zu gut 6% in der C₆-Fraktion vor. 4-Methyl-1-penten ist mit knapp 9% enthalten.

Beim Blick auf die 1,2-Propeninsertion in die beiden Eisenpropyl Spezies bestätigt sich das Bild, dass schon von Katalysator 1 bekannt war. 1,2-Propeninsertionen sind weniger wahrscheinlich und generieren Eisenalkyle, die nicht weiter insertieren. Aus der Eisenisopropyl Spezies wird Eisenalkyl Spezies **C** generiert und anschließend das Vinyliden **2** gebildet. Insertiert Propen in einer 1,2-Anordnung in die Eisen-n-propyl Spezies so wird die Eisenalkyl Spezies **D** generiert, welche schließlich zum Vinyliden **5** eliminiert.

Insgesamt lässt sich sagen, dass durch die leichte Erhöhung des sterischen Anspruchs der Anteil der linearen Olefine deutlich erhöht wurde und dass bei der Insertion in die Eisenhydrid Bindung jetzt eine 1,2-Propeninsertion bevorzugt abläuft, im darauffolgenden Schritt aber wieder die 2,1-Propeninsertion favorisiert wird.

4.6 Untersuchung der Propenoligomerisation mit Katalysator **K3**:

2,6-bis[1-(2ethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid

Bei dieser Untersuchung kam Katalysator K3 zum Einsatz. Durch die in 2-Position mit einer Ethyl-Gruppe substituierten Phenylringe ist der sterische Anspruch am Eisenzentrum gegenüber dem K2-System nochmals erhöht worden.

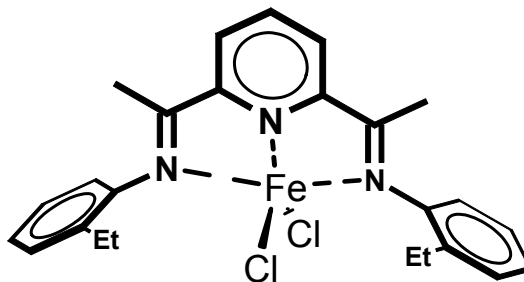


Abbildung 81: 2,6-bis[1-(2ethylphenylimino)ethyl]pyridineisen(II)chlorid K3

C-Fraktion	%-Anteil
C ₃ (Propen)	2,2%
C ₆	14,1%
Toluol (LM)	n.b.
C ₉	12,6%
C ₁₂	12,0%
C ₁₅	11,3%
C ₁₈	9,6%
C ₂₁	8,8%
C ₂₄	7,0%
C ₂₇	5,9%
C ₃₀	5,2%
C ₃₃	4,2%
C ₃₆	3,3%
C ₃₉	2,2%

Für die Oligomerzusammensetzung ergaben sich bei der Verwendung von Katalysator K3 bei 20°C die in Tabelle 73 aufgeführten Werte.

Damit ergeben sich für dieses System im Vergleich zum System K1 immer noch deutliche Unterschiede, allerdings kaum zum K2-System. Zwar liegt das Maximum wieder bei C₆, allerdings ist der Unterschied im Anteil zu C₉ und C₁₂ nicht sehr groß. Ein leichter Trend, der sich durch den höheren sterischen Anspruch zeigt, ist der gegenüber K2 leicht gestiegene Anteil der höheren Oligomere ab C₃₀. Das macht auch Sinn, da mit noch höherem sterischen Anspruch im Ligandensystem Polymere erzeugt werden.

Tabelle 73: Verteilung der C-Ketten bei der Propenoligomerisation mit Katalysator K3, 20°C, flüssiges Propen

4.6.1 Temperaturabhängigkeit der Propenoligomerisation

In diesem Abschnitt wird wie schon bei den Katalysatoren zuvor der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf das Erscheinungsbild des Reaktionsprofils untersucht.

Eingesetzt wurden ca. 13,5mg Präkatalysator, 1,0ml MMAO im Kalorimeter und 0,4 ml MMAO im Einspritzsystem mit exakt einem Liter flüssigen Propen (Tabelle 74).

Versuch Nummer	Temperatur t [°C]	Präkatalysator (FeLCl ₂)		Co-Katalysator (MMAO)	
		m K1 [mg]	n Fe [10 ⁻⁵ mol]	n Al [10 ⁻³ mol]	Al:Fe
16	0°C	13,4	3,04	3,26	107
17	10°C	13,5	3,07	3,26	106
18	20°C	13,4	3,04	3,26	107
19	30°C	13,6	3,09	3,26	106
20	40°C	13,5	3,07	3,26	106

Tabelle 74: Reaktionsbedingungen für Kalorimeterversuche mit K3, Temperaturreihe

Abbildung 87 zeigt die Reaktionsprofile für die Oligomerisation von Propen bei verschiedenen Temperaturen mit Eisenverbindung K3.

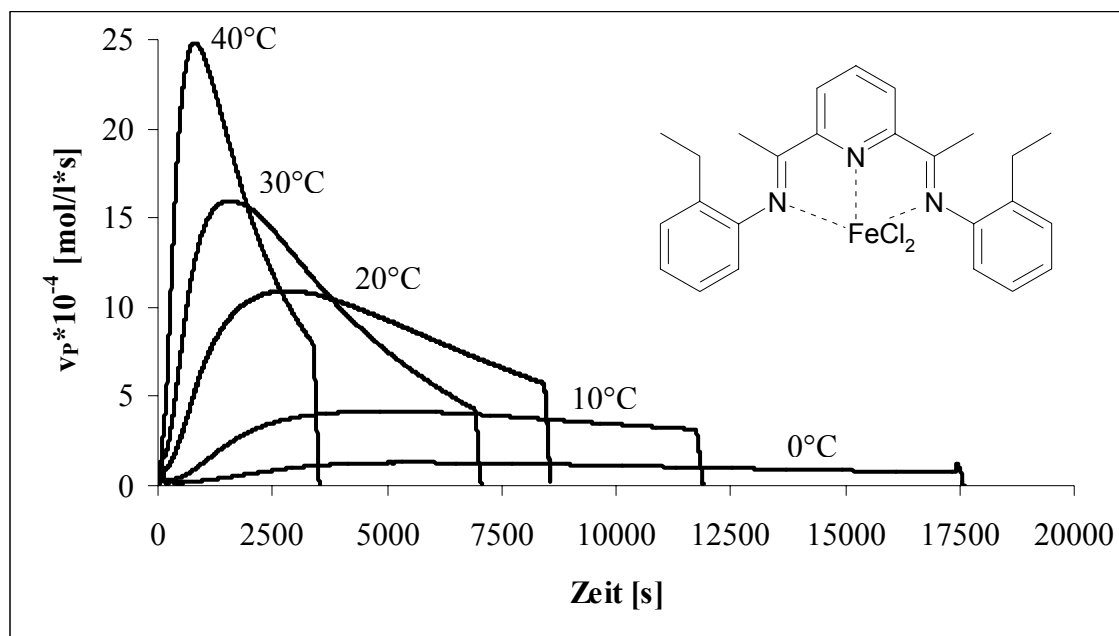


Abbildung 87: Geschwindigkeits-Zeit-Diagramme für die Temperaturreihe mit Katalysator K3

Die Aktivität beim 40°C-Profil ist nach ca. 2000 Sekunden unter die des 30°C-Profiles gefallen und nach gut 4000 Sekunden sogar unter das 20°C-Profil. Somit zeigt auch dieses Katalysatorsystem, genauso wie Katalysator K1 und K2 zuvor, ein vergleichbares Profil bei den unterschiedlichen Temperaturen. Auch der Abfall im abfallenden Teil ist bei

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

allen drei verwendeten Katalysatoren gleich. Einer sehr aktiven Phasen zu Beginn folgt nach Durchschreiten eines temperaturabhängigen Maximums der charakteristische Abfall. Eine kinetische Analyse des abfallenden Teils der Geschwindigkeits-Zeit-Kurven brachte kein eindeutiges Ergebnis, ob es sich um eine Reaktion erster, oder zweiter Ordnung handelt. Bei Temperaturen von 40°C wurde bei allen drei Katalysatoren eine Reaktion erster Ordnung festgestellt. Bei den tieferen Temperaturen konnte kein eindeutiger Zusammenhang mehr bestimmt werden. Teilweise waren die Reaktionen zweiter Ordnung, teilweise konnte gar kein Zusammenhang bestimmt werden. Die Problematik dabei war, im abfallenden Teil den exakten Beginn der Zerfallsreaktion zu bestimmen. Es handelt sich hierbei schließlich um eine komplex zusammengesetzte Reaktion. Wie schon auf Seite 100 beschrieben, setzt sie sich zusammen aus Reaktion von Katalysator und MMAO, der Oligomerisationsreaktion und der Abbruchreaktion. Um nur die Abbruchreaktion zu untersuchen, dürfen die beiden zuerst genannten Reaktionen nicht mehr ablaufen. Da aber gerade bei den tieferen Temperaturen noch alle drei Reaktionen nebeneinander ablaufen, ist die einfache kinetische Analyse der Deaktivierung über den abfallenden Teil nicht möglich.

In Tabelle 75 sind die Ergebnisse der Temperaturreihe mit den wichtigen kinetischen Daten zusammengefasst.

Versuch Nummer	Temp. °C	Ausbeute		maximale Geschw.		Energien	
		Oligomer [g]	umgesetztes Propen [mol]	Zeitpunkt [s]	$v_p \cdot 10^{-4}$ [mol/l*s]	Wärme Q_r [kJ]	Enthalpie ΔH_p [kJ/mol]
16	0	71,1	1,69	5352	1,30	130,68	77,34
17	10	167,2	3,97	5112	4,19	291,11	73,27
18	20	290,2	6,90	2880	10,92	467,60	67,80
19	30	287,9	6,84	1566	15,96	485,02	70,89
20	40	229,1	5,44	798	24,80	375,63	68,99

Tabelle 75: Oligomer- und Reaktionsanalysen der Temperaturreihe zur Propenoligomerisation mit K3

Auffällig ist, dass die Werte für die Reaktionsenthalpie bei den Versuchen 16 und 17, die bei niedriger Temperatur ausgeführt wurden, deutlich nach oben abweichen. Grund für die zu hohe Energie könnte die Erfassung des Abbruchpeaks sein, der aus der exothermen Reaktion von Wasser und MMAO herrührt. Fehlerquelle können auch Kondensationserscheinungen an der Deckelplatte sein. Gerade bei niedrigen Temperaturen können diese auftreten und das Ergebnis durch den zusätzlichen Wärmeeintrag verfälschen. Durch den Einsatz von Ethylenglykol als Kühlmedium, kann es durch die

erhöhte Viskosität bei niedrigen Temperaturen Schwierigkeiten im gleichmäßigen Wärmetransport geben.

Aus den oben dargestellten Geschwindigkeits-Zeit-Diagrammen liest man in Maximum der Profile die Maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei der jeweiligen Temperatur ab. In der folgenden Tabelle sind die relevanten Werte zusammengefasst.

Versuch Nummer	Temperatur			Geschwindigkeit	
	t [°C]	T [K]	1/T	$v_p \cdot 10^{-4}$ [mol/l*s]	ln v_p
16	0	273,15	0,00366	1,30	-8,95
17	10	283,15	0,00353	4,19	-7,78
18	20	293,15	0,00341	10,92	-6,82
19	30	303,15	0,00330	15,96	-6,44
20	40	313,15	0,00319	24,80	-6,00

Tabelle 76: Werte für die Arrhenius-Auftragung, gewonnen aus dem Maxima der Aktivitätsprofile für K3

Gemäß der Angaben von Seite 108 mit Gleichung 19 folgt die Auftragung in ein Arrhenius Diagramm, um die Aktivierungsenergie für die Propenoligomerisation mit Verbindung K3 zu bestimmen.

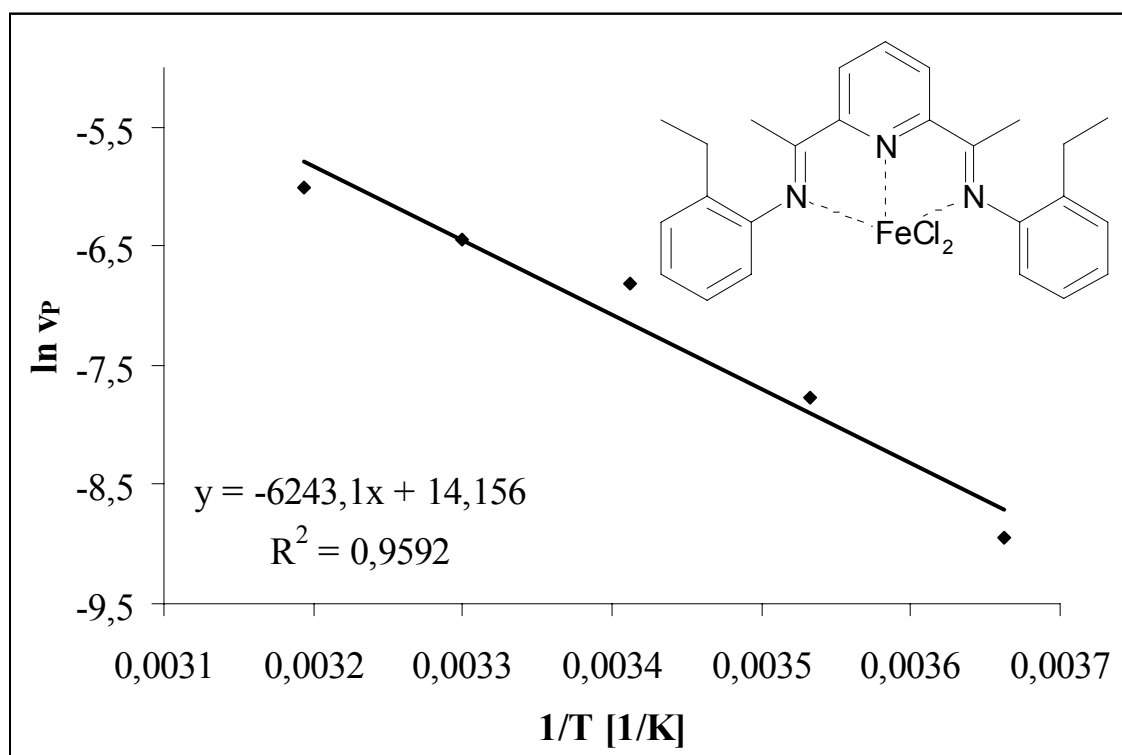


Abbildung 88: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Propenoligomerisation für Katalysator K3 in flüssigem Propen

Für die Aktivierungsenergie ergibt sich so ein Wert von:

$$E = -(-6243,1 \text{ K} * 8,314 \text{ J/K mol}) = \underline{51,91\text{kJ/mol}}$$

Eine Aktivierungsenergie von rund 50kJ/mol liegt noch im Erwartungsbereich. Für eine ähnliche Eisenverbindung mit 2-Methyl-6-isopropylanilin als Iminderivatisierung wurde im Glasreaktor für die Aktivierungsenergie ein Wert von knapp 50kJ/mol ermittelt.^[50] Allerdings erscheint der Wert im Vergleich zur Eisenverbindung K1 (41,15kJ/mol) und K2 (42,29kJ/mol) etwas zu hoch.

4.6.2 Analyse der Dimere

Die Analyse der angefallenen Dimere und Trimere erfolgte bereits ausführlich bei der Besprechung des Katalysatorsystems K1. Im Falle des K3-Systems änderte sich lediglich die Verteilung der Oligomere, die im nächsten Kapitel beschrieben wird.

4.6.3 Temperaturabhängigkeit der Dimerverteilung

Wie schon in Abbildung 87 gezeigt, zeigt die Oligomerisationsreaktion von Propen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Der Einfluss der Temperatur beschränkt sich aber nicht nur auf das Reaktionsprofil, sondern hat, wie in Abbildung 89 zu sehen, auch Auswirkung auf die Mikrostruktur der entstanden Produkte.

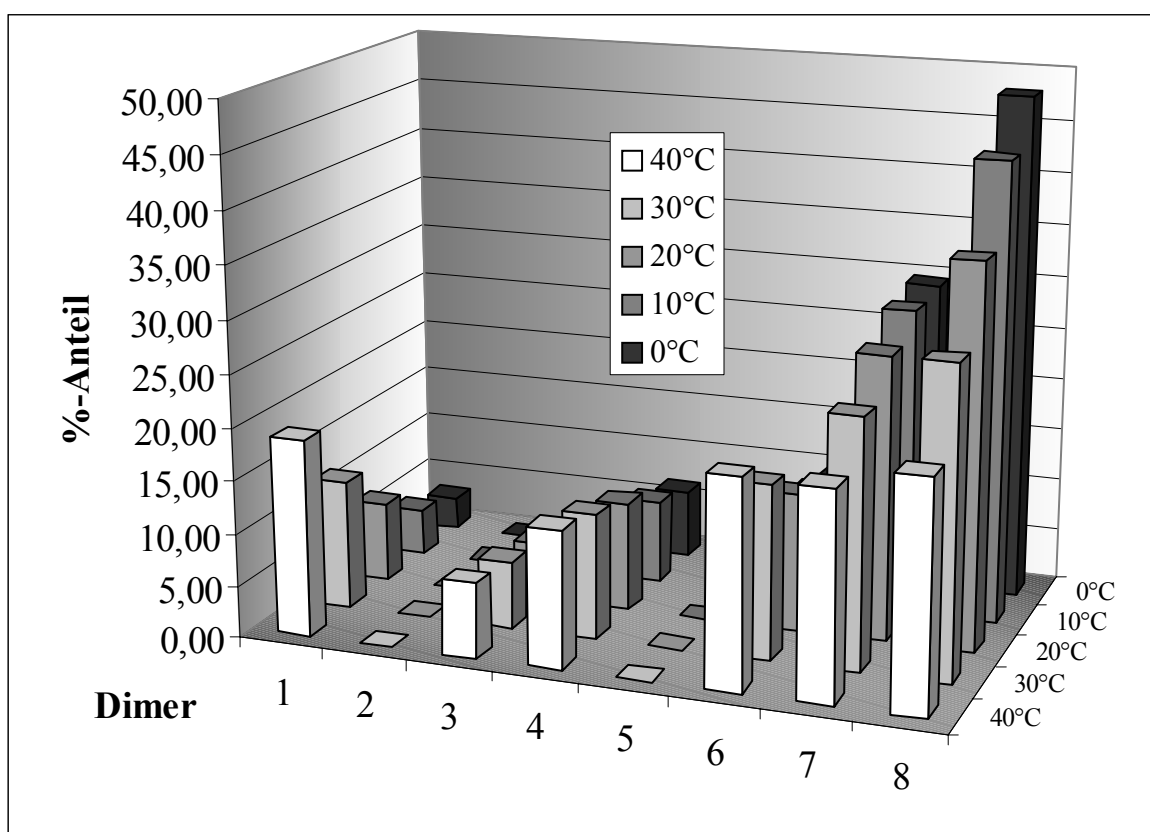


Abbildung 89: Verteilung der Propendimere in Abhängigkeit von der Temperatur, Katalysator K3

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Dimere von 1-8, entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens im Gaschromatogramm, aufgelistet. In Tabelle 77 ist eine Gesamtübersicht der identifizierten Dimere den entsprechenden Zahlen zugeordnet.

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

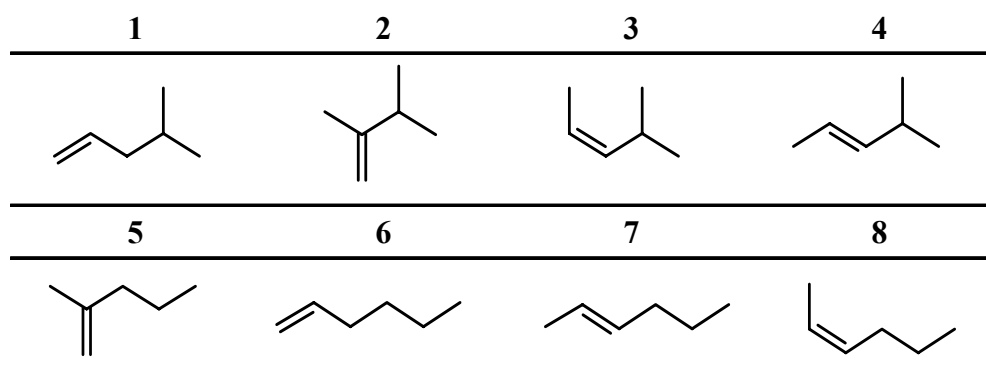


Tabelle 77: Übersicht der Propendimere

Bei 0°C machen die 2-Hexene **7** und **8** den Hauptteil der C₆-Fraktion aus. Ihr Anteil liegt bei über 75%. Das 1-Hexen **6** folgt mit gut 10%-Anteil. Eine untergeordnete Rolle spielen die 4-Methylpentene **1**, **3** und **4**. Mit insgesamt weniger als 10% kommen sie aber dennoch weit häufiger vor als die Vinylidendimere **2** und **5**, die gar nicht nachzuweisen waren. Durch Temperaturerhöhung von 0°C auf 40°C bewirkt man einen Trend, der schon vom Katalysatorsystem K2 bekannt ist, sich hier aber noch ausgeprägter zeigt. Der Anteil der 2-Hexene sinkt stark. Der Anteil des cis-2-Hexens (**8**) fällt von 47% auf gut 20%; der trans-2-Hexen (**7**) Anteil fällt von 28% auf knapp 20%. Interessanterweise geht der Trend bei 1-Hexen (**6**) in die andere Richtung. Wird die Temperatur von 0°C auf 40°C erhöht, so erhöht sich der Anteil des α -Olefins von 10% auf knapp 20%, verdoppelt sich also annähernd.

Bei Temperaturerhöhung steigt der Anteil der sämtlicher Pentene. Das bedeutet, dass bei Temperaturerhöhung der Propeneinbau in die Eisenhydrid Spezies in einem 2,1-Schritt mehr und mehr bevorzugt wird, die 1,2-Propeninsertion hingegen immer unwahrscheinlicher wird.

Unterschiede gibt es nur bei den Steigerungsraten. 4-Methyl-1-penten (**1**) erfährt dabei von 3% bei 0°C bis auf 18% bei 40°C eine Versechsfachung des C₆-Anteils. Nicht so groß ist die Steigerungsrate bei den 4-Methyl-2-pentenen. Hier steigt der Anteil des cis-4-Methyl-2-pentens (**3**) von 3% auf 6%, und der des trans-4-Methyl-2-pentens (**4**) von 6% auf 12%, also jeweils auf das Doppelte.

Daraus lassen sich wieder drei wesentliche Informationen extrahieren:

- Der gegenüber K2 leicht erhöhte sterische Anspruch in ortho-Position des Iminphenyls begünstigt weiter die Bildung der Hexene.
- Eine Temperaturerhöhung favorisiert die Bildung des α -Olefins gegenüber dem 2-Olefin noch stärker, als es noch bei K2 der Fall war, und
- bei einer Temperaturerhöhung ist, wie bei den Hexenen deutlich zu sehen ist, der Abfall im cis-Anteil stärker als im trans-Anteil.

Die Generierung der verschiedenen Olefine wurde schon bei der Untersuchung von Katalysatorsystem K1 und K2 eingehend untersucht. Dabei wurden den anfallenden Propendimeren die vorgeschalteten Eisenalkyle zugeordnet und deren Aufbau beschrieben.

Ausgehend von einer Hydrid-Startspezies, lässt sich ein komplexer mechanistischer Ablauf für die Propendimerebildung mittels Eisenverbindung **K2** aufstellen.

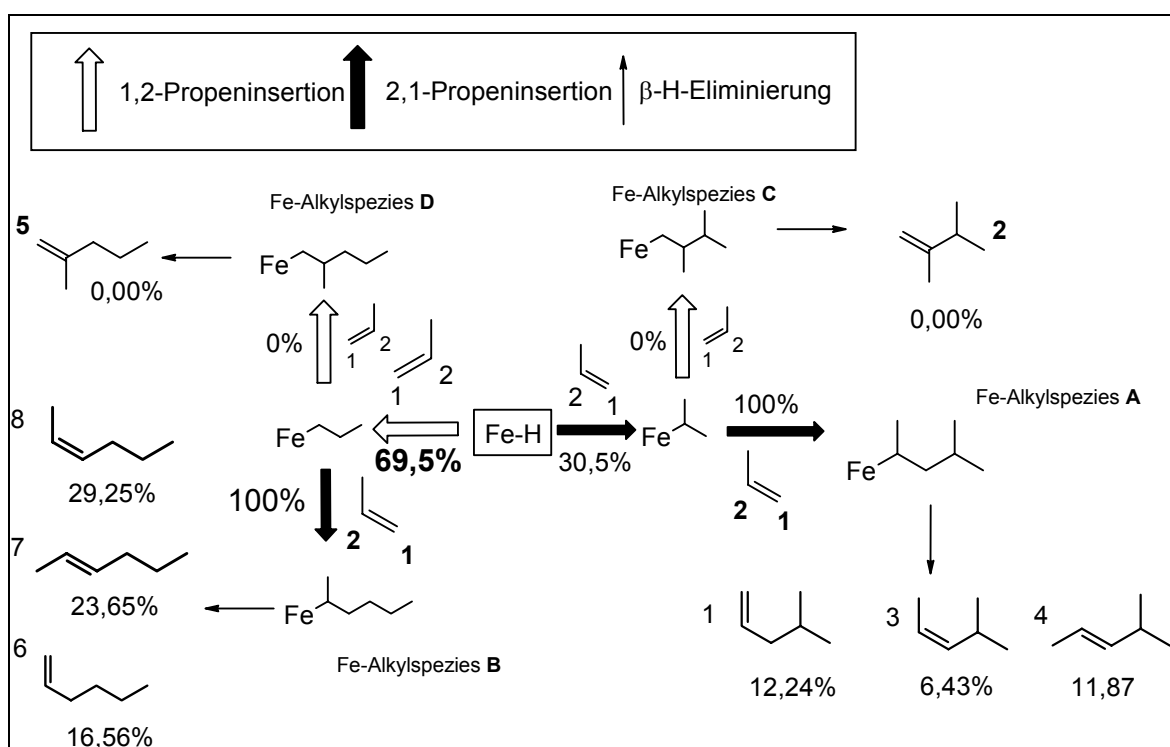


Abbildung 90: Fließschema des Propeneinbaus zur Generierung der Propendimere mit Katalysator K3

Die Prozentangaben unter den Substanzen beziehen sich auf den in der GC-Analyse gefundenen Anteil in der C₆-Fraktion bei einer Reaktionstemperatur von 30°C. Es sind die gleichen, wie schon im Balkendiagramm in Abbildung 89 angegeben.

Mit dem Eisenhydrid in der Mitte der Abbildung wird wie im Fall der Katalysatorsysteme K1 und K2 der Weg durch das Schema begonnen.

Im ersten Schritt ist die 1,2-Propeninsertion mit knapp 70:30 gegenüber der 2,1-Propeninsertion favorisiert. Das entspricht praktisch genau dem Verhältnis, wie es schon beim Katalysatorsystem K2 der Fall war. Der höhere sterische Anspruch der Ethylgruppe gegenüber der Methylgruppe macht sich an dieser Stelle nicht bemerkbar. Deutlich wird der Einfluss aber schon beim nächsten Insertionsschritt. Ganz gleich ob bei der Insertion in eine Eisen-n-propyl-Gruppe, oder in eine Eisenisopropyl-Gruppe, zu 100% findet eine 2,1-Propeninsertion statt und keine weitere 1,2-Insertion. Aus diesem Grund werden weder das Vinyliden **2** noch Vinyliden **5** im Produktgemisch detektiert.

Kommt es also zu einer 1,2-Propeninsertion folgt darauf eine 2,1-Insertion, was zur Bildung der Eisenalkylspezies **B** führt. Aus dieser erfolgt die Eliminierung zu den Hexenen. Bei 30°C fallen dabei 1-Hexen (**6**) zu 16,56%, trans-2-Hexen (**7**) zu 23,65% und cis-2-Hexen (**8**) zu 29,25% an. Kommt es zu Beginn hingegen zu zwei aufeinanderfolgenden 2,1-Propeninsertionen, führt das zur Bildung der Eisenalkyl Spezies **A**. die zur Reihe der 4-Methyl-pentene führt. Ihre Zusammensetzung bei ebenfalls 30°C sind: 4-Methyl-1-Hexen (**1**) 12,24%, cis-4-Methyl-2-penten (**3**) 6,43% und trans-4-Methyl-2-penten (**4**) 11,87% in der C₆-Fraktion.

Beim Vergleich mit Katalysatorsystem K2 (ortho-Methylsubstituiert) fällt auf, dass die Prozentzahlen für die 2-Olefine praktisch konstant geblieben sind. Das heißt, weder die Absolutmenge noch das Verhältnis von cis und trans haben sich geändert. Durch die Erhöhung des sterischen Anspruches im Ligandengerüst hat sich aber der Anteil der 1-Olefine deutlich erhöht.

Im nächsten Abschnitt erfolgt ein übersichtlicher Katalysatorvergleich, in dem die wesentlichen Auswirkungen der Erhöhung des sterischen Anspruches auf die Produktverteilung diskutiert werden.

