

# Katalysatoren für die Erzeugung idealer Polyethylen-Nanokristalle

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**Anna Osichow**

aus Dshambul, Kasachstan

an der Universität Konstanz

Naturwissenschaftliche Sektion

Fachbereich Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 13.10.14

1. Referent: Prof. Dr. Stefan Mecking

2. Referent: Prof. Dr. Rainer Winter



Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2009 bis Februar 2014 im Fachbereich Chemie der Universität Konstanz in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Stefan Mecking angefertigt.



## **Danksagung**

Ich danke Prof. Dr. Stefan Mecking für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die exzellente Betreuung und für die Freiheiten, die mir beim Erforschen des interessanten Themas ermöglicht wurden.

Weiter bedanke ich mich bei Christian Rabe und Prof. Dr. Matthias Ballauff vom Institut für Weiche Materie und Funktionale Materialien am Helmholtz-Zentrum-Berlin für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der idealen Polyethylen-Nanokristallen. Außerdem danke ich dem ESRF für die Messzeit am Synchrotron.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Inigo Göttker-Schnetmann für die Röntgenstrukturanalyse, zahlreiche Diskussionen, Ideen, Anregungen und für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Bei Lars Bolk bedanke ich mich für die zahlreichen DSC und GPC Messungen. Des Weiteren möchte ich Dr. Marina Krumova für TEM-Aufnahmen sowie Antje Völkel und Prof. Dr. Helmut Cölfen für die Analysen mittels analytischer Ultrazentrifugation danken. Dr. Werner Röll und Robin Kirsten danke ich für die Unterstützung in technischen Fragenstellungen im Laboralltag. Anke Friemel und Ulrich Haunz danke ich für das Messen zahlreicher NMR-Spektren und für die Hilfe bei NMR-spektroskopischen Problemen.

Der ganzen Arbeitsgruppe möchte ich für das gute Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft danken. Ich danke Philipp Wucher und Moritz Baier für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Freunden danke ich für die schöne Zeit während des ganzen Studiums und meiner Promotion. Bei meiner Familie und meinem Freund möchte ich mich für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion bedanken.



## Veröffentlichungen

*Teile der vorliegenden Arbeit wurden veröffentlicht in:*

1. Osichow, A.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. „Role of Electron-Withdrawing Remote Substituents in Neutral Nickel(II) Polymerization Catalysts“ *Organometallics* **2013**, *32*, 5239-5242.
2. Osichow, A.; Rabe, C.; Vogtt, K.; Narayanan, T.; Harnau, L.; Drechsler, M.; Ballauff, M.; Mecking, S. „Ideal Polyethylene Nanocrystals“ *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11645-11650.

*Während dieser Arbeit wurden verwandte Ergebnisse veröffentlicht in:*

1. Soshnikov, I. E.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Möller, H. M.; Ölscher, F.; Osichow, A.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S.; Talsi, E. P.; Bryliakov, K. P. „Formation and Evolution of Chain-Propagating Species Upon Ethylene Polymerization with Neutral Salicylaldiminato Nickel(II) Catalysts“ *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11409-11417.
2. Basu, N.; Osichow, A.; Mecking, S.; Reiter, G. „Morphological Changes During Annealing of Polyethylene Nanocrystals“ *Eur. Phys. J. E - Soft Matter & Biological Physics* **2012**, *35*, 18.

## Poster

1. Osichow, A.; Rabe, C.; Ballauff, M.; I. Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. „Ideal Polyethylene Nanocrystals by Catalytic Ethylene Polymerization in Aqueous Medium“ Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg, **2013**.
2. Osichow, A.; Trzaskowski, J.; Tchernook, A.; Mecking, S. „Catalytic Emulsion Polymerization to Nanocrystals of Precise Microstructure“ Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg, **2011**.



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Katalysatoren später Übergangsmetalle für die Polymerisation von Ethylen .....	3
1.1.1. Neutrale Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatoren .....	6
1.1.2. Zweikernige Nickel(II) Komplexe .....	11
1.1.3. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatoren .....	13
1.2. Wässrige Polyethylendispersionen .....	15
1.2.1. Partikelbildung in der Emulsionspolymerisation .....	17
1.2.2. Polyethylen-Nanokristalle .....	21
2. Aufgabenstellung.....	23
3. Ethylenpolymerisation mit neuen lipophilen Salicylaldiminato und Enolatoimin Ni(II)-Komplexen in homogener organischer Lösung.....	24
3.1. Einleitung.....	24
3.2. Polymerisation von Ethylen mit elektronenarm-substituierten Salicylaldiminato und Enolatoimin Ni(II)-Komplexen in homogener toluolischer Lösung.....	26
3.2.1. Liganden- und Komplexsynthese .....	26
3.2.2. Polymerisation von Ethylen in toluolischer Lösung .....	29
3.3. Polymerisation von Ethylen mit elektronenschiebend-substituierten Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen in homogener toluolischer Lösung.....	35
3.3.1. Liganden- und Komplexsynthese .....	35
3.3.2. Ethylenpolymerisation mit elektronenreich-substituierten zweikernigen Salicylaldiminato Ni(II)-Pyridin-Komplexen in homogener toluolischer Lösung .....	37
3.4. Die Rolle der elektronenziehenden Substituenten in den neutralen Nickel(II)- Polymerisationskatalysatoren .....	44
3.4.1. Liganden- und Komplexsynthese .....	45

3.4.2. Der Einfluss der elektronenziehenden Gruppen in den Nickel(II)- Katalysatoren auf die Polymerisation von Ethylen in toluolischer Lösung .....	50
3.5. Zusammenfassung .....	54
4. Ethylenpolymerisation mit wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen .....	56
4.1. Einleitung .....	56
4.2. Polymerisation von Ethylen mit elektronenarm-substituierten wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen im wässrigen Medium.....	58
4.2.1. Liganden- und Komplexsynthese .....	58
4.2.2. Inhibierung von Ethylenhydratbildung .....	63
4.2.3. Polymerisation von Ethylen in wässrigen Medien .....	66
4.2.4. Polymerisation von Ethylen mit wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)- Komplexen bei 20 bar Ethylen druck im wässrigen Medium .....	77
4.2.5. Ethylenpolymerisation in Anwesenheit von Dimethylformamid und in reinem Deuteriumoxid.....	80
4.3. Polymerisation von Ethylen mit elektronenschiebend-substituierten wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen im wässrigen Medium .....	85
4.3.1. Liganden- und Komplexsynthese .....	85
4.3.2. Polymerisation von Ethylen mit elektronenreich-substituierten wasserlöslichen Komplexen in wässrigen Medien .....	87
4.4. Zusammenfassung .....	95
5. Ideale Polyethylen-Nanokristalle .....	98
5.1. Einleitung .....	98
5.2. Synthese idealer Polyethylen-Nanokristalle .....	99
5.3. Polyethylen-Nanopartikelbildung .....	101
5.4. Charakterisierung der idealen Polyethylen-Nanokristalle.....	102
5.5. Polyethylenfilme aus hochkristallinen Nanopartikeln.....	109
5.5.1. Tempern der Polyethylenfilme aus hochkristallinen Nanopartikeln.....	112

5.6. Zusammenfassung.....	117
6. Zusammenfassung.....	119
7. Experimenteller Teil .....	125
7.1. Allgemeines .....	125
7.2. Ligandensynthese.....	126
7.2.1. Synthese der Aniline und Dianiline .....	126
7.2.2. Kondensation zu Salicylaldiminen.....	131
7.2.3. [(2,4,6-(3',5'-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )-NH-C(H)=C(COCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	138
7.3. Komplexsynthese .....	139
7.3.1. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe .....	139
7.3.2. [[(2,4,6-(3',5'-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )-N=C(H)C(COCF <sub>3</sub> )=C(O)CF <sub>3</sub> -K <sup>2</sup> - N,O]Ni(CH <sub>3</sub> )(Pyridin)].....	145
7.3.3. [[(2,6-(3',5'-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )-N=C(H)-(3,5-I <sub>2</sub> -2-O-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )-K <sup>2</sup> - N,O]Ni(CH <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> )] .....	146
7.3.4. Wasserlösliche einkernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Phosphan-Komplexe ..	147
7.3.5. Wasserlösliche zweikernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Phosphan-Komplexe	149
7.3.6. Wasserlösliche einkernige Salicylaldiminato Nickel(II)- Polyethylenglykolamin-Komplexe.....	157
7.3.7. Wasserlösliche zweikernige Salicylaldiminato Nickel(II)- Polyethylenglykolamin-Komplexe.....	160
7.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Polymerisationsexperimente .....	164
7.4.1. Ethylenpolymerisation in homogener toluolischer Lösung .....	164
7.4.2. Ethylenpolymerisation im wässrigen System.....	164
7.5. Kristallstrukturanalyse.....	165
8. Anhang.....	169
9. Literaturverzeichnis.....	175

## Abkürzungsverzeichnis

### *Geräte und Methoden*

AUZ	Analytische Ultrazentrifugation
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differenzwärmeflusskalorimetrie)
EA	Elementaranalyse
GPC	Gel Permeation Chromatography (Größenausschlusschromatographie)
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernmagnetische Resonanz)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
DLS	Dynamic Light Scattering (Dynamische Lichtstreuung)
SAXS	Small Angle X-ray Scattering (Kleinwinkelröntgenstreuung)
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering (Weitwinkelröntgenstreuung)

### *NMR-Spektroskopie*

br	breites Signal
d	Dublett
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
vd	virtuelles Dublett
vt	virtuelles Triplett
$\delta$	chemische Verschiebung
COSY	Correlation Spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence

${}^nJ_{XY}$ 

Kopplungskonstante von Atom X mit Atom Y über n Bindungen

**Verbindungen und Fragmente**

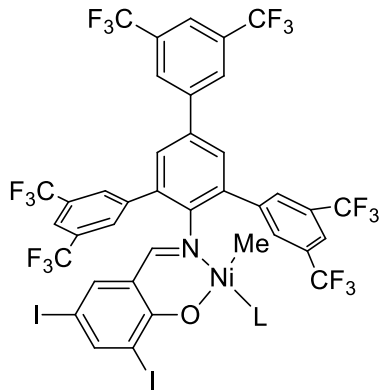
acac	Acetylacetonato (2,4-Pentandionato)
Ar	Aryl
B <sub>n</sub>	Langketten-Verzweigungen
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl
L	Ligand
M	Metallatom
Me	Methyl
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
secBu	sekundäres Butyl
TPPDS	Di( <i>p</i> -natriumphenylsulfonat)phenylphosphin
TPPTS	Tri( <i>m</i> -natriumphenylsulfonat)phosphin
pyr	Pyridin
SDS	Natriumdodecylsulfat
TCE- <i>d</i> <sub>2</sub>	1,1,2,2-Tetrachlorethan- <i>d</i> <sub>2</sub>
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
N <sup>^</sup> O	κ <sup>2</sup> -N,O-koordinierender Salicylaldiminato-Ligand
P <sup>^</sup> O	κ <sup>2</sup> -P,O-koordinierender Phosphinoenolato-Ligand
X <sup>^</sup> Y	κ <sup>2</sup> -X,Y-koordinierender Ligand

**Sonstige Abkürzungen**

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Äquiv.	Äquivalent

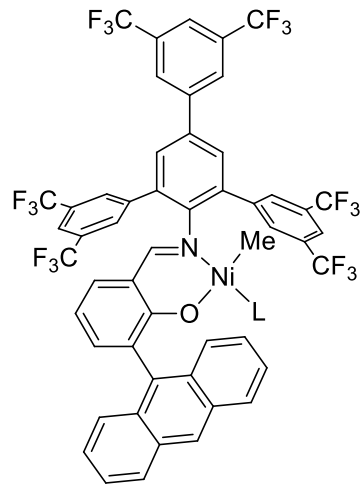
bzw.	beziehungsweise
bzgl.	bezüglich
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie
$DP_n$	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
i.d.R.	in der Regel
Kat.	Katalysator
LM	Lösungsmittel
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichts
mol-%	Molprozent
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n.e.	nicht ermittelt
Nr.	Nummer
o.g.	oben genannt
RT	Raumtemperatur
SHOP	Shell Higher Olefin Process
T	Temperatur
$T_c$	Kristallisationstemperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
TO	turnover $\triangleq$ TON
TOF	Aktivität; turnover frequency = $\frac{\text{Stoffmenge umgesetztter Edukte}}{\text{Stoffmenge Katalysator} \times \text{Zeit}}$
TON	Produktivität; turnover number = $\frac{\text{Stoffmenge umgesetztter Edukte}}{\text{Stoffmenge Katalysator}}$
vs.	versus
vol.-%	Volumenprozent
$\chi$	Kristallinität
$\phi$	Partikelgröße

## Strukturformeln verwendeter Komplexe



**1a** (L= TPPTS)

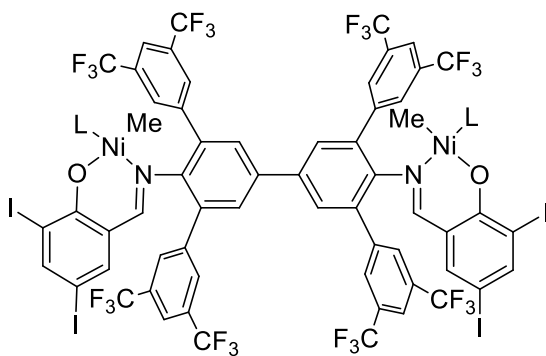
**1b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)



**2a** (L= TPPTS)

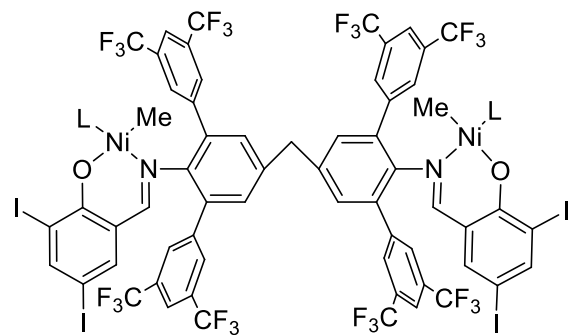
**2b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)

**2c** (L= Pyridin)



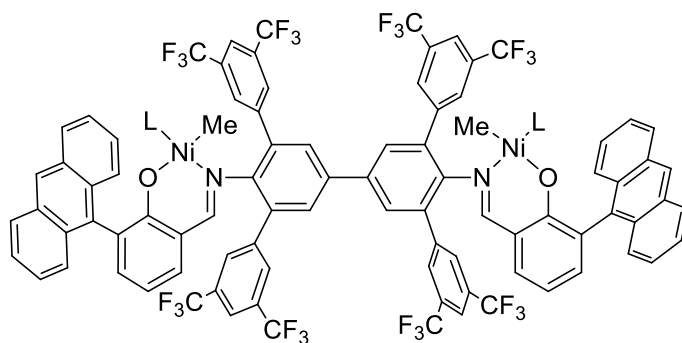
**3a** (L= TPPTS)

**3b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)



**4a** (L= TPPTS)

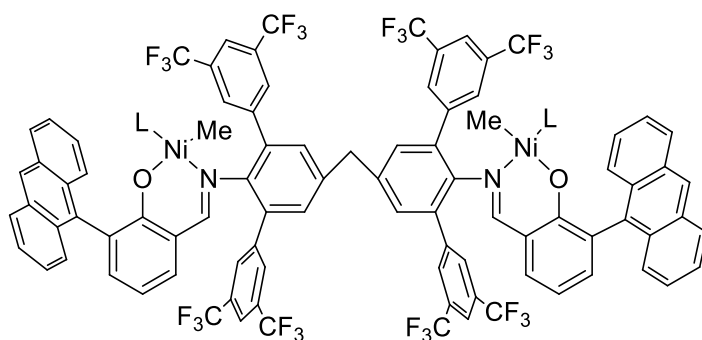
**4b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)



**5a** (L= TPPTS)

**5b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)

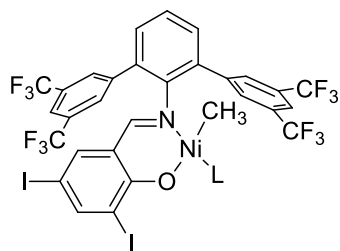
**5c** (L= Pyridin)



**6a** (L= TPPTS)

**6b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)

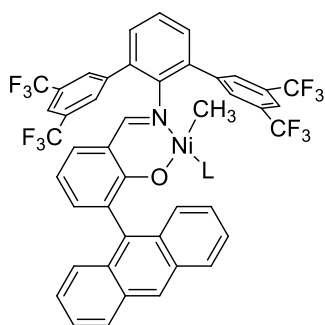
**6c** (L= Pyridin)



**7a** (L= TPPTS)

**7b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)

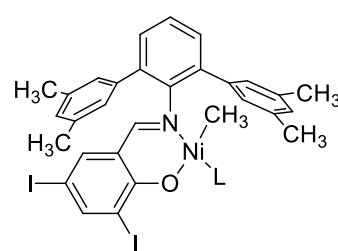
**7c** (L= Pyridin)



**8a** (L= TPPTS)

**8b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)

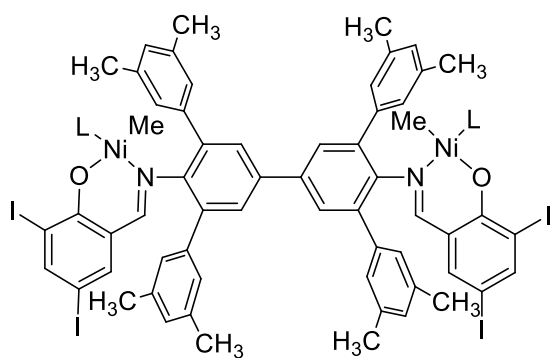
**8c** (L= Pyridin)



**9a** (L= TPPTS)

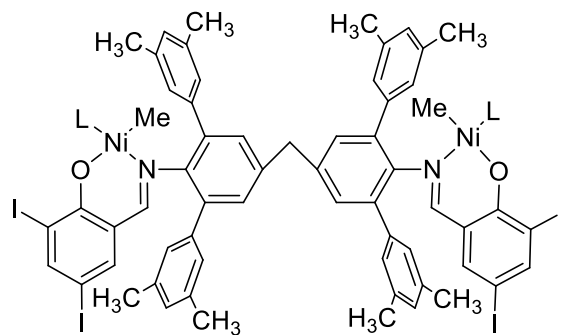
**9b** (L= H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)

**9c** (L= Pyridin)



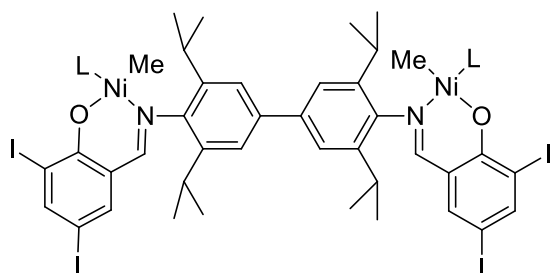
**10a** (L= TPPTS)

**10c** (L= Pyridin)

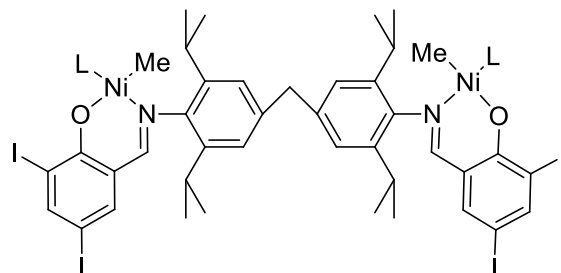


**11a** (L= TPPTS)

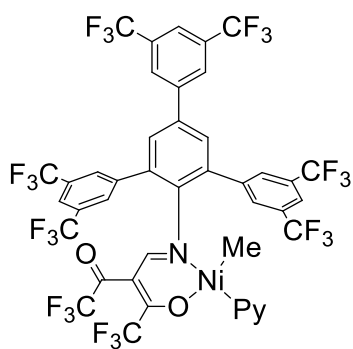
**11c** (L= Pyridin)



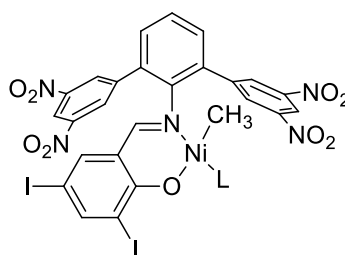
**12a** (L= TPPTS)



**13a** (L= TPPTS)



**14c** (L= Pyridin)



**15c** (L= Pyridin)

**15d** (L= PPh<sub>3</sub>)



## 1. Einleitung

Polymerdispersionen, sogenannte Polymerlatizes werden jährlich im 10 Millionen t Maßstab für verschiedene Anwendungen, wie etwa als Basis für Farben und Lacke, produziert.<sup>1</sup> Für viele dieser Anwendungen ist die Herstellung von kontinuierlichen Polymerfilmen aus der Dispersion durch das Verdunsten des Dispersionsmediums von zentraler Bedeutung. Folglich wurden Polymerisationen in wässrigen Systemen bezüglich Partikelbildung, -struktur und ihrer Kontrolle sowie Strukturbildung aus der Dispersion umfangreich untersucht.<sup>2</sup> Das verwendete Wasser als Reaktionsmedium für die Polymerherstellung bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber organischen Lösungsmitteln: die hohe Wärmekapazität ermöglicht eine effektive Abführung der Reaktionswärme, es ist preisgünstig, unbrennbar und nicht toxisch. Ferner werden die gebildeten hydrophoben Polymerpartikel in Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen wie Tensiden, die in Wasser zur Mizellenbildung neigen, gegen Aggregation geschützt. Auf Grund dieser vielseitigen Eigenschaften kann Wasser als Reaktionsmedium für verschiedene Polymerisationsverfahren eingesetzt werden. Die größte und wichtigste Anwendung, sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung, ist die radikalische Emulsionspolymerisation.<sup>1-23</sup> Dabei ermöglichen radikalische Polymerisationen kaum eine Kontrolle über die Polymermikrostruktur. Kontrollierte radikalische Polymerisationen, wie etwa die Atom-Transfer-Radikalische-Polymerisation (ATRP) oder RAFT (Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs) Polymerisation gestatten aber zumindest eine Kontrolle über die zugänglichen Molekulargewichte sowie die Synthese von Blockcopolymeren.<sup>2c,3a</sup> Auch andere Polymerisationsmethoden, wie Polykondensation, Polyaddition oder ionische Polymerisation in wässrigen Systemen zur Herstellung von Polymerdispersionen wurden untersucht. Darüber hinaus werden beispielsweise wässrige Dispersionen von Polyurethanen oder Polyethylen kommerziell über eine Sekundärdispersion oder über die Polyaddition von Präpolymeren hergestellt.<sup>1a,4,5</sup>

In den letzten Jahren gewann die katalytische Polymerisation in wässrigen Medien auf Grund ihrer Vielseitigkeit immer mehr Aufmerksamkeit.<sup>3a,6</sup> Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation ist ein breites Spektrum an Mikrostrukturkontrolle der Polymere sowie die Synthese von Copolymeren durch die katalytische Polymerisation möglich. Insbesondere

erweitert die katalytische Insertionspolymerisation das Spektrum an zugänglichen Polymeren, da z. B. Polyolefine, Polyketone oder konjugierte Polymere über Insertionspolymerisation in wässrigen Medien erhalten werden können.<sup>6c</sup> Weiterhin ermöglicht die katalytische Insertionspolymerisation in wässrigen Medien die Darstellung teilkristalliner Polymerpartikel mit Partikelgrößen < 1000 nm.

Polyethylen (PE) gehört mit einer Produktion von ca. 70 Millionen Tonnen pro Jahr zu einem der gängigsten Polymere. Industriell findet seit den 1930er Jahren die radikalische Herstellung von LDPE (low density polyethylene) eine Anwendung. Jedoch erfordert diese Synthese drastische Bedingungen wie hohe Temperaturen (> 150 °C) und sehr hohe Drücke (> 2000 bar).<sup>7</sup> Des Weiteren werden seit 1950 die von Ziegler entwickelten katalytischen Polymerisationen basierend auf frühen Übergangsmetallen, für die industrielle Polymerisation von Olefinen und Dienen eingesetzt. Durch dieses Verfahren werden HDPE (high density polyethylene), LLDPE (linear low density polyethylene) und stereoreguläre Polyolefine unter milden Polymerisationsbedingungen (moderate Temperaturen und niedriger Druck) hergestellt.<sup>8</sup> Die frühen Übergangsmetalle sind jedoch ausgesprochen empfindlich gegenüber polaren Reagenzien. Dies verhindert den Einsatz dieser Katalysatoren im wässrigen Medium. Dagegen sind späte Übergangsmetalle, wie Ru, Co, Rh, Pd und Ni weniger oxophil und können somit zur Polymerisation in wässrigen Medien eingesetzt werden.<sup>3a,6,9</sup> In den letzten Jahrzehnten erschienen umfangreiche Arbeiten zu der katalytischen Polymerisation in Emulsion. Es wurden Untersuchungen zu Katalysatorsynthese, Katalysatoraktivierung und -deaktivierung sowie der molekularen Mechanismen der Polymerisation vorgestellt.<sup>10</sup>

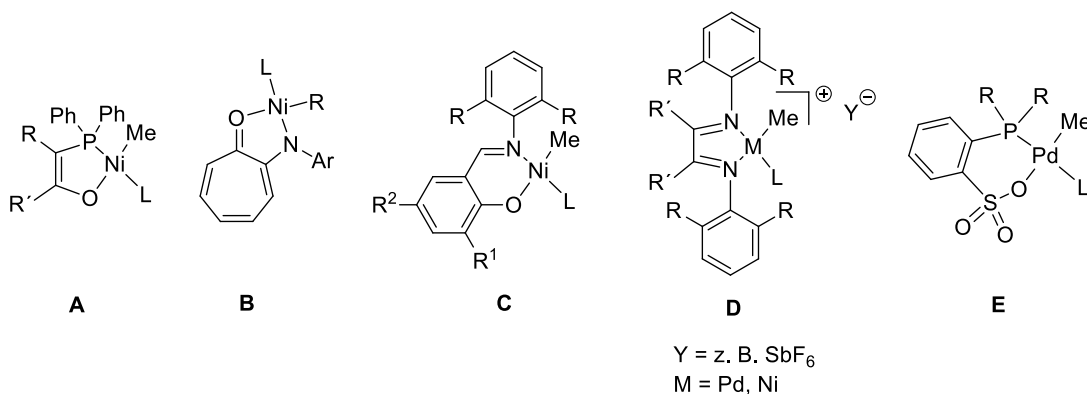
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung nanometerskaliger Polymerpartikel aus hochlinearem Polyethylen (HDPE) in wässrigen Medien. Wie weiter oben ausgeführt erlaubt die katalytische Insertionspolymerisation mittels später Übergangsmetalle die Herstellung von Polyethylen in wässrigen Medien.<sup>3a,6</sup> Allerdings neigen die meisten Komplexe später Übergangsmetalle zur  $\beta$ -Hydrideliminierung als schnelle Konkurrenzreaktion zum Kettenwachstum. In der Folge katalysiert eine große Anzahl der Komplexe später Übergangsmetalle die Dimerisierung oder Oligomerisierung von Ethylen (siehe später SHOP-Verfahren). Im Gegensatz dazu sind heute im Wesentlichen fünf

Klassen von Komplexen später Übergangsmetalle bekannt, die Ethylen zu hochmolekularen Polyethylenen polymerisieren (Abb. 1.1).

### 1.1. Katalysatoren später Übergangsmetalle für die Polymerisation von Ethylen

Die Oligomerisierung von Ethylen mit Phosphinophenolat-Nickel-Katalysatoren in 1,4-Butandiol als Katalysatorphase ist ein frühes Beispiel für den Einsatz von Komplexen später Übergangsmetalle als Katalysatoren in einem polaren Medium. Hierbei wird Ethylen von einem Phosphinophenolato-Nickel-Katalysator zu 1-Olefinen der Kettenlänge  $C_{4-30+}$  oligomerisiert, die in 1,4-Butandiol unlöslich sind. Dadurch ist eine effiziente und milde Abtrennung des Katalysators von den Produkten möglich.<sup>11</sup> Diese Methode findet industriell im SHOP-Verfahren (Shell Higher Olefin Process) Anwendung.

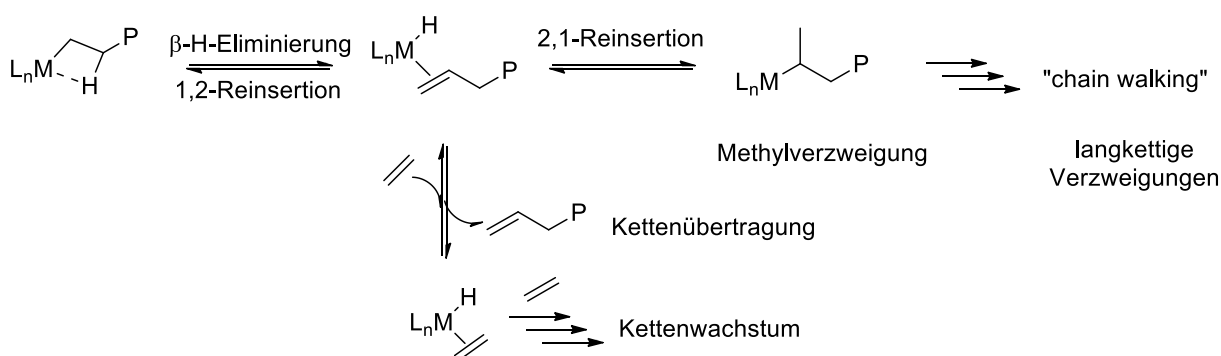
Um höhermolekulare Polymere zu erzeugen, ist es notwendig die Tendenz der späten Übergangsmetallalkylkomplexe zur  $\beta$ -Hydrideliminierung zu unterdrücken, so dass das Kettenwachstum schnell im Vergleich zur Kettenübertragung ist. Die Aktivität und Selektivität (insbesondere bezüglich der Molekulargewichte der Polymere) der Übergangsmetallkatalysatoren kann meist durch entsprechende Liganden gesteuert werden. Bei der Homo- bzw. Co-Polymerisation von Ethylen sind fünf Klassen von Katalysatorsystemen von großer Bedeutung. Diese basieren auf den neutralen Nickel(II)-Komplexen, die einen Phosphinoenolato ( $P^{\wedge}O$ )- (**A**), Anilintropon- (**B**) oder einen Salicylaldiminato ( $N^{\wedge}O$ )-Liganden (**C**) beinhalten, sowie auf kationischen Palladium(II)- bzw. Nickel(II)-Komplexen, die einen zweizähnigen  $\alpha$ -Diiminliganden (**D**) tragen und einem neutralen Phosphinsulfonato Pd(II)-System (**E**) (Abb. 1.1).



**Abb. 1.1.** Komplexe später Übergangsmetalle für die Ethylenpolymerisation.

## 1. Einleitung

Die um 1995 in der Arbeitsgruppe von Brookhart entwickelten kationischen diiminsubstituierten Palladiumkatalysatoren erzeugen in organischen Lösungsmitteln Polyethylen mit hohen Molekulargewichten und einer großen Anzahl an Verzweigungen.<sup>12,13</sup> Dabei ist die Bildung von Verzweigungen im Polyethylen auf die Eigenschaft des Metallzentrums zurückzuführen, zwischen den Insertionen an der wachsenden Polymerkette „entlang zu laufen“. Der sogenannte „chain-walking“ Mechanismus führt nach einer  $\beta$ -H-Eliminierung und einer anschließender 2,1-Reinsertion zu einer Methylverzweigung. Findet mehrfach eine  $\beta$ -H-Eliminierung und anschließend eine 2,1-Reinsertion statt wird ein Polymer mit langkettigen Verzweigungen erhalten (Abb. 1.2).<sup>9,12,14</sup> Die über eine  $\beta$ -Hydrideliminierung stattfindende Bildung einer Metall-Hydrid-Spezies ist letztlich nicht nur für die Kettenübertragung und Terminierungsreaktionen, sondern auch für die Bildung von Verzweigungen verantwortlich.



**Abb. 1.2.** Bildung von Verzweigungen durch „chain-walking“ und Kettenübertragung bei der Polymerisation von Ethylen mit Komplexen später Übergangsmetalle.<sup>14</sup>

Experimentelle und theoretische Untersuchungen dieses Katalysatorsystems zeigten, dass die nach einem assoziativen Mechanismus verlaufende Kettenübertragung durch die sterische Abschirmung des quadratisch-planar koordinierten Metallzentrums zurückgedrängt wird. Diese Abschirmung erfolgt durch die sperrigen Substituenten R an den  $\kappa^2-N,N'$ -koordinierenden Diiminliganden (Abb. 1.1; **(D)**) und ist für das hohe Molekulargewicht der Produkte verantwortlich.<sup>12,15</sup> Während die Pd(II)-Diimin-Komplexe hochverzweigte Polyethylene mit langkettigen Verzweigungen herstellen, produzieren die Ni(II)-Diimin-Komplexe Polyethylene mit überwiegend Methylverzweigungen. Die Neigung des Metallzentrums zum „chain-walking“ Mechanismus ist somit von der Natur der Metallspezies abhängig.<sup>15</sup>

Aus früheren Arbeiten mit dem SHOP-Komplex ist bekannt, dass manche Phosphinoenolato (P<sup>^</sup>O) Nickel(II)-Katalysatoren in Anwesenheit eines Phosphinfängers Ethylen polymerisieren und nicht oligomerisieren.<sup>16d</sup> Außerdem wurden weitere Komplexe basierend auf demselben P<sup>^</sup>O-Grundgerüst synthetisiert, welche sich ebenfalls in Anwesenheit eines Phosphinfängers zur Ethylenpolymerisation eigneten.<sup>16c,d</sup> In organischen Lösungsmitteln ist es möglich mit diesen Katalysatoren Polyethylen zu erhalten. Das erhaltene Polymer variiert je nach Substituenten R und R' in dem Ligandenrückgrat sowie nach Art der Aktivierung. Die zahlenmittleren Molekulargewichte sind jedoch im Allgemeinen nicht sehr hoch und liegen unter  $10^4 \text{ g mol}^{-1}$ , während die Polydispersität hoch ist. Im Gegensatz zu den P<sup>^</sup>O substituierten Nickel(II)-Präkatalysatoren erzeugen die N<sup>^</sup>O basierten Nickel(II)-Komplexe Polyethylen mit hohen zahlenmittleren Molekulargewichten.<sup>10a,11c,16-18</sup>

Ein Vertreter der N<sup>^</sup>O-Nickel(II)-Komplexe basiert auf einem Anilintropon-Liganden (**B**), der ebenfalls auf der Bildung eines Fünfringchelats beruht.<sup>19</sup> Dieser Katalysator polymerisiert Ethylen zu hochmolekularem Polyethylen mit hoher Aktivität von bis zu  $6.1 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$  ohne Zusatz eines Phosphinfängers. Die Mikrostruktur des erhaltenen Polymers ist abhängig von der Ethylenkonzentration. Während der Verzweigungsgrad mit zunehmendem Ethylenruck abnimmt, nehmen die Molekulargewichte des Polymers zu. Diese Klasse von Katalysatoren ist jedoch nur über einen kurzen Zeitraum (< 1 h) in der Ethylenpolymerisation in organischen Lösungsmitteln stabil.<sup>19</sup> Im Gegensatz dazu weisen die Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe eine deutlich längere Lebenszeit in organischen Lösungsmitteln auf.<sup>18</sup> Diese Klasse von Komplexen erzeugen hochmolekulares Polyethylen ( $10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) und erlauben eine Kontrolle der Polymermikrostruktur über einen großen Bereich (siehe Abschnitt 1.1.1).

Eine weitere Klasse von Komplexen zur Homo- bzw. Co-Polymerisation von Ethylen wurde von Drent *et al.* entwickelt.<sup>20</sup> Der in-situ aus einem protonierten Phosphinsulfonato-Liganden und einer Palladium-Quelle ( $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  oder  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ ) gebildete Polymerisationskatalysator erzeugt hochlineares Polyethylen mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 1.3 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w/M_n = 1.6$ ).<sup>20</sup> Zudem kann dieser Katalysator Ethylen und Acrylate zu linearem Copolymer, mit einem statistischen Einbau von bis zu 13 mol-% Acrylat in der Polymerkette, copolymerisieren. Die späteren Arbeiten von Rieger<sup>21</sup> und Nozaki<sup>22</sup>

bestätigten, dass es sich bei der aktiven Spezies um ein neutrales Phosphinsulfonato Pd(II)-System handelt. Es wurden zahlreiche Phosphinsulfonato Komplexe des Typs  $[(P^{\wedge}O)PdMe(L)]$  zur Polymerisation von Ethylen<sup>23</sup> sowie zur Copolymerisation mit polaren Monomeren<sup>24</sup> beschrieben. Durch die Optimierungen des Katalysatorsystems war eine Copolymerisation von Ethylen und Methylacrylat zu linearem Copolymer, mit einem statistischen Einbau von bis zu 52 mol-% Acrylat möglich.<sup>24j</sup>

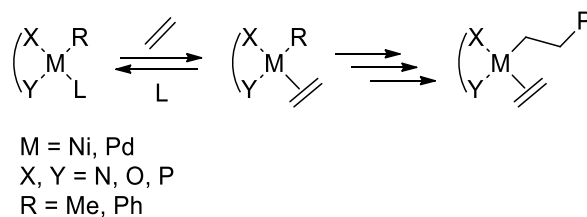
Vertreter der Komplexe **B** - **E** wurden ursprünglich zur Polymerisation in organischen Lösungsmitteln entwickelt, später aber auch bei der Polymerisation von Ethylen in wässrigen Systemen eingesetzt.<sup>6,17,25-27</sup> Die Untersuchungen des kationischen Palladium-Diiminkatalysators vom Typ **D** ( $R, R' = CH_3, L = NCCH_3, Y = SbF_6^-, M = Pd$ ) in wässriger Suspensionspolymerisation von Ethylen zeigten eine gleichbleibende Aktivität über 16 h. Jedoch wurden bei einem Ethyldruck von 20 bar lediglich Aktivitäten von  $900 \text{ TO h}^{-1}$  beobachtet.<sup>25a,c</sup> Das erhaltene hochmolekulare Polyethylen ist allerdings hochverzweigt. Somit ist diese Klasse von Komplexen später Übergangsmetalle nicht für die Herstellung von hochmolekularen hochlinearen Polyethylen dispersionen geeignet. Ebenfalls ungeeignet sind die Phosphinoenolato-Komplexe vom Typ **A**, da diese lediglich Polyethylene mit niedrigen Molekulargewichten erzeugen. Der Einsatz der Phosphinsulfonato-Komplexe vom Typ **E** ( $R = 2\text{-Methoxyphenyl}$  oder  $2\text{-(2,6-Dimethoxyphenyl)phenyl}, L = \text{Pyridin}, \text{TPPTS}$  oder  $H_2N(CH_2CH_2O)_nMe$ ) für die Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium ergab eine sehr geringe Aktivität von bis zu  $125 \text{ TO h}^{-1}$  sowie Polyethylene mit niedrigem Molekulargewicht ( $M_n = 1210 \text{ g mol}^{-1}$ ). Die Phosphinsulfonato-Komplexe vom Typ **E** waren zwar in wässriger Lösung stabil, jedoch erfolgte eine Deaktivierung der Komplexe bei der Zugabe von Ethylen in Anwesenheit von Wasser.<sup>26</sup> Damit ist diese Klasse von Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation in wässrigen Medien zu hochmolekularen hochlinearen Polyethylenen ebenfalls ungeeignet. Die Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe vom Typ **C** hingegen polymerisieren Ethylen zu hochmolekularem wenig bis hoch Methyl-verzweigtem Polyethylen in wässrigen Medien.<sup>6,27,28</sup>

### 1.1.1. Neutrale Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatoren

Grubbs *et al.*<sup>10a</sup> und Johnson *et al.*<sup>29</sup> berichteten unabhängig voneinander über hoch aktive neutrale Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe für die Olefinpolymerisation in organischen

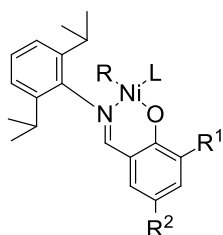
Lösungsmitteln. Mit diesen Katalysatorsystemen lassen sich Polyethylene mit hohen Molekulargewichten von bis zu  $M_n 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  erhalten, die mit den P<sup>o</sup>O substituierten Ni(II) Präkatalysatoren nicht zugänglich sind.

Durch Substitutionsstudien an Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen wurde eine Abhängigkeit der Aktivität und Stabilität der Komplexe von den Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> am Phenoxy-Ring festgestellt.<sup>10a,30</sup> Ferner begünstigen sterisch anspruchsvolle Substituenten R<sup>1</sup> in der ortho-Position am Phenoxy-Ring die Dissoziation des labilen Liganden L und erhöhen so die Polymerisationsaktivität. Alternativ kann zur Erhöhung der Polymerisationsaktivität ein Molekülfänger, ein sogenannter Scavenger, für den labilen Liganden L eingesetzt werden.<sup>10a</sup> Denn eine zu starke Koordination des labilen Liganden an das Metallzentrum kann auf Grund der konkurrierenden Koordination mit dem Monomer die Polymerisation vollständig inhibieren.<sup>31</sup> Zur Aktivierung der Katalysatorvorstufe muss zunächst der labile Ligand L durch ein Monomermolekül ersetzt werden, wobei die Dissoziation des labilen Liganden eine Gleichgewichtsreaktion ist (Abb. 1.3).

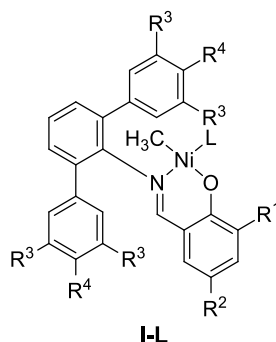


**Abb. 1.3.** Mechanismus der Ethylenpolymerisation durch Katalysatoren später Übergangsmetalle.

Die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> am Phenoxy-Ring haben jedoch keinen Einfluss auf die Molekulargewichte bzw. die Polymermikrostruktur. Zudem wurde postuliert, dass die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen der Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe (Abb. 1.4) die Kettenübertragungsreaktion durch das Abschirmen der axialen Position an dem Metallzentrum unterdrücken, wodurch hohe Molekulargewichte erhalten werden.<sup>10a,12</sup> Katalysatoren mit verschiedenen Terphenyl-Substituenten anstelle der 2,6-Diisopropylphenylgruppen erlauben eine Kontrolle der Polymermikrostruktur über einen großen Bereich (Abb. 1.4).<sup>17</sup>



R = Ph, Me  
 $R^1$  = H, <sup>t</sup>Bu, Ph, 9-Anthryl  
 $R^2$  = H, OMe, NO<sub>2</sub>  
 L = PPh<sub>3</sub>, MeCN



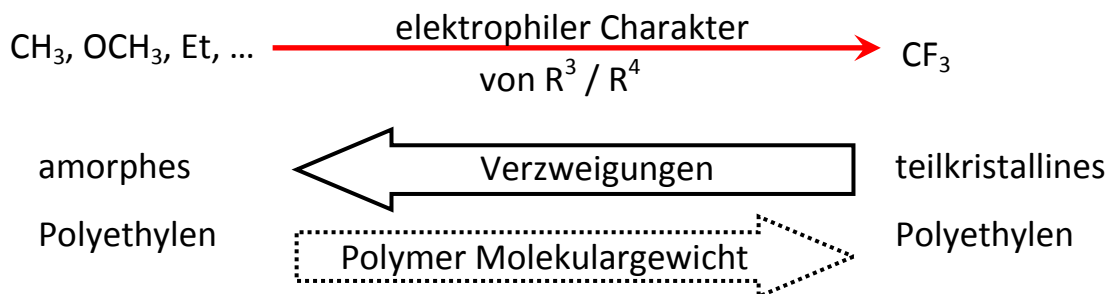
$R^1 = R^2 = \text{I}$   
 $R^1 = 9\text{-Anthryl}, R^2 = \text{H}$   
 $R^3 = \text{CF}_3, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OMe}, \text{tBu}, R^4 = \text{H}$   
 $R^3 = \text{tBu}, R^4 = \text{OH}$   
 $R^3 = \text{OMe}, \text{Me}, R^4 = \text{OMe}$   
 L = Pyridin, tmeda, TPPTS, H<sub>2</sub>N-PEG-OMe

**Abb. 1.4.** Neutrale Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe für die Ethylenpolymerisation.

Grundsätzlich lassen sich über die Substituenten  $R^3$  und  $R^4$  am Terphenylrest die Molekulargewichte ( $M_n$  bis zu  $10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) und die Verzweigungsgrade (von 2 bis 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome) der Polyethylene kontrollieren (Abb. 1.5, Typ I-L).<sup>18</sup> Der Einfluss der Substituenten kann auf ähnliche Aktivierungsbarrieren der  $\beta$ -Hydrideliminierung ( $\Delta G^\ddagger_{\beta\text{-elim}}$ ) und des Kettenwachstums durch Ethyleninsertion ( $\Delta G^\ddagger_{\text{ins}}$ ) zurückgeführt werden.<sup>32</sup> Eine relativ kleine Änderung in  $\Delta G^\ddagger_{\beta\text{-elim}}$  und  $\Delta G^\ddagger_{\text{ins}}$ , hervorgerufen durch die elektronischen Eigenschaften von  $R^3$  und  $R^4$ , kann das Verhältnis von  $\Delta G^\ddagger_{\text{ins}}/\Delta G^\ddagger_{\beta\text{-elim}}$  zu einem erkennbaren Maße verändern und somit in vollkommen unterschiedlichen Materialien resultieren.<sup>33</sup> Bei einer Substitution mit einer elektronenziehenden Gruppe wie  $R^3 = \text{CF}_3$  entsteht hochmolekulares lineares Polyethylen, während mit einer elektronenschiebenden Gruppe wie  $R^3 = \text{CH}_3$  niedermolekulares hochverzweigtes Polyethylen erhalten wird (Abb. 1.4 und 1.5).

Die Neigung des Metallzentrums zur Bildung von Verzweigungen hängt prinzipiell von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten an dem Ligandenrückgrat ab. Bei den Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen überwiegt der Einfluss der elektronischen Eigenschaften am Terphenyl-Rest auf die Polymermikrostruktur.<sup>33</sup> Dabei nehmen die Molekulargewichte mit der zunehmenden Neigung des Katalysators zur Bildung von Verzweigungen ab. Dies ist auf die zunehmende Neigung zur  $\beta$ -Hydrideliminierung vs. Kettenübertragung durch die abnehmende Elektrophilie am Ni(II)-Zentrum ( $R^3 = \text{CH}_3$ )

zurückzuführen. Durch Variation der Substituenten  $R^3$ ,  $R^4$  am Terphenylamin sind somit abhängig vom elektrophilen Charakter der Substituenten  $R^3$ ,  $R^4$  hochmolekulare teilkristalline Polyethylene mit einem geringen Verzweigungsgrad bis hin zu niedermolekularem amorphem Polyethylen mit einem hohen Grad an Verzweigungen zugänglich.



**Abb. 1.5.** Einfluss der Substituenten  $R^3$  bzw.  $R^4$  in den Salicylaldiminato Ni(II)-Komplexen auf die Polymermikrostruktur.

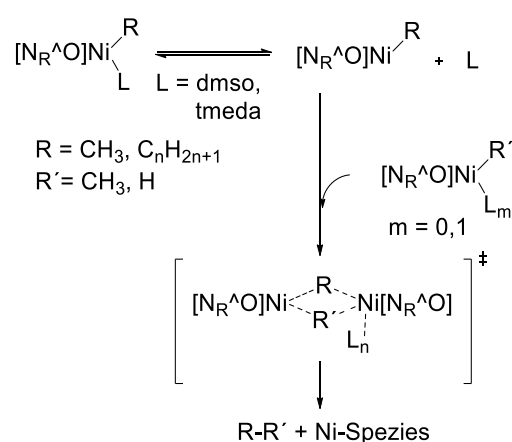
Eine ebenfalls wichtige Funktion hat der labile Ligand L, der nicht nur die Aktivierung bzw. die Aktivität beeinflusst, sondern auch die Stabilität und die Löslichkeit der Katalysatorvorstufe. Für  $L = \text{Pyridin}, \text{PPh}_3, \text{Dimethylsulfoxid (dmsO)}$  oder Tetramethylethyldiamin (tmeda) sind die Komplexe lipophil und nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Für  $L = \text{Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS)}$  oder  $\text{H}_2\text{N-PEG-OMe}$  [ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Me}$ ;  $n = \text{ca. } 45$ ] sind Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe wasserlöslich (Kapitel 1.1.3).<sup>28</sup>

Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatorvorstufen aus  $CF_3$ - oder  $CH_3$ -substituierten Terphenylaminen und 3,5-Diodosalicylaldehyd sind stabile und sehr aktive Polymerisationskatalysatoren. Bei der Ethylenpolymerisation in toluolischer Lösung sind die Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten ( $R^3 = CF_3$ , Katalysatorlebensdauer  $> 2$  h, bei  $50^\circ\text{C}$  und 40 bar Ethylen druck) über eine längere Zeit stabil als die Komplexe mit elektronenschiebenden Gruppen ( $R^3 = CH_3$ , Katalysator Halbwertszeit  $\sim 1$  h, bei  $50^\circ\text{C}$  und 40 bar Ethylen druck).<sup>18</sup> Bei dieser Klasse von Katalysatorvorstufen nimmt die Katalysatorstabilität parallel zu der höheren Neigung des Metallzentrums zu  $\beta$ -Hyrideliminierung ab. Dies weist darauf hin, dass die gebildete Ni(II)-Hydrid-Spezies an der Deaktivierung des Katalysators beteiligt ist.

## 1. Einleitung

Bei der Ethylenpolymerisation in wässrigen Medien sind die Aktivitäten im Vergleich zu den Polymerisationen in nicht wässrigen Lösungsmitteln eine Größenordnung geringer. Zudem sind die neutralen wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe im wässrigen Medium nach einer Polymerisationszeit von maximal ca. 30 min bei 15 °C vollständig deaktiviert.<sup>28</sup> Diese wesentlich kürzere Katalysatorlebenszeit in wässrigen Medien kann auf eine Hydrolyse der in der Polymerisation aktiven Metallalkyl-Spezies hindeuten, wobei vermutlich ein Aquakomplex  $[(N^{\wedge}O)NiR(OH_2)]$  ( $R$  = wachsende Polymerkette) die eigentliche Hydrolysereaktion eingeht. Diese Annahme wurde durch DFT Rechnungen sowie NMR spektroskopische Untersuchungen der Methanolyse von Ni(II)-Methyl-Spezies in Methanol- $d_4$  gestützt, bei der die Bildung von  $CH_3D$  nachgewiesen wurde.<sup>10b</sup>

Weiterhin belegten Berkefeld *et al.*, dass Ni-H und Ni-Alkyl zu Alkan + Ni(II) + Ni(0) reagiert (Abb. 1.6). Die Untersuchungen der Zersetzungswege neutraler Nickel(II) Katalysatorsysteme auf molekularer Ebene wurden mit dem Dimethylsulfoxid-kordinierten Komplex des Typs I-L (Abb. 1.4) mit  $CF_3$ -substituierten Terphenylamin  $[(N^{\wedge}O)NiCH_3(dmsO)]$  in organischen Lösungsmitteln unter NMR Bedingungen durchgeführt.<sup>10d</sup>



**Abb. 1.6.** Vorgeschlagener Mechanismus zur bimolekularen Eliminierung von Alkanen vom Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplex.<sup>10d</sup>

In Anwesenheit von Wasser ( $D_2O$ ) wurden keine Hydrolyseprodukte höherer Ni(II)-Alkylspezies (Alkyl > Me) nachgewiesen. Somit spielt die hydrolytische Zersetzung aktiver Katalysatorspezies in der Ethylenpolymerisation gegenüber wasserunabhängigen Deaktivierungswegen, der bimolekularen Eliminierung von Alkanen, vermutlich eine untergeordnete Rolle.

Ein alternativer Deaktivierungsweg wurde von Jenkins und Brookhart vorgeschlagen, die den Zersetzungsweg vom Anilintropon Nickel-Komplex vom Typ **B** (Abb. 1.1) untersuchten. Die Untersuchungen der Deaktivierung des Hydridkomplexes  $[(N^{\wedge}O)NiH(PPh_3)]$  ( $N^{\wedge}O$  = Anilintropon-Ligand), der als Zwischenprodukt in der Katalyse beobachtet wurde, wurden mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt.<sup>32</sup> Beim Erhitzen dieses Hydridkomplexes wurde vorwiegend der Bichelatkomplex  $[(N^{\wedge}O)_2Ni]$  als Produkt erhalten. Durch eine reduktive Eliminierung der in der Polymerisation gebildeten Ni(II)-Hydrid-Spezies entsteht vermutlich der freie Anilintropon-Ligand  $(O^{\wedge}N)H$ . Dieser freie Ligand kann mit der aktiven Metallspezies reagieren, wodurch diese deaktiviert wird.<sup>32</sup>

Unabhängig von möglichen Deaktivierungsreaktionen scheinen Salicylaldiminato-Nickel Komplexe vom Typ **C** am besten geeignet, um über geeignete Modifikationen des Ligandenrückgrates und die geeignete Wahl wasserlöslicher Liganden L die Bildung von Polyethylen-Nanokristallen (siehe Kapitel 1.2.2) aus möglichst linearem und hochmolekularem Polyethylen in wässrigen Medien zu ermöglichen.

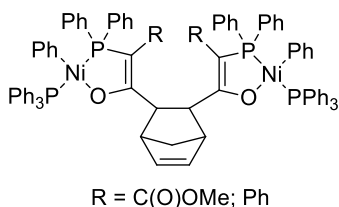
### 1.1.2. Zweikernige Nickel(II) Komplexe

Neben den vorrangigen Zielen möglichst lineares und hochmolekulares Polyethylen in nanopartikulärer Form in wässrigen Medien zu erzeugen, ist auch der Einsatz möglichst hochaktiver Katalysatoren erwünscht. Dies kann möglicherweise durch den Einsatz von zweikernigen Ni(II)-Komplexen für die Polymerisation von Ethylen erreicht werden, da einige zweikernige Nickel(II)-Komplexe für ihre höhere Aktivität im Vergleich zu ihren analogen einkernigen Komplexen bekannt sind. Dabei wird die höhere Aktivität der zweikernigen Komplexe durch ein kooperatives Verhalten der zwei Metallzentren während der Polymerisation erklärt.<sup>34-36</sup> Hauptsächlich beruht die Feststellung der höheren Aktivität der zweikernigen Nickel(II)-Komplexe im Vergleich zu ihren analogen einkernigen Komplexen jedoch auf empirischen Beobachtungen.

Obwohl die hohe Aktivität der zweikernigen Komplexe seit Jahrzehnten bekannt ist, wurden diese Katalysatoren erst später in der Polymerisation von Ethylen in wässrigen Systemen untersucht. Tomov *et al.* entwickelte neutrale zweikernige Nickel(II) Komplexe auf der Basis von zweizähligen  $P^{\wedge}O$ -Liganden, die zur Herstellung von niedermolekularen Polyethylen-Dispersionen eingesetzt wurden.<sup>37</sup> Der unten abgebildete zweikernige

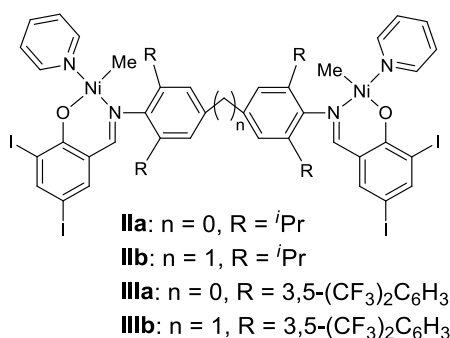
## 1. Einleitung

Phosphinoenolato Ni(II)-Komplex (Abb. 1.7) zeigte eine signifikant höhere Aktivität in wässriger Emulsion von bis zu  $3 \times 10^4$  TO  $\text{h}^{-1}$  im Vergleich zu den einkernigen Komplexen ( $1.3 \times 10^3$  TO  $\text{h}^{-1}$ )<sup>25a</sup>.



**Abb. 1.7.** Strukturschema eines zweikernigen Phosphinoenolato Nickel(II)-Komplexes für die Polymerisation in wässriger Emulsion.

Die zweikernigen Phosphinoenolato Ni(II)-Komplexe produzieren jedoch, ähnlich wie die einkernigen Phosphinoenolato Nickel(II)-Komplexe lediglich niedermolekulare Polyethylene. Im Gegensatz dazu erzeugen die zweikernigen Salicylaldiminato Nickel(II)-Pyridin-Komplexe hochmolekulares Polyethylen in wässrigen Medien.<sup>27</sup>



**Abb. 1.8.** Strukturschema zweikerniger Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe für die Polymerisation in wässriger Emulsion.

Wehrmann *et al.* synthetisierten zweikernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Pyridin-Komplexe **II** und **III** (Abb. 1.8), die über eine kurze Brücke ( $n = 0, 1$ ) verbunden sind und somit eine relativ starre Struktur aufweisen.<sup>27</sup> Diese beiden Komplexe weisen eine höhere Aktivität ( $3.4 \times 10^5$  TO  $\text{h}^{-1}$ ) in der Ethylenpolymerisation in toluolischer Lösung als die analogen einkernigen Komplexe ( $5.2 \times 10^4$  TO  $\text{h}^{-1}$ )<sup>38</sup> auf. Vergleicht man die Komplexe **IIa,b** und **IIIa,b** so hat die Struktur der Brücke ( $n = 0, 1$ ) keinen ersichtlichen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität. Diese lipophilen zweikernigen Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **IIa,b** und **IIIa,b** wurden außerdem in der Ethylenpolymerisation in wässriger Emulsion zur Herstellung von hochmolekularen Polyethylendispersionen ( $M_n = 10^5$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) eingesetzt. Die Produktivitäten waren jedoch wesentlich geringer als bei den Polymerisationen in nicht-

wässrigen Systemen.<sup>27</sup> Eine wasserlösliche Variante zweikerniger Nickel(II)-Komplexe wurde bislang nicht beschrieben.

### 1.1.3. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatoren

Der Vergleich der Komplexe später Übergangsmetalle in der Ethylenpolymerisation in wässrigen Medien zeigt, dass die Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatorvorstufen besonders geeignet für die Herstellung von wässrigen Polyethylen-Nanokristalldispersion hochlinearen und hochmolekularen Polyethylens erscheinen. Die Verwendung wasserlöslicher Katalysatoren ist erforderlich, da im Gegensatz etwa zur Miniemulsionspolymerisation unter Verwendung hydrophober Katalysatoren, die aus wasserlöslichem Komplex, Tensid und Ethylen bestehende Polymerisationslösung zu Beginn der Polymerisation homogen bzw. höchstdispers ist. Diese homogene bzw. höchstdisperse Anfangssituation ermöglicht die Bildung möglichst kleiner Polyethylen-Nanopartikel (ca. 10 nm) in Abwesenheit von jeglichen organischen Lösungsmitteln. Die wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatorvorstufen polymerisieren Ethylen zu hochmolekularen wenig bis stark Methylverzweigten Polyethylenen ( $M_n = 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ; 6 bis 50 Methyl-Verzweigungen/1000C-Atome) in wässrigen Medien.<sup>28,47</sup>

Aus der Abschätzung der Anzahl gebildeter Polymerketten pro Nickelzentrum in der Polymerisation geht ein Verhältnis von  $N_{\text{Kette}}/N_{\text{Ni}} < 1$  hervor. Folglich sind nicht alle Nickelzentren polymerisationsaktiv. Die Anzahl der gebildeten Partikel pro Nickelzentrum in der Polymerisation beträgt  $N_{\text{part}}/N_{\text{Ni}} \approx \text{ca. } 1$  bis zu 10, somit werden vermutlich ein bis mehrere Partikel pro aktive Nickelspezies gebildet.<sup>28</sup> Die Bildung mehrerer Partikel pro aktivem Nickelzentrum kann dadurch erklärt werden, dass die aktive Spezies z.B. nach erfolgter  $\beta$ -Hydrideliminierung durch Rekombination mit einem wasserlöslichen Ligand L abgefangen wird, den Partikel verlässt und durch erneute Dissoziation von L und Ethyleninsertion einen neuen Partikel generiert. Zudem weisen diese Katalysatoren hohe Aktivitäten in wässrigen Systemen auf, die jedoch durch die Stabilität der Katalysatoren limitiert sind. Masseflusskurven belegen für bisher bekannte wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel-Katalysatoren eine mittlere Lebenszeit von ca. 20 - 35 min. bei 15 °C.<sup>28</sup>

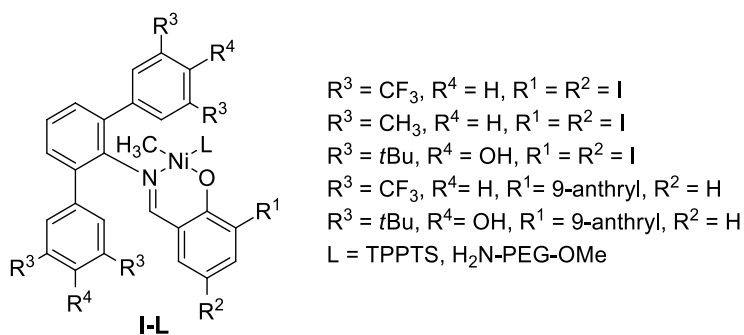
Bemerkenswert ist, dass unabhängig davon, ob die Komplexe vom Typ I-L wasserlöslich sind (L = TPPTS, H<sub>2</sub>N-PEG-OMe), oder aber in organischen Lösungsmitteln löslich sind

## 1. Einleitung

---

(L = Pyridin, tmeda), bei ansonsten identischem Substitutionsmuster  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  (Abb. 1.4 und Abb. 1.9) Polyethylen nahezu gleicher Mikrostruktur erhalten wird. D. h. die wasserlösliche Variante liefert bei Polymerisation in wässriger Lösung ähnliche Molekulargewichte und Verzweigungsgrade, wie die in Toluol lösliche Variante bei Polymerisation in Toluol. Man kann daher aus den Polymerisationsversuchen mit einfacher zugänglichen hydrophoben Katalysatoren in Toluol auf das in wässrigen Polymerisation erhältliche Polymer schließen.

Die Synthese aktiverer und stabilerer wasserlöslicher neutraler Nickel(II)-Komplexe zur Herstellung von wässrigen Polyethylen dispersionen hochlinearen und hochmolekularen Polyethylens ist von Interesse, unter anderem da durch die „Kompartimentierung“ in nanoskaligen Partikeln nur ein begrenzter Verschlaufungsgrad vorliegt. Dies kann für die Verarbeitung ultrahochmolekularen Polyethylens bedeutend sein. Sie ist auf Grund der oben genannten einfacheren Zugänglichkeit aber mit der Optimierung hydrophober Katalysatoren hinsichtlich der Polymermikrostruktur verknüpft. Die Optimierung hydrophober Katalysatoren kann anschließend auf die wasserlösliche Katalysatorvariante übertragen werden.



**Abb. 1.9.** Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe.

Die Synthese der wasserlöslichen Komplexe erfolgt über ein Einführen eines wasserlöslichen labilen Liganden L wie Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS) oder  $H_2N\text{-PEG-OMe}$  [ $H_2N(CH_2CH_2O)_nMe$ ;  $n = \text{ca. } 45$ ] anstelle von L = Pyridin, tmeda, wie sie zur Synthese hydrophober Katalysatoren benutzt werden. Dabei ist jedoch nur die Katalysatorvorstufe in Wasser löslich.

## 1.2. Wässrige Polyethyldispersionen

Polyethyldispersionen werden industriell als Spezialprodukt in Form von Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) durch radikalische Emulsionspolymerisation produziert.<sup>39</sup> Dies erfordert jedoch sehr hohe Drücke (2000 bar) und Polymerisationstemperaturen von 80 bis 150 °C bei einer mehrstündigen Reaktionszeit im Rührautoklaven. Des Weiteren werden wässrige Polyethylenwachsdispersionen konventionell durch das Dispergieren einer Polymerschmelze unter Rühren in heißem Wasser hergestellt.<sup>40</sup> Polyolefine mit höheren Molekulargewichten ( $M_w > 75000 \text{ g mol}^{-1}$ ) werden von Dow mit der BlueWave™ Technologie zu Polyolefindispersionen umgesetzt.<sup>41</sup> Dieses Verfahren entspricht einer Sekundärdispersion, bei der ein Polymer (z. B. LLDPE) in Schmelze oder als Lösung in einem Emulgator-Wasser-Gemisch durch starke Scherung dispergiert wird.<sup>5</sup> Das Dispergieren einer Polymerschmelze unter Rühren in Wasser ermöglicht jedoch keinen Zugang zu Partikelgrößen im Submikrometerbereich. Monteil *et al.* berichteten 2010 über die Herstellung von wässrigen Polyethylen-Nanopartikeldispersionen durch radikalische Polymerisation unter relativ milden Bedingungen.<sup>42</sup> Die erhaltenen Nanopartikel weisen eine Partikelgröße von 30 bis 110 nm auf. Diese bei 70 °C und 50 - 250 bar Ethylen druck hergestellten Polyethylen-Nanopartikel haben jedoch nur eine geringe Kristallinität von 30 - 40 %. Um Polyethylen-Nanopartikel mit höheren Kristallinitäten zu erhalten ist eine katalytische Polymerisation von Ethylen erforderlich.

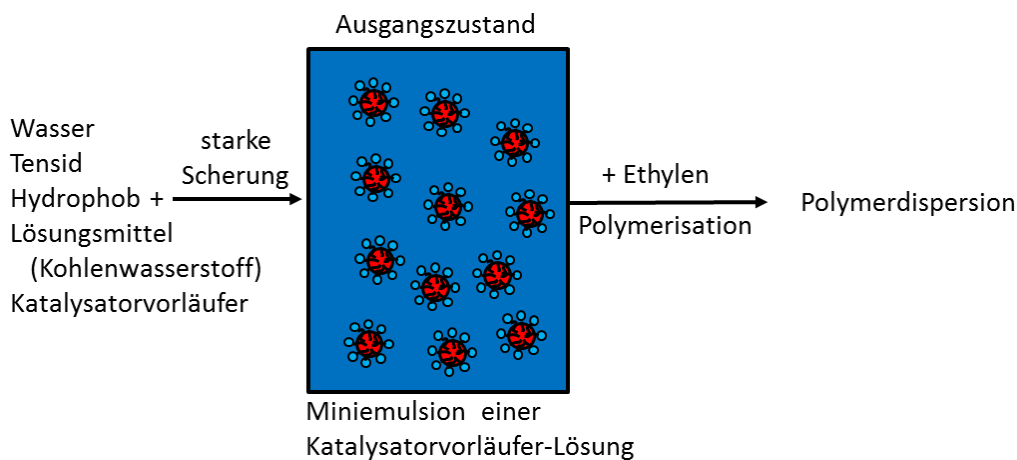
Kryuchkov *et al.* stellten im Jahr 2010 Tensid-freie Nanopartikeldispersionen durch eine Sekundärdispersion von statistischen Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren her.<sup>43</sup> Der hohe Anteil an Acrylsäure-Wiederholeinheiten (12 mol-%) ist für die Stabilisierung der Partikel notwendig, die auf Grund des kristallinen Charakters des Polyethylens eine anisotrope aber undefinierte Struktur aufweisen. Die katalytische Polymerisation von Ethylen direkt im wässrigen Medium ermöglicht dagegen einen einfacheren Zugang zu kristallinen Polyethylenpartikeln mit Partikelgrößen  $< 1000 \text{ nm}$ .<sup>17,28,44,47</sup>

Für die katalytische Polymerisation im wässrigen Medium können lipophile Präkatalysatoren in Kombination mit Mini- oder Mikroemulsionspolymerisationsverfahren verwendet werden. Bei den Mini- oder Mikroemulsionspolymerisationen werden Katalysatorsysteme eingesetzt, die für die Polymerisationen in organischen Lösungsmitteln

## 1. Einleitung

---

entwickelt wurden. Die Arbeiten von Wehrmann *et al.* ermöglichten den Zugang zu Polyethyldispersionen durch lipophile Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe in Miniemulsion.<sup>17,44</sup> Hierbei wird die Katalysatorvorstufe in Form einer Lösung eines hydrophoben Komplexes in Toluol/Hexadecan in einer Mischung aus Wasser und Tensid durch starke Scherung fein verteilt (Abb. 1.10).<sup>25b,45</sup> Dadurch wird eine Miniemulsion erhalten, welche aus einer großen Zahl von Katalysatorvorstufe enthaltenden, hydrophoben Tröpfchen bestehen. Die Umsetzung mit Ethylen in einem Druckreaktor führt zur Bildung stabiler Polyethylenlatices.<sup>45</sup>



**Abb. 1.10:** Katalytische Polymerisation von Ethylen unter Einsatz einer als Miniemulsion vorliegenden Katalysatorlösung.<sup>6a</sup>

Die eingesetzten Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe **II** und **III** (Abb. 1.8) zeigten im Vergleich zu den Polymerisationen in toluolischer Lösung eine geringe Aktivität, waren jedoch unter den wässrigen Polymerisationsbedingungen über Stunden aktiv. Dabei erreichten diese Komplexe eine Produktivität von  $1.2 \times 10^4$  TO in der Miniemulsionspolymerisation. Die erhaltenen Dispersionen wiesen einen Polymergehalt bis zu 4 gew.-% und Polymerpartikeln von etwa 150 - 250 nm Größe auf.<sup>27</sup>

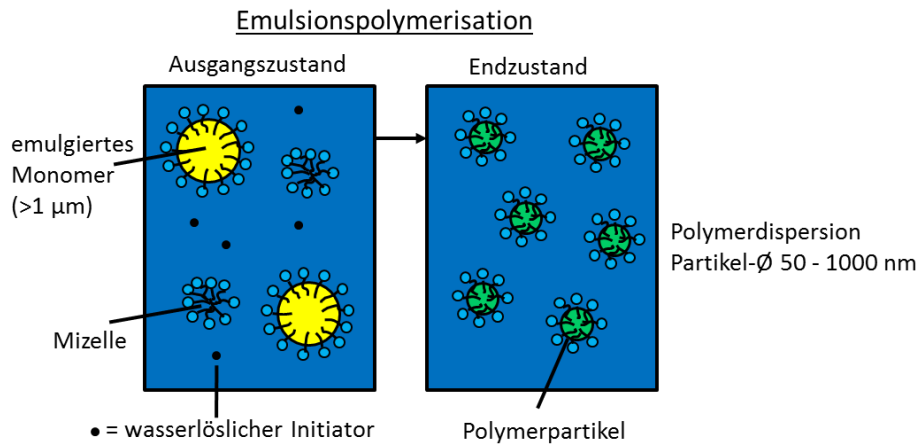
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Polyethyldispersionen stellt die Verwendung von wasserlöslichen Präkatalysatoren in rein wässrigen Medien dar. Hierbei ist keine anfängliche Mini- oder Mikroemulsion nötig, was von Vorteil ist. Es wird eine homogene bzw. höchstdisperse einphasige Katalysator/Tensid-Lösung in der Ethylenpolymerisation eingesetzt. Jedoch ist die Herstellung von wasserlöslichen Präkatalysatoren meist synthetisch aufwendiger. Um die Wasserlöslichkeit der Komplexe zu

gewährleisten, ist die Einführung wasserlöslicher Gruppen in den Komplex notwendig. Eine Möglichkeit ist das Einführen eines wasserlöslichen labilen Liganden L. Dabei ist nur die Katalysatorvorstufe in Wasser löslich, die eigentliche aktive Spezies ist hydrophob.

Auf Grund der Zusammensetzung der Reaktionsmischung in Mini- oder Mikroemulsionspolymerisationsverfahren aus lipophilem Monomer, Emulgator, Wasser und organischem Lösungsmittel bzw. Cotensid, falls notwendig, ist der gesamte Prozess der Polymerisation wie Ketteninitiierung, -wachstum, -terminierung und Kettenübertragung in Emulsion komplexer als in organischen Lösungsmitteln. Faktoren wie der Effekt des Wassers auf die Katalysatordeaktivierung sowie Monomerverteilung zwischen den Wasser/Öl Phasen und Monomertransport zum Reaktionszentrum müssen berücksichtigt werden. Bei der katalytischen Polymerisation mit lipophilen Präkatalysatoren in Kombination mit Mini- oder Mikroemulsionstechniken wird das Monomer in organischen Lösungsmitteln, in dem das Ethylen eine hohe Löslichkeit aufweist, durch Diffusion zu dem Reaktionszentrum transportiert. Die Löslichkeit von Ethylen in Wasser ist im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln naturgemäß geringer, jedoch mit ca.  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (bei einem Ethylen druck von 40 bar) merklich.<sup>46</sup> Der Mechanismus der Partikelbildung kann sich auf Grund von unterschiedlichen Kettenwachstumsmechanismen in der katalytischen Polymerisation, im Vergleich zu der radikalischen Polymerisation in Emulsion, ebenfalls unterscheiden.<sup>25b</sup>

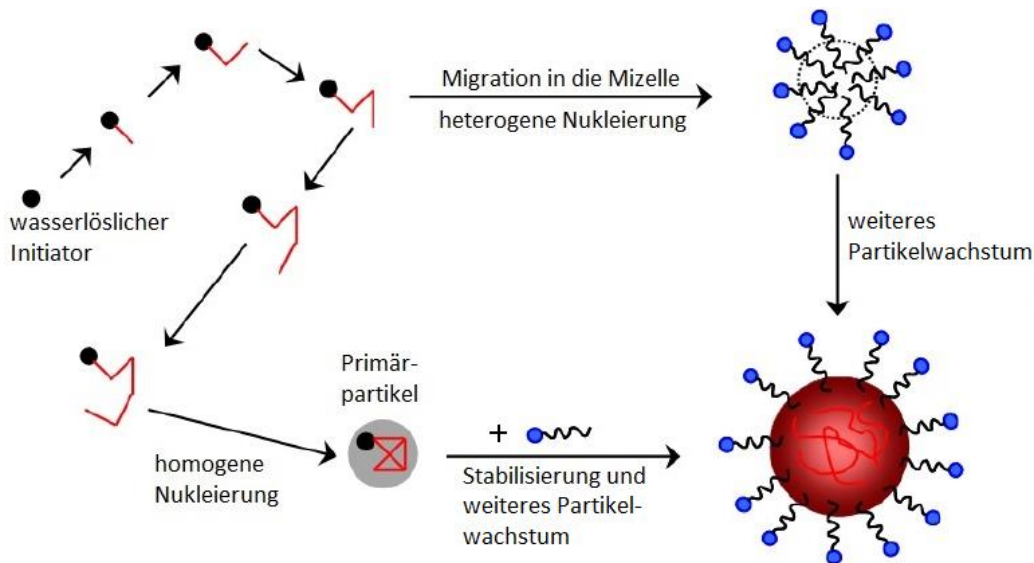
### 1.2.1. Partikelbildung in der Emulsionspolymerisation

Die Partikelbildung in der klassischen radikalischen Emulsionspolymerisation ist intensiv untersucht worden,<sup>2b</sup> wobei die Mechanismen von Emulsionspolymerisationen komplex sind. Auf Grund der unterschiedlichen Mechanismen von Kettenwachstum, Ketteninitiierung und Kettentransfer oder -terminierung bei der radikalischen und der katalytischen Polymerisation, können die Erkenntnisse zur radikalischen Polymerisation nicht ohne weiteres auf die katalytische Polymerisation übertragen werden.<sup>6a</sup> Dennoch ist eine stark vereinfachte Betrachtung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation hilfreich, um die zugrunde liegenden Prinzipien zu veranschaulichen. Ein typisches Emulsionspolymerisationsgemisch besteht aus Wasser, wasserlöslichem Initiator, wasserunlöslichem Monomer und einem Tensid (Abb. 1.11).



**Abb. 1.11:** Schematische Darstellung der radikalischen Emulsionspolymerisation.<sup>6a</sup>

Bei der Emulsionspolymerisation sind die geläufigsten Mechanismen zur Partikelbildung die heterogene und die homogene Nukleierung (Abb. 1.12). Die in Wasser ausreichend gelösten lipophilen Monomermoleküle werden durch den wasserlöslichen Initiator gestartet und die wachsende Oligomerkette in der Polymerisation wird auf Grund des Kettenwachstums durch den Monomereinbau hydrophob.

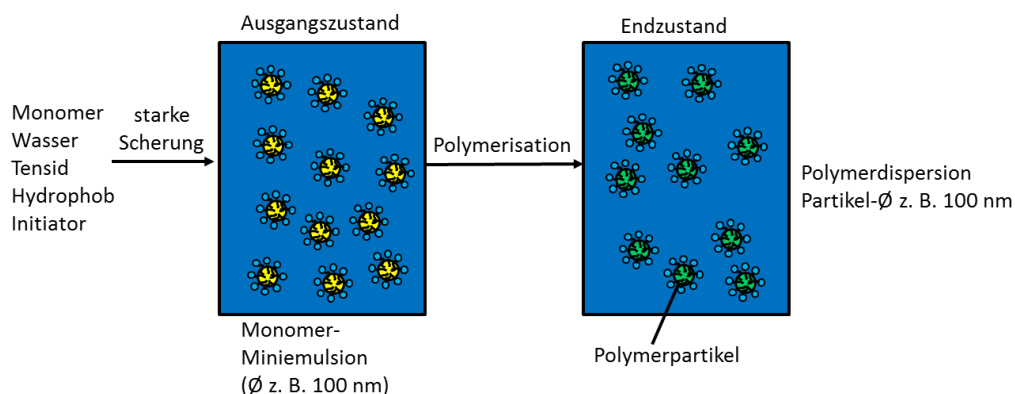


**Abb. 1.12:** Vereinfachter Partikelbildungs-Mechanismus (Nukleierung) in der radikalischen Emulsionspolymerisation.<sup>6a</sup>

Erreicht die Oligomerkette eine kritische Länge, so kollabiert diese auf sich selbst und ein Primärpartikel wird gebildet. Durch die Adsorption von Tensidmolekülen an der Oberfläche wird dieser Primärpartikel stabilisiert und weiteres Kettenwachstum findet in dem Partikel statt. Dieser Mechanismus entspricht der homogenen Nukleierung. Im Gegensatz dazu kann bei einer sehr geringen Löslichkeit des Monomers in Wasser und einer damit geringeren

Kettenwachstumsgeschwindigkeit in der Wasserphase auch heterogene Nukleierung stattfinden. Durch das langsame Wachstum der Oligomerkette steigt die Wahrscheinlichkeit vor dem Erreichen einer kritischen Kettenlänge in eine Tensidmizelle einzutreten.<sup>6a</sup>

Diese Mechanismen der Partikelbildung können in der radikalischen Emulsionspolymerisation vermutlich parallel ablaufen, wobei Faktoren wie Art des Initiators (Wasserlöslichkeit), die Tensidkonzentration und die Löslichkeit des Monomers in Wasser beeinflussen, nach welchem Mechanismus die Partikelbildung bevorzugt stattfindet. Die homogene Nukleierung läuft bevorzugt bei einer relativ hohen Wasserlöslichkeit des Monomers ( $> 170 \text{ mmol L}^{-1}$ ), sowie bei einer Tensidkonzentration unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) oder in tensidfreien Systemen, ab. Die Herstellung von kolloidal stabilen Polymerpartikeln im Submikrometerbereich erfordert einen wasserlöslichen Initiator, der die heterogene Nukleierung in den großen Monomertröpfchen verhindert.



**Abb. 1.13:** Radikalische Miniemulsionspolymerisation eines flüssigen Monomers.<sup>6a</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von sehr kleinen Partikeln ( $< 100 \text{ nm}$ ) stellen die Mini- und Mikroemulsionstechniken dar. Bei der radikalischen Miniemulsionspolymerisation findet die Nukleierung in den kleinen, durch Tensid stabilisierten, Monomertröpfchen statt. Diese werden durch hohe Scherung einer Mischung aus Wasser, organischem Monomer, Initiator, Emulgator und einem Hydrophob (dieses unterdrückt die Diffusion des Monomers durch die Wasserphase und somit die Vergrößerung der Tröpfchen (Ostwaldreifung)) hergestellt und weisen eine hohe kinetische Stabilität auf (Abb. 1.13).<sup>6a</sup> Hingegen wird in der katalytischen Polymerisation von Ethylen der Katalysatorvorläufer in Form einer Lösung eines lipophilen Komplexes in Toluol/Hydrophob (Hexadecan)-Miniemulsionströpfchen in

## 1. Einleitung

---

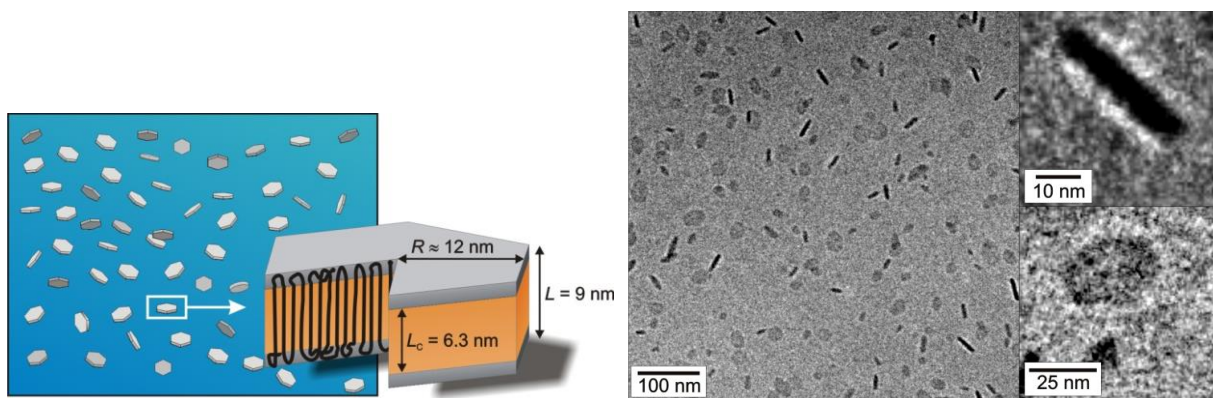
der kontinuierlichen wässrigen Phase dispergiert und anschließend mit Monomer versetzt (Abb. 1.10).<sup>25b,45</sup> Im Gegensatz zu der klassischen radikalischen Emulsionspolymerisation findet die Aktivierung des Präkatalysators in der katalytischen Polymerisation vermutlich vorwiegend zu Beginn der Polymerisation statt. Die aktive Spezies bleibt idealerweise über die gesamte Polymerisationszeit, beziehungsweise bis zur Deaktivierung des Katalysators, stabil.

Ein weiterer Faktor, der das Partikelwachstum beeinflusst, sind die Kettenterminierungsreaktionen, die sich in der katalytischen Polymerisation von der radikalischen Polymerisation unterscheiden. In der radikalischen Polymerisation laufen die Kettenterminierungsreaktionen vorwiegend über die bimolekulare Radikalrekombination und die Disproportionierung ab. In der katalytischen Polymerisation sind mehrere verschiedene Deaktivierungsreaktionen möglich, die parallel ablaufen können.<sup>10b-d,25c,32</sup> Ferner beeinflusst die Kristallisation der Polymerkette während der Polymerisation ebenfalls die Partikelbildung. Dieses Phänomen tritt in der radikalischen Emulsionspolymerisation, auf Grund der meist gebildeten amorphen Polymere, nicht auf.

Ein alternatives Konzept zur Erzeugung von Polyethylen dispersionen in Abwesenheit von jeglichen organischen Lösungsmitteln ist die katalytische Insertionspolymerisation in rein wässrigen Systemen. Hierbei wird eine wässrige einphasige Tensidlösung mit einer wasserlöslichen Katalysatorvorstufe kontinuierlich dem Ethylen ausgesetzt. Durch diese Anfangssituation ist die Bildung möglichst kleiner Polyethylen-Nanopartikel (ca. 10 nm) durch eine schnelle Nukleierung der hydrophoben wachsenden Polymerkette in einem möglichst kleinen Volumen möglich. Der Katalysator wird durch die Dissoziation des wasserlöslichen labilen Liganden L und die Insertion der Ethylenmonomere aktiviert. Die durch Dissoziation des wasserlöslichen Liganden gebildete, katalytisch aktive Spezies ist bereits vor Einsetzen des Kettenwachstums hydrophob, so dass unmittelbar mit Einsetzen des Kettenwachstums die Nukleierung/Partikelbildung und die kolloidale Stabilisierung durch Tensidanlagerung erfolgt. Weiteres Kettenwachstum erfolgt direkt an der Partikeloberfläche und ist direkt mit dem Partikelwachstum verknüpft.<sup>28,48</sup>

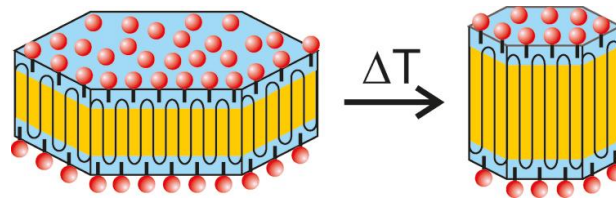
### 1.2.2. Polyethylen-Nanokristalle

Polyethylen und dessen Morphologie wurde in den letzten 50 Jahren intensiv untersucht. Hierbei wurden auch Einkristalle untersucht, allerdings waren diese meist Mikrometergroß und wurden langsam aus sehr verdünnten organischen Lösungen kristallisiert. Die Struktur und Eigenschaften nanoskaliger Polyethylenkristalle, die nicht aggregiert frei in einer Dispersion beweglich sind, wurden hingegen nur bedingt untersucht, da diese erst seit kurzem gut zugänglich sind. Tong *et al.* untersuchten mit wasserlöslichen Katalysatoren hergestellte wässrige Dispersionen von Polyethylen-Nanopartikeln mit verschiedenen Mikrostrukturen und Kristallinitäten.<sup>47,48</sup> Die erhaltenen Nanokristalle weisen eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 10 nm auf. Diese außergewöhnlich geringe Partikelgröße ist auf eine effektive Keimbildung und weiteres Wachstum der einzelnen Nanopartikel zurückzuführen. Aus den cryo-TEM und SAXS -Messungen ging eine maximale Kristallinität von ca. 70 % für die teilkristallinen Nanopartikel hervor (Abb. 1.14).<sup>48</sup> Die erhaltenen Nanokristalle bestehen aus einer einzelnen kristallinen Lamelle ( $L_c = 6.3$  nm), die ober- und unterhalb mit einer dünnen amorphen Polymerschicht ( $L_a = 2.7$  nm) bedeckt ist.



**Abb. 1.14.** Schematische Struktur der Polyethylen-Nanokristalle in Dispersion (links) und cryo-TEM Aufnahmen von den Polyethylen-Nanokristallen (rechts).<sup>48</sup>

Untersuchungen mittels Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC) zeigten, dass die kristalline Struktur dieser entstandenen Nanopartikel einer Reorganisation bei einer thermischen Behandlung ober- und unterhalb der Schmelztemperatur unterliegt. Des Weiteren wurde der Einfluss der Temperatur auf die Polyethylen dispersion mittels cryo-TEM und SAXS Messungen durchgeführt. Beim Tempern der im wässrigen Medium dispergierten Nanokristalle bei 125 °C verdoppelte sich die Dicke der kristallinen Lamelle, was auf eine Entfaltung der Polymerkette zurückgeführt wurde (Abb. 1.15).<sup>48b</sup>



**Abb. 1.15.** Schematische Darstellung der Verdopplung der Höhe der kristallinen Lamelle während der thermischen Behandlung der Nanopartikeldispersion unterhalb der Schmelztemperatur.<sup>48b</sup>

Des Weiteren können aus den Polyethylen-Nanokristallen teilkristalline dünne und ultradünne Polymerfilme unter wesentlich milderen Bedingungen im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren, das von einer verdünnten Polymerlösung in heißen organischen Lösungsmitteln ausgeht, hergestellt werden.<sup>49</sup> Dadurch ist ein Zugang zu kristallinen Filmen (bis zu 70 % Kristallinität) durch den Einsatz kristalliner Nanopartikel möglich. Diese Kristallinität wird bei der konventionellen Filmbildung aus einer heißen Polymerlösung nicht erreicht. Es wurden homogene Filme mit einer Dicke im Submikrometer-Bereich ohne Defekte hergestellt, die über eine effiziente Wechselwirkung zwischen den amorphen Schichten ausgebildet werden. Aus der Elektronenbeugung an freistehenden Filmen, die durch Abschwämmen in Wasser hergestellt wurden, geht eine vorzugsweise Orientierung der Polyethylen-Nanokristalle parallel zur Substratoberfläche hervor.

Zudem wurde der Einfluss der Temperatur auf die erhaltenen Filme unterschiedlicher Dicke untersucht. Dabei zeigten die Filme keine Entnetzung nach dem Schmelzen/Rekristallisieren. Die genaue Morphologie nach dem Erwärmen hängt jedoch von den Filmdicken ab, entspricht aber den Polymerfilmen aus organischen Lösungsmitteln. Beim Tempern der diskontinuierlichen Monoschichten aus Polyethylen-Nanopartikel unterhalb der Schmelztemperatur wurde eine Verdickung der Lamellen beobachtet, während die ursprünglichen Nanokristalle ihre Orientierung beibehielten. Die auf der Oberfläche der Nanopartikel adsorbierten Tensidmoleküle wanderten beim Erwärmen der Filme unterhalb der Schmelztemperatur, durch eine teilweise Desorption, zu der Filmoberfläche. Diese können anschließend mit Wasser, ohne eine Änderung der Kontinuität der Filme, gewaschen werden.<sup>49</sup>

## 2. Aufgabenstellung

Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) weist im Vergleich zu gewöhnlichem Polyethylen (HDPE) bemerkenswert unterschiedliche Eigenschaften auf. So besitzt es eine hohe Abriebfestigkeit. Die Verarbeitung dieser hochmolekularen Materialien ist jedoch auf Grund der anwesenden Verschlaufungen erheblich erschwert. Diese Verschlaufungen verbessern zwar die mechanischen Eigenschaften des Festkörpers, erhöhen aber auch die Viskosität der hochmolekularen Polymerschmelze. Eine Lösung dieses Problems ist die Herstellung nicht verschlaufter Polymere direkt in dem Polymerisationsprozess. Ein möglicher Ansatz ist eine Kompartimentierung während der Polymerisation. Dieses Kompartimentierungsszenario kann in der Praxis durch die katalytische Ethylenpolymerisation in wässrigen Systemen zu Polyethylen-Nanokristallen umgesetzt werden. Hierzu sind allerdings wasserlösliche Katalysatoren, die hochmolekulares Polyethylen ohne jegliche Verzweigungen herstellen, notwendig. Dieses ist eine Herausforderung, da die auf Grund ihrer Wasserstabilität verwendeten Nickel(II)-Katalysatoren als Komplexe später Übergangsmetalle eine merkliche Tendenz zur  $\beta$ -Hydrideliminierung aufweisen. Diese Kettenübertragungsreaktion verringert die Molekulargewichte der gebildeten Polymere und kann zudem zu Verzweigungen führen.

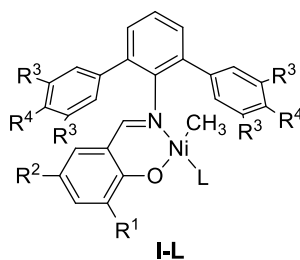
Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Effekt des Substitutionsmusters in ein- und zweikernigen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe auf deren katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Dies betrifft insbesondere die Mikrostruktur (Linearität), das Molekulargewicht und die Aktivität bei relativ niedriger Polymerisationstemperatur ( $\sim 15$  °C). Weiter sollte die Morphologie der mit wasserlöslichen Katalysatorvorstufen gebildeten Nanokristalle linearen Polyethylens untersucht werden.

## 3. Ethylenpolymerisation mit neuen lipophilen Salicylaldiminato und Enolatoimin Ni(II)-Komplexen in homogener organischer Lösung

### 3.1. Einleitung

Die katalytische Polymerisation von Olefinen mit Komplexen von  $d^8$  Metallen wurde, auf Grund ihrer einzigartigen Eigenschaften im Vergleich zu den etablierteren Katalysatoren früher Übergangsmetalle, intensiv untersucht.<sup>9,14,23a,50</sup> Auf Grund deren geringerer Oxophilie sind diese  $d^8$  Metall-Katalysatoren toleranter gegenüber funktionellen Gruppen.<sup>20,24,51</sup> Allerdings neigen die meisten Katalysatoren später Übergangsmetalle zur  $\beta$ -Hydrideliminierung als schnelle Konkurrenzreaktion zum Kettenwachstum. Die Bildung einer Metall-Hydrid-Spezies über die  $\beta$ -Hydrideliminierung ist letztlich nicht nur für die Kettenübertragung und Terminierungsreaktionen, sondern auch für die Bildung von Verzweigungen verantwortlich. Durch die Neigung des Metallzentrums zwischen den Insertionen an der wachsenden Polymerkette „entlang zu laufen“ werden Verzweigungen im Polyethylen gebildet. Dadurch können Ethylen<sup>12</sup> und 1-Olefine<sup>12,52</sup> auf Grund des häufig auftretenden „chain-walking“ zu einzigartig verzweigten Polymeren umgesetzt werden. Allerdings zeigen einige der Katalysatoren später Übergangsmetalle auch eine relativ hohe Selektivität für die Bildung linearen Polyethylens.

Unter den polymerisationsaktiven Komplexen später Übergangsmetalle<sup>9,14,50,53</sup> sind die Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatoren,<sup>10a,29,30</sup> auf Grund ihrer Toleranz gegenüber wässrigen Reaktionsmedien, besonders geeignet für die katalytische Emulsionspolymerisation.<sup>28,45</sup> Zuideveld *et al.* berichteten bereits über den bemerkenswerten Effekt der Substituenten ( $R^3$ ,  $R^4$ ) an den äußeren Arylringen in Terphenyl-substituierten Katalysatoren (I-L) auf die katalytischen Eigenschaften, obwohl diese Reste weit entfernt von dem aktiven Zentrum des Katalysators liegen.<sup>17</sup>



Je nach Substituent  $R^3$ ,  $R^4$  werden entweder hochmolekulare lineare Polyethylene oder niedermolekulare hochverzweigte Oligomere erhalten. Untersuchungen zahlreicher Substitutionsmuster des Komplexes vom Typ **I-L** mit unterschiedlichen Resten  $R^3$  und  $R^4$  (z.B.  $CF_3$ , Me, *t*Bu, OMe) zeigten, dass die katalytischen Eigenschaften mit deren elektronischem Charakter korrelieren.<sup>17,18,33,54</sup> Die elektronenreichen Substituenten begünstigen die Verzweigungsbildung und Kettenübertragung, welche nach einer vorausgehenden  $\beta$ -H-Eliminierung erfolgen können. Der beobachtete Einfluss der Substituenten kann auf die sehr ähnlichen Aktivierungsbarrieren der  $\beta$ -Hydrideliminierung ( $\Delta G^\ddagger_{\beta\text{-elim}}$ ) und des Kettenwachstums durch Ethyleninsertion ( $\Delta G^\ddagger_{\text{ins}}$ ) zurückgeführt werden.<sup>32</sup> Eine relativ kleine Änderung in  $\Delta G^\ddagger_{\beta\text{-elim}}$  und  $\Delta G^\ddagger_{\text{ins}}$ , hervorgerufen durch die elektronischen Eigenschaften von  $R^3/R^4$ , kann das Verhältnis von  $\Delta G^\ddagger_{\text{ins}}/\Delta G^\ddagger_{\beta\text{-elim}}$  zu einem erkennbaren Maße verändern und somit in vollkommen unterschiedlichen Materialien resultieren.<sup>33</sup> Diese Schlussfolgerungen basieren jedoch im Wesentlichen nur auf Untersuchungen von einer Art von elektronenziehenden Substituenten, der Trifluormethylgruppe, wobei lineares hochmolekulares Polymer erhalten wird.

Basierend auf Vorarbeiten, die eine Korrelation von ansteigender Linearität und ansteigenden Molekulargewicht des erhaltenen Polyethylens mit dem elektronenziehenden Charakter der Substituenten in der Terphenyl-Einheit verwandter Komplexe belegt, wurden daher weiter 3,5-( $CF_3$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>- oder Nitro-Substituenten eingeführt. Diese neuen hydrophoben Komplexe wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit in der Polymerisation von Ethylen bei verschiedenen Polymerisationsbedingungen (Temperatur und Druck) in Toluol untersucht. Zudem wurden neue Anthryl-substituierte zweikernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe synthetisiert und ebenfalls in der Ethylenpolymerisation hinsichtlich der Polymermikrostruktur insbesondere der Linearität des erhaltenen Polyethylens untersucht. Ähnlich wurde mit den neu synthetisierten 3',5'-Methyl-substituierten zweikernigen

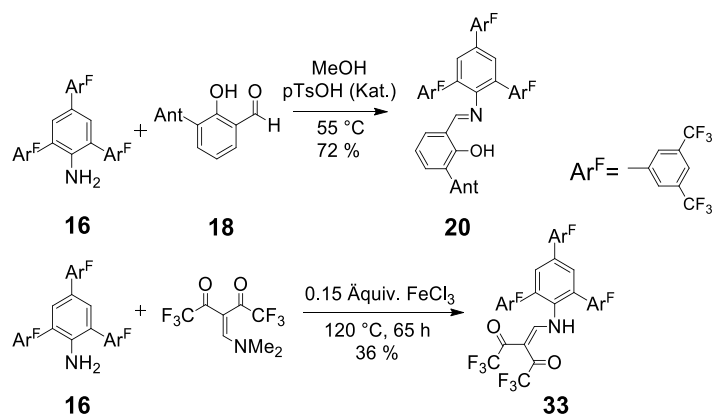
Salicylaldiminato Ni(II)-Methyl-Pyridin-Komplexen verfahren, die in der Regel niedermolekulare hochverzweigte Polymere produzieren.

#### **3.2. Polymerisation von Ethylen mit elektronenarm-substituierten Salicylaldiminato und Enolatoimin Ni(II)-Komplexen in homogener toluolischer Lösung**

##### **3.2.1. Liganden- und Komplexsynthese**

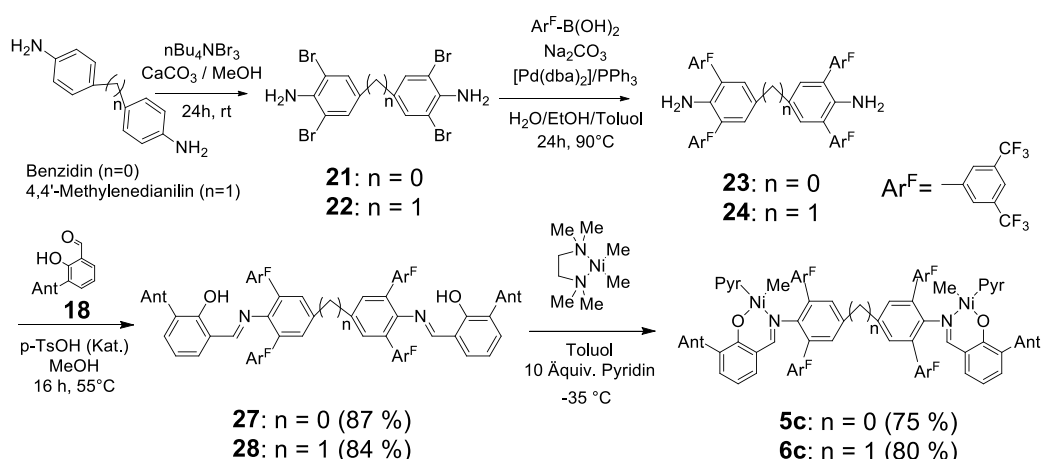
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene elektronenarm-substituierte lipophile Salicylaldiminato und Enolatoimin Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe synthetisiert und in der Ethylenpolymerisation hinsichtlich ihrer Polymerisationseigenschaften sowie der erhaltenen Polymermikrostruktur der Polyethylene untersucht. Im Folgenden wird zunächst auf die Ligandensynthese und die Darstellung der Komplexe eingegangen.

Das 2,4,6-Tris[3',5'-bis(trifluormethyl)phenyl]anilin **16** wurde mittels Suzuki-Kupplung aus 2,4,6-Tribromanilin und drei Äquivalenten 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylboronsäure in 68 % Ausbeute synthetisiert.<sup>27</sup> *N,N*-Dimethylaminomethylen-1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylaceton (DMAMFA) wurde, nach der literaturbekannten Synthese, aus 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandion ( $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$ ) und *N,N*-Dimethylformamid in Essigsäureanhydrid hergestellt.<sup>55</sup> Das entsprechende Ketoenamin **33** wurde aus 2,4,6-Tris[3',5'-bis(trifluormethyl)phenyl]anilin **16** und 1.5 Äquiv. DMAMFA in Anwesenheit von 0.15 Äquiv.  $\text{FeCl}_3$  in der Schmelze synthetisiert.<sup>56</sup> Zudem wurde das 2,4,6-Tris[3',5'-bis(trifluormethyl)phenyl]anilin **16** mit dem 3-(9-Anthryl)salicylaldehyd **18** in Methanol durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion zu dem Salicylaldimin **20** umgesetzt (Abb. 3.1). Der erforderliche 3-(9-Anthryl)salicylaldehyd **18** wurde durch eine Reaktion von 2-Anisylmagnesiumbromid mit Anthron, anschließender Demethylierung mit  $\text{BBr}_3$  und Formylierung/Oxidation des 2-(9-Anthryl)phenols in Anwesenheit von frisch hergestelltem  $\text{MgBr}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_n$ , synthetisiert.<sup>18</sup>



**Abb. 3.1.** Synthese des Salicylaldimins **20** und des Ketoenamins **33**.

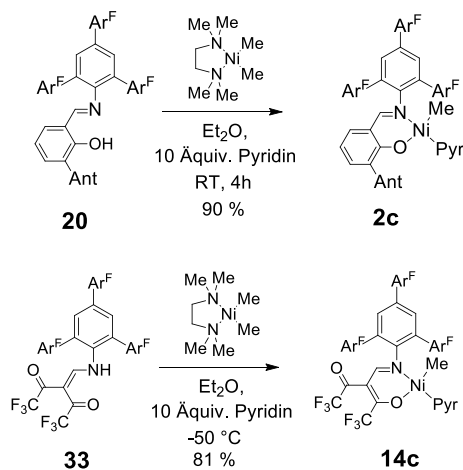
Die 2,2',6,6'-Tetra[3',5'-bis(trifluormethyl)phenyl]dianiline **23** und **24** wurden aus dem kommerziell erhältlichen Benzidin bzw. 4,4'-Diaminodiphenylmethan nach der von Wehrmann entwickelten Vorschrift hergestellt.<sup>27</sup> Zunächst wurden die beiden Edukte mit Tetra-*n*-butylammoniumtribromid zu den Tetrabromiden **21** und **22** umgesetzt (Abb. 3.2). Anschließend wurden diese mit jeweils vier Äquivalenten 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylboronsäure in einer Suzuki-Kupplung zu den entsprechenden Dianilinen umgesetzt. Die beiden substituierten Dianiline **23** und **24** wurden mit 3-(9-Anthryl)salicylaldehyd **18** in Methanol durch eine Kondensationsreaktion zu den jeweiligen Salicylaldimin **27** und **28** umgesetzt. Die Charakterisierung der Zwischenstufen sowie der Salicylaldimine erfolgte mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, wobei alle Signale mittels zweidimensionaler NMR-Experimente (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-gCOSY, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-gHSQC, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-gHMBC) zugeordnet wurden.



**Abb. 3.2.** Synthese der zweikernigen  $\kappa^2$ -(N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **5c** und **6c**.

### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe

Die einkernigen Salicylaldiminato bzw. Enolatoimin Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **2c** und **14c** wurden in einer einstufigen Reaktion aus dem jeweiligen Salicylaldimin bzw. Ketoenamin und [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] in Gegenwart von 10 Äquiv. Pyridin in abs. Diethylether als Lösungsmittel bei Raumtemperatur bzw. -50 °C hergestellt (Abb. 3.3).



**Abb. 3.3.** Synthese der einkernigen Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **2c** und **14c**.

Die zweikernigen Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **5c** und **6c** wurden hingegen in abs. Toluol als Lösungsmittel bei -35 °C in Gegenwart von 10 Äquiv. Pyridin synthetisiert (Abb. 3.2). Dabei entweicht jeweils eine am Metall gebundene Methylgruppe pro Ni(II)-Zentrum als Methan. Die kristallinen gelben (Enolatoimin) oder roten (Salicylaldimine) Komplexverbindungen konnten in einer Ausbeute von 75 % bis 90 % isoliert werden und wurden ebenfalls mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Das Erscheinen nur eines Signals für die Ni(II)-Methylgruppe in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Komplexe zeigt, dass jeweils nur eine Ni-Methyl-Spezies bzw. nur ein Isomer der Komplexe vorliegt. Die chemische Verschiebung der Ni(II)-Methylgruppe der Komplexe **2c** und **6c** (n = 1) ist bei -1.0 ppm in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Benzol-*d*<sub>6</sub> zu finden, während die Ni(II)-Methyl-Resonanz des Aryl-Aryl-verknüpften Komplexes **5c** (n = 0) bei -0.87 ppm auftritt. Die Brücke (n = 0 oder 1) in den zweikernigen Komplexen **5c** und **6c** scheint einen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Ni(II)-Methylgruppe in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu haben. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Enolatoimin Ni(II)-Methyl-Pyridin-Komplexes **14c** in Benzol-*d*<sub>6</sub> wurde das charakteristische Signal bei -0.63 ppm der Ni(II)-Methylgruppe zugeordnet.

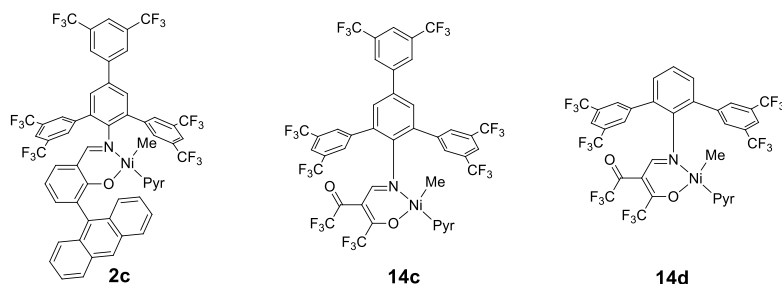
#### 3.2.2. Polymerisation von Ethylen in toluolischer Lösung

Die Untersuchungen der Polymerisationsaktivitäten der jeweiligen hydrophoben Komplexe sowie der erhaltenen Polymermikrostrukturen in toluolischer Lösung können einen Hinweis auf die erhaltenen Polyethylene in wässrigen Medien liefern. Die dargestellten lipophilen Salicylaldiminato bzw. Enolatoimin Ni(II)-Komplexe wurden als Einkomponenten-Katalysatorvorstufen für die Polymerisation von Ethylen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen in Toluol untersucht. Die Pyridinkomplexe wurden ohne den Zusatz eines Pyridinfänger zur Aktivierung der Komplexe eingesetzt.

Die Vorarbeiten zu Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen des Typs **I-L** zeigten, dass elektronenziehende Substituenten am Anilinrest zur Bildung von linearen hochmolekularen Polyethylenen führen. Diese Untersuchungen beschränkten sich aber hauptsächlich auf die Substitution in der 3',5'- und/oder 4'-Position (z.B. CF<sub>3</sub>, Me, *t*Bu, OMe). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Komplexe mit einer zusätzlich eingeführten elektronenziehenden 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe in der *p*-Position des Anilinringes **2c** und **14c** synthetisiert und der Einfluss dieser elektronenziehende 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe auf die Polymermikrostruktur, insbesondere die Linearität und Kristallinität des erzeugten Polyethylens untersucht.

Die beiden elektronenarm-substituierten Komplexe **2c** und **14c** weisen eine maximale mittlere Aktivität bei 60 °C bzw. 90 °C (Polymerisationsdauer: 40 min, Versuch 3.1-6 bzw. 30 min, Versuch 3.1-11) auf. Diese Polymerisationstemperatur ist 10 °C bzw. 20 °C höher als die Temperatur, bei der die jeweiligen in der *p*-Position des Anilinringes unsubstituierten Komplexe die maximale Aktivität aufweisen.<sup>18,56</sup> Die höheren Temperaturen sind vermutlich notwendig um die Pyridin Dissoziation zu erhöhen. Denn das Pyridin ist vermutlich stärker an das Ni(II)-Zentrum gebunden als bei den in der *p*-Position unsubstituierten Komplexen. Diese starke Bindung kann aus der zusätzlichen elektronenziehenden 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe am Liganden resultiert. Der Enolatoimin Komplex **14c** weist eine maximale Aktivität von  $15.8 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$  bei 90 °C auf (Versuch 3.1-11). Diese Aktivität nimmt bei der Erniedrigung der Polymerisationstemperatur auf 60 °C signifikant ab (Versuch 3.1-9:  $4.7 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$ ).

### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe



**Tabelle 3.1.** Polymerisationsergebnisse mit den Komplexen **2c** und **14c**.<sup>a</sup>

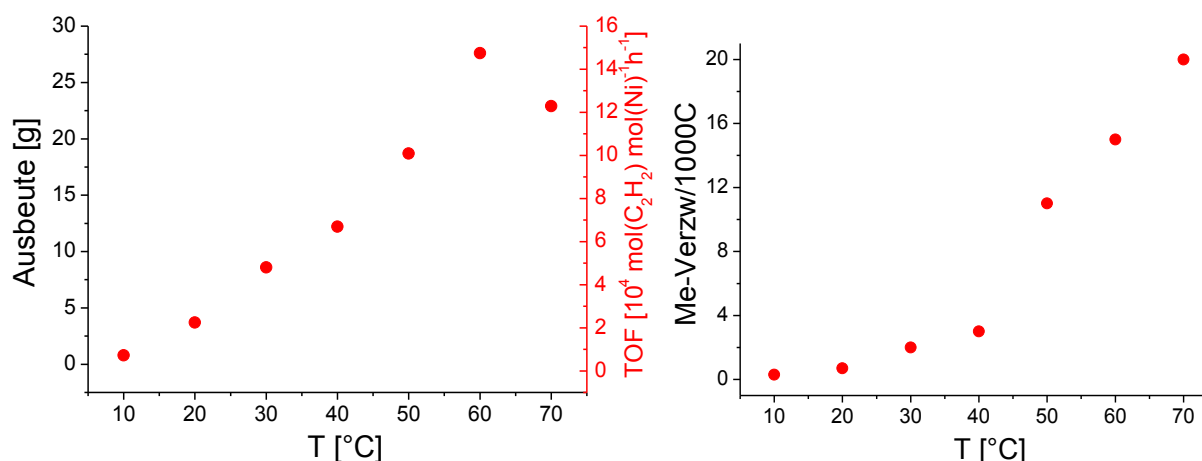
Ver-such	Kat.	T [°C]	Ausbeute (PE) [g]	TON <sup>d</sup> [10 <sup>4</sup> ]	TOF <sup>e</sup> [10 <sup>4</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>f</sup> [10 <sup>4</sup> g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>f</sup>	T <sub>m</sub> <sup>g</sup> [°C]	χ <sup>g</sup> [%]	Verzw./1000 C <sup>h</sup>
3.1-1	<b>2c</b>	10	0.8	0.3	0.4	19.0	1.9	142 (138)	74 (64)	0.3
3.1-2	<b>2c</b>	20	3.7	1.3	2.0	41.5	1.5	143 (136)	71 (54)	0.7
3.1-3	<b>2c</b>	30	8.6	3.1	4.6	47.6	1.8	143 (136)	62 (44)	2
3.1-4	<b>2c</b>	40	12.2	4.4	6.5	28.7	2.3	141 (133)	67 (52)	3
3.1-5	<b>2c</b>	50	18.7	6.7	10.0	4.4	3.3	122 (121)	60 (55)	11
3.1-6	<b>2c</b>	60	27.6	9.9	14.8	1.9	2.3	119 (117)	63 (54)	15
3.1-7	<b>2c</b>	70	22.9	8.2	12.3	1.1	2.3	115 (114)	60 (54)	20 <sup>i</sup>
3.1-8 <sup>b</sup>	<b>2c</b>	40	10.6	3.8	5.7	27.0	2.2	141 (132)	58 (44)	4
3.1-9 <sup>c</sup>	<b>14c</b>	60	6.60	2.4	4.7	1.0	2.7	113 (113)	58 (51)	21 <sup>i</sup>
3.1-10 <sup>c</sup>	<b>14c</b>	80	18.6	6.6	13.3	0.7	2.3	108 (110)	54 (49)	26 <sup>i</sup>
3.1-11 <sup>c</sup>	<b>14c</b>	90	22.1	7.9	15.8	0.6	2.2	106 (109)	51 (50)	28 <sup>i</sup>

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 10 μmol Katalysatorvorstufe, 100 mL Toluol, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 40 min. <sup>b</sup> 20 bar. <sup>c</sup> 30 min. <sup>d</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup>. <sup>e</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup> × h<sup>-1</sup>. <sup>f</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>g</sup> Bestimmt aus DSC: 1. Aufheizkurve (2. Aufheizkurve), χ = Kristallinität. <sup>h</sup> Bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (130 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>); ausschließlich Methylverzweigungen. <sup>i</sup> < 2 Ethylverzweigungen.

Die Mikrostruktur der Polyethylene wurde mit Hilfe von quantitativer <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektroskopie analysiert. Das mit Komplex **14c** hergestellte Polyethylen weist einen Verzweigungsgrad von 21 bis 28 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome auf (Versuche 3.1-9 bis 3.1-11), wobei vorwiegend Methylverzweigungen erhalten werden. Insbesondere bei höheren Polymerisationstemperaturen ≥ 80 °C wurde außerdem eine geringe Anzahl an Ethylverzweigungen beobachtet. Die mit dem Enolatoimin Nickel(II)-Komplex **14c** hergestellten Polyethylene weisen mit 6 - 10 × 10<sup>3</sup> g mol<sup>-1</sup> geringere Molekulargewichte auf (Versuche 3.1-9 bis 3.1-11) als die mit dem Komplex **14d** erhaltenen Polyethylene

( $M_n = 10 - 16 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ).<sup>56</sup> Die Schmelztemperaturen der mit diesen Komplexen **14c** und **14d** erhaltenen Polyethylene sind mit 110 °C bis 113 °C identisch.

Der lipophile Komplex **2c** weist eine maximale Aktivität von  $14.8 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$  bei 60 °C auf (Versuch 3.1-6, Abb. 3.4). Hervorzuheben ist die Aktivität von  $0.4 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$  und somit eine Ausbeute von 0.8 g bei einer geringen Polymerisationstemperatur von 10 °C (Versuch 3.1-1). Bei dieser niedrigen Temperatur ist die Dissoziation des Pyridins vom Ni(II)-Zentrum, auf Grund der starken Bindung sehr langsam und führt somit zu geringen Polymerausbeuten.