4.7 Katalysatorvergleich

Abschließend werden zur besseren Übersichtlichkeit die drei Katalysatorsysteme in der unterschiedlichen Kategorien noch mal miteinander verglichen.

4.7.1 Aktivität

Da bei allen Verbindungen Werte bei 30°C vorliegen konzentriert sich die nachfolgende Untersuchung auf diese Temperatur. In Abbildung 91 sind entsprechende Geschwindigkeits-Zeit-Profile für die Propenoligomerisation aus einem Liter flüssigen Propen dargestellt. Die Kurven stammen aus Versuchen der zuvor beschriebenen Temperaturreihen.

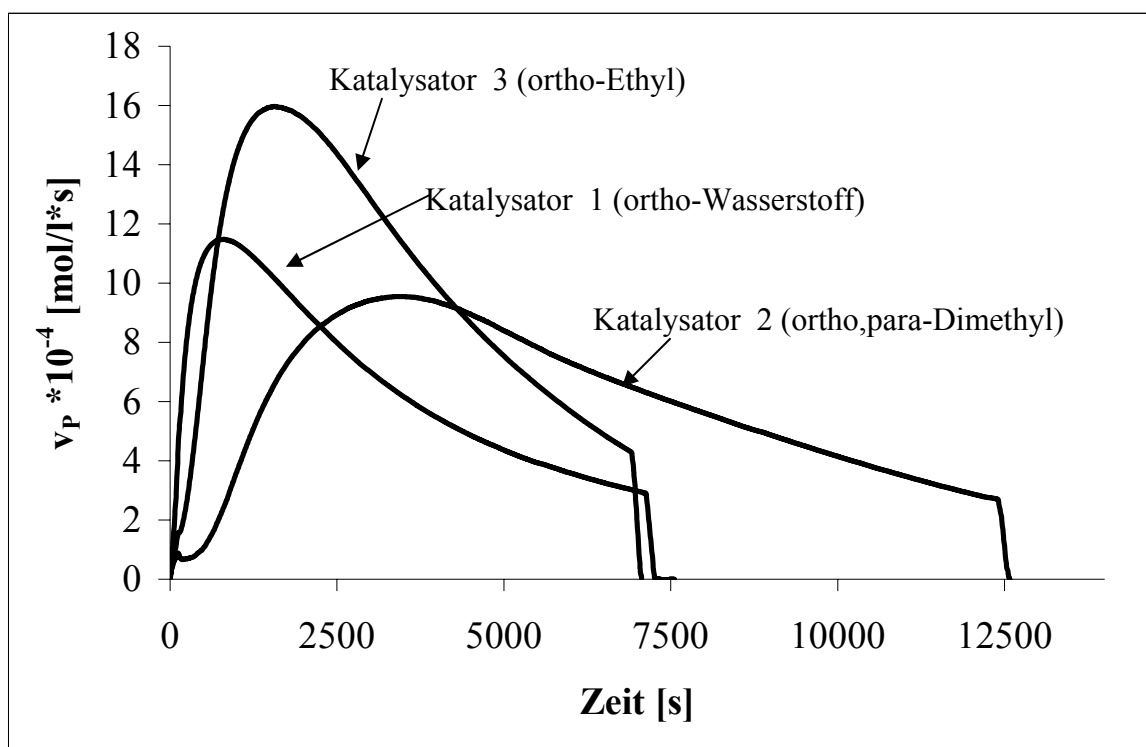


Abbildung 91: Geschwindigkeits-Zeit-Profile der Katalysatoren K1, K2 und K3 im Vergleich bei 30°C

Wie in Abb. 91 zu sehen, liefern die drei Katalysatoren vom Prinzip her ähnliche Profile. Schwierigkeiten in der Vergleichbarkeit ergeben sich zum Einem in der unterschiedlichen Katalysatormenge und zum Anderen in der Verwendung von unterschiedlichen Propenchargen. In der folgenden Tabelle 78 sind die für die Geschwindigkeit charakteristischen Werte aufgeführt. Anhand der normierten Geschwindigkeiten, bei der die maximale Geschwindigkeit durch die Stoffmenge des

4. Oligomerisationen in flüssigem Propen

verwendeten Katalysatorsystems dividiert wurde, kann man eine Wichtung der Reaktionsgeschwindigkeit vornehmen.

	eingesetzte Stoffmenge $\times 10^{-5}$ [mol]	maximale Geschw. $\times 10^{-4}$ [mol/l*s]	normierte maximale Geschw. [1/l*s]	nach wieviel Sekunden
Katalysator 1	5,91	11,48	19,42	810
Katalysator 2	4,11	9,55	23,24	3450
Katalysator 3	3,09	15,96	51,65	1566

Tabelle 78: Vergleich von Katalysatormengen und ermittelten Aktivitäten

Katalysator 3 (2-Ethyl Substitution) zeigt deutlich die höchste normierte Geschwindigkeit. Augenscheinlich geht dies schon aus den Reaktionsprofilen hervor, bei denen er mit Abstand den höchsten Wert erreicht. Bei Katalysator 2 liegt der Wert nur geringfügig über dem von Katalysator 1. Auch wird das Maximum für die Geschwindigkeit zu einem deutlich späteren Zeitpunkt erreicht. Offensichtlich ist es in dieser Versuchsreihe zu einer leichten Desaktivierung gekommen. Möglicherweise ist das Wechseln der Propen-Flasche ein Grund für diese Entwicklung. Es stellte sich während der Experimente heraus, dass die Qualität der Propenchargen durchaus Unterschiede aufwies. Bei Katalysator K2 fällt nach dem kleinen Peak, der durch den Einspritzvorgang zustande kommt, die Aktivität ab und beginnt erst nach ca. 400-500 Sekunden zu steigen. Anders ist es in den Fällen von Katalysator 1 und 3. Dort schließt sich die Aktivitätskurve direkt an den Einspritzvorgang an. Dass der Effekt eventuell auch von der para-Substitution mit der Methylgruppe herrührt, ist nach den Erkenntnissen aus dem Kapitel mit der Ligandenvariation wohl auszuschließen. Dort wurden Substitutionen mit Chlor in 2- und 4-Position in Anilinrest untersucht und es kam nicht zu solch einem Phänomen.

Generell kann man sagen, dass die Reaktivität der Katalysatoren durch den leicht wachsenden sterischen Anspruch steigt.

4.7.2 Produktverteilung

Wieder bei 30°C wird der Einfluss des Ligandensystems auf die Produktverteilung der Propendimere untersucht. In Abbildung 92 erfolgt eine Gegenüberstellung der Katalysatorsysteme.

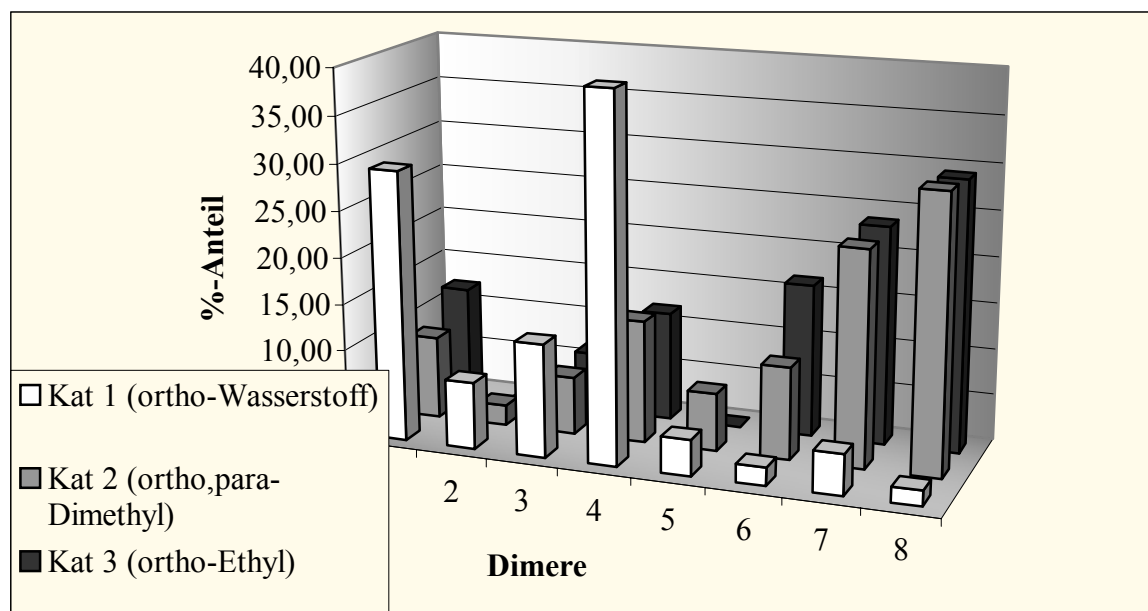


Abbildung 92: Verteilung der Propendimere in Abhängigkeit vom Katalysator, Temperatur 30°C

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Dimere von 1-8, entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens im Gaschromatogramm, aufgelistet. In der folgenden Tabelle 79 ist eine Gesamtübersicht der identifizierten Dimere den entsprechenden Zahlen zugeordnet.

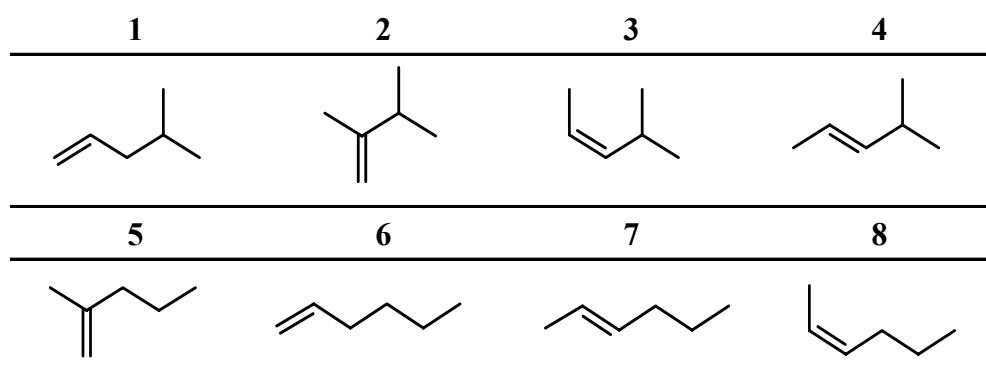


Tabelle 79: Übersicht der Propendimere

4.7.3 Auswertung und Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle 80 sind neben den Prozentangaben der gebildeten Dimere auch die Verhältnisse von trans-/cis-Produkten sowie die von 2- zu 1-Olefinen angegeben.

Dimer	Kat 1 (ortho-H)	Kat 2 (ortho-Me)	Kat 3 (ortho-Et)
1	29,19	8,97	12,24
2	7,22	2,18	0,00
3	12,27	6,24	6,43
4	39,35	13,26	11,87
5	3,91	6,24	0,00
6	2,00	10,03	16,56
7	4,40	23,27	23,65
8	1,66	29,82	29,25
Penten/Hexen-Verhältnis	10,03	0,45	0,44
2-/1-Olefin (Pentene)	1,77	2,17	1,49
trans/cis (Pentene)	3,21	2,13	1,85
2-/1-Olefin (Hexene)	3,03	5,30	3,20
trans/cis (Hexene)	2,64	0,78	0,81

Tabelle 80: Analyse der Dimerverteilung bei den verschiedenen Katalysatoren, 30°C, 1 Liter flüssiges Propen, Kat.-/Co-Kat.-Mengen entsprechend Daten aus Tabellen der jeweiligen Temperaturreihen

Deutlich unterscheidet sich die Propendimerenverteilung vom unsubstituierten Katalysator 1, den in ortho-Position mit einer Methyl-Gruppe substituierten Katalysator K2, und den mit einer ortho-Ethyl-Gruppe substituierten Katalysatoren K3. Treten beim Katalysator 1 hauptsächlich die 4-Methylpentene **1,3** und **4** auf, so werden mit den sterisch leicht anspruchsvolleren Liganden am Eisen vornehmlich die Hexene **6** bis **8** gebildet. Das spiegelt sich eindrucksvoll im Penten/Hexen-Verhältnis wider, das bei Kat 1 bei 10,03 liegt und für Kat 2 und 3 auf 0,45 fällt. Der Grund hierfür liegt im ersten Propen-Insertionsschritt. Bei Kat 1 findet im ersten Schritt noch zu 88% eine 2,1-Propeninsertion statt, wohingegen bei den beiden anderen Katalysatoren im ersten Schritt zu knapp 70% die 1,2-Propeninsertion favorisiert wird.

Die Pentene werden in zwei Unterkategorien unterteilt. In der ersten geht es um das Verhältnis von 2-Olefinen zu 1-Olefinen. Die Werte bewegen sich, ohne einen besonderen Trend zu zeigen, zwischen 1,49 und 2,17. Ein sterischer Einfluss auf die Verteilung ist hier kaum auszumachen, wohl aber bei dem Verhältnis von trans- und cis-Olefin. Lag der Wert für diesen Quotienten bei Katalysator 1 noch bei 3,21 fällt er bei Katalysator 2 auf 2,13 und weiter auf 1,85 bei der Oligomerisation mit Katalysator 3. Der größer werdende

sterische Anspruch im Ligandensystem bewirkt also eine Verschiebung zum cis-Olefin im Bereich der 4-Methyl-2-pentene.

Beim Blick auf die Hexene fällt auf, dass diese bei der Verwendung von K1 kaum im Produktgemisch auftreten. Da sich auf niedrigem Niveau Fehler in der Dimeranalyse gerade bei der Quotientenbildung drastisch auswirken können, wird der Wert für das 2-/1-Olefin Verhältnis und das trans/cis Verhältnis bei K1 außer Acht gelassen.

Bei der Betrachtung von Kat 2 und Kat 3 fällt sowohl in Abb.92 als auch in Tabelle 80 auf, dass bei praktisch gleichbleibendem trans/cis Niveau (0,78 und 0,81) der Quotient 2-/1-Olefin von 5,30 deutlich bei K2 auf 3,20 bei K3 fällt. Weiter fällt auf, dass bei den Hexenen das cis-Isomer gegenüber dem trans-Isomer bevorzugt gebildet wird. Lag das Verhältnis bei den Pentenen noch bei 2:1 für das trans-Isomer, so ändert sich das Verhältnis nach 3:4 gegen das trans-Isomer bei den Hexenen. Der leicht steigende sterische Anspruch liefert keine Begründung hierzu, da das Verhältnis bei den Pentenen ganz anders aussieht. Die Unterschiede werden offenbar durch die unterschiedlichen Alkylketten am Eisen in Kombination mit dem sterischen Anspruch des Ligandensystems ausgelöst, aus denen die 4-Methyl-2-pentenen bzw. den 2-Hexenen hervorgehen. In der folgenden Abbildung 93 ist der Unterschied dargestellt.

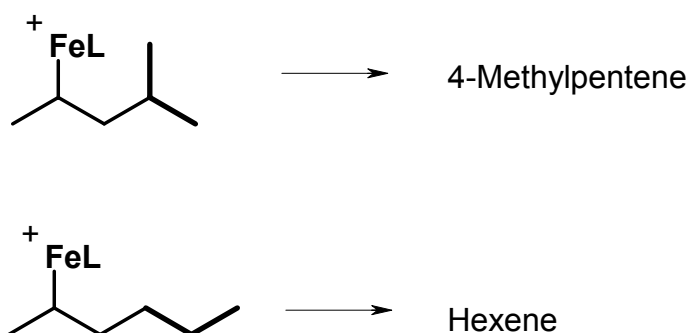


Abbildung 93: Eisenalkyle, die der Elimination zu den Pentenen (oben) und den Hexenen (unten) vorausgehen

Im oberen Fall liegt eine Isopropyl Endgruppe (fettgedruckt) am Alkylrest vor, im unteren eine n-Propyl Gruppe (fettgedruckt). Im oberen Fall erfolgt die Eliminierung bevorzugt in Richtung zum trans- Olefin, im unteren Fall wird bevorzugt zum cis-Olefin eliminiert. Der Grund hierfür muss in einer Wechselwirkung zwischen der Alkylkette am Eisen und dem Raumanspruch des Ligandengerüsts zu suchen sein. An dieser Stelle würden sich theoretische Arbeiten anbieten. Offenbar wirken sich Unterschiede im sterischen Anspruch des Alkyls auf die Geometrie der Eliminierungsreaktion aus.

5. N₄-Biphenyldiimidopyridin Eisen(II) Katalysatoren

Solange man Pläne schmiedet,
gehört man nicht zum alten Eisen.

*Werner Mitsch (*1936), deutscher
Aphoristiker*

5.1 Einleitung

Beschränkte sich im bisherigen Verlauf der Arbeit die Untersuchung nur auf Katalysatoren mit dreizähligen Liganden, wird jetzt ein Eisen-System untersucht, das einen vierzähligen Liganden trägt. Eingeführt wurden diese Komplexe von C. Vedder während seiner Dissertation bei Prof. H.-H. Brintzinger an der Uni Konstanz.^[78] In dieser Arbeit synthetisierte und charakterisierte Ch. Vedder zahlreiche Eisen-, Chrom- und Kobalt-komplexe mit diesem Liganden. Anschließend führte er mit diesen Komplexen Ethenpolymerisationsversuche durch, wobei allerdings nur unreproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden. Daher wurden einige dieser Katalysatoren (Abbildung 88) in dieser Arbeit eingehend untersucht

5.2 Ergebnisse

Folgende Systeme wurden verwendet und auf reproduzierbare Arbeitsweise untersucht.

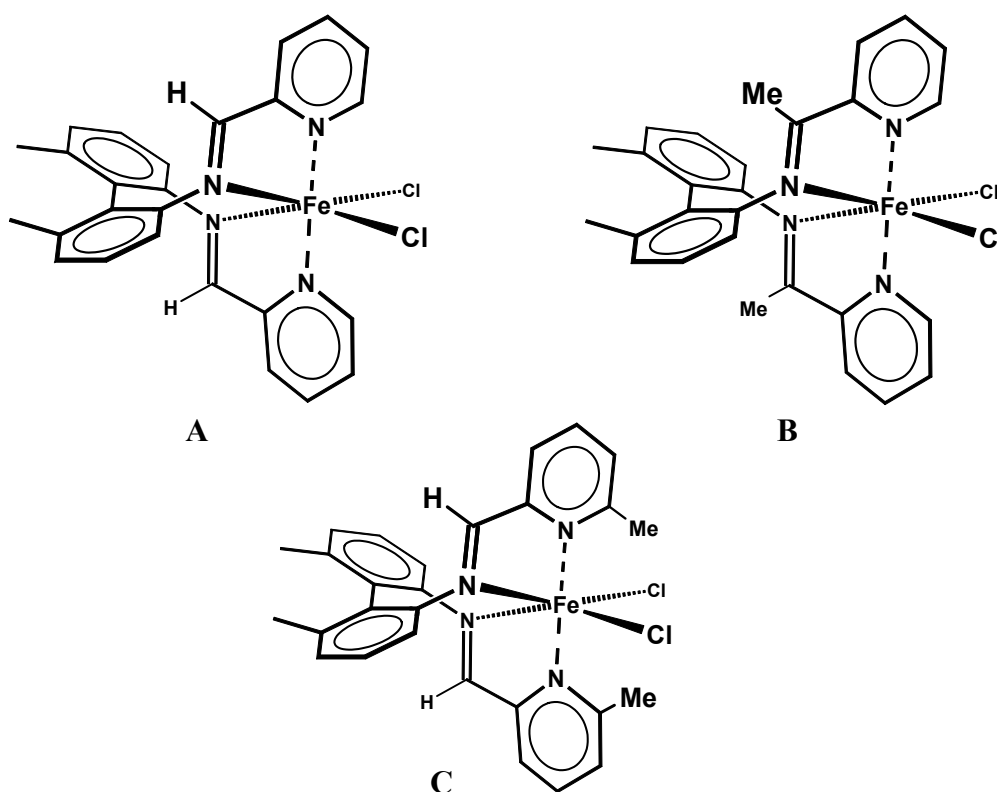


Abbildung 94: Übersicht der eingesetzten N₄-Liganden A,B und C

Eingesetzt wurden die Katalysatoren in einem 250ml Büchi Glasreaktor (siehe experimenteller Teil). Die Reaktionsbedingungen sind in folgender Tabelle 81 zusammengestellt.

Versuch	Kat. n	[μmol]	Kat/Co-Kat (MAO)	T [$^{\circ}\text{C}$]	Monomer [bar]	Ausbeute [mg]	Bemerkung
1	A	29,8	100:1	30	Ethen [2]	60	US-Bad
2	A	27,5	300:1	40	Ethen [4]	Spuren	US-Bad
3	A	38,7	30:1	20	Ethen [4]	Spuren	US-Bad
4	A	18,4	1000:1	40	Ethen [2]	Spuren	US-Bad
5	A	34,0	70 (MMAO)	30	Propen [2]	0	US-Bad
6	A	26,3	1eq K ⁺ +0,5ml TIBA	30	Propen [2]	0	US-Bad
7	A	94,7	3+3ml (100:1)	25	Ethen [>30]	Spuren	US-Bad
8	A	73,5	3ml (5min) 70:1	40	Ethen [>30]	0	US-Bad
9	A	45,2	3+20ml (865:1)	40	Ethen [>30]	45	US-Bad (Faden)
10	A	40,8	2ml (1min) 85:1	25	Ethen [>30]	160	ohne US-Bad
11	A	69,4	3ml (5min) 73:1	10	Ethen [>30]	60	ohne US-Bad
12	A	60,7	3ml (5min) 85:1	20	Ethen [>30]	40	mit US-Bad
13	B	50,1	3ml (5min)	25	Ethen [>30]	0	ohne US-Bad
14	C	42,2	3ml (5min)	25	Ethen [>30]	0	ohne US-Bad
15	A	47,4	1,5ml (5min)	0	Ethen [>30]	100	ohne US-Bad

Tabelle 81: Versuchsbedingungen und Resultate der Ethen bzw. Propenpolymerisation, 110ml Toluol, Reaktionsdauer 4 Stunden, Zeitangabe bei Kat/Co-Kat ist Vorreaktionszeit Kat/Co-Kat., K⁺:Ph₃C[B(C₆F₅)₄]; US-Bad: Behandlung im Ultraschallbad

In den ersten Versuchen (1 bis 4) wurde die eingewogene Katalysatormenge in 120 ml Toluol suspendiert im Reaktor vorgelegt. Damit eine gute Verteilung des unlöslichen Katalysators gewährleistet werden kann, wurde dieser vor dem Einbringen in den Reaktor in einem Ultraschallbad fein dispergiert. Somit wird erreicht, dass sich keine größeren Agglomerate mehr im Toluol befinden, sondern feinste Katalysatorpartikel gleichmäßig verteilt sind. Eine Aktivierung dieser feinen Suspension mit MAO bewirkte keine signifikante Aktivität des Systems. Nur bei Versuch 1 konnten nach mehreren Stunden gut 60mg Polyethylen isoliert werden. Bei allen weiteren Versuchen konnte kein Produkt gewonnen werden, obwohl einzelne winzige Flocken in der Lösung zu sehen waren. Das Al:Fe-Verhältnis wurde in weiten Grenzen von 30:1 bis rund 1000:1 variiert, ohne dass dieses einen Einfluss auf die Reaktivität hätte. Bei den nächsten beiden Versuchen 5 und 6 wurde der Versuch unternommen, Propen zu polymerisieren. Dabei wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden aktiviert. Zum Einen wurde bei Versuch 5 MMAO eingesetzt, zum Anderen bei Versuch 6 die Eisenverbindung zunächst mit einem Äquivalent Tritylborat voraktiviert und anschließend noch mit 0,5ml TIBA versetzt. Keine der beiden Methoden zeigte Aktivität und führte zu Polymeren. Diese Versuche hatten bis dahin gemeinsam, dass sie im Glasreaktor durchgeführt wurden, so dass eine Beobachtung des Einspritzvorgangs und der damit verbundenen Aktivierung möglich war. Dabei konnte die

von Vedder gemacht Beobachtung bestätigt werden, dass eine Farbänderung ins intensiv Grüne stattfindet. Der feinsuspendierte Präkatalysator, der im Toluol zunächst fast farblos erscheint, wird nach Zugabe des Co-Katalysators gelöst und verteilt sich homogen mit grüner Farbe.

Die nächsten Versuche (7 bis 15) wurden in einem Hochdruck Stahlautoklaven durchgeführt, um durch den hohen Druck die Monomerkonzentration deutlich zu erhöhen. Bei den ersten beiden Versuchen (7 und 8) ergaben sich praktisch keine Unterschiede zu den vorherigen Versuchen. Bei Versuch 8 wurde zusätzlich eine Vorreaktionszeit von 5min zwischen Eisenverbindung und MAO dem Einspritzvorgang vorangestellt. Aber auch diese Maßnahme erwies sich als nicht wirksam, eine Aktivierung des Komplexes herbeizuführen.

Zum ersten Mal konnte wieder bei Versuch 9 Polymer isoliert werden. Beim Öffnen des Reaktors nach der Reaktion fand sich am Temperaturfühler, der in die Reaktionslösung eintaucht, ein Polymerfaden, der insgesamt 45mg wog. Im Vergleich zu den vorherigen Versuchen also gut isolierbare Mengen. Wie kam es nun zu diesem Polymerfaden? Offensichtlich hatten sich Katalysatorpartikel am Temperaturfühler abgeschlagen und langsam angereichert und dann auf irgendeine Weise genügend aktive Spezies gebildet. Dieser Frage wurde in den nächsten Versuchen nachgegangen.

Im Vergleich zu den vorherigen Versuchen wurde die Katalysatorvorbereitung jetzt abgeändert. Nicht wie zuvor eine Suspension der Eisenverbindung vorzulegen, diese zu sättigen und anschließend durch Einspritzen des Co-Katalysators zu aktivieren, wurde die Eisenverbindung jetzt in einer Vorreaktion direkt mit MAO versetzt. Dabei bildete sich ein zäher, schwarzer Schlamm dort, wo das MAO in Kontakt mit den Präkatalysatorpartikeln kam. Dieser „Sumpf“ wurde in die untere Einspritzkammer gehiebert, was aufgrund der Zähigkeit und Unlöslichkeit nicht vollständig gelang und in den Reaktor eingeschossen. Wie sich deutlich bei den Versuchen 10 und 11 zeigte, fanden sich bei diesen nach dem Abbruch der Reaktion 160mg bzw. 60mg an Polymer. Offenbar bleibt durch den Verzicht auf das Ultraschallbad zur feinen Suspendierung mehr katalytisch aktive Spezies erhalten. Bei den Versuchen 1 und 12, bei denen das Ultraschallbad zum Einsatz kam, blieben wohl „durch Zufall“ aktive Spezies erhalten und bewirkten die Polymerbildung.

In der nächsten Versuchsreihe wurden die zwei anderen, sterisch leicht modifizierten Eisenverbindungen (B und C) eingesetzt, die trotz Verzicht auf das Ultraschallbad keine Aktivität zeigten. Im letzten Versuch (15) erfolgt wieder ein Experiment mit Katalysator A, der diesmal bei 0°C und 30bar 100mg Polyethylen liefert.

Wird also das Ultraschallbad eingesetzt, so wird in den meisten Fällen kaum Polymer gefunden. Durch den Einsatz wird die Eisenverbindung so fein verteilt, dass es praktisch keine Cluster oder Ansammlungen des Präkatalysators gibt. Nach Aktivierung entsteht ein löslicher Komplex, so dass zu vermuten ist, dass nach Zusatz von MAO praktisch „isolierte Eisenkomplexe“ vorliegen. Diese scheinen inaktiv zu sein, da sich bei homogener Verteilung praktisch keine Aktivität ergab.

Anders liegt der Fall, wenn man auf den Einsatz vom Ultraschallbad verzichtet. Dabei bildet sich ein zäher, schwarzer Schlamm. In diesem befinden sich offenbar die katalytisch aktiven Zentren, die für die Polymerisation verantwortlich sind. Es scheint so, als ob die Nähe von mehreren Eisenzentren nötig ist, um diese aktiven Zentren zu generieren. Wie diese allerdings aussehen, muss das Ziel weiterer Untersuchungen sein. Möglicherweise geht ein Arm des Liganden an einem Komplex auf und koordiniert ein „Nachbareisen“. So entstehen ein fünffach und ein dreifach koordinierter Komplex. Letzterer dürfte den in dieser Arbeit ausführlich beschriebenen Bisiminpyridin-Systemen ähnlich sein, die sich durch hohe Aktivität auszeichnen.

5.2.1 GPC-Analysen

Von den isolierten Polyethylenen wurden anschließend Hochtemperatur GPC-Messungen durchgeführt, um sich ein Bild von der Molmassenverteilung zu machen und mit den bekannten Bisiminpyridin-Systemen zu vergleichen. Wie im folgenden Elugramm anhand des RI-Signals zu sehen ist, ergaben sich nicht nur ein Molmassenbereich für die Verteilung der PE-Ketten, sondern mindestens drei Bereiche, wie in Abbildung 95 zu sehen ist. Das spricht für mindestens drei verschiedene polymerisationsaktive Zentren.

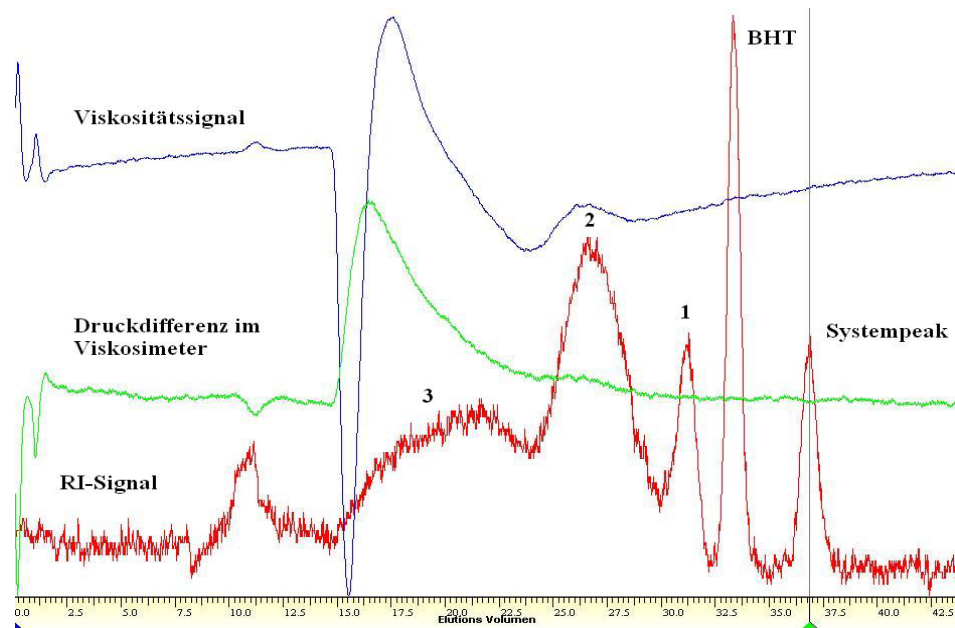


Abbildung 95: GPC-Eluogramm mit Viskositätssignal, Differenzdruck und RI-Signal

Die obere Kurve steht für das Viskositätssignal, welches die hochmolekularen Polymere erfasst. Das zweite Signal stellt die Druckdifferenz zwischen Viskosimeter Ein- und Ausgang dar, woraus nach dem Prinzip einer Wheatstone'schen Brücke über die Viskosität das Viskositätsmittel der Molmasse berechnet werden kann. Im untersten Signal, das den Brechungsindex darstellt, ist die Mischung nach dem Anteil der Einzelkomponenten aufgelöst. Und genau dieses Signal zeigt die Vielfalt der Polymermischung (Bereiche 1 bis 3). Der Systempeak zum Ende ist ein Artefakt aus dem Einspritzvorgang und taucht immer beim gleichen Elutionsvolumen auf. Aus diesem Grund wird eine GPC-Messung auf diesen Peak geeicht. Bei gut 33ml taucht der BHT-Peak auf, der das dem Eluent zugesetzte Ionol detektiert. Dieses wird als Antioxidanz zugesetzt, um einen schnellen Abbau der Polymere bei den drastischen Bedingungen von 160°C zu verhindern. Das obige Eluogramm stammt vom Polymer aus Versuch 15, weil hier die einzelnen Bereiche am besten aufgelöst waren. Bei den anderen Polymeren waren im Prinzip auch alle drei Molmassenbereiche vorhanden, gingen aber zum Teil ineinander über und konnten aus dem Grund nicht exakt ausgewertet werden, wie in der folgenden Tabelle 82 bei Versuch 1 und 9 zu sehen ist.

Versuch	Komponente	M _w	M _n	M _w /M _n	Bedingungen
1	1	215	150	1,43	30°C/2bar
	2	n.b.	n.b.	n.b.	
	3	n.b.	n.b.	n.b.	
9	1	591	216	2,74	40°C/30bar Faden
	2	n.b.	n.b.	n.b.	
	3	2260000	863000	2,62	
10	1	167	130	1,28	25°C/30bar
	2	6264	3653	1,71	
	3	2106700	324320	6,50	
11	1	179	138	1,30	10°C/30bar
	2	6300	3705	1,70	
	3	1577700	254670	6,20	
12	1	168	135	1,24	20°C/30bar
	2	8555	5160	1,66	
	3	1689000	251620	6,71	
15	1	176	142	1,24	0°C/30bar
	2	6981	4104	1,70	
	3	2268800	320080	7,09	

Tabelle 82: GPC Auswertung der untersuchten Polymere

Die drei angesprochenen Molmassenbereiche treten mehr oder weniger gut isolierbar bei allen angefallenen Polymeren auf. Komponente **1** ist ein Oligomer mit einer Molmasse zwischen $M_n \sim 140$ und $M_w \sim 180$ und einem Polydispersitätswert (M_w/M_n) von ca. 1,3. Eine Ausnahme ist das Polymergemisch aus Versuch 9 (Polymerfaden), das einen M_w -Wert von knapp 600 und eine Polydispersität (PDI) von 2,7 aufweist. Bei Komponente **2** handelt es sich um eine niedermolekulare Polymerfraktion mit Molmassen von unter 10000 und einem PDI von rund 1,7. Die Molmassen liegen dabei zufällig in dem Bereich, in dem auch die Polyethylene bei der Verwendung von sterisch nicht allzu anspruchsvollen Bisiminopyridin-Eisen(II)-Komplexen liegen. M_w -Werte von über 2 Millionen werden bei Komponente **3** nachgewiesen. Solche Werte sind sonst nur von traditionellen Ziegler-Katalysatoren bekannt, die ultrahochmolekulares Polyethylen erzeugen. Der PDI ist mit Werten zwischen 6 und 7 als breit zu bezeichnen. Eine Ausnahme bildet hier wieder der mit Versuch 9 erzeugte Polymerfaden. Im hochmolekularen Bereich liegt der M_w -Wert zwar im Bereich der anderen Polymere, aber der M_n -Wert von 863000 liegt doch deutlich über dem der anderen Versuche. Dies resultiert schließlich in einer viel engeren Molmassenverteilung von 2,62. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Aktivität hier nicht auf nur ein aktives Zentrum zurückzuführen ist, sondern dass wir es hier mit mindestens drei

verschiedenen Zentren zu tun haben müssen. Wie diese aber aussehen, muss Ziel weiterer Untersuchungen bleiben.

5.3 Deutung

Es scheint aber sicher, dass der alkylierte Einzelkomplex inaktiv ist, da im Falle einer kationischen Alkylspezies keine Koordinationsstelle für ein angreifendes Monomer zugänglich ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Stelle vom Kohlenstoff der wachsenden Kette und die andere von einem β -agostischen Wasserstoff besetzt wird, wie in der folgenden Abbildung 96 zu sehen ist.

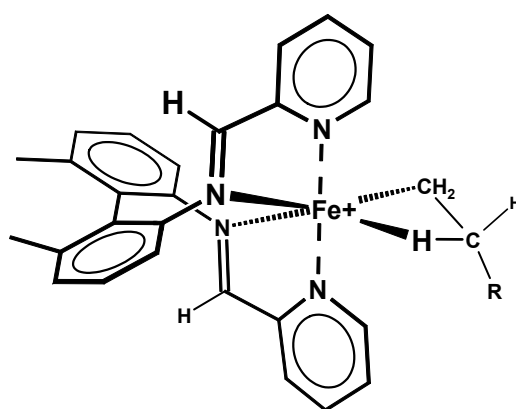


Abbildung 96: möglich Struktur des inaktiven isolierten Eisenalkyl Kations

Somit steht für das angreifende Monomer keine Koordinationsstelle mehr für die Insertion zur Verfügung. Vermutlich muss für die insertionsfähige Spezies eine Koordinationsstelle, z.B. am Pyridin freigemacht werden. Dies kann passieren, wenn durch räumlich Nähe zu einem anderen Eisenzentrum ein Pyridinring jetzt zu einem "fremden" Eisenzentrum bindet. Somit würden, wie schon zuvor vermutet, eine dreifach und eine fünffach koordinierte Spezies entstehen, wie sie in Abbildung 97 zu sehen sind.

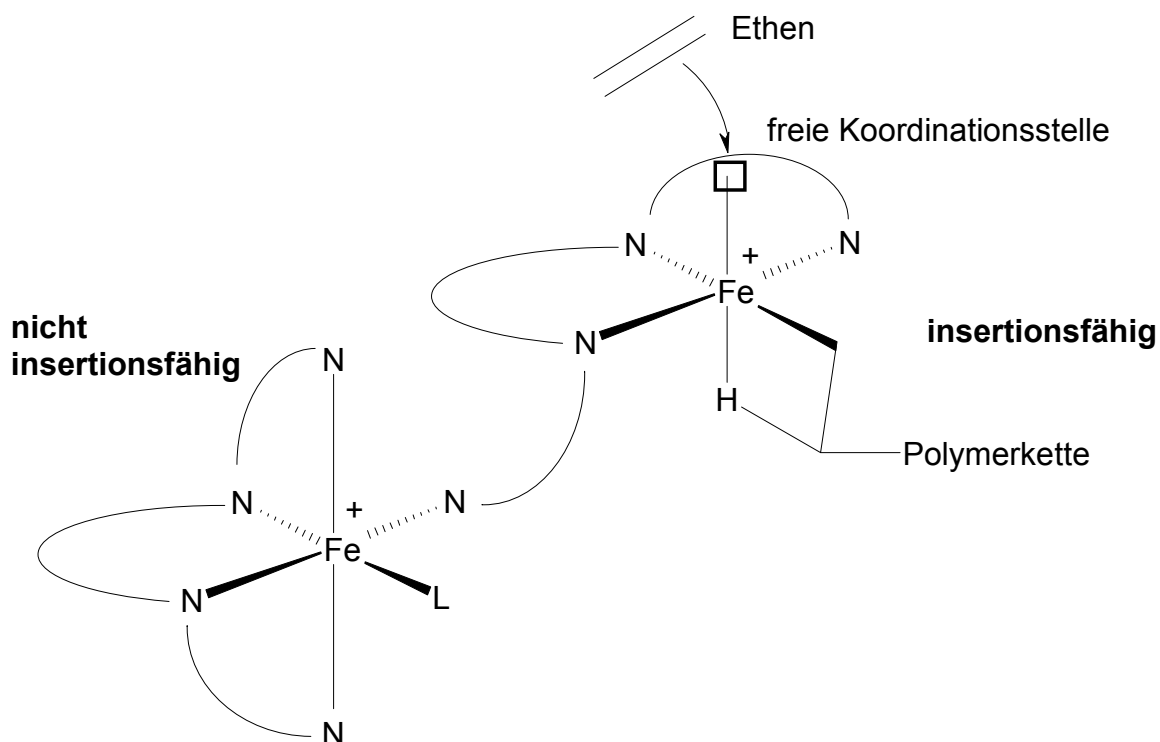


Abbildung 97: möglicher Mechanismus zur Generierung eines insertionsfähigen N₃-Eisenalkyl Kations

Im rechten Teil der Abbildung 97 liegen zwei Imin-Stickstoffe und ein Pyridin-Stickstoff in einer quadratischen Ebene. Die drei übrigen meridionalen Koordinationsstellen werden wie folgt besetzt. In der oberen, axialen Position ist die Koordinationsstelle für das Ethen. In der Ebene befindet sich die CH₂-Gruppe des zuletzt insertierten Ethens und in der unteren, axialen Position der β -agostische Wasserstoff der wachsenden Polymerkette.

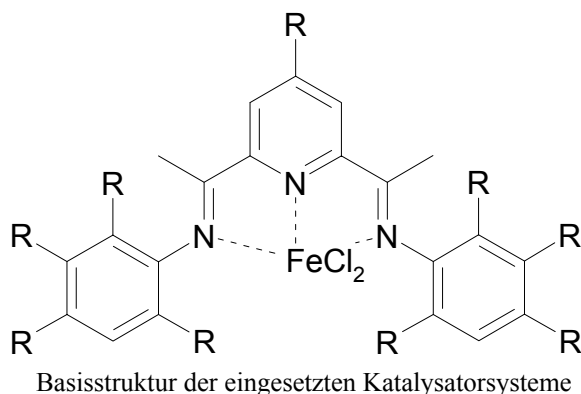
Wie gesagt, handelt es sich hierbei nur um eine Vorstellung der Vorgänge zur Bildung einer aktiven Spezies. Durch die Synthese von z.B. zweikernigen Eisenkomplexen mit 8-fach koordinierenden Liganden wäre es möglich, sich diesem Problem zu nähern, was im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr vorgenommen wurde.

6. Zusammenfassung

Wenn du einen Weg ohne
Hindernisse findest, führt er
wahrscheinlich nirgends hin.

Unbekannt

6.1 Zusammenfassung



Die vorliegende Arbeit befasste sich mit dem Mechanismus der α -Olefin Oligo- und Polymerisation mit dem oben gezeigten Bisiminpyridineisen(II)chlorid Katalysatorsystem. Durch die Vielzahl von Möglichkeiten für eine Substitution am untersuchten Bisiminpyriden-Ligandensystem hat man breite Möglichkeiten, den α -Olefin Anteil und die C-Kettenlänge zu variieren. Alle Positionen, die mit einem „R“ gekennzeichnet sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit durch verschiedenste Gruppen substituiert. Dabei wurden zwei Konzepte verfolgt. Zum Einen wurde der sterische Einfluss in den ortho-Positionen der Phenylringe analysiert, zum Anderen wurde der elektronische Einfluss von Substituenten in sterisch nicht beeinflussenden Positionen untersucht. Hervorzuheben sind dabei die Substitutionen in 4-Position des Pyridinringes.

Man kann zusammenfassen, dass ein größerer sterischer Anspruch in einer ortho-Position des Iminphenyls die C-Kettenlänge und den α -Olefin-Anteil erhöht. Die C-Kettenlänge beginnt aber immer schon mit einem C₄-Anteil. Substituiert man hingegen beide ortho-Positionen, werden keine Oligomere mehr gebildet, sondern Polymere mit Molmassen bis 50000. In Abbildung 29 auf Seite 41 ist dieser Sachverhalt illustriert.

Die elektronische Wirkung sieht folgendermaßen aus. Substituenten mit negativem induktiven Effekt erhöhen die positive Ladung am aktiven kationischen Eisenzentrum und generieren so Produkte mit etwas längeren C-Ketten. Mit einem positiv mesomeren Effekt wird die positive Ladung am Eisenzentrum erniedrigt. Die Folge sind etwas kürzere Ketten, da die Einbaurrate sinkt. Durch höheren sterischen Anspruch, bzw. elektronische Variation ist es aber insgesamt nicht möglich, den Produktbereich einfach in eine gewünschte enge Fraktion zu verschieben, sondern nur um einen bestimmten Bereich zu erweitern.

Durch die Variationen ändern sich aber nicht nur die Kettenlängen im Produktgemisch, sondern auch deren innere Struktur. Durch die Besetzung der ortho-Positionen in den Phenylringen wird ein Einbau des intermediär immer gebildeten 1-Butens verhindert. Die Folge ist ein hoher α -Olefin-Anteil im Oligomergemisch. Je größer dieser sterische Anspruch in ortho-Position ist, desto länger die C-Kettenlänge und desto höher der α -Olefin-Anteil.

Im Hinblick auf eine Produktoptimierung wurden nicht nur synthetische Modifikationen sondern auch reaktionstechnische Variationen durchgeführt. Wurden die Oligo- und Polymerisationen bis dato ausschließlich im diskontinuierlichen Betrieb in einem gerührten Kessel durchgeführt, gelang mit dem Aufbau eines Rohrreaktors die Überführung der Ethenoligomerisation in einen kontinuierlichen Betrieb. Der Einsatz des Rohrreaktors brachte bei der Verwendung vom sterisch am wenigsten anspruchsvollen Katalysator K1 Steigerungsraten im α -Olefinanteil von 10-15% bis auf 60-70% gegenüber den Versuchen im absatzweise betriebenen Kessel. Der Grund liegt in der zurückgedrängten 1-Buten Reinsertion, die sonst für die Isomerisierung verantwortlich ist. Beim Einsatz des sterisch etwas anspruchsvolleren Katalysatorsystems K2 mit Methylgruppen in 2- und 4-Position des Phenylringes gelingt, wie in der folgenden Abbildung 99 zu sehen, die Synthese von Olefinen bis C_{32} mit über 95% α -Olefin Anteil. In den Fraktionen über C_{12} liegt der Anteil teilweise sogar über 98%. Solche α -Olefine finden zum Beispiel großen industriellen Einsatz in der Detergentienherstellung und als Monomer für Copolymere. Vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt her, ist so ein Katalysatorsystem mit solch einem Reaktorkonzept bzw. solch einer Reaktionsführung mit Sicherheit von Interesse.

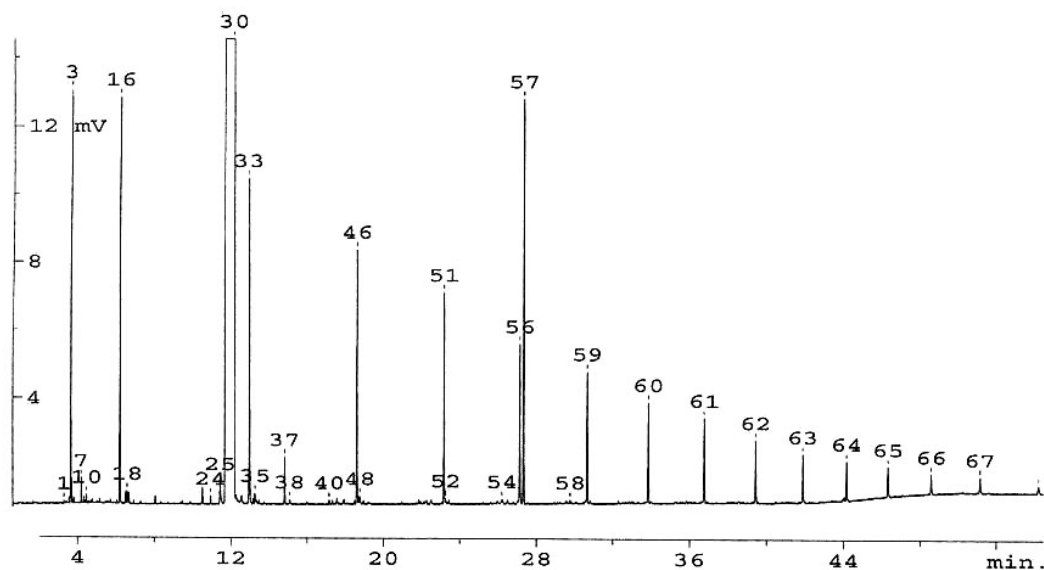


Abbildung 99: Gaschromatogramm einer Oligomermischung mit einem α -Olefin Anteil von >96%

Der nächste Teil der Arbeit wandte sich einem weiteren technischen Gesichtspunkt zu: Der Propenoligomerisation in flüssigem Propen. Da hier der Monomergasverbrauch nicht mehr über Massendurchflussmesser registriert werden kann, wurden diese Reaktionen in einem Wärmeflusskalorimeter durchgeführt. Dem konvektiven Wärmestrom vom Reaktorinneren in den Reaktormantel wird nach Kalibrierungsvorgängen und mathematischen Operationen eine Reaktionsgeschwindigkeit zugeordnet. Somit lassen sich auch Masseprozesse kinetisch erfassen. Ein weiterer Vorteil war die direkte Synthese von Oligomeren. Diese konnten anschließend einer präparativ-gaschromatographischen Trennung unterzogen werden. Nach Identifizierung der 8 Dimere konnte ein umfassendes Aufbauschema für die Propeninsertion erstellt werden. Dabei ist zwischen einer 1,2-Propeninsertion und einer 2,1-Propeninsertion zu unterscheiden. Bei geringem sterischen Anspruch im Falle von K1 kommt es im ersten und zweiten Schritt bevorzugt zu einem 2,1-Propeneinbau. Dabei werden bevorzugt 4-Methylpentene gebildet. Steigt der sterische Anspruch, findet im ersten Schritt in die Eisenhydrid-Bindung bevorzugt die 1,2-Propenpropeninsertion statt und im zweiten dann ausschließlich die 2,1-Propeninsertion. Das führt bei der Dimerfraktion bevorzugt zu Hexenen. Das ist gegenüber den Metallocenen und den klassischen Ziegler-Systemen, die praktisch ausschließlich eine 1,2-Propeninsertion ausführen, ein deutlicher Unterschied. Durch geschickte Wahl des sterischen Anspruchs und der Temperatur kann das Verhältnis der 1,2- bzw. 2,1-Propeninsertion gesteuert werden und somit ein gewisses Produktspektrum eingestellt

werden. Darüber hinaus gelang es zum ersten Mal, den kinetischen Verlauf der Propenoligomerisation zu erfassen. Ältere Arbeiten gaben die Aktivität immer als Ausbeute an Polymer zu einem bestimmten Zeitpunkt an. Gerade für die Prozessführung ist es aber interessant, den Aktivitätsverlauf eines Katalysatorsystems zu kennen. In dieser Arbeit gelang mit Hilfe von Gasflowmetern, die den Monomergasverbrauch messen, und dem Einsatz des RC1 Kalorimeters zum ersten Mal der Einblick in das kinetische Profil der Propenpolymerisation und -oligomerisation mit Bisiminopyridineisen(II)chlorid Katalysatorsystem.

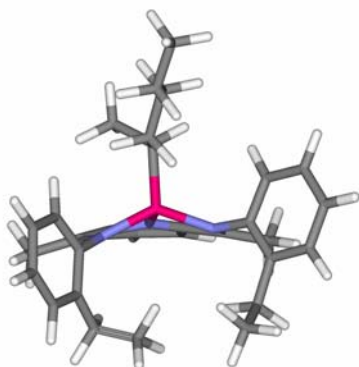
Im letzten Teil der Arbeit wurde ein Katalysatorsystem untersucht, das einen Bisaryldiimidopyridin-Liganden, also einen N_4 -Liganden, trägt. Es zeigte sich, dass die „isolierten“ Katalysatorkomplexe keine Aktivität zeigen. Kommt es aber zur Agglomeration von mehreren Zentren, so ist Polymerisationsaktivität zu verzeichnen. Erreicht wird das durch Zusammengeben von Eisenpräkatalysator und der MAO-Lösung ohne Feinsuspension im Ultraschallbad. Dadurch bildet sich eine Art Schlamm, der Ethylen polymerisieren kann. GPC-Messungen zeigten eine trimodale, breite Molmassenverteilung. Das Spektrum geht dabei von Oligomeren über niedermolekulare Polymere bis zu hochmolekularen Polymeren. Die Aktivität rührt aus einer Ligandenreaktion zwischen mehreren Eisenzentren her. Dabei bilden sich aus mindestens zwei inaktiven N_4 -Komplexen ein aktiver N_3 -Komplex und ein inaktiver N_5 -Komplex. Hier sind noch weitere synthetische Arbeiten erforderlich, um dem Mechanismus näher zu kommen.

6.2 Ausblick

Gerade im Kapitel 4, in dem es um die Oligomerisation in flüssigem Propen und die Verifikation von 1,2- und 2,1-Propeninsertionen ging, wären mathematische Modellierungen wünschenswert. Von großem Interesse wären dabei die Fragen nach Energiedifferenzen für die erwähnten 1,2- und 2,1-Propeninsertionen unter Berücksichtigung verschiedenster Parameter. Diese wären zum Beispiel der sterische Einfluss von Ligandensystem und der wachsenden Kette oder aber die Variation der Temperatur. Dadurch könnte man Produktverteilungen vorhersagen und wichtige Beiträge zum vorgeschlagenen Aufbauschema liefern.

Des Weiteren wäre es interessant, Übergangszustände für die Propeninsertionen und für die β -H-Eliminierung zu berechnen und einen Blick auf die Geometrie am aktiven

Zentrum zu werfen, um die Vorgänge am Eisen besser zu verstehen. In etwa, wie zum Beispiel die Energien für verschiedene Alkylspezies aussehen und welches die wahrscheinlichen Folgereaktionen und Reaktionspfade sein können. Im folgenden Bild 94 ist eine Eisenalkyl Spezies dargestellt, in der die wachsende Kette in axialer Position zur N_3 -Fe-Ebene steht.



Wie sehen jetzt zum Beispiel Energien für β -H-Eliminierung, Wanderung in die equatoriale Position und anschließende Propeninsertion aus? Eine Vielzahl von Fragen, die es noch zu lösen gilt.

Abbildung 100: „Hyperchem-Struktur“ des aktiven Komplexes mit einer Hexylgruppe in axialer Position zur N_3 -Fe-Ebene.

Katalysator K3 (ortho-Ethyl), Eisenalkylspezies B, vgl. Kap. 4, S.147, Abb. 90

Vom präparativen Gesichtspunkt her wäre es sicher interessant, ob gerade durch Modifikationen am Pyridinringsystem die Lebensdauer der katalytisch aktiven Spezies verlängert werden kann. Durch Heterogenisierung des Systems ist es weiterhin im Hinblick auf die gut löslichen Oligomergemische interessant, hier neue Arbeiten anzugehen. So wäre wegen der guten Abtrennbarkeit von Katalysatorphase und Produktphase eine wirtschaftliche Wertschöpfung durchaus denkbar.

Alles in Allem bieten sich also noch reichhaltige Möglichkeiten, dieses noch junge System zu untersuchen.

7. Experimenteller Teil

Zur Wahrscheinlichkeit gehört
auch, dass das Unwahrscheinliche
eintreten kann!

*Aristoteles (384 - 322 v. Chr.),
griechischer Philosoph, Schüler
Platos, Lehrer Alexanders des Großen
von Mazedonien*

7.1 Allgemeines

7.1.1 Arbeitsweise

Bei sämtlichen Arbeitsschritten, die unter Schutzgas durchgeführt werden müssen, wird die Schlenk-Technik eingesetzt. Als Schutzgas wird dabei Argon eingesetzt, das aus der Hausversorgung stammt. Lösungsmittel stammen, wenn nicht anders abgegeben, aus der zentralen Lösungsmittelversorgung des Institutes.

7.1.2 Verwendete Chemikalien

2,6-Diacetylpyridin, die diversen Anilinderivate und sonstige aufgeführte Ausgangsverbindungen wurden von verschiedenen Chemikalienlieferanten bezogen und ohne weitere Reinigung direkt für die Synthese eingesetzt.

Das zur Synthese des Liganden eingesetzte Methanol muss trocken sein. Zu diesem Zweck wird Methanol über Molekularsieb (3Å) und etwas Mg-Späne für eine Stunde unter Rückfluss bei 70°C erhitzt. Anschließend wird das Methanol aus diesem Gefäß abdestilliert. Das Vorlagengefäß wurde zuvor sekuriert und mit etwas Molekularsieb (3Å) befüllt.

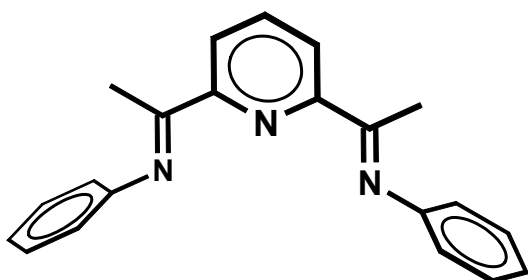
Wasserfreies Eisen(II)chlorid, das man für den Katalysator einsetzt, wurde ebenso von Aldrich bezogen. Das THF war über MgH₂ getrocknet und destilliert aus einer Schutzgasflasche entnommen worden.

Für die Polymerisation verwendetes Toluol wurde in der zentralen Lösungsmittelversorgung des Institutes über NaAlEt₄ vorgetrocknet und in Schutzgasflaschen abgefüllt. Im Labor wurde das Toluol anschließend noch über Natrium unter Rückfluss getrocknet und die erforderliche Menge abdestilliert.

Methylaluminoxan (10 Gew.% in Toluol) wurden von der Firma Witco bezogen. Das mit 25% substituiert Methylaluminoxan (MMAO) lieferte Texas Alkyls.

Ethen, in 99,95%iger Qualität, und Propen, in 99,5%iger Reinheit, wurden von der Firma Messer-Griesheim bezogen. Es wurde so an die Versuchsanlage angeschlossen, dass es durch zwei - dem Reaktor vorgeschalteten - Trockentürme mit Molekularsieb (3Å) und NaAlEt₄ getrocknet wird. Im Drucktechnikum am Kalorimeter stand diese Vorreinigung allerdings nicht zur Verfügung.