**Abb. 3.4.** Polyethylenausbeuten des Komplexes **2c** (10  $\mu\text{mol}$  Katalysatorvorstufe, 40 min) bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen und 40 bar Ethylendruck in Toluol und Verzweigungsgrade der bei diesen Polymerisationsbedingungen hergestellten Polyethylene.

Die Polymermikrostruktur wird stark von der Polymerisationstemperatur beeinflusst. Der Verzweigungsgrad nimmt erwartungsgemäß mit der Erniedrigung der Polymerisationstemperatur ab, während die Molekulargewichte zunehmen (Tabelle 3.1, Abb. 3.4). Bei einer Polymerisationstemperatur  $\leq 20 \text{ °C}$  wurde mit dem Anthryl-substituierten Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplex **2c** hochlineares Polyethylen mit  $< 0.7$  Methylverzweigungen/1000C erhalten (Versuch 3.1-1 und 3.1-2). Diese hohe Linearität des Polyethylens ist eine Voraussetzung für die Umsetzung des formulierten Zieles, Polyethylen-Nanokristalle aus bisher unerreicht hochlinearem Polyethylen zu erzeugen.

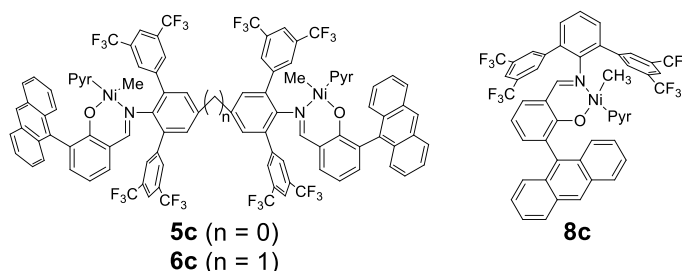
Bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C wird mit dem Komplex **2c** Polyethylen mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 4.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  erhalten (40 bar Ethylendruck; Versuch 3.1-3), jedoch nehmen die Molekulargewichte bei einer Polymerisationstemperatur unterhalb von 30 °C erneut ab ( $M_n = 1.9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  bei 10 °C, 40 bar Ethylendruck;

Versuch 3.1-1). Bei diesen Polymerisationsbedingungen (10 °C und 40 bar Ethylendruck) ist die Kettenwachstumsgeschwindigkeit sehr langsam. Die Molekulargewichte sind vermutlich wegen der kurzen Polymerisationszeit von 40 min (bei Polymerisationstemperaturen < 20 °C) niedriger. Eine Erniedrigung des Polymerisationsdruckes von 40 bar auf 20 bar hat bei der Polymerisation in Toluol lediglich eine Erniedrigung der Aktivität des Komplexes **2c** ( $5.7 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$  bei 40 °C und 20 bar, Versuch 3.1-8) zur Folge, die Polymermikrostruktur ( $M_n = 2.7 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , 4 Me-Verzweigungen/1000C) und die thermischen Eigenschaften der erhaltenen Polyethylene sind bei beiden Drücken identisch (Versuche 3.1-4 und 3.1-8).

Die Schmelzpunkte und Kristallinitäten der bei 40 bar Ethylendruck hergestellten Polyethylene wurden mittels der Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC) bestimmt und nehmen mit steigenden Molekulargewichten und abnehmenden Verzweigungsgraden, also mit einer Erniedrigung der Polymerisationstemperatur, zu. Die maximalen Schmelztemperaturen von 143 °C in der ersten Aufheizkurve und bis zu 138 °C in der zweiten Aufheizkurve wurden bei einer Polymerisationstemperatur  $\leq 30 \text{ °C}$  mit dem Komplex **2c** ermittelt (Versuche 3.1-1 bis 3.1-3). Zudem wurde eine Kristallinität von 74 % (1. Aufheizkurve) bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C gemessen (Versuch 3.1-1). Diese strikt linearen hochmolekularen Polyethylene weisen somit die typischen thermischen Eigenschaften von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) auf.<sup>57</sup> Hohe Schmelztemperaturen ( $T_m = 143 \text{ °C}$ ) und Schmelzenthalpien ( $\Delta H_m > 205 \text{ J g}^{-1}$ , entspricht einem Kristallisationsgrad  $\chi > 70 \%$ ) in der ersten Aufheizkurve, die in der zweiten Aufheizkurve ( $T_m = 136 - 138 \text{ °C}$ ,  $\Delta H_m \approx 150 \text{ J g}^{-1}$ ) signifikant reduziert sind. Dieser signifikante Unterschied zwischen den Kristallinitäten der ursprünglich während der Polymerisation erhaltenen Polyethylene und dem aus der Schmelze kristallisierten Polymer (2. Aufheizkurve) ist auf die gehinderte Kristallisation durch Kettenverschlaufungen zurückzuführen.

Zudem wurden die zweikernigen Anthryl-substituierten Komplexe **5c** und **6c** auf ihre Polymerisationseigenschaften, insbesondere Aktivität sowie das erhaltene Polyethylen hinsichtlich der Linearität untersucht. Bei der Polymerisation von Ethylen mit den zweikernigen Anthryl-substituierten Komplexen **5c** und **6c** wurden maximale Aktivitäten von  $3.7 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$  (**5c**) bzw.  $4.7 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$  (**6c**) bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C bzw. 70 °C (Versuch 3.2-2 bzw. 3.2-6) in Toluol beobachtet (Abb. 3.5a). Im Vergleich dazu

weist der analoge einkernige Komplex **8c** eine Aktivität von  $4.5 \times 10^4$  TO h<sup>-1</sup> bei 50 °C (Versuch 3.2-7) auf.



**Tabelle 3.2.** Polymerisationsergebnisse mit Komplexen **5c**, **6c** und **8c**.<sup>a</sup>

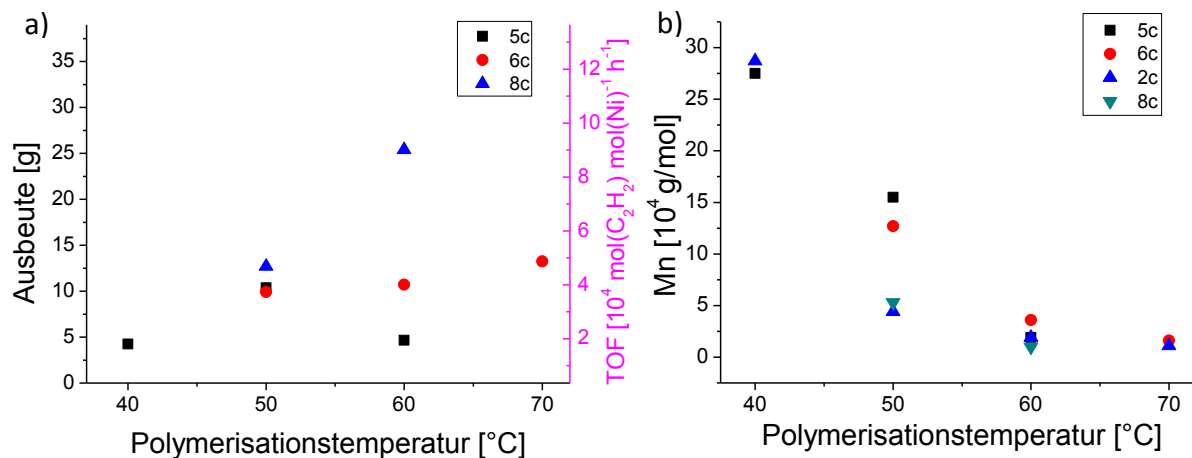
Versuch	Kat.	T [°C]	Ausbeute (PE) [g]	TOF <sup>c</sup> [10 <sup>4</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>d</sup> [10 <sup>4</sup> g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	T <sub>m</sub> (T <sub>c</sub> ) <sup>e</sup> [°C]	X <sup>e</sup> [%]	Verzw./1000 C <sup>f</sup>
3.2-1	<b>5c</b>	40	4.25	1.5	27.5	3	133 (111)	54	1.5
3.2-2	<b>5c</b>	50	10.37	3.7	15.5	4	130 (108)	53	3
3.2-3	<b>5c</b>	60	4.66	1.7	1.9	3	117 (100)	52	10
3.2-4	<b>6c</b>	50	9.91	3.5	12.7	5	130 (110)	52	2
3.2-5	<b>6c</b>	60	10.70	3.8	3.6	7	125 (106)	54	7
3.2-6	<b>6c</b>	70	13.24	4.7	1.6	2	115 (98)	53	12 <sup>g</sup>
3.2-7	<b>8c</b>	50	12.70	4.5	5.3	7	124 (106)	49	7
3.2-8	<b>8c</b>	60 <sup>b</sup>	25.40	9.1	1.0	3	113 (96)	45	16 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 5 μmol (**5c**, **6c**) bzw. 10 μmol (**8c**) Katalysatorvorstufe, 100 mL Toluol, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 60 min. <sup>b</sup> stark exotherm: bis 85 °C. <sup>c</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup> × h<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>e</sup> Bestimmt aus DSC: 2. Aufheizkurve, χ = Kristallinität. <sup>f</sup> Bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (130 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>); ausschließlich Methylverzweigungen. <sup>g</sup> < 2 Ethyl- und Propylverzweigungen.

Die mit den zweikernigen Anthryl-substituierten Komplexen **5c** und **6c** bei 50 °C hergestellten Polyethylene weisen deutlich weniger Methylverzweigungen (2 - 3 Me-Verzweigungen/1000C, Versuch 3.2-2 und 3.2-4) auf als die mit dem einkernigen analogen Komplex **8c** erhaltenen Polyethylene (7 Me-Verzweigungen/1000C, Versuch 3.2-7). Die zweikernigen Komplexe **5c** und **6c** mit den beiden sterisch anspruchsvollen Anthryl-Gruppen an den Salicylringen zeigen also eine geringere Neigung zur β-H-Eliminierung und „chain-walking“ als der einkernige Anthryl-substituierte Komplex **8c**. Die Art der Brücke (n = 0 oder 1) in dem Ligandenrückgrat hat nur einen geringen Einfluss auf die Polymermikrostruktur. Der direkt Aryl-Aryl-verknüpfte (n = 0) zweikernige Komplex **5c** erzeugt Polyethylen mit einer etwas höheren Anzahl an Methylverzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome als der

### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe

Methylen-verbrückte ( $n = 1$ ) Komplex **6c** (10 vs. 7 Me-Verzweigungen/1000C bei 60 °C, Versuch 3.2-3 vs. 3.2-5).



**Abb. 3.5.** a) Polyethylenausbeuten mit den Komplexe **5c**, **6c**, **8c** (Polymerisationszeit 60 min) und b) Molekulargewichte der mit den Komplexe **5c**, **6c**, **2c** und **8c** hergestellten Polyethylene bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen und 40 bar Ethylendruck in Toluol.

Die Molekulargewichte der mit den lipophilen elektronenarm-substituierten Komplexen produzierten Polyethylene nehmen erwartungsgemäß mit steigender Polymerisationstemperatur ab. Die beiden zweikernigen Komplexe **5c** und **6c** produzieren bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C Polyethylen mit deutlich höheren Molekulargewichten ( $15.5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  und  $12.7 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ) als die analogen einkernigen Komplexe **2c** und **8c** (**8c**:  $5.3 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ , Abb. 3.5b). Bei einer Polymerisationstemperatur von 40 °C produziert der zweikernige Komplex **5c** Polyethylen mit einem identischen Molekulargewicht ( $M_n = 2.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) wie der einkernige Komplex **2c** mit der zusätzlichen elektronenziehenden 3,5-( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ -Gruppe (Abb. 3.5b). Die mehr als doppelt so hohen Molekulargewichte der mit den zweikernigen Anthryl-substituierten Komplexen **5c** und **6c** bei 50 °C erhaltenen Polyethylene weisen ebenfalls auf eine verminderte Neigung zur  $\beta$ -H-Eliminierung bzw. zum Kettentransfer hin, im Vergleich zu den einkernigen Komplexen **2c** und **8c**. Die Verknüpfung der *N*-Aryl-Reste in der *p*-Position bei den Anthryl-substituierten Komplexen führt zu einer Zunahme der Molekulargewichte und höheren Linearität der erhaltenen Polyethylene.

Die Schmelztemperaturen der Polyethylene nehmen erwartungsgemäß mit abnehmender Polymerisationstemperatur zu. Die Schmelzpunkte sowie die Kristallisationstemperaturen

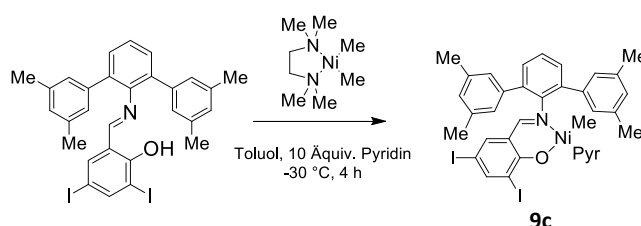
der mit den zweikernigen Komplexen **5c** und **6c** hergestellten Polyethylenen sind auf Grund der geringeren Anzahl an Verzweigungen und der höheren Molekulargewichte im Vergleich zu den mit dem einkernigen Komplex **8c** hergestellten Polyethylenen deutlich höher (Tabelle 3.2).

Diese elektronenarm-substituierten Katalysatoren **2c**, **5c** und **6c** zeigen eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Synthese von hochlinearen Polyethylenen im Vergleich zu den bisher publizierten Komplexen. Die wasserlöslichen Varianten dieser Komplexe erscheinen erfolgversprechend bezüglich der Herstellung von wässrigen Polyethylen dispersionen hochlinearen Polyethylens mit hoher Ordnung.

### 3.3. Polymerisation von Ethylen mit elektronenschiebend-substituierten Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen in homogener toluolischer Lösung

#### 3.3.1. Liganden- und Komplexsynthese

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden zwei zweikernige elektronenreich-substituierte Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **10c** und **11c** synthetisiert und in der Polymerisation von Ethylen untersucht. Als Referenz wurden vergleichbare Untersuchungen mit dem literaturbekannten einkernigen Komplex **9c** durchgeführt (Abb. 3.6).<sup>17</sup> Im Folgenden wird zunächst auf die Ligandensynthese und die Darstellung der Komplexe eingegangen.

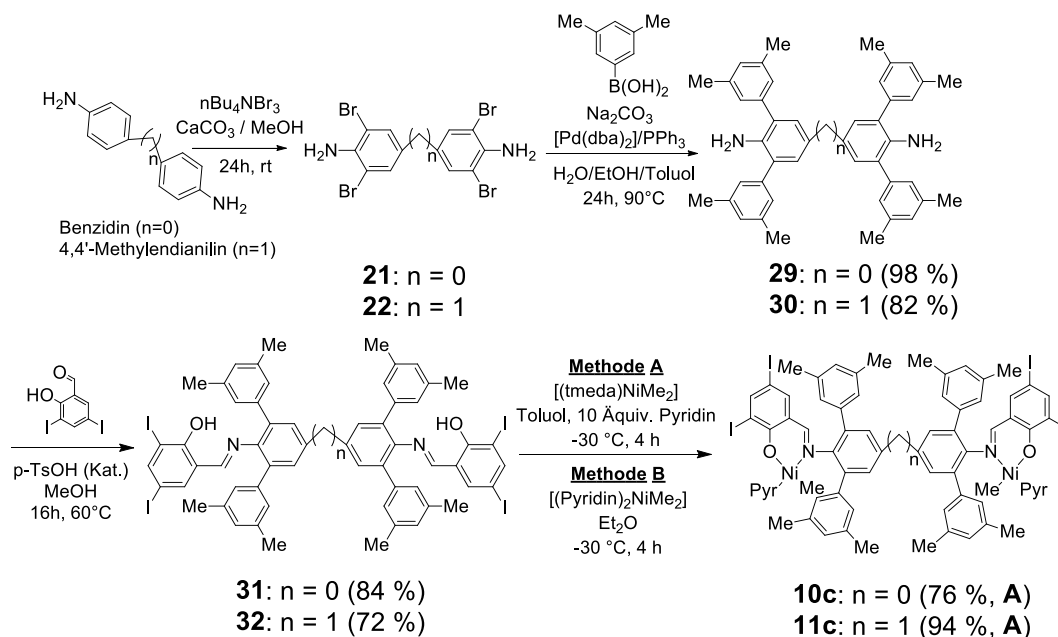


**Abb. 3.6.** Synthese des einkernigen  $\kappa^2$ -(N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexes **9c**.<sup>17</sup>

Für die Synthese der Salicylaldimine **31** und **32** wurden die 2,2',6,6'-Tetra[3',5'-dimethylphenyl)dianiline **29** und **30** aus dem kommerziell erhältlichem Benzidin bzw. 4,4'-Diaminodiphenylmethan analog zu der von Wehrmann entwickelten Vorschrift hergestellt.<sup>27</sup> Zunächst wurden die beiden Edukte mit Tetra-*n*-butylammoniumtribromid zu

### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe

den Tetrabromiden **21** und **22** umgesetzt (Abb. 3.7). Die Arylbromide wurden anschließend über eine Suzuki-Kupplung mit der vorher dargestellten 3,5-Dimethylboronsäure nahezu quantitativ zu den beiden Methyl-substituierten Dianilinen **29** und **30** umgesetzt. **29** und **30** wurden mit 3,5-Diiodsalicylaldehyd in Methanol durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion zu den gewünschten Salicylaldiminen **31** und **32** umgesetzt.



**Abb. 3.7.** Synthese der zweikernigen elektronenreich-substituierten  $\kappa^2$ -(N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **10c** und **11c**.

Die zweikernigen Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **10c** und **11c** wurden in einer einstufigen Reaktion aus dem jeweiligen Liganden und 2 Äquivalenten  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  in Anwesenheit von 10 Äquiv. Pyridin (Methode **A**) oder mit 2.3 Äquivalenten  $[(\text{Pyridin})_2\text{NiMe}_2]$  (Methode **B**) bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt (Abb. 3.7).<sup>18,27</sup> Hierbei entweicht jeweils eine am Metall gebundene Methylgruppe pro Ni(II)-Zentrum als Methan. Bei der Methode **B** ist das Pyridin bereits in der gewünschten Weise am Nickel-Atom koordiniert und es wird kein tmeda frei, das aus dem Komplex ausgewaschen werden muss. Die Komplexe wurden als orange bis rote Verbindungen in einer Ausbeute von 74 - 94 % (Methode **A**) bzw. 67 - 74 % (Methode **B**) isoliert. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, wobei alle Signale mittels zweidimensionaler NMR-Experimente ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -gCOSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gHSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gHMBC) zugeordnet wurden.

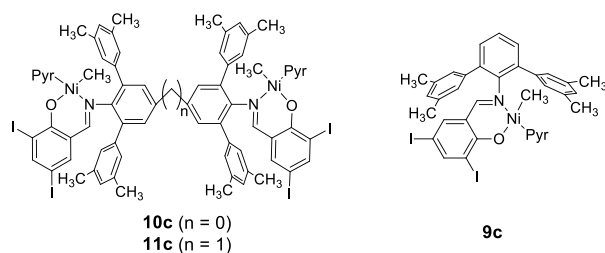
Das Erscheinen nur eines Signals für die Ni(II)-Methylgruppe in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie auch in  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe zeigt, dass jeweils nur eine Ni-Methyl-Spezies bzw. nur ein Isomer der Komplexe vorliegt. Die chemische Verschiebung der Ni(II)-Methylgruppe ist bei -0.97 bzw. -1.03 ppm in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  für die Komplexe **10c** und **11c** und die Ni(II)-Methyl-Resonanz des Komplexes **9c** bei -1.04 ppm zu beobachten. Die Brücke ( $n = 0$  oder  $1$ ) in den zweikernigen Komplexen **10c** und **11c** hat keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Ni(II)-Methyl-Gruppen.

#### 3.3.2. Ethylenpolymerisation mit elektronenreich-substituierten zweikernigen Salicylaldiminato Ni(II)-Pyridin-Komplexen in homogener toluolischer Lösung

Wie bereits in der Einleitung dargelegt (Kapitel 1.1.3), liefern Polymerisationsversuche hydrophober Katalysatoren in organischen Lösungsmitteln Aufschluss über die Polymermikrostruktur, die mit entsprechend wasserlöslichen Katalysatorvarianten in wässrigen Polymerisationsversuchen zu erwarten ist. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellte elektronenreich-substituierte Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **10c** und **11c** als Einkomponenten-Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen in Toluol untersucht. Die Pyridin-Komplexe wurden ohne den Zusatz von Pyridinfänger zur Aktivierung der Komplexe eingesetzt.

Der einkernige Komplex **9c** sowie der zweikernige Komplex **10c** weisen eine maximale mittlere Aktivität bei einer Polymerisationstemperatur von  $50\text{ }^\circ\text{C}$  auf, während der Methylen-verbrückte zweikernige Komplex **11c** diese bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  aufzeigt (Polymerisationsdauer 40 min). Die maximale Aktivität des Aryl-Aryl-verknüpften Komplexes **10c** ist mit  $3.3 \times 10^4\text{ TO h}^{-1}$  (Versuch 3.3-1) geringfügig höher als die des analogen einkernigen Komplexes **9c** ( $3.2 \times 10^4\text{ TO h}^{-1}$ , Versuch 3.3-4). Der Methylen-verbrückte zweikernige Komplex **11c** weist dagegen bei einer Polymerisationstemperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  eine etwas geringere Aktivität von  $2.9 \times 10^4\text{ TO h}^{-1}$  (Versuch 3.3-3; Abb. 3.8) auf. Diese vergleichsweise geringere Aktivität ist auf die schnellere Deaktivierung des Komplexes **11c** bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  zurückzuführen. Die Untersuchungen der Katalysatoraktivität über die Zeit zeigen eine Katalysatorlebenszeit von ca. 2 Stunden für die Komplexe **9c** und **10c**, während der zweikernige Komplex **11c** eine Lebensdauer von ca. 1.5 Stunden bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  aufweist (Abb. 8.1).

### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe

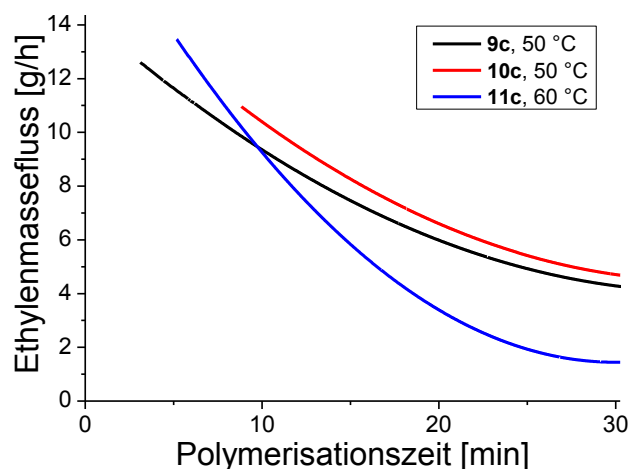


**Tabelle 3.3.** Polymerisationsergebnisse mit den Komplexen **9c**, **10c** und **11c** bei 40 bar Ethylendruck in Toluol.<sup>a</sup>

Ver-such	Kat.	n [μmol]	Ausbeute (PE) [g]	TOF <sup>c</sup> [10 <sup>4</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>d</sup> [10 <sup>3</sup> g/mol]	Verzw./ 1000 C <sup>e</sup>	Me <sup>f</sup> [%]	Et <sup>f</sup> [%]	Pr <sup>f</sup> [%]	B <sub>n</sub> <sup>f</sup> [%]	sec Bu <sup>f</sup> [%]
3.3-1	<b>10c</b>	5	6.2	3.3	1.4	79	73.2	8.5	4.1	8.5	5.6
3.3-2	<b>11c</b>	5	3.1	1.7	1.5	77	73.8	8.6	4.0	8.1	5.4
3.3-3 <sup>b</sup>	<b>11c</b>	5	5.34	2.9	1.2	80	69.7	9.2	4.4	9.8	6.8
3.3-4	<b>9c</b>	10	6.04	3.2	1.4	80	72.9	8.4	4.0	9.2	5.5
3.3-5 <sup>b</sup>	<b>9c</b>	10	5.97	3.2	1.1	84	69.9	9.5	4.1	9.2	7.2

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 100 mL Toluol, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 40 min, 50 °C. <sup>b</sup> 60 °C. <sup>c</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup> × h<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Ermittelt aus dem Verhältnis der Intensität der olefinischen Endgruppen zur Gesamtintensität in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. <sup>e</sup> Bestimmt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (25 °C, CDCl<sub>3</sub>). <sup>f</sup> Relativer Anteil der einzelnen Verzweigungslängen; bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (25 °C, CDCl<sub>3</sub>).

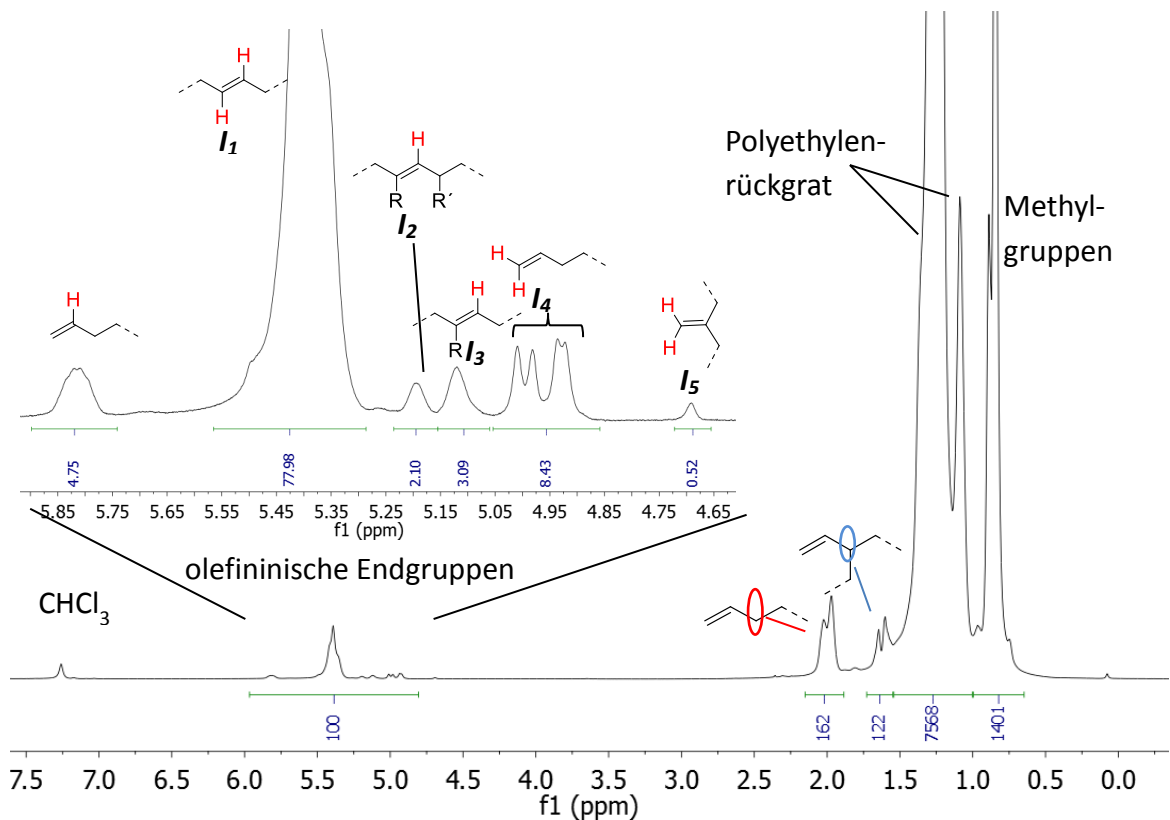
Die im Vergleich zu Salicylaldiminato Nickel-Methyl-Komplexen mit elektronenziehenden Substituenten (z.B. **5c**, **6c**, **8c** siehe Kapitel 3.2) vergleichsweise geringe Aktivität der Komplexe mit elektronenreichen Substituenten **9c** - **11c** geht im Wesentlichen auf die größere Tendenz dieser Komplexe zur β-Hydrideliminierung sowie zur Kettenübertragung zurück, was sich auch in erhöhten Verzweigungsgraden widerspiegelt (siehe Kapitel unten).



**Abb. 3.8.** Masseflussaufzeichnungen für die Polymerisation von Ethylen mit den Komplexen **9c**, **10c** und **11c** in Toluol bei 40 bar Ethylendruck. Die Masseflussaufzeichnungen wurden für den Vergleich mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet.<sup>58</sup>

Die Polymermikrostruktur wird durch die Polymerisationsbedingungen und das Substitutionsmuster der Komplexe beeinflusst. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Komplexe mit elektronenreichen Substituenten Polyethylen mit niedrigen Molekulargewichten und zahlreichen Verzweigungen herstellen.<sup>17</sup> Die Mikrostruktur der Polyethylene wurde mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR und quantitativer <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektroskopie analysiert. Ein charakteristisches <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum eines mit dem Komplex **10c** erhaltenen Polyethylens ist in Abb. 3.9 und Abb. 3.10 gezeigt. Das Molekulargewicht der Polyethylene wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum aus dem Verhältnis der Gesamtintensität zur Intensität der olefinischen Endgruppen unter der Annahme ermittelt, dass jede Polymerkette genau eine olefinische Endgruppe aufweist (Gl. 1).

$$M_n = \frac{I_{Ges}/4}{(I_1+2I_2+2I_3+I_4+I_5)/2} \times 28 \text{ g mol}^{-1} \quad (\text{Gl. 1})$$



**Abb. 3.9.** Charakteristisches <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 600 MHz) eines hochverzweigten niedermolekularen Polyethylens (Versuch 3.3-1).<sup>54</sup>

Der Verzweigungsgrad des Polymers wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (Abb. 3.9) ermittelt (Gl. 2). Aus dem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum geht hervor, dass hauptsächlich interne Doppelbindungen im Polymer vorhanden sind. Somit kann vereinfachend angenommen

### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe

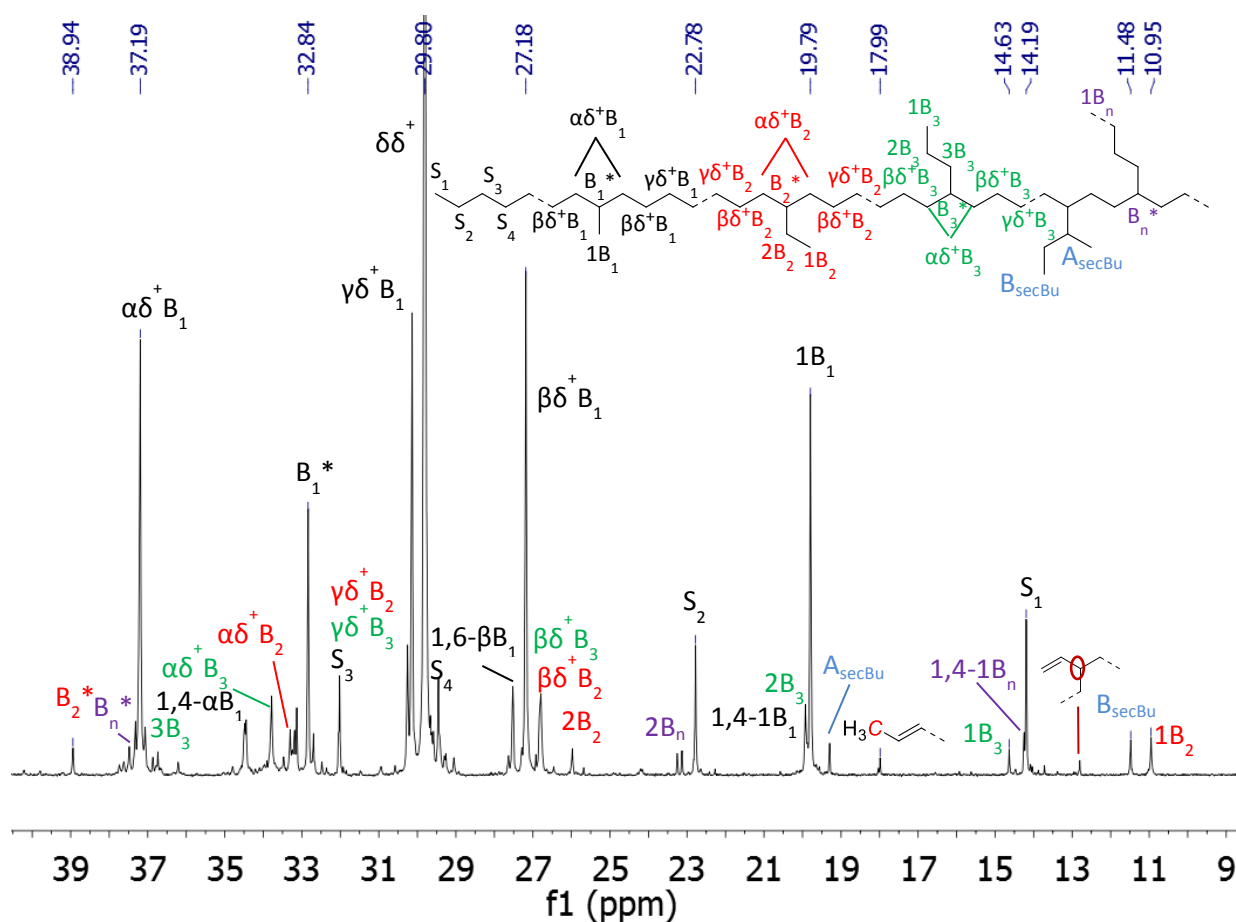
---

werden, dass jede Polymerkette genau zwei Methylendgruppen enthält. Auf Grund der verbreiterten Resonanzen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere ist die Anzahl der Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome mit einem geringen Fehler behaftet.

$$\text{Verzweigungen}/1000\text{C} = \left[ \frac{2 I_{\text{Me-Gruppen}}}{3 I_{\text{Ges}}} - \frac{2 (I_1+2I_2+2I_3)}{I_{\text{Ges}}} - \frac{(I_4+I_5)}{I_{\text{Ges}}} \right] \times 1000 \quad (\text{Gl. 2})$$

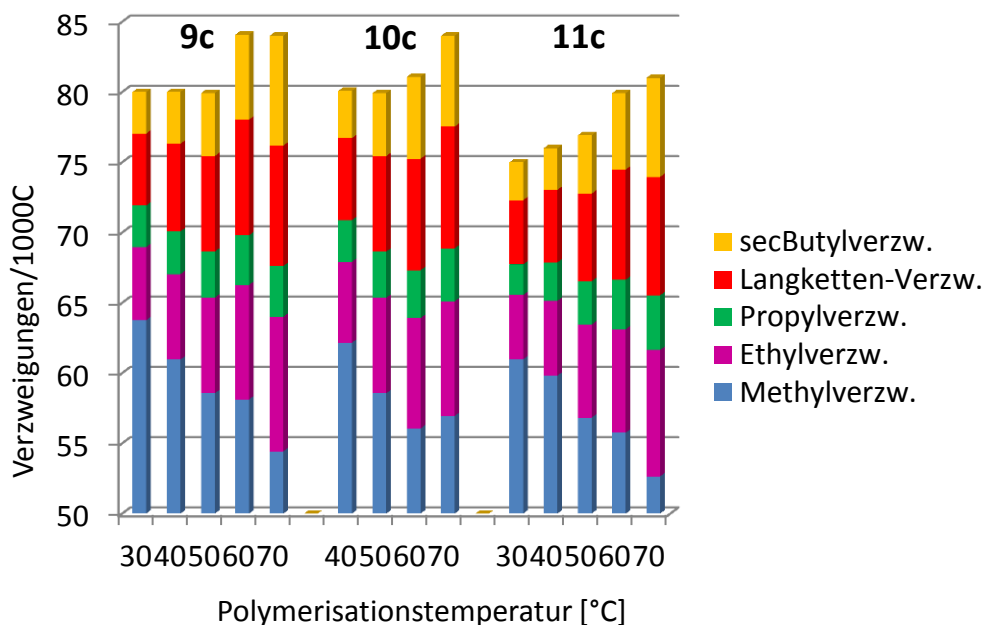
Bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C wurden sowohl mit einkernigen wie auch mit zweikernigen elektronenschiebend-substituierten Nickel(II)-Methylen-Komplexen im wesentlichen Polyethylene mit gleicher Mikrostruktur erhalten ( $M_n \sim 1.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ , ca. 80 Verzweigungen/1000C, Versuche 3.3-1, 3.3-2 und 3.3-4). Allerdings neigt der zweikernige Methylen-verbrückten Komplex **11c** etwas weniger zur  $\beta$ -H-Eliminierung als **9c** und **10c**, da das mit **11c** erhaltene Polyethylen leicht höhere Molekulargewichte und etwas niedrigere Verzweigungsgrade aufweist ( $M_n = 1.5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ , 77 Verzweigungen/1000C, Versuch 3.3-2).

Mit steigender Polymerisationstemperatur nimmt erwartungsgemäß die Kettenübertragungsgeschwindigkeit relativ zu der Kettenwachstumsgeschwindigkeit zu und somit nehmen die Molekulargewichte ab (Abb. 3.12), während die Verzweigungsgrade zunehmen. Die Art und die relativen Anteile der Verzweigungen im Polymer können aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bestimmt werden (Abb. 3.10). Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt ein Hauptsignal des Methylen-Rückgrates ( $\delta\delta^+$ ) und die charakteristischen Signalsätze für Methyl-, Ethyl-, Propyl-, secButyl, und Langketten-Verzweigungen. Zudem sind Signale für benachbarte Methyl-Verzweigungen (1,4-1B<sub>1</sub>, 1,4- $\alpha$ B<sub>1</sub> und 1,6- $\beta$ B<sub>1</sub>) vorhanden.



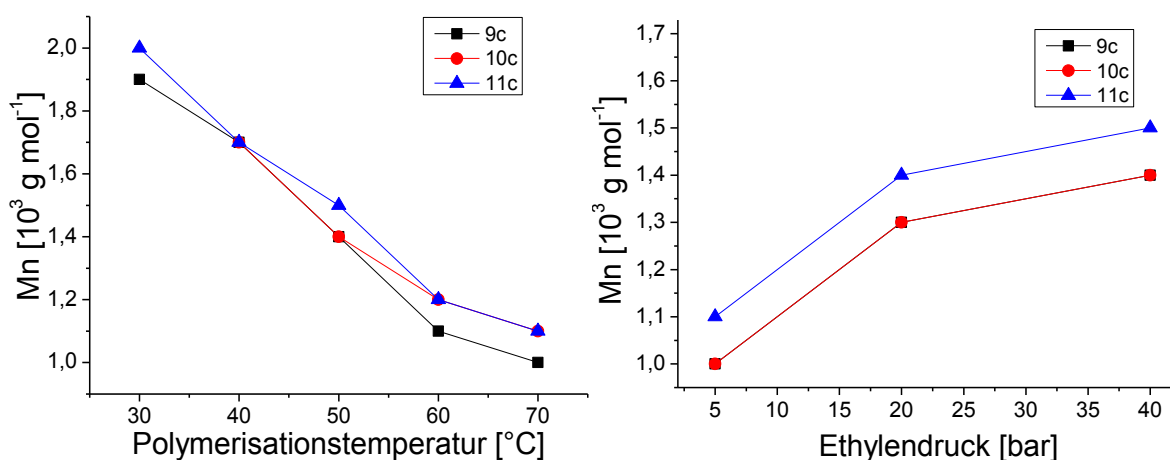
**Abb. 3.10.** Charakteristisches  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 151 MHz) eines hochverzweigten niedermolekularen Polyethylens (Versuch 3.3-1). Signalzuordnung nach J. C. Randall und Wiedemann *et al.*<sup>54,59</sup>

Unabhängig vom eingesetzten Katalysator weisen alle Polymere einen hohen Anteil an Methylverzweigungen (> 65 %) auf (Abb. 3.11). Erwartungsgemäß ist der relative Anteil an Methylverzweigungen bei hohem Druck (40 bar) und einer geringer Polymerisationstemperatur am größten (bis zu 81 %). Dies ist auf die verminderte Neigung zur  $\beta$ -H-Eliminierung und somit zum „chain-walking“ Mechanismus bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken zurückzuführen. Somit sind die längeren Verzweigungen, die durch mehrere aufeinanderfolgende  $\beta$ -Hydrideliminierungen mit anschließender Olefininsertion entstehen, benachteiligt. Während der Anteil an Methylverzweigungen mit steigender Polymerisationstemperatur im Polymer abnimmt, nehmen die Langketten-Verzweigungen zu (Abb. 3.11).



**Abb. 3.11.** Relativen Anteile der unterschiedlichen Verzweigungslängen in den hochverzweigten niedermolekularen Polyethylenen; hergestellt mit den Komplexen **9c**, **10c** und **11c** bei 40 bar Ethylendruck und verschiedenen Temperaturen. Die Methylverzweigungen sind erst ab 50 Me-Verz./1000C abgebildet.

Zudem weisen alle mit den Methyl-substituierten Komplexen hergestellten hochverzweigten Polyethylene einen Anteil an sekundären Butylverzweigungen (ca. 5 % secButylverz.) auf, welche die einfachste mögliche Verzweigung auf einer Verzweigung darstellt.<sup>9</sup> Dieser Anteil nimmt mit zunehmender Polymerisationstemperatur in geringem Maße zu (ca. 8 %, Abb. 3.11).



**Abb. 3.12.** Molekulargewichte der hochverzweigten Polyethylene, hergestellt mit den Komplexen **9c**, **10c** und **11c** bei 40 bar Ethylendruck und verschiedenen Polymerisationstemperaturen (links) sowie bei 50 °C und unterschiedlichen Ethylendrücken (rechts).

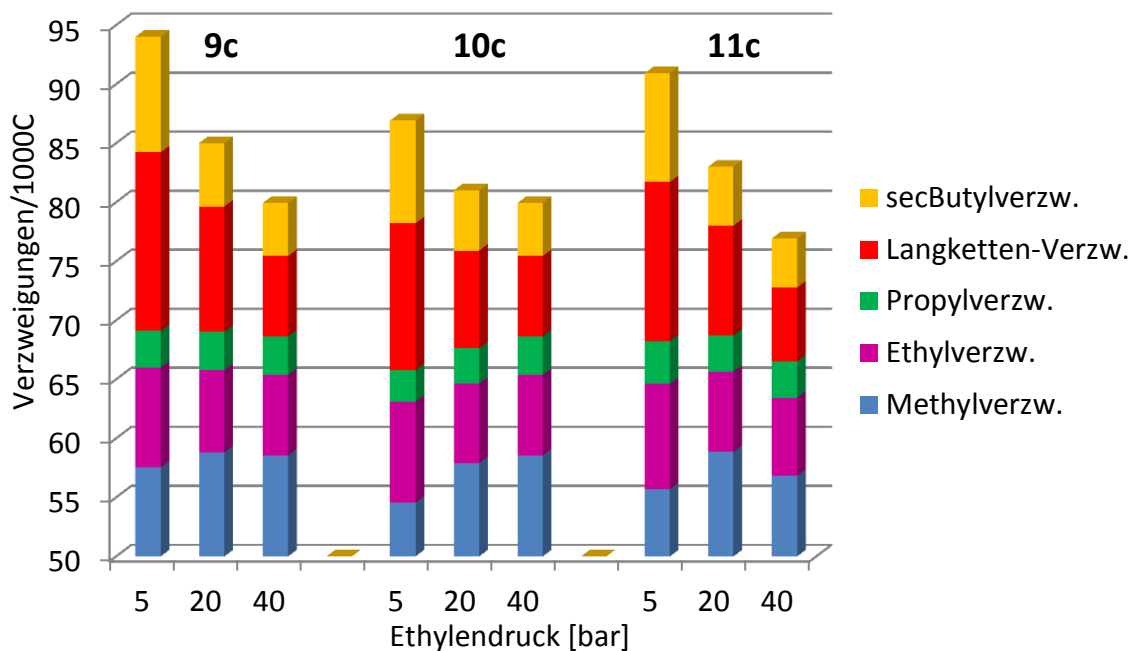
Einen deutlich größeren Einfluss auf die Verzweigungsgrade und die relativen Anteile der jeweiligen Verzweigungen hat der Ethylendruck während der Polymerisation. Mit abnehmendem Ethylendruck steigen die Anteile der Langketten-Verzweigungen, während der relative Anteil an Methylverzweigungen bis auf ca. 61 % abnimmt (Tabelle 3.4 und Abb. 3.13).

**Tabelle 3.4.** Polymerisationsergebnisse mit den Komplexen **9c**, **10c** und **11c** bei 50 °C und unterschiedlichen Ethylendrücken.<sup>a</sup>

Ver-such	Kat.	Druck [bar]	Ausbeute (PE) [g]	TOF <sup>c</sup> [10 <sup>4</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>d</sup> [10 <sup>3</sup> g/mol]	Verzw./1000 C <sup>e</sup>	Me <sup>f</sup> [%]	Et <sup>f</sup> [%]	Pr <sup>f</sup> [%]	B <sub>n</sub> <sup>f</sup> [%]	sec-Bu <sup>f</sup> [%]
3.4-1	<b>10c</b>	5	1.9	0.7	1.0	87	62.7	9.8	3.1	14.3	10.1
3.4-2	<b>10c</b>	20	6.6	2.4	1.3	81	71.5	8.3	3.7	10.2	6.3
3.3-1 <sup>b</sup>	<b>10c</b>	40	6.2	3.3	1.4	80	73.2	8.5	4.1	8.5	5.6
3.4-3	<b>11c</b>	5	1.2	0.4	1.1	90	61.2	9.8	4.0	14.8	10.1
3.4-4	<b>11c</b>	20	3.7	1.3	1.4	83	70.9	8.2	3.7	11.2	6.0
3.3-2 <sup>b</sup>	<b>11c</b>	40	3.1	1.7	1.5	77	73.8	8.6	4.0	8.1	5.4
3.4-5	<b>9c</b>	5	1.6	0.6	1.0	92	61.2	9.0	3.3	16.1	10.4
3.4-6	<b>9c</b>	20	5.8	2.1	1.3	85	69.2	8.2	3.8	12.5	6.3
3.3-3 <sup>b</sup>	<b>9c</b>	40	6.04	3.2	1.4	80	72.9	8.4	4.0	9.2	5.5

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 5 µmol (**10c**, **11c**) bzw. 10 µmol (**9c**) Katalysatorvorstufe, 100 mL Toluol, 50 °C, 60 min. <sup>b</sup> 40 min. <sup>c</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup> × h<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Ermittelt aus dem Verhältnis der Intensität der olefnischen Endgruppen zur Gesamtintensität in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (25 °C, CDCl<sub>3</sub>). <sup>e</sup> Bestimmt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. <sup>f</sup> Anteile der einzelnen Verzweigungslängen; bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (25 °C, CDCl<sub>3</sub>).

Im Allgemeinen nimmt der Verzweigungsgrad mit abnehmendem Ethylendruck zu, während die Molekulargewichte der Polyethylene abnehmen (Abb. 3.12). Dieses Phänomen lässt sich auf die zunehmende β-Hydrideliminierung mit der abnehmenden Ethylenkonzentration zurückführen. Dadurch werden Abbruchreaktionen begünstigt, die wiederum zu niedrigen Molekulargewichten führen. Zum anderen kann die zunehmende β-Hydrideliminierung zu vermehrtem „chain-walking“ führen, das zu einem hohen Verzweigungsgrad und zur Zunahme von Langketten-Verzweigungen und zu internen Doppelbindungen führt.



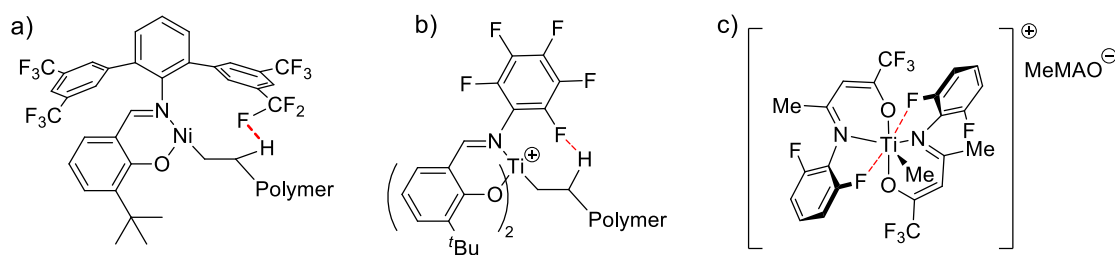
**Abb. 3.13.** Relativen Anteile der unterschiedlichen Verzweigungslängen in den hochverzweigten niedermolekularen Polyethylenen; hergestellt mit den Komplexen **9c**, **10c** und **11c** bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C und unterschiedlichen Ethylendrücken. Die Methylverzweigungen sind erst ab 50 Me-Verz./1000C abgebildet.

Unabhängig vom eingesetzten Komplex **9c**, **10c**, **11c** sind laut Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC) die erhaltenen hochverzweigten niedermolekularen Polyethylene amorph. Eine Bestimmung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) mittels DSC führte trotz Variation der Heizrate (30 - 50 K/min) zu keiner Detektion des  $T_g$ . Durch die Erhöhung der Heizrate ist üblicherweise der Wendepunkt, der der Glasübergangstemperatur entspricht, stärker ausgeprägt.

#### 3.4. Die Rolle der elektronenziehenden Substituenten in den neutralen Nickel(II)-Polymerisationskatalysatoren

Bekanntermaßen beeinflusst das Substitutionsmuster ( $R^3$ ) am Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplex vom Typ **I-L** die Polymermikrostruktur, wobei mit elektronenziehenden Substituenten ( $R^3 = CF_3$ ) bevorzugt hochmolekulares lineares Polyethylen erhalten wird.<sup>17</sup> Bislang wurde jedoch nur die Trifluormethylgruppe als elektronenziehender Substituent verwendet. Dies führte zu der Annahme von Weberski *et al.*, dass die Bildung von hochmolekularem linearem Polyethylen mit dem unten abgebildeten Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysator auf einer F...H Wechselwirkung mit der wachsenden Polymerkette

beruht (Abb. 3.14a) und nicht, wie zuvor gezeigt, auf den elektronenziehenden Effekt der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zurückgeht.<sup>60</sup>



**Abb. 3.14.** a) Postulierte F-H Wechselwirkung in Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen.<sup>60</sup>  
 b) Postulierte F-H Wechselwirkung in fluorierten Bis(salicylaldiminato) Titan(IV)-Polymeryl-Komplexen (Fujita-Katalysatoren).<sup>61</sup> c) NMR-Spektroskopisch ermittelte Wechselwirkung zwischen Ti und F in Enolatoimin-Komplex.<sup>62</sup>

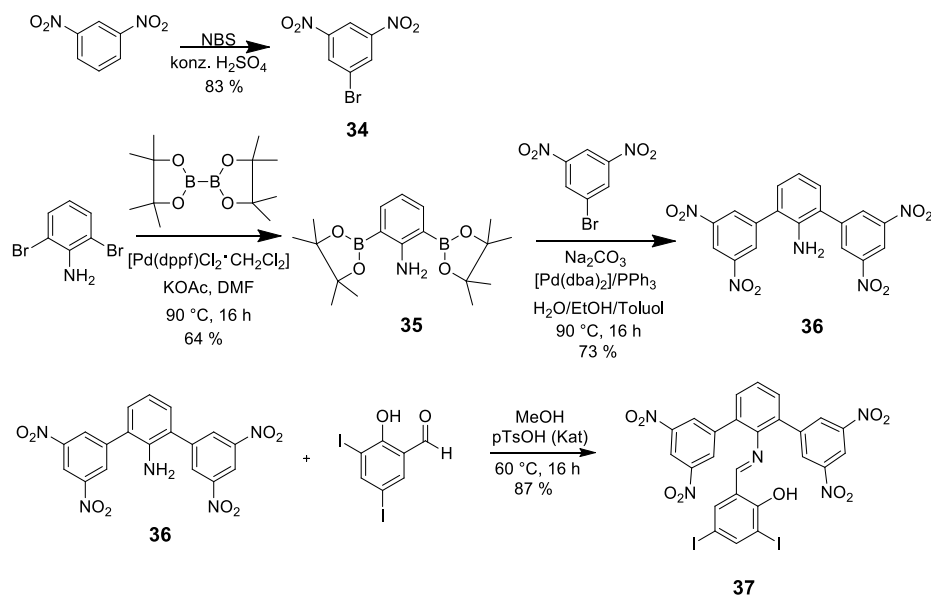
Das Vorhandensein einer stabilisierenden F-H-Wechselwirkung zwischen wachsender Polymerkette und ligandengebundenen Fluoratomen wurde vorher bereits von Fujita *et al.* als mögliche Ursache für den lebenden Charakter der Ethylenpolymerisation durch Salicylaldiminato-Ti-Komplexe mit Fluorsubstituenten im N-Arylrest postuliert (Abb. 3.14b).<sup>61</sup> Während eine solche F-H-Wechselwirkung zwischen Liganden und der wachsenden Polymerkette bisher unbewiesen ist, zeigten NMR spektroskopische Untersuchungen an strukturell verwandten Enolatoimin Titan Katalysatoren das Vorliegen einer Wechselwirkung zwischen elektrophilem Titanzentrum und ligandengebundenem Fluoratom (Abb. 3.14c).<sup>62</sup> Da für die weitere Entwicklung neuer Salicylaldiminato Nickel(II)-Katalysatoren von entscheidender Bedeutung ist, ob die Bildung hochlinearen hochmolekularen Polyethylens über F-H-Wechselwirkungen oder über elektronenziehende Effekte begünstigt wird, wurde die Synthese des Nitro-substituierten Komplexes **15c** (Abb. 3.17) ins Auge gefasst. **15c** ermöglicht es, beide im Raum stehenden Hypothesen zu prüfen: Zum einen lässt die F-H-Wechselwirkungshypothese trotz elektronenziehender Nitrosubstituenten die Bildung von niedrigmolekularem Polyethylen erwarten, während zum anderen die Hypothese eines maßgeblich elektronenziehenden Charakters der Substituenten auch in Abwesenheit potenzieller F-H-Wechselwirkungen die Bildung hochmolekularen Polyethylens vorhersagt.

### 3.4.1. Liganden- und Komplexsynthese

Die Bromierung von 1,3-Dinitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure bei 80 - 85 °C mit *N*-Bromsuccinimid, das in kleinen Portionen zugegeben wurde, ergab 1-Brom-3,5-

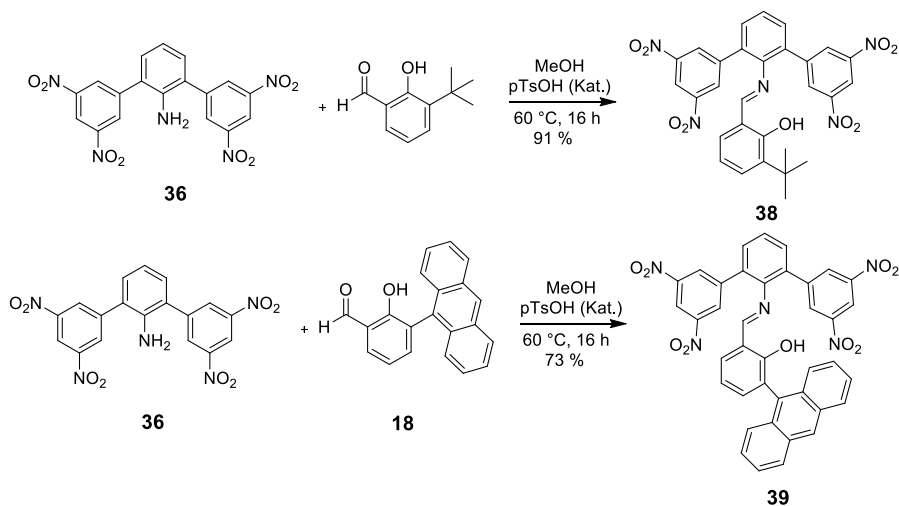
### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe

Dinitrobenzol **34**.<sup>63</sup> Die Borylierung von 2,6-Dibromanilin mit Bis(pinacolato)diboron in Anwesenheit von  $[\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$  in DMF bei 90 °C ergab 2,6-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin **35** (Abb. 3.15).<sup>64</sup> Aus **35** und 2.1 Äquiv. 1-Brom-3,5-Dinitrobenzol **34** wurde in einer Suzuki-Kupplung 2,6-Bis(3',5'-dinitrophenyl)anilin (**36**) erhalten,<sup>18</sup> das mit 3,5-Diiodsalicylaldehyd zum gewünschten Salicylaldimin **37** umgesetzt wurde.



**Abb. 3.15.** Synthese des Nitro-substituierten Salicylaldimins **37**.

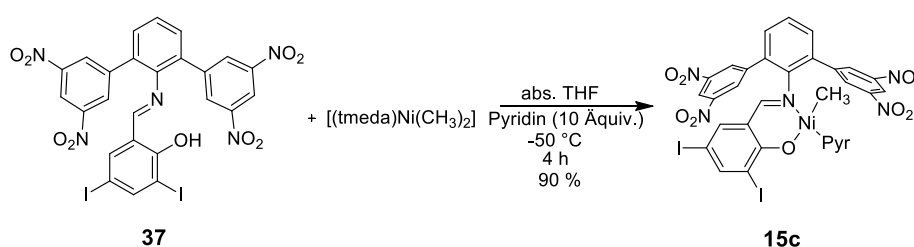
Zudem wurde das Nitro-substituierte Terphenylamin **36** in einer Kondensation mit dem kommerziell erhältlichen 3-*tert*-Butylsalicylaldehyd und dem hergestellten 3-(9-Anthryl)salicylaldehyd **18** zu den jeweiligen Salicylaldiminen **38** und **39** umgesetzt (Abb. 3.16).