7.2 Katalysatorsynthesen

7.2.1 Liganden (Ketimine)^[71,72]7.2.1.1 Darstellung von 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridin **L1**

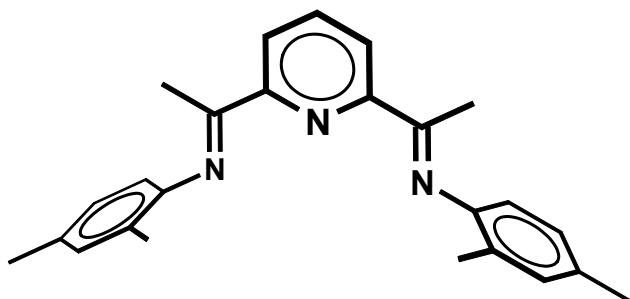
In einem 50ml Einhalskolben wurden 1,14g 2,6-Diacetylpyridin (7,0mmol) und 1,86g Anilin (20,0mmol) mit 4-6 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 15ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare gelb-orange Lösung wird solange bei

Raumtemperatur gerührt bis ein leuchtend gelber Feststoff ausgefallen ist. Dieser wird abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,86 g (85 %). Der Ligand wurde in einer Reinheit >99% erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,23–8,26 (d, 2, py-*H_m*); 7,78-7,83 (t, 1, py-*H_p*); 7,28-7,34 (t, 4, *H_{aryl}*); 7,02-7,08 (t, 2, *H_{aryl}*); 6,76-6,79 (d, 4, *H_{aryl}*); 2,34 (s, 6, N=CCH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm)

EI-MS: m/z = 51 (14,1%), 77 (72,3%), 220 (90,7%), 298 (28,7%), 313 (100%) = M⁺

7.2.1.2 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,4-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin **L2**

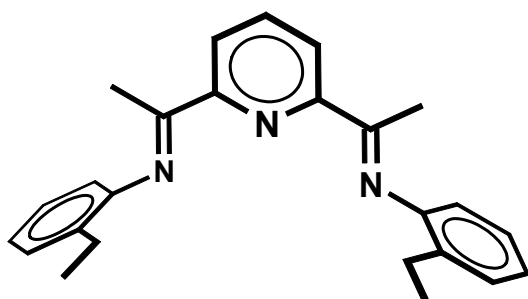
In einem 50ml Einhalskolben wurden 1,25g 2,6-Diacetylpyridin (7,7mmol), 2,88g 2,4-Dimethylanilin (22,0mmol) mit 4-6 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 15ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare

orangefarbene Lösung wird zu Beginn bei einer Temperatur von 40°C für 3 Stunden und anschließend bei Raumtemperatur für 15 Stunden über Nacht gerührt. Am nächsten Morgen war ein blassgelber Feststoff ausgefallen, der abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet wird. Die Ausbeute

betrug 2,04g (72 %). Laut Analysen konnte der Ligand in einer Reinheit >99% erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,30-8,33 (d, 2, py- H_m); 7,81-7,86 (t, 1, py- H_p); 6,92-6,98 (m, 2, H_{aryl}); 6,78-6,79 (m, 2, H_{aryl}); 6,49-6,53 (d, 2, H_{aryl}); 2,26 (s, 6, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 2,14 (s, 6, aryl CH_3); 2,02 (s, 6, aryl CH_3)

7.2.1.3 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-ethylphenylimino)ethyl]pyridin **L3**

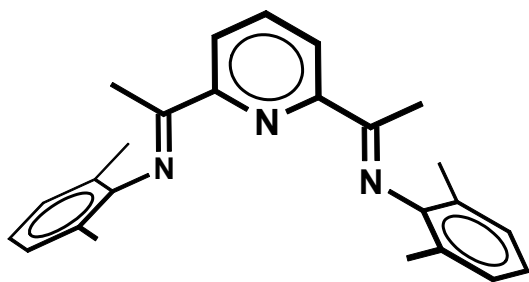


In einem 50ml Einhalskolben wurden 1,19g 2,6-Diacetylpyridin (7,3mmol), 2,49g Anilin (19,0mmol) mit 4-6 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 15ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare orangefarbene Lösung wird über Nacht für 18 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt bis ein blassgelber Feststoff ausgefallen ist. Dieser wird abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,85 g (69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,39-8,42 (d, 2, py- H_m); 7,86-7,93 (t, 1, py- H_p); 7,18-7,27 (m, 4, H_{aryl}); 7,06-7,11 (m, 2, H_{aryl}); 6,66-6,69 (d, 2, H_{aryl}); 2,48-2,56 (quart., 4, aryl CH_2Me); 2,37 (s, 6, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 1,12-1,18 (t, 6, aryl CH_2CH_3)

7.2.1.4 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin **L4** ^[24]



In einem 50ml Einhalskolben wurden 1,19g 2,6-Diacetylpyridin (7,3mmol), 2,49g Dimethylanilin (19,0mmol) mit 4-6 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 15ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare orangefarbene Lösung wird über Nacht für 20 Stunden bei

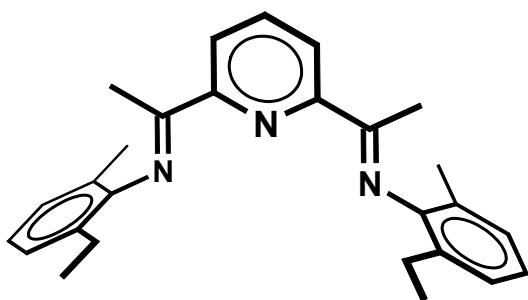
Raumtemperatur gerührt bis ein blassgelber Feststoff ausgefallen ist. Dieser wird abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,85 g (69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,20 (d, 2, py- H_m); 7,96-8,02 (t, 1, py- H_p); 7,07-7,10 (d, 4, H_{aryl}); 6,92-6,97 (m, 2, H_{aryl}); 2,24 (s, 6, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 2,03 (s, 6, ArylCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 166,7; 155,6; 152,5; 148,5; 137,3; 127,9; 125,3; 124,6; 122,6; 25,7; 17,9; 16,3

EI-MS: m/z = 77 (10,0%), 79 (10,9%), 105 (18,8%), 146 (17,9%), 209 (25,3%), 223 (22,0%), 224 (16,0%), 354 (100%), 369 (48,4%) = M^+

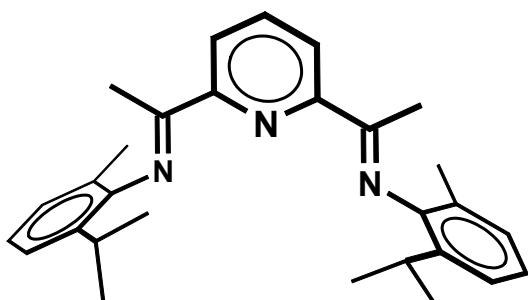
7.2.1.5 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-ethyl-6-methylphenylimino)ethyl]pyridin **L5**



In einem 20ml Einhalskolben wurden 300mg 2,6-Diacetylpyridin (1,86mmol), 1,4ml 2-Ethyl-6-methylanilin (10mmol) mit 2-4 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 5ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare orangefarbene Lösung wird für zwei Stunden auf 60°C erhitzt und anschließend für 18

Stunden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen war ein blassgelber Feststoff ausgefallen. Dieser wird abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 509mg (72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,33-8,36 (d, 2, py- H_m); 7,92-7,95 (t, 1, py- H_p); 6,95-7,11 (m, 6, H_{aryl}); 2,48-2,56 (quart., 4, ArylCH_2Me); 2,37 (s, 6, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 2,05 (s, 6, ArylCH_3); 1,12-1,18 (t, 6, $\text{ArylCH}_2\text{CH}_3$)

7.2.1.6 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-methyl-6-isopropylphenylimino)ethyl]pyridin **L6**

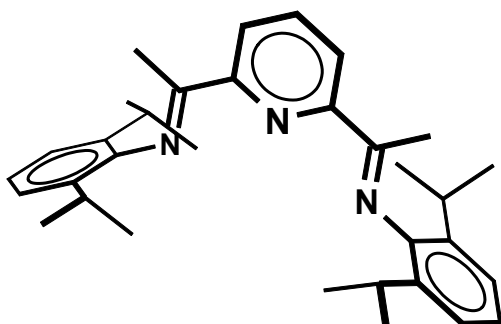
In einem sekurierten 50ml Zweihalskolben, mit aufgesetztem Rückflusskühler, wurden 1,14g (7mmol) 2,6-Diacetylpyridin in 15ml trockenem Methanol unter Rühren gelöst. Anschließend wird über einen Tropftrichter bei 45°C 6,27g (42mmol) 2-methyl-6-isopropylanilin, verdünnt mit 3ml trockenem Methanol, langsam zutropft. Zuletzt wird über den Tropftrichter 3ml trockenes Methanol, versetzt mit 3-5 Tropfen 97%iger Ameisensäure, zugeführt. Man rührt die klare, braune Lösung für eine Stunde bei 60°C. Anschließend lässt man die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren. Über die Nacht ist ein blassgelber Feststoff ausgefallen, der sich bequem abfiltrieren lässt.

Die erhaltene Substanz wird mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Es konnten 2,44g Substanz isoliert werden, was einer Ausbeute von 82% entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,41-8,46 (d, 2, py- H_m); 7,83-7,89 (t, 1, py- H_p); 7,18-7,27 (m, 4, H_{aryl}); 7,10-7,13 (d, 2, H_{aryl}); 6,94-7,02 (m, 4, H_{aryl}); 2,74-2,79 (m, 2, ArylCHMe₂); 2,19 (s, 6, N=CCH₃); 1,97 (s, 6, ArylCH₃); 1,13-1,15 (d, 6 ArylCH(CH₃)₂); 1,07-1,09 (d, 6 ArylCH(CH₃)₂)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 169,3; 154,9; 147,5; 135,8; 126,7; 122,3; 122,2; 121,3; 27,3; 22,1; 21,8; 17,2; 15,8

EI-MS: m/z = 105 (13,1%), 148 (18,1%), 158 (18,5%), 174 (24,5%), 237 (10,6%), 410 (100%), 425 (64,65%) = M^+

7.2.1.7 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin **L7** ^[24]

In einem 20ml Einhalskolben wurden 300mg 2,6-Diacetylpyridin (1,86mmol), 2,0ml 2,6-Diisopropylanilin (10mmol) mit 2-4 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 5ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare

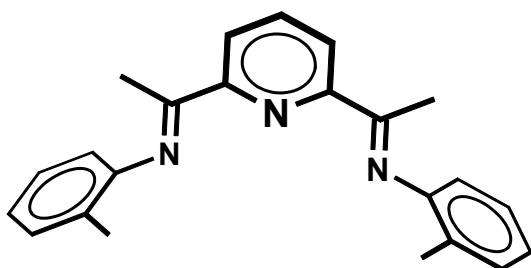
orangefarbene Lösung wird für zwei Stunden auf 60°C erhitzt und anschließend für 18 Stunden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen war ein blassgelber Feststoff ausgefallen. Dieser wird abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 483mg (55 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,41-8,46 (d, 2, py- H_m); 7,88-7,93 (t, 1, py- H_p); 7,10-7,14 (m, 6, H_{aryl}); 2,74-2,79 (septet, 4, ArylCHMe₂); 2,22 (s, 6, N=CCH₃); 1,13-1,15 (d, 24 ArylCH(CH₃)₂)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 168,0; 155,0; 147,3; 136,8; 123,7; 123,3; 122,2; 28,3; 23,1; 22,8; 17,2

EI-MS: m/z = 43 (10,5%), 106 (10,9%), 176 (22,8%), 202 (36,7%), 466 (100%), 481 (72,1%) = M^+

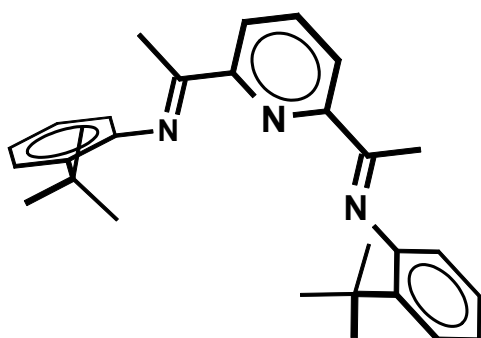
7.2.1.8 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-ethyl-6-methylphenylimino)ethyl]pyridin **L8**



In einem 20ml Einhalskolben wurden 300mg 2,6-Diacetylpyridin (1,86mmol), 1,7ml 2-Methylanilin (15mmol) mit 2-4 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 5ml getrocknetem Methanol gerührt und für 8 Stunden auf 60°C erhitzt. Die blass

orangefarbene Lösung wird über Nacht stehen lassen. Nicht wie sonst fällt ein blass gelber Feststoff aus, sondern es bleibt die Lösung bestehen. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels bleibt eine hellbraune Lösung zurück, die nach Analyse als ein Gemisch der Edukte identifiziert wird. Es gelang keine Isolierung des Liganden.

7.2.1.9 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-tert.-butylphenylimino)ethyl]pyridin **L9** ^[24]



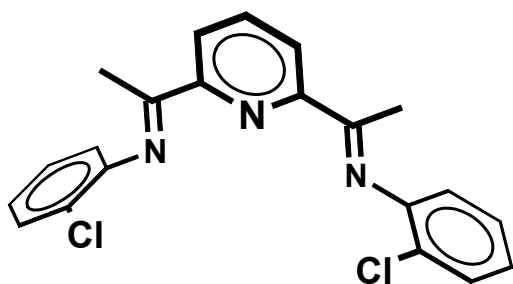
In einem 20ml Einhalskolben wurden 318mg 2,6-Diacetylpyridin (1,95mmol), 1,35g 2,6-Diisopropylanilin (9mmol) mit 2-4 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 5ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare orangefarbene Lösung wird für fünf Stunden auf 60°C erhitzt

und anschließend für 18 Stunden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen war ein blassgelber Feststoff ausgefallen. Dieser wird abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 369mg (42 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,32-8,35 (d, 2, py- H_m); 7,86-7,88 (t, 1, py- H_p); 7,35-7,38 (d, 2, H_{aryl}); 7,10-7,13 (m, 2, H_{aryl}); 7,01-7,04 (m, 2, H_{aryl}); 6,47-6,50 (m, 2, H_{aryl}); 2,34 (s, 6, $\text{N}=\text{CCH}_3$); 1,31 (s, 18 $\text{ArylC}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 169,3; 154,9; 147,5; 135,8; 126,7; 122,3; 122,2; 121,3; 27,3; 22,1; 21,8; 17,2; 15,8

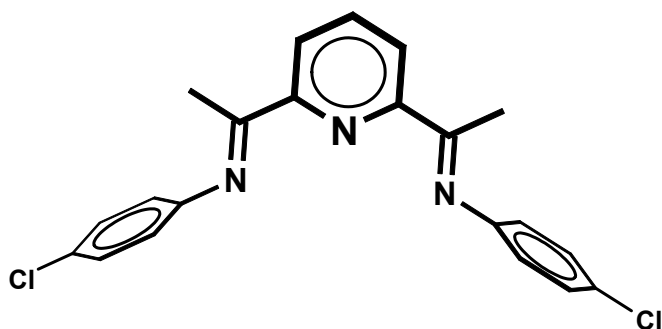
7.2.1.10 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-chlorphenylimino)ethyl]pyridin **L10**



In einem 50ml Einhalskolben wurden 439mg 2,6-Diacetylpyridin (2,69mmol), 1,35g 2-Chloranilin (10,6mmol) mit 12mg para-Toluolsulfonsäure in 15ml Isopropanol gelöst. Die klare gelbfarbene Lösung wird für 24 Stunden auf 90°C erhitzt. Anschließend wird am

Rotationsverdampfer das Lösungsmittel wieder abgezogen. Zurück bleibt ein orangebraunes Öl. Dieses wird in einer 4:1-Mischung aus Isohexan und Essigester über eine Glasfritte mit 3cm Kieselgel (Merck Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Poren) filtriert. Durch den Einsatz des Kieselgels wird eine tiefbraune Substanzfraktion zurückgehalten, bei der es sich vermutlich um Oxidationsprodukte des Anilins handelt. Die gesammelte klare, blassgelbe Lösung wird wiederum am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält, nachdem der Kolben abgekühlt war und über Nacht bei Raumtemperatur lagerte, ein orange-gelbes Öl. Die Ausbeute betrug 433mg (33%). Das Produkt war keine Reinsubstanz sondern eine Mischung aus Diiminprodukt und unumgesetzten Edukten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,08-8,11 (d, 2, py- H_m); 7,74-7,81 (t, 1, py- H_p); 6,98-7,03 (m, 4, H_{aryl}); 6,77-6,82 (m, 4, H_{aryl}); 2,34 (s, 6, $\text{N}=\text{CCH}_3$)

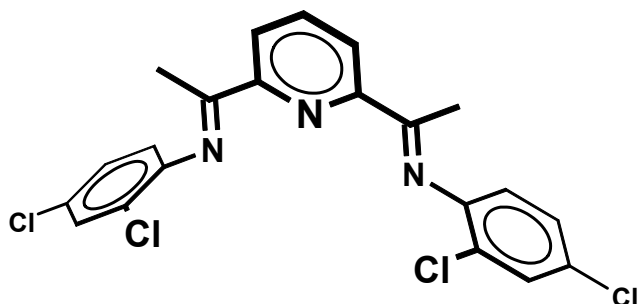
7.2.1.11 Darstellung von 2,6-bis[1-(4-chlorphenylimino)ethyl]pyridin **L11**

In einem 50ml Einhalskolben wurden 513mg 2,6-Diacetylpyridin (3,15mmol), 1,95g 4-Chloranilin (15,3mmol) mit 15mg para-Toluolsulfonsäure in 15ml Isopropanol gelöst. Die klare gelbfarbene Lösung wird für 24

Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel wieder abgezogen. Zurück bleibt ein orangebraunes Öl. Dieses wird in einer 3:1-Mischung aus Isohexan und Essigester über eine Glasfritte mit 3cm Kieselgel (Merck Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Poren) filtriert. Durch den Einsatz des Kieselgels wird eine tiefbraune Substanzfraktion zurückgehalten, bei der es sich vermutlich um Oxidationsprodukte des Anilins handelt. Die gesammelte klare, blassgelbe Lösung wird wiederum am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält, nachdem der Kolben abgekühlt war und mehrere Stunden bei Raumtemperatur lagerte, einen orange-gelben, ölig-kristallinen Feststoff. Die Ausbeute betrug 505mg (42%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,24-8,27 (d, 2, py- H_m); 7,81-7,85 (t, 1, py- H_p); 7,25-7,28 (d, 4, H_{aryl}); 6,70-6,72 (d, 4, H_{aryl}); 2,32 (s, 6, $\text{N}=\text{CCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 168,4; 155,6; 150,1; 137,7; 129,4; 122,9; 121,0; 26,0

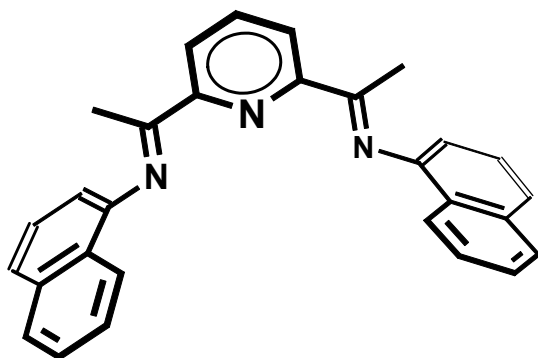
7.2.1.12 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,4-dichlorphenylimino)ethyl]pyridin **L12**

In einem 50ml Einhalskolben wurden 505mg 2,6-Diacetylpyridin (3,09mmol), 2,48g 2,4-Dichloranilin (15,3mmol) mit 20mg para-Toluolsulfonsäure in 15ml Isopropanol gelöst. Die klare gelbfarbene Lösung

wird für 24 Stunden auf 90°C erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel wieder abgezogen. Zurück bleibt ein orangebraunes Öl. Dieses wird in einer 2:1-Mischung von Isohexan und Essigester über eine Glasfritte mit 3cm Kieselgel (Merck Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Poren) filtriert. Es wurde eine tiefbraune Substanzfraktion

zurückgehalten, bei der es sich vermutlich um Oxidationsprodukte des Anilins handelt. Die gesammelte gelbe Lösung wird wiederum am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält, nachdem der Kolben abgekühlt war und über Nacht bei Raumtemperatur lagerte, ein orange-gelbes Öl. Die Ausbeute betrug 635mg (46%). Das Produkt war keine Reinsubstanz sondern eine Mischung aus wenig Diiminprodukt und unumgesetzten Edukten sowie dem Monoimin. Es gelang auch nicht diese Mischung mittels Säulenchromatographie zu säubern, da auf der Säule eine Zersetzung des Diimins eintrat. Dasselbe Phänomen trat ebenfalls bei der HPLC auf, so dass auch dort keine Reinigung des Produkts vorgenommen werden konnte. Zur Synthese zum Eisenkomplex wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

7.2.1.13 Darstellung von 2,6-bis[1-(1-naphthylimino)ethyl]pyridin **L13** ^[74]

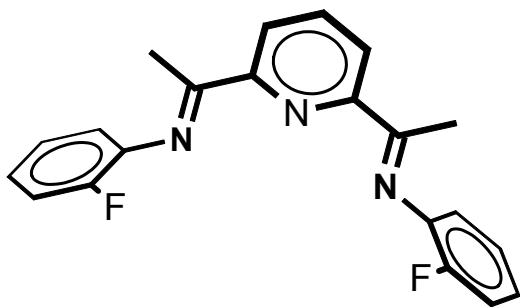


In einem 20ml Einhalskolben wurden 326mg 2,6-Diacetylpyridin (2,00mmol), 1,1g 1-Naphthylamin (7,69mmol) mit 2-4 Tropfen 97%iger Ameisensäure in 10ml getrocknetem Methanol gerührt. Die klare orangefarbene Lösung wird für 24 Stunden auf 60°C erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten

Morgen war ein blassgelber Feststoff ausgefallen. Dieser wird abfiltriert, kurz mit kaltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 388mg (47 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,55-8,61 (d, 2, py-*H_m*); 7,95-8,00 (t, 1, py-*H_p*); ~7,9 (d, 2, *H_{aryl}*); ~7,8 (d, 2, *H_{aryl}*); ~7,7 (d, 2, *H_{aryl}*); 7,4-7,5 (d, 6, *H_{aryl}*); ~6,8 (d, 2, *H_{aryl}*); 2,4 (s, 6, N=CCH₃)

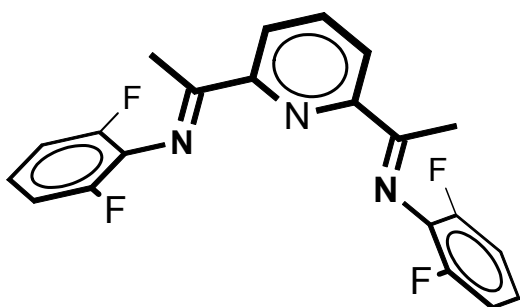
EI-MS: m/z = 77 (8,8%), 127 (77,2%), 168 (64,7%), 271 (51,7%), 413 (100%)= M⁺

7.1.1.14 Darstellung von 2,6-bis[1-(2-fluorphenylimino)ethyl]pyridin **L14** ^[73]

In einem 50ml Einhalskolben wurden 522mg 2,6-Diacetylpyridin (3,20mmol), 1,70g 2-Fluoranilin (15,3mmol) mit 17mg para-Toluolsulfonsäure in 15ml Isopropanol gelöst. Die klare gelbfarbene Lösung wird für 24 Stunden auf 65°C erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel wieder abgezogen. Zurück bleibt ein orangebraunes Öl. Dieses wird in einer 4:1-Mischung aus Isohexan und Essigester über eine Glasfritte mit 3cm Kieselgel (Merck Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Poren) filtriert. Die gesammelte klare, blassgelbe Lösung wird wiederum am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält, nachdem der Kolben abgekühlt war und über Nacht bei Raumtemperatur lagerte, ein orange-gelbes Öl. Die Ausbeute betrug 715mg (64%). Das Produkt war keine Reinsubstanz sondern laut NMR-Spektrum eine Mischung aus Diiminprodukt (58%) und unumgesetzten Edukten (42%).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,24-8,26 (d, 2, py-*H_m*); 7,69-7,73 (t, 1, py-*H_p*); 6,92-7,0 (m, 2, *H_{aryl}*); 6,72-6,84 (m, 4, *H_{aryl}*); 6,5-6,6 (m, 2, *H_{aryl}*); 2,28 (s, 6, N=CCH₃)

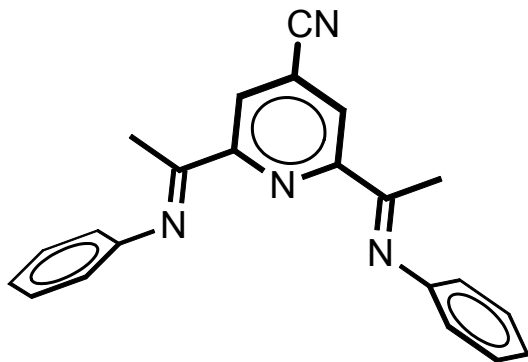
¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 169,1; 153,8; 151,3; 136,2; 123,8; 117,4; 115,1; 113,9; 24,4

7.2.1.15 Darstellung von 2,6-bis[1-(2,6-difluorphenylimino)ethyl]pyridin **L15** ^[73]

In einem 50ml Einhalskolben wurden 485mg 2,6-Diacetylpyridin (2,98mmol), 1,62g 2,6-Difluoranilin (12,6mmol) mit 17mg para-Toluolsulfonsäure in 15ml Methanol gelöst. Die klare gelbfarbene Lösung wird für 20 Stunden auf 60°C erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel wieder abgezogen. Zurück bleibt ein orangebraunes Öl in dem sich nach und nach ein gelber Feststoff abscheidet. Die Gesamtausbeute des Rohproduktes betrug 553mg (48%). Das Produkt war keine Reinsubstanz sondern eine Mischung aus dem gewünschten Diiminprodukt und unumgesetzten Edukten sowie dem Monoiminprodukt.

EI-MS: $m/z = 36$ (20,5%), 154 (100%), 258 (27,3%), 366 (18,2%), 385 (64,3%) = M^+

7.1.1.16 Darstellung von 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]-4-cyano-pyridin **L16**



Nach einer Arbeit von Fontana und Sato^[61-63] können para-substituierte Pyridine unter bestimmten Bedingungen zu 2,6-Diacetylpyridinen umgesetzt werden.

In einem 500ml Rundhalskolben wurden 3,0g 4-Cyanopyridin (29mmol), 500mg Silbernitrat (3mmol) und 20,5g Diammoniumperoxydisulphat (90mmol) vorgelegt. Über einen Trichter wurden gleichzeitig eine Lösung von 7,92g Brenztraubensäure (90mmol) in 150ml destilliertem Wasser und eine Lösung von 5,7g konzentrierter Schwefelsäure (58mmol) in ebenfalls 150ml destilliertem Wasser unter Rühren zugegeben. Diese Mischung wird jetzt für zwei Stunden bei 40°C weitergerührt. Sofort beginnt eine Gasentwicklung und die klare Lösung beginnt sich langsam einzutrüben. Mittels eines mit $Ba(OH)_2$ -Lösung gefüllten Gärröhrchens konnte die Gasentwicklung von CO_2 durch weiß ausfallendes $BaCO_3$ nachgewiesen werden. Nach den zwei Stunden wird die Lösung mit verdünnter Natronlauge schwach basisch gestellt und mit etwas Eiswasser auf etwa Raumtemperatur gebracht. Der vormals beige-graue Niederschlag verfärbt sich langsam ins leicht violette und wird jetzt sofort abfiltriert und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Man erhält einen grauen, manchmal auch grau-violetten Feststoff. Die Lösung hingegen ist immer dunkel blau-violett gefärbt. Der Feststoff wird anschließend in Aceton aufgelöst, über 2cm Kieselgel abfiltriert, das Lösungsmittel wieder abgezogen und der erhaltene Feststoff im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,47g (27 %) an reinem 2,6-Diacetyl-4-cyanopyridin.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 8,39 (s, 2, py-H); 2,72 (s, 6, $O=CCH_3$)

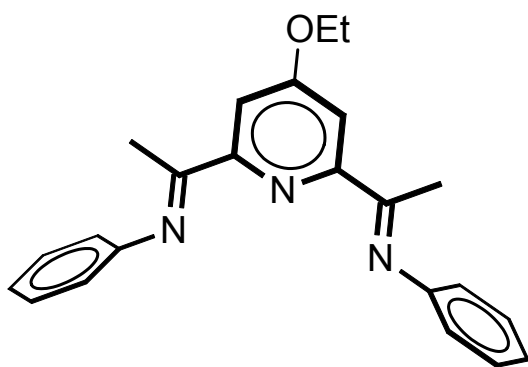
^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 198,2; 154,9; 127,3; 25,9

EI-MS: $m/z = 43$ (100,0%), 118 (9,9%), 145 (12,5%), 146 (13,2%), 188 (48,1%) = M^+

Im nächsten Schritt wird aus dem zuvor hergestellten Diacetylpyridinderivat durch Umsatz mit einem Anilinderivat die Schiff'sche Base hergestellt. In einem 50ml Einhalskolben wurden 732mg 2,6-Diacetyl-4-cyanopyridin (3,9mmol), 1,15g Anilin

(12,6mmol) mit 4 Tropfen in 15ml Methanol gelöst. Die klare gelbfarbene Lösung wird für 20 Stunden auf 60°C erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel wieder abgezogen. Dieses wird in einer 6:1-Mischung aus Isohexan und Essigester über eine Glasfritte mit 3cm Kieselgel (Merck Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Poren) filtriert. Nach abrotieren des Lösungsmittels isoliert man ein gelb-oranges Öl. Die Gesamtausbeute des Rohproduktes betrug 956mg (72%). Das Produkt war keine Reinsubstanz, sondern eine Mischung aus Monoiminprodukt und unumgesetzten Edukten. EI-GC-MS: $m/z = 51$ (15%), 77 (80%), 118 (100%), 245 (45%), 338 (50%) = M^+

7.2.1.17 Darstellung von 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]-4-ethoxy-pyridin **L17**



Zunächst war es wichtig das 2,6-Diacetyl-4-Ethoxypyridin herzustellen. In einem ersten Schritt wurde dazu gemäß folgendem Schema (Abb. 101) die Chelidamsäure dargestellt.^[64-66]

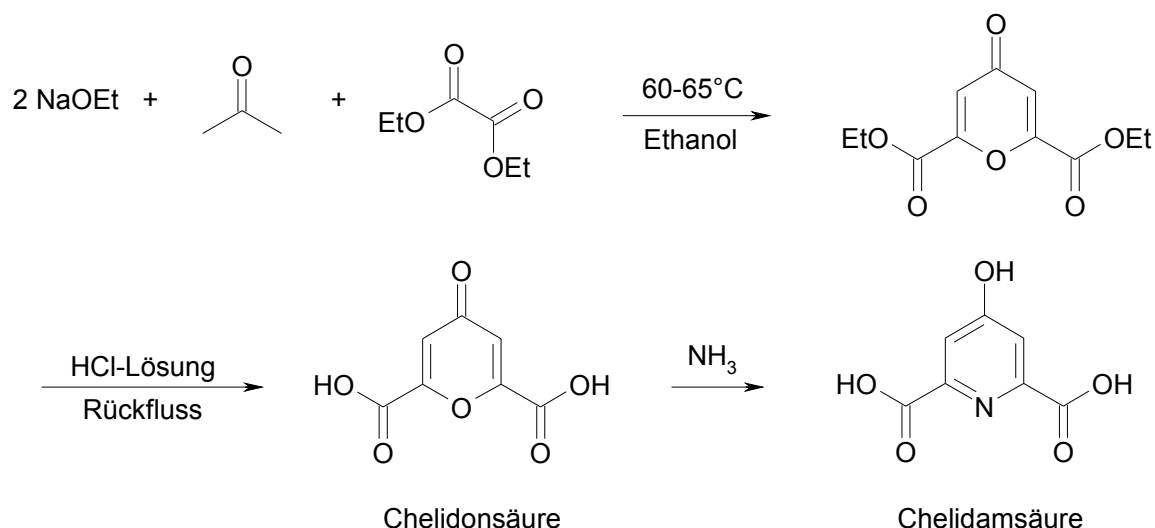
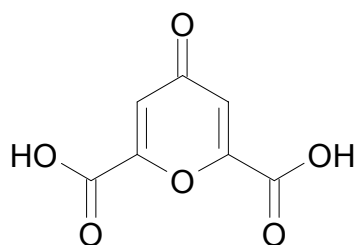


Abbildung 101: Schema zur Synthese der Chelidamsäure

500ml einer 2molaren NaOEt-Lösung (1mol) wurden in einem 2-Liter Vierhalskoben vorgelegt und mit einem KPG-Rührer gerührt. Über einen Tropftrichter wird eine Mischung aus 73ml (1mol) Aceton und 135ml (1mol) Oxalsäurediethylester langsam zutropft. Die vormals klare Lösung beginnt sich langsam gelb zu färben und nach 5

Minuten beginnt ein gelber Feststoff auszufallen und die Temperatur steigt auf 30 bis 35°C. Ist die Zugabe der Lösung beendet, fällt mehr und mehr des intensiv gelben Feststoffs aus und die Mischung wird immer viskoser. Jetzt wurden 148ml (1,1mol) Oxalsäurediethylester zugetropft und die Temperatur langsam auf 50°C erhöht. Es liegt weiterhin die viskose, gelbe Suspension vor. Waren die 50°C erreicht, wurden wieder 500ml einer 2molaren NaOEt-Lösung (1mol) zugetropft. Die Temperatur erhöhte sich um weitere 10°C auf 60°C. Die Suspension wurde immer dünnflüssiger und es bildet sich eine braune Lösung, die bei 65°C für 30 Minuten gerührt wird. Dann wurde die Lösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und schon bald begann ein gelber Feststoff auszufallen und die Suspension wurde immer viskoser. War die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, wurde sie langsam unter permanentem Rühren in einem 5-Liter Becherglas in 1 Liter halbkonzentrierte Salzsäurelösung geschüttet. Dabei fiel sehr viel eines gelben Feststoffes an. Die Suspension wurde anschließend mit Eis auf ca. 10°C gekühlt. Dabei ist aber auch weiterhin darauf zu achten, dass die Mischung salzsauer bleibt. Abschließend wurde der Feststoff abfiltriert und trockengezogen. Es werden 204g eines gelben Pulvers isoliert.

Dieses Pulver wird ohne weitere Charakterisierung in 800ml konz. HCl-Lösung suspendiert und langsam auf 100°C erhitzt. Zunächst bildet sich eine gelbe Suspension, die nach und nach in eine orangefarbene Lösung übergeht. Nach 20 bis 30 Minuten beginnt schließlich ein zart rosafarbener Feststoff auszufallen. Jetzt wurde noch für 4 Stunden unter Rückfluss weitergerührt und die Mischung anschließend über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Am nächsten Tag wurde das zartrosa Pulver abfiltriert und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. 120,5g (65% Ausbeute) Chelidonsäure werden nach dem Trocknen isoliert.



Analysen:

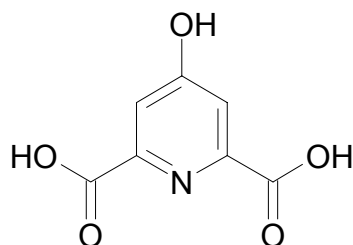
$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -Aceton): δ (ppm) = 7,1 (s, 2, pyran-*H*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d^6 -Aceton): δ (ppm) = 183; 164; 156; 120

EI-MS: m/z = 69 (100%), 139 (19%), 156 (42%), 184 (42%) = M^+

Im nächsten Schritt wurde aus der Chelidonsäure die Chelidamsäure synthetisiert. Dazu wurde die im Schritt zuvor gewonnene Chelidonsäure in 600ml einer 28-w-%igen NH_3 -Lösung in einem Einhalskoben für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Langsam löst sich die Chelidonsäure und es bildet sich eine braune Lösung. Nach den 2 Stunden wurde

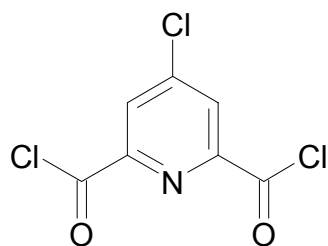
die Lösung durch Zugabe von 100g Eis und 200ml destilliertem Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandene Chelidamsäure wird mit halbkonzentrierter HCl-Lösung ausgefällt bis die Lösung schwach salzsauer ist. 112g an beigefarbenem Pulver wurden nach Filtration, Neutralwaschen und Trocknen isoliert.



EI-MS: m/z = 53 (25%), 93 (63%), 121 (61%), 139 (100%),
184 (2%)= M⁺

Im nächsten Schritt wurde die zuvor gewonnene Chelidamsäure in das Säurechlorid überführt.^[67,68] Dazu wurde unter Schutzgas in einem 500ml Dreihalskolben eine Mischung aus 200ml frischem Thionylchlorid mit 50ml DMF vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde nun vorsichtig (HCl- und SO₂-Entwicklung) 50g der Chelidamsäure zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Mischung für 30 Minuten bei 50°C gerührt. Anschließend wurde im Vakuum mit zwischengeschalteten Kühlfallen das unumgesetzte Thionylchlorid abgezogen. Übrig bleiben das Säurechlorid der Chelidamsäure und ein DMF-HCl-Addukt. Dieses Gemisch wurde in eine Schutzgasfritte gefüllt und fünfmal mit je 150ml Diethylether überschichtet, intensiv gerührt und abgenutscht. Dabei löste sich das Säurechlorid im Ether und das DMF-Hydrochlorid blieb zurück. Der Ether wurde anschließend abrotiert und übrig bleibt das Säurechlorid als Reinsubstanz welches massenspektroskopisch eindeutig nachgewiesen wurde. Es wurden 60g isoliert, was einem Umsatz von 93% entspricht.

Es zeigte sich, dass nicht nur die beiden Hydroxylgruppen der Karbonsäure durch Chlor substituiert werden, sondern dass auch die Hydroxylgruppe in 4-Stellung des Pyridinringes durch Chlor ersetzt wurde.

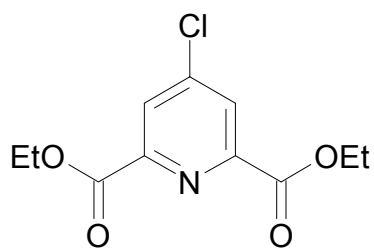


EI-MS: m/z = 76 (16%), 110 (15%),
Zwei-Chlor-Spezies: 146 (14%), 148 (9%), 150 (1,5%),
174 (34%), 176 (22%), 178 (3,7%)
202 (100%), 204 (64%), 206 (11%)
Drei-Chlor-Spezies: 237 (2,4%)= M⁺

Im nächsten Schritt wurde durch Zugabe von Ethanol das Säurechlorid in einen Ester überführt.^[70] Die Synthese erfolgt durch Zutropfen von Ethanol zum Säurechlorid in einem

500ml Kolben. 20g des Säurechlorids wurden mit 250ml Ethanol umgesetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem das überschüssige Ethanol abrotiert wurde blieb ein dunkelbrauner Feststoff zurück. Dieser wurde in 250ml destilliertem Wasser gerührt. Dabei setzt sich ein heller Feststoff ab, der mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Am Ende werden 21,5g des Diethylesters isoliert, was einer Ausbeute von 99% entspricht.



EI-MS: $m/z = 29$ (21%), 76 (8%), 139 (28%), 157 (18%), 185 (100%), 213 (8%), 257 (2%) = M^+

Jetzt erfolgt die Umsetzung zum 2,6-Diacetylpyridin Derivat.^[69] 7g (27mmol) des zuvor hergestellten Esters werden mit 8,8g (0,1mol) Essigester in 50ml Xylol verrührt und mit 6,5g (0,096mol) Natriumethanolat versetzt. Nach 10 Minuten Rühren werden weitere 100ml Xylol zugegeben und anschließend für 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 80ml halbkonzentrierter HCl-Lösung für 30 Minuten weitergekocht. Anschließend wurde die organische Phase von der wässrigen Phase abgetrennt, das Xylol abrotiert und der ölige Rückstand mit der wässrigen Phase wieder vereinigt. Für weitere vier Stunden wurde diese Mischung jetzt unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Na_2CO_3 neutral gestellt und 5-mal mit je 50 Diethylether ausgeschüttelt. Nach Abrotieren des Ethers erhält man ein hellbraunes, klares Öl aus dem nach und nach gelbe Kristalle ausfallen. Die Ausbeute betrug 628mg. In der GC-MS-Analyse zeigt sich, dass es sich um ein komplexes Gemisch handelte. Die Komponenten waren:

- 6% 2,6-Diacetyl-4-chlorpyridin
- 60% 2,6-Diacetyl-4-ethoxypyridin
- 18% 2,6-Diacetyl-4-hydroxypyridin

Rest: Edukte und nicht gespaltene Monoester-Zwischenprodukte

Dieses Gemisch nicht weiter gereinigt sondern direkt der typischen Schiff-Base-Reaktion unterzogen. Dazu wurden 300mg des Gemisches mit 500mg Anilin in Methanol

gelöst, mit 3 Tropfen Ameisensäure versetzt und für 2 Stunden bei 45°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Methanol abgezogen und das orangefarbene Öl einer Flashchromatographie mit Essigester/Benzin (1:4) über Kieselgel unterzogen. Die gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt und man erhielt als Reinsubstanz das 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]-4-ethoxy-pyridin.

EI-MS: $m/z = 29$ (21%), 76 (8%), 139 (28%), 157 (18%), 185 (100%), 213 (8%), 257 (2%) = M^+

7.2.2 Darstellung des Eisen(II)-Katalysatorkomplexes

Im Folgenden ist die Synthese der Eisen(II)-Komplex im Allgemeinen beschrieben. Die Prozedur sah für alle synthetisierten Katalysatorsysteme gleich aus. In einem sekurierten 100 ml Zweihalskolben werden im Argongegenstrom 0,95 Äquivalente wasserfreies Eisen(II)chlorid eingebracht und mit 20ml trockenem THF gerührt. Dem Eisen(II)chlorid wurde zuvor sämtliches Wasser durch azeotrope Destillation mit Toluol entzogen. Im Argongegenstrom werden jetzt 1,05 Äquivalente der Bisiminpyridinliganden, gelöst in 15ml THF, langsam zugeschüttet. Sofort nach der Zugabe färbt sich die zuvor ockerfarbene Suspension tiefblau.

Unter Argon lässt man die Reaktionsmischung für 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren, versetzt danach langsam mit etwas Pentan um den Komplex vollständig zu fällen, filtriert den blauen Feststoff über eine Fritte ab und wäscht mit Diethylether und Pentan nach.

Der leichte Überschuss an Ligand ist nötig um das Eisen(II)chlorid vollständig umzusetzen. Eine Reaktionsführung unter Schutzgas ist nicht unbedingt notwendig; wie sich in Folgeversuchen allerdings zeigte, ist es besser den Komplex über eine Schutzgasfritte zu filtrieren und im Argonstrom zu trocknen. Bei Luftzutritt kondensiert durch die Verdunstungskälte des verdampfenden Pentans Wasser aus der Luft und der Komplex fällt sumpftartig und nicht, wie in der Schutzgasfritte, pulverförmig an. Die Komplexe werden aus der Schutzgasfritte in ein Fingergefäß überführt und können so praktisch quantitativ gewonnen werden.

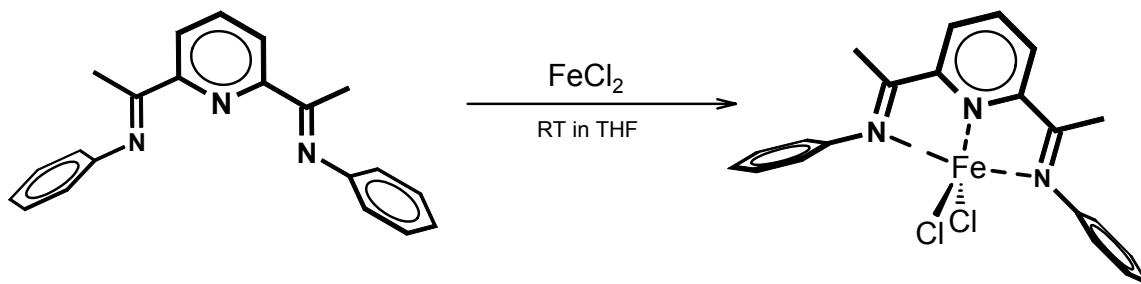


Abbildung 102: Schema zur Synthese des Eisen(II)-Komplexes mit einem Bisiminopyridinliganden

Man trocknet den erhaltenen Feststoff in einem Schlenkkolben durch Anlegen an ein Ölpumpenvakuum und vorsichtiges Erhitzen mit einem Fön. Durch die Aufbewahrung im Fingergefäß ist es möglich, den Katalysator unter Argon zu lagern. Langer Feuchtigkeits- und Luftkontakt können zu Oxidation und somit zu Abbau des Katalysators führen.

7.2.2.1 Analyse des Eisenkomplexes

Von den Katalysatorkomplexen wurden anschließend noch Elementaranalysen auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durchgeführt sowie massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Reinheit zu überprüfen.

Dabei erwies sich die Massenspektroskopie als besonders praktikabel, da im Spektrum der Molekülpeak für den Komplex deutlich zu erkennen war. Nach Abspalten des Liganden fand sich das den Ligandensynthesen bekannte Fragmentierungsmuster wieder. So konnten die Komplexe eindeutig nachgewiesen werden.

7.3 Aufbau der Polymerisationsapparaturen

7.3.1 Niederdruckpolymerisation im Glasreaktor

Die Polymerisationen von Ethen und Propen werden in einem Glasautoklaven der Firma Büchi AG (Uster, CH) durchgeführt. Bei diesen Rührgefäßen aus Borsilikatglas handelt es sich um graduierte, zylindrische Rundbodengefäße mit 250ml Nennvolumen, die mit einem temperierbaren Glasmantel versehen sind. Abgeschlossen wird die Apparatur mit einer Deckelplatte aus Edelstahl, die mit mehreren verschiedenen

Zuleitungen versehen ist. Die Abbildung 103 zeigt ein Schema der gesamten Polymerisationsapparatur inklusive Peripherie.

Der Glasautoklav ist vom Werk aus für einen maximalen Druck von 12bar ausgelegt. Im unserem Laborbetrieb darf er normalerweise allerdings nur mit 2bar Überdruck betrieben werden; in Ausnahmefällen darf er aber auch mit bis zu 4bar belastet werden. Die Temperaturkontrolle der Apparatur erfolgte mittels eines Kryostaten der Firma MGW (Modell: RCS6-D) und eines glasummantelten PT 100 Widerstandsthermometers derselben Firma. Die Rührung erfolgt über ein Rührwerk mit Magnetkupplung und Edelstahlrührwelle an die ein Glasflügelrührer angeschraubt wird.

Das Rührwerk ist dabei druck- und vakuumdicht gegen den Reaktorraum abgeschlossen. Während des Polymerisationsbetriebes sollte die Umdrehungszahl bei etwa 1200U/min liegen. Über ein an der Zuleitung angebrachtes mechanisches Manometer kann man den im Reaktorraum anliegenden Druck kontrollieren. Der aktuelle Durchfluss des Monomergases wird über einen Messumformer der Firma Brooks (Modell:5875) als %-Wert des Maximalwertes angezeigt. Diese Maximalwerte werden mit den thermischen Massendurchflussmessern von Brooks (Modell: 5850TR) vorgegeben, die in den Durchflussbereichen 0-100ml/min, 0-1000ml/min und 0-5000ml/min arbeiten. Während der Polymerisation werden Temperatur und Monomergasdurchfluss mit einem Zweikanalschreiber der Firma Kipp & Zonen (Modell: BD 41) registriert.

Eine raffinierte Einrichtung zur in-situ-Katalysatorzugabe stellt das Doppelkammereinspritzsystem dar, das in Abbildung 104 dargestellt ist. Hiermit ist es möglich, die Initiatorlösung vollständig in den bereits unter Druck stehenden Reaktorraum zu überführen.

Reaktor mit Durchflußmessung

- a Mechan. Manometer
- b Füllöffnung
- c Thermoste
- d Glasflügelrührer
- e Temperiermantel
- 1 Flaschendruckminderer
- 2 Leitungsdruckminderer
- 3-10 Absperrventile
- R1 Molsiebsäule
- R2 NaAlEt₄-Säule
- R3 BTS-Katalysator-Säule
- R4 Molsiebsäule
- P Drehschiebervakuumpumpe
- V Vakuummeßgerät mit Analoganzeige
- Ü Hg-Überdruckventil mit Manometer
- F1 Durchflußmesser (0-100 ml/min)
- F2 Durchflußmesser (0-1000 ml/min)
- F3 Durchflußmesser (0-5000 ml/min)
- M Meßumformer
- U Umschalter für F1/2/3
- S Zweikanalschreiber
- T Temperaturmeßgerät
- A Druckanzeiger
- D Drehzahlregler- und -anzeiger
- E Einspritzsystem
- K Thermostat
- M1 Rührantriebsmotor

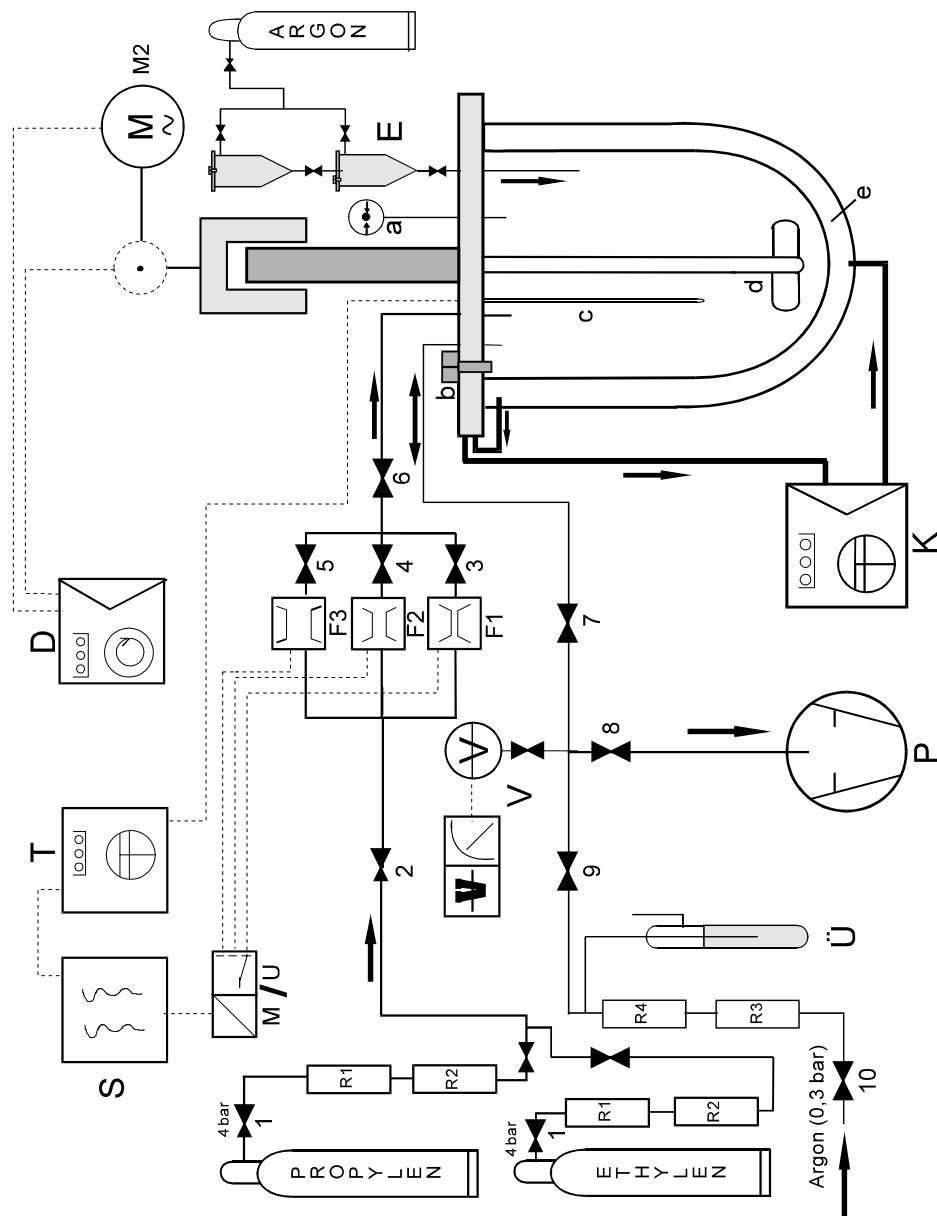
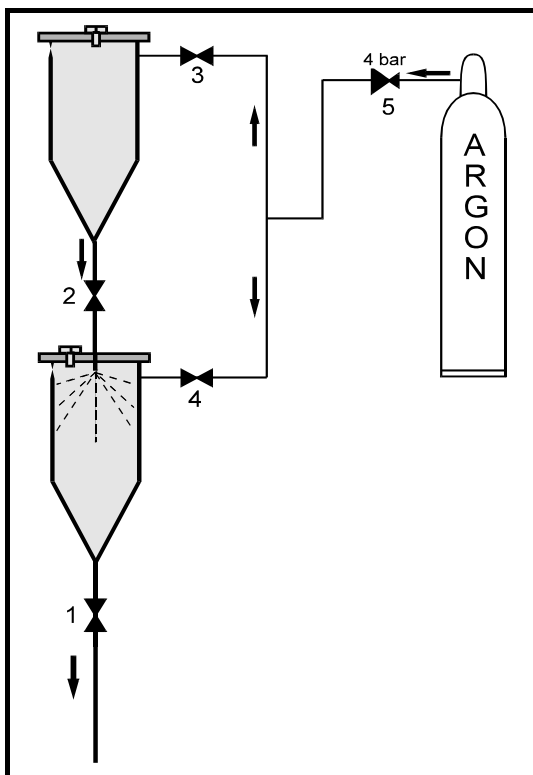


Abbildung 103: Schema des Aufbaus einer Polymerisationsapparatur mit Büchi-Glas, bzw. Büchi-Stahl-Autoklaven

Aufgebaut ist das System aus zwei, mit einem Edelstahlrohr verbundenen, Edelstahlkammern. Durch Ventile, die jeweils am unteren Ende der Kammern angebracht sind, können die Kammern voneinander abgetrennt werden. An jeder Kammer befindet sich zusätzlich noch ein Swagelok-Anschlussstück durch das die Kammer unter Argonüberdruck gesetzt werden kann. Über ein Edelstahlrohr an der unteren Kammer, das durch die Deckelplatte führt, ist das Einspritzsystem mit dem Reaktorinneren verbunden. Das Rohr soll dabei nicht in die Reaktorlösung hineinragen, sondern etwa 3 cm oberhalb dieser liegen. Durch Umlegen des unteren Ventils am Einspritzsystem kann die Initiatorlösung eingespritzt werden. Anschließendes Öffnen des oberen Ventils bewirkt, nach Befüllung mit Toluol, ein Nachspülen der unteren Kammer, um einen vollständigen Eintrag des Initiators zu gewährleisten.



- 1 und 2: Absperrhähne
3 und 4: Swagelok-Anschlussstücke
5: Druckminderer an der Argonflasche

Abbildung 104: Schema eines Doppelkammereinspritzsystems

7.3.1.1 Durchführung einer Polymerisation im Glasreaktor

Als erstes wird der Glasreaktor, der für mindestens eine Stunde bei 90 °C im Trockenschrank war, an der Deckelplatte des Reaktorgestells befestigt. Der Reaktor wird anschließend mehrfach sekuriert, um Feuchtigkeitsspuren und Reste von Luft zu entfernen.

Während des Abkühlvorganges wurden der Eisenkomplex und die toluolische Aluminiumalkyllösung in sekurierte Gefäße abgewogen. Nachdem der Reaktor auf die etwa 15°C über die für die Polymerisation erforderliche Temperatur abgekühlt ist, wird mit dem Thermostaten die gewünschte Polymerisationstemperatur eingestellt. Im Argongegenstrom wird das Toluol zusammen mit der Aluminiumalkyllösung in den Reaktor überführt und die Rührung auf 1200U/min eingestellt. Ist die gewünschte Polymerisationstemperatur erreicht, wird der Reaktorüberdruck abgelassen und man öffnet langsam die Monomergaszufuhr, bis der richtige Arbeitsdruck erreicht ist. Während dessen nimmt der Schreiber die Sättigungskurve auf; es ist hierbei in darauf zu achten, dass der Schreiber nicht an den Anschlag schlägt. Während des Sättigungsvorgangs wird das Einspritzsystem über verschließbare Einfüllöffnungen gefüllt. Im Argongegenstrom kommen in die untere Kammer 5ml Präkatalysator-Suspension und in die obere Kammer 5ml Toluol zum Nachspülen.

Die Sättigung ist abgeschlossen, sobald das Anzeigergerät bzw. der Schreiber keinen Durchfluss mehr anzeigt. Jetzt wird auf beide Kammern Argon aufgepresst: Etwa doppelt soviel, als im Reaktorraum anliegen. Die Polymerisation startet, indem zuerst der Hahn der unteren Kammer und sofort danach der Hahn der oberen Kammern geöffnet wird. Dadurch ist gewährleistet, dass der Präkatalysator vollständig in den Reaktorraum überführt wird. Sofort danach werden die Hähne wieder geschlossen. Die Durchflussanzeige geht, wegen des kurzzeitigen Argonüberdrucks der in dem Reaktorraum nach dem Einspritzen vorliegt, kurz in den negativen Bereich. Gleich hiernach steigt der Durchfluss des Monomergases aufgrund der Nachsättigung des zusätzlich eingebrachten Toluols wieder stark an, was einen Nachsättigungspeak erzeugt. Während der Polymerisation ist darauf zu achten, dass die Temperatur möglichst konstant gehalten wird. Abgebrochen wird die Polymerisation, wenn sie ihr Geschwindigkeitsmaximum erreicht bzw. überschritten hat.