**Abb. 3.16.** Syntheschema der Nitro-substituierten Salicylaldimine **38** und **39**.

Aus den Salicylaldiminen **38** und **39** konnten trotz umfangreicher Variation der Reaktionsbedingungen keine Komplexe isoliert werden. **38** und **39** ließen sich nicht quantitativ zu den jeweiligen Komplexen mit  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  in Gegenwart von Pyridin in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, DMF, Pyridin, Diethylether, Benzol, Toluol, Dioxan, Dichlormethan, Aceton usw.) bei tiefen Reaktionstemperaturen (5 bis  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) umsetzen. Die erhaltenen Komplexe waren stark verunreinigt und konnten weder säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (mit diversen Lösungsmitteln) noch mittels Kristallisation oder durch Waschen aufgereinigt werden.

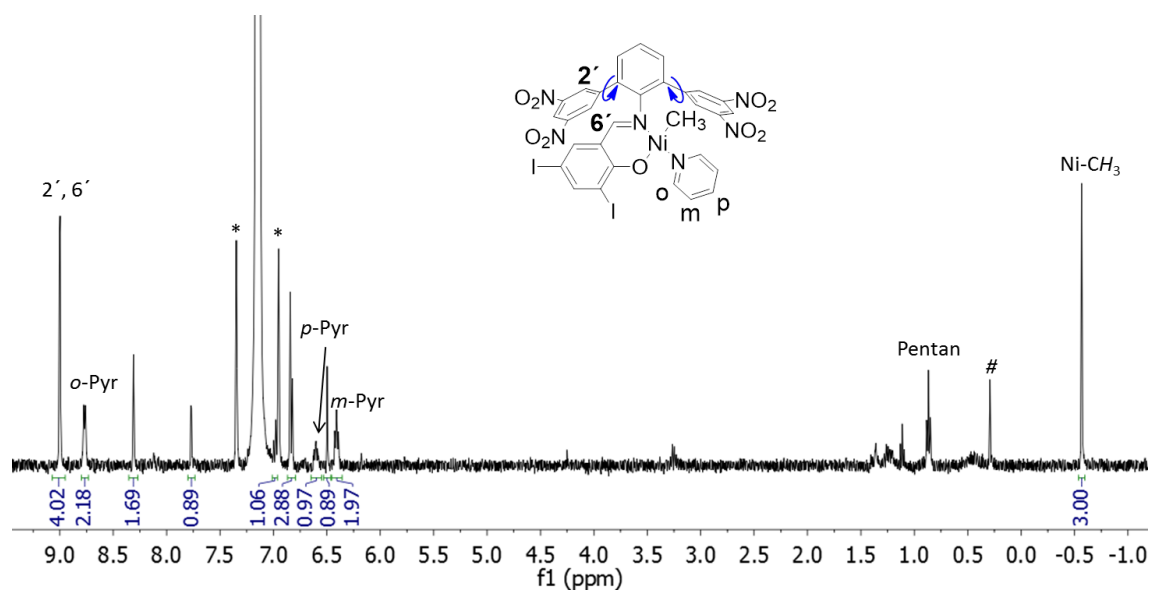
Allerdings konnte das Salicylaldimin **37** mit 1.05 Äquiv.  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  in Gegenwart von 10 Äquiv. Pyridin in abs. THF als Lösungsmittel bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  zum  $\text{NO}_2$ -substituierten Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplex **15c** umgesetzt werden (Abb. 3.17). Der tiefrote kristalline Komplex **15c** wurde in einer Ausbeute von 90 % isoliert.



**Abb. 3.17.** Synthese des Nitro-substituierten Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexes **37**.

Der  $\text{NO}_2$ -substituierte Nickel(II)-Pyridin-Komplex **15c** weist nur eine Resonanz für die  $\text{Ni-CH}_3$  Gruppe bei  $-0.56\text{ ppm}$  ( $^1\text{H}$  NMR, Abb. 3.18) und  $-6.5\text{ ppm}$  ( $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR) in  $\text{Benzol-}d_6$  auf, somit liegt nur ein Isomer des Komplexes **15c** vor. Zudem ist nur eine gut aufgelöste Resonanz ( $^4J_{\text{HH}} = 1.6\text{ Hz}$ ) für die vier Protonen in den 2',6'-Positionen zu sehen, die auf eine ungehinderte Rotation der Aryl-gruppen hinweist.

### 3. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe



**Abb. 3.18.**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C) des  $\text{NO}_2$ -substituierten Komplexes **15c**, \*  $^{13}\text{C}$ -Satteliten des Benzols, # Schliff fett.

Der Einfluss der – vom Metallzentrum recht weit entfernt liegenden – elektronenziehenden Substituenten auf die Pyridinresonanzen ist deutlich an den Verschiebungen der *ortho*- und *meta*-Protonen zu sehen. Da die *para*-Protonen des Pyridins weiter entfernt vom Ni(II)-Zentrum liegen, werden diese nur geringfügig beeinflusst und weisen somit eine vergleichbare Verschiebung auf (Tabelle 3.5). Mit dem zunehmenden elektronenziehenden Charakter der Substituenten  $\text{NO}_2 > \text{CF}_3 \gg \text{CH}_3$  ist die chemische Verschiebung der *o*-Pyridinprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum signifikant zu höheren ppm-Werten verschoben (8.77 ppm *o*-Pyr ( $\text{R}^3 = \text{NO}_2$ ); 8.25 ppm *o*-Pyr ( $\text{R}^3 = \text{CF}_3$ ); 8.19 ppm *o*-Pyr ( $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ )), während die Verschiebung der Resonanzen der *m*-Pyridinprotonen nur geringfügig ist.

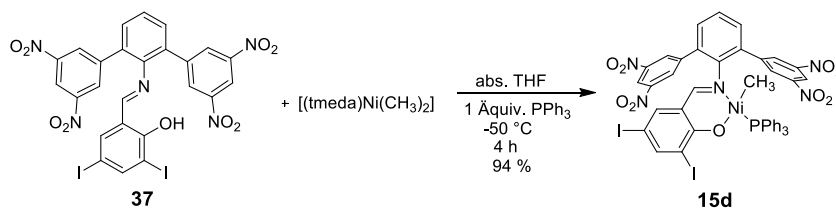
**Tabelle 3.5.** Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR Verschiebungen für die Pyridin-Komplexe **15c**, **7c** und **9c**.<sup>a</sup>

Komplex	$\text{R}^3$	<i>o</i> -Pyr	<i>m</i> -Pyr	<i>p</i> -Pyr
<b>15c</b>	$\text{NO}_2$	8.77	6.41	6.62
<b>7c</b>	$\text{CF}_3$	8.25	6.29	6.57
<b>9c</b>	$\text{CH}_3$	8.19	6.26	6.63

<sup>a</sup> in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , bei 25 °C, 400 MHz.

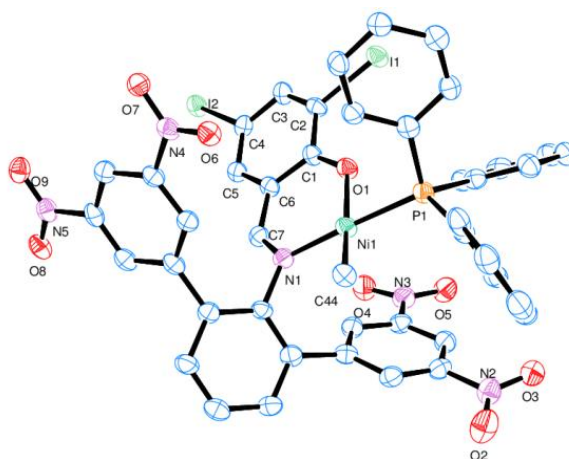
Von Komplex **15c** konnten im Rahmen von Kristallisationsversuchen keine Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren. Demgegenüber konnte durch Komplexsynthese in Anwesenheit von Triphenylphosphin anstelle von Pyridin

der entsprechende Triphenylphosphin-Komplex **15d** erhalten werden (Abb. 3.19), der kristallographisch untersucht wurde.



**Abb. 3.19.** Synthese des Triphenylphosphin-Komplexes **15d**.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **15d** belegt eine nahezu quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Nickelzentrums und eine Anordnung der Nickel-gebundenen Methylgruppe *trans* zum Phenolat-Sauerstoff (Abb. 3.20), wie sie auch in anderen Salicylaldiminato-Nickel-Methyl-Komplexen beobachtet wird.<sup>17,30,60</sup> Auffällig ist, dass im Einkristall alle vier Nitrosubstituenten nahezu coplanar zu den direkten verknüpften Phenylresten angeordnet sind. Eine nahezu coplanare Anordnung der Nitrogruppen zu den verknüpften Phenylresten wurde bereits in der Einkristallstrukturanalyse des zugrundeliegenden Salicylaldimins **37** beobachtet (Abb. 3.20 und Kapitel 7, Abb. 7.2). Auf Grund der unzureichenden Qualität der Daten können keine Bindungslängen und Winkel detailliert diskutiert werden. Es sind jedoch keine Anzeichen für ungewöhnlich hohe Abweichungen der Struktur gegenüber der bekannten Terphenylanaloga vorhanden.



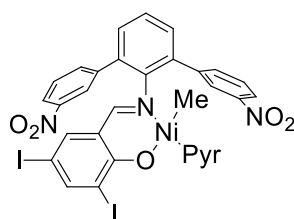
**Abb. 3.20.** Molekulare Struktur des Komplexes **15d**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome. Die Wasserstoffatome und Pentanmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

#### 3.4.2. Der Einfluss der elektronenziehenden Gruppen in den Nickel(II)-Katalysatoren auf die Polymerisation von Ethylen in toluolischer Lösung

Der Komplex **15c** wurde als Einkomponenten-Katalysatorvorstufe für die Polymerisation von Ethylen bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen sowie unterschiedlichen Ethylendrücken in Toluol untersucht (Tabelle 3.6). Als Referenz wurden vergleichbare Untersuchungen mit den literaturbekannten Komplexen **7c** ( $R^3 = CF_3$ ) und **9c** ( $R^3 = CH_3$ ) durchgeführt.<sup>17</sup>

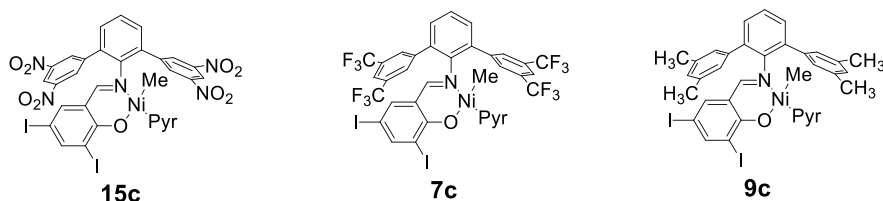
Für den Komplex **15c** wurden moderate Aktivitäten von bis zu  $2.0 \times 10^4$  TO  $h^{-1}$  (Versuche 3.6-1 bis 3.6-3) beobachtet. Der Komplex **15c** benötigt, im Vergleich zu dem  $CF_3$ -substituierten analogen Komplex **7c**, höhere Polymerisationstemperaturen um die Dissoziation von Pyridin zu erhöhen. Dies ist vermutlich auf eine stärkere Bindung des Pyridins an das Nickelzentrum auf Grund des stärkeren elektronenziehenden Charakters der Nitrogruppen zurückzuführen.

Bei der Kombination des Komplexes **15c** mit  $B(C_6F_5)_3$  als Pyridinfänger erhöht sich die Polymerisationsaktivität unter ansonsten identischen Polymerisationsbedingungen signifikant ( $4.2 \times 10^4$  TO  $h^{-1}$ , Versuch 3.6-4). Die Aktivität des Komplexes **15c**/ $B(C_6F_5)_3$  nimmt über die Zeit ab. Dies geht aus den Masseflussaufzeichnungen hervor, die den Ethylenverbrauch bei 50 °C (40 bar Ethylendruck) widerspiegeln (Abb. 3.22). Der Komplex **15c** ist bei diesen Polymerisationsbedingungen bis zu zwei Stunden aktiv. Diese Katalysatorlebenszeit ist zwar deutlich geringer im Vergleich zu der Lebenszeit des Komplexes **7c** (> 6 h), aber signifikant länger als die des 3'-NO<sub>2</sub>-einfachsubstituierten Nickel(II)-Komplexes (Abb. 3.21). Der 3'-NO<sub>2</sub>-einfachsubstituierte Nickel(II)-Komplex ist innerhalb von 20 min vollständig deaktiviert, was auf die mögliche C-H Aktivierung des *meta*-Wasserstoffatoms in den Phenyleinheiten zurückgeführt wurde.<sup>17</sup>



**Abb. 3.21.** 3'-NO<sub>2</sub>-einfachsubstituierte Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplex.

Bei einer Druckerniedrigung von 40 bar auf 8 bar Ethylen, sinkt die Aktivität des Komplexes **15c** in Anwesenheit von  $B(C_6F_5)_3$  geringfügig (Versuch 3.6-5), während die Aktivität des  $CF_3$ -substituierten Komplexes **7c** bei sonst identischen Polymerisationsbedingungen signifikant abnimmt (Versuch 3.6-9).



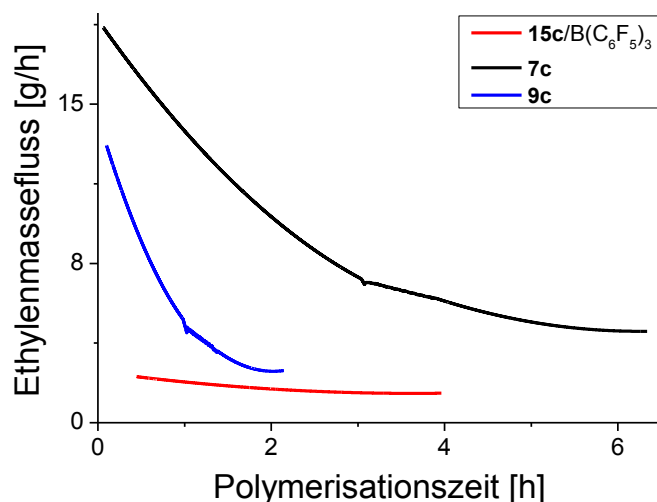
**Tabelle 3.6.** Polymerisationsergebnisse mit den Komplexen **15c**, **7c** und **9c**.<sup>a</sup>

Versuch	Kat.	T [°C]	Ausbeute (PE) [g]	TOF <sup>d</sup> [10 <sup>3</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>e</sup> [10 <sup>3</sup> g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>e</sup>	T <sub>m</sub> <sup>f</sup> [°C]	χ <sup>f</sup> [%]	Verzw./1000 C <sup>g</sup>
3.6-1	<b>15c</b>	30	0.90	4.8	214.9	1.5	132	65	2
3.6-2	<b>15c</b>	50	1.61	8.6	47.7	3.2	121	55	11
3.6-3	<b>15c</b>	70	3.69	19.8	9.6	2.2	108	55	15
3.6-4 <sup>b</sup>	<b>15c</b>	50	7.76	41.6	17.6	2.6	113	53	14
3.6-5 <sup>c</sup>	<b>15c</b>	50	5.94	31.8	24.6	4.1	110	53	15
3.6-6	<b>7c</b>	30	5.24	28.1	174.6	1.8	131	60	3
3.6-7	<b>7c</b>	50	14.11	75.6	31.6	4.0	123	64	8
3.6-8	<b>7c</b>	70	26.21	140.4	9.6	2.1	115	64	11
3.6-9 <sup>c</sup>	<b>7c</b>	50	4.24	22.7	16.7	2.6	120	63	8
3.6-10	<b>9c</b>	30	2.19	11.7	2.0 <sup>h</sup>	n.e.	n.e.	n.e.	80 <sup>h</sup>
3.6-11	<b>9c</b>	50	6.04	32.4	1.4 <sup>h</sup>	n.e.	n.e.	n.e.	80 <sup>h</sup>
3.6-12	<b>9c</b>	70	3.34	17.9	1.0 <sup>h</sup>	n.e.	n.e.	n.e.	85 <sup>h</sup>

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 10 μmol Katalysatorvorstufe, 100 mL Toluol, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 40 min.

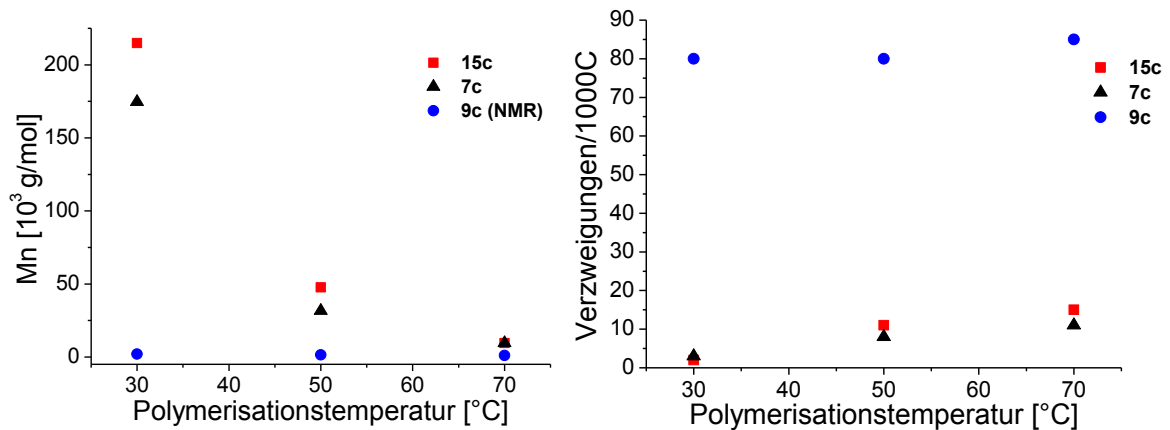
<sup>b</sup> Zusatz von 1 Äquiv. B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. <sup>c</sup> Zusatz von 1 Äquiv. B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; 8 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. <sup>d</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup> × h<sup>-1</sup>.

<sup>e</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>f</sup> Bestimmt aus DSC: 2. Aufheizkurve, χ = Kristallinität. <sup>g</sup> Bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (130 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>). <sup>h</sup> Bestimmt aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (25 °C, CDCl<sub>3</sub>). n.e. nicht ermittelt.



**Abb. 3.22.** Stabilität der Komplexe **15c**, **7c** und **9c** über die Zeit bei der Ethylenpolymerisation in Toluol bei 50 °C und 40 bar Ethylenndruck (Masseflussaufzeichnungen). Die Masseflussaufzeichnungen wurden für den Vergleich mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet.<sup>58</sup>

Sowohl Komplex **15c** als auch **7c** produzieren hochmolekulares lineares Polyethylen mit nur wenigen Verzweigungen (Tabelle 3.6). Erwartungsgemäß nimmt die Anzahl an Verzweigungen mit der Polymerisationstemperatur zu, während die Molekulargewichte abnehmen. Dieses Verhalten ist auf die zunehmende  $\beta$ -Hydrideliminierung bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Der Nitro-substituierte Komplex **15c** produziert Polyethylen mit etwas höheren Molekulargewichten ( $215 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  bei 30 °C und  $48 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  bei 50 °C) im Vergleich zu Komplex **7c** ( $174 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  bei 30 °C und  $32 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  bei 50 °C). Bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C sind die Molekulargewichte der mit beiden Komplexen erhaltenen Polyethylene im Wesentlichen identisch ( $9.6 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ). Zudem sind die Verzweigungen im Polymer für beide Katalysatoren **15c** und **7c** praktisch identisch (2 vs. 3; 11 vs. 8 und 15 vs. 11 Methylverzweigungen/1000C, Abb. 3.22). Bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C sind für beide elektronenarm-substituierte Komplexe zusätzlich zu den Methylverzweigungen eine geringe Anzahl an langkettigen Verzweigungen im Polymer zu beobachten (Abb. 8.4 und Abb. 8.7).



**Abb. 3.23.** Molekulargewichte ( $M_n$ , links) und Verzweigungsgrade (rechts, bestimmt aus  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren) der mit Komplexen **15c**, **7c** und **9c** bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen (40 bar Ethylen druck) hergestellten Polyethylene.

Für beide Arten von elektronenziehenden Substituenten im Komplex (Hammett-Konstante  $\sigma_m(\text{NO}_2) = 0.71$  und  $\sigma_m(\text{CF}_3) = 0.43$ )<sup>65</sup> sind im Wesentlichen ähnlich hochmolekulare und lineare Polymere erhalten worden. Dies wird bei dem Vergleich mit dem elektronenschiebend-substituierten Komplex<sup>17</sup> **9c** ( $R^3 = \text{CH}_3$ ;  $\sigma_m(\text{CH}_3) = -0.07$ ) umso deutlicher.<sup>65</sup> Bei sonst identischen Polymerisationsbedingungen wie Temperatur und Ethylenkonzentration, wurden mit dem Komplex **9c** hochverzweigte (80 - 85 Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatome) niedermolekulare Polyethylene ( $1 - 2 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ , Versuche 3.6-10 bis 3.6-12) erhalten (Abb. 3.23).

Diese Ergebnisse weisen eindeutig darauf hin, dass der elektronenziehende Charakter der Substituenten ( $R^3 = \text{NO}_2, \text{CF}_3$ ) in **15c** und **7c** die Bildung von hochmolekularem und hochlinearem Polyethylen verursacht, ohne dass es einer stabilisierenden F-H Wechselwirkung zwischen wachsender Polymerkette und Fluoratom im Ligandenrückgrat bedarf. Insofern kann die von anderen aufgestellte F-H-Wechselwirkungshypothese (siehe oben),<sup>60</sup> die für die Bildung hochlinearen und hochmolekularen Polyethylens herangezogen wurde, zumindest für Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Katalysatoren zukünftig vernachlässigt werden, wenn die Entwicklung von Nickel-Katalysatoren für hochmolekulares HDPE vorangetrieben wird.

#### 3.5. Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Salicylaldiminato sowie Enolatoimin Nickel(II)-Pyridin-Komplexe **2c**, **5c** - **11c**, **14c** und **15c** sind sehr aktiv in der Polymerisation von Ethylen in homogener toluolischer Lösung. Die mit dem 3',5'-Dinitro-substituierten Komplex **15c** erhaltenen Polyethylene gestatten die von anderen aufgestellte F-H-Wechselwirkungshypothese zu evaluieren, wonach F-H-Wechselwirkungen zwischen wachsender Polymerkette und ligandengebundenen Fluoratomen die Bildung von hochmolekularem und linearem Polyethylen begünstigen. Da während der Polymerisation mit **15c** solche F-H-Wechselwirkungen nicht auftreten können, **15c** aber dennoch hochlineares und hochmolekulares Polyethylen erzeugt, ist davon auszugehen, dass die schon zuvor im Raum stehende Hypothese elektronischer Effekte für die Polymermikrostruktur zutreffend ist.<sup>17,18,33</sup> Insofern ist dieser Hypothese elektronischer Effekte im Hinblick auf die Kontrolle der Polymermikrostruktur auch durch zukünftig zu entwickelnde Katalysatoren Vorzug zu geben.

Die 3',5'-Dimethyl-substituierten Nickel(II)-Pyridin-Komplexe **9c** - **11c** produzieren unter vergleichbaren Polymerisationsbedingungen niedermolekulare hochverzweigte Polyethylene ( $1 - 2 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  und 77 - 92 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome), der oben aufgeführten Hypothese (elektronische Effekte) entsprechend. Dabei weist der zweikernige Aryl-Aryl-verknüpfte ( $n = 0$ ) Methyl-substituierte Komplex **10c** eine geringfügig höhere Aktivität ( $3.3 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$ ) als der einkernige Komplex **9c** ( $3.2 \times 10^4 \text{ TO h}^{-1}$ ) auf. Der Methylen-verbrückte ( $n = 1$ ) zweikernige Nickel(II)-Pyridin-Komplex **11c** neigt im Vergleich zu **9c** und **10c** weniger zur  $\beta$ -H-Eliminierung, was aus den etwas höheren Molekulargewichten und dem geringeren Verzweigungsgrad hervorgeht.

Die zweikernigen, elektronenarm-, Anthryl-substituierten Komplexe **5c** und **6c** produzieren bei identischen Polymerisationsbedingungen (50 °C) Polyethylen mit deutlich höheren Molekulargewichten ( $15.5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  und  $12.7 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ) und geringeren Verzweigungsgraden (2 - 3 Me-Verzweigungen/1000C) als der einkernige analoge Komplex **8c** ( $5.3 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ; 7 Me-Verzweigungen/1000C). Die zweikernigen Anthryl-substituierten Komplexe **5c** und **6c** zeigen eine deutliche Verbesserung von Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation insbesondere hinsichtlich der Linearität und der Molekulargewichte

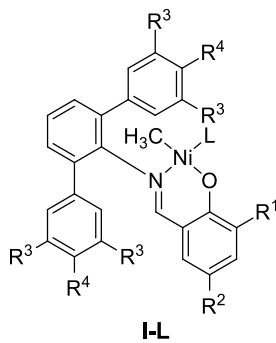
der erhaltenen Polyethylene. Zudem wurden bei niedrigen Polymerisationstemperaturen (< 30 °C) mit dem einkernigen Salicylaldiminato Nickel(II)-Pyridin-Komplex **2c** hochlineare (< 0.7 Methyl-Verzweigungen/1000C) hochmolekulare ( $M_n = 4.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) Polyethylene in toluolischer Lösung erhalten. Diese erhaltenen hochlinearen hochmolekularen Polyethylene weisen die typischen thermischen Eigenschaften von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) auf. Diese Polymereigenschaften legen nahe, dass wasserlösliche Varianten dieser Komplexe tatsächlich die Bildung von Polyethylen-Nanokristallen mit bisher unerreicht hoher Linearität/Kristallinität bei gleichzeitig hohen Molekulargewichten katalysieren können. Das folgende Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Herstellung ebensolcher Polyethylen-Nanokristalle.

## 4. Ethylenpolymerisation mit wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen

### 4.1. Einleitung

Der Zugang zu wässrigen Polyethylen dispersionen durch die katalytische Insertionspolymerisation ist seit rund 14 Jahren bekannt.<sup>3a,6,66</sup> Hierbei wurden häufiger lipophile Präkatalysatoren in Kombination mit Mini- oder Mikroemulsionsverfahren eingesetzt.<sup>17,27,45</sup> Bei diesen Systemen finden die für die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln entwickelten Katalysatorsysteme Anwendung. Von besonderem Interesse sind dabei die Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe, die Polyethylen mit einer breiten Auswahl an Verzweigungsgraden mit niedrigen bis hohen Molekulargewichten erzeugen und eine hohe Wasserstabilität aufweisen. Mit bisher bekannten Katalysatoren vom Typ I-L (Abb. 4.1) lassen sich die Molekulargewichte ( $M_n$  bis zu  $10^5$  g mol<sup>-1</sup>) und die Verzweigungsgrade (von < 1 bis 100 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome) der Polyethylene über die Substituenten R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> am Terphenylrest kontrollieren. Der Einsatz dieser lipophilen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe in der Mini- oder Mikroemulsionspolymerisation ermöglicht einen Zugang zu kolloidal stabilen Polyethylen dispersionen mit unterschiedlichen Kristallinitätsgraden.<sup>6a,17,44,45</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Polymerdispersionen stellt die Verwendung von wasserlöslichen Präkatalysatoren in rein wässrigen Medien dar. Die Verwendung wasserlöslicher Katalysatoren ist vorteilhaft, da im Gegensatz zur Miniemulsionspolymerisation eine homogene einphasige Anfangssituation besteht. Durch diese hochdisperse Anfangssituation ist die Bildung möglichst kleiner Polyethylen-Nanopartikel möglich. Um die Wasserlöslichkeit der Komplexe zu gewährleisten, ist die Einführung einer wasserlöslichen Gruppe in den Komplex notwendig. Dies kann z.B. über das Einführen eines wasserlöslichen labilen Liganden (L) ermöglicht werden. Hierbei entsteht eine wasserlösliche Katalysatorvorstufe, während die aktive Spezies weiterhin hydrophob ist. Aus früheren Arbeiten sind einige wasserlösliche einkernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe vom Typ I-L mit einem koordinierten wasserlöslichen labilen Liganden bekannt (Abb. 4.1).<sup>28</sup>



**7a,b:**  $R^1 = R^2 = I$ ,  $R^3 = CF_3$ ,  $R^4 = H$

**8a,b:**  $R^1 = 9\text{-Anthryl}$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CF_3$ ,  $R^4 = H$

**9a:**  $R^1 = R^2 = I$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = H$

$R^1 = R^2 = I$ ,  $R^3 = tBu$ ,  $R^4 = OH$

$R^1 = 9\text{-Anthryl}$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = tBu$ ,  $R^4 = OH$

$L = \text{TPPTS (a)}$ ,  $\text{H}_2\text{N-PEG-OMe (b)}$

**Abb. 4.1.** Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe.

Die Untersuchungen dieser wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe beschränkten sich aber lediglich auf die abgebildete Struktur mit unterschiedlichen Resten  $R^3$  und  $R^4$  (z.B.  $CF_3$ , Me,  $tBu$ ). Diese wasserlöslichen Komplexe weisen eine maximale Produktivität von  $8.4 \times 10^3$  TO bei  $15^\circ C$  im wässrigen Medium auf, sind aber lediglich für ca. 20 - 35 min aktiv.<sup>28</sup> Es besteht aber ein hohes Interesse an der Entwicklung aktiver wasserlöslicher Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe, die in wässrigen Medien eine höhere Stabilität über die Zeit und eine höhere Katalysatorproduktivität, d.h. eine größere Menge hergestellter Polymer pro Nickelzentrum, aufweisen. Zudem ist mit den bereits bekannten Katalysatoren die Bildung teilkristalliner Polyethylen-Nanopartikel ( $\chi \leq 70\%$ ) möglich. Diese linearen Polyethylene weisen allerdings noch einige Verzweigungen auf. Mit der in Kapitel 3 aufgezeigten Möglichkeit den Verzweigungsgrad weiter zu reduzieren eröffnet sich die Möglichkeit ideale/perfekte Polyethylen-Nanokristalle zu erhalten und hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften und viel allgemeinerer Fragestellungen zur Organisation von Materie auf der Nanoskala-Ebene zu untersuchen.

Ein möglicher Ansatz für die Optimierung der wasserlöslichen Katalysatoren hinsichtlich ihrer Produktivität ist die Synthese zweikerniger wasserlöslicher Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe, bei denen die effektive Katalysatorkonzentration in der Polymerisation niedriger als bei den einkernigen Komplexen ist. Diese Strategie greift Kenntnisse über bimolekulare Deaktivierungsreaktionen<sup>10d</sup> von einkernigen Nickel-Komplexen auf und kann zu einer längeren Lebensdauer der katalytisch aktiven Spezies während der Polymerisation führen. Hinsichtlich der zu erwartenden Polymermikrostruktur, d.h. bezogen auf die Bildung möglichst hochlinearen und hochmolekularen Polyethylens, stellen die in Kapitel 3 besprochenen Katalysatormodifikationen mit dem Ergebnis höherer Polyethylen-

Molekulargewichte und -Kristallinitäten in Polymerisationen in toluolischer Lösung einen systematischen Anknüpfungspunkt dar.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher wasserlösliche, zweikernige Diiodo-substituierte und Anthryl-substituierte Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplexe synthetisiert und in der Ethylenpolymerisation im wässrigen Medium untersucht. Zudem wurden wasserlösliche, einkernige Diiodo- bzw. Anthryl-substituierte Komplexe mit einer zusätzlich eingeführten elektronenziehenden 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe in der *p*-Position des Anilins synthetisiert, um den elektronischen Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften sowie die Polymermikrostruktur zu untersuchen. Die entsprechenden lipophilen Pyridin-Komplexe polymerisieren Ethylen in toluolischer Lösung zu hochlinearen Polyethylenen (Kapitel 3) und sollten für die Herstellung von wässrigen Polyethylen-Nanokristallen strikt linearen Polyethylens geeignet sein.

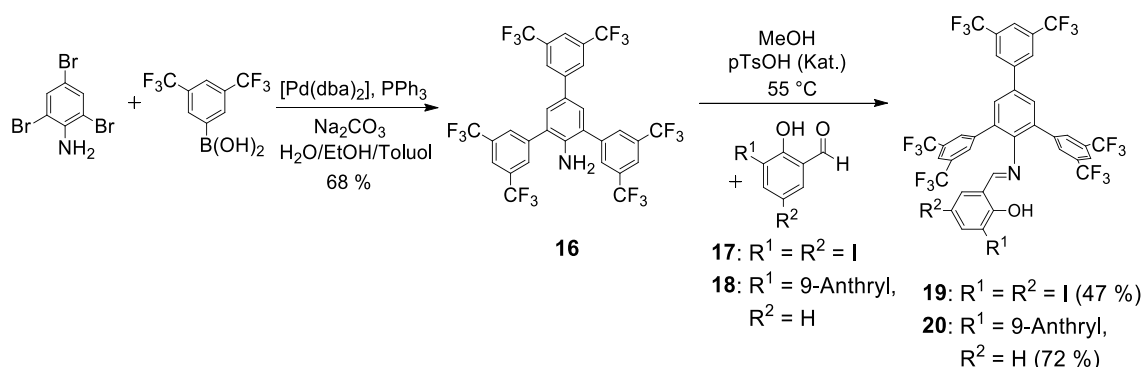
### **4.2. Polymerisation von Ethylen mit elektronenarm-substituierten wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen im wässrigen Medium**

#### **4.2.1. Liganden- und Komplexsynthese**

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden verschiedene TPPTS bzw. H<sub>2</sub>N-PEG-OMe stabilisierte elektronenarm-substituierte Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplexe **1a,b** - **6a,b** synthetisiert (Abb. 4.4 und 4.5) und in der Ethylenpolymerisation in wässrigen Medien untersucht. Als Referenz wurden vergleichbare Untersuchungen mit den literaturbekannten Komplexen **7a,b** und **8a,b** durchgeführt (Abb. 4.1).<sup>28</sup> Im Folgenden wird zunächst auf die Ligandensynthese und die Darstellung der Komplexe eingegangen. Die Salicylaldimine wurden wie im Kapitel 3 beschrieben erzeugt. Der Übersicht halber sind die Synthesewege hier nochmals aufgeführt.

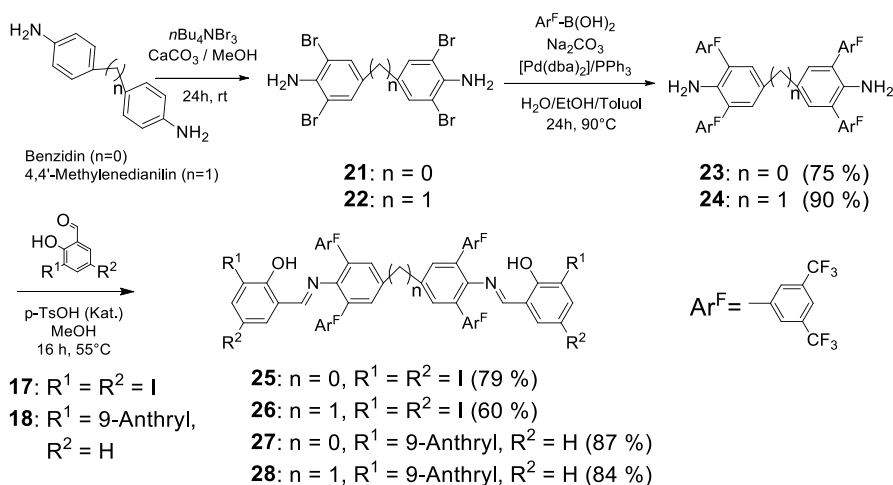
Das 2,4,6-Tris[3',5'-bis(trifluormethyl)phenyl]anilin **16** wurde mittels Suzuki-Kupplung aus 2,4,6-Tribromanilin und drei Äquivalenten 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylboronsäure mit einer Ausbeute von 68 % synthetisiert (Abb. 4.2).<sup>27</sup> Das Terphenylamin **16** wurde mit dem kommerziell erhältlichen 3,5-Diiodsalicylaldehyd **17** bzw. mit 3-(9-Anthryl)salicylaldehyd **18** in Methanol durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion zu den jeweiligen

Salicylaldiminen **19** bzw. **20** umgesetzt. Der erforderliche 3-(9-Anthryl)salicylaldehyd **18** wurde durch eine Reaktion von 2-Anisylmagnesiumbromid mit Anthron, anschließender Demethylierung mit  $\text{BBr}_3$  und Formylierung/Oxidation des 2-(9-Anthryl)phenols in Anwesenheit von frisch hergestelltem  $\text{MgBr}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_n$ , synthetisiert.<sup>18</sup>



**Abb. 4.2.** Synthese der Salicylaldimine **19** und **20**.

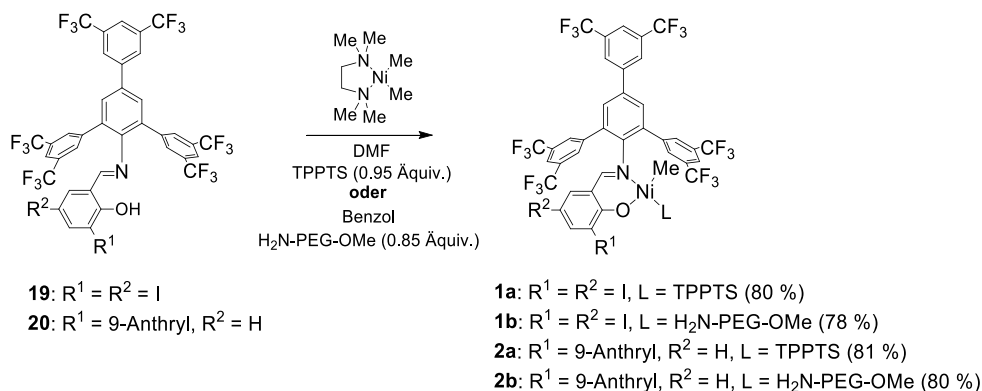
Die 2,2',6,6'-Tetra[3',5'-bis(trifluormethyl)phenyl]dianiline **23** und **24** wurden nach der von Wehrmann entwickelten Synthese ausgehend von Benzidin bzw. 4,4'-Diaminodiphenylmethan hergestellt. Zunächst wurden die beiden Edukte mit Tetra-*n*-butylammoniumtribromid zu den Tetrabromiden **21** und **22** umgesetzt (Abb. 4.3). Anschließend wurden diese mit jeweils vier Äquivalenten 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylboronsäure in einer Suzuki-Kupplung zu den entsprechenden Dianilinen **23** und **24** umgesetzt.<sup>27</sup> Die beiden Dianiline **23** und **24** wurden mit dem kommerziell erhältlichen 3,5-Diiodsalicylaldehyd **17** bzw. 3-(9-Anthryl)salicylaldehyd **18** in Methanol durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion zu den jeweiligen Salicylaldiminen **25** - **28** umgesetzt.



**Abb. 4.3.** Synthese der Salicylaldimine **25** - **28**.

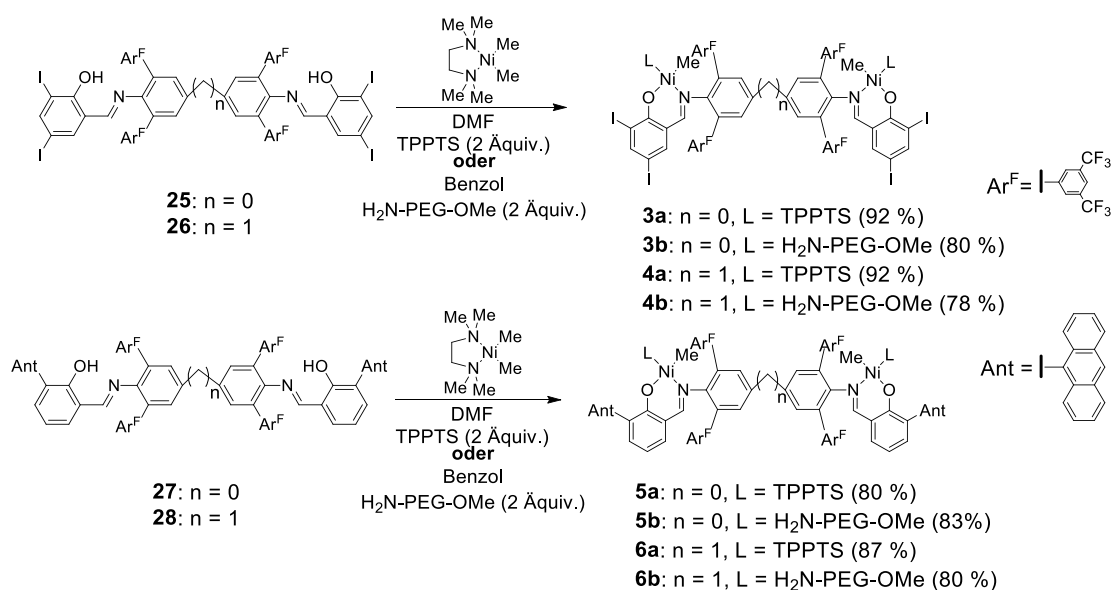
#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

Die Charakterisierung der Zwischenstufen sowie der Salicylaldimine erfolgte durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, wobei alle Signale mittels zweidimensionaler NMR-Experimente ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -gCOSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gHSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -gHMBC) zugeordnet wurden.



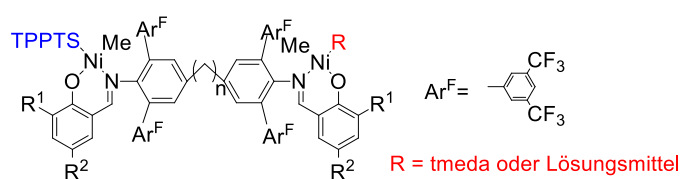
**Abb. 4.4.** Synthese der wasserlöslichen  $\kappa^2$ -(N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplexe **1a,b** und **2a,b**.

Die Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-TPPTS-Komplexe **1a** - **6a** wurden in einer einstufigen Reaktion aus dem jeweiligen Salicylaldimin und  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  in Gegenwart des wasserlöslichen labilen Liganden Triphenylphosphintrisulfonat ( $\text{L} = \text{TPPTS}$ ) in abs. DMF als Lösungsmittel hergestellt (Abb. 4.4 und 4.5). Hierbei entweicht jeweils eine am Metall gebundene Methylgruppe pro Ni(II)-Zentrum als Methan. Die kristallinen orangen bis roten Komplexe konnten in einer Ausbeute von 80 % bis 92 % als DMF Addukt isoliert werden, da das in der Synthese als Lösungsmittel eingesetzte DMF vermutlich an die Natrium-Gegenionen des TPPTS Liganden koordiniert.<sup>28,47,56b</sup>



**Abb. 4.5.** Synthese der zweikernigen wasserlöslichen  $\kappa^2$ -(N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplexe **3a,b** - **6a,b**.

Die Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-H<sub>2</sub>N-PEG-Komplexe **1b** - **6b** wurden analog zu den Nickel(II)-Methyl-TPPTS-Komplexen synthetisiert, wobei L = H<sub>2</sub>N-PEG-OMe [H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Me; n = ca. 45] als wasserlöslicher labiler Ligand in abs. Benzol eingesetzt wurde (Abb. 4.4 und 4.5). Bei der Synthese der zweikernigen wasserlöslichen Komplexe ist die eingesetzte Menge an labilem Liganden (TPPTS oder H<sub>2</sub>N-PEG-OMe) wichtig. Bei der Synthese der einkernigen wasserlöslichen Nickel(II)-Komplexe wird ein Unterschuss an labilem Liganden verwendet (0.95 Äquiv.), da sonst das nicht koordinierte TPPTS bzw. H<sub>2</sub>N-PEG-OMe nicht von dem Komplex abgetrennt werden kann. Im Gegensatz dazu wurde bei der Herstellung von zweikernigen Komplexen eine stöchiometrische Menge an labilem Liganden eingesetzt (1 Äquiv. je Ni(II)-Zentrum). Bei der Verwendung eines Unterschusses des labilen wasserlöslichen Liganden (L) könnte ein zweikerniger Komplex mit nur einem koordinierten TPPTS oder PEG-Amin Molekül an einem der beiden Nickelzentren als Nebenprodukt entstehen (Abb. 4.6). Der wasserlösliche Komplex und das Nebenprodukt weisen eine ähnliche Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln auf und sind dadurch schlecht voneinander trennbar. Daher wurden bei der Herstellung der zweikernigen Komplexe 2 Äquivalente des labilen Ligandes (L = TPPTS bzw. H<sub>2</sub>N-PEG-OMe) verwendet. Bei der Verwendung einer stöchiometrischen Menge an labilem Liganden L (1 Äquiv. je Ni(II)-Zentrum) ist jedoch eine quantitative Umsetzung des Salicylaldimins zum Komplex notwendig, anderenfalls ist das Produkt auf Grund der Nebenprodukte/Verunreinigungen für die Polymerisationsuntersuchungen nicht geeignet.



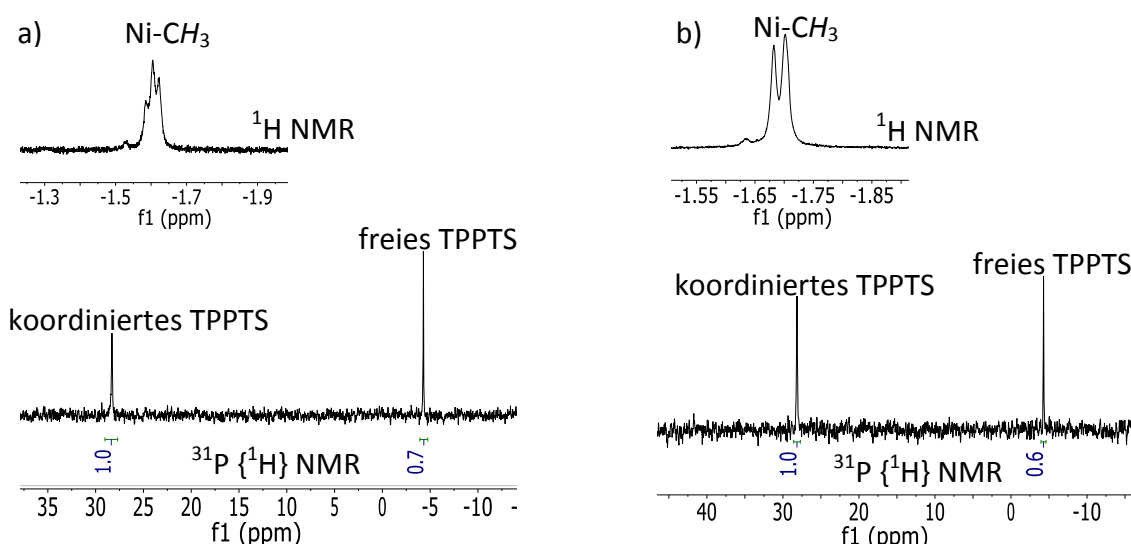
**Abb. 4.6.** Mögliches Nebenprodukt bei der Synthese zweikerniger Komplexe.

Die synthetisierten Komplexe wurden mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Auftreten nur eines Signals für die Ni-Methyl-Gruppe der TPPTS-Komplexe **1a** - **4a** in dem Bereich von -1.4 bis -1.6 ppm in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CD<sub>3</sub>OD Lösung sowie in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Komplexe zeigt, dass jeweils nur eine Ni-Methyl-Spezies bzw. nur ein Isomer der TPPTS Komplexe vorliegt. Außerdem ist das Signal der Ni-Methyl-Gruppe zum Dublett aufgespalten, was aus einer Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom resultiert. Dies weist auf eine Koordination des

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

TPPTS-Moleküls an das Metallzentrum hin. In  $\text{CD}_3\text{OD}$  Lösung findet man in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ein dominierendes Signal für das koordinierte Phosphin bei ca. 28 ppm für den Anthryl-substituierten Komplex **2a** und bei ca. 32 ppm für die Diiod-substituierten Komplexe **1a**, **3a** und **4a**. Eine weitere kleine Resonanz bei ca. -4 ppm konnte dem teilweise dissoziierten freien Phosphin zugeordnet werden. Die teilweise Dissoziation des labilen Phosphinliganden tritt beim Lösen der Komplexe in  $\text{CD}_3\text{OD}$  auf und wurde bereits bei den Komplexen **7a** und **8a** beobachtet.<sup>28</sup>

Für die Komplexe **5a** und **6a** wurden aber zwei sich überlagernde Signale für die Ni-Methyl-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 4.7; oben) beobachtet, die auf das Vorliegen zweier Ni-Methyl-Spezies bzw. auf zwei Isomere der TPPTS-Komplexe hinweisen. Allerdings sind in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **5a** und **6a** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  Lösung nur je ein dominierendes Signal für das koordinierte Phosphin bei ca. 28.3 ppm und eine weitere Resonanz für das dissoziierte freie Phosphin bei -4.3 ppm vorhanden (Abb. 4.7; unten). Aus diesen Spektren geht hervor, dass ca. 40 % des Phosphins (TPPTS) frei vorliegt. In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **5a** und **6a** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  Lösung ist ein Dublett für das Kohlenstoffatom der Ni-Methyl-Gruppe mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{PC}} = 37.5$  bzw. 38.6 Hz vorhanden. Diese Kopplungskonstanten stimmen mit den Literaturwerten der Kopplungskonstanten der Ni-Methyl-Signale für die TPPTS-Komplexe des Typs I-L (Abb. 4.1) überein.<sup>28</sup>



**Abb. 4.7.**  $^1\text{H}$  NMR (oben) und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (unten) -Spektrenausschnitte in  $\text{CD}_3\text{OD}$  von a) Komplex **5a** und b) Komplex **6a**.

In Benzol- $d_6$  erscheinen die Ni(II)-Methyl-Resonanzen der  $\text{H}_2\text{N}$ -PEG-Komplexe im Bereich von -1.0 bis -1.4 ppm. Bei den  $\text{H}_2\text{N}$ -PEG-Komplexen **1b** - **8b** zeigt das Auftreten nur eines

Signals für die Ni-Methyl-Gruppe sowohl im  $^1\text{H}$ - wie auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Komplexe, dass jeweils nur eine Ni-Methyl-Spezies, d.h. nur ein Isomer vorliegt.

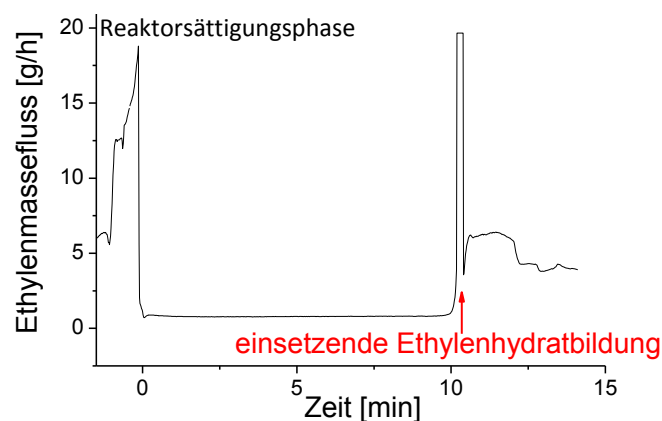
#### 4.2.2. Inhibierung von Ethylenhydratbildung

Um Polyethylen-Nanokristalle aus bisher unerreicht hochlinearem Polyethylen zu erzeugen, können zwei Strategien verfolgt werden. Zum einen die Verbesserung von wasserlöslichen Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation insbesondere hinsichtlich der Linearität des erhaltenen Polyethylens (siehe 4.2.3). Zum anderen kann dieses Ziel durch Absenken der Polymerisationstemperatur erreicht werden. Denn zur Herstellung von linearem hochmolekularem Polyethylen muss die  $\beta$ -Hydrideliminierung unterdrückt werden, die als Konkurrenzreaktion zum Kettenwachstum auftreten kann. Die Bildung einer Metall-Hydrid-Spezies über die  $\beta$ -Hydrideliminierung ist letztlich nicht nur für die Kettenübertragung und Terminierungsreaktionen, sondern auch für die Bildung von Verzweigungen verantwortlich. Durch die Neigung des Metallzentrums zwischen den Insertionen an der wachsenden Polymerkette „entlang zu laufen“ werden Verzweigungen im Polyethylen gebildet. Da die Geschwindigkeit der  $\beta$ -Hydrideliminierung relativ zu der Kettenwachstumsgeschwindigkeit mit abnehmender Polymerisationstemperatur abnimmt, sollte eine Temperaturerniedrigung die Kettenabbruchsreaktionen und vor allem die Bildung von Verzweigungen zurückdrängen. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe bei 40 bar Ethylendruck und niedrigen Polymerisationstemperaturen ( $\geq 15\text{ °C}$ ) sehr aktiv sind.<sup>28</sup> Um Polyethylen-Nanokristalle aus hochlinearem Polyethylen zu erzeugen, sollte die Polymerisationstemperatur daher unter  $15\text{ °C}$  gesenkt werden. Bei einer Temperaturerniedrigung unter  $15\text{ °C}$  bilden sich jedoch Gashydrate aus Wasser und Ethylen aus. Diese Clathratbildung findet bevorzugt bei hohen Drücken, niedrigen Temperaturen und entsprechend hohen Gaskonzentrationen in wässriger Lösung statt. Dabei werden die Gasmoleküle in einem Molekülgitter, bestehend aus Wassermolekülen durch Van der Waals Wechselwirkungen eingefangen.<sup>67</sup> Durch das Einschließen des Ethylens gelangen weniger Ethylenmoleküle zu den katalytisch aktiven Zentren, was wiederum zu geringen Polyethylenausbeuten führt. Das gebildete Ethylenhydrat kann die kolloidale Stabilität der Polymerdispersion stören oder nach einer gewissen Zeit zu einer vollständigen Verfestigung des Reaktionsgemischs führen. Zudem ist

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

die Bildung von Ethylenhydrat stark exotherm, wodurch die Kontrolle der Polymerisationstemperatur erschwert wird.

Die Bildung von Ethylenhydrat muss inhibiert werden, um die Polymerisationsexperimente bei niedrigeren Temperaturen  $< 15\text{ °C}$  und 40 bar Ethylendruck durchführen zu können. Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit zunächst die Bildung von Ethylenhydrat bei verschiedenen Temperaturen ( $< 15\text{ °C}$ ) durch Additive unterdrückt werden. Durch den Einsatz von thermodynamischen Inhibitoren wie Salzen, Alkoholen und Glykolen kann das chemische Potential zwischen Gas- und Wassermolekülen geändert und somit die Bildung von Ethylenhydrat inhibiert werden.<sup>67,68</sup> Des Weiteren können Polymere eingesetzt werden, die als kinetische Inhibitoren wirken und die Bildung von Gashydraten verlangsamen. Die kinetischen Inhibitoren verlängern die metastabile Nukleierungsphase, in dem sich diese an die Oberfläche des Gashydratkristalls anlagern und durch sterische Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und Wasser das Clathratwachstum inhibieren.<sup>69</sup>



**Abb. 4.8.** Charakteristische Masseflussaufzeichnung bei der Bildung von Ethylenhydrat (Versuch 4.1-3, Tabelle 4.1).

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass die Inhibierung von Ethylenhydrat bei einer Polymerisationstemperatur von  $10\text{ °C}$  mit dem Zusatz von 0.5 gew.-% Polyethylenglykol (PEG,  $M_n = 5000\text{ g mol}^{-1}$ ) und 1 gew.-% Ethylenglykol möglich ist.<sup>70</sup> Daraufhin wurden zahlreiche Untersuchungen mit unterschiedlichen Additivzusammensetzungen in 100 mL dest. Wasser, 40 bar Ethylendruck und einer Temperatur von  $10\text{ °C}$  bzw.  $5\text{ °C}$  (ohne einen Katalysator) mit einer Masseflussaufzeichnung durchgeführt (Tabelle 4.1). Hierzu wurde die wässrige Additivilösung in den Reaktor überführt und bei einer Temperatur von  $10\text{ °C}$  bzw.  $5\text{ °C}$  mit Ethylen gesättigt (40 bar). Nach der Sättigung des Reaktors sollte in Abwesenheit des Katalysators kein Ethylen-Massefluss in dem Reaktor mehr auftreten, da dieses nicht

polymerisiert werden kann. Tritt nach der anfänglichen Reaktorsättigung dennoch weiterer Ethylen-Massefluss in dem Reaktor auf, so beruht dieser ausschließlich auf der Bildung von Ethylenhydrat. Dabei kann der Zeitpunkt der einsetzenden Hydratbildung durch den wiederauftretenden Massefluss exakt bestimmt werden (Abb. 4.8). Ohne den Einsatz von Additiven erfolgte die Ethylenhydratbildung bei 5 - 10 °C, 40 bar Ethylen druck innerhalb weniger Minuten. Tabelle 4.1 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchungen zur Unterdrückung von Ethylenhydraten unter wünschenswerten Polymerisationsbedingungen zusammen.