Der Abbruch erfolgt, je nachdem ob bei der Reaktion Polymere oder Oligomere anfallen aus verschiedenen Weise. In jedem Fall stellt man zunächst die Monomergaszufuhr ab, lässt den Überdruck ab und öffnet das Reaktorgefäß.

Entstehen bei der Reaktion Polymere, was durch eine massive milchige Trübung im Reaktorraum deutlich wird, werden unter Rühren etwa 20ml Methanol eingespritzt. Während man für etwa zwanzig Minuten nachrühren lässt, bereitet man ein Becherglas mit 600ml Methanol und 20ml konz. Salzsäure vor. Unter Rühren stürzt man nun den Reaktorinhalt in das Becherglas, und sofort beginnt das weiße Polymer auszufallen. Man lässt über Nacht im Abzug rühren. Am nächsten Tag wird das Polymer abgenutscht, mit Methanol nachgewaschen und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Jetzt kann man das Polymer abfüllen und für analytischen Versuche vorbereiten.

Entstehen bei der Reaktion hingegen die niedermolekularen Oligomere ist die Prozedur eine andere. Der Abbruch erfolgt durch Zugabe von ca. 50ml Wasser und einem Spritzer verdünnter Salzsäure. Unter starkem Rühren bildet sich eine Emulsion, bei der die Toluolische und wässrige Phase ständig miteinander vermischt werden. Nach ca. 15min stellt man den Rührer ab und die beiden Phasen beginnen sich aufzutrennen. In der unteren, wässrigen Phase hat sich der Katalysator gelöst, was, je nach Katalysator, durch die intensive violette Farbe angezeigt wird. In der oberen, toluolischen Phase haben sich die oligomeren Reaktionsprodukte gelöst, was, ein hohe Reaktionsaktivität vorausgesetzt, durch eine Volumenzunahme der organischen Phase zu erkennen ist. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt und die organische Phase einer gaschromatographischen Analyse unterzogen.

7.3.2 Hochdruckoligomerisation im Stahlreaktor

Gegenüber der zuvor für niedrigen Drücke beschriebenen Anlage ergeben sich nur einige Detailunterschiede. Von der Versuchsanlage her gesehen kann man das gleiche Schema verwenden, das schon in Abbildung 103 beschrieben wird.

Unterschiede bestehen darin, dass die Massendurchflussmesser mit einem Ölbad auf 80°C geheizt werden, um eine Ethylenkondensation in den dünnen Messkapillaren zu verhindern. Der Glasreaktor wurde durch einen für bis 60bar zugelassenen Stahlreaktor ersetzt. Entsprechend wurde das Einspritzsystem für die hohen Drücke ausgelegt und besteht nun aus massiven Stahlrohren und nicht mehr aus dem Doppelkammereinspritzsystem, das dem hohen Druck von 80bar, mit dem eingeschossen wird, nicht mehr gewachsen wäre. Zur schnelleren Sättigung kann die Ethylenzufuhr über eine Bypass-Leitung erfolgen, die nicht über die Massendurchflussmesser läuft und dadurch eine schneller Sättigung ermöglicht.

Ein weiterer Effekt der hohen Ethylendrucke auf die Polymerisation ist starke Wärmeentwicklung aufgrund der hohen Aktivität. Um diese Wärme abzuführen ist es nicht mehr ausreichend das Thermostatisierbad herunterzustellen. Über ein T-Stück wird ein auf -10°C gekühlter Kryostat angeschlossen, mit dem, wenn nötig, der Reaktormantel schnell gegengekühlt werden kann, um die Temperatur im Inneren möglichst konstant zu halten. Mit dieser Anordnung ist es möglich die Temperaturschwankung auf $2\text{-}3^{\circ}\text{C}$ zu begrenzen.

Somit ist ein System geschaffen mit dem unter den gleichen Voraussetzungen wie bei den Niederdruckpolymerisationen im Glasreaktor jetzt auch Versuch unter hohen Drücken durchgeführt werden können.

7.3.3 Oligomerisationen im Kalorimeter

7.3.3.1 Allgemeines

Die Art und Weise der Durchführung spezieller Operationen wie z. B. Kalibrationen mit dem RC1 sind in den entsprechenden Handbüchern vom Mettler-Toledo umfassend dokumentiert und brauchen deshalb an dieser Stelle nicht abgehandelt zu werden.

Das Reaktionskalorimeter RC1 (Mettler Toledo International Inc.) besteht funktionell aus einer elektronischen Steuer- und Reglereinheit, einem Thermostat und einer Umwälzpumpe für das zirkulierende Öl sowie dem eigentlichen Messsystem (RC1-Mikroprozessor). Hinzu kommt ein entsprechendes Reaktorgefäß sowie ein Personal Computer, der als Kommunikationselement zwischen Bediener und den RC1-Geräten fungiert. Das Multitasking-Betriebssystem QNX (Quantum Software Systems) wird als Basis für die RC1-Programme benutzt. Der Ölkreislauf des Thermostaten ist zweigeteilt. Der geheizte Kreislauf wird intern über eine elektrische Heizung bedient. Der gekühlte Kreislauf über eine Kühlschlange als Wärmetauscher durch einen externen Kryostat versorgt. Hierfür wurde eine Huber-Kätemaschine HS 90 W eingesetzt. Zur Thermostatisierung des Reaktordeckels wurde ein Thermostat der Firma Lauda (Typ RC6) eingesetzt. Die Kühlung des Rührmotors erfolgte über einen Badthermostaten der Firma Haake (Typ K15). Sämtliche Temperatursteuerungen, Kalibrationen oder sonstige Aktionen wie z. B. Rührerdrehzahländerung werden vom Bediener über den PC vorgenommen und anschließend nach Vorschrift vom RC1 ausgeführt.

7.3.3.2 Polymerisation in Masse mit dem RC1_{classic}

Die Versuche in Masse wurden in einem Mettler HP 60 Metallreaktor durchgeführt. Dieser ist für einen zulässigen Betriebsüberdruck von 60bar ausgelegt. Bei einem Rauminhalt von 1,8 Litern liegt das Arbeitsvolumen im Bereich von 0,5 bis 1,5 Liter.

Das Monomer wurde direkt in den Reaktor einkondensiert. Die Menge einkondensierten Monomers wurde über Differenzwägung bestimmt. Zu diesem Zweck stand die Propen-Bombe auf einer Mettler SR64001 Waage (Höchstlast: 64100 g; Ablesbarkeit: 0,1g). Diese Waage ist wiederum über eine Mettler RD10 Reglereinheit in das RC1-System eingebunden, so dass die Wägemesswerte automatisch miterfasst werden.

Zur Drucküberwachung wurde ein thermostatisierbarer Druckaufnehmer der Firma Keller (Typ PA-13) in den Reaktordeckel implementiert. Im Rahmen einer Software-Erweiterung (SmartCal®), mit der die Methode der oszillierenden Kalorimetrie ermöglicht wurde, erfolgte eine Umstellung des Betriebssystems von QNX auf Windows NT.

7.3.3.3 Durchführung

Nach sorgfältigem Sekurieren bei 100°C über einen Zeitraum von einer Stunde, wird der argonierte Reaktor auf -10°C abgekühlt. Als Scavenger wird ca. 1ml MMAO als toluolische Lösung im Argongegenstrom in den Reaktor gegeben. Anschließend wird die gewünschte Monomermenge unter Rühren (250U/min) in den Reaktor einkondensiert. Hiernach wird die der Polymerisationstemperatur entsprechende Reaktortemperatur eingestellt. Nachdem sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, werden die notwendigen Eichmessungen durchgeführt. Der Katalysator wird über ein Doppelkammereinspritzsystem mit 80bar Argondruck in den Reaktor eingeschossen. Dazu wird er vorher in 5ml Toluol suspendiert und in die untere Kammer gefüllt. Zum Nachspülen der unteren Kammer wird die obere Kammer mit 5ml Toluol befüllt. Wird der Inhalt der unteren Kammer eingeschossen, spült man sofort danach mit dem Toluol der oberen Kammer nach. Zur Beendigung der Polymerisation werden 2 x 5ml Wasser über die Einspritzvorrichtung mit 80bar Argondruck zugegeben. Dann wartet man ab, bis sich das thermische Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Hiernach folgen die erforderlichen Eichmessungen.

7.3.4 Reaktionskalorimetrie zur Untersuchung der Propenoligomerisation

7.3.4.1. Grundlegendes zur Reaktionskalorimetrie und ihrer Anwendung bei Polyreaktionen

Chemische Reaktionen gehen im Regelfall mit mehr oder weniger großen Wärmeumsätzen einher. Diese Wärmeumsätze lassen sich mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie zeitaufgelöst erfassen.^[23, 24, 25] Anhand des für jede Reaktion charakteristischen Wärmeumsatzes wird es damit möglich, unmittelbare Einsicht in den Verlauf einer betrachteten Reaktion zu nehmen und ihre Kinetik unter relevanten Reaktionsbedingungen zu untersuchen. So wird selbst eine online in-situ Reaktionsverfolgung realisierbar.^[26] Da Polyreaktionen im Regelfall stark exotherme Vorgänge sind, sind sie für reaktionskalorimetrische Untersuchungen prädestiniert. Folgerichtig hat es in den letzten Jahren auch verstärkt einsetzende Bemühungen gegeben, die Kinetik von Polymerisationsprozessen reaktionskalorimetrisch zu eruieren.^[27-31]

7.3.4.2 Arten von Reaktionskalorimetern

Auf die Klassifizierung von verschiedenen Reaktionskalorimeter ist *Frank Korber* in seiner Promotionsarbeit ausführlich eingegangen. An dieser Stelle nur erwähnt, dass man zwischen isoperibol, adiabatisch sowie isotherm arbeitenden Geräten unterscheidet.^{[30] [35-37] [38]}

Isoperibole Kalorimeter und adiabatischen Kalorimeter haben hinsichtlich kinetischer Untersuchungen jedoch einen substantiellen Nachteil. In beiden Fällen wird die sich während des Experimentes in der Reaktionsmasse vollziehende Temperaturänderung entweder in keiner Weise (adiabatisches Kalorimeter) oder nur unzureichend (isoperiboles Kalorimeter) kompensiert. Durch die dabei resultierende nicht-isotherme Fahrweise der Reaktion, wird die Reaktionskinetik selbst nachhaltig beeinflusst. Da es sich bei Polyreaktionen in der Regel aber um hochkomplexe, temperatursensible Reaktionsabläufe handelt, wird die nachfolgende reaktionskinetische Interpretation der resultierenden nicht-isothermen kalorimetrischen Daten drastisch erschwert. Zumindest ist sie aber nicht mehr ohne weiteres durchführbar.

Bei isotherm arbeitenden Reaktionskalorimetern stellt sich dieses Problem nicht, da hier die Änderung der Temperatur der Reaktionsmasse mit der Zeit definitionsgemäß

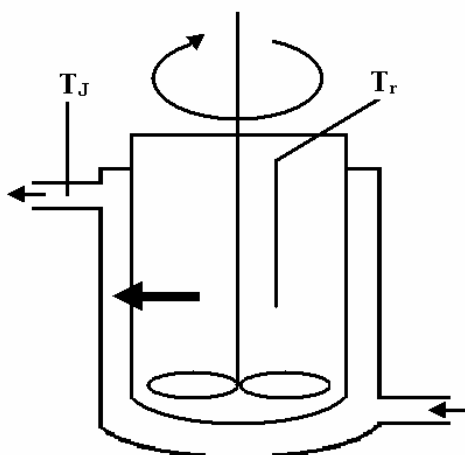
gegen null geht. Außerdem sind für die kinetischen Berechnungen mit der Arrhenius-Gleichung konstante Temperaturen für die zugrunde liegenden Zeit-Umsatz-Kurven erforderlich. Für derartige Untersuchungen ist somit der isotherme Betrieb unumgänglich. Aus diesen Gründen sind isotherm arbeitende Kalorimeter für eine sinnvolle kinetische Untersuchung von Polyreaktionen am vorteilhaftesten.

Hinsichtlich der jeweiligen Wärmebilanzierung unterscheidet man nun abschließend zwischen Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimetrie.

7.3.4.3 Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimetrie

Die Wärmebilanzkalorimetrie basiert auf dem konvektiven Wärmefluss durch den Thermostatisierungsmantel $Q_{\text{konv}} = \rho c_p F (T_{J; \text{ein}} - T_{J; \text{aus}})$. Dabei bezeichnet ρ die Dichte des Wärmetauscher-Fluids [g/ml], c_p bezeichnet die spezifische Wärme des Wärmetauscher-Fluids [kJ/kg K) und F dessen Volumenstrom in [ml/s]. $T_{J; \text{ein}}$ bzw. $T_{J; \text{aus}}$ bezeichnen Manteleintritts- bzw. Mantelaustrittstemperatur [°C]. Die Wärmeleistung wird also aus der Differenz zwischen Manteleintritts- und Mantelaustrittstemperatur des Wärmetauscher-Fluids berechnet.

Da die vorliegenden Untersuchungen auf der Wärmeflusskalorimetrie beruhen wird diese hier etwas näher vorgestellt. Die Wärmeflusskalorimetrie fußt auf dem konduktiven Wärmefluss durch die Reaktorwand, so dass zur Bestimmung der Reaktionsleistung die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Mantel herangezogen wird. Das Funktionsprinzip der Wärmeflusskalorimetrie ist in folgenden Abb. 105 skizziert:



$$Q_{\text{konduktiv}} \sim (T_r - T_J)$$

wobei

T_r : Temperatur der Reaktionsmasse

T_J : Manteltemperatur

Abbildung 105: Arbeitsprinzip eines Wärmeflusskalorimeters

Wärmebilanz- und Wärmeflusskalorimetrie haben als Folge ihrer jeweiligen Bilanzierungsart unterschiedliche Vor- und Nachteile. Die Wärmebilanzkalorimetrie hat

als Folge ihrer Wärmebilanzierung über den Mantelkreislauf den bedeutenden Vorzug, dass die resultierenden kalorimetrischen Daten unabhängig von den sich gegebenenfalls verändernden Wärmeübertragungseigenschaften sind. Dies ist bei der Wärmeflusskalorimetrie nicht der Fall. Da aber Polymerisationen mit zum Teil beträchtlichen Viskositätsänderungen sowie u. U. auch mit Belagsbildungen an der Reaktorwand einhergehen können und sich dementsprechend signifikante Veränderungen der Wärmeübertragungseigenschaften einstellen können, wird in der Literatur stark bezweifelt, ob die Wärmeflusskalorimetrie überhaupt als ein adäquates Instrument zur sinnvollen Untersuchung von Polyreaktionen eingesetzt werden kann. Vielmehr wird ein eher aleatorischer Charakter der Messergebnisse erwartet ^[28, 39, 40], da der Verlauf der sich ändernden Wärmeübertragungseigenschaften bei der reinen Wärmeflusskalorimetrie nur extrapoliert werden kann. Da aber bei unseren Reaktionen ausschließlich flüssige Produkte entstehen, bzw. die höherkettigen Oligomere in den kurzkettigen gut löslich sind, kommt es anders als bei Polyreaktionen nicht zu Wandbelägen und auch die Viskosität der Reaktionslösung ändert sich nicht drastisch. Aus diesem Grund sind wir sicher, dass die Wärmeflusskalorimetrie ein geeignetes Instrument für die Untersuchung der Oligomerisationsreaktion ist.

Bei der Wärmeflusskalorimetrie werden infolge des günstigen Verhältnisses von zu detektierendem Wärmestrom zu der vergleichsweise hohen Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse- und -mantel besonders rauscharme konduktive Wärmeströme erhalten. Auf diese Weise können die zu untersuchenden Wärmetönungen empfindlicher erfasst werden. Hier stößt wiederum die Wärmebilanzkalorimetrie auf deutliche Grenzen. Aus regeltechnischen Gründen kann der Volumenstrom des Wärmeträgerfluids nicht beliebig reduziert werden. Dadurch resultiert nun zwangsläufig eine geringe Signalstärke, die eine rauscharme Messung erforderlich macht. Eine Auflösung der Temperaturdifferenz zwischen Manteleingang und -ausgang von ca. 1mK ist notwendig, um eine Auflösung der Wärmetönung von ca. 0,5 W zu erreichen. Für die notwendige exakte Bestimmung der äußerst geringen Temperaturdifferenz des Wärmeträgerfluids zwischen Manteleingang und Mantelausgang ist in jedem Falle eine aufwendige, höchsten Anforderungen gerecht werdende Temperaturmessung unverzichtbar. Bereits geringste Ungenauigkeiten bei der Temperaturerfassung verfälschen den resultierenden Wärmestrom ganz nachhaltig. Hinzu kommt noch, dass selbst Schwankungen der Raumtemperatur die Messresultate der isothermen Wärmebilanzkalorimetrie verfälschen. Um die Stabilität der Mantelaußentemperatur zu gewährleisten, muss daher das gesamte Kalorimeter in

thermostatisierter Umgebung gehalten bzw. in einen temperaturkontrollierten Schrank eingebaut werden. Außerdem muss der Volumenstrom des Wärmeträgerfluids sehr konstant sein. Dies macht den Einsatz hochoptimierter Thermostaten erforderlich. Bei Reaktionen mit niedriger Wärmetönung treten die geschilderten Problembereiche ganz besonders in den Vordergrund. Gleichzeitig resultieren noch nachteiligere Signal / Rauschverhältnisse. Um überhaupt aussagekräftige und qualitativ hochwertige Messergebnisse mit der isothermen Wärmebilanzkalorimetrie erzielen zu können, muss also zuvor ein enormer apparativer und technischer Aufwand betrieben werden.

Ein weiterer limitierender Faktor, der bei der Reaktionskalorimetrie immer berücksichtigt werden muss, ist die eingeschränkte kommerzielle Verfügbarkeit und damit auch Kostspieligkeit entsprechender Geräte. Denn obwohl die Reaktionskalorimetrie im industriell sehr relevanten Bereich der Prozessoptimierung chemischer Reaktionen hinsichtlich Wirtschaftlichkeit, thermischer Sicherheit der Prozesse, Produktqualität etc. sehr wertvolle Beiträge liefern kann, gibt es nur einen sehr kleinen Zirkel gewerblicher Anbieter solcher Geräte. Diese Anbieter sind die Mettler Toledo International Inc. (Schweiz), mit dem RC1-Heat-Flow-Kalorimeter, die HEL-Group (Hazard Evaluation Laboratory Lim. / England) mit dem HEL-Similar-Heat-Flow-Kalorimeter, die Chemisens AB (Schweden) mit dem RM200-Heat-Balance- und dem CP A200-Heat-Flow-Kalorimeter sowie schließlich die System Technik AG (Schweiz) mit der Calo2000-Serie, einer Kombination aus Wärmefluss- und Wärmebilanzkalorimetrie. Hiervon ist das RC1 mit Sicherheit das etablierteste Gerät, mit dem sogar schon reaktionskalorimetrische bzw. –kinetische Untersuchungen durchgeführt worden sind^[41-43]. Polymerisationen sind aber in diesem Zusammenhang nur in wenigen Ausnahmefällen das Sujet der Untersuchung gewesen.

7.3.5 Einsatz des Kalorimeters

Wie in den grundlegenden Ausführungen zur Kalorimetrie bereits kurz dargelegt wurde, ist die Untersuchung von Polyreaktionen mit Wärmeflusskalorimetern z. T. problembehaftet. Im Verlaufe einer Reaktion kann es aufgrund möglicher Änderungen der Wärmeübertragungseigenschaften im Reaktor zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommen. Die Wärmeübertragungseigenschaften vor und nach der Reaktion sind zwar jeweils exakt bestimmbar, nicht jedoch die mögliche Veränderung während eines Experimentes. Dasselbe gilt für die Wärmekapazität der Reaktionsmasse.

Auf die Untersuchung dieser Punkte ist *Frank Korber* in seiner Promotionsarbeit intensiv eingegangen. Er untersuchte, ob die Wärmeflusskalorimetrie überhaupt ein adäquates Instrument zur Untersuchung der stereospezifischen Propylenpolymerisation und verwandter Polymerisationsprozesse in Suspension und Masse sein kann. Dieses wurde in der Literatur zuvor stark in Frage gestellt bzw. sogar eindeutig verneint. Er zeigt, dass die Wärmeflusskalorimetrie ein durchaus geeignetes Mittel ist, Reaktionskinetiken von Massereaktionen zu untersuchen und exakt zu bestimmen.

Für unsere Oligomerisationsreaktion versprochen wir uns von dem Einsatz der Reaktionskalorimetrie eine exakte Bestimmung der Reaktionskinetiken mit den Eisenbisiminpyridin Komplexen. Aufgrund der großen Aktivität der verwendeten Katalysatorsysteme kam es in den Glasreaktoren immer zu Schwierigkeiten die freiwerdende Wärmeenergie abzuführen. Durch die dicke Glaswand des Glasreaktors war ein schneller Wärmetransport schlichtweg unmöglich und so kam es immer wieder zu großen Temperaturschwankungen von mehr als 15°C während der Reaktion, da die Kühlung zu träge reagiert. Der große Vorteil beim Einsatz des Kalorimeters ist die Verwendung eines Hochdruckstahlmantelreaktors bei dem ein guter Wärmestrom durch Reaktorwand aufgrund des verwendeten Materials einfach gewährleistet ist. Gerade für die Oligomerisationsreaktion ist der Einsatz des Kalorimeters denkbar gut geeignet. Die Argumente, dass entstehende Wandbeläge durch ausfallendes Polymer oder die steigende Viskosität des Reaktionsmediums durch in Propen gelöstes Polymer, die Wärmeübertragungsverhältnisse während des Versuches drastisch ändern, kommen hier nicht zum tragen. Die gebildeten Oligomere bilden mit Sicherheit keine Wandbeläge an der Innenseite des Reaktors, so dass man davon ausgehen kann, dass sich die Wärmeübertragungsverhältnisse vom Mantel über die Reaktorwand ins Innere nicht ändern werden. Was die Viskosität der Lösung innerhalb des Reaktors betrifft, so steigt diese durch die länger werdenden Ketten nur unmerklich an. Das Kalorimeter ist mit einer Drehmomenterfassung ausgestattet, die die Kraft registriert, die nötig ist, um die Reaktionsmischung zu rühren. Aus den aufgezeichneten Daten war zu entnehmen, dass sich das Drehmoment während eines Versuches nicht ändert und somit die Viskosität des Reaktionsmediums praktisch konstant bleibt. Somit hat die Produktbildung praktisch keinen Einfluss auf die Wärmeübertragungsverhältnisse und die Wärmeflusskalorimetrie ist sicherlich ein geeignetes und sehr gutes Mittel, um die Oligomerisationsreaktion von Propen mit Eisenbisiminpyridin Verbindungen zu untersuchen.

7.3.5.1 Schematischer Aufbau des Kalorimeters

Zur Durchführung der reaktionskalorimetrischen Untersuchungen mit kombinierter Monomerverbrauchsmessung musste zuerst eine entsprechende Apparatur aufgebaut und die Methode hinsichtlich des Reaktionstypus etabliert werden.

Aus diesem Grund wird der schematische Aufbau der Apparatur samt des verwendeten Reaktionskalorimeters RC1_{classic} in Abb. 106 skizziert.

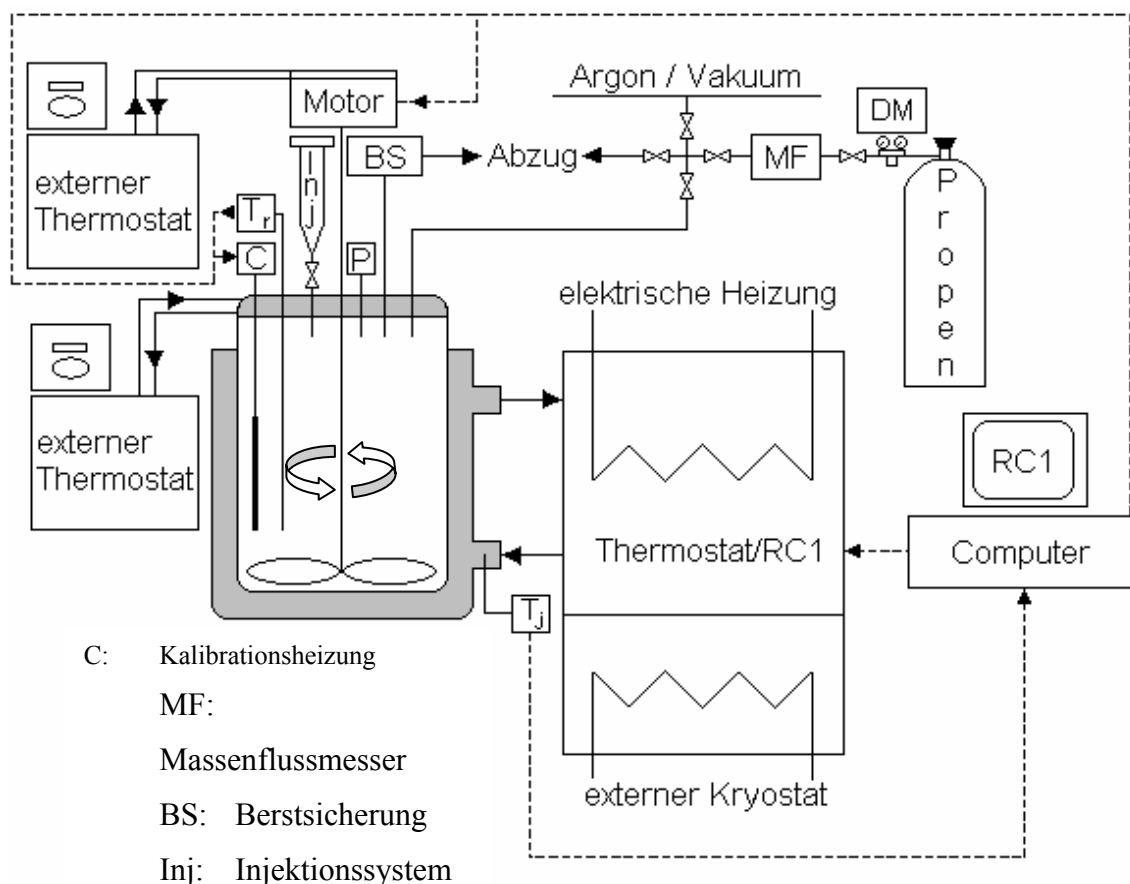


Abbildung 106: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur, Reaktionskalorimetrie für die Propenoligomerisation

Die Gesamtanlage des kompletten RC1-Systems setzt sich aus einem chemischen Glasreaktor (MP10), einem Personal Computer sowie dem eigentlichen Reaktionskalorimeter mit Thermostat, Rührer und elektronischer Steuer- und Reglereinheit zusammen. Der Mikroprozessor des RC1 erhält vom Personal Computer alle notwendigen Sollwerte und Parameter, so dass er auf Grundlage einer jeweils manuell zu erstellenden, individuellen Arbeitsvorschrift kontinuierlich die einzelnen Messgrößen erfasst sowie die Reaktortemperatur und die Rührerdrehzahl nach Vorgabe regelt. Die Messwerte werden wiederum an den PC übermittelt, dort erfasst und gespeichert. Der Thermostat des Kalorimeters besitzt einen separaten Kühlkreislauf, der über einen externen Kryostaten

gekühlt werden muss. Die Metalldeckelplatte des Glasreaktors wird über einen zweiten externen Thermostaten temperiert. Der Rührmotor des Rührers wird wiederum über einen anderen Thermostaten gekühlt.

Die Monomergaszuführung erfolgte über einen Druckminderer. An diesem wurde der jeweilige Reaktordruck eingestellt. Zusätzlich wurde in das System ein Massenflussmesser integriert, um den Monomergasverbrauch zu quantifizieren. Um unter Inertgasbedingungen arbeiten zu können, wurde der Reaktor mit einem Anschluss für die Argon/Vakuum-Linie versehen. Aus Sicherheitsgründen wurde eine Berstsicherung installiert. Auf diese Weise wird verhindert, dass es bei einem Durchgehen der Reaktion zu einer Beschädigung des Reaktors kommt. Zur Drucküberwachung wurde zudem ein mechanischer Drucksensor in die Deckelplatte implementiert.

Des Weiteren wurde in den Reaktordeckel ein beheizbares Einspritzsystem zur in-situ Katalysatoreinbringung eingebaut. Somit entspricht die Apparatur allen notwendigen Anforderungen der zu untersuchenden Suspensionspolymerisationen speziell hinsichtlich Wärmeflussmessung, Massenflussmessung, Druckerfassung und -konstanz, Thermostatisierung sowie Arbeiten unter Inertgasbedingungen.

7.3.5.2 Versuchsablauf

Zuerst wird das System sorgfältig inertisiert, danach wird eine definierte Menge einer toluolischen MMAO-Lösung in den Reaktor gegeben und auf die entsprechende Temperatur thermostatisiert. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Monomergas definiert gesättigt. Sobald die Sättigung abgeschlossen ist und sich das thermische Gleichgewicht im Reaktorsystem eingestellt hat, werden die entsprechenden Eichmessungen durchgeführt. Die eigentliche Polymerisation wird hiernach durch eine in-situ Zugabe des Katalysators mittels eines Doppelkammer-Einspritzsystems gestartet. Das Einspritzsystem wird dabei durch ein Mantelheizsystem, das mit einer Wasser-Ethylenglykol-Mischung betrieben wird, auf die Temperatur der Reaktionsmasse gebracht. Auf diese Weise wird eine thermische Störung beim Einspritzvorgang durch eine mögliche Temperaturdifferenz zwischen Katalysatorsuspension und Reaktorinhalt minimiert. Durch Zugabe von Wasser über das Einspritzsystem wird die Reaktion beendet. Hieran schließen sich wiederum die Kalibriermessungen an, um die Wärmeübertragungsverhältnisse auch nach der Reaktion exakt zu kennen.

7.3.6 Strömungsrohrreaktor

7.3.6.1 Einleitung

In Zusammenarbeit mit Dr. Stephan Pitter und Dr. Martin Bluhm entstand am Forschungszentrum Karlsruhe ein Rohrreaktorsystem zur Untersuchung von polymerisationsfähigen Katalysatoren im kontinuierlichen Betrieb. Wir versprachen uns, aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen innerhalb eines durchströmten Rohres gegenüber einem batch-Reaktor, eine andere Produktverteilung in der Oligomerzusammensetzung. Im Folgenden sei kurz auf die Charakteristik eines idealen Strömungsrohres eingegangen.

7.3.6.2 Ideales Strömungsrohr

Das ideale Strömungsrohr ist eine Anordnung, die vom Reaktionsgemisch so durchflossen wird, dass keinerlei Vermischung in Richtung der Rohrachse auftritt. Man spricht dabei von einer Pfropfströmung. Dieser Reaktor ist eine Fiktion, da keine reibungsfreien Flüssigkeiten existieren und deshalb das der Pfropfströmung entsprechende Strömungsprofil praktisch nicht vorkommen kann. Trotzdem hat dieses Modell mehr als nur theoretisches Interesse, wie noch erläutert wird.

In der Massenbilanz für eine reagierende Substanz im diskontinuierlichen Reaktor tritt als einziger Term die Massen- bzw. Konzentrationsänderung durch die chemische Reaktion auf. Bei Fließsystemen sind zusätzlich die Konzentrationsänderungen durch Massenzufluss und -abfluss zu berücksichtigen. Für das ideale Strömungsrohr gilt: Die chemische Reaktion in einem Volumenelement der Reaktionsmasse ist nach der Verweilzeit τ im idealen Rohr so weit fortgeschritten wie nach der gleichen Zeit t im abgeschlossenen System. Der Unterschied besteht nur darin, dass die Konzentration im diskontinuierlich betriebenen Reaktor sich unabhängig vom Ort mit der Zeit ändert, während sie im stationär betriebenen idealen Strömungsrohr vom Ort abhängt, an einer bestimmten Stelle aber zeitlich konstant ist. In realen Rohren findet man statt einer einheitlichen Verweilzeit τ immer ein Verweilzeitspektrum. Selbst wenn die mittlere Verweilzeit $\bar{\tau}$ das System in guter Näherung beschreibt, ist diese im allg. nicht exakt mit der Reaktionszeit zu identifizieren, überdies kann sich in realen Systemen über die Länge des Rohres ein Temperaturprofil ausbilden. Bei Gasreaktionen tritt als mögliche zusätzlich

Komplikation ein gewisser Druckabfall längs des Rohres auf. Trotz dieser Schwierigkeiten, die sich durch geschickte experimentelle Anordnungen teilweise ausschalten lassen, werden kontinuierlich durchströmte Rohre in speziellen Fällen für kinetische Messungen verwendet. Für Reaktionen mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von der Durchmischungs- und Probenahmezeiten sind zum Beispiel die üblichen diskontinuierlichen Versuchsmethoden wenig geeignet. Spritzt man dagegen die Lösungen der Reaktionskomponenten durch Düsen in ein Strömungsrohr ein, so lassen sich recht kurze Mischungszeiten bis ungefähr eine Millisekunde erzielen; darüber hinaus hat man mit der Variierung der Strömungsgeschwindigkeit die Möglichkeit, verschiedene Reaktionszeiten vorzugeben.

Zur Ermittlung des Umsatzes kann man zum Beispiel die Reaktion nach dem Durchtritt durch das Rohr abbrechen und anschließend die angefallene Reaktionsmasse sammeln und analysieren. Dieses Vorgehen ist dann bei anderen Strömungsgeschwindigkeiten zu wiederholen. In den Fällen, in denen geeignete physikalische Meßmethoden zur Verfügung stehen, kann man bei konstantem Durchsatz die Messstelle am Rohr variieren und so aus einem Ansatz mehrere Werte für die Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit erhalten. Damit sind Reaktionen der Analyse zugänglich, deren Halbwertszeiten in der Größenordnung von Sekunden und darunter liegen.

Dabei ist zu beachten, dass das ideale Strömungsrohr alle Arten von axialem Transport, die von der Hauptströmung abweichen, ausschließt. Axiales Vermischen und axiale Diffusion müssen vernachlässigbar sein. Der einfachste Fall liegt wie bereits gesagt bei der Pfropfströmung vor. Er ist nahezu realisiert beim Durchdrücken einer Paste durch ein Rohr. Dabei haben alle Volumenelemente die gleiche Verweilzeit. Diese Verweilzeit ist gleich der mittleren Verweilzeit. Eine damit identische Verweilzeitverteilung hat das ideale Strömungsrohr. Die Konzentration der einzelnen Reaktanden in einem idealen Strömungsrohr berechnet man direkt aus der Reaktionskinetik, indem man die Reaktionszeit mit der mittleren Verweilzeit $\tau = V/q$ im Strömungsrohr gleichsetzt. τ entspricht dabei der effektiven Verweilzeit, V dem Volumen des Strömungsrohres und q dem Volumenstrom durch das Strömungsrohr. Maßstabsfragen spielen bei dem idealen Strömungsrohr keine Rolle.

7.3.6.3 Reales Strömungsrohr

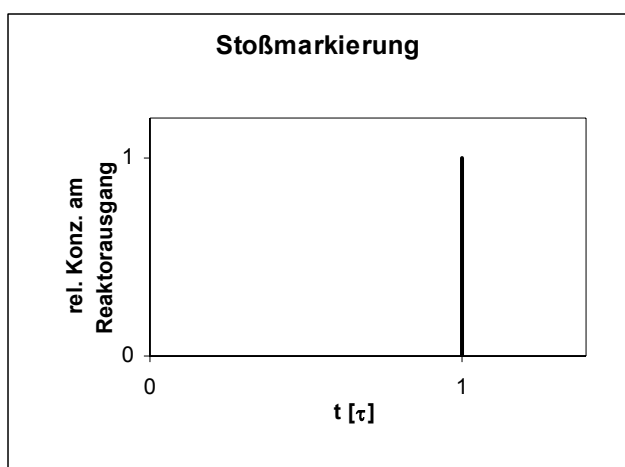
Der Rohrreaktor besteht aus einem Rohr, das vom Reaktionsgemisch derart durchströmt wird, dass das Rohr in jedem Rohrquerschnitt vollständig gefüllt ist.

Die Verweilzeitverteilung eines realen Strömungsrohres unterscheidet sich von derjenigen eines idealen, da das dort angenommene kastenförmige Strömungsprofil hier nur in mehr oder weniger angenäherter Form vorliegt (abhängig von Reynolds-Zahl, Rohrkrümmungen, Rohrprofil, Rohreinbauten, Wandrauigkeiten, Strömungsverhältnisse am Eingang und Ausgang des Rohres, Zähigkeitsunterschieden infolge von Temperaturunterschieden usw.). Außerdem werden die Verhältnisse im Rohrreaktor noch dadurch kompliziert, dass Diffusion in axialer und radialer Richtung auftritt und dass die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Rohrquerschnitt nicht nur durch Konzentrationsunterschiede, sondern auch durch mögliche Temperaturunterschiede verschiedene Werte annehmen kann. Aus den gleichen Gründen kann der Zustand, der sich in einem Rohrreaktor bei kontinuierlichem Betrieb an einer bestimmten Stelle eingestellt hat, auch gewissen zeitlichen Schwankungen unterworfen sein.

Zur Messung von Verweilzeitverteilungen stehen zwei Methoden zur Verfügung:

a) Messung durch Stoßmarkierung

Bei dieser Methode wird der durchströmenden Flüssigkeit am Eingang des kontinuierlich betriebenen Reaktors zur Zeit $t=0$ eine kleine Menge markierter, aber sonst gleicher Flüssigkeit möglichst schnell zugesetzt. Zur Markierung kann man zum Beispiel



einen Farbstoff, ein Salz oder radioaktive Stoffe verwenden. Das Auftreten der markierten Flüssigkeit wird am Ausgang des Reaktors in Abhängigkeit von der Zeit durch Messung von zum Beispiel Absorption, Leitfähigkeit oder Radioaktivität registriert. Die sich ergebende Messkurve stellt die zu ermittelnde Verweilzeitverteilung dar.

Abbildung 107: Resultat einer Stoßmarkierung im Rohrreaktor

b) Messung durch Verdrängungsmarkierung

Hierbei wird der ganze Reaktor mit markierter Flüssigkeit einheitlicher Zusammensetzung gefüllt. Zur Zeit $t=0$ wird mit der kontinuierlichen Förderung von nicht

markierter Flüssigkeit begonnen und am Ausgang die Abnahme der Konzentration an markierter Substanz in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Man erhält hier die Verweilzeitverteilung in integrierter Form.

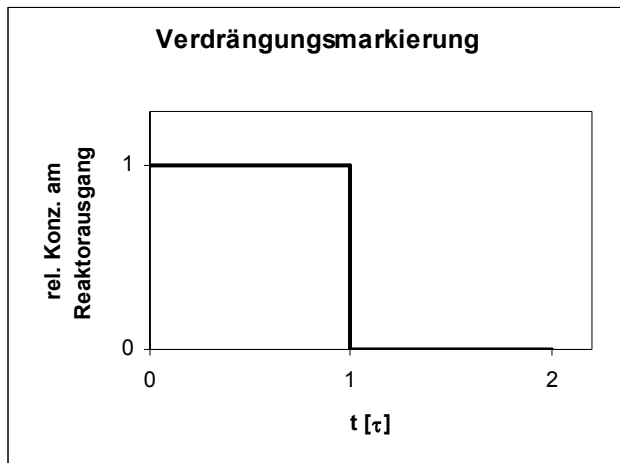


Abbildung 108: Resultat einer Verdrängungsmarkierung im Rohrreaktor

7.3.6.4 Versuchsaufbau

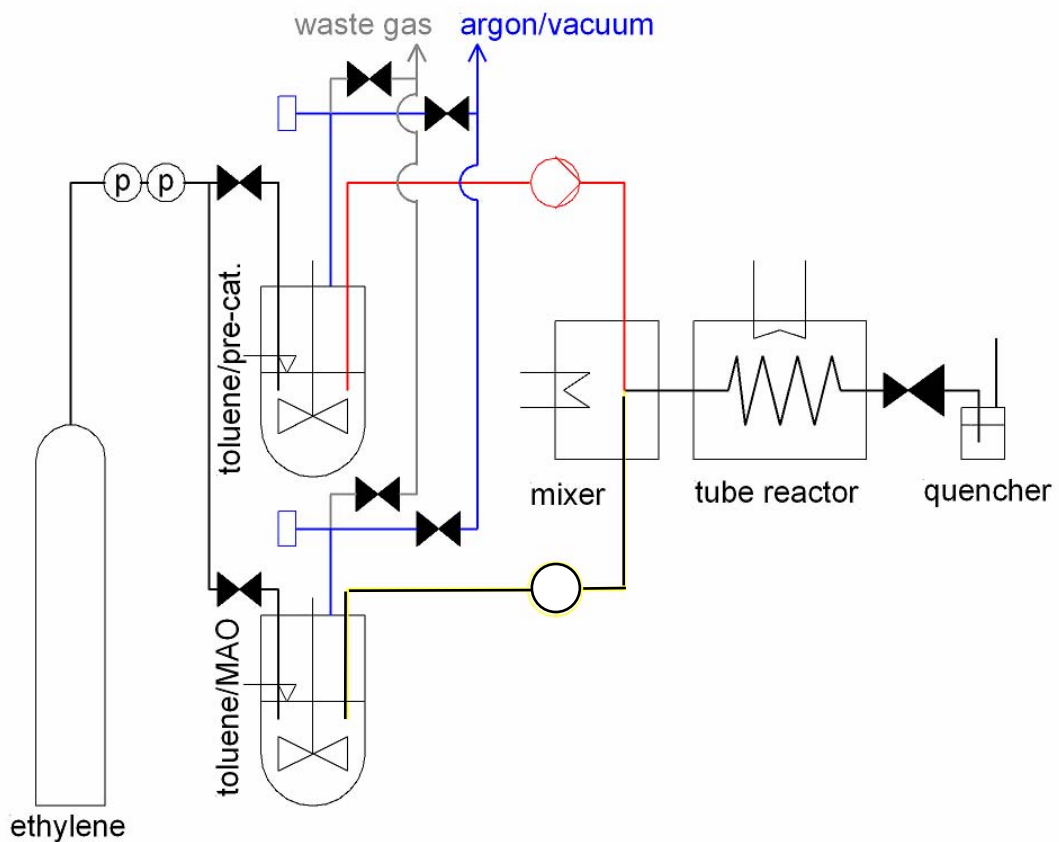


Abbildung 109: Schematischer Aufbau des Rohrreaktors zur Ethenoligomerisation

Das Herzstück der Anlage ist ein spiralförmiges Stahlrohr von 6m Länge und 2,4mm Innendurchmesser, das in einer thermostatisierten, isolierten Wanne hängt. Bevor ein Versuch gestartet wird, wird die Anlage mehrfach sekuriert und am Ende ca. 5 Minuten mit Argon gespült, um inerte Reaktionsverhältnisse zu schaffen.

Der Aufbau beginnt mit den beiden, jeweils 2 Liter fassenden, Glasgefäßen. Ein Gefäß wird mit der Präkatalysator-Toluol-Suspension befüllt und unter Rühren (250U/min) mit Ethylen unter einem bestimmten Druck gesättigt (Abbildung 109, oben). Unter dem gleichen Ethylenruck wird auch das andere Gefäß, das die toluolische MAO-Lösung enthält, gesättigt (Abbildung 109, unten). Die MAO-Menge wird dabei so bemessen, dass das Aluminium-Eisen-Verhältnis bei 80:1 liegt. Aus den zahlreichen Versuchen im batch-Reaktor erwies sich dieses Al:Fe-Verhältnis als optimal.

Bis zum Boden dieser Gefäße reichen Edelstahlkapillare, über die mit Hubkolbenpumpen die Reaktionslösung gefördert werden kann. Einstellungen wie Kolbenhub und Kolbenfrequenz können dabei direkt an der Pumpe, bzw. an einem Steuerelement eingestellt werden. Die Einstellungen werden je nach Versuchsbedingungen so gewählt, dass Verweilzeiten der Reaktionsmischung von einer Minute bis zwanzig Minuten eingestellt sind. Mit den Pumpen, die jeweils auf gleiche Fördermenge einzustellen sind, werden die Lösungen nun gefördert. In einer Mischkammer, die in unserem Fall ein einfaches T-Stück ist, werden die Lösungen zusammengeführt. Diese Mischkammer wird auf einer Temperatur von -5°C gehalten, um sicher zu sein, dass die Reaktion noch nicht startet, sondern nur eine Durchmischung stattfindet. Der Reaktionsstart soll erst im auf Reaktionsbedingungen temperierten Rohr stattfinden. Für die Bestimmung der Verweilzeit ist es von entscheidender Bedeutung das Volumen des Rohrreaktors möglichst exakt zu kennen. Da die Dimensionen des Rohres genau bekannt sind, ist es am praktikabelsten die Reaktion möglichst genau am Rohreingang zu starten. Am Rohrausgang befindet sich ein von Hand regelbarer Druckminderer, von dem aus zwei Leitungen in einmal ein Probensammler und ein Abfallgefäß münden. In dem Probensammler wird für einen definierten Zeitraum die Reaktionslösung gesammelt, um die exakte mittlere Fördermenge zu bestimmen. Dazu wird in einem graduierten 50ml Kolben die Reaktionslösung für zum Beispiel eine Minute gesammelt. Anschließend wird die Gewichtszunahme bestimmt. Aus der Dichte des verwendeten Lösungsmittel, in unserm Fall Toluol, kann das Volumen der in einer Minute geförderten Reaktionslösung berechnet werden. Mit dem Rohrreaktorvolumen und der Fördermenge kann nun ganz einfach die mittlere Verweilzeit der Reaktionslösung in Rohr berechnet werden.

Innerhalb einer Versuchreihe werden jeweils drei Proben unter den gleichen Bedingungen gesammelt, um zu überprüfen und zu gewährleisten, dass unter konstanten Flussraten gemessen wird. Zwischen dem Wechsel der einzelnen Proben wird am Rohrausgang mit einem Dreiwegehahn der Fluss umgeleitet und die Reaktionslösung bis zur neuerlichen Messung in ein Abfallgefäß geleitet.

Wichtig ist noch drauf hinzuweisen, dass mit dem Reduzierventil am Rohrausgang der Druck innerhalb des Rohres immer über dem Ethylensättigungsdruck in den Glasgefäßen gehalten werden muss. Der Grund liegt in der Mechanik der Hubkolbenpumpen, die einen definierten Fluss nur gegen höheren oder gleichen Druck am Pumpenausgang liefern kann. Ist der Druck am Ausgang niedriger als am Eingang kann die Pumpe den Kolben in Flussrichtung nicht dicht halten und der Fluss ist nicht zu kontrollieren. Mit der Einstellung eines Rohrrinnendruckes mit dem Reduzierventil hat man somit zusätzlich zu den Pumpeneinstellungen noch eine Einstellmöglichkeit geschaffen, um die Flussgeschwindigkeit zu regulieren.

Die gesammelten Proben der Reaktionslösung werden mit verdünnter, wässriger HCl-Lösung ausgeschüttelt. In der sich unten sammelnden wässrigen Phase reichert sich die Eisenverbindung und das abgebaute MAO an. Oben, in der organischen Toluolphase, sammeln sich die gebildeten Oligomere, die am Ende einer gaschromatographischen Analyse unterzogen werden.

7.4 Auswertung

7.4.1 Bestimmung der Sättigungskonzentration

Will man die Kinetik der Polymerisationsreaktion gegenüber dem Monomer bestimmen, ist es nötig, die genaue Konzentration von Propen und Ethen bei den gewählten Bedingungen zu kennen. Um diese zu bestimmen, muss man folgendermaßen vorgehen.

Zunächst ist aus den aufgezeichneten Durchflusskurven die Sättigungskonzentration von Propen in Toluol bei jeweiligen Bedingungen zu bestimmen. Dazu bedient man sich in diesem Fall der „cut and weigh“-Methode. Mit den eingestellten Schreiberparametern ist eine definierte Propenmenge ermittelbar und man kann diese mit Durchflusskurven vergleichen. Die Werte, die über diese Kurven erhalten werden, geben die Propenmenge in Normliter an, ganz gleich unter welchen Bedingungen gemessen wurde.

Den exakten Wert des zur Sättigung benötigten Propenvolumens erhält man, wenn man den Wert für die bestimmten Normliter mit einem Korrekturfaktor von 0,753 multipliziert. Aus diesem Volumen muss man die Stoffmenge an Propen berechnen, um die Sättigungskonzentration bestimmen zu können.

Beispiel:

Die Sättigung von Toluol bei 25°C und 1,9bar Überdruck mit Propen ergab einen Wert für das Nennvolumen von 7,35l. Mit dem Korrekturfaktor berechnet sich ein Wert von 5,53l Propen. Mit der ungeformten *van der Waals*-Gleichung kann die Stoffmenge berechnet werden:

$$\text{mit } n = \frac{V_{\text{Propen}} \cdot p}{R \cdot T + p \cdot \left(b - \frac{a}{RT} \right)} \quad (20),$$

n: Mol an Monomer [mol],

$V_{\text{Prop.}}$: Sättigungsvolumen von Propen [l],

p: Normaldruck 1bar = 0,9869atm,

R: allg. Gaskonstante $0,08206 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$,

T: Normaltemperatur 273,15K,

b: *van der Waals*-Koeffizient für Propen 0,08272l/mol,

a: *van der Waals*-Koeffizient für Propen $8,379 \text{ l}^2 \text{ atm/mol}$.

In diesem Beispiel ergibt sich so ein Wert von $n=0,247 \text{ mol}$.

Mit diesem Wert für die Stoffmenge kann man nun mit einer weiteren Formel die Sättigungskonzentration bestimmen:

$$\text{mit} \quad c_s = \frac{n - \frac{V_G}{V_M} \cdot x}{V_L} \quad (21),$$

c_s : Sättigungskonzentration mol/l,

n : Stoffmenge Propen in Toluol,

V_G : Volumen der Gasphase über dem Toluol im Reaktor inkl. Zuleitungen etc., dieses wurde auf 750ml bestimmt.

V_M : Molvolumen von Propen bei Sättigungsbedingungen [l/mol],

x : Propenpartialdruck,

V_L : Toluolvolumen im Reaktor [l].

Wie aus Formel (8.4.2) ersichtlich, ist das Molvolumen unter den gewählten Bedingungen zu bestimmen um die Sättigungskonzentration zu ermitteln. Aus einer ungeformten *van der Waals*-Gleichung erhält man

$$\text{mit} \quad V_M = \frac{R \cdot T + p \left(b - \frac{a}{RT} \right)}{p} \quad (22),$$

V_M : Molvolumen [l/mol],

p : Druck unter Messbedingungen 1bar = 0,9869atm,

R : allg. Gaskonstante $0,08206 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$,

T : Temperatur unter Messbedingungen [K],

b : *van der Waals*-Koeffizient für Propen 0,08272l/mol (Ethen 0,05714l/mol),

a : *van der Waals*-Koeffizient für Propen $8,379 \text{ l}^2 \text{ atm/mol}$
(Ethen $4,471 \text{ l}^2 \text{ atm/mol}$).

Für das Beispiel bei 25°C und 1,9bar Propenüberdruck (heißt 2,9bar Gesamtdruck) errechnet sich ein Wert für das Molvolumen von $8,291/\text{mol}$.

Mit dieser Kenntnis lässt sich nun mit Formel (8.4.2) die Sättigungskonzentration von Propen bei 25°C und 1,9bar Propenüberdruck bestimmen. V_L war in diesem Fall 0,132l groß. Es ergibt sich ein Wert von $1,494 \text{ mol/l}$.

Für verschiedene Drücke und Temperaturen lassen sich nun Sättigungskurven für Propen in Toluol bestimmen.

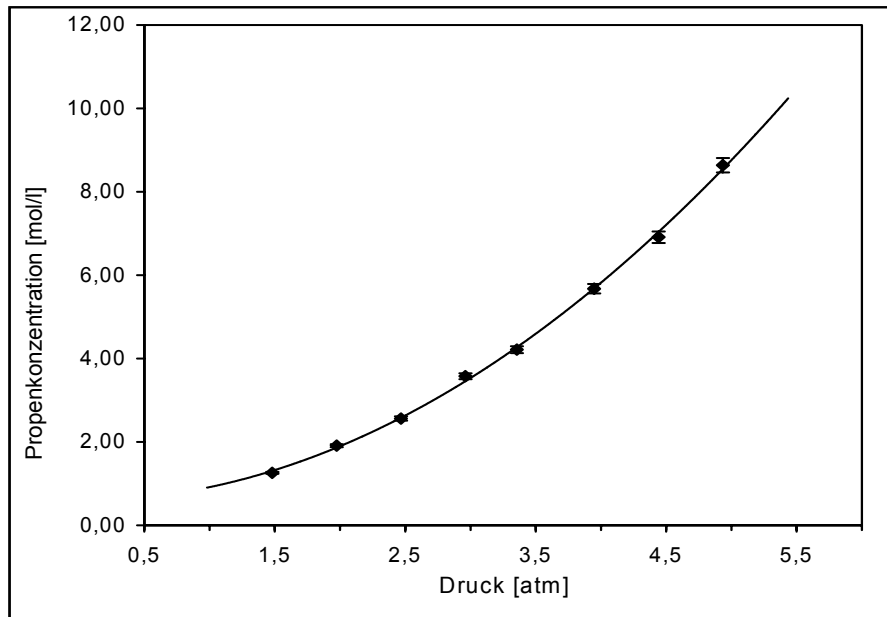


Abbildung 110: Propenkonzentration in Abhängigkeit vom Propendruck, $T = 20^\circ\text{C}$

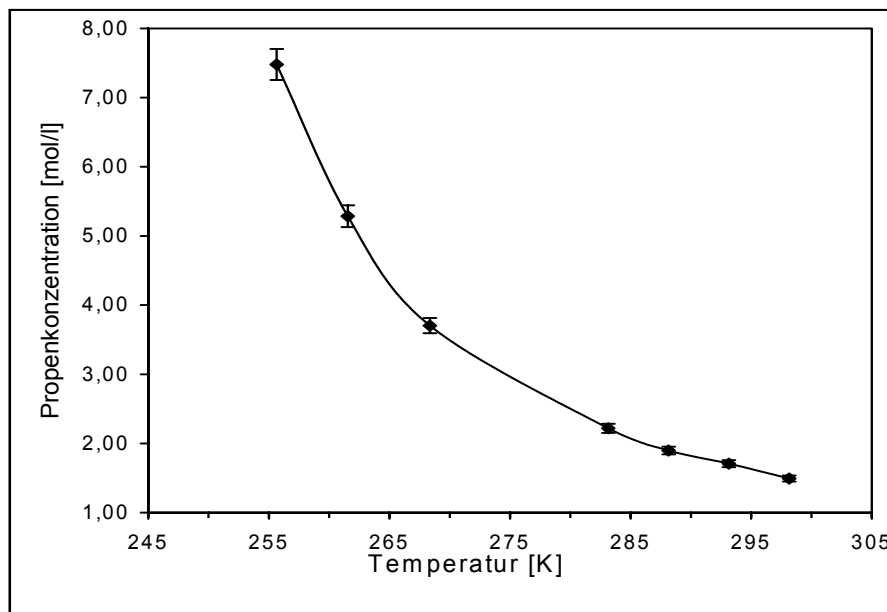


Abbildung 111: Propenkonzentration in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur, $p = 2 \text{ bar}$

Beim Ethylen zeigt sich gegenüber dem Propylen ein etwas anderen Kurvenverlauf. Der lineare Verlauf zeigt, dass Ethylen dem Eigenschaftsprofil eines idealen Gases Nahe kommt. Darüber hinaus zeigt sich, dass Ethylen um etwa eine Größenordnung schlechter in Toluol löslich ist als Propylen. Diese Tatsache sollte man immer im Hinterkopf behalten. Angenommen, man hält zwei Durchflusskurven von Propylen- und Ethylenpolymerisationen in den Händen, die bei der gleichen Temperatur durchgeführt wurden und die ein ähnliches Niveau haben, dann kann man nicht sagen, dass die Aktivitäten für Propylen und Ethylen gleich sind. Schließlich kommt der gleiche Durchfluss, sprich Monomerverbrauch, im Falle von Ethylen aus einer 10fach geringeren Konzentration zustande.