**Tabelle 4.1.** Experimente zur Inhibierung der Ethylenhydratbildung in wässriger Lösung.<sup>a</sup>

Versuch	SDS [g]	Additive	T [°C]	Ethylenhydratbildung [min]
4.1-1	0.75	0.5 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 1.0 g Ethylenglykol	10	> 120
4.1-2	0.75	2 g Ethylenglykol	10	44
4.1-3	0.75	0.5 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 1 g Ethylenglykol	5	11
4.1-4	0.75	0.95 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 2 g Ethylenglykol	5	8
4.1-5	0.75	0.5 g PEG (2000 g mol <sup>-1</sup> ), 2 g Ethylenglykol	5	7
4.1-6	0.75	1.1 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 1.1 g Ethylenglykol	5	6
4.1-7	0.75	0.5 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 5.1 g Ethylenglykol	5	5
4.1-8	0.75	0.5 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 10 g Ethylenglykol	5	6
4.1-9	0.75	1.1 g Ethylenglykol	5	7
4.1-10	0.75	2 g Ethylenglykol	5	15
4.1-11	0.8	3 g Ethylenglykol	5	12
4.1-12	0.75	5 g Ethylenglykol	5	17
4.1-13	0.75	2 g Glycerin	5	9
4.1-14	0.75	0.5 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 1 g Glycerin	5	16
4.1-15	0.75	0.8 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 1.5 g Glycerin	5	10
4.1-16	0.75	1 g Glycerin, 2 g Ethylenglykol	5	16
4.1-17	0.75	0.5 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 2 g Glycerin, 2 g Ethylenglykol	5	7
4.1-18	0.8	0.7 g PEG (5000 g mol <sup>-1</sup> ), 1 g 2-Buthoxyethanol	5	8
4.1-19	0.75	2 g Ethylenglykol, 1 g 2-Buthoxyethanol	5	9
4.1-20	0.75	0.5 g NaCl, 2 g Ethylenglykol	5	5

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 100 mL dest. Wasser, 40 bar Ethylen druck.

Während bei 10 °C und 40 bar Ethylen die Bildung von Ethylenhydrat für relevante Polymerisationszeiten (> 30 Minuten) durch Zusatz von Ethylenglykol/Polyethylenglykol (PEG)

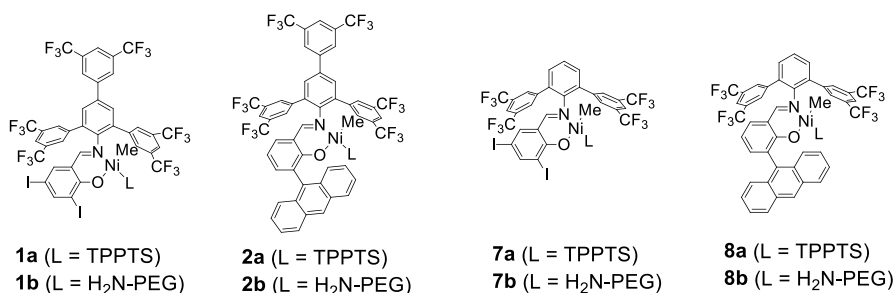
-Additiven unterdrückt werden kann (siehe z.B. Versuch 4.1-1: >120 min), konnten für 5 °C, 40 bar Ethylendruck keine Bedingungen gefunden werden, die eine Polymerisation ohne Hydratbildung für > 17 min ermöglicht hätte (Versuche 4.1-3 bis 4.1-20). Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Polymerisationen im wässrigen Medium bei minimal 10 °C mit einem Zusatz von 0.5 gew.-% Polyethylenglykol (PEG,  $M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und 1 gew.-% Ethylenglykol durchgeführt.

##### 4.2.3. Polymerisation von Ethylen in wässrigen Medien

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplexe wurden als Einkomponenten-Katalysatorvorstufen für die Polymerisation von Ethylen bei geringen Polymerisationstemperaturen in wässrigen Medien untersucht. In allen Polymerisationsexperimenten wurden in Abwesenheit organischer Lösungsmittel und in Anwesenheit von Natriumdodecylsulfat (SDS) als Tensid bei 40 bar Ethylendruck und 15 °C Polymerisationstemperatur transparente Polyethylen dispersionen erhalten, ohne dass Ethylenhydratbildung beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.2.2).

Der Einfluss der zusätzlich eingeführten elektronenziehenden 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe am Anilinrest der Diido- bzw. Anthryl-substituierten Komplexe **1a,b** und **2a,b** (Abb. 4.4) auf die Produktivität und vor allem auf die Polymermikrostruktur wurde untersucht. Zudem wurden die zweikernigen wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplexe **3a,b** - **6a,b** (Abb. 4.5) in der Ethylenpolymerisation im wässrigen Medium hinsichtlich ihrer Aktivität und Stabilität über die Zeit untersucht. Eine erfolgreiche Inhibierung der Clathratbildung durch Additive wie Polyethylenglykol (PEG,  $M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Ethylenglykol ermöglichte die Durchführung von Polymerisationsexperimenten mit den wasserlöslichen Komplexen **1a,b** - **8a,b** bei 40 bar Ethylendruck und 10 °C. Dabei wurden ebenfalls transparente Polyethylen dispersionen erhalten.

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe



**Tabelle 4.2.** Polymerisationsergebnisse mit wasserlöslichen einkernigen Komplexen **1a,b**; **2a,b**; **7a,b** und **8a,b**.<sup>a</sup>

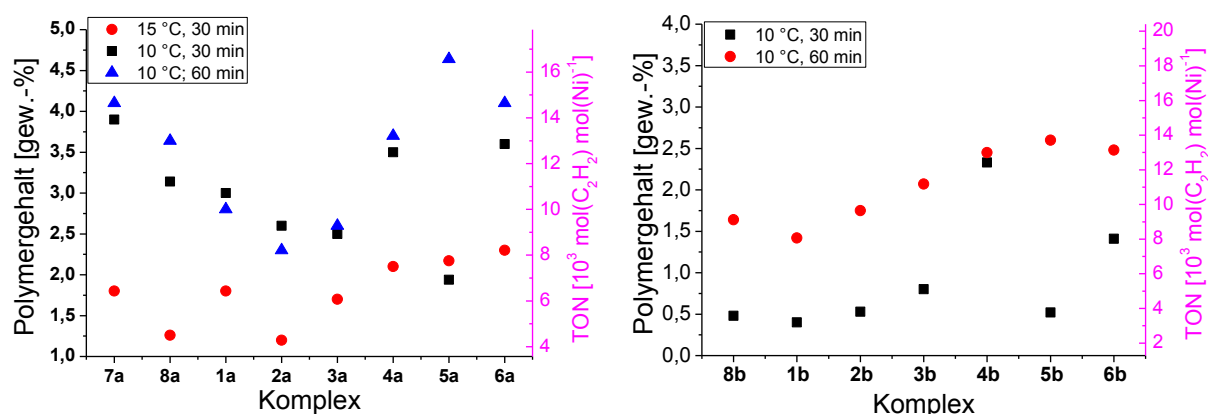
Ver-such	Kat.	T [°C]	Ausbeute (PE) [g]	TON <sup>c</sup> [10 <sup>3</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>d</sup> [10 <sup>5</sup> g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	T <sub>m</sub> <sup>e</sup> [°C]	χ <sup>e</sup> [%]	Partikel-größe <sup>f</sup> [nm]	Verzw./1000 C <sup>g</sup>
4.2-1	<b>1a</b>	15	1.82	6.5	1.5	1.5	134 (132)	69 (55)	17	4
4.2-2	<b>1a<sup>b</sup></b>	10	3.0	10.7	1.7	1.7	136 (134)	87 (54)	12	3
4.2-3	<b>2a</b>	15	1.15	4.1	2.1	1.4	139 (138)	>80 (56)	20	1.4
4.2-4	<b>2a<sup>b</sup></b>	10	2.64	9.4	4.2	1.4	144 (142)	98 (55)	6	<0.7
4.2-5	<b>7a</b>	15	1.8	6.5	2.6	1.7	136 (133)	69 (55)	9	4
4.2-6	<b>7a<sup>b</sup></b>	10	3.9	13.9	4.0	1.4	143 (138)	73 (55)	8	2
4.2-7	<b>8a</b>	15	1.26	4.5	1.8	1.9	136 (133)	71 (52)	17	5
4.2-8	<b>8a<sup>b</sup></b>	10	3.1	11.1	5.0	1.5	142 (138)	73 (52)	9	1.5
4.2-9 <sup>h</sup>	<b>1b<sup>b</sup></b>	10	1.42	7.2	1.5	1.6	137 (134)	67 (52)	19	n.e.
4.2-10 <sup>h</sup>	<b>2b<sup>b</sup></b>	10	1.75	9.0	3.6	1.6	141 (137)	86 (76)	49	1.2
4.2-11	<b>7b</b>	15	1.75	6.3	2.0	1.5	137 (134)	66 (56)	12	n.e.
4.2-12 <sup>h</sup>	<b>7b<sup>b</sup></b>	10	2.22	7.9	3.6	1.4	138 (134)	77 (53)	18	2
4.2-13	<b>8b</b>	15	1.78	6.4	2.2	1.7	133 (131)	75 (57)	15	n.e.
4.2-14 <sup>h</sup>	<b>8b<sup>b</sup></b>	10	1.64	8.4	3.7	1.6	141 (136)	80 (55)	20	1.2

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 10 μmol (**1a**, **2a**, **7a/b**, **8a**) bzw. 7 μmol (**1b**, **2b**, **8b**) Katalysatorvorstufe, 100 mL H<sub>2</sub>O, 750 mg SDS, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 30 min. <sup>b</sup> Additive: 0.5 gew.-% PEG, 1 gew.-% Ethylenglykol. <sup>c</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>e</sup> Gefälltes Polymer; bestimmt aus DSC: 1. Aufheizkurve (2. Aufheizkurve); χ = Kristallinität. <sup>f</sup> Volumengemittelt, mit DLS bestimmt. <sup>g</sup> Bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (130 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>); ausschließlich Methylverzweigungen. <sup>h</sup> 60 min Polymerisationszeit.

Das Absenken der Polymerisationstemperatur von 15 °C auf 10 °C führt zu einer deutlichen Erhöhung der Produktivitäten aller TPPTS-Komplexe **1a** - **8a** (Tabelle 4.2 und 4.3). Die Produktivitäten liegen bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C und einer Polymerisationszeit von 30 min letztlich im Bereich von 9.0 - 13.9 × 10<sup>3</sup> TO, während die Produktivitäten bei 15 °C im Bereich von 4.1 - 8.2 × 10<sup>3</sup> TO liegen (Abb. 4.9). Die

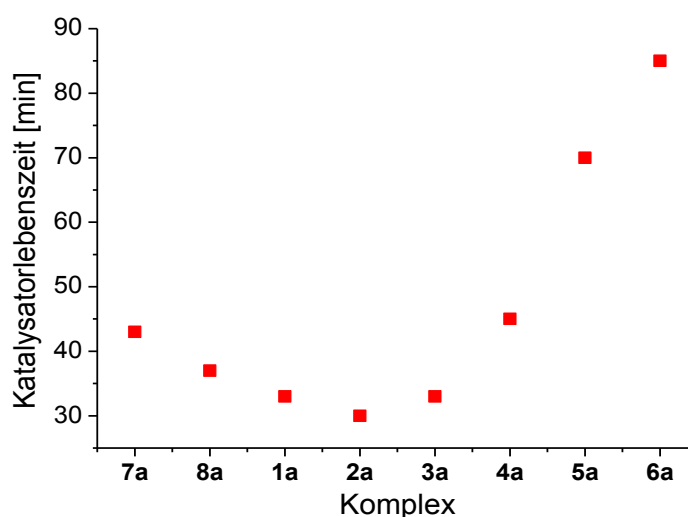
#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

Produktivitätserhöhung sowie die höhere Katalysatorstabilität sind vermutlich auf die höhere Ethylenkonzentration in dem Polymerisationsgemisch und somit am katalytisch aktiven Zentrum bei 10 °C zurückzuführen. Insbesondere die Anthryl-substituierten zweikernigen Komplexe **5a,b** und **6a,b** weisen bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C und einer Polymerisationszeit von 60 min höhere Produktivitäten auf (**5a**:  $16.6 \times 10^3$  TO, Versuch 4.3-7; **5b**:  $13.5 \times 10^3$  TO, Versuch 4.4-8 und **6a**:  $14.6 \times 10^3$  TO, Versuch 4.3-10; **6b**:  $12.7 \times 10^3$  TO, Versuch 4.4-11; Abb. 4.9).



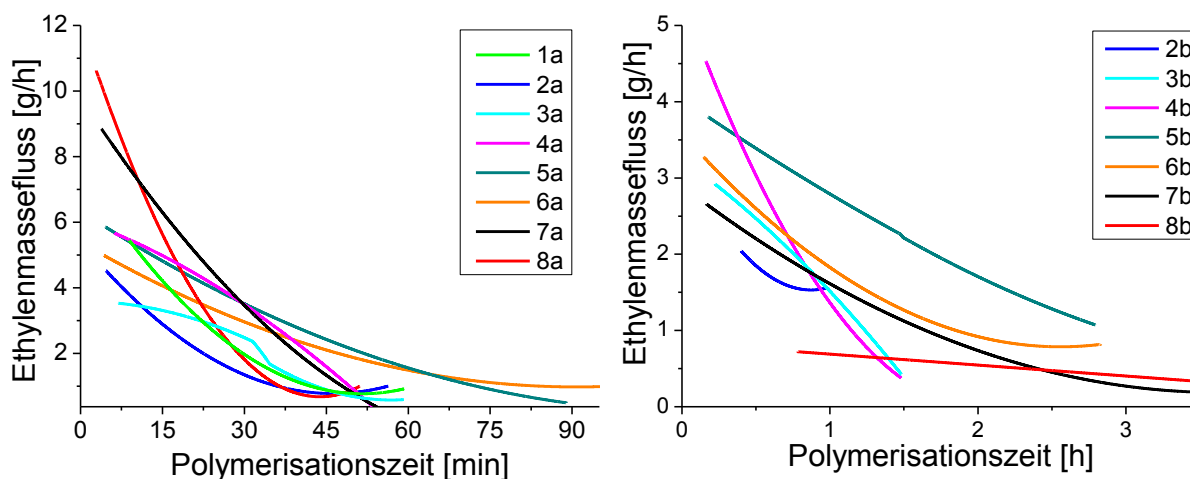
**Abb. 4.9.** Polymergehalt der Dispersionen und Produktivitäten der Komplexe **1a,b** - **8a,b** bei der Polymerisation von Ethylen in wässrigen Medien (40 bar Ethylen druck).

Zudem weisen die beiden Komplexe **5a** und **6a** eine deutlich höhere Stabilität über die Zeit von 70 bzw. 85 min auf (Abb. 4.10 und Abb. 8.8). Diese Stabilität kann zum einen auf die Optimierung der wasserlöslichen Katalysatoren und zum anderen auf das Absenken der Polymerisationstemperatur zurückgeführt werden. Durch eine Erniedrigung der Polymerisationstemperatur auf 10 °C wird eine Verzögerung der Deaktivierungsprozesse bewirkt. Gemessen an der Dauer des Ethylenverbrauchs sind auch die Komplexe **1a** - **4a** und **7a**, **8a** bei 10 °C länger polymerisationsaktiv (ca. 30 - 45 min Katalysatorlebenszeit; Abb. 4.10 und Abb. 4.11), als bei 15 °C (20 - 35 min Katalysatorlebenszeit)<sup>28</sup>. Die Stabilität über die Zeit der wasserlöslichen Katalysatoren wurde durch die Detektion des Ethylenverbrauchs (Masseflussaufzeichnung) während der Polymerisation bestimmt. Eine vollständige Deaktivierung des Katalysators und somit das Ende der Katalysatorlebenszeit wurde angenommen, sobald kein Ethylenverbrauch in der Polymerisation detektiert wurde.



**Abb. 4.10.** Katalysatorlebenszeit der Komplexe **1a** - **8a** bei 10 °C und 40 bar Ethyldruck im wässrigen Medium.

Bei näherer Betrachtung der Masseflussaufzeichnungen ist ein deutlich höherer Ethylenverbrauch zu Beginn der Polymerisation mit den Referenz-Komplexen **7a** und **8a** erkennbar (Abb. 4.11). Diese zunächst hohe Aktivität nimmt aber vergleichsweise rapide ab und die Komplexe sind nach ca. 35 min bzw. 45 min (Komplex **8a** bzw. **7a**) vollständig deaktiviert. Die Komplexe **5a,b** und **6a,b** hingegen polymerisieren Ethylen mit einer moderaten Geschwindigkeit, aber dafür länger. Dabei wird die höchste absolute Produktivität von bis zu  $17.3 \times 10^3$  TO erreicht.



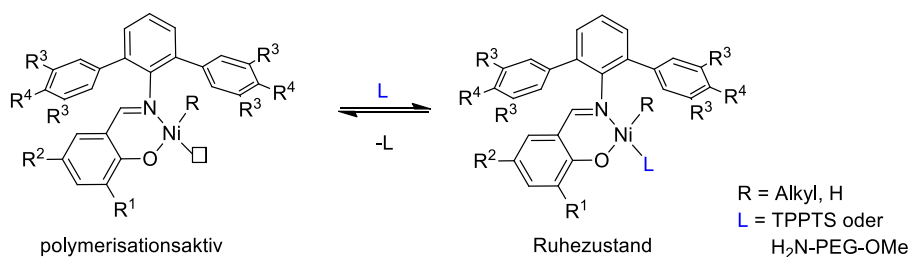
**Abb. 4.11.** Stabilität der Komplexe **1a** - **8a** (links) und **1b** - **8b** (rechts) über die Zeit in der Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium bei 40 bar Ethyldruck und 10 °C (Masseflussaufzeichnungen). Die Masseflussaufzeichnungen wurden für den Vergleich mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet.<sup>58</sup>

Die PEG-Amin Komplexe **1b** - **8b** polymerisieren Ethylen generell langsamer als die TPPTS-Komplexe **1a** - **8a**. Das geht mit einer deutlich höheren Stabilität über die Zeit einher

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

(Abb. 4.11). Die PEG-Amin Komplexe **1b** - **4b**, **7b** und **8b** verbrauchen Ethylen für 60 bis 80 min, während die Komplexe **5b** und **6b** länger als 150 min unter identischen Polymerisationsbedingungen aktiv sind. Diese Polymerisationszeiten sind deutlich länger im Vergleich zu denen bisher publizierter wasserlöslicher Komplexe.<sup>28</sup> Die längere Lebensdauer der zweikernigen Komplexe **5a,b** und **6a,b** resultiert eventuell aus der niedrigeren effektiven Katalysatorkonzentration in der Polymerisation im Vergleich zu den einkernigen Komplexen.

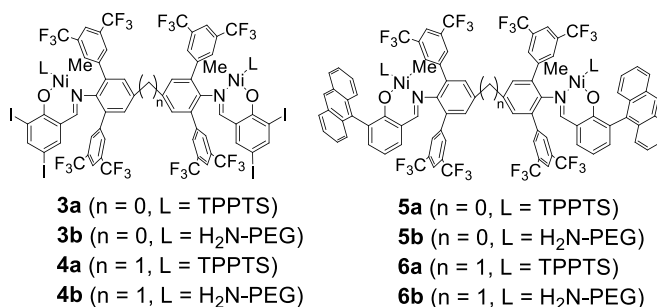
Die im Vergleich zu den TPPTS-Komplexen **1a** - **8a** niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeit der PEG-Amin Komplexe **1b** - **8b** deutet auf eine stärkere Koordination von PEG-Amin an die katalytisch aktive Nickel-Spezies im Vergleich zu TPPTS hin. In der Folge liegt ein größerer Anteil an Nickel-Methyl/Polymeryl-Komplexen als PEG-Amin koordinierter Ruhezustand außerhalb des Katalysezyklus vor (Abb. 4.12), was zum einen die absolute Polymerisationsgeschwindigkeit herabsetzt, zum anderen aber die Lebenszeit der Nickel-Komplexe erhöht.



**Abb. 4.12.** Rekombination der hydrophilen/amphiphilen H<sub>2</sub>N-PEG (oder Phosphinen) und den hydrophoben ( $\kappa^2$ -N,O)-Salicylaldiminato-Nickel-Alkyl-Fragmenten.

Die gegenüber den TPPTS-Komplexen längeren Katalysatorlebenszeiten der PEG-Amin-Komplexe führt trotz der langsameren Polymerisationsgeschwindigkeit letzterer dazu, dass die höchsten absoluten Umsatzzahlen an Ethylen mit den PEG-Amin-Komplexen **4b** - **6b** erhalten werden (**4b**:  $18.4 \times 10^3$  TO Ethylen (Versuch 4.4-6); **5b**:  $17.7 \times 10^3$  TO Ethylen (Versuch 4.4-9); **6b**:  $16.4 \times 10^3$  TO Ethylen (Versuch 4.4-12)). Demgegenüber liegt die höchste nach 60 min mit einem TPPTS-Komplexe erhaltene Produktivität bei  $16.6 \times 10^3$  TO Ethylen (**5a**, Versuch 4.3-7)).

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe



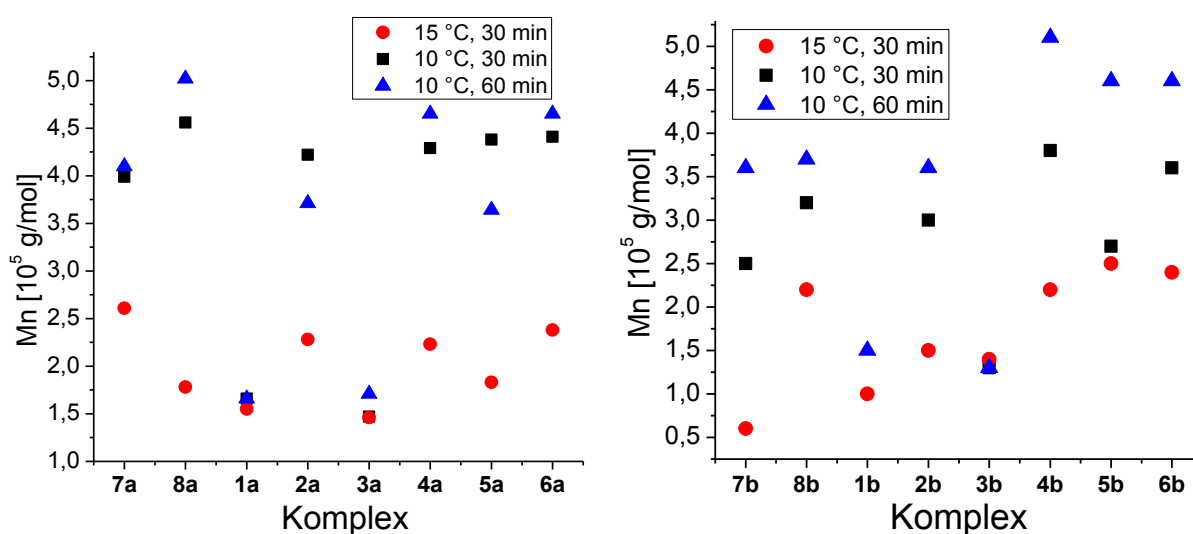
**Tabelle 4.3.** Polymerisationsergebnisse mit den zweikernigen wasserlöslichen Komplexen **3a,b - 6a,b**.<sup>a</sup>

Ver-such	Kat.	T [°C]	Ausbeute (PE) [g]	TON <sup>c</sup> [10 <sup>3</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>d</sup> [10 <sup>5</sup> g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	T <sub>m</sub> <sup>e</sup> [°C]	χ <sup>e</sup> [%]	Partikel-größe <sup>f</sup> [nm]	Verzw./1000 C <sup>g</sup>
4.3-1	<b>3a</b>	15	1.7	6.1	1.5	1.6	137 (134)	61 (50)	9	4
4.3-2	<b>3a<sup>b</sup></b>	10	2.5	8.9	1.5	1.5	140 (137)	73 (56)	13	2
4.3-3	<b>4a</b>	15	2.1	7.5	2.2	1.8	141 (137)	77 (56)	36	2
4.3-4	<b>4a<sup>b</sup></b>	10	3.5	12.5	4.3	1.5	139 (137)	73 (54)	23	1.5
4.3-5	<b>5a</b>	15	2.17	7.8	1.8	1.8	137 (136)	82 (68)	67	n.e.
4.3-6	<b>5a<sup>b</sup></b>	10	1.94	6.9	4.4	1.4	143 (139)	70 (50)	32	<1
4.3-7 <sup>h</sup>	<b>5a<sup>b</sup></b>	10	4.64	16.6	3.6	1.5	139 (137)	78 (66)	53	n.e.
4.3-8	<b>6a</b>	15	2.3	8.2	2.4	1.8	138 (136)	75 (60)	47	2.5
4.3-9	<b>6a<sup>b</sup></b>	10	3.6	12.9	4.4	1.5	142 (137)	80 (57)	36	1.5
4.3-10 <sup>h</sup>	<b>6a<sup>b</sup></b>	10	4.1	14.6	4.9	1.3	143 (138)	72 (48)	43	n.e.
4.3-11	<b>3b</b>	15	1.9	6.8	1.4	1.5	133 (133)	70 (59)	12	3
4.3-12	<b>4b</b>	15	2.0	7.1	1.4	1.8	138 (136)	90 (57)	12	2
4.3-13 <sup>h</sup>	<b>5b</b>	15	0.98	3.0	2.5	1.8	143 (140)	75 (60)	19	1.3
4.3-14 <sup>h</sup>	<b>6b</b>	15	1.95	7.0	2.0	2.1	138 (135)	77 (58)	21	n.e.

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 5 μmol Katalysatorvorstufe, 100 mL H<sub>2</sub>O, 750 mg SDS, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 30 min. <sup>b</sup> Additive: 0.5 gew.-% PEG, 1 gew.-% Ethylenglykol. <sup>c</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>e</sup> Gefälltes Polymer; bestimmt aus DSC: 1. Aufheizkurve (2. Aufheizkurve); χ = Kristallinität. <sup>f</sup> Volumengemittelt, mit DLS bestimmt. <sup>g</sup> Bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (130 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>); ausschließlich Methylverzweigungen. <sup>h</sup> 60 min Polymerisationszeit.

Wie bereits in der Einleitung (Kapitel 1.1.1) erörtert wird die Polymermikrostruktur durch das Substitutionsmuster der Komplexe beeinflusst. Zudem haben Polymerisationsbedingungen wie die Polymerisationstemperatur einen großen Einfluss auf die Polymermikrostruktur, da bei einer Erniedrigung der Polymerisationstemperatur die Kettenübertragungsgeschwindigkeit relativ zu der Kettenwachstumsgeschwindigkeit

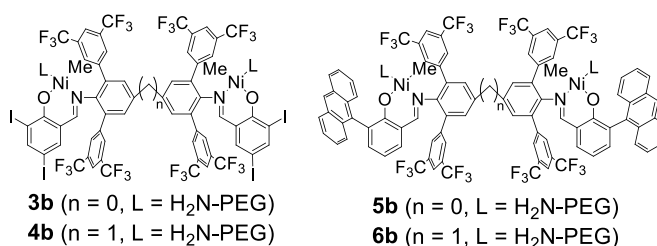
abnimmt. Dieses Verhalten führt letztlich zu einer Molekulargewichtszunahme und zur höheren Linearität des Polyethylens beim Absenken der Polymerisationstemperatur. Dadurch wurden Polyethylene mit hohen Molekulargewichten von  $4.2 - 5.1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w$  bis zu  $8.3 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  mit den wasserlöslichen Komplexen **2a,b**, **4a,b** - **8a,b** erhalten (Abb. 4.13, Tabellen 4.2 bis 4.4). Zudem werden bei einer Temperaturerniedrigung die Molekulargewichtsverteilungen enger ( $M_w/M_n = 1.3 - 1.5$ ). Bei einer Polymerisationstemperatur von  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  und sonst identischen Bedingungen wurden Molekulargewichte von maximal  $2.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  (Versuch 4.2-5) erreicht ( $M_w/M_n = 1.5 - 2.0$ ).



**Abb. 4.13.** Polymere Molekulargewichte ( $M_n$ ) für die Komplexe **1a** - **8a** (L = TPPTS, links) und **1b** - **8b** (L =  $\text{H}_2\text{N-PEG-OMe}$ , rechts) bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen (40 bar Ethylendruck).

Die Art der Verknüpfung ( $n = 0$  oder  $1$ ) bei den Diiod-substituierten zweikernigen Komplexen **3a,b** und **4a,b** hat einen deutlichen Einfluss auf die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere. Während der Methylen-verbrückte ( $n = 1$ ) Komplex **4a,b** Polyethylen mit Molekulargewichten von bis zu  $5.1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  (Versuch 4.3-5, Abb. 4.13) herstellt, erzeugen die Aryl-Aryl-verknüpften ( $n = 0$ ) zweikernigen Komplexe **3a,b** Polyethylene mit Molekulargewichten von maximal  $1.5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  (Versuche 4.3-2, 4.4-1 bis 4.4-3). Im Gegensatz dazu beeinflusst die Art der Verknüpfung ( $n = 0$  oder  $1$ ) bei den Anthryl-substituierten zweikernigen Komplexe **5a,b** und **6a,b** die Molekulargewichte der erhaltenen Polyethylene nicht. Die Molekulargewichte der mit den Komplexen **5a,b** und **6a,b** hergestellten Polymere liegen bei ca.  $4.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  (**5b**: Versuch 4.4-8, **6b**: Versuch 4.4-11).

Das Einführen einer elektronenziehenden 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Gruppe in der *p*-Position des Anilins des wasserlöslichen Komplexes von Typ I-L (Abb. 4.1) führt im Falle des Diiodsubstituierten Komplexes **1a,b** zu einer Abnahme des Molekulargewichts ( $M_n$  ca.  $1.5 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, Versuche 4.2-1, 4.2-2 und 4.2-9) der erhaltenen Polyethylene. Der Anthryl-substituierte Komplex **2a,b** erzeugt hingegen Polyethylen mit einem Molekulargewicht (z.B.  $4.2 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, Versuch 4.2-4) in dem Bereich des Referenzkomplexes **8a,b** (z.B.  $5.0 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, Versuch 4.2-8).



**Tabelle 4.4.** Polymerisationsergebnisse mit den wasserlöslichen zweikernigen Komplexen **3b - 6b** bei 10 °C.<sup>a</sup>

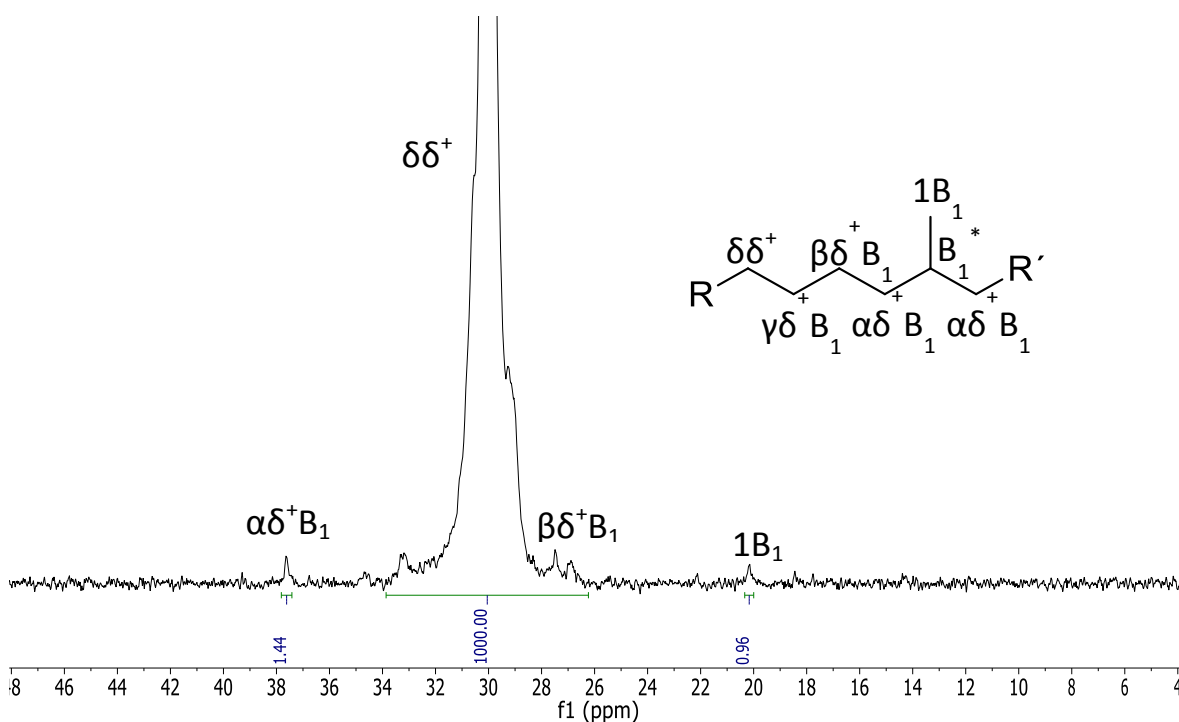
Ver-such	Kat.	Zeit [min]	Ausbeute (PE) [g]	TON <sup>b</sup> [10 <sup>3</sup> ]	$M_n^c$ [10 <sup>5</sup> g/mol]	$M_w/M_n^c$	$T_m^d$ [°C]	$\chi^d$ [%]	$\phi^e$ [nm]	Verzw./1000C <sup>f</sup>	$N_{Kette}/N_{Ni}^g$
4.4-1	<b>3b</b>	30	0.8	4.1	1.3	1.7	135 (132)	81 (59)	24	n.e.	0.9
4.4-2	<b>3b</b>	60	2.07	10.6	1.3	1.9	136 (132)	76 (58)	50	3	2.3
4.4-3	<b>3b</b>	90	2.45	12.5	1.3	1.5	137 (134)	67 (53)	34	n.e.	2.6
4.4-4	<b>4b</b>	30	2.33	11.9	3.8	1.5	137 (133)	81 (63)	30	<1	0.9
4.4-5	<b>4b</b>	60	2.45	12.5	5.1	1.6	143 (137)	81 (48)	38	n.e.	0.7
4.4-6	<b>4b</b>	90	3.61	18.4	4.9	1.6	140 (137)	69 (56)	29	n.e.	1.1
4.4-7	<b>5b</b>	30	0.52	2.65	2.7	1.5	139 (139)	70 (55)	35	n.e.	0.3
4.4-8	<b>5b</b>	60	2.64	13.5	4.6	1.4	142 (137)	75 (55)	38	n.e.	0.8
4.4-9	<b>5b</b>	175	3.47	17.7	3.7	1.7	140 (136)	82 (62)	44	n.e.	1.3
4.4-10	<b>6b</b>	30	1.41	7.2	3.6	1.4	141 (138)	69 (48)	27	1.5	0.7
4.4-11	<b>6b</b>	50	2.48	12.7	4.6	1.4	142 (137)	72 (46)	30	n.e.	0.8
4.4-12	<b>6b</b>	150	3.22	16.4	4.7	1.4	143 (136)	81 (54)	30	n.e.	1.0

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 3.5  $\mu$ mol Katalysatorvorstufe, 100 mL H<sub>2</sub>O, 750 mg SDS, Additive: 0.5 gew.-% PEG, 1 gew.-% Ethylenglykol, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 10 °C. <sup>b</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  $\times$  mol(Ni)<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>d</sup> Gefälltes Polymer; bestimmt aus DSC: 1. Aufheizkurve (2. Aufheizkurve);  $\chi$  = Kristallinität. <sup>e</sup> Volumengemittelte Partikelgröße mit DLS bestimmt. <sup>f</sup> Bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (130 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>); ausschließlich Methylverzweigungen. <sup>g</sup> Polymerketten pro Nickel ( $N_{Kette}/N_{Ni}$ ) = TON  $\times$  M(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  $\times$   $M_n^{-1}$ .

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

Die wasserlöslichen Komplexe **1a,b**, **3a,b**, **4a,b**, **7a,b** und **8a,b** erzeugen lineares Polyethylen mit einem Verzweigungsgrad von 2 - 3 Methyl-Verzweigungen/1000C-Atome (Tabelle 4.2 und 4.3). Die wasserlöslichen Varianten **2a,b**, **5a,b** und **6a,b** der optimierten lipophilen Pyridin-Komplexe (Kapitel 3) polymerisieren Ethylen bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C hingegen zu Polyethylenen mit einer bemerkenswert hohen Linearität (< 0.7 - 1.5 Me-Verzweigungen/1000C, z.B. Versuche 4.2-4, 4.3-6 und 4.3-9) im wässrigen Medium. Diese hohe Linearität des gebildeten Polyethylens war mit bisher bekannten Komplexen in wässrigen Medien nicht erreichbar.

Die Mikrostruktur der Polyethylene wurde mit Hilfe von quantitativer  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie analysiert. Ein charakteristisches  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum eines mit dem Komplex **2a** gewonnenen, hochlinearen Polyethylens ist in Abb. 4.14 gezeigt. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt ein Hauptsignal des Methylen-Rückgrades ( $\delta\delta^+$ ) und einen charakteristischen Signalsatz für Methyl-Verzweigungen, der nur eine geringe Intensität besitzt. Das Signal des tertiären Kohlenstoffatoms ( $B_1^*$ ) liegt unter dem Hauptsignal bzw. dem Satelliten des Hauptsignals.

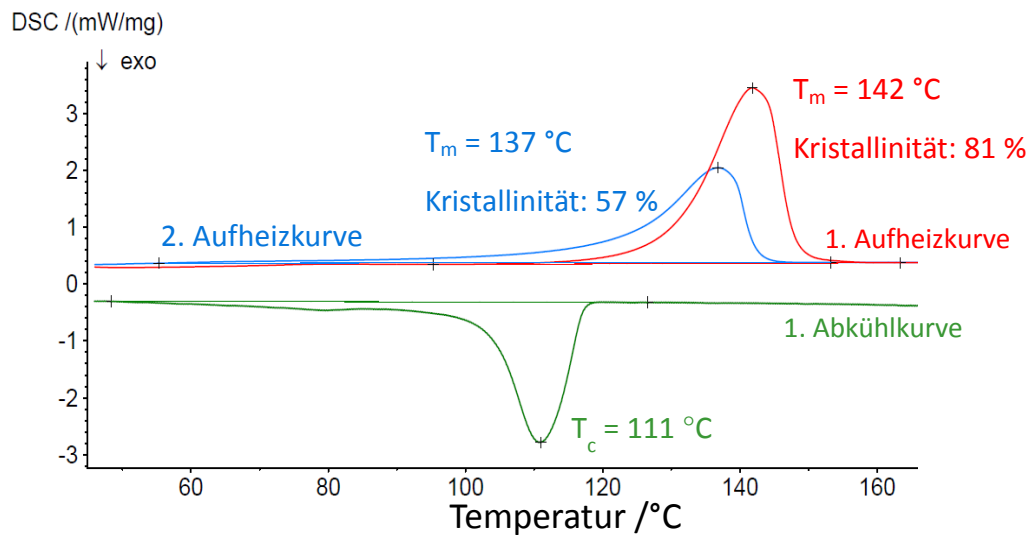


**Abb. 4.14.** Charakteristisches  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 130 °C, 151 MHz) eines hochlinearen hochmolekularen Polyethylens (Versuch 4.2-4). Signalzuordnung nach J. C. Randall.<sup>59</sup>

Die Schmelzpunkte der bei 10 °C und 40 bar Ethylendruck hergestellten Polyethylene wurden mittels Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC) an gefällten Polymer-Nanokristallen bestimmt. Sie liegen generell höher als die Schmelzpunkte der bei 15 °C erzeugten Polyethylene (vgl. z.B. Versuche 4.2-3 vs. 4.2-4 und 4.3-5 vs. 4.3-6). Dies kann auf die höhere Linearität und die höheren Molekulargewichte der Polyethylene zurückgeführt werden. Hervorzuheben ist, dass diese gefällten Polyethylen-Nanokristalle mit hohem Molekulargewicht (z.B. Versuch 4.4-4, 4.4-5, Tabelle 4.4, Versuch 4.3-9, 4.3-10, Tabelle 4.3:  $M_n = 3.8 - 5.1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) und hoher Linearität (z.B. Versuche 4.4-4, 4.3-6 und 4.3-9: 0.7 - 0.9 Methyl-Verzweigungen/1000C-Atome) bereits die typischen thermischen Eigenschaften von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) aufweisen, obwohl die Molekulargewichte  $< 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  liegen.<sup>57</sup> Es wurden hohe Schmelztemperaturen ( $T_m = 138 - 144 \text{ °C}$ ) und Schmelzenthalpien ( $\Delta H_m > 205 \text{ J g}^{-1}$ , d.h. Kristallinitäten  $\chi > 70 \%$ ) für die gefällten Polyethylene in der ersten Aufheizkurve (Abb. 4.15) erhalten. Diese Werte sind in der zweiten Aufheizkurve ( $T_m = 137 - 140 \text{ °C}$ ,  $\Delta H_m \approx 150 \text{ J g}^{-1}$ ) signifikant verringert. Dieser signifikante Unterschied zwischen den Kristallinitäten der naszenten Polyethylen-Nanokristalle und dem aus der Schmelze kristallisierten Polymer (2. Aufheizkurve) ist auf eine gehinderte Kristallisation durch Kettenverschlaufungen zurückzuführen.

Hervorzuheben sind außerdem die mit dem Komplex **2a** produzierten Polyethylen-Nanokristalle, die einen Schmelzpunkt von 144 °C und eine ungewöhnlich hohe Kristallinität von  $\chi > 90 \%$  (gefälltes Polymer) aufweisen (Versuch 4.2-4). Diese hohe Kristallinität kann auf die außergewöhnlich strikt lineare Struktur des Polyethylens zurückgeführt werden (nähere Charakterisierung der erhaltenen hochkristallinen Polyethylen-Nanokristalle siehe Kapitel 5). Die mit den zweikernigen Komplexen bei identischen Polymerisationsbedingungen erzeugten Polyethylen-Nanokristalle mit vergleichbaren Verzweigungsgraden ( $< 1$  Methyl-Verzweigungen/1000C-Atome, z.B. Versuche 4.4-4, 4.3-6, und 4.3-9) weisen allerdings nur eine maximale Kristallinität von ca. 81 % (Abb. 4.15) auf. Diese hohe Kristallinität erreicht jedoch nicht die hohe Ordnung der idealen Polyethylen-Nanokristalle, die mit dem Komplex **2a** erzeugt wurden. Dies kann möglicherweise auf die räumlich dicht beieinander liegenden Ni-Zentren zurückgeführt werden. Wenn beide Ni-Zentren aktiv sind entstehen zwei Polymerketten nahe beieinander, was möglicherweise deren Anlagerungsprozess an der

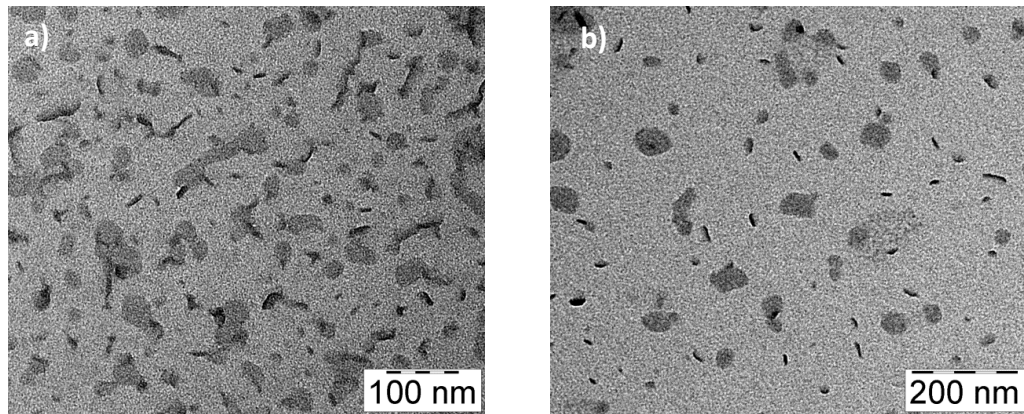
wachsenden Kristallfront beeinflusst. Möglicherweise stören sich die Ketten gegenseitig oder Verschlaufen gelegentlich.



**Abb. 4.15.** Charakteristische DSC-Kurve für die bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C erhaltenen Polyethylen-Nanokristalle (gefälltes Polymer, Versuch 4.3-9).

Die Polymerisation von Ethylen mit den wasserlöslichen Katalysatoren **1a,b** - **8a,b** führt zu nicht aggregierten Polyethylen-Nanopartikeldispersionen, wobei die Partikelgrößen laut dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) -Analyse im Bereich von 10 - 40 nm (**1a** - **8a**) und für die PEG-Komplexe **1b** - **8b** im Bereich von 20 - 50 nm liegen.

Die TEM-Aufnahmen (Abb. 4.16) zeigen klar definierte Nanokristalle mit einer relativ engen Größenverteilung und anisotroper Plättchenform. Außerdem produzieren die ein- und zweikernigen wasserlöslichen Komplexe vergleichbare Nanopartikel, die eine ähnliche anisotrope Form und Lamellendicke (9 - 10 nm) aufweisen. In der Abbildung 4.16 sind als Beispiel die mit dem einkernigen Anthryl-substituierten Komplex **2a** erhaltenen Polyethylen-Nanokristalle aus Versuch 4.2-4, Tabelle 4.2 und die mit dem zweikernigen Anthryl-substituierten Komplex **6a** hergestellten Nanopartikel aus Versuch 4.3-9, Tabelle 4.3 dargestellt. Die Erscheinung anderer Proben im TEM sind ähnlich bezüglich der Partikelform.



**Abb. 4.16.** TEM-Aufnahmen von mit den Komplexen a) **2a** (einkernig, Versuch 4.2-4) und b) **6a** (zweikernig, Versuch 4.3-9) hergestellten Polyethylen-Nanokristallen.

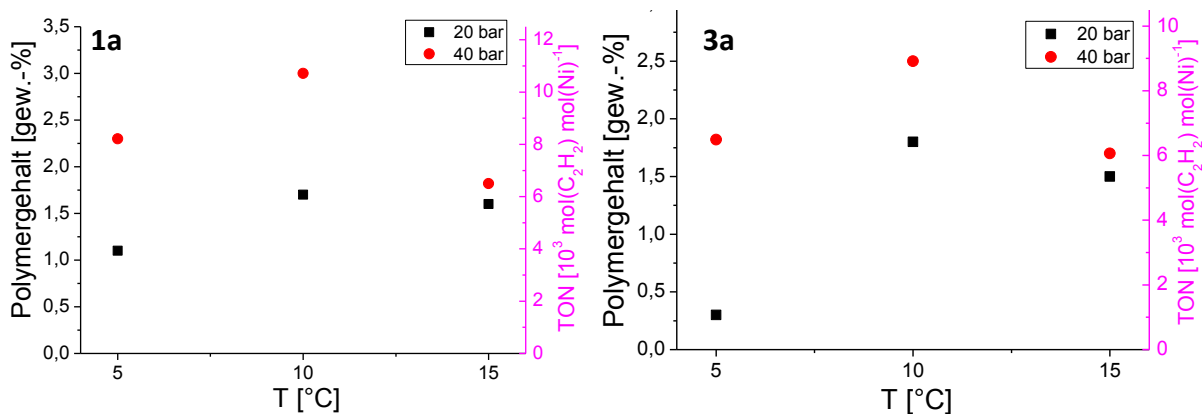
#### 4.2.4. Polymerisation von Ethylen mit wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen bei 20 bar Ethylen Druck im wässrigen Medium

Die Arbeit von Tong *et al.* zeigte, dass bei 15 °C und 20 bar Ethylen Druck mit dem wasserlöslichen Komplex **7a** in der Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium kein Polymer gebildet wird.<sup>71</sup> Die Herstellung von wässrigen Polyethylen-Nanokristalldispersion hochlinearen Polyethylens bei mildereren Polymerisationsbedingungen (niedriger Druck) kann aber von Interesse sein. Z. B. ist aus dieser Arbeit bekannt, dass bei einem Ethylen Druck von 20 bar und einer Polymerisationstemperatur von  $\geq 10$  °C kein Ethylenhydrat gebildet wird. Deswegen wurden die einkernigen Komplexe **1a** und **2a** sowie der zweikernige Komplex **3a** als Einkomponenten-Katalysatorvorstufen in der Polymerisation von Ethylen bei einem geringeren Ethylen Druck von 20 bar und unterschiedlichen Temperaturen in wässrigen Medien untersucht. Bei Temperaturen  $\geq 10$  °C, 20 bar Ethylen, tritt auch hier keine Bildung von Ethylenhydrat auf, während im Gegensatz zu den Arbeiten von Tong *et al.* Polymer gebildet wird. Allerdings war bei einer Temperatur  $< 10$  °C auch bei 20 bar Ethylen die Inhibierung der Clathratbildung selbst mit Additiven wie Polyethylenglykol (PEG,  $M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Ethylenglykol nicht möglich (Kapitel 4.2.2).

Bei einem Ethylen Druck von 20 bar sind die Produktivitäten und somit die Polymerausbeuten für die Komplexe **1a**, **2a** und **3a** bei allen untersuchten Polymerisationstemperaturen erwartungsgemäß niedriger als bei einem Ethylen Druck von 40 bar (Abb. 4.17). Dies kann mit einer niedrigeren Ethylenkonzentration in dem Polymerisationsgemisch bei 20 bar und somit am katalytisch aktiven Zentrum erklärt

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

werden. Die Partikelgrößen der hergestellten Polyethylen-Nanokristalle sind bei diesen Polymerisationsbedingungen ca. 20 nm (Tabelle 4.5).



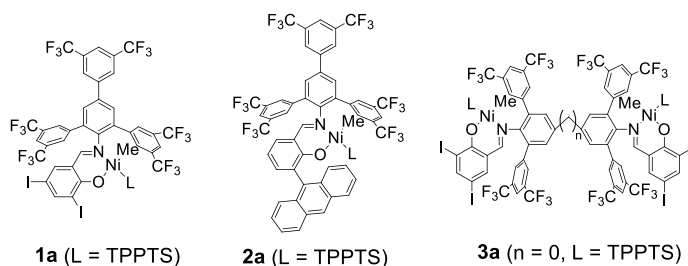
**Abb. 4.17.** Polymergehalt in der Dispersion und Produktivitäten der Komplexe **1a** (10  $\mu\text{mol}$ ; links) und **3a** (5  $\mu\text{mol}$ ; rechts) bei verschiedenen Temperaturen und Ethylen drücken nach 30 min Polymerisationszeit im wässrigen Medium.

Die Polymermikrostruktur wird nicht nur von dem Substitutionsmuster des Komplexes, sondern auch von den Polymerisationsbedingungen wie Temperatur und Druck bestimmt. Die Mikrostruktur der Polyethylene wurde mit Hilfe von quantitativer  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie analysiert. Der Verzweigungsgrad der mit dem Komplex **2a** bei 20 bar Ethylen druck hergestellten Polyethylene (2 Me-Verzw./1000C-Atome, Versuch 4.5-3) ist mehr als doppelt so hoch im Vergleich zu dem Verzweigungsgrad der bei 40 bar Ethylen unter sonst identischen Polymerisationsbedingungen erzeugten Polyethylene (Versuch 4.2-4). Im Gegensatz dazu polymerisiert der Komplex **1a** unabhängig vom Druck Ethylen zu linearem Polyethylen mit einem Verzweigungsgrad von 3 Me-Verzw./1000C-Atome (Versuch 4.2-2).

Der Ethylen druck und somit die Ethylenkonzentration haben einen großen Einfluss auf die Produktivität des Katalysators, jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Verzweigungsgrade der hergestellten Polyethylene. Der Einfluss des Ethylen druckes auf die Molekulargewichte der Polyethylene ist katalysatorabhängig. Die Molekulargewichte der bei 20 bar Ethylen druck und 10 °C mit den Komplexen **1a** und **3a** hergestellten Polyethylene sind minimal höher als die Molekulargewichte, der bei 40 bar Ethylen druck unter sonst identischen Polymerisationsbedingungen erzeugten Polymere ( $M_n$  ca.  $2.5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  vs.  $1.5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , Tabelle 4.5). Im Gegensatz dazu produziert der Komplex **2a** bei einer Temperatur von 10 °C und einem Ethylen druck von 40 bar hochlineares Polyethylen mit

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

doppelt so hohem Molekulargewicht ( $M_n = 4.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , Versuch 4.2-4) als bei 20 bar (Versuch 4.5-3).



**Tabelle 4.5.** Polymerisationsergebnisse mit Komplexen **1a**, **2a** und **3a** bei einem Ethylen druck von 20 bar.<sup>a</sup>

Ver- such	Kat.	T [°C]	Ausbeute (PE) [g]	TON <sup>c</sup> [10 <sup>3</sup> ]	$M_n^d$ [10 <sup>5</sup> g/mol]	$M_w/M_n^d$	$T_m^e$ [°C]	$\chi^e$ [%]	Partikel- größe <sup>f</sup> [nm]	Verzw./ 1000 C <sup>g</sup>
4.5-1	<b>1a</b>	15	1.6	5.7	2.2	1.6	137 (134)	75 (52)	20	n.e.
4.5-2	<b>1a</b>	10	1.7	6.1	2.5	1.6	141 (137)	74 (52)	23	3
4.5-3	<b>2a</b>	10	0.9	3.2	2.0	1.9	139 (137)	86 (53)	22	2
4.5-4 <sup>b</sup>	<b>2a</b>	5	1.36	4.9	2.9	1.3	142 (140)	82 (58)	15	n.e.
4.5-5	<b>3a</b>	15	1.5	5.4	1.2	1.8	138 (135)	77 (58)	22	n.e.
4.5-6	<b>3a</b>	10	1.8	6.4	2.2	1.6	137 (134)	72 (55)	21	n.e.
4.2-2 <sup>h</sup>	<b>1a</b>	10	3.0	10.7	1.7	1.7	136 (134)	87 (54)	12	3
4.2-4 <sup>h</sup>	<b>2a</b>	10	2.64	9.4	4.2	1.4	144 (142)	98 (55)	6	< 0.7
4.3-2 <sup>h</sup>	<b>3a</b>	10	2.5	8.9	1.5	1.5	140 (137)	73 (56)	13	2

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 10  $\mu\text{mol}$  (**1a** und **2a**) bzw. 5  $\mu\text{mol}$  (**3a**) Katalysatorvorstufe, 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 750 mg SDS, 20 bar  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 30 min. <sup>b</sup> Additive: 0.5 gew.-% PEG, 1 gew.-% Ethylenglykol; Ethylenhydratbildung beobachtet. <sup>c</sup>  $\text{mol}(\text{C}_2\text{H}_4) \times \text{mol}(\text{Ni})^{-1}$ . <sup>d</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>e</sup> Gefälltes Polymer; bestimmt aus DSC: 1. Aufheizkurve (2. Aufheizkurve);  $\chi$  = Kristallinität. <sup>f</sup> Volumengemittelt, mit DLS bestimmt. <sup>g</sup> Bestimmt aus  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (130 °C,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ); ausschließlich Methylverzweigungen. <sup>h</sup> 40 bar  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Additive: 0.5 gew.-% PEG, 1 gew.-% Ethylenglykol.

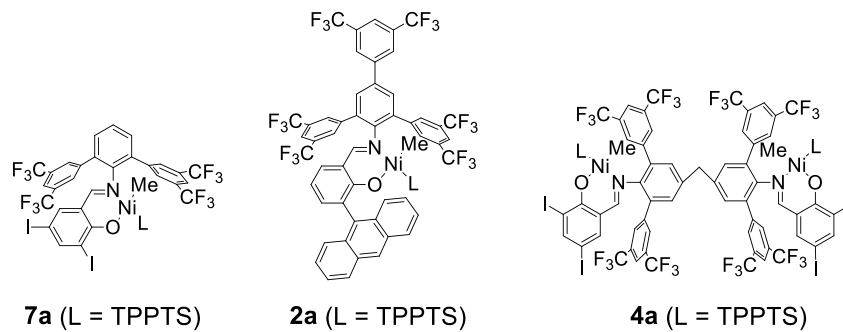
Die Schmelzpunkte und Kristallinitäten der bei 20 bar erhaltenen Polyethylene sind den bei 40 bar ermittelten ähnlich und zeigen somit ebenfalls die typischen thermischen Eigenschaften von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) (Kapitel 4.2.3).

Folglich kann bei einem Ethylen druck von 20 bar und einer Polymerisationstemperatur von 10 °C Ethylen ebenfalls zu hochmolekularen hochlinearen Polyethylen-Nanokristalldispersion polymerisiert werden. Allerdings sind bei diesen Polymerisationsbedingungen Einbußen hinsichtlich der Katalysatorproduktivität und Molekulargewichte der Polyethylene im

Vergleich zu 40 bar Ethylen zu erwarten. Bei niedrigeren Ethylendrücken (10 bar) wurde kein Polyethylen erhalten, was vermutlich an der zu geringen Ethylenkonzentration bei diesen Polymerisationsbedingungen liegt.