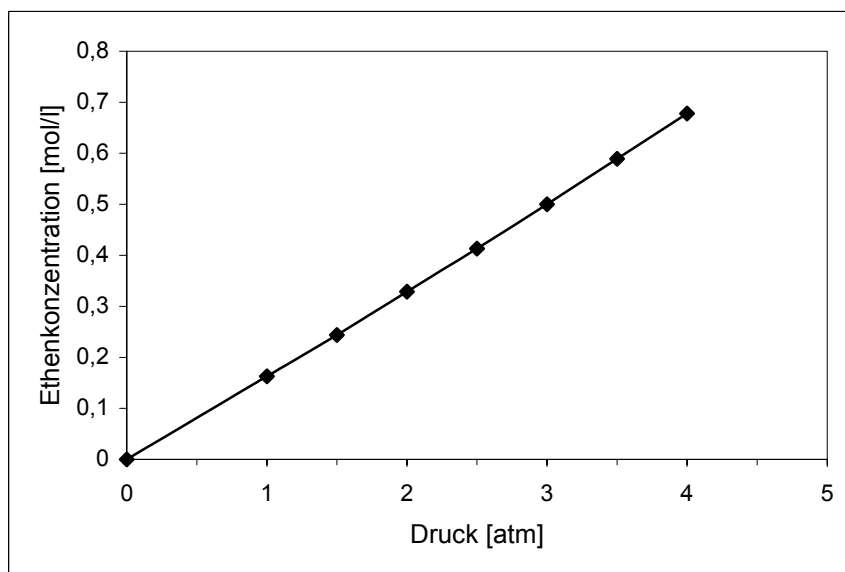


Abbildung 112: Ethenkonzentration in Abhängigkeit vom Ethendruck, $T=20^{\circ}\text{C}$

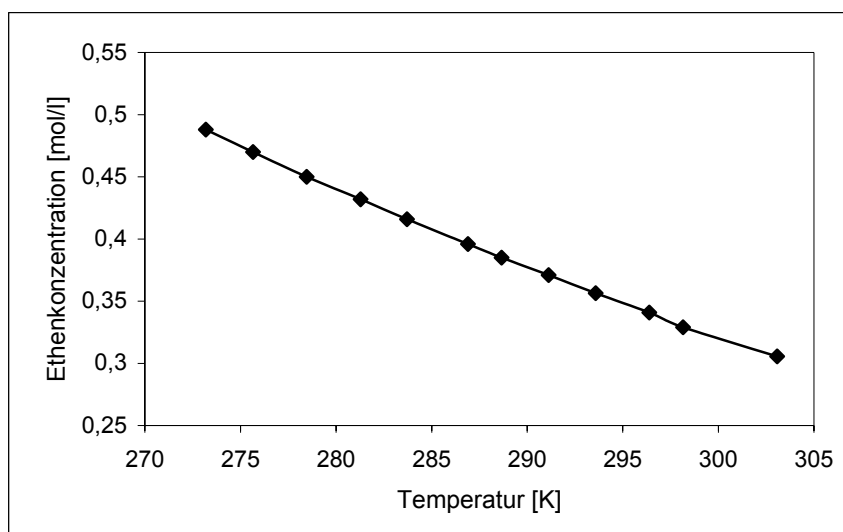


Abbildung 113: : Ethenkonzentration in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur, $p=2\text{ bar}$

7.4.2 Bestimmung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

Aus der Durchflusskurve, die mit dem Schreiber registriert wird, lässt sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bestimmen. Zu diesem Zweck liest man den Maximalwert des Durchflusses ab und rechnet mit der folgenden Formel um.

$$\text{Mit} \quad v_P = \frac{k \cdot DF_{\max}}{V_M \cdot V_L \cdot 6 \cdot 10^4 \text{ ml min}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}} \quad (23),$$

v_P : Polymerisationsgeschwindigkeit $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

k : Korrekturfaktor für Propen, da Durchflussmesser auf Ethen geeicht;
 $k=0,753$,

DF_{\max} : Monomerverbrauch in ml/min,

V_M : Molvolumen von Propen unter Normalbedingungen;
 $V_M=24,111/\text{mol}$,

V_L : Volumen der Reaktionslösung [l].

Für das Durchflussmaximum aus Abb. 8.2.2.1 von 125ml/min ergibt sich eine Polymerisationsgeschwindigkeit von $4,802 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.5 Analytik

Zur Charakterisierung des Liganden, des Katalysators und der Polymere werden verschiedene Methoden verwendet. Im Folgenden erfolgt eine kurze Beschreibung der hier eingesetzten Methoden.

7.5.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die Untersuchung des Liganden wurde bei Raumtemperatur am institutsinternen Selbstmessgerät der NMR-Abteilung durchgeführt. Gemessen wurde am Fourier-Transform-Instrument DPX300 der Firma Bruker in einem 5mm Röhrchen:

Messfrequenz: 300MHz,

Lösungsmittel: CDCl_3 ,

Anzahl der Scans: 32,

Pulsdauer: 81 μs ,

Aufnahmezeit pro Plus: 2,65sec.

7.5.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Um die Mikrostruktur der Polymere zu ermitteln, verwendet man die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Es wurden ca. 300mg Polymer eingewogen und in 4ml eines „NMR-Cocktails“ bei 120°C gelöst. Die Messungen erfolgten in der NMR-Abteilung am Fourier-Transform-Instrument AMX300 der Firma Bruker in einem abgeschmolzenen 10mm Röhren:

Messfrequenz:	75,5MHz,
Lösungsmittel:	1,2,4-Trichlorbenzol,
Lockmittel:	d_2 -1,1,2,2-Tetrachlorethan,
Anteil Lockmittel:	29%,
Messtemperatur:	120°C,
Anzahl der Scans:	5400,
Pulsdauer:	30 μs ,
Aufnahmezeit pro Puls:	1sec.

7.5.3 Massenspektroskopie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen des Liganden und des Katalysators erfolgten in der MS-Abteilung des Institutes. Gemessen wurde am Gerät 8400 der Firma Finigan MAT. Die Messung erfolgte per Direkteinlass; Ionisationsmethode war Elektronenionisation. Ausgewertet wurde in der MS-Abteilung mit dem Softwareprogramm Q-Spektra.

7.5.4 GPC - Gelpermeationschromatographie

Mit dieser Methode ist es möglich, die Molmassen und die Molmassenverteilung der hergestellten Polymere zu bestimmen. Die Messungen erfolgten in der abteilungseigenen Hochtemperaturmessanlage von Waters, die auf Arbeiten von *P. Montag* und *D. Ruchatz* zurückgeht.^[37,38]

Zur Messung werden je nach erwarteter Molmasse zwischen 5 und 80mg Polymer in 3ml 1,2,4-Trichlorbenzol bei 155°C gelöst. In Fall von geringen Molmassen kann man ca. 70mg Polymer abwiegen. Die Lösung läuft nun bei 160°C über eine Säulenkombination

von Polymer Standard Services, die auf der Basis von 1,2,4-Trichlorbenzol als Elutions- und Lösungsmittel arbeitet. Detektiert wird durch eine Kombination aus einem Viskositätsdetektor H 502 B der Firma Viskotek und einem Refraktionsdetektor 150 C-RI von Waters

Ausgewertet werden die Messdaten mit der Software WinGPC scientific V4.01 der Firma Polymer Standard Service GmbH. Mit Eichwerten definierter Polystyrole und Polyethylene, die vor der eigentlichen Messung aufgenommen, wird das Viskositätssignal ausgewertet. Die Berechnungen erfolgten nach einer Methode von *H. Benoit*.^[39] Dieses Signal ist der Molmasse des Polymers proportional:

Säulenmaterial:	mit p-Divinylbenzol vernetztes Polystyrol,
Eluent:	1,2,4-Trichlorbenzol mit 0,5g Ionol pro 2l versetzt,
Flussrate:	1ml/min,
Arbeitsdruck:	ca. 50bar,
Injektionsvolumen:	150µl,
Messtemperatur:	160°C,

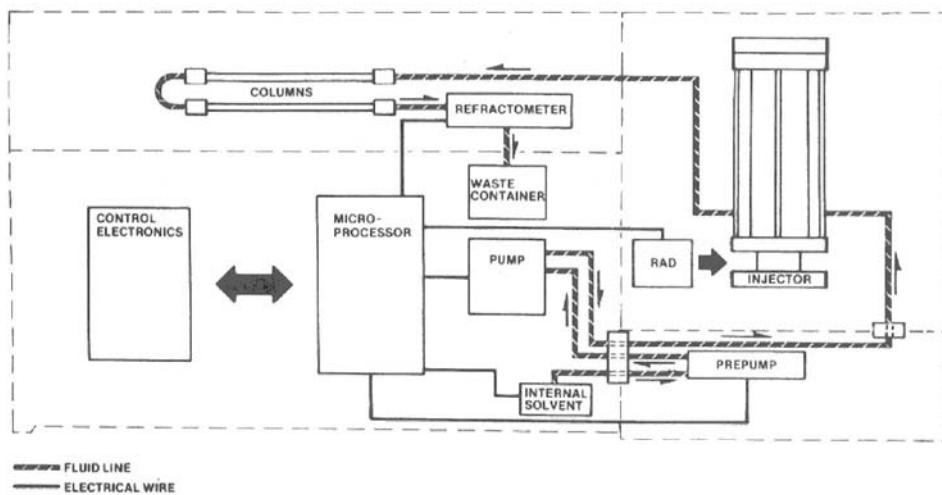


Abbildung 112: Schematische Darstellung der Probenaufnahme der GPC^[79]

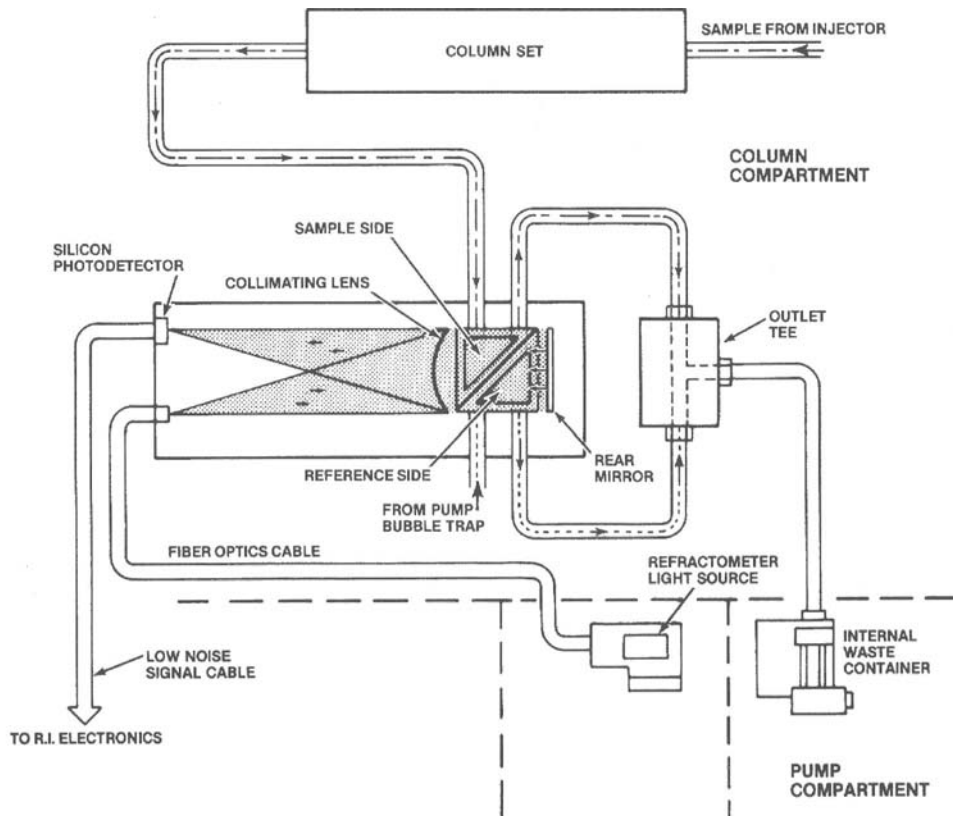


Abbildung 113: Schematische Darstellung des Differential Refraktometers^[79]

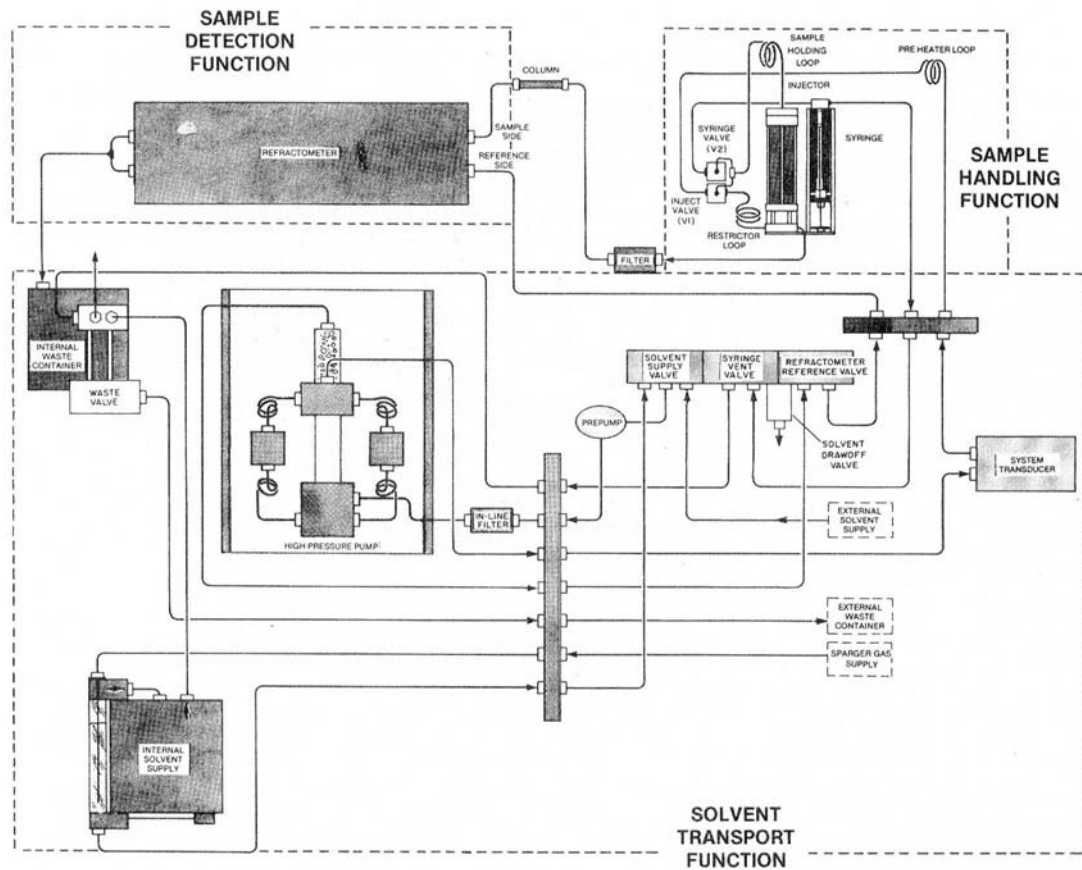


Abbildung 114: Schematische Darstellung der drei Haupt Segmente der Hochtemperatur GPC-Anlage^[79]

7.5.5 Präparative Gaschromatographie

Die präparative Trennung der verschiedenen Oligomere erfolgte in gaschromatographischen Abteilung, die schon seit Jahren solche Trennungen an eigenentwickelten Geräten durchführen kann.

Chromatographische Trennungen werden in der Chemie sowohl zur Analyse von mehr oder weniger komplexen Reaktionsgemischen als auch von Ausgangsverbindungen und zur präparativen Gewinnung reiner Verbindungen zwecks Identifizierung oder als Ausgangsmaterialien für neue Reaktionen angewandt. Chromatographische Trennungen können analytisch wie präparativ mit GC- und LC-Phasensystemen durchgeführt werden. Die Arbeitsweise der präparativen GC und LC ist dadurch charakterisiert, dass man von einer sorgfältig optimierten analytischen Trennung ausgeht, die sowohl von sehr hoher Effizienz (wie meistens in der GC) als auch bei sehr gut angepasster Selektivität des Phasensystems (wie meist in der LC) durchgeführt wird. Dann wird versucht, eine Trennung mit gerade noch ausreichender Auflösung bei erheblich höherem Probendurchsatz, also mit hoher Säulenbelastung, durchzuführen. Säulen hoher

Probenbelastbarkeit haben einen größeren Durchmesser und enthalten eine große Menge oft sehr teurer stationärer Phasen.

Die präparative Gaschromatographie bietet die Möglichkeit der Isolierung reiner Substanzen nur dann, wenn diese ausreichend flüchtig sind, bei Temperaturen, bei denen sie noch nicht thermisch oder auch katalytisch (an den Oberflächen des Instrumentes oder der verwendeten stationären Phase) zersetzt werden. Mit anderen Worten: thermisch stabile Komponenten aus möglichst vollständig verdampfbaren Gemischen (max. Siedepunkt 400°C) können für die anschließende Identifizierung bzw. Reinigung von Ausgangsverbindungen für chemische Umsetzungen, Katalysen, Kinetiken, Photolysen und andere präparative oder physikalisch-chemische Arbeiten, häufig in hoher Reinheit, isoliert werden.

Für die präparative Gaschromatographie steht am Institut ein spezielles Laboratorium zur Verfügung. Nachdem die gebräuchlichen präparativen Gaschromatographen nicht mehr den durch das Institut gestellten Anforderungen entsprachen, wurde in der gaschromatographischen Abteilung ein multidimensionaler präparativer Gaschromatograph entwickelt, der seit 1982 in Zusammenarbeit mit einer Mülheimer Gerätebaufirma auch kommerziell gebaut wird. Diese Geräte eröffnen durch die Anwendung multidimensionaler Trennungen in gekoppelten Säulen durch „Peakcutting“ und „Backflushing“ Möglichkeiten der substanzschonenden, beschleunigten Gewinnung größerer Mengen gereinigter Verbindungen. Die apparative Ausstattung des präparativen Labors erlaubt die Bearbeitung von Probenmengen von einigen Milligramm bis zu mehreren hundert Gramm im zyklischen Dauerbetrieb. Mit Hilfe der dabei eingesetzten automatischen Vorrichtung zur Probenaufgabe und Sammlung der getrennten Fraktionen können präparative Trennungen im 24h-Betrieb durchgeführt werden. Bis zu fünf verschiedene Komponenten bzw. Komponentengruppen eines Gemisches können in Kühlfallen isoliert werden. Gruppen von Komponenten können anschließend einer Nachtrennung unterzogen werden. Kleinere Mengen auf solche Weise getrennter Verbindungen können direkt in Spektrenröhrchen für die NMR-Identifizierung gesammelt werden.

In unserem Fall werden die mittels präparativer Gaschromatographie getrennten und in den Kühlfallen gesammelten Di- und Trimere des Propens in 5mm NMR-Röhrchen gefüllt und am DPX300 von Bruker vermessen. Dabei werden ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen.

8. Literaturverzeichnis

-
- [1] Anon. (UK) *Polymer Paint Colour Journal.*, **178** (4221), 678, 682 (English) (1988)
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955)
- [3] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 426 (1955)
- [4] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **76**, 545 (1964)
- [5] R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **32**, 325-387, (1991)
- [6] P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **479**,1-29, (1994)
- [7] V.K. Gupta, S. Satish, I.S. Bhardwaj, *Rev. Macromol. Chem. Phys. C*, **34**, 439-514, (1994)
- [8] W. Kaminsky, *Catal. Today*, **20**, 257, (1994)
- [9] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, **28**, 197, (1994)
- [10] K.B. Sinclair, R.B. Willson, *Chem. Ind. (London)* 857, (1994)
- [11] H.-H. Brintzinger, D.Fischer, R. Mülhaupt, B.Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **107**, 1255-1283 (1995)
- [12] K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1503-1546, (1997)
- [13] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1413-1418, (1998)
- [14] A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **88**, 689, (1976)
- [15] H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396, (1980)
- [16] G.J. P.Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.*, **111**, 448-468 (1999)
- [17] F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 233, (1982)
- [18] J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987)
- [19] G.W. Coates, *Chem. Rev.*, **100**, 1223-1252 (2000)
- [20] W. Keim, F.H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 466-467, (1978)
- [21] L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414, (1995)
- [22] L.K. Johnson, C.M. Killian, S.D. Arthur, J. Feldman, E.F. McCord, S.J. McLain, K.A. Kreutzer, M.A. Bennett, E.B. Coughlin, S.D. Ittel, A. Parthasarathy, D.J. Tempel M.S. Brookhart, (DuPont), WO-A 96/23010, (1996)

- [23] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.*, 849-850 (1998)
- [24] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4049-4050 (1998)
- [25] B. L. Small, M. Brookhart, *Macromolecules* **32**, 2120-2130 (1999)
- [26] A. M. A. Bennett, *CHEMTECH* July 1999, 24-28
- [27] V.C. Gibson, D.F. Wass, *Chem. Br.*, **7**, 20-23, (1999)
- [28] G.J.P. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Stromberg, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8728-8740, (1999)
- [29] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7143, (1998)
- [30] G.J.P. Britovsek, S. Mastroianni, G.A. Solan, S.P.D. Baugh, C. Redshaw, V.C. Gibson, A.J.P. White, D.J. Williams, M.R.J. Elsegood, *Chem. Eur. J.*, **6**, 2221-2231, (2000)
- [31] E.J.M. deBoer, H.H. Deuling, H. van der Heijden, N. Meijboom, A.B. van Oort, A. van Zon, (Shell Internationale Research Maatschappij B.V., The Netherlands) *PCT Int. Appl. WO 0158874*, (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 181084, (2001)
- [32] A.M.A. Bennett, E.B. Coughlin, J.D. Citron, L. Wang, (E.I. Du Pont de Nemours and Co., USA) *PCT Int. Appl. WO 9950318*, (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 272334, (1999)
- [33] R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z.J.A. Komon, R.S. Mauler, G.B. Galland, *Macromolecules*, **34**, 2411-2417, (2001)
- [34] S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 139-143, (1999)
- [35] E.A.H. Griffiths, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, I.R. Gould, *Chem. Commun.*, 1333, (1999)
- [36] L.Q. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6479-6487, (1999)
- [37] D.V. Khoroshun, D.G. Musaev, T. Vreven, K. Morokuma, *Organometallics*, **20**, 2007-2026, (2001)
- [38] J. Ramos, V. Cruz, A. Munoz-Escalona, J. Martinez-Salazar, *Polymer*, **43**, 3635-3645, (2002)
- [39] G.J.P. Britovsek, G.K.B. Clentsmith, V.C. Gibson, D.M.L. Goodgame, S.J. McTavish, Q. Pankhurst, *Catal. Commun.*, **3**, 207-211, (2002)

-
- [40] E.P. Talsi, D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.N. Zudin, V.N. Panchenko, V.A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2046-2051, (2001)
- [41] www.alpha-olefins.com
- [42] F. Korber, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2002
- [43] R. Riesen, *Thermochim Acta* **119**, 219 (1987)
- [44] B. Gross, R. Riesen, K. Vogel, *Thermochim Acta* **114**, 83, (1987)
- [45] I.S. Buruaga, A. Echevarria, P.D. Armitage, J.C. Cal., J.R. Leiza, J.M. Asua, *AIChE Journal* **43**, 1069 (1997)
- [46] G. Rafler, E. Bonatz, *Angew. Makromol. Chem.* **229**, 199 (1995)
- [47] F. Korber, K. Hauschild, M. Winter, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3323-3328, (2001)
- [48] F. Korber, K. Hauschild, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3329-3333, (2001)
- [49] D. Reardon, F. Conan, S. Gambrotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9318-9325, (1999)
- [50] S.T. Babik, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2000
- [51] S.T. Babik, G. Fink, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **188**, 245-253, (2002)
- [52] C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of NMR-Spectra*, **Ed. II, Vol. 1**, Aldrich Chemical Company, Inc. (1983)
- [53] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **3. überarbeitete Auflage**, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, (1987)
- [54] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, (1984)
- [55] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, (1983)
- [56] Y. v. d Leek, K. Angermund, M. Reffke, R. Kleinschmidt, R. Goretzki, G. Fink, *Chem. Eur. J.* **3(4)**, 585-591, (1997)
- [57] B. Rieger, X. Mu, D.T. Mallin, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *Macromolecules*, **23**, 3559 (1989)
- [58] K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 305, (1987)
- [59] A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzocchi, *Macromolecules*, **21**, 617, (1988)
-

- [60] T. Asakura, N. Nakayama, M. Demura, A. Asano, *Macromolecules*, **25**, 4876 (1992)
- [61] F. Fontana, F. Minisci, M.C.N. Barbosa, E. Vismara, *J. Org. Chem.*, **56**, 2866, (1991)
- [62] N. Sato, H. Katoda, *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 1685, (1992)
- [63] N. Sato, T. Matsuura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 2345, (1996)
- [64] R.F. Toomey, E.R. Riegel, *J. Org. Chem.* **17**, 1492, (1952)
- [65] J.U. Lerch, *Monatsheft Chemie*, **5**, 383, (1884)
- [66] L. Haitinger, A. Lieben, *Monatsheft Chemie*, **6**, 285, (1885)
- [67] H.M. Bosshard, R. Moray, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1653, (1959)
- [68] R. Sustmann, H.G. Korth, *Houben-Weyl*, **E5/2**, 567, (1985)
- [69] L. Lukes, M. Pergal, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 36, (1959)
- [70] *Houben-Weyl*, **Band VIII**, 543 (1952)
- [71] S. Pawlenka, *Houben-Weyl*, **E14b**, 234, (1985)
- [72] P.A.S. Sauth, G.F. Budde, S.-S. Chou, *J. Org. Chem.*, **50**, 2062, (1985)
- [73] Y. Chen, C. Qian, J. Sun, *Organometallics*, **22**, 1231, (2003)
- [74] Z. Ma, H. Wang, J. Qiu, D. Xu, Y. Hu, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1280, (2001)
- [75] D. Vogt, Shell Higher Olefin prozess (SHOP), *Aqueous Phase Organometallic Catalysis - Concepts and Application* (Eds.: B. Cornils, W.A. Herrmann, VCH, 541-547, (1998)
- [76] K. Ziegler, H. Gellert, H. Kühlnhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer, K. Zoser, *Angew. Chem.*, **64**, 323-329, (1952)
- [77] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541, (1955)
- [78] Ch. Vedder, *Dissertation Universität Konstanz*, August 2002
- [79] Mit freundlicher Genehmigung von Dr. P. Montag, PSS
- [80] Eur. Pat. 45977, Montedison S.p.A., invs.: S. Parodi, R. Nocci, U. Gianinni, P.C. Barbe, U. Scata; *Chem. Abstr.*, **98**, 216212s, (1983)
- [81] K. Angermund, G. Fink, V.R. Jensen, R. Kleinschmidt: *Chem. Rev.* **100**, 1457-1470 (2000)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sebastian Thomas Babik
Geburtsdatum, -ort: 21. Oktober 1973 in Klosterbrück
Familienstand: ledig

Schulbildung

09.80 - 07.84 Grundschule Südallee, Düsseldorf-Urdenbach
09.84 - 06.93 Gymnasium Koblenzer Straße, Düsseldorf-Urdenbach, Abiturnote 2,2

Studium

10.94 - 03.97 Grundstudium an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Chemie (Diplom)
Diplom-Vorprüfung, Gesamtnote „sehr gut“
04.97 - 04.99 Hauptstudium an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Chemie (Diplom)
Schwerpunkt: spezielle organische Chemie - Makromolekulare Chemie
05.99 - 01.00 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Gerhard Fink am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr
Thema:
Olefinpolymerisation mit Metallkatalysatoren der 8. Gruppe
Diplom-Abschluss, Gesamtnote: „sehr gut“

Promotion

03.00 - 09.03 Promotion bei Prof. Dr. G. Fink am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr
Thema:
Mechanismus der Olefinpolymerisation an Metall-Katalysatoren der 8. Gruppe
Inhalt:
Synthese von Bisiminpyridin-Eisen-Verbindungen;

Aktivierung mit MAO bzw. MMAO für die Oligomerisation und Polymerisation von Ethen und Propen;
kombinierte GC/NMR-Untersuchungen zur Bestimmung der Oligomer-Struktur;
Aufklärung von Insertions- und Wachstumsmechanismus;
Einfluss des Reaktordesigns auf die Produktverteilung:
- diskontinuierlich: Niederdruck-Reaktor, Hochdruck-Stahl-Reaktor, Kalorimeter
- kontinuierlich: Rohr-Reaktor

Beruflicher Werdegang

01.91	Schulpraktikum, Henkel KGaA, Haarpflege
07.93 - 06.94	Grundwehrdienst, 1. Kompanie/Führungsunterstützungsregiment 30 Bergische Kaserne, Düsseldorf Hubbelrath
08.94 - 10.94	Werkstudent, Bayer AG - Leverkusen, OC - FFK -Farben Produktion im Schichtbetrieb
03.95 - 04.95	Werkstudent, Bayer AG - Leverkusen, Kautschuk BP 3 Produktion im Schichtbetrieb
03.97 - 04.97	Werkstudent, Bayer AG - Leverkusen, Spezialprodukte/Polyurethane – Leder Technikum und Applikation
08.98 - 10.98	Werkstudent, Bayer AG - Monheim, Pflanzenschutz/Forschung – Herbizide Synthese im Forschungslabor
01.00 - 09.03	Ausbildung von Chemielaboranten am MPI in unserem Arbeitskreis
03.00 - 03.03	Mitglied im Jungchemikerforum Mülheim/Ruhr Organisation von Vorträgen und Exkursionen, Betreuung der Homepage, Ausarbeitung der Poster für öffentliche Veranstaltungen
10.01 - 09.03	Verantwortlicher der Betreuung der Anlage für Hochtemperatur - Gelpermeationschromatographie - Waters 150C
07.02 -09.03	Verantwortlicher der Betreuung des RC1 Mettler Reaktionskalorimeters
seit 10.03	Laborleiter „Technologie Metallalkyle & Katalyse“ bei der Crompton GmbH in Bergkamen

Besondere Qualifikationen

Führerschein Klasse B (früher 3)

Windows 98/2000/XP

MS Office 98/2000/XP

Spezielle Software: Isisdraw 2.x, Hyperchem, xwinmr, Grundkenntnisse in html-Programmierung

Fremdsprachen: Englisch sehr gut in Schrift und Wort

Grundkenntnisse in Französisch

Private Interessen

Sport im Allgemeinen; speziell: Fußball, Badminton, Beach-Volleyball, Radfahren

Digitale Fotografie und Videobearbeitung

Veröffentlichungen

1. S.T. Babik, G. Fink, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 188 (2002) 245-253
 2. S.T. Babik, G. Fink, Journal of Organometallic Chemistry, (2003), akzeptiert
-