##### 4.2.5. Ethylenpolymerisation in Anwesenheit von Dimethylformamid und in reinem Deuteriumoxid

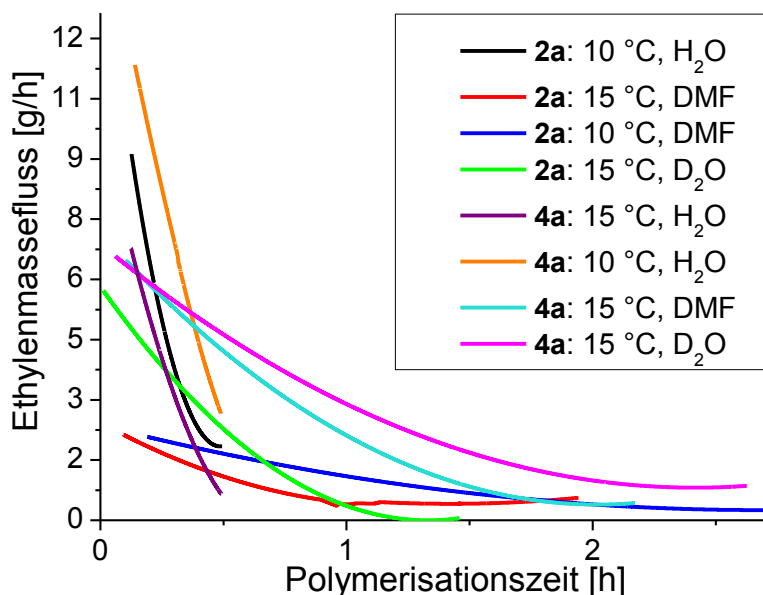
Es besteht ein großes Interesse an der Entwicklung aktiver wasserlöslicher Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe, die in wässrigen Medien eine höhere Stabilität über die Zeit aufweisen und eine höhere Katalysatorproduktivität, d.h. die Menge hergestellten Polymers pro Nickelzentrum, aufweisen. Eine alternative Möglichkeit, um eine höhere Stabilität über die Zeit und eine höhere Katalysatorproduktivität zu erreichen ist eine Polymerisation in Anwesenheit von Additiven. Aus der Arbeit von Tchernook *et al.* geht eine hohe Katalysatorlebensdauer von mehreren Stunden für den einkernigen literaturbekannten Komplex **7a** (Abb. 4.18) bei der Polymerisation von Ethylen in wässrigen Medien in Anwesenheit von Dimethylformamid (DMF) hervor.<sup>72</sup> Zudem wurden ähnliche Katalysatorlebenszeiten für die Polymerisation in reinem Deuteriumoxid bei sonst identischen Bedingungen beobachtet. Dies ist vermutlich auf eine schwache Koordination von DMF am Metallzentrum zurückzuführen bzw. auf den geringeren pD-Wert von D<sub>2</sub>O im Vergleich zum pH-Wert von H<sub>2</sub>O und eine daraus resultierende langsame Deuterolyse. Diese Untersuchungen beschränkten sich jedoch bislang lediglich auf den Komplex **7a** und eine Polymerisationstemperatur von 15 °C. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der einkernige Anthryl-substituierte Komplex **2a** und der Methylen-verbrückte (n = 1) zweikernige Diiod-substituierte Komplex **4a** (Abb. 4.18) in der Polymerisation von Ethylen bei tiefen Polymerisationstemperaturen mit dem Zusatz von DMF sowie in D<sub>2</sub>O als Polymerisationsmedium untersucht. Die Polymerisation von Ethylen mit den wasserlöslichen Katalysatoren **2a** und **4a** führt in Anwesenheit von DMF und in Deuteriumoxid als Polymerisationsmedium zu kolloidal stabilen Polyethylen-Nanopartikeldispersion, wobei die Partikelgrößen laut dynamischer Lichtstreuung (DLS) im Bereich von 20 - 60 nm liegen (Tabelle 4.6).



**Abb. 4.18.** Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-TPPTS-Komplexe **2a**, **4a** und **7a**.

Die Stabilität der wasserlöslichen Katalysatoren über die Zeit wurde durch die Detektion des Ethylenverbrauchs (Masseflussaufzeichnung) während der Polymerisation untersucht. Eine vollständige Deaktivierung des Komplexes wurde angenommen, sobald kein Ethylen mehr in der Polymerisation verbraucht wurde. Aus den Masseflussaufzeichnungen geht eine deutlich geringe Aktivität zu Beginn der Polymerisation, aber eine längere Polymerisationsdauer der beiden Katalysatoren **2a** und **4a** in Anwesenheit von DMF sowie in der Polymerisation in reinem D<sub>2</sub>O im Vergleich zu den Polymerisationen in reinem wässrigem Medium hervor (Abb. 4.19). Allerdings ist ein signifikanter Unterschied in der Lebensdauer zwischen dem einkernigen Anthryl-substituierten Komplex **2a** und dem zweikernigen Diiod-substituierten Komplex **4a** zu beobachten.

Der einkernige Anthryl-substituierte Komplex **2a** weist bei einer Polymerisationstemperatur von 15 °C in Anwesenheit von DMF eine Lebensdauer von ca. 35 min auf, was in etwa der Lebensdauer bei 10 °C ohne den Zusatz von DMF entspricht (Kapitel 4.2.3). In der Polymerisation bei 10 °C in Anwesenheit von DMF ist der Komplex **2a** für ca. 2 Stunden aktiv, was eine deutlich längere Lebensdauer im Vergleich zu der Polymerisation ohne DMF darstellt. Diese längere Polymerisationszeit in Anwesenheit von DMF führt aber zu keiner höheren Katalysatorproduktivität ( $4.3 \times 10^3$  TO bei 15 °C, Versuch 4.6-1 und  $8.8 \times 10^3$  TO bei 10 °C, Versuch 4.6-2) im Vergleich zu der Polymerisation ohne DMF ( $9.4 \times 10^3$  TO bei 10 °C, Versuch 4.2-4).



**Abb. 4.19.** Stabilität der Komplexe **2a** und **4a** über die Zeit in der Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium bei 40 bar Ethylen druck mit dem Zusatz von DMF und in reinem  $D_2O$  (Masseflussaufzeichnungen). Die Masseflussaufzeichnungen wurden für den Vergleich mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet.<sup>58</sup>

Ein ähnliches Verhalten des einkernigen Anthryl-substituierten Komplexes **2a** wurde in der Polymerisation von Ethylen in Deuteriumoxid bei 15 °C und 40 bar Ethylen beobachtet. Die Katalysatorlebenszeit verlängert sich auf 55 Minuten, wobei eine Produktivität von  $7.0 \times 10^3$  TO erhalten wurde (Versuch 4.6-3). Dies entspricht einer deutlich längeren Katalysatorlebensdauer sowie einer höheren Produktivität im Vergleich zu den Polymerisationen in reinem wässrigem Medium unter sonst identischen Bedingungen (15 °C und 40 bar Ethylen). Allerdings wird bei der Polymerisation im wässrigen Medium bei 10 °C eine deutlich höhere Produktivität bei einer halb so langen Polymerisationszeit erreicht (Versuch 4.2-4). Eine Polymerisation bei 10 °C und 40 bar Ethylen druck in Deuteriumoxid war mit keinem der Komplexe möglich, da auch in Anwesenheit von PEG und Ethylenglykol eine sofortige Clathratbildung beobachtet wurde.

Im Gegensatz dazu weist der Methylen-verbrückte ( $n = 1$ ) zweikernige Diiod-substituierte Komplex **4a** in der Polymerisation von Ethylen in Anwesenheit von DMF bei 15 °C eine deutlich längere Lebensdauer von ca. 100 Minuten auf (Abb. 4.19). Die Produktivität ( $18.3 \times 10^3$  TO, Versuch 4.6-4) des Komplexes ist nach dieser langen Polymerisationszeit deutlich höher im Vergleich zu der Polymerisation ohne DMF nach 30 min ( $7.5 \times 10^3$  TO, Versuche 4.3-3 und 4.3-4). Die Polymerisation bei 10 °C mit dem zweikernigen Komplex **4a** in

Anwesenheit von DMF wurde nach 15 min beendet, da eine Bildung von Ethylenhydrat beobachtet wurde (Versuch 4.6-5). Trotz der kurzen Polymerisationszeit wurde eine relativ hohe Produktivität von  $7.2 \times 10^3$  TO ermittelt.

**Tabelle 4.6.** Polymerisationsergebnisse mit den Komplexen **2a** und **4a** mit Zusatz von Dimethylformamid (DMF) und in D<sub>2</sub>O als Polymerisationsmedium.<sup>a</sup>

Versuch	Kat.	SDS [g]	T [°C]	Zeit [h]	Ausbeute (PE) [g]	TON <sup>e</sup> [10 <sup>3</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>f</sup> [10 <sup>5</sup> g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>f</sup>	T <sub>m</sub> <sup>g</sup> [°C]	χ <sup>g</sup> [%]	ϕ <sup>h</sup> [nm]
4.6-1	<b>2a</b> <sup>b</sup>	1.0	15	2	1.2	4.3	2.1	1.5	137 (134)	83 (71)	36
4.6-2	<b>2a</b> <sup>b,c</sup>	1.0	10	4	2.5	8.8	2.0	1.7	137 (135)	86 (68)	17
4.6-3	<b>2a</b> <sup>d</sup>	13.0	15	2	1.97	7.0	2.5	2.0	134 (134)	75 (58)	19
4.6-4	<b>4a</b> <sup>b</sup>	6.0	15	3	5.12	18.3	3.6	1.7	140 (134)	86 (51)	60
4.6-5	<b>4a</b> <sup>b,c</sup>	8.0	10	0.25	2.01	7.2	3.0	1.4	137 (133)	86 (64)	32
4.6-6	<b>4a</b> <sup>d</sup>	12	15	3	5.32	19.0	3.1	1.8	141 (137)	70 (56)	45
4.2-3	<b>2a</b>	0.75	15	0.5	1.15	4.1	2.1	1.4	139 (138)	80 (56)	20
4.2-4	<b>2a</b> <sup>c</sup>	0.75	10	0.5	2.64	9.4	4.2	1.4	144 (142)	98 (55)	6
4.3-3	<b>4a</b>	0.75	15	0.5	2.1	7.5	2.2	1.8	141 (137)	77 (56)	36
4.3-4	<b>4a</b> <sup>c</sup>	0.75	10	0.5	3.5	12.5	4.3	1.5	139 (137)	73 (54)	23

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 10 μmol (**2a**) bzw. 5 μmol (**4a**) Katalysatorvorstufe, 100 mL H<sub>2</sub>O, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. <sup>b</sup> 1.2 mL DMF. <sup>c</sup> Additive: 0.5 gew.-% PEG, 1 gew.-% Ethylenglykol. <sup>d</sup> 100 mL D<sub>2</sub>O. <sup>e</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup>. <sup>f</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>g</sup> Gefälltes Polymer; bestimmt aus DSC: 1. Aufheizkurve (2. Aufheizkurve); χ = Kristallinität. <sup>h</sup> Volumengemittelte Partikelgröße bestimmt mittels DLS.

Bei der Polymerisation von Ethylen mit Komplex **4a** in purem D<sub>2</sub>O wurde eine Lebensdauer von ca. 110 Minuten beobachtet (Abb. 4.19). Hierbei wurde eine Produktivität von  $19.0 \times 10^3$  TO (Versuch 4.6-6) erreicht, diese übertrifft sogar die Katalysatorproduktivität in Anwesenheit von DMF.

Die Anwesenheit von Dimethylformamid während der Polymerisation sowie Deuteriumoxid als Polymerisationsmedium scheinen einen ähnlichen Einfluss auf die Produktivität und Katalysatorlebensdauer zu haben. Allerdings hängt dieser Einfluss von dem eingesetzten Komplex ab. Vermutlich ist insbesondere das Substitutionsmuster am Komplex entscheidend. Während der sterisch anspruchsvolle Anthryl-substituierte Komplex **2a** lediglich eine geringe Lebenszeitverlängerung bei gleichbleibenden Produktivitäten aufweist, zeigt der Diiod-substituierte Komplex **4a** (und **7a**, Ergebnisse aus der Arbeit von Alexandra

Tchernook)<sup>72</sup> eine signifikante Verlängerung der Lebenszeit sowie eine deutliche Zunahme der Produktivität.

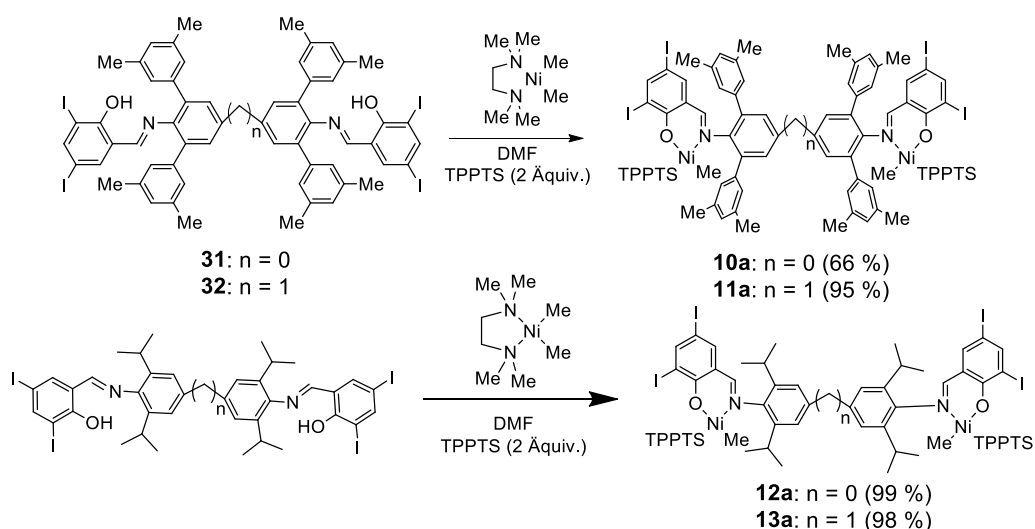
Die mit dem einkernigen Anthryl-substituierten Komplex **2a** produzierten Polyethylene weisen unabhängig vom Reaktionsmedium bei 15 °C identische Molekulargewichte auf ( $M_n = \text{ca. } 2.0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , Versuche 4.6-1 bis 4.6-3). Diese Molekulargewichte sind halb so groß wie das Molekulargewicht des bei 10 °C im wässrigen Medium erhaltenen Polyethylens ( $M_n = 4.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , Versuch 4.2-4). Im Gegensatz dazu sind die Molekulargewichte der mit dem Komplex **4a** in Anwesenheit von DMF bei 15 °C sowie in reinem D<sub>2</sub>O erhaltenen Polyethylene mit ca.  $3.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  (Versuche 4.6-4 und 4.6-6) signifikant höher als das Molekulargewicht des in reinem wässrigem Medium bei sonst identischen Polymerisationsbedingungen hergestellten Polyethylens ( $M_n = 2.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , Versuch 4.3-3). Die Anzahl an Methylverzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome wird durch den Zusatz von DMF nicht beeinflusst und ist unabhängig vom Polymerisationsmedium unter sonst identischen Polymerisationsbedingungen vergleichbar. Außerdem weisen die mit den Komplexen **2a** und **4a** produzierten Polyethylene bei den Polymerisationen im reinen wässrigen Medium, in reinem Deuteriumoxid sowie in Anwesenheit von DMF identische thermische Eigenschaften auf.

Detaillierte Untersuchungen zu den Polymerisationen mit dem einkernigen literaturbekannten Diiod-substituierten Komplex **7a** in Anwesenheit von diversen Additiven sowie in reinem D<sub>2</sub>O wurden im Rahmen der Dissertation von Alexandra Tchernook durchgeführt.<sup>72</sup> Im Gegensatz zu den mit **7a** deutlich erhöhten Produktivitäten sowohl in Gegenwart von DMF wie in D<sub>2</sub>O konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die hier untersuchten Komplexe lediglich für den zweikernigen Komplex **4a** eine erhöhte Produktivität beobachtet werden.



#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

Die Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-TPPTS-Komplexe **10a** - **13a** wurden in einer einstufigen Reaktion aus dem jeweiligen Salicylaldiminliganden und 2 Äquivalenten [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] in Gegenwart von 2 Äquivalenten des wasserlöslichen labilen Liganden Triphenylphosphintrisulfonat (L = TPPTS) in abs. DMF als Lösungsmittel hergestellt (Abb. 4.22). Dabei entweicht jeweils eine am Metall gebundene Methylgruppe pro Ni(II)-Zentrum als Methan. Die kristallinen orangen bis roten Komplexverbindungen konnten in einer Ausbeute von 66 % bis 99 % als DMF Addukt isoliert werden. Das in der Synthese als Lösungsmittel eingesetzte DMF koordiniert vermutlich an den Natrium-Gegenionen des TPPTS-Liganden.<sup>28,47,56b</sup>



**Abb. 4.22.** Synthese der zweikernigen, elektronenreich-substituierten  $\kappa^2$ -(N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-TPPTS-Komplexe **10a** - **13a**.

Die Komplexe wurden mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Erscheinen nur eines Signals für die Ni-Methyl-Gruppe sowohl im <sup>1</sup>H- wie auch im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Komplexe zeigt, dass jeweils nur eine Ni-Methyl-Spezies bzw. nur ein Isomer vorliegt. Die Ni(II)-Methyl-Resonanzen der TPPTS-Komplexe befinden sich in dem Bereich von -1.29 bis -1.37 ppm in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CD<sub>3</sub>OD Lösung. In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren findet sich ein dominantes Signal bei 31.5 - 31.8 ppm für das koordinierte TPPTS und ein weiteres kleines Signal bei -4.29 ppm, das dem teilweise dissoziierten freien Phosphin zugeordnet werden konnte. Die teilweise Dissoziation des labilen Phosphinliganden tritt beim Lösen der Komplexe in CD<sub>3</sub>OD auf und wurde bereits bei **7a** und **8a** beobachtet.<sup>28</sup>

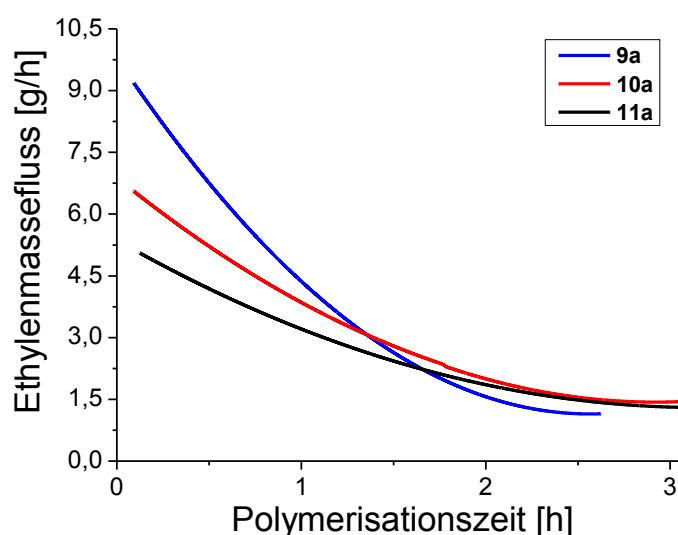
#### 4.3.2. Polymerisation von Ethylen mit elektronenreich-substituierten wasserlöslichen Komplexen in wässrigen Medien

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten wasserlöslichen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe **10a** - **13a** (Abb. 4.22) wurden als Einkomponenten-Katalysatorvorstufen für die Polymerisation von Ethylen bei geringen Polymerisationstemperaturen im wässrigen Medium untersucht. In allen Polymerisationsexperimenten wurden in Abwesenheit organischer Lösungsmittel und in Anwesenheit von Natriumdodecylsulfat (SDS) als Tensid bei 40 bar Ethylendruck und 15 °C Polymerisationstemperatur transparente Polyethylen dispersionen erhalten, ohne dass Ethylenhydratbildung beobachtet wurde. In den Polymerisationsexperimenten bei 40 bar Ethylendruck und 10 °C wurden zusätzlich Additive wie PEG und Ethylenglykol eingesetzt, die die Bildung von Ethylenhydrat inhibieren (siehe Kapitel 4.2.2). Mit allen Komplexen wurden nicht aggregierte Polyethylen-Nanopartikeldispersionen in der Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium erhalten. Dabei liegen die Partikelgrößen laut dynamischer Lichtstreuung (DLS) < 20 nm für die Komplexe **9a**, **12a** und **13a**. Die zweikernigen Komplexe **10a** und **11a** produzierten hingegen Polyethylenpartikel mit einer Partikelgröße von 20 bis 40 nm (Tabelle 4.7).

Die Produktivitäten der wasserlöslichen Methyl-substituierten Komplexe **9a** und **10a** liegen bei einer Polymerisationstemperatur von 15 °C um ca.  $6 \times 10^3$  TO (Abb. 4.23; Versuche 4.7-1 und 4.7-7). Im Vergleich dazu weist der Methylen-verbrückte zweikernige Komplex **11a** eine höhere Produktivität von  $8.5 \times 10^3$  TO bei identischen Polymerisationsbedingungen auf (Versuch 4.7-4). Bei einer Verringerung der Polymerisationstemperatur auf 10 °C erhöht sich die Produktivität aller Komplexe **9a** - **13a**. Dabei wird eine maximale absolute Produktivität von bis  $25.2 \times 10^3$  TO nach einer Polymerisationszeit von 3.5 Stunden mit dem einkernigen Methyl-substituierten Komplex **9a** erreicht (Abb. 4.23; Versuch 4.7-9). Diese hohe Produktivitäten ( $> 20.0 \times 10^3$  TO) wurden mit allen bekannten Salicylaldiminato Nickel-Komplexen unter vergleichbaren Bedingungen bisher nicht beobachtet.



Auch mit den Komplexen **9a** - **11a** wurde die Stabilität der wasserlöslichen Katalysatoren über die Zeit durch die Detektion des Ethylenverbrauchs (Masseflussaufzeichnung) während der Polymerisation untersucht. Eine vollständige Deaktivierung des Katalysators und somit das Ende der Katalysatorlebenszeit wurde angenommen, sobald kein Ethylen mehr in der Polymerisation verbraucht wurde. Aus den Masseflussaufzeichnungen geht ein deutlich höherer Ethylenverbrauch zu Beginn der Polymerisation mit dem Komplex **9a** im Vergleich zu den zweikernigen Komplexen **10a** und **11a** hervor (Abb. 4.24). Diese Aktivität nimmt jedoch vergleichsweise rapide ab und der Komplex **9a** ist nach ca. 2.5 Stunden vollständig deaktiviert. Die beiden Methyl-substituierten zweikernigen Komplexe **10a** und **11a** weisen eine etwas längere Polymerisationslebensdauer von ca. 3 Stunden auf. Zudem sind die zweikernigen wasserlöslichen Komplexe **10a** und **11a** im wässrigen Medium über einen deutlich längeren Zeitraum (ca. 3 h) stabil als die äquivalenten lipophilen Komplexen **10c** und **11c** in toluolischer Lösung (ca. 2 h; Kapitel 3.3.2).

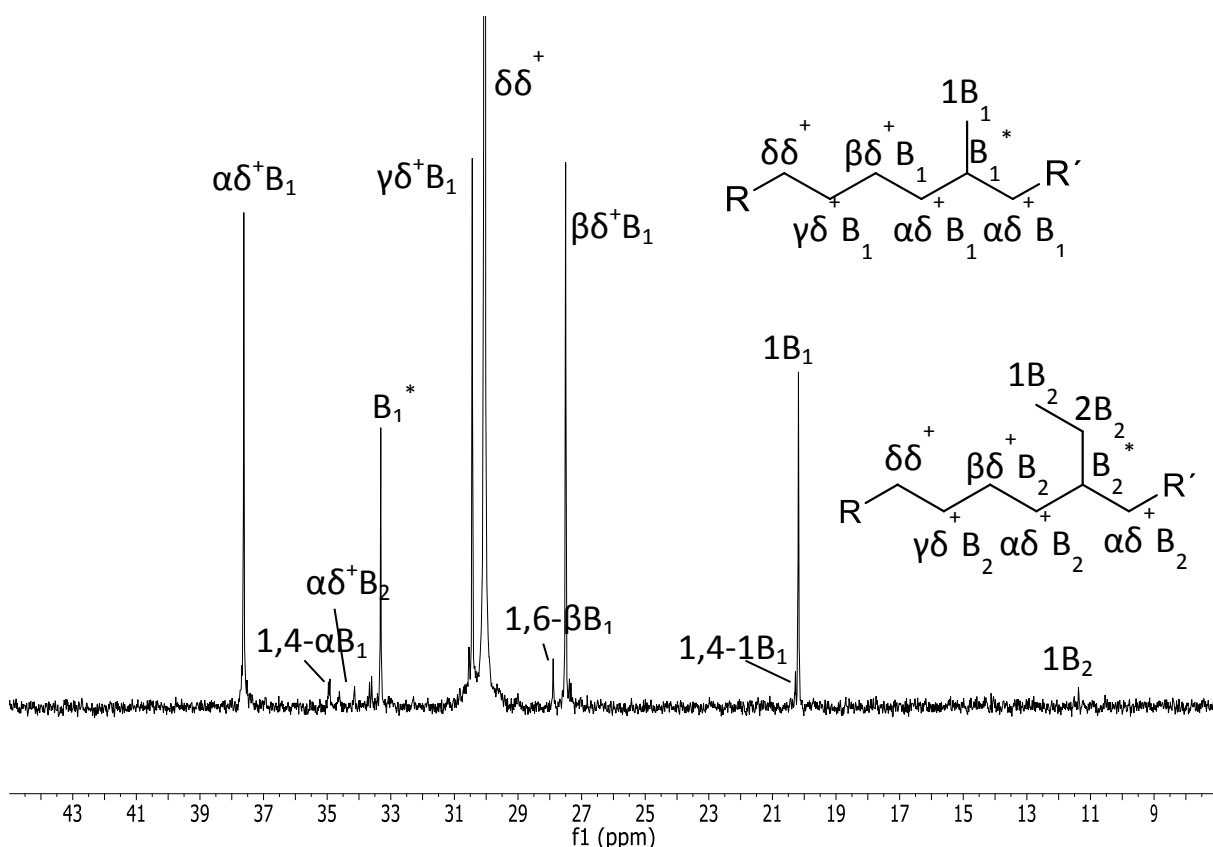


**Abb. 4.24.** Stabilität der Komplexe **9a** - **11a** über die Zeit in der Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium bei 40 bar Ethylendruck und 10 °C (Masseflussaufzeichnungen). Die Masseflussaufzeichnungen wurden für den Vergleich mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet.<sup>58</sup>

Die Polymermikrostruktur wird durch die Polymerisationsbedingungen und das Substitutionsmuster der Komplexe beeinflusst. Es ist literaturbekannt, dass Komplexe mit elektronenreichen Substituenten Polyethylen mit niedrigen Molekulargewichten und zahlreichen Verzweigungen herstellen (siehe Einleitung, Kapitel 1.1.1).<sup>17</sup> Die Mikrostruktur der Polyethylene wurde mit Hilfe von quantitativer  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie analysiert.

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

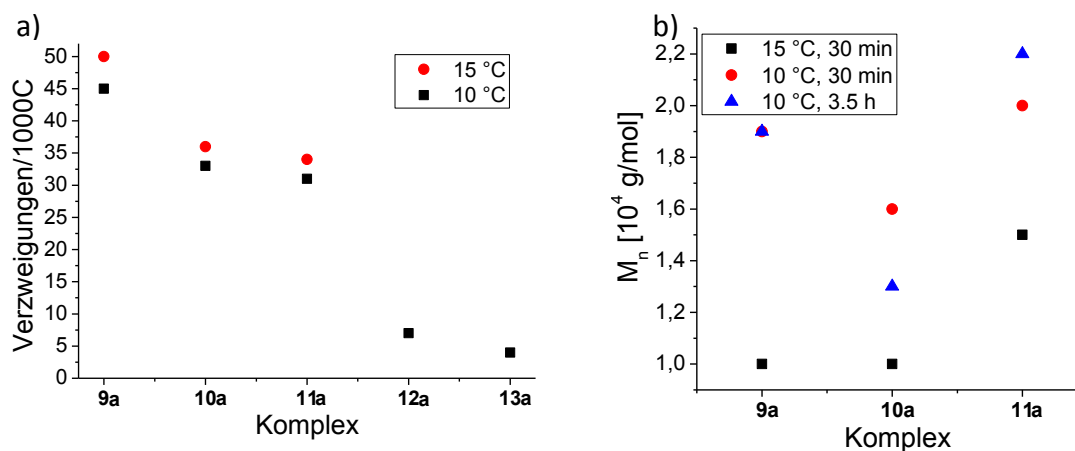
Ein charakteristisches  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum eines mit dem Komplex **11a** gewonnenen Polyethylens ist in Abb. 4.25 gezeigt. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt ein Hauptsignal des Methylen-Rückgrates ( $\delta\delta^+$ ) und einen charakteristischen Signalsatz für Methyl-Verzweigungen. Zudem sind Signale für benachbarte Methyl-Verzweigungen ( $1,4\text{-}\alpha\text{B}_1$  und  $1,6\text{-}\beta\text{B}_1$ ) vorhanden. Auf Grund der geringen Anzahl an Ethyl-Verzweigungen sind lediglich deren Methyl- und die direkt benachbarten Methylengruppen ( $1\text{B}_2$  und  $\alpha\delta^+\text{B}_2$ ) im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zu finden.



**Abb. 4.25.** Charakteristisches  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $151\text{ MHz}$ ) eines stark verzweigten Polyethylens (Versuch 4.7-4). Signalzuordnung nach J. C. Randall.<sup>59</sup>

Der Methyl-substituierte einkernige Komplex **9a** ist dafür bekannt Polyethylen mit einer hohen Anzahl an Verzweigungen (50 Verzwe./1000C, Versuch 4.7-7) zu produzieren.<sup>47</sup> Die beiden Methyl-substituierten zweikernigen Komplexe **10a** und **11a** erzeugen hingegen Polyethylen mit einem geringeren Verzweigungsgrad von etwa 30 bis 36 Verzweigungen/1000C-Atome (Abb. 4.26 oder Tabelle 4.7). Die Verknüpfung der *N*-Aryl-Reste in der *p*-Position hat somit eine Erniedrigung des Verzweigungsgrades zur Folge. Die

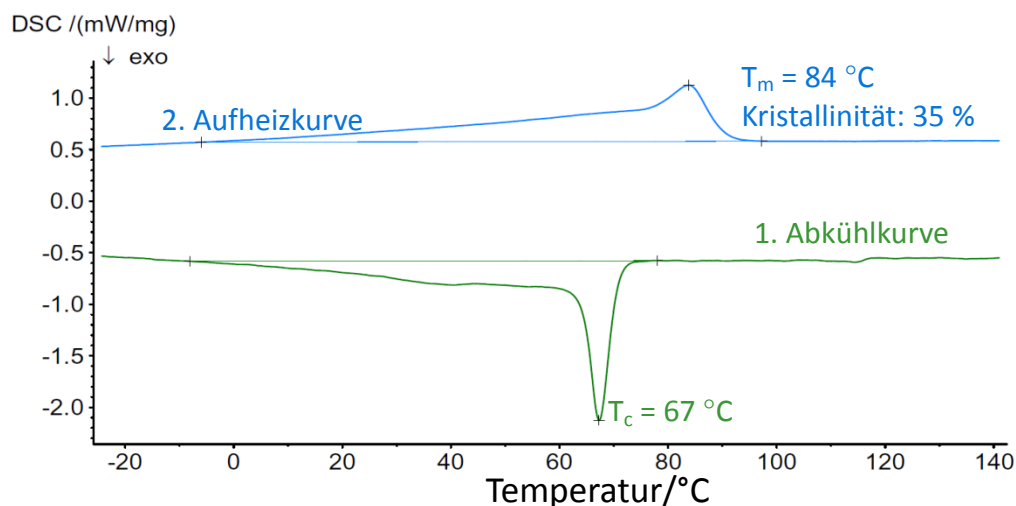
Polymerisationstemperatur hat in diesem niedrigen Bereich (10 bzw. 15 °C) nur einen geringen Einfluss auf den Verzweigungsgrad des Polyethylens (Abb. 4.26).



**Abb. 4.26.** a) Verzweigungsgrade der mit verschiedenen wasserlöslichen Komplexen **9a** - **13a** bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen hergestellten Polyethylenen. b) Polymermolekulargewichte ( $M_n$ ) für die TPPTS Komplexe **9a** - **11a** bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen und Polymerisationszeiten (40 bar Ethylendruck).

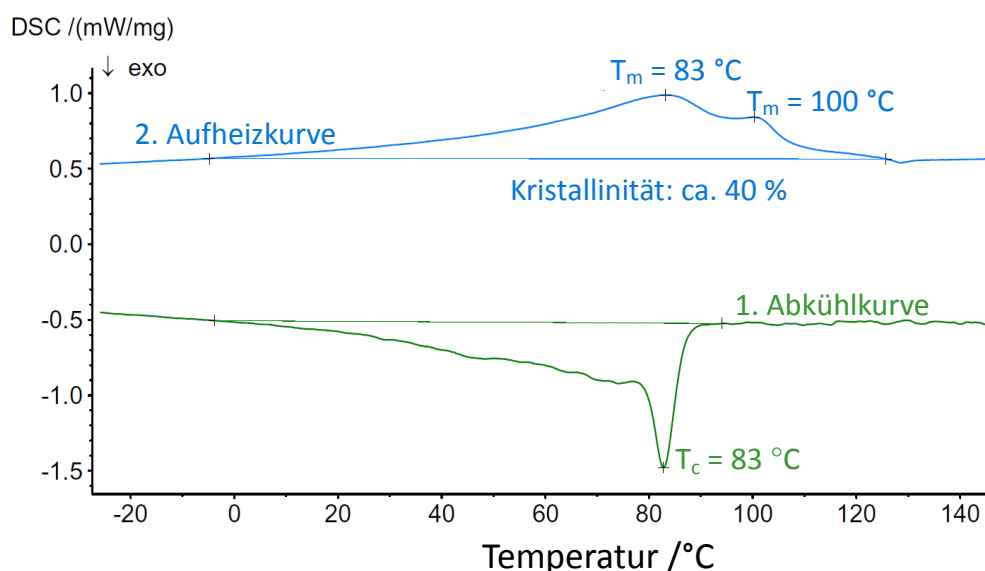
Die Molekulargewichte der hergestellten Polyethylene erhöhen sich mit der Erniedrigung der Polymerisationstemperatur von 15 °C auf 10 °C, da die  $\beta$ -H-Eliminierung und somit die Kettenübertragung verringert wird (Abb. 4.26b). Dadurch wurden mit den elektronenreich-substituierten Komplexen **9a** - **11a** Polyethylene mit Molekulargewichten im Bereich von  $1.6 - 2.2 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C erhalten (Tabelle 4.7). Die Molekulargewichtsverteilungen der mit den Komplexen **9a** - **11a** hergestellten Polyethylene sind mit  $M_w/M_n$  2.2 - 4.5 deutlich breiter als bei den elektronenarm-substituierten Komplexen ( $M_w/M_n$  1.3 - 1.6; Kapitel 4.2.3).

Auf Grund des hohen Verzweigungsgrades besitzen diese Polymere einen sehr breiten Schmelzbereich von 0 °C bis zu 130 °C mit einem Maximum in dem Bereich von 75 - 85 °C (Abb. 4.27 und Abb. 4.28). Die in Tabelle 4.7 angegebenen Schmelzpunkte entsprechen dem Maximum der zweiten DSC-Aufheizkurve. Die gemessenen Kristallinitäten sind auf Grund des sehr breiten Schmelzbereiches mit einem großen Fehler behaftet. Sie dienen lediglich als Anhaltspunkt.



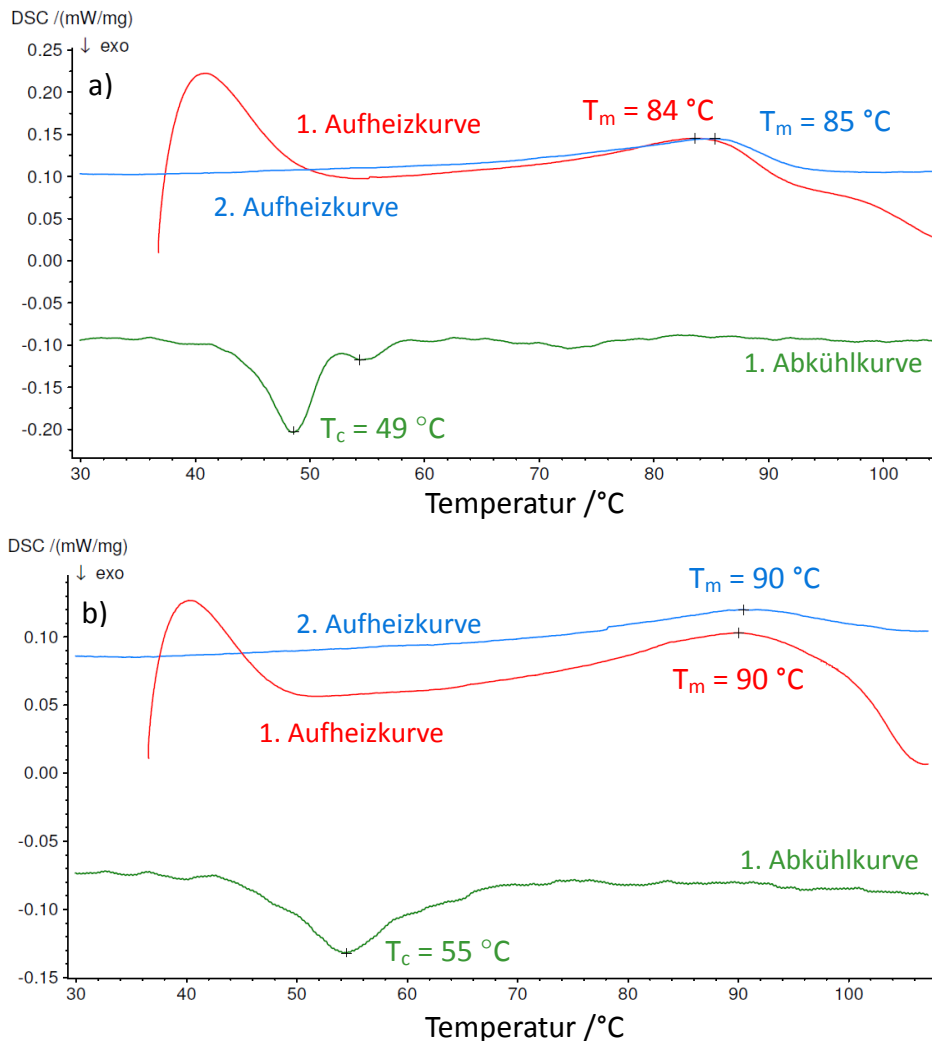
**Abb. 4.27.** Charakteristische DSC-Kurve für die mit dem Komplex **9a** bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C und 40 bar Ethylen erhaltenen Polyethylen-Nanopartikel (gefälltes Polymer, Versuch 4.7-8).

Die mit den zweikernigen Komplexen **10a** und **11a** erhaltenen Polyethylene weisen zusätzlich ein zweites Maximum bei höheren Schmelztemperaturen von ca. 100 - 110 °C auf (Abb. 4.28). Zudem besitzen diese Polyethylene eine deutlich höhere Kristallisationstemperatur von  $T_c = 81 - 94\text{ °C}$  (Versuche 4.7-1 bis 4.7-6) im Vergleich zu den mit dem einkernigen Komplex **9a** produzierten Polyethylenen ( $T_c = 62 - 70\text{ °C}$ ; Versuche 4.7-7 bis 4.7-9). Dies kann auf den geringeren Verzweigungsgrad der mit den Komplexen **10a** und **11a** produzierten Polyethylene zurückgeführt werden.



**Abb. 4.28.** Charakteristische DSC-Kurve für die mit dem Komplex **10a** bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C und 40 bar Ethylen erhaltenen Polyethylen-Nanopartikel (gefälltes Polymer, Versuch 4.7-2).

Außerdem wurde das Schmelzverhalten der ursprünglich erhaltenen Polyethyldispersionen mittels DSC-Messungen untersucht. Dabei weisen alle mit den Komplexen **9a** - **11a** hergestellten Polyethyldispersionen einen sehr breiten Schmelzbereich mit einer Schmelztemperatur von 85 °C (Komplex **9a**) bzw. 90 °C auf (Komplex **11a**) (Abb. 4.29). Diese Schmelzpunkte stimmen mit den Schmelzpunkten der entsprechend gefällten Polymere überein.



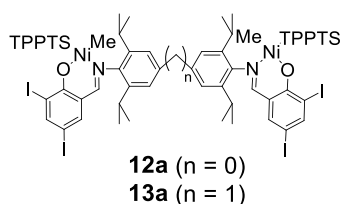
**Abb. 4.29.** Charakteristische DSC-Kurven für die mit dem Komplex **9a** (a) und **11a** (b) bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C und 40 bar Ethylen erhaltenen Polyethyldispersionen (Versuch 4.7-9 und 4.7-6).

Aus den Abkühlkurven der DSC-Messungen an den Dispersionen geht eine hohe Unterkühlung mit einer Kristallisationstemperatur von 49 °C (Komplex **9a**) bzw. 55 °C (Komplex **11a**) hervor. Dieser hohe Grad an Unterkühlung kann auf die homogene Nukleierung in den einzelnen geschmolzenen Partikeln (=Polymertröpfchen) der Dispersion

#### 4. Wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Komplexe

im Gegensatz zu der heterogenen Nukleierung in dem gefällten Polymer zurückgeführt werden.<sup>47,73</sup> Aus den DSC-Messungen an den Dispersionen geht hervor, dass die Schmelzpunkte sowie die Kristallisationspunkte der mit den zweikernigen Methyl-substituierten Komplexen **10a** und **11a** produzierten Polyethylen-Nanopartikeldispersionen geringfügig höher sind im Vergleich zu den Polyethylenpartikeln, die mit dem einkernigen analogen Komplex **9a** erhalten wurden (Abb. 4.29). Dies kann auf den geringeren Verzweigungsgrad der mit den Komplexen **10a** und **11a** produzierten Polyethylene zurückgeführt werden.

Die Isopropyl-substituierten Komplexe **12a** und **13a** zeigten in der Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium generell eine sehr niedrige Produktivität, aber lange Katalysatorlebenszeiten (Tabelle 4.8). Nach einer Polymerisationszeit von 3 Stunden wurde eine Ausbeute von 2.6 g und somit eine Produktivität von  $9.2 \times 10^3$  TO mit dem Methylverbrückten Komplex **13a** erreicht (Versuch 4.8-4). Die Produktivität des Aryl-Aryl-verknüpften Komplexes **12a** ist hingegen nur halb so groß (Versuch 4.8-2).



**Tabelle 4.8.** Polymerisationsergebnisse mit den Komplexen **12a** und **13a**.<sup>a</sup>

Ver- such	Kat.	T [°C]	Ausbeute (PE) [g]	TON <sup>c</sup> [10 <sup>3</sup> ]	M <sub>n</sub> <sup>d</sup> [10 <sup>4</sup> g/mol]	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	T <sub>m</sub> <sup>e</sup> [°C]	χ <sup>e</sup> [%]	Partikel- größe <sup>f</sup> [nm]	Verzw./ 1000 C <sup>g</sup>
4.8-1	<b>12a</b>	15	0.30	1.0	1.5	1.7	130 (127)	70 (60)	11	n.e.
4.8-2 <sup>h</sup>	<b>12a<sup>b</sup></b>	10	1.30	4.6	1.7	1.7	133 (126)	75 (69)	23	7
4.8-3	<b>13a</b>	15	0.45	1.6	1.8	1.6	132 (129)	70 (53)	11	n.e.
4.8-4 <sup>h</sup>	<b>13a<sup>b</sup></b>	10	2.59	9.2	2.5	1.6	131 (126)	76 (49)	19	4

<sup>a</sup> Polymerisationsbedingungen: 5 μmol Katalysatorvorstufe, 100 mL H<sub>2</sub>O, 750 mg SDS, 40 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 60 min. <sup>b</sup> Additive: 0.5 gew.-% PEG, 1 gew.-% Ethylenglykol. <sup>c</sup> mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) × mol(Ni)<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Ermittelt mittels GPC bei 160 °C. <sup>e</sup> Gefälltes Polymer; bestimmt aus DSC: 1. Aufheizkurve (2. Aufheizkurve); χ = Kristallinität. <sup>f</sup> Volumengemittelt; mit DLS bestimmt. <sup>g</sup> Bestimmt aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (130 °C, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>); ausschließlich Methylverzweigungen. <sup>h</sup> 3 h Polymerisationszeit.

Die Isopropyl-substituierten Komplexe **12a** und **13a** produzieren Polyethylen mit einer geringen Anzahl an Methylverzweigungen (7 bzw. 4 Methylverzw./1000C für Komplex **12a**

bzw. **13a**, Tabelle 4.8 und Abb. 4.26a). Dies ist vermutlich auf den sterischen Anspruch der Isopropylgruppen zurückzuführen.<sup>10a,12</sup> Die Isopropylgruppen können die axiale Position am Metallzentrum blockieren, wodurch die Neigung des Komplexes zur  $\beta$ -H-Eliminierung vermindert wird. Zudem weisen die mit den zweikernigen Isopropyl-substituierten Komplexen **12a** und **13a** bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C hergestellten Polyethylene Molekulargewichte von  $1.7 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  bzw.  $2.5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  auf (Versuch 4.8-2 und 4.8-4). Der Methylen-verbrückte ( $n = 1$ ) Komplex **13a** zeigt eine geringere Neigung zur Kettenübertragung als der Aryl-Aryl-verknüpfte ( $n = 0$ ) Komplex **12a**, was an den etwas höheren Molekulargewichten und einer geringeren Anzahl an Methylverzweigungen deutlich wird (Tabelle 4.8).

Die mit den wasserlöslichen Komplexen **12a** und **13a** erhaltenen Polyethylene besitzen eine moderate Schmelztemperatur von 130 - 133 °C in der ersten Aufheizkurve, sowie 126 - 129 °C in der zweiten Aufheizkurve (Tabelle 4.8). Diese Polyethylen-Nanopartikel haben eine Kristallinität von ca. 70 %, welche den mit dem literaturbekannten einkernigen Komplex **7a** (CF<sub>3</sub>-substituiert) hergestellten Polyethylenen entspricht.<sup>47</sup>

#### 4.4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue elektronenarm-substituierte wasserlösliche ein- und zweikernige ( $\kappa^2$ -N,O)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl TPPTS und H<sub>2</sub>N-PEG-Komplexe **1a,b** - **6a,b** sowie vier neue elektronenreich-substituierte zweikernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl TPPTS-Komplexe **10a** - **13a** hergestellt. Die Ethylenpolymerisationen mit diesen wasserlöslichen Komplexen in tensidhaltigen wässrigen Medien bei niedrigen Polymerisationstemperaturen von 10 °C und 15 °C führen zu Polyethylen-Nanopartikeldispersionen, wobei die Partikelgrößen laut dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) -Analyse im Bereich von 10 - 40 nm (**1a** - **13a**) und für die PEG-Komplexe **1b** - **8b** im Bereich von 20 - 50 nm liegen.

Die Polymerisationen bei 10 °C und 40 bar Ethylen druck sind jedoch nicht ohne weiteres möglich, da unter diesen Bedingungen Ethylenhydratbildung beobachtet wird. Daher ist eine Unterdrückung der Ethylenhydratbildung durch Additive wie Polyethylenglykol (PEG,  $M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Ethylenglykol nötig. Das Absenken der Polymerisationstemperatur auf 10 °C führt unter anderem zu höheren Produktivitäten und langen

Katalysatorlebenszeiten. Dies geht vermutlich auf eine höhere Ethylenkonzentration und eine Verzögerung der Deaktivierungsprozesse zurück. Die Methyl-substituierten Komplexe **9a** - **11a** polymerisieren Ethylen bei niedrigen Polymerisationstemperaturen (10 °C) über einen Zeitraum von bis zu 3 h und damit deutlich länger als alle bisher bekannte Salicylaldiminato Nickel-Komplexe. Gleiches gilt für die Produktivitäten dieser neuen Komplexe, die bis zu  $25 \times 10^3$  mol Ethylen pro mol Nickel-Zentrum (nach 3 h) in wässrigen Systemen polymerisieren. Die entstandenen Polymerdispersionen bestehen aus Polyethylen-Nanopartikeln mit einem Molekulargewicht von bis zu  $2.2 \times 10^4$  g mol<sup>-1</sup> (Komplex **11a**) und einem Verzweigungsgrad in der Größenordnung von 30 bis 36 Verzweigungen/1000C unter Einsatz der neuen zweikernigen Komplexen **10a** und **11a**. Auf Grund des hohen Verzweigungsgrades besitzen diese Polymere einen sehr breiten Schmelzbereich von 0 °C bis zu 130 °C mit einem Maximum in dem Bereich von 75 - 85 °C und eine geringe Kristallinität von < 40 %.

Die Produktivitäten der elektronenarm-substituierten, zweikernigen (n = 0, 1) Komplexe **5a,b** und **6a,b** sind mit  $1.7 \times 10^4$  TO deutlich höher im Vergleich zu den analogen einkernigen Komplexen. Zudem zeigen die Anthryl-substituierten zweikernigen Komplexe **5a** und **6a** bei diesen Polymerisationsbedingungen eine deutlich längere Polymerisationslebensdauer von 70 bzw. 85 min im Vergleich zu den publizierten einkernigen wasserlöslichen Komplexen **7a** und **8a** (< 45 min). Die längere Polymerisationslebensdauer der Anthryl-substituierten zweikernigen Komplexe **5a** und **6a** im Vergleich zu den Anthryl-substituierten einkernigen Komplexen **2a** und **8a** resultiert möglicherweise aus der niedrigeren effektiven Katalysatorkonzentration.

Das Absenken der Polymerisationstemperatur von 15 °C auf 10 °C führt nicht nur zu höheren Produktivitäten und langen Katalysatorlebenszeiten sondern auch zu einer Erhöhung der Molekulargewichte. Dadurch steigen die Molekulargewichte der mit den elektronenarm-substituierten Komplexen **1a,b** - **8a,b** hergestellten Polyethylene auf das Doppelte an, während die Molekulargewichtsverteilungen enger werden. Polyethylene mit einem Molekulargewicht von bis zu  $5.1 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup> ( $M_w$  bis zu  $8.3 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, Komplex **4b**) wurden erhalten. Teilkristalline Nanopartikel aus hochmolekularem Polyethylen mit einer bisher unerreicht hohen Linearität (< 0.7 bis zu 4 Me-Verzweigungen/1000C) und Schmelzpunkten von bis zu 144 °C sind so zugänglich. Hervorzuheben ist, dass diese strikt

linearen hochmolekularen Polyethylen-Nanopartikel die typischen thermischen Eigenschaften von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) aufweisen. Die Art der Verknüpfung der *N*-Aryl-Reste in der *p*-Position in den zweikernigen Komplexen beeinflusst die Polymermikrostruktur nur geringfügig. Dagegen wird die Polymermikrostruktur überwiegend und im Einklang mit den Ergebnissen für einkernige Komplexe durch die elektronenziehenden 3',5'-Substituenten der *m*-Terphenyleinheit bestimmt. Die Verknüpfung der *N*-Aryl-Reste in der *p*-Position der zweikernigen Komplexe hat einen ähnlichen Einfluss auf die Polymermikrostruktur wie eine zusätzliche elektronenziehende Substitution in der *p*-Position des Anilins im einkernigen Komplex. Die Art der Verknüpfung ( $n = 0, 1$ ) kann vermutlich wie ein *p*-Substituent (*p*-Aryl bzw. *p*-CH<sub>2</sub>-Aryl) eingeordnet werden.

Die hohe Linearität, das hohe Molekulargewicht und die hohen Kristallinitäten, die in manchen der gefällten Polyethylen-Nanopartikeln nachgewiesen wurden legen nahe, dass wasserlösliche Komplexe tatsächlich die Bildung von Polyethylen-Nanokristallen mit bisher unerreicht hoher Ordnung katalysieren. Herausragend ist insbesondere der neue wasserlösliche einkernige Komplex **2a**, der reproduzierbar hochlineare Polyethylen-Nanokristalle mit einer hohen Kristallinität ( $\chi > 90 \%$ ) erzeugt, wie die 1. Aufheizkurve der Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC)-Messung belegt. Das folgende Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Struktur ebensolcher hochkristalliner Polyethylen-Nanokristalle.

## 5. Ideale Polyethylen-Nanokristalle

### 5.1. Einleitung

Kristalline Ordnung ist allgegenwärtig in der kondensierten Phase und ist unter anderem ausschlaggebend für die mechanischen Eigenschaften vieler Materialien. In hochmolekularen polymeren Materialien ist der Grad der kristallinen Ordnung jedoch limitiert. Selbst bei linearen Polymeren liegt ein erheblicher Anteil des Materials in der amorphen Phase vor, die Verschlaufungen und bei Faltungskristalliten gegebenenfalls Rückfaltungen enthält. Die Ursache für die Anwesenheit von Verschlaufungen in teilkristallinen Polymeren liegt in kinetischen Aspekten der Kristallisation begründet, da eine vollständige Entschlaufung der Polymerkette langsamer verläuft als das Kristallwachstum. Solche Verschlaufungen stören die Kristallisation, verbessern aber die mechanischen Eigenschaften des Polymers. Allerdings erschweren Verschlaufungen auch erheblich die Verarbeitung des Polymers, da z. B. die Viskosität einer Polymerschmelze stark zunimmt. Eine Lösung dieses Problems ist die Herstellung nicht verschlaufter Polymere direkt in dem Polymerisationsprozess.<sup>74</sup> Ein möglicher Ansatz für die Herstellung unverschlaufter Polymere ist eine Kompartimentierung im Nanopartikel während der Polymerisation und eine „perfekt“ geordnete Platzierung der entstehenden Polymerkette an der Wachstumsfront des Nanokristalls.

Ein solches Kompartimentierungsszenario kann in der Praxis durch die hier untersuchte katalytische Ethylenpolymerisation in wässrigen Systemen zu Polyethylen-Nanokristallen umgesetzt werden.<sup>28,75</sup> Die Kristallisation des Polymers findet dabei im kompartimentierten Raum eines individuellen Nanopartikels mit sehr wenig Material (meist nur wenige Polymerketten) statt. Die erhaltenen Nanokristalle bestehen aus einer einzelnen kristallinen Lamelle welche mit einer dünnen amorphen Polymerschicht bedeckt ist, die alle Defekte wie Verzweigungen und Verschlaufungen enthält.<sup>47a</sup> Allerdings sind durch die katalytische Ethylenpolymerisation in wässrigen Systemen bisher nur Nanokristalle aus wenig bis hoch Methyl-verzweigten Polyethylenen zugänglich.

Das Tempern solcher Nanokristalle unterhalb der Schmelztemperatur führt zu einer Verdickung der kristallinen Lamellen, was mit hoher Genauigkeit untersucht werden kann.<sup>47b</sup>

Dabei ist der Einfluss der kurzkettigen Verzweigungen, die für eine ideal lineare Polymerkette als Störstellen der Kristallisation aufgefasst werden können, und der Einfluss von Verschlaufungen auf den Ordnungsgrad der gebildeten Polymernanokristalle nur in Ansätzen verstanden. Hinsichtlich der Struktur und Eigenschaften solcher Polyethylen-Nanokristalle erscheint es von fundamentalem Interesse, praktisch unverzweigtes Polyethylen verschlaufungsfrei zu kristallisieren, um möglichst ideale Polyethylen-Nanokristalle zu erhalten. Allerdings ist die Bildung von „perfekten“ Polymernanokristallen, insbesondere in großen Mengen, schwer realisierbar.

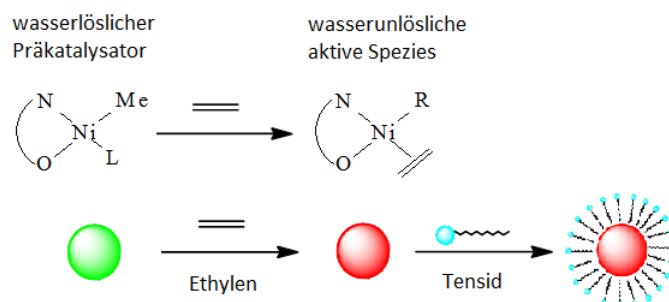
Eine mögliche Anwendung solcher Polymer-Nanokristalle ist z. B. die Herstellung von dünnen und ultradünnen kristallinen Polymerfilmen.<sup>76</sup> Im Gegensatz zu der klassischen Filmpräparation aus verdünnten Polymerlösungen in organischen Lösungsmitteln und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels bei 100 bis 180 °C, stellt die Filmherstellung aus wässrigen Systemen bei Raumtemperatur eine alternative Methode dar. Die Herstellung von ultradünnen, teilkristallinen Polyethylenfilmen aus wässrigen Nanopartikeldispersionen und deren Struktur wurden bereits untersucht.<sup>49</sup> Dabei werden durchgehende Filme erhalten, da die amorphen Bereiche auf Grund des Einkristall-Charakters der Nanopartikel vollständig an der Teilchen-Oberfläche zur Verfügung stehen. Es stellt sich die Frage, wie sich hochgeordnete Partikel, mit einem noch geringeren Volumenanteil der amorphen Phase verhalten würden.

### 5.2. Synthese idealer Polyethylen-Nanokristalle

Hochkristalline Polyethylen-Nanopartikel wurden mittels katalytischer Insertionspolymerisation in wässrigem Medium hergestellt. Hierbei wird eine wässrige Tensidlösung mit einer wasserlöslichen Katalysatorvorstufe zur Polymerisation von Ethylen eingesetzt. Der Katalysator wird durch die Dissoziation des wasserlöslichen labilen Liganden L und der Insertion der Ethylenmonomere aktiviert. Die durch Dissoziation des wasserlöslichen Liganden gebildete, katalytisch aktive Spezies ist bereits vor Einsetzen des Kettenwachstums hydrophob, wodurch (in Abwesenheit einer lipophilen organischen Flüssigphase) sehr früh die Nukleierung zum Partikel und die kolloidale Stabilisierung des Partikels durch Adsorption von Tensidmolekülen an der Partikeloberfläche einsetzen. Das weitere Kettenwachstum des Polyethylens findet in dem gebildeten Tensid-stabilisierten

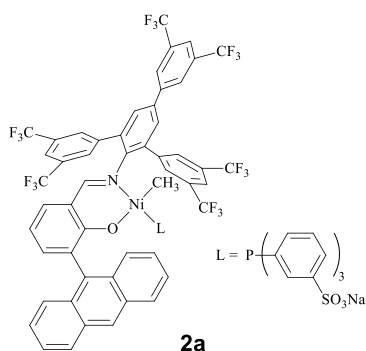
## 5. Ideale Polyethylen-Nanokristalle

Partikel statt, wobei die weitere Ethylenpolymerisation zur Bildung der nanoskaligen Einzelpartikeln führt (Abb. 5.1).



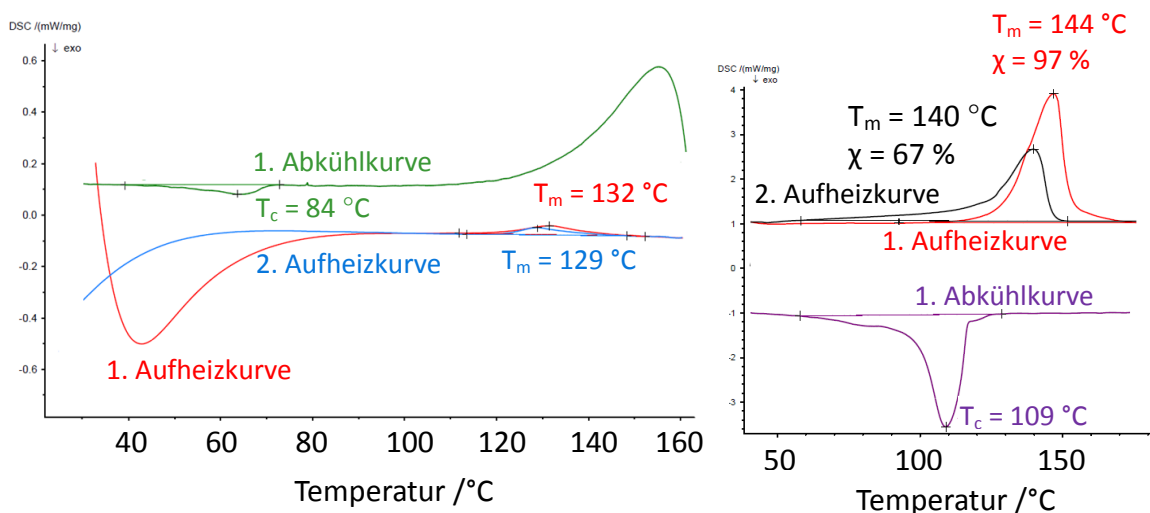
**Abb. 5.1.** Partikelbildung durch die katalytische Polymerisation von Ethylen mit einem wasserlöslichen Nickel(II) Komplex.

Bei den Untersuchungen von zahlreichen neuen wasserlöslichen Katalysatorvorstufen (Kapitel 4) sticht Komplex **2a**, auf Grund seiner außergewöhnlichen Fähigkeit reproduzierbar hochgeordnete ideale Polyethylen-Nanokristalle zu bilden, heraus.



Diese wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II) Katalysatorvorstufe **2a** produziert bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C und einem Ethylen druck von 40 bar im wässrigen Medium (Abschnitt 4.2.3) hochlineares Polyethylen, das innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Mikrostrukturanalyse praktisch frei von jeglichen Verzweigungen (< 0.7 Methyl-Verzweigungen/1000C) ist und ein Molekulargewicht von  $M_n 4.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w/M_n = 1.4$ ) aufweist. Das ausgefällte Polyethylen besitzt laut Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC) eine außergewöhnlich hohe Kristallinität von  $\chi \geq 90 \%$  und einen hohen Schmelzpunkt von 144 °C (Abb. 5.2b). Des Weiteren wurde die hochkristalline Polyethylen dispersion (2.6 gew.-% Polymergehalt), ohne jegliche Vorbehandlung, mittels DSC vermessen (Abb. 5.2a). Die Dispersion weist einen Schmelzpunkt von 132 °C in der ersten Aufheizkurve (Heiz- und Kühlrate von 10 K min<sup>-1</sup>) auf,

welcher 12 °C niedriger im Vergleich zu dem gefällten Polymer ist. Dieser große Unterschied in den Schmelzpunkten liegt vermutlich an dem adsorbierten Polyethylenglykol (PEG) oder dem Ethylenglykol, das in der Polymerisation zur Inhibierung der Ethylenhydratbildung (Abschnitt 4.2.2) verwendet wird. Polyethylen dispersionen, die in Abwesenheit von PEG erzeugt wurden, zeigen nur einen geringen Schmelzpunktunterschied von ca. 5 °C.<sup>47</sup> Ähnliche Schmelzpunktunterschiede wurden auch von Landfester *et al.* an Hexadekan sowie PEG Miniemulsionströpfchen im Vergleich zum jeweiligen Bulk-Polymer beobachtet.<sup>77</sup> Des Weiteren geht aus der Abkühlkurve der DSC-Messung an der Dispersion eine Unterkühlung von 48 °C mit einer Kristallisationstemperatur von 84 °C hervor. Dieser hohe Grad an Unterkühlung kann auf die homogene Nukleierung in den einzelnen geschmolzenen Partikeln der Dispersion im Vergleich zu der heterogenen Nukleierung im gefällten Polymer zurückgeführt werden.<sup>47,73</sup> Das gefällte Polyethylen weist hingegen eine Unterkühlung von ca. 35 °C auf.



**Abb. 5.2.** DSC-Kurven von (a) Polyethylen dispersion (2.6 gew.-% Polymergehalt) und (b) ausgefälltes Polymer.

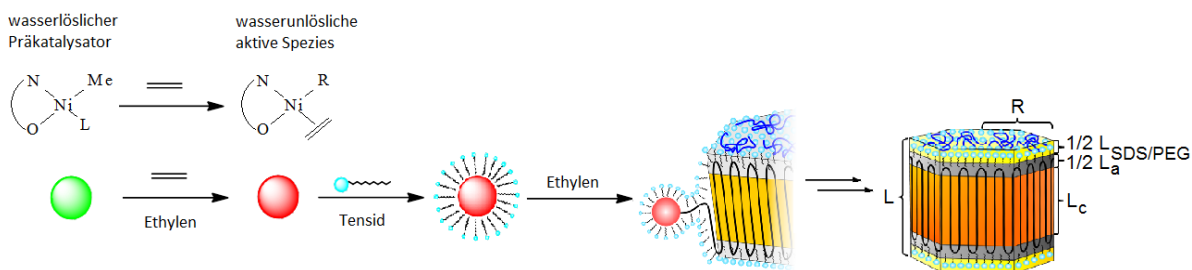
### 5.3. Polyethylen-Nanopartikelbildung

Die hochlineare Struktur des Polyethylens ist sowohl auf den Katalysator als auch auf die niedrige Polymerisationstemperatur von 10 °C zurückzuführen. Bei dieser Temperatur sind sowohl (homogene) Nukleierungsgeschwindigkeit als auch Kristallisationsgeschwindigkeit nur schwer abzuschätzen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit gibt an, wie schnell sich Molekülketten an einer bestehenden Wachstumsfront aneinanderlagern. Herkömmliche experimentelle Ansätze, zur Bestimmung dieser Parameter, verwenden eine schnelle

## 5. Ideale Polyethylen-Nanokristalle

Abkühlung der Polymerschmelze.<sup>78</sup> Jedoch ist eine Abkühlung der Polymerschmelze auf 10 °C ohne vorher eintretende Kristallisation praktisch nicht umsetzbar und nur extrapolierbar.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation bei 10 °C mit dem Komplex **2a** weist auf eine Kettenwachstumsgeschwindigkeit in der Größenordnung von ca. 10 Wiederholeinheiten pro Sekunde hin. Eine Extrapolation der Daten der homogenen Nukleierungsgeschwindigkeit<sup>79</sup> und der Kristallisationsgeschwindigkeit<sup>80</sup> weist darauf hin, dass die Kristallisation schneller als das Kettenwachstum abläuft. Dies entspricht einer direkten Anlagerung des wachsenden Polymerketten-Segmentes an den Kristall (Abb. 5.3). Demzufolge findet die Kristallisation in einem eingeschränkten Raum, also in einem Nanopartikel bzw. einem Einkristall und mit sehr wenig Material, in der Regel nur wenige insertierte Monomereinheiten, statt. Dieser Ketten- und Partikelwachstumsmechanismus minimiert die Möglichkeit zur Bildung von längeren Kettensegmenten mit für die Erzeugung kristalliner Ordnung ungünstigen Konformationen, wie z. B. Verschlaufungen.

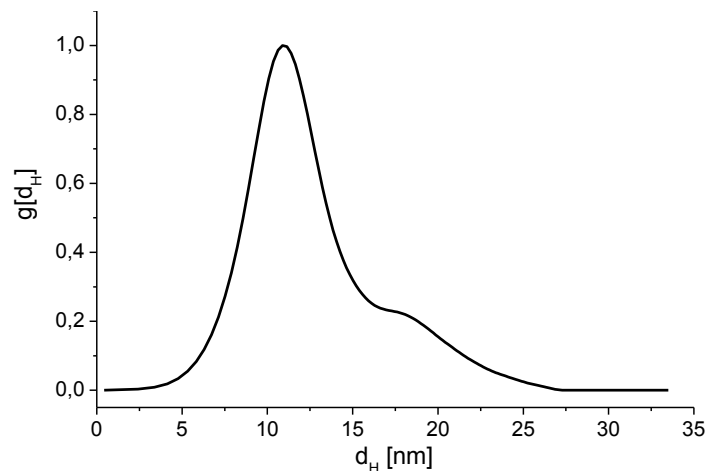


**Abb. 5.3.** Partikelbildung durch die katalytische Polymerisation von Ethylen mit einem wasserlöslichen Ni(II)-Komplex.  $L$  = gesamte Partikelhöhe,  $L_c$  = Dicke der kristallinen Schicht,  $L_a$  = Dicke der amorphen Schichten,  $L_{SDS/PEG}$  = Höhe adsorbierter SDS/PEG Moleküle.

### 5.4. Charakterisierung der idealen Polyethylen-Nanokristalle

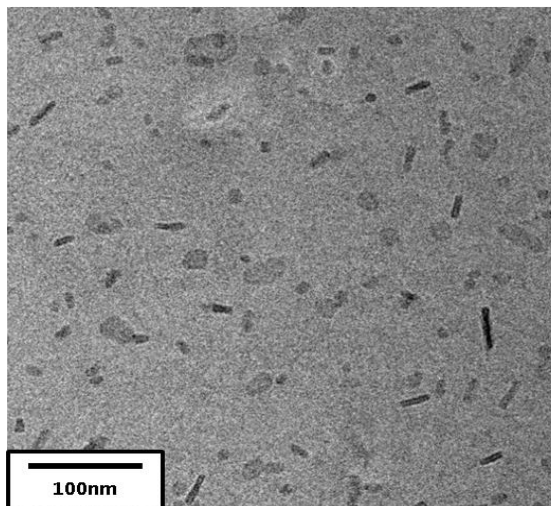
Die Größe der hochkristallinen Polyethylenpartikel wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt und beträgt ca. 6 nm (Volumengemittelt, Abb. 8.9). Das für die dynamische Lichtstreuung verwendete Messgerät besitzt jedoch nur einen Detektionswinkel und ist somit in diesen Größenbereichen fehlerbehaftet. Deshalb wurden die Partikelgrößen zusätzlich mittels analytischer Ultrazentrifugation (AUZ) bestimmt (Abb. 5.4). Dazu wurde die Dispersion mit D<sub>2</sub>O auf eine Konzentration von 0.1 mg mL<sup>-1</sup> verdünnt. Die Analyse der AUZ-

Messungen zeigt eine relativ enge Partikelgrößenverteilung der hochkristallinen Polyethylen dispersion mit Partikelgrößen zwischen 5 - 20 nm.



**Abb. 5.4.** Durch analytische Ultrazentrifugation in  $D_2O$  ( $60\,000\text{ min}^{-1}$  Rotorgeschwindigkeit und Interferenzdetektion) ermittelte Partikelgrößenverteilung.

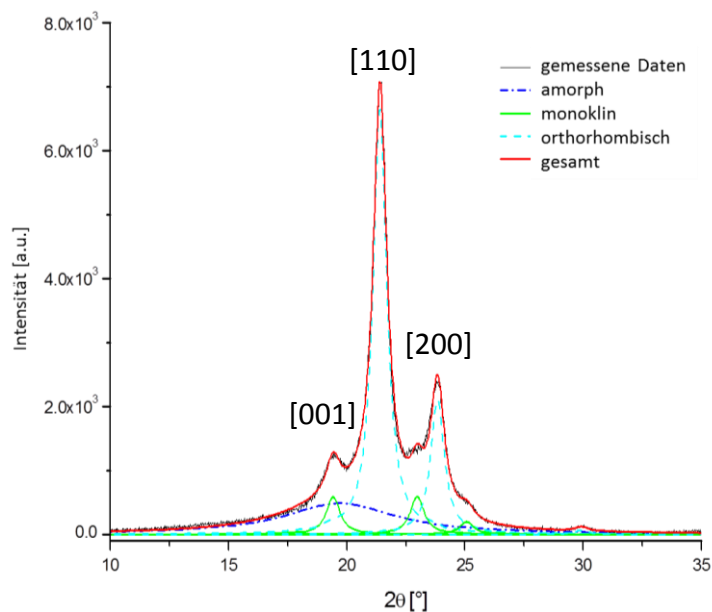
Des Weiteren wurde die Partikelform mittels Cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie (cryo-TEM) analysiert. Durch Schockfrostern der Dispersion wird dabei die Originalstruktur der Dispersion in einem glasartigen Zustand konserviert. Die Cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie an der Dispersion zeigt klar definierte Nanokristalle mit einer relativ engen Größenverteilung und anisotroper hexagonaler Plättchenform (Abb. 5.5).



**Abb. 5.5.** Cryo-TEM Aufnahme der hochgeordneten idealen Polyethylen-Nanokristalldispersion.

An dem aus der Dispersion gefällten Polymer wurden Weitwinkelröntgenstreuungs (WAXS) -Messungen durchgeführt (Abb. 5.6). Neben den üblicherweise für Polyethylen beobachteten Reflexen der orthorhombischen Phase bei  $21.4^\circ$  [110] und  $23.8^\circ$  [200], konnte

ein weiterer Reflex der monoklinen Phase bei  $19.4^\circ$  [001] identifiziert werden. Der zweite Reflex der monoklinen Phase wird von dem zweiten orthorhombischen Signal [200] überlagert. Der durch Entfaltung des WAXS-Diffraktogramms berechnete Anteil der monoklinen Phase beträgt etwa 10 %, was auch häufig für ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) beobachtet wird, das bei niedrigen Temperaturen synthetisiert wurde.<sup>57a</sup> Aus bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  gemessenen WAXS-Beugungsbildern des gefällten Polyethylens wie auch der getemperten Polyethylen dispersion geht ein Verschwinden der monoklinen Phase hervor (Abb. 8.10 und 5.9).

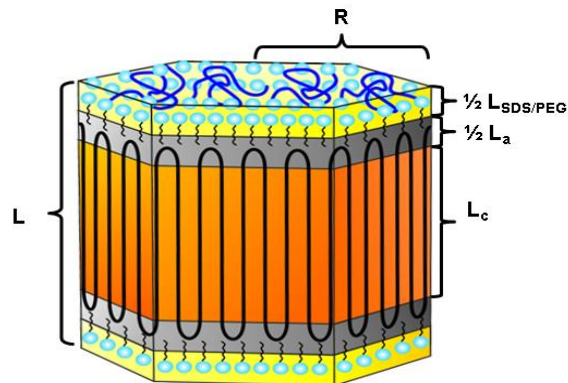


**Abb. 5.6.** WAXS-Beugungsbild von gefällten Polyethylen-Nanokristallen bei Raumtemperatur.

Durch Entfaltung der WAXS-Beugungsbilder der thermisch unbehandelten Polyethylenproben konnte die Kristallinität der Polyethylen-Nanokristalle ermittelt werden. Mit einer Kristallinität von  $\chi = 86\%$  wird die hohe Ordnung in den Partikeln bestätigt, die zuvor in DSC-Messungen ermittelt wurde ( $\chi(\text{DSC}) \geq 90\%$ , Abb. 5.2). Eine weitere Methode zur Bestimmung der Ordnung in den Polyethylen-Nanokristallen ist die Kombination von cryo-TEM und Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS). Die SAXS-Messungen sowie deren Auswertung wurden von Christian Rabe aus der Gruppe von Prof. Dr. M. Ballauff durchgeführt.

Auf Basis der cryo-TEM Aufnahmen (Abb. 5.5) wurde zunächst ein anisotropes Plättchenmodell entwickelt, das für die Auswertung der Streudaten (Abb. 8.11) verwendet

wurde. Dieses Plättchenmodell besteht aus einer kristallinen Lamelle ( $L_c$ ), die von zwei amorphen Schichten ( $1/2 L_a$ ) eingeschlossen ist (Abb. 5.7). Weiterhin berücksichtigt das Modell eine auf der amorphen Schicht adsorbierte Tensidschicht (Natriumdodecylsulfat (SDS) oder Polyethylenglykol (PEG,  $M_n$  5000 g mol<sup>-1</sup>)). Die SAXS-Messungen an den Polyethylen-Dispersionen wurden unter Zusatz von Glukose zur Kontrastvariation durchgeführt.



**Abb. 5.7.** Modell der plättchenförmigen Struktur der Polyethylen-Nanokristalle.

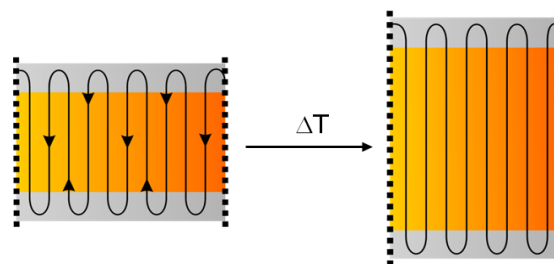
Die Analyse der SAXS-Messungen bietet einen detaillierten Einblick in die innere Struktur der Nanopartikel in der Dispersion. Die Auswertung der Streuintensitäten belegt eine durchschnittliche Höhe der kristallinen Schicht von  $L_c = 8.8 \pm 1$  nm, eine durchschnittliche Höhe der amorphen Schichten von  $L_a = 2.1 \pm 0.5$  nm und eine Höhe des adsorbierten SDS/PEG von  $L_{SDS/PEG} = 1.0$  nm. Zudem wurde eine Kristallinität von etwa  $\chi(\text{SAXS}) \approx 82$  % ermittelt. Diese übersteigt deutlich den Grad der Ordnung der zuvor beschriebenen Polyethylen-Nanopartikel ( $\chi(\text{SAXS}) = 70$  %), die aus wenig Methyl-verzweigten Polyethylenen (ca. 6 Methyl-Verzweigungen/1000C) erhalten wurden.<sup>47</sup> Die jeweilige Höhe der beiden amorphen Schichten  $L_a / 2 \approx 1$  nm ist nahe der theoretischen minimalen Höhe einer engen Rückfaltung (ca. 0.5 nm), die mittels einer Computersimulationsstudie von Ramos *et al.* und Minoia *et al.* berechnet wurde.<sup>81</sup>

Die mittels Röntgenbeugung bestimmte hohe Kristallinität der Polyethylenpartikel bestätigt die Annahme, dass die Kristallisation schneller als das Kettenwachstum erfolgt. Eine geordnete Platzierung der wachsenden Polymerkette an der Nanokristallfront erfolgt, sobald die Polymerkette vom Katalysator gebildet wird. Dadurch ist der Volumenanteil der amorphen Phase im Kristall sehr klein und enthält vermutlich nur die engen Rückfaltungen

der Polyethylenketten. Letztlich bleibt keine Gelegenheit zur Bildung von Verschlaufungen und ein idealer nanoskaliger Polymerkristall wird gebildet.

Das Verhalten dieser hochgeordneten Nanokristalle beim Erwärmen wurde durch Tempern der Dispersion untersucht (Abb. 8.12). Dazu wurden Dispersionen auf verschiedene Temperaturen ( $T = 100\text{ °C}$ ,  $115\text{ °C}$ ,  $125\text{ °C}$ ,  $130\text{ °C}$  und  $150\text{ °C}$ ) für 10 min erwärmt, anschließend sofort auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels SAXS untersucht. Im Bereich von  $100\text{ °C}$  -  $130\text{ °C}$  waren alle Dispersionen kolloidal stabil. Dagegen wurde beim Erwärmen auf  $150\text{ °C}$  (oberhalb des Schmelzpunktes, Abb. 5.2) teilweise Koagulation der Polyethylenpartikel beobachtet. Dieses Koagulat wurde vor der SAXS-Messung abfiltriert.

Die SAXS-Messungen an den getemperten Polyethylen-Dispersionen belegen, dass die Dicke der kristallinen Phase im Polyethylen-Nanokristall mit zunehmender Temperatur beim Tempern unterhalb der Schmelztemperatur zunimmt, während die Dicke der amorphen Schicht konstant bleibt. Bei einer Tempertemperatur von  $115\text{ °C}$  erhöht sich die Kristallinität der Polyethylen-Nanopartikel auf ca. 88 %. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass beim Tempern unterhalb des Schmelzpunktes die Polymerketten in einer kontrollierten und ungestörten Weise durch den Kristall gleiten (Abb. 5.8), ohne die sehr dünnen amorphen Schichten zu vergrößern (Tabelle 5.1).



**Abb. 5.8.** Mechanismus der Lamellenverdickung bei thermischer Behandlung der idealen Polyethylen-Nanokristalle.

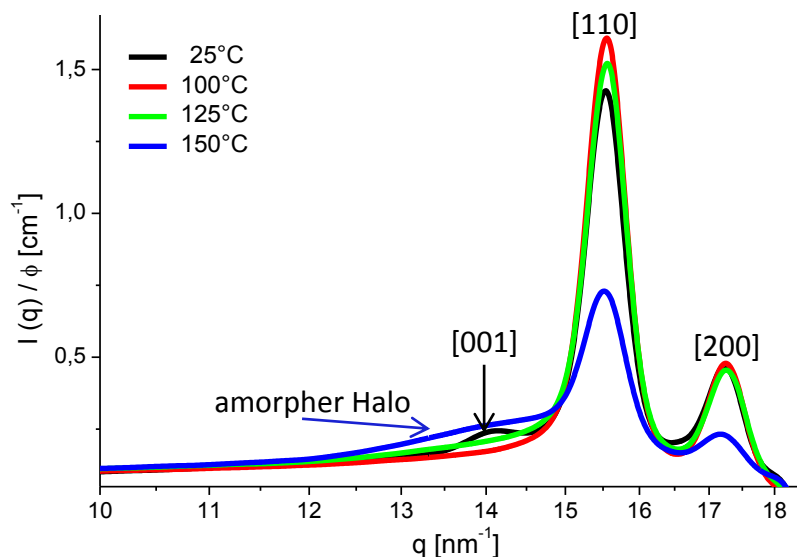
Beim Erwärmen der Nanopartikel oberhalb der Schmelztemperatur ( $T > 125\text{ °C}$ ) dagegen nimmt die Dicke der amorphen Schicht ober- und unterhalb der kristallinen Phase zu. Die kristalline Schicht nimmt bei einer Erhöhung der Tempertemperatur von  $115\text{ °C}$  auf  $125\text{ °C}$  unerwartet an Höhe ab. Dieses Verhalten ist bis jetzt jedoch unverstanden. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur nimmt die Dicke der kristallinen Schicht  $L_c$  erwartungsgemäß zu ( $125 - 150\text{ °C}$ ).

**Tabelle 5.1.** Strukturparameter der getemperten Polyethylen-Nanokristalle.<sup>a</sup>

T [°C]	$L_c$ [nm]	$L_a$ [nm]
25	8.8	2.1
100	11.5	2.1
115	13.7	2.1
125	7.8	3.2
130	8.5	4.4
150	9.8	16.0

<sup>a</sup> Dicken der kristallinen Schicht  $L_c$  und der amorphen Schichten  $L_a$  bei verschiedenen Temperaturen.

Das Verhalten der frei beweglichen Nanokristalle nach dem Tempern der Dispersion wurde nicht nur mittels SAXS-Messungen, sondern auch durch parallel aufgezeichnete WAXS-Messungen untersucht (Abb. 5.9). Die bei einer Temperatur von 150 °C getemperte Polyethylen dispersion weist nach schneller Kristallisation eine deutlich geringere Kristallinität auf. Dies geht aus der Zunahme des amorphen Halo bei gleichzeitiger Abnahme des orthorhombischen Anteils hervor. Dabei ist die Dicke der amorphen Schicht  $L_a$  deutlich größer als die Dicke der kristallinen Schicht  $L_c$  (Tabelle 5.1).

**Abb. 5.9.** WAXS-Beugungsbilder der Polyethylen-Nanokristalldispersion, nach dem Erwärmen auf verschiedene Temperaturen.

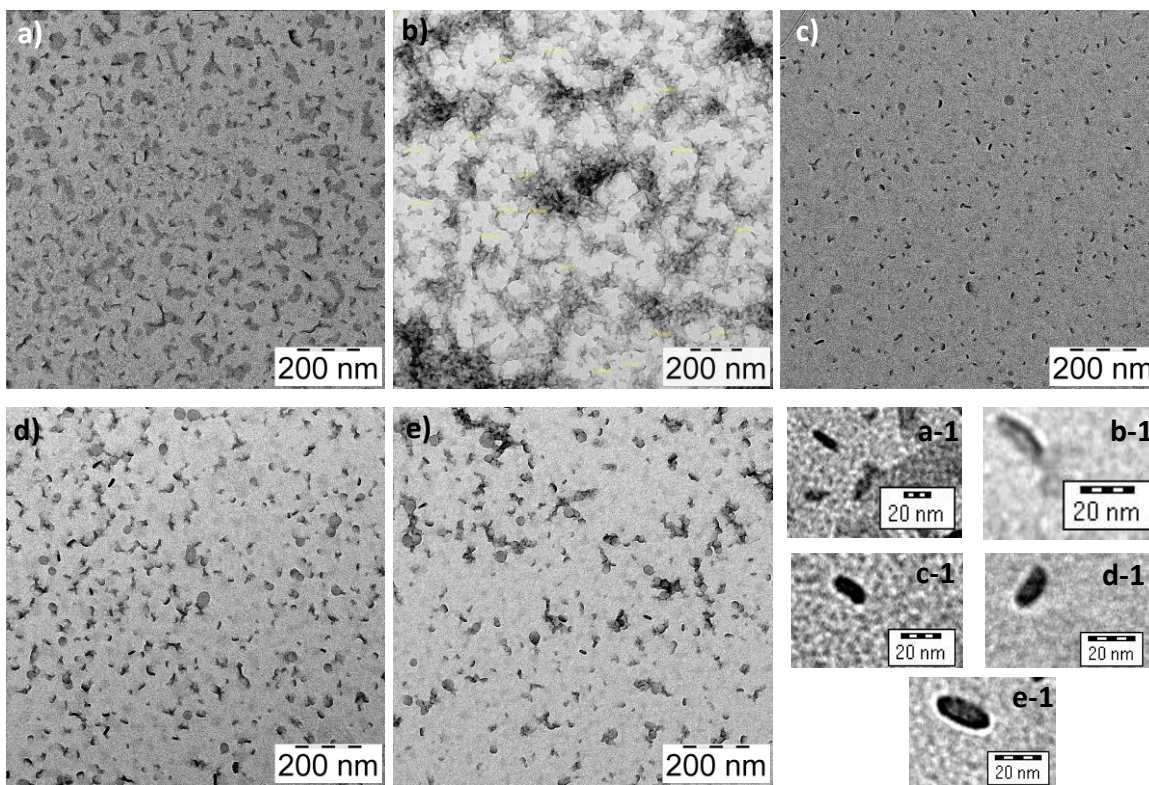
Neben SAXS- und WAXS-Messungen wurden die getemperten Dispersionen auch mittels TEM untersucht, wobei eine statistische Analyse an ca. 100 Partikeln je Temperatur durchgeführt wurde. Dabei wurden nur die Höhen der senkrecht auf dem TEM-Grid angeordneten Partikel vermessen (z. B. Abb. 5.10 a-1 bis e-1). Zunächst belegen die TEM-

## 5. Ideale Polyethylen-Nanokristalle

Aufnahmen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes, dass keine Koagulation der Polyethylen-Nanokristalle aufgetreten ist (Abb. 5.10). Die Höhe der Polyethylen-Nanokristalle nimmt mit zunehmender Tempertemperatur (Tabelle 5.2) zu, wie es bereits in den SAXS-Messungen beobachtet wurde. Die Partikelhöhe kann also durch die Wahl der Temperatur beim Tempern kontrolliert werden.

**Tabelle 5.2.** Zusammenfassung der statistischen Analyse der Partikel ( vor und nach dem Erwärmen) aus den TEM-Abbildungen (Abb. 5.10).

Temperatur	25 °C	100 °C	115 °C	125 °C	130 °C
Anzahl gezählter Partikel	102	100	102	113	100
Mittelwert Partikelhöhe [nm]	9	9.2	9.7	10.4	11.9
Minimum Partikelhöhe [nm]	6.6	6.4	7.1	7.1	8.5
Maximum Partikelhöhe [nm]	13	13.9	13.6	13.6	17.4
Standardabweichung [nm]	1.7	1.5	1.3	1.4	1.8

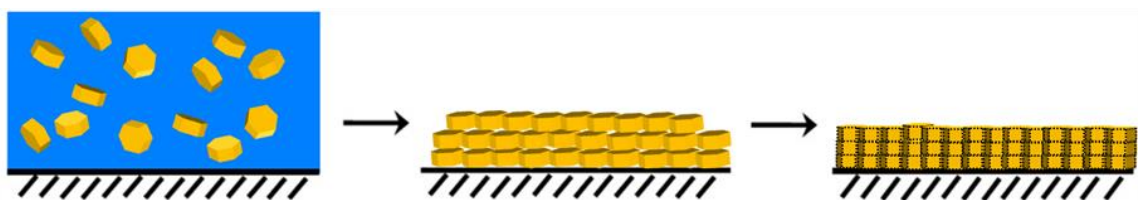


**Abb. 5.10.** TEM-Aufnahmen von den im wässrigen Medium getemperten hochgeordneten Polyethylen-Nanokristallen (kontrastiert mit Phosphorwolframsäure). a) 25 °C, b) nach dem Tempern bei 100 °C, c) nach dem Tempern bei 115 °C, d) nach dem Tempern bei 125 °C und e) nach dem Erwärmen auf 130 °C und die jeweiligen Vergrößerungen der Nanokristalle (a-1 bis e-1).

### 5.5. Polyethylenfilme aus hochkristallinen Nanopartikeln

Wie in der Einleitung dargelegt (Kapitel 1.2.2), wurden bereits teilkristalline dünne und ultradünne Polymerfilme aus Polyethylen-Nanokristallen durch Schleuderbeschichten hergestellt.<sup>49,71</sup> Diese defektfreien homogenen Filme mit Abmessungen im Millimeter-Bereich werden über effiziente Wechselwirkungen zwischen den amorphen Schichten ausgebildet. Aus der Elektronenbeugung an freistehenden Filmen, die durch Abschwämmen in Wasser hergestellt wurden, geht eine vorzugsweise Orientierung der Polyethylen-Nanokristalle parallel zur Substratoberfläche hervor. Diese Orientierung fand sich auch in diskontinuierlichen Monoschichten von Polyethylen-Nanokristallen, die in Rasterkraftmikroskopie (AFM) -Messungen beobachtet wurden. Beim Erwärmen der diskontinuierlichen Monoschichten wurde eine Verdickung der Lamellen ohne eine Veränderung der Orientierung des ursprünglichen Nanokristalle beobachtet.<sup>71</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich die Frage ob diese Filmeigenschaften auch für die erzeugten hochkristallinen Polyethylen-Nanopartikel zu beobachten sind. Diese besitzen einen noch geringeren Volumenanteil der amorphen Phase, die elementar für die Verfilmung der einzelnen Partikel ist. Trotz diesen geringen Volumenanteils der amorphen Phase konnten dünne und sehr dünne Filme aus der hochkristallinen Nanopartikeldispersion durch Schleuderbeschichten hergestellt werden. Hierzu wurde ein Tropfen der unbehandelten Dispersion bei Raumtemperatur auf ein Glassubstrat gegeben und rotiert. Nach dem Verdunsten des Wassers wechselwirken die Nanokristalle über ihre amorphen Oberflächen und verfilmen (Abb. 5.11).



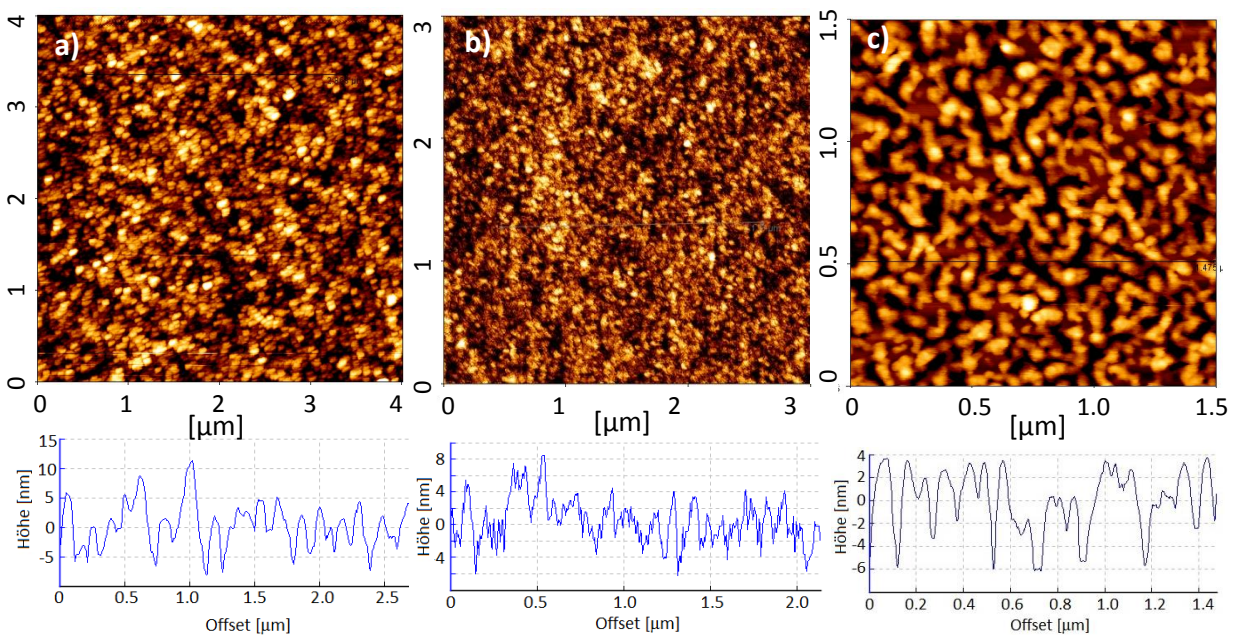
**Abb. 5.11.** Filmbildung aus Polymerdispersionen.

Die Filmdicke kann hauptsächlich durch Einstellen der Polymerkonzentration in der Dispersion sowie über die Rotationsfrequenz des Schleuderbeschichters beeinflusst werden. Auf diese Weise sind durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmbare Filmdicken in der

## 5. Ideale Polyethylen-Nanokristalle

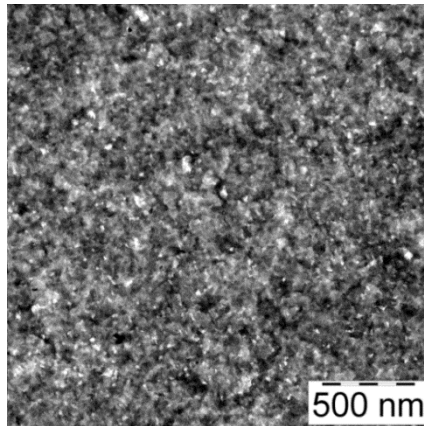
Größenordnung von 15 nm bis zu 250 nm möglich. Um einen großflächig durchgehenden Film zu erhalten, war eine Polymerkonzentration von mindestens 0.8 gew.-% notwendig. Anderenfalls entstehen lediglich diskontinuierliche Monoschichten (Abb. 5.12c), wie dies auch von Tong *et al.* beobachtet wurde.<sup>49b</sup> Filme mit einer Dicke  $\geq 60$  nm sind in dieser Arbeit nicht abgebildet, da sich die Oberflächenmorphologien in den AFM-Aufnahmen für Filmdicken  $\geq 60$  nm nicht mehr unterscheiden. Für alle Filmdicken wurde eine geringe Oberflächenrauigkeit von  $\pm 5$  nm ermittelt, d.h. die hergestellten Polymerfilme sind homogen (Abb. 5.12).

Bei einem geringen Polymergehalt von  $< 0.8$  gew.-% bildeten die Nanokristalle eine diskontinuierliche Monoschicht (Abb. 5.12c). Der Höhenquerschnitt zeigt, dass diese Monolage eine einheitliche Höhe von  $\text{ca. } 10 \pm 2$  nm aufweist. Dies entspricht in etwa der Partikelhöhe der anisotropen Nanokristalle von 10.9 nm (SAXS) bzw. 11 nm (AUZ).



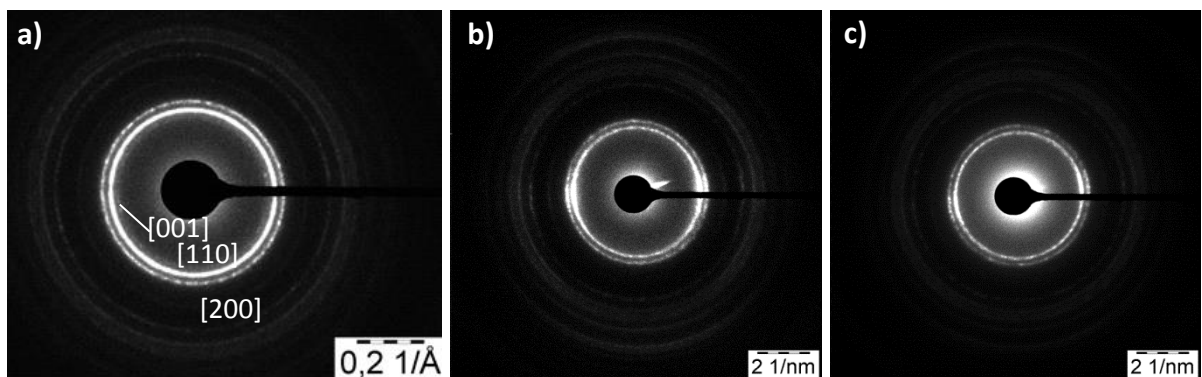
**Abb. 5.12.** AFM Höhenbilder von einem a) ca. 60 nm, b) ca. 15 nm dicken Polyethylenfilm und c) einer diskontinuierlichen Monoschicht mit den jeweiligen Höhenprofilen, die aus unbehandelten Polyethylen dispersion hergestellt wurden.

Die kontinuierlichen Filme wurden für TEM Untersuchungen von dem Glassubstrat in Wasser abgeschwemmt und anschließend auf einem TEM-Grid platziert. Ein so erhaltener freistehender Film mit einer Dicke von ca. 35 nm ist in der TEM-Aufnahme (Abb. 5.13) abgebildet.



**Abb. 5.13.** TEM-Aufnahme von einem freistehenden Film (35 nm Dicke) aus hochkristallinen Polyethylen-Nanokristallen.

Alle mittels TEM untersuchten freistehenden Filme (bis zu einer Dicke von 250 nm) besitzen eine homogene Morphologie, die mit den AFM Ergebnissen übereinstimmt. Die erhaltenen freistehenden Filme enthalten wenig bis kein Tensid, da dieses während des Abschwemmvorganges entfernt wird.<sup>49b</sup> Elektronenbeugungsuntersuchungen an freistehenden Filmen (Abb. 5.14) belegen das Vorhandensein der monoklinen Phase durch den charakteristischen [001] Reflex als auch der orthorhombischen Phase durch deren [110] und [200] Reflexe, die als kontinuierliche Beugungsringe beobachtet werden. Diese Beugungsringe sind beim senkrechten Einstrahlen des Elektronenstrahls zur Filmoberfläche stark ausgeprägt (Abb. 5.14a).



**Abb. 5.14.** Elektronenbeugungsbilder eines freistehenden Films (35 nm Dicke) aus unbehandelten hochkristallinen Polyethylen-Nanokristallen. a) Elektronenstrahl senkrecht zur Filmoberfläche, b) um 25 ° gekippt und c) um 45 ° gekippt.

Beim Kippen der Filme relativ zum Elektronenstrahl (z.B. um 25 ° und 45 °), erhält man anstelle kontinuierlicher Beugungsringe nur noch kontinuierliche Bogensegmente für die

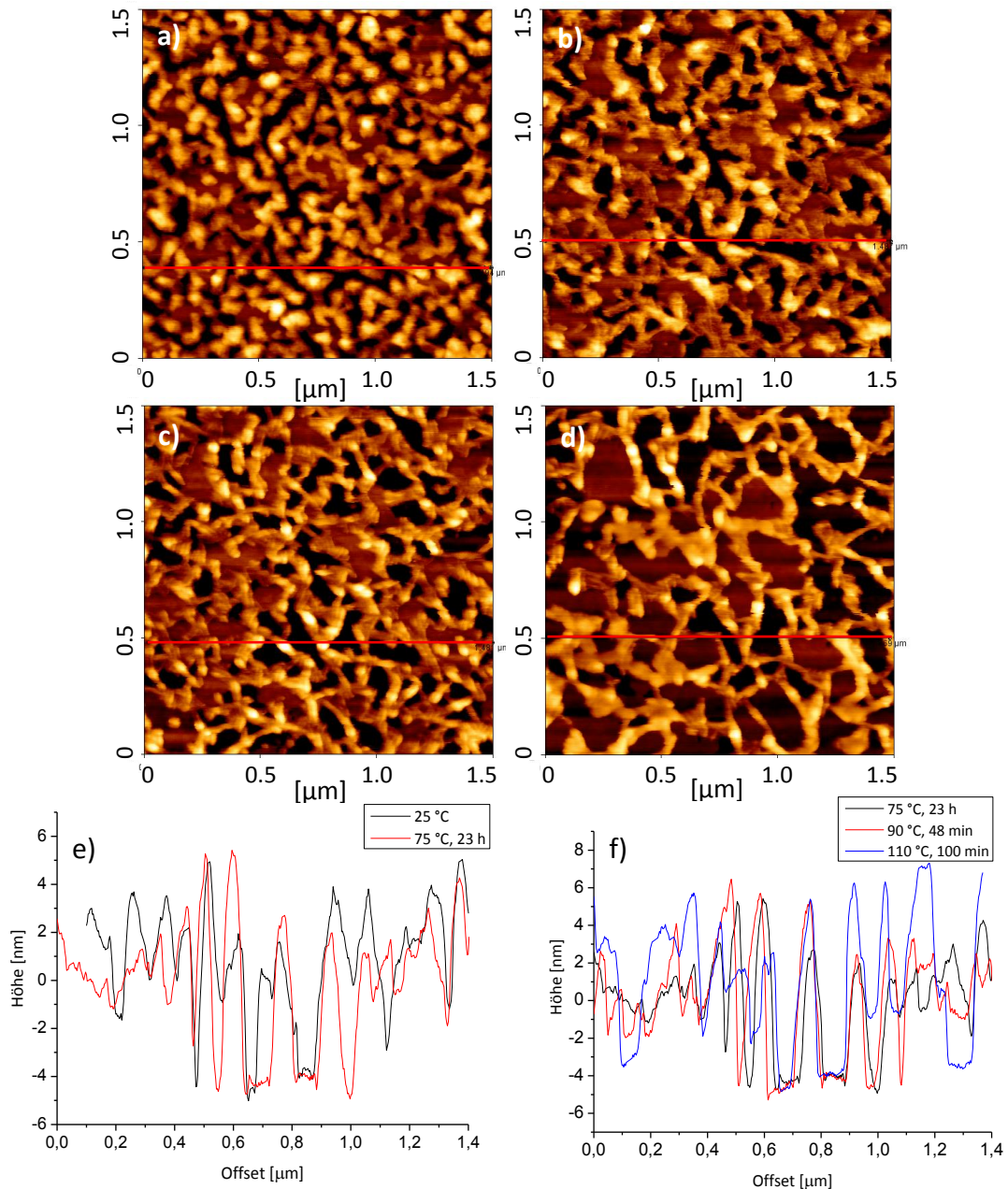
[110] und [200] Reflexe der orthorhombischen Phase (Abb. 5.14b und c). Dies weist darauf hin, dass die Nanokristalle eine bevorzugte Orientierung mit der langen Kante parallel zur Substratoberfläche haben (Abb. 5.11).<sup>71,82</sup> Die beobachteten Unterschiede in der Elektronendichte der Filme auf lokaler Ebene können zu einem gewissen Grad der unvollständigen Orientierung der ursprünglichen Nanokristallen in den Filmen zugewiesen werden.<sup>71</sup>

### 5.5.1. Tempern der Polyethylenfilme aus hochkristallinen Nanopartikeln

Das Verhalten beim Tempern teilkristalliner Polyethylenfilme und diskontinuierlicher Monolagen, die aus wässrigen Nanopartikeldispersionen hergestellt wurden, wurde bereits untersucht.<sup>49,71</sup> Hier stellt sich die Frage, wie sich hochkristalline diskontinuierliche Monolagen und kontinuierliche Filme aus hochkristallinen Polyethylen-Nanopartikeldispersion beim Tempern verhalten.

#### Diskontinuierliche Monolagen

Der Temperatureinfluss auf die diskontinuierlichen Monolagen wurde mit Hilfe eines Heiztisches im AFM-Gerät untersucht. Die Morphologie der diskontinuierlichen Monolagen wurde an derselben Stelle bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur über die Zeit untersucht. Das Tempern der diskontinuierlichen Monolage bei 75 °C über einen Zeitraum von 23 h hat keinen signifikanten Einfluss auf die Dicke der Monolage (Abb. 5.15a und b). Auch bei einer Temperaturerhöhung auf 90 °C ist die Höhe der Monolage größtenteils unverändert (Abb. 5.15). Erst bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 110 °C für 100 min ist eine signifikante Zunahme der Höhe der Monoschicht zu verzeichnen. Die Höhe ist von ca. 10 nm (Raumtemperatur) auf etwa 12 nm gestiegen. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass mit zunehmender Anzahl an Messungen die Höhe der diskontinuierlichen Monolage mit der Zeit durch den Kontakt mit der AFM Spitze verringert wird, so dass bei einer Temperatur von 110 °C die eigentliche Dicke vermutlich höher ist.



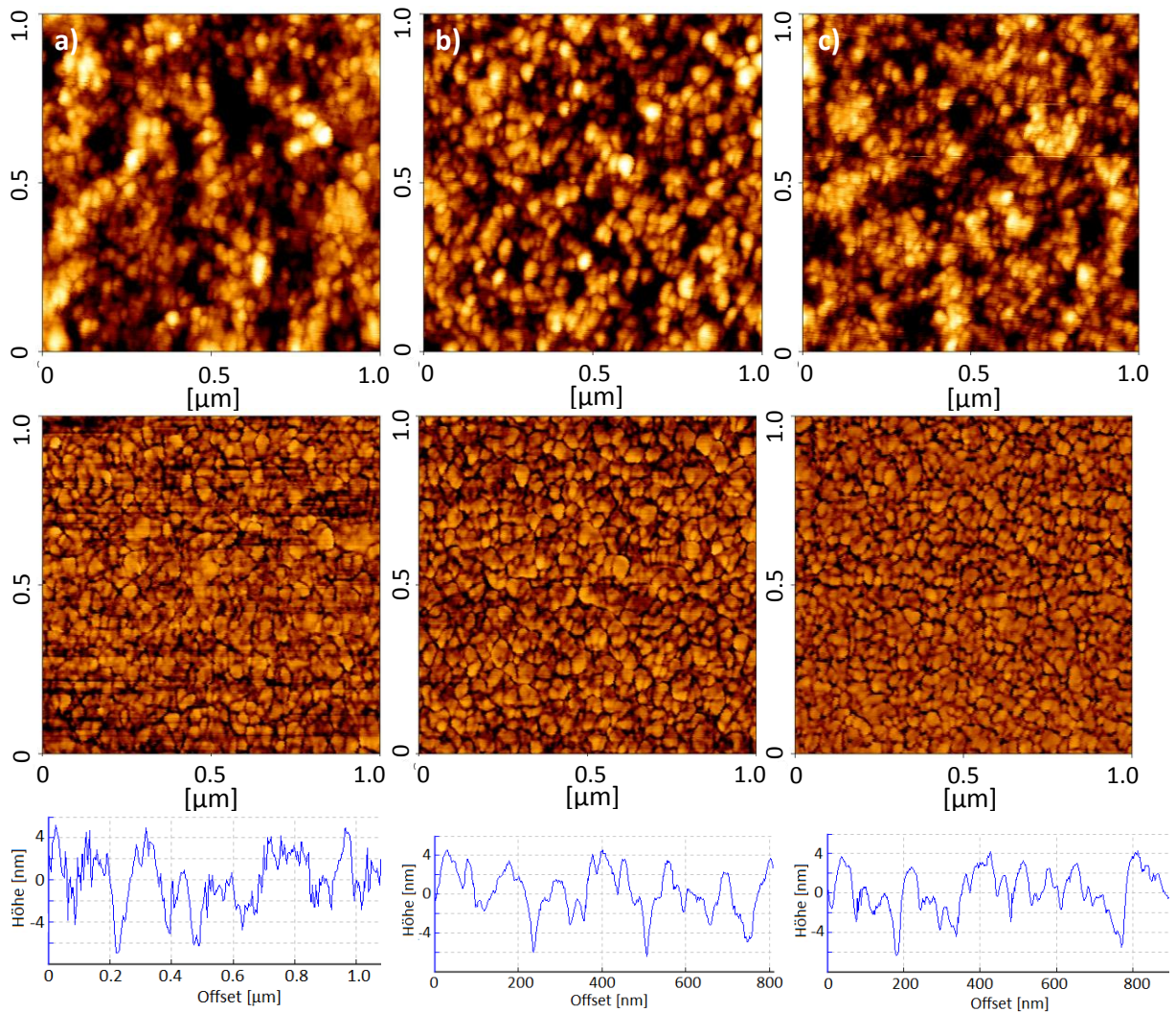
**Abb. 5.15.** AFM Höhenbilder der diskontinuierlichen Polyethylen-Monoschichten beim stufenweisen Tempern (unter  $T_m$ ) auf dem Glassubstrat a) nach Präparation bei 25 °C; b) bei 75 °C für 23 h; c) bei 90 °C für 48 min und d) bei 110 °C für 100 min. e) Höhenprofile zu den Höhenbildern a) und b). f) Höhenprofile zu den Höhenbildern b) - d). Die Messungen erfolgten immer an derselben Stelle bei der jeweiligen Temperatur.

Die freien Räume zwischen den Monolagen vergrößerten sich auf Grund der Verdickung der Monolagen bei der Temperaturerhöhung auf 110 °C. Bei diesen Bedingungen wurde kein Schmelzen des Polymers beobachtet. Folglich ist die Zunahme der Dicke der diskontinuierlichen Monolage vermutlich auf das kontrollierte Gleiten der Polymerkette durch den Kristall zurückzuführen (Abb. 5.8) und nicht auf das Entnetzen durch den

Schmelzvorgang. Das Tempern über einen längeren Zeitraum bei 110 °C führte zu keiner weiteren Veränderung der diskontinuierlichen Monolagen. Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur behielten die diskontinuierlichen Monolagen ihre Höhe erwartungsgemäß bei. Die ursprünglichen Nanokristalle blieben während der Messungen bei verschiedenen Temperaturen vermutlich flach auf dem Glassubstrat liegen. Dies geht aus dem Höhenquerschnitt der Monolage hervor. Die Höhe der Monolage nach dem Tempern entspricht in etwa der Partikelhöhe der anisotropen Nanokristalle nach dem Tempern in der Dispersion (SAXS bzw. TEM, Abschnitt 5.4).

### **Kontinuierliche Filme**

Des Weiteren wurde der Temperatureinfluss auf die kontinuierlichen Filme mittels AFM untersucht. Dazu wurden die sich auf einem Glassubstrat befindenden kontinuierlichen Filme vor dem Tempern mit destilliertem Wasser gewaschen, da sich andernfalls die Tensidmoleküle bei den hohen Temperaturen auf der Oberfläche anreichern.<sup>49b</sup> Ein Film mit einer Dicke von ca. 35 nm wurde bei 95 °C für 21 h (nicht abgebildet), bei 110 °C für 12 h und bei 125 °C für 11 h in einem Linkam Heiztisch getempert und nach schnellem Abkühlen auf Raumtemperatur im AFM vermessen (Abb. 5.16). Die gewaschenen Filme zeigen beim Tempern bis zu 125 °C keine Änderung der Filmmorphologie. Die Oberflächenrauigkeit des Filmes vor und nach dem Tempern ist in der Größenordnung von  $\pm 5$  nm. Beim Tempern auf 125 °C für 11 h wurde kein Schmelzen und somit kein Entnetzen der Polyethylenfilme bei diesen Temperaturen beobachtet.

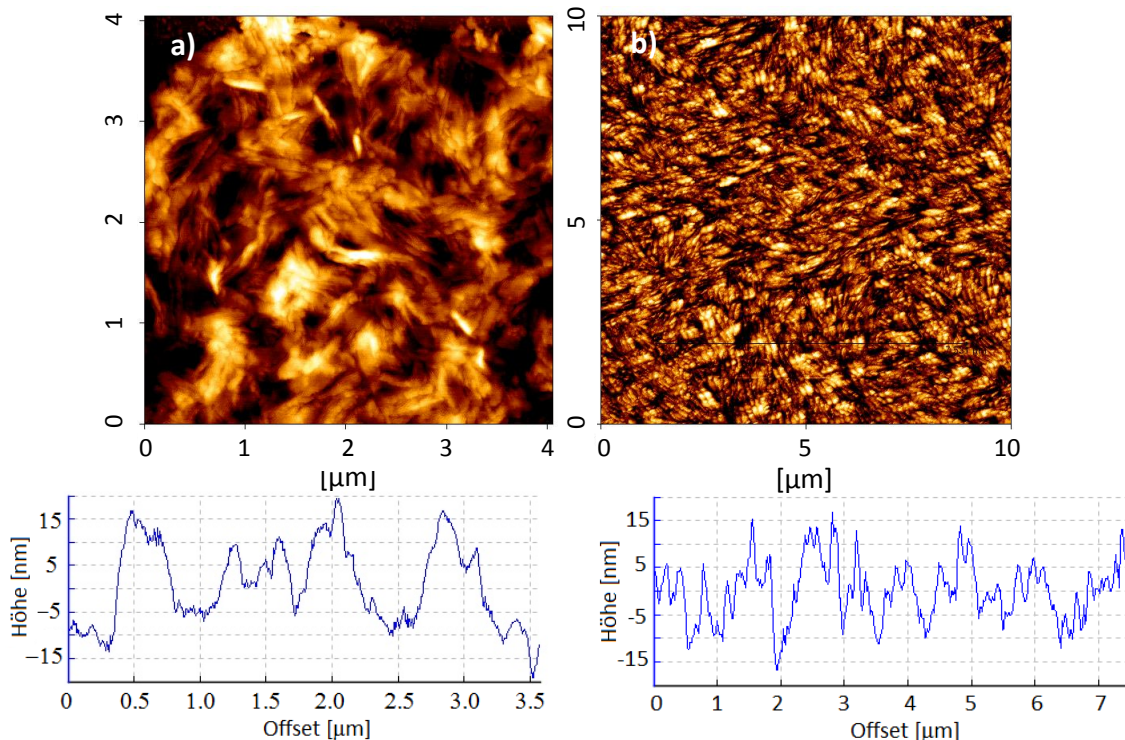


**Abb. 5.16.** AFM Höhenbilder (oben) und die jeweiligen Phasenbilder (Mitte) hochkristalliner Polyethylenfilme (35 nm Dicke), die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden sowie die jeweiligen Höhenprofile (unten). a) nach Präparation bei 25 °C, b) nach dem Tempern bei 110 °C für 12 h, c) nach dem Tempern bei 125 °C für 11 h.

Nach der Wärmebehandlung des Filmes bei 130 °C für 22 h und anschließendem schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur sind ansatzweise sphärolithische Strukturen zu erkennen, die charakteristisch für die Kristallisation aus der Schmelze in dünnen Polymerfilmen sind (Abb. 5.17a).<sup>83,84</sup> Bei einer Kristallisation der Filme aus der Schmelze (bei 160 °C für 10 min erhitzt) durch schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur ist die sphärolithische Struktur stark ausgeprägt (Abb. 5.17b). Des Weiteren wurde bei diesen Bedingungen, trotz des geringen Volumenanteils der amorphen Phase, keine Entnetzung der Filme beobachtet. Aus der Oberflächenrauigkeit (ca. 20 nm) der bei einer Temperatur von  $\geq 130$  °C behandelten Filme geht eine zufällige Anordnung der Kristalle im Film hervor. Die kristallinen Lamellen scheinen

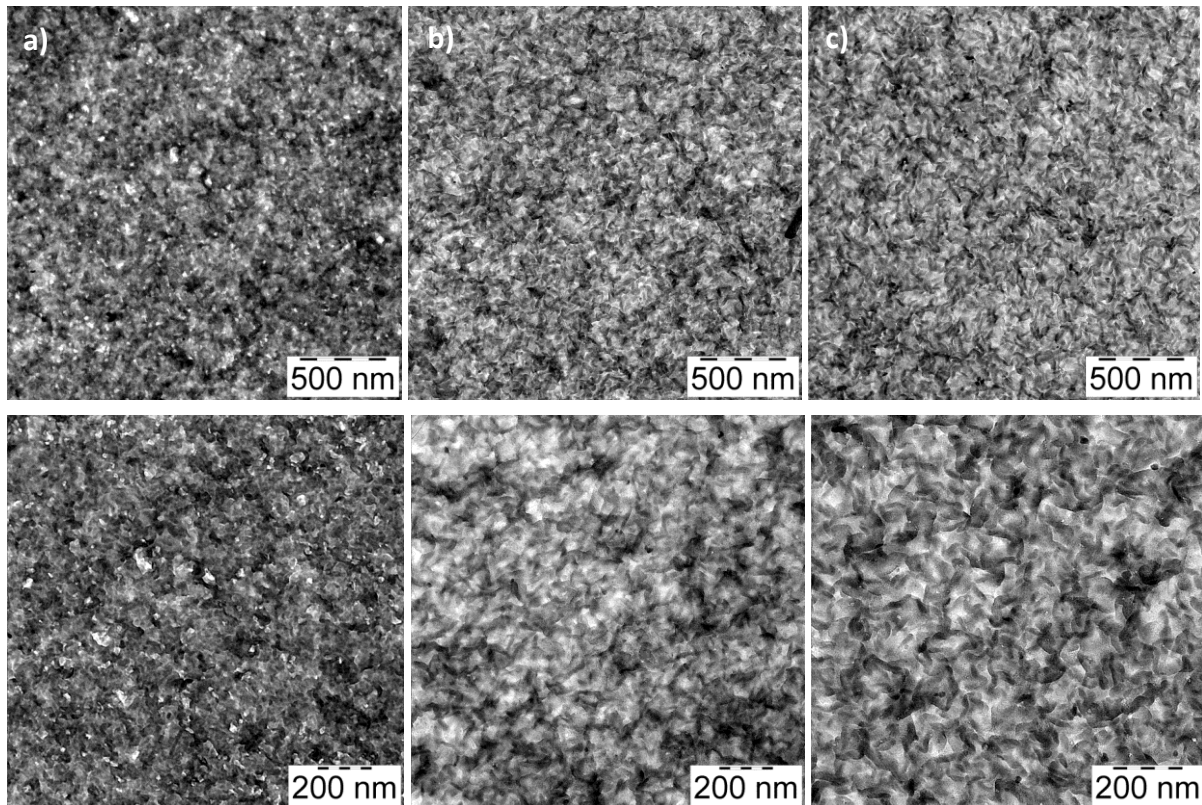
## 5. Ideale Polyethylen-Nanokristalle

sich vorwiegend senkrecht zu dem Glassubstrat anzuordnen. In der Literatur ist eine bevorzugte Orientierung der nach einer Nukleierung entstandenen Primärkristalle mit der Lamelle senkrecht zu dem Glassubstrat bekannt.<sup>49b,84</sup> Das weitere Wachstum zu den Sphärolithen findet entlang dieser Orientierung im Film statt.



**Abb. 5.17.** AFM Höhenbilder eines hochkristallinen Polyethylenfilms a) nach einer Wärmebehandlung bei 135 °C für 22 h (35 nm Dicke), b) nach Kristallisation der Filme (60 nm Dicke) aus der Schmelze (bei 160 °C für 10 min) und die jeweiligen Höhenprofile (unten).

Zudem wurden die im TEM vermessenen freistehenden Filme bei vergleichbaren Bedingungen getempert. Das Tempern der freistehenden hochkristallinen Filme (35 nm) bei einer Temperatur von 110 °C für 12 h und 125 °C für 11 h hatte keinen sichtbaren Einfluss auf deren Filmmorphologie (Abb. 5.19). Aber in der Vergrößerung der TEM Aufnahme des freistehenden, bei 125 °C behandelten Films sind ansatzweise sphärolithische Strukturen zu erkennen. Die freistehenden Filme waren bei den hohen Temperaturen von bis zu 125 °C über Stunden stabil, ohne zu verformen oder zu entnetzen.



**Abb. 5.19.** TEM Aufnahmen eines freistehenden Films (35 nm Dicke) a) nach der Präparation bei 25 °C, b) nach dem Tempern bei 110 °C für 14 h, c) nach dem Erwärmen auf 125 °C für 9 h und die jeweiligen Vergrößerungen (unten).

### 5.6. Zusammenfassung

Der neue wasserlösliche Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplex **2a** katalysiert im wässrigen Medium bei 10 °C die Polymerisation von Ethylen zu Nanokristallen aus hochmolekularem ( $M_n 4.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) hochlinearem (< 0.7 Methyl-Verzweigungen/1000C) Polyethylen. Bei einer Polymerisationstemperatur von 10 °C begünstigt die im Vergleich zur Kettenwachstumsgeschwindigkeit höhere Kristallisationsgeschwindigkeit das Wachstum idealer Polyethylen-Nanokristalle durch eine schnelle geordnete Anlagerung der wachsenden Polymerkette an die wachsende Front des Polyethylen-Nanokristalls. Dadurch wird die Möglichkeit zur Bildung längerer Kettensegmente mit für die Erzeugung kristalliner Ordnung ungünstigen Konformationen, wie z. B. Verschlaufungen, minimiert.

Die erhaltenen Nanokristalle bestehen aus einer einzelnen kristallinen Lamelle, die von zwei amorphen Schichten eingeschlossen ist. Dies geht aus einer Kombination von cryo-TEM und SAXS -Messungen hervor. Der ungewöhnlich hohe Ordnungsgrad dieser Polyethylen-Nanokristalle wurde unabhängig mittels SAXS ( $\chi \approx 82 \%$ ), WAXS ( $\chi \approx 86 \%$ ) und DSC ( $\chi > 90 \%$ )

bestimmt. Beim Tempern dieser idealen Polyethylen-Nanokristalldispersion unterhalb des Schmelzpunktes können die Polymerketten kontrolliert und ungestört durch den Kristall gleiten ohne den sehr geringen Volumenanteil der amorphen Phasen zu vergrößern. Dabei wurde eine Verdickung der Lamellen beobachtet. Durch die Temperaturwahl beim Tempern der hochkristallinen Polyethylen-Nanopartikeldispersion kann letztlich die Höhe der Nanokristalle kontrolliert werden.

Trotz des geringen Volumenanteils der amorphen Phase in den idealen Polyethylen-Nanokristallen, welche für die Verfilmung verantwortlich ist, konnten dünne bis sehr dünne Filme mit einer Dicke von 15 nm bis 250 nm aus der hochkristallinen Nanopartikeldispersion durch Schleuderbeschichten hergestellt werden. Aus Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) -Untersuchungen geht eine homogene Morphologie der Filme hervor. Die auf einer Glassubstratoberfläche befindlichen kontinuierlichen Filme wie auch freistehende Filme behalten ihre homogene Morphologie nach dem Tempern bis zu einer Temperatur von 125 °C bei. Das Tempern diskontinuierlicher Monolagen bei verschiedenen Temperaturen bestätigt die Ergebnisse der SAXS und TEM Messungen an den getemperten Dispersionen, die ebenfalls eine Verdickung der hochgeordneten Polyethylen-Nanokristalle zeigten.

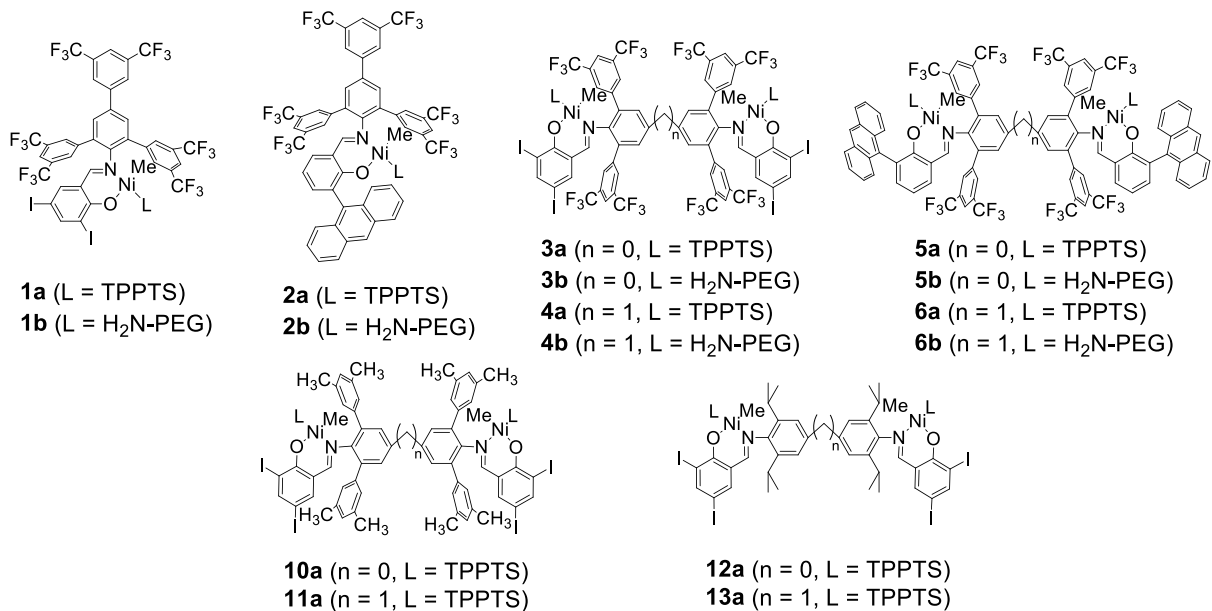
## 6. Zusammenfassung

Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) ist ein außergewöhnliches Material, welches sich beispielweise durch eine besonders hohe Abriebfestigkeit auszeichnet. Die Verarbeitung dieses hochmolekularen Werkstoffs ist jedoch auf Grund der hohen Verschlaufungsdichte erheblich erschwert. Diese Verschlaufungen verbessern zwar die mechanischen Eigenschaften, erhöhen aber auch die Viskosität der hochmolekularen Polymerschmelze. Eine mögliche Lösung dieses Problems wäre die Herstellung nicht verschlaufter Polymere direkt bei der Polymerisation. Ein Ansatz um dieses Ziel zu erreichen ist eine Kompartimentierung in Nanopartikeln während der Polymerisation, durch katalytische Ethylenpolymerisation in wässrigen Systemen. Hierzu sind allerdings wasserlösliche Katalysatoren, die hochmolekulares Polyethylen ohne jegliche Verzweigungen herstellen, notwendig. Eine geeignete Klasse von Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation in wässrigen Medien sind Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe, die eine hohe Wasserstabilität aufweisen und Ethylen zu hochmolekularem, wenig Methylverzweigtem Polyethylen polymerisieren. Allerdings weisen diese Komplexe immer noch eine merkliche Tendenz zur – für späte Übergangsmetalle charakteristische –  $\beta$ -Hydrideliminierung auf. Diese Kettenübertragungsreaktion verringert die Molekulargewichte der gebildeten Polymere und kann zudem zu Verzweigungen führen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des Substitutionsmusters in ein- und zweikernigen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexen auf deren katalytische Eigenschaften untersucht. Hierbei stand die Verbesserung von wasserkompatiblen Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation insbesondere hinsichtlich der Linearität des erhaltenen Polyethylens im Vordergrund. Zu diesem Zweck wurden unter anderem neue ein- und zweikernige Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe **2c**, **5c**, **6c**, **10c**, **11c**, **14c** und **15c** (Abb. 6.1) für die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln synthetisiert, da aus den Polymerisationsversuchen mit den einfacher zugänglichen hydrophoben Katalysatorvorstufen in Toluol auf das in wässrigen Polymerisationen erhältliche Polymer geschlossen werden kann. Üblicherweise liefern die wasserlöslichen Katalysatorvarianten bei der Polymerisation in wässriger Lösung ähnliche Molekulargewichte und Verzweigungsgrade, wie die in Toluol löslichen Varianten bei der Polymerisation in Toluol.



gleichzeitig hohen Molekulargewichten zu bilden. Daher wurden unter anderem diese optimierten hydrophoben Katalysatorvorstufen sowie weitere ein- und zweikernigen Salicylaldiminato Nickel(II)-Komplexe in einer wasserlöslichen Variante **1a,b** - **6a,b** und **10a** - **13a** (Abb. 6.2) dargestellt. Hierbei wurden sowohl TPPTS als auch PEG-NH<sub>2</sub> als labile Liganden eingesetzt um die Komplexe wasserlöslich zu machen.



**Abb. 6.2.** Neue wasserlösliche ein- und zweikernige ( $\kappa^2$ -*N,O*)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Komplexe.

Die Verwendung wasserlöslicher Katalysatorvorstufen ist erforderlich für die Bildung möglichst kleiner Polyethylen-Nanopartikel, da das wässrige Katalysator/Tensid/Ethylen-Reaktionsgemisch zu Beginn der Polymerisation so homogen wie möglich sein muss, um beim einsetzenden Kettenwachstum eine effiziente Nukleierung von Partikeln zu gewährleisten. Dies ist in Miniemulsionspolymerisationsverfahren<sup>17,27,45</sup> mit hydrophoben Katalysatorvorstufen nicht im gleichen Maße möglich.

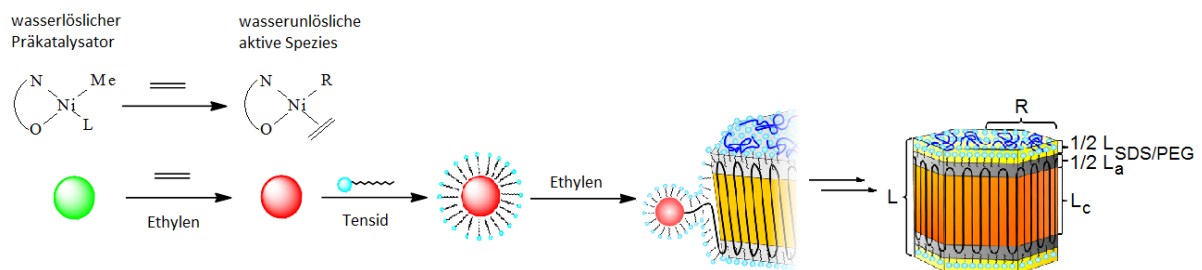
Die Polymerisation von Ethylen mit den wasserlöslichen Katalysatoren **1a,b** - **8a,b** und **9a** - **13a** führt zu transparenten Polyethylen-Nanopartikeldispersionen, wobei die Partikelgrößen laut dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) im Bereich von 10 - 40 nm (**1a** - **13a**) und für die PEG-Komplexe **1b** - **8b** im Bereich von 20 - 50 nm liegen. Um möglichst hohe Molekulargewichte und eine hohe Linearität des Polyethylens zu erhalten wurden die bisher durch Ethylenhydratbildung auf  $\geq 15$  °C limitierte Polymerisationstemperatur auf 10 °C gesenkt.

Dies konnte durch den Zusatz von Polyethylenglykol (PEG,  $M_n = 5000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Ethylenglykol erreicht werden, wodurch die Bildung von Ethylenhydrat unterdrückt wird. Das Absenken der Polymerisationstemperatur auf  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  führt unter anderem zu höheren Produktivitäten und längeren Katalysatorlebenszeiten. Insbesondere die Anthryl-substituierten zweikernigen Komplexe **5a** und **6a** weisen unter diesen Polymerisationsbedingungen eine deutlich längere Polymerisationslebensdauer im Vergleich zu den einkernigen wasserlöslichen Komplexen **2a** und **8a** auf. Diese höhere Stabilität über die Zeit resultiert möglicherweise aus der niedrigeren effektiven Katalysatorkonzentration der zweikernigen Komplexe, welche bimolekulare Deaktivierungsreaktion unwahrscheinlich macht.

Das Absenken der Polymerisationstemperatur auf  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  führt zu einer weiteren Erhöhung der Linearität der erhaltenen Polyethylene bis auf  $< 0.7$  Methylverzweigungen/1000C-Atome und zur Erhöhung der Molekulargewichte auf  $M_n = 5.1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w$  bis zu  $8.3 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ). Zudem steigen bei ähnlichen Verzweigungsgraden die Kristallinitäten des naszenten Polyethylens für die Polymerisation im wässrigen Medium ( $\chi \geq 90 \%$ ) gegenüber Toluol ( $\chi < 75 \%$ ). Dies legt nahe, dass bei niedriger Polymerisations- und damit auch Kristallisationstemperatur die im wässrigen Medium hergestellten Polyethylen-Nanopartikel eine höhere Ordnung besitzen als das in toluolischer Lösung anfallende Bulk-Polymer.

Die Polymermikrostruktur wird aber nicht nur durch die Polymerisationsbedingungen sondern auch durch das Substitutionsmuster der Komplexe beeinflusst. Bei den zweikernigen Komplexen beeinflusst die Art der Verknüpfung der *N*-Aryl-Reste in der *p*-Position die Polymermikrostruktur nur geringfügig. Dagegen wird die Polymermikrostruktur überwiegend und im Einklang mit den Ergebnissen für einkernige Komplexe durch die elektronenziehenden 3',5'-Substituenten der *m*-Terphenyleinheit bestimmt. Die Verknüpfung der *N*-Aryl-Reste in der *p*-Position der zweikernigen Komplexe hat einen ähnlichen Einfluss auf die Polymermikrostruktur wie die zusätzliche elektronenziehende Substitution in der *p*-Position des Terphenylamins im einkernigen Komplex. Die Art der Verknüpfung ( $n = 0, 1$ ) kann vermutlich wie ein *p*-Substituent (*p*-Aryl bzw. *p*-CH<sub>2</sub>-Aryl) eingeordnet werden.

Im Hinblick auf die Erzeugung idealer Polyethylen-Nanokristalle ist insbesondere der neue wasserlösliche einkernige Komplex **2a** herausragend, der reproduzierbar hochlineare Polyethylen-Nanokristalle mit einer hohen Kristallinität ( $\chi$  (DSC) > 90 %) erzeugt. Der ungewöhnlich hohe Ordnungsgrad dieser Polyethylen-Nanokristalle wurde nicht nur mittels DSC sondern auch mittels Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS,  $\chi \approx 86$  %) und Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS,  $\chi \approx 82$  %) bestimmt. Diese hohe Ordnung resultiert aus einer Kristallisation während der Polymerisation in einem kompartimentierten Raum eines Nanopartikels. Überlegungen zur Kettenwachstumsgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit legen nahe, dass bei den gegebenen Polymerisationsbedingungen die Kristallisation schneller als das Kettenwachstum abläuft. Die geordnete Platzierung der wachsenden Polymerkette an der Wachstumsfront des Nanokristalls verhindert die Bildung von Verschlaufungen, so dass nur eine sehr dünne amorphe Schicht die monolamellaren Polyethylen-Nanokristalle bedeckt. Dieser Wachstumsmechanismus (Abb. 6.3) führt zu der außergewöhnlich hohen Ordnung in den Nanokristallen. Die amorphen Bereiche sind gerade groß genug um Rückfaltungen zu beherbergen, aber keine Verschlaufungen oder weitere ungeordnete Segmente. In diesem Sinne handelt es sich um ideale Nanokristalle.



**Abb. 6.3.** Partikelbildung durch die katalytische Ethylenpolymerisation mit dem wasserlöslichen Ni(II)-Komplex **2a**, der zur hohen Ordnung führt.  $L$  = gesamte Partikelhöhe,  $L_c$  = Dicke der kristallinen Schicht,  $L_a$  = Dicke der amorphen Schichten,  $L_{SDS/PEG}$  = Höhe adsorbierter SDS/PEG Moleküle.

Das Verhalten dieser hochgeordneten Nanokristalle beim Tempern in Dispersion wurde mittels SAXS- und WAXS-Messungen untersucht. Beim Tempern solcher idealer Polyethylen-Nanokristalldispersionen unterhalb des Schmelzpunktes können die Polymerketten kontrolliert und ungestört durch den Kristall gleiten ohne den sehr geringen Volumenanteil der amorphen Schichten zu vergrößern. Dies führt zu einer Zunahme der Partikelhöhe und letztlich kann diese über die Temperatur beim Tempern kontrolliert werden.

Ausgehend von den hochkristallinen Polyethylen-Nanopartikeln können trotz des geringen Volumenanteils der amorphen Phase über Mikrometer-Bereiche homogene Filme ohne Defekte durch Schleuderbeschichten hergestellt werden. Demzufolge ermöglicht eine effiziente Wechselwirkung zwischen den amorphen Phasen der einzelnen Nanokristalle die Herstellung freistehender Filme. Aus den AFM- sowie TEM-Messungen geht hervor, dass diese Filme eine homogene Morphologie besitzen. Bei der thermischen Behandlung ( $\leq 125$  °C) der hochkristallinen Polyethylenfilme wurde keine Entnetzung beobachtet. Zudem wurde beim Tempern ( $\leq 125$  °C) der freistehenden Polyethylenfilme weder eine Entnetzung noch eine Verformung festgestellt. Beim Tempern diskontinuierlicher Monoschichten aus hochkristallinen Polyethylen-Nanokristallen wurde eine Verdickung der Lamelle beobachtet, die das aus der Analyse der SAXS-Messungen ermittelte Höhenwachstum der Polyethylen-Nanokristalle bestätigt.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Allgemeines

Alle Reaktionen mit luft- oder wasserempfindlichen Substanzen wurden mit Standard-Schlenk- oder Glove-Box-Techniken unter Schutzgas (Argon bzw. Stickstoff) durchgeführt. Folgende Lösungsmittel wurden mit einer MBraun MB SPS-800-Apparatur oder durch Destillation vom jeweiligen Trocknungsmittel getrocknet: Pentan, Diethylether, Ethanol (Mg/I<sub>2</sub>), Toluol (Natrium), Tetrahydrofuran (THF, Na/Benzophenon), Dimethylformamid (DMF, Calciumhydrid). Wasser für den Einsatz in Polymerisationsreaktionen wurde mindestens 3 h unter Durchleitung von Stickstoff unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre destilliert. [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] und [Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·DCM] wurden von MCat (Konstanz) bezogen. TPPTS (85 %) wurde von ABCR bezogen und nach dem Trocknen bei 100 °C im Vakuum verwendet. 2,4,6-Tribromanilin wurde von Lancaster und 2,6-Dibromanilin, 3,5-Diiodosalicylaldehyd, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Benzidin, Natriumdodecylsulfat (SDS), Polyethylenglykol (PEG, M<sub>n</sub> = 5000 g mol<sup>-1</sup>) und Ethylenglykol wurden von Aldrich bezogen. H<sub>2</sub>N-PEG-OMe (2000 g mol<sup>-1</sup>) wurde von Iris Biotech GmbH bezogen. Ethylen (3.5) wurde von Westfalen oder Air Liquide geliefert. 2-Hydroxy-3-(9-anthryl)benzaldehyd (**18**), Salicylalimine **19**, **25** - **28** und Komplexe **7** - **9** wurden analog zu literaturbekannten Synthesen hergestellt.<sup>17,18,28</sup> Die literaturbekannten CF<sub>3</sub>-substituierten Aniline und Dianiline **16**, **23** und **24** wurden nach der literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.<sup>18,27</sup> N,N-Dimethylaminomethylen-1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylaceton (DMAMFA) wurde aus 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentandion (CF<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCF<sub>3</sub>) und N,N-Dimethylformamid in Essigsäureanhydrid hergestellt.<sup>55</sup>

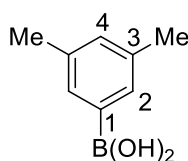
NMR-Spektren wurden bei 298 K (falls nicht anders angegeben) auf einem Varian Unity INOVA 400, Bruker Avance 400 oder Bruker Avance DRX 600 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Signale in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurden auf das Lösungsmittelsignal referenziert. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der hochmolekularen Polyethylene wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub> bei 130 °C mit Zusatz von Cr(acac)<sub>3</sub> (1 mg/mL) zur Beschleunigung der Relaxation gemessen. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der amorphen niedermolekularen Polyethylene wurden in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C mit

Zusatz von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (5 mg/mL) gemessen. Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario EL gemessen. Dynamische Lichtstreuungs (DLS)-Messungen zur Bestimmung von Partikelgrößen wurden mit einem Malvern Nano Zeta Sizer (173° Rückstreuung) durchgeführt. Für Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC)-Messungen wurde ein Netzsch Phoenix 204 F1 Gerät verwendet, wobei eine Heiz- und Kühlrate von 10 K/min verwendet wurde. Die Kristallinitäten der Polyethylene wurden unter Annahme von  $293 \text{ J g}^{-1}$  als Schmelzenthalpie für 100 % kristallines Polyethylen bestimmt. Hochtemperatur-GPC-Analysen wurde in 1,2,4-Trichlorbenzol bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  auf einem PL-GPC-220-Gerät mit 3 Olexis Säulen mit Brechungsindex-, Viskositäts- und Lichtstredetektor ( $15^\circ$  und  $90^\circ$ ) durchgeführt. Die Messungen der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS; Wide Angle X-Ray Scattering) wurden an gefällten Nanopartikeln in Pulverform durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker AXS D8 Advance Diffraktometer in Reflexion mit Cu-K- $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) und einem Messbereich von  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  durchgeführt. Rasterkraftmikroskopie (AFM) erfolgte auf einem JPK Nanowizard Rasterkraftmikroskop im intermittierenden Modus unter Verwendung eines Silizium cantilever mit einer Kraftkonstanten von  $40 \text{ Nm}^{-1}$  und einer Resonanzfrequenz von ungefähr 300 kHz. Die Aufnahme der Höhe und Phase erfolgte gleichzeitig.

### 7.2. Ligandensynthese

#### 7.2.1. Synthese der Aniline und Dianiline

##### 3,5-Dimethylphenylboronsäure<sup>85</sup>

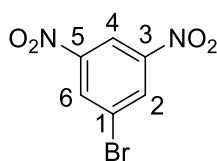


In einem 500 mL Dreihalskolben wurden Magnesiumspäne (1.34 g, 60 mmol) vorgelegt und mit 20 mL abs. Diethylether überschichtet. Anschließend wurde 1,2-Dibromethan (0.3 mL) zur Aktivierung zugegeben und 3,5-Dimethylbrombenzol (50 mmol, 7.35 mL) in 40 mL abs. Diethylether zugetropft. Die trübe Reaktionsmischung wurde für 5 Stunden gerührt, bis keine Magnesiumspäne mehr vorhanden waren. Das Reaktionsgemisch wurde auf  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und Trimethylborat (70 mmol, 7.26 mL) zugetropft. Das Gemisch wurde

weitere 12 h gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus Eis und konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht!) gegeben und eine halbe Stunde gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und drei Mal mit je 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt (6.02 g, 40 mmol, 74 % Ausbeute) wurde als weißes Pulver erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 7.87 (s, 2 H, 2-H), 7.02 (s, 1 H, 4-H), 2.25 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

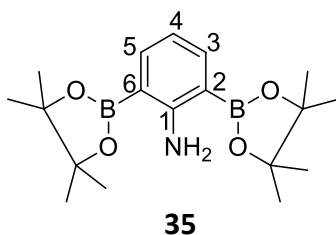
**1-Brom-3,5-dinitrobenzol (34)**<sup>63</sup>



**34**

1,3-Dinitrobenzol (30 g, 178.5 mmol) wurde in 60 mL konz. Schwefelsäure bei 85 °C gelöst. Anschließend wurden 7 Portionen N-Bromsuccinimid (37.9 g, 213.2 mmol) über 2.5 h zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zwei Tage bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie (PE/EE = 4:1) verfolgt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert und als gelber Feststoff (36 g, 146 mmol, 82 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 9.00 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1 H, 4-H), 8.71 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2 H, 2-H, 6-H).

**2,6-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (35)**<sup>64</sup>

2,6-Dibromanilin (2.4 g, 9.6 mmol), Bis(pinacolato)diboron (7.6 g, 30 mmol), KOAc (3.27 g, 33.3 mmol) und [Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·DCM] (500 mg, 0.92 mmol) wurden in 50 mL abs. DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 90 °C gerührt und anschließend auf 60 °C abgekühlt, weitere 30 min an der Luft gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde über Kieselgur filtriert und mit 50 mL dest. Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und drei Mal mit je 100 mL Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeengt und der Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form blass-brauner Nadeln (2.0 g, 6.1 mmol, 64 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm = 7.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2 H, 3-H, 5-H), 6.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1 H, 4-H), 6.15 (br, 2 H, NH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm = 158.6 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>), 141.0 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>), 116.7 (C<sub>4</sub>), 83.8 (C<sub>q</sub>), 25.0 (CH<sub>3</sub>).

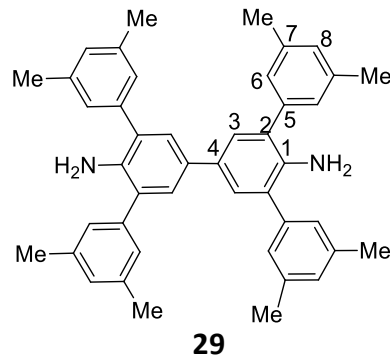
**Allgemeine Synthesevorschrift für Suzuki-Kupplungen zur Darstellung von Anilinen**<sup>18,27</sup>

Arylbromid, Boronsäure (1.1 Äquiv. bzgl. Bromid) und Natriumcarbonat (2 Äquiv. bzgl. Bromid) wurden in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen und anschließend unter Schutzgasatmosphäre gesetzt. Es wurden Wasser (10 mL), Ethanol (10 mL) und Toluol (30 mL) zugegeben. Bis(dibenzylidenaceton)palladium(II) (0.5 mol-%) sowie Triphenylphosphin (1.0 mol-%) wurden in ein kleines Schlenkrohr (10 mL) eingewogen und in 10 mL Toluol gelöst, wobei sich die Lösung von rot nach orange verfärbte. Mit einer Spritze wurde diese Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und diese unter Rühren 12 h lang auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 60 °C abgekühlt, weitere 30 min an der Luft gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur abfiltriert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und drei Mal mit je 50 mL

Diethylether extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

Die Synthese der literaturbekannten  $\text{CF}_3$ -substituierten Aniline und Dianiline **16**, **23** und **24** wurden nach der oben genannten Vorschrift durchgeführt.<sup>18,27</sup>

### 2,2',6,6'-Tetrakis(3',5'-dimethylphenyl)benzidin (29)

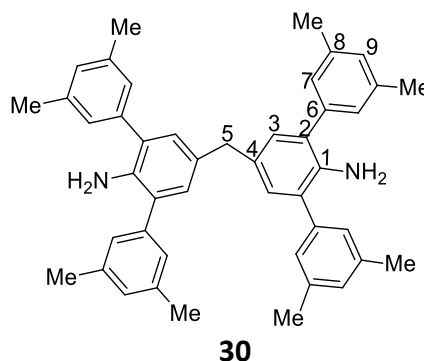


Die Suzuki-Kupplung und Aufarbeitung erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als brauner Feststoff (0.5 g, 0.83 mmol, 98 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 7.32 (s, 4 H, 3-H), 7.12 (s, 8 H, 6-H), 7.00 (s, 4 H, 8-H), 3.91 (s, 4 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.35 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 140.4 ( $\text{C}_5$ ), 140.2 ( $\text{C}_1$ ), 139.0 ( $\text{C}_7$ ), 131.0 ( $\text{C}_4$ ), 129.3 ( $\text{C}_8$ ), 127.6 ( $\text{C}_3$ ), 127.5 ( $\text{C}_6$ ), 125.4 ( $\text{C}_2$ ), 21.7 ( $\text{CH}_3$ ).

### 2,2',6,6'-Tetrakis(3',5'-dimethylphenyl)-4,4'-diaminodiphenylmethan (30)

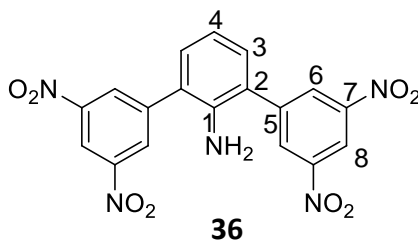


Die Suzuki-Kupplung und Aufarbeitung erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als grauer Feststoff (0.45 g, 0.73 mmol, 82 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 7.07 (s, 8 H, 7-H), 6.98 (s, 4 H, 9-H), 6.94 (s, 4 H, 3-H), 3.83 (s, 2 H, 5-H), 3.79 (s, 4 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.34 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 140.5 ( $\text{C}_6$ ), 139.4 ( $\text{C}_1$ ), 138.9 ( $\text{C}_8$ ), 132.0 ( $\text{C}_4$ ), 130.2 ( $\text{C}_3$ ), 129.2 ( $\text{C}_9$ ), 128.7 ( $\text{C}_2$ ), 127.5 ( $\text{C}_7$ ), 41.0 ( $\text{C}_5$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ).

### Darstellung von 2,6-Bis(3',5'-dinitrophenyl)anilin (**36**) mittels Suzuki-Kupplung



2,6-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (0.5 g, 1.45 mmol), 2.1 Äquiv. 1-Brom-3,5-dinitrobenzol (0.752 g, 3.05 mmol) und 2 Äquiv. Natriumcarbonat wurden in einen 100 mL Schlenkcolben eingewogen und anschließend unter Schutzgasatmosphäre gesetzt. Es wurden Wasser, Ethanol (je 10 mL) und Toluol (40 mL) zugegeben. Bis(dibenzylidenacetone)palladium(II) (1 mol-%) und Triphenylphosphin (2.1 mol-%) wurden in ein kleines Schlenkrohr (10 mL) eingewogen und in 5 mL Toluol gelöst, wobei sich die Lösung von rot nach orange verfärbte. Mit einer Spritze wurde diese Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und diese unter Rühren 16 h lang auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 60 °C abgekühlt, weitere 30 bis 60 min an der Luft gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur filtriert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und drei Mal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wurde nach dem Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  erhalten (0.45 g, 1.06 mmol, 73 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 9.07 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2 H, 8-H), 8.75 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 4 H, 6-H), 7.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2 H, 3-H), 7.09 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1 H, 4-H), 3.71 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ).

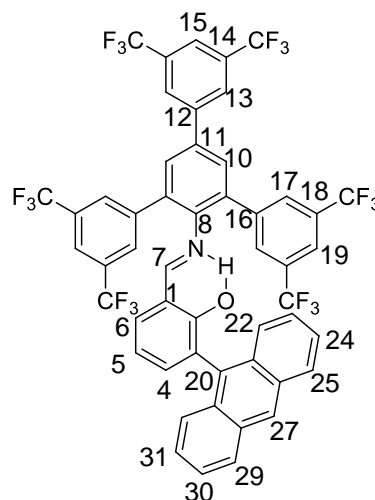
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 149.3 ( $\text{C}_7$ ), 142.7 ( $\text{C}_1$ ), 132.0 ( $\text{C}_3$ ), 129.7 ( $\text{C}_6$ ), 129.0 ( $\text{C}_5$ ), 124.5 ( $\text{C}_2$ ), 120.3 ( $\text{C}_4$ ), 118.1 ( $\text{C}_8$ ).

EA für  $C_{18}H_{11}N_5O_8$  ( $M = 425.31 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 50.83 %, H 2.61 %, N 16.47 %; gefunden: C 51.27 %, H 2.84 %, N 16.03 %.

### 7.2.2. Kondensation zu Salicylaldiminen<sup>18</sup>

Zu einer Mischung aus 1 Äquiv. des Amins (ca. 400  $\mu\text{mol}$ ) und 1 Äquiv. des Aldehyds pro Amin-Gruppe wurden Methanol (6 mL) und p-Toluolsulfonsäure-Hydrat (3 mg) in einem 8 mL Schraubdeckelglas zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erwärmt, wobei sich die Edukte lösten. Das Gemisch wurde für ca. 16 h bei 60 °C gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der blass-gelbe Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde drei Mal mit je 3 mL kaltem Methanol gewaschen.

#### **[(2,4,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]**



**20**

Die Synthese des Salicylaldimins **20** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (72 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ /ppm = 11.88 (s, 1 H, OH), 8.52 (s, 1 H, 27-H), 8.23 (s, 1 H, 7-H), 8.13 (s, 2 H, 13-H), 8.06 and 7.47 (vd,  $J_{HH} = 8.5 \text{ Hz}$ , je 2 H, 22-H, 25-H, 29-H, 32-H), 7.96 (s, 1 H, 15-H), 7.92 (s, 4 H, 17-H), 7.85 (s, 2 H, 19-H), 7.79 (s, 2 H, 10-H), 7.48 und 7.36 (m, je 2 H, 23-H, 24-H, 30-H, 31-H), 7.36 (dd,  $^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}$  und  $^4J_{HH} = 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 7.19 (dd,  $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$  und  $^4J_{HH} = 1.6 \text{ Hz}$ , 1 H, 6-H), 7.06 (vt,  $J_{HH} = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 5-H).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ /ppm = 171.6 (C<sub>7</sub>), 159.9 (C<sub>2</sub>), 146.6 (C<sub>8</sub>), 142.0 (C<sub>9</sub>), 140.9 (C<sub>11</sub>), 138.3 (C<sub>4</sub>), 137.3 (C<sub>12</sub>), 133.6 (C<sub>16</sub>), 133.0 (C<sub>6</sub>), 132.9 (q,  $^2J_{CF} = 33.4 \text{ Hz}$ , C<sub>14</sub>), 132.4 (C<sub>20</sub>),

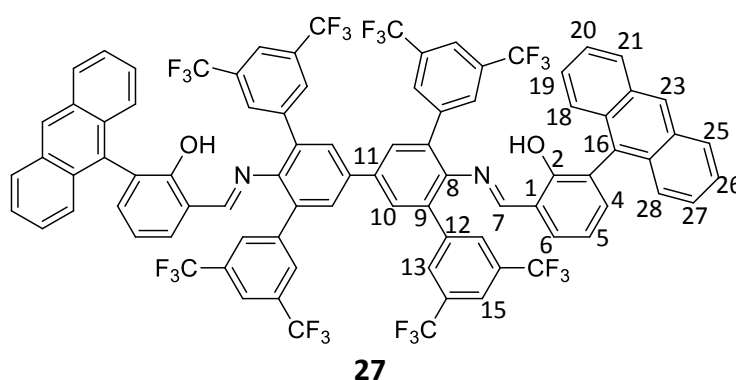
## 7. Experimenteller Teil

132.3 (q,  $^2J_{CF} = 33.5$  Hz, C<sub>18</sub>), 131.9 und 130.9 (C<sub>21</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>33</sub>), 130.8 (C<sub>17</sub>), 130.6 (C<sub>10</sub>), 128.9 und 126.7 (C<sub>22</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>32</sub>), 127.9 (C<sub>13</sub>), 127.6 (C<sub>3</sub>), 127.5 (C<sub>27</sub>), 126.1 und 125.8 (C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>31</sub>), 123.9 (q,  $^1J_{CF} = 272.9$  Hz, CF<sub>3</sub>), 122.4 (C<sub>15</sub>), 122.1 (C<sub>19</sub>), 118.6 (C<sub>5</sub>), 118.6 (C<sub>1</sub>).

$^{19}\text{F}$  { $^1\text{H}$ } NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ /ppm = -63.1 (6F, CF<sub>3</sub>), -63.2 (12F, CF<sub>3</sub>).

EA für C<sub>51</sub>H<sub>25</sub>F<sub>18</sub>NO (M = 1009.72 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 60.66 %, H 2.50 %, N 1.39 %; gefunden: C 60.50 %, H 2.74 %, N 1.37 %.

**[{(2,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4-yl-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>]**



Die Synthese des Salicylaldimins **27** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (87 % Ausbeute) erhalten.

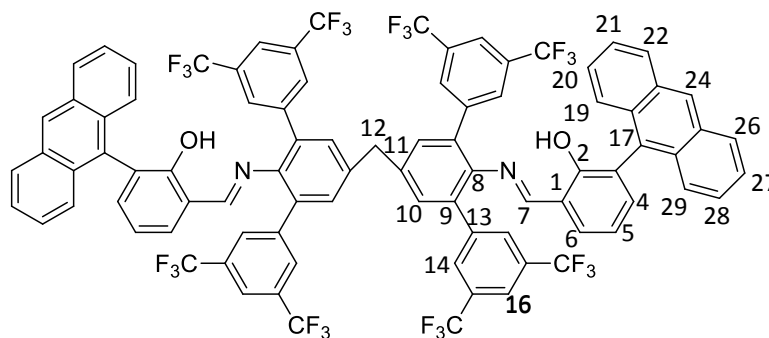
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ /ppm = 11.95 (s, 2 H, OH), 8.52 (s, 2 H, 23-H), 8.24 (s, 2 H, 7-H), 8.06 und 7.47 (vd,  $J_{HH} = 8.5$  Hz, je 4 H, 18-H, 21-H, 25-H, 28-H), 7.93 (s, 8 H, 13-H), 7.84 (s, 8 H, 15-H, 10-H), 7.48 und 7.36 (m, je 4 H, 19-H, 20-H, 26-H, 27-H), 7.36 (dd,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz und  $^4J_{HH} = 1.7$  Hz, 2 H, 4-H), 7.19 (dd,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz und  $^4J_{HH} = 1.4$  Hz, 2 H, 6-H), 7.06 (vt,  $J_{HH} = 7.5$  Hz, 2 H, 5-H).

$^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ /ppm = 171.5 (C<sub>7</sub>), 159.9 (C<sub>2</sub>), 145.9 (C<sub>8</sub>), 141.2 (C<sub>9</sub>), 138.3 (C<sub>11</sub>), 138.2 (C<sub>4</sub>), 133.4 (C<sub>12</sub>), 133.2 (C<sub>6</sub>), 132.4 (C<sub>16</sub>), 132.1 (q,  $^2J_{CF} = 33.4$  Hz, C<sub>14</sub>), 131.9 und 130.9 (C<sub>17</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>29</sub>), 130.9 (C<sub>13</sub>), 130.4 (C<sub>10</sub>), 128.9 und 126.8 (C<sub>18</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>), 127.6 (C<sub>3</sub>), 127.5 (C<sub>23</sub>), 126.0 und 125.7 (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>), 123.8 (q,  $^1J_{CF} = 272.8$  Hz, CF<sub>3</sub>), 121.9 (C<sub>15</sub>), 119.8 (C<sub>5</sub>), 118.7 (C<sub>1</sub>).

$^{19}\text{F}$  { $^1\text{H}$ } NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ /ppm = -63.3 (24 F, CF<sub>3</sub>).

EA für  $C_{86}H_{44}F_{24}N_2O_2$  ( $M = 1593.24 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 64.83 %, H 2.78 %, N 1.76 %;  
 gefunden: C 65.09 %, H 3.22 %, N 1.97 %.

**[CH<sub>2</sub>{(2,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4-yl-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>]**



**28**

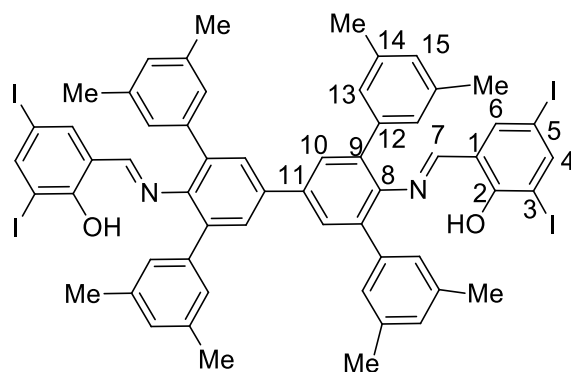
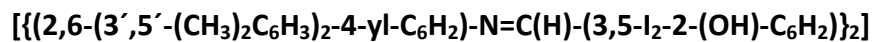
Die Synthese des Salicylaldimins **28** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (84 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 11.99 (s, 2 H, OH), 8.51 (s, 2 H, 24-H), 8.17 (s, 2 H, 7-H), 8.05 und 7.48 (vd, je 4 H, 19-H, 22-H, 26-H, 29-H), 7.84 (s, 8 H, 14-H), 7.79 (s, 4 H, 16-H), 7.64 (s, 4 H, 10-H), 7.45 und 7.34 (m, je 4 H, 20-H, 21-H, 27-H, 28-H), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 2 H, 4-H), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2 H, 6-H), 7.03 (vt, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2 H, 5-H), 4.26 (s, 2 H, 12-H).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 171.5 (C<sub>7</sub>), 159.8 (C<sub>2</sub>), 144.7 (C<sub>8</sub>), 141.4 (C<sub>9</sub>), 139.5 (C<sub>11</sub>), 138.0 (C<sub>4</sub>), 133.1 (C<sub>6</sub>), 132.8 (C<sub>13</sub>), 132.5 (C<sub>17</sub>), 132.3 (C<sub>10</sub>), 132.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.4 Hz, C<sub>15</sub>), 131.9 und 130.9 (C<sub>18</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub>), 130.8 (C<sub>14</sub>), 128.8 und 126.8 (C<sub>19</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>29</sub>), 127.5 (C<sub>3</sub>), 127.4 (C<sub>24</sub>), 126.0 und 125.7 (C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>), 123.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.8 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.7 (C<sub>16</sub>), 119.7 (C<sub>5</sub>), 118.7 (C<sub>1</sub>), 41.1 (C<sub>12</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = -63.3 (24 F, CF<sub>3</sub>).

EA für  $C_{87}H_{46}F_{24}N_2O_2$  ( $M = 1607.27 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 65.01 %, H 2.88 %, N 1.74 %;  
 gefunden: C 64.88 %, H 3.26 %, N 1.88 %.

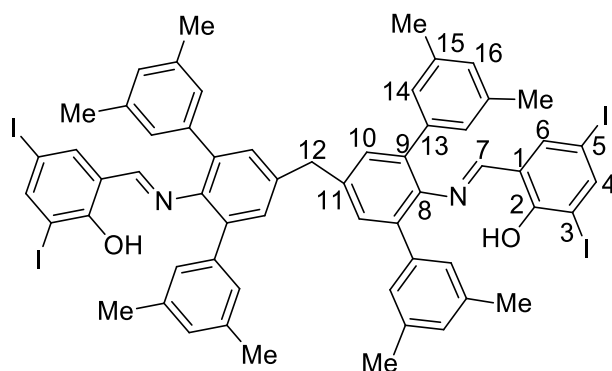
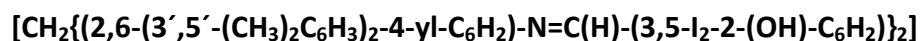
**31**

Die Synthese des Salicylaldimins **31** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (84 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 13.86 (s, 2 H, OH), 8.00 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2 H, 4-H), 7.82 (s, 2 H, 7-H), 7.74 (s, 4 H, 10-H), 7.14 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2 H, 6-H), 7.05 (s, 8 H, 13-H), 6.96 (s, 4 H, 15-H), 2.29 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 166.5 ( $\text{C}_7$ ), 160.6 ( $\text{C}_2$ ), 149.6 ( $\text{C}_4$ ), 143.6 ( $\text{C}_8$ ), 140.7 ( $\text{C}_6$ ), 139.5 ( $\text{C}_{12}$ ), 138.7 ( $\text{C}_9$ ), 138.3 ( $\text{C}_{11}$ ), 136.6 ( $\text{C}_{14}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{15}$ ), 129.0 ( $\text{C}_{10}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{13}$ ), 120.8 ( $\text{C}_1$ ), 87.2 ( $\text{C}_5$ ), 79.9 ( $\text{C}_3$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ).

EA für  $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M = 1312.63 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 53.07 %, H 3.69 %, N 2.13 %; gefunden: C 52.96 %, H 4.00 %, N 2.21 %.

**32**

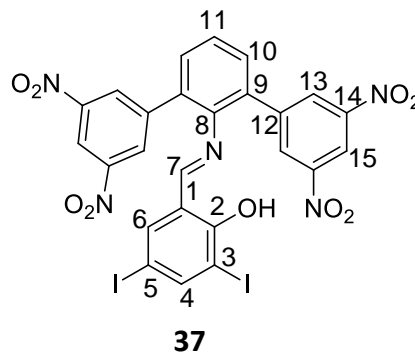
Die Synthese des Salicylaldimins **32** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (72 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 13.94 (s, 2 H, OH), 7.98 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2 H, 4-H), 7.75 (s, 2 H, 7-H), 7.31 (s, 4 H, 10-H), 7.10 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2 H, 6-H), 6.97 (s, 8 H, 14-H), 6.93 (s, 4 H, 16-H), 4.13 (s, 2 H, 12-H), 2.27 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C } \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 166.5 ( $\text{C}_7$ ), 160.6 ( $\text{C}_2$ ), 149.4 ( $\text{C}_4$ ), 142.3 ( $\text{C}_8$ ), 140.6 ( $\text{C}_6$ ), 139.7 ( $\text{C}_{11}$ ), 139.6 ( $\text{C}_9$ ), 138.6 ( $\text{C}_{15}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{13}$ ), 131.1 ( $\text{C}_{10}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{16}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{14}$ ), 120.8 ( $\text{C}_1$ ), 87.2 ( $\text{C}_5$ ), 79.7 ( $\text{C}_3$ ), 41.6 ( $\text{C}_{12}$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ).

EA für  $\text{C}_{59}\text{H}_{50}\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M = 1326.66$  g mol $^{-1}$ ) berechnet: C 53.41 %, H 3.80 %, N 2.11 %; gefunden: C 52.12 %, H 3.72 %, N 2.32 %.

**[(2,6-(3',5'-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-N=C(H)-(3,5-I<sub>2</sub>-2-(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)]**



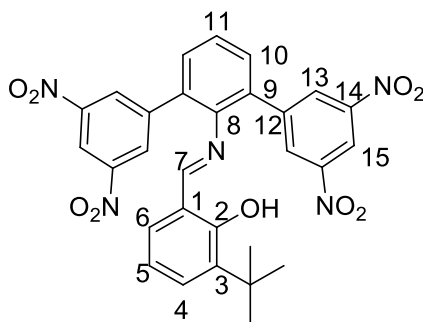
Die Synthese des Salicylaldimins **37** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (87 % Ausbeute) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Nitro-substituierten Salicylaldimins **37** wurden aus reinem Dichlormethan im NMR-Röhrchen erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 12.73 (s, 1 H, OH), 8.97 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2 H, 15-H), 8.62 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 4 H, 13-H), 8.06 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 1 H, 4-H), 7.90 (s, 1 H, 7-H), 7.65 (m, 3 H, 10-H, 11-H), 7.26 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C } \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 169.3 ( $\text{C}_7$ ), 160.2 ( $\text{C}_2$ ), 151.4 ( $\text{C}_4$ ), 149.2 ( $\text{C}_{14}$ ), 145.4 ( $\text{C}_8$ ), 142.4 ( $\text{C}_9$ ), 141.5 ( $\text{C}_6$ ), 132.8 ( $\text{C}_{10}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{12}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{13}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{11}$ ), 119.7 ( $\text{C}_1$ ), 118.5 ( $\text{C}_{15}$ ), 87.4 ( $\text{C}_5$ ), 81.0 ( $\text{C}_3$ ).

EA für  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{I}_2\text{N}_5\text{O}_9$  ( $M = 781.21$  g mol $^{-1}$ ) berechnet: C 38.44 %, H 1.68 %, N 8.96 %; gefunden: C 39.40 %, H 1.98 %, N 9.06 %.

**[(2,6-(3',5'-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-N=C(H)-(3-<sup>t</sup>Bu-2-(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]**



**38**

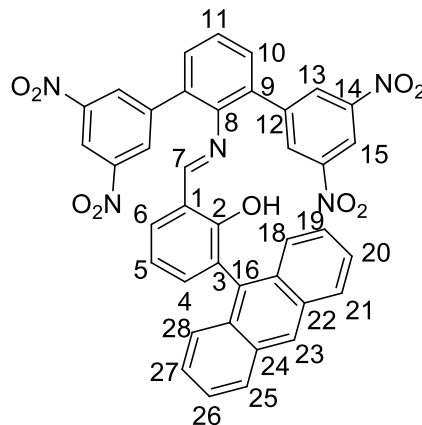
Die Synthese des Salicylaldimins **38** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (91 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 12.54 (s, 1 H, OH), 8.17 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 15-H), 8.16 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 4 H, 13-H), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, 4-H), 7.06 (s, 1 H, 7-H), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 11-H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, 10-H), 6.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, 6-H), 6.42 (vt, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 5-H), 1.47 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 170.9 (C<sub>7</sub>), 160.9 (C<sub>2</sub>), 148.4 (C<sub>14</sub>), 146.2 (C<sub>8</sub>), 141.1 (C<sub>9</sub>), 138.8 (C<sub>3</sub>), 132.8 (C<sub>4</sub>), 131.4 (C<sub>10</sub>), 130.8 (C<sub>12</sub>), 130.7 (C<sub>6</sub>), 129.1 (C<sub>13</sub>), 126.7 (C<sub>11</sub>), 119.4 (C<sub>5</sub>), 117.8 (C<sub>1</sub>), 117.6 (C<sub>15</sub>), 35.2 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 29.3 (CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu).

EA für C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (M = 585.52 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 59.49 %, H 3.96 %, N 11.96%; gefunden: C 58.84 %, H 3.71 %, N 12.29 %.

**[(2,6-(3',5'-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]**



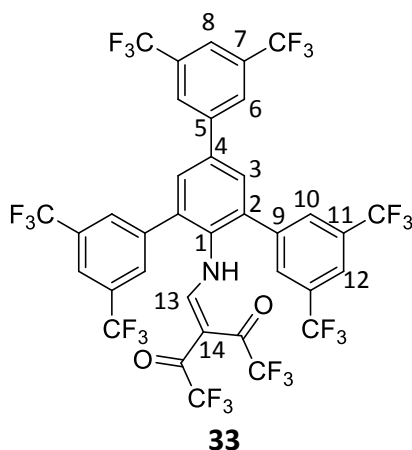
**39**

Die Synthese des Salicylaldimins **39** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (73 % Ausbeute) erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 11.91 (s, 1 H, OH), 8.92 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 2 H, 15-H), 8.60 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 4 H, 13-H), 8.50 (s, 1 H, 23-H), 8.30 (s, 1 H, 7-H), 8.05 und 7.48 (vd, J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, je 2 H, 18-H, 21-H, 25-H, 28-H), 7.65 (m, 2 H, 10-H), 7.57 (m, 1 H, 11-H), 7.41 - 7.36 (m, 5 H, 19-H, 20-H, 26-H, 27-H, 4-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 1 H, 6-H), 7.05 (vt, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 5-H).

**<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 171.8 (C<sub>7</sub>), 159.9 (C<sub>2</sub>), 149.0 (C<sub>14</sub>), 146.2 (C<sub>8</sub>), 142.7 (C<sub>9</sub>, C<sub>12</sub>), 138.6 (C<sub>4</sub>), 133.4 (C<sub>6</sub>), 132.7 (C<sub>10</sub>), 131.9 und 130.8 (C<sub>17</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>29</sub>), 130.5 (C<sub>13</sub>), 129.0 und 125.8 (C<sub>18</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>), 127.7 (C<sub>11</sub>), 127.6 (C<sub>23</sub>, C<sub>3</sub>), 126.5 und 126.3 (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>), 120.1 (C<sub>5</sub>), 119.0 (C<sub>1</sub>), 118.2 (C<sub>15</sub>).

**EA** für C<sub>39</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (M = 705.63 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 66.38 %, H 3.29 %, N 9.92 %; gefunden: C 65.23 %, H 3.40 %, N 10.32 %.

7.2.3. [(2,4,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-NH-C(H)=C(COCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>56</sup>

2,4,6-Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]anilin (1.5 g, 2.06 mmol) und 1.5 Äquiv. N,N-Dimethylaminomethylen-1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylaceton<sup>55</sup> (DMAMFA) (0.9 g, 3.1 mmol) wurden in Anwesenheit von 0.15 Äquiv. FeCl<sub>3</sub> (90 mg, 0.31 mmol) bei 120 °C für ca. 2 Tage umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Petrolether : Diethylether 10:1 → 5:1) vorgereinigt. Nach anschließendem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan wurde das blass-gelbe Produkt in einer Ausbeute von 36 % (0.7 g, 0.74 mmol) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm = 11.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.0 Hz, 1 H, NH), 8.06 (s, 2 H, 6-H), 8.04 (s, 2 H, 12-H), 8.00 (s, 1 H, 8-H), 7.90 (s, 4 H, 10-H), 7.79 (s, 2 H, 3-H), 7.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 13.3 Hz, 1 H, 13-H).

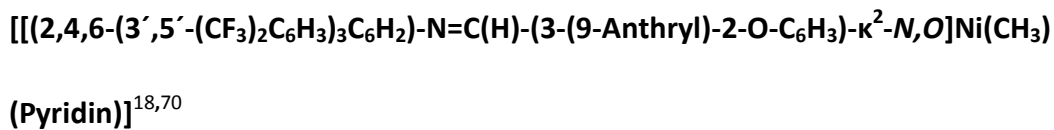
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm = 182.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.7 Hz, CF<sub>3</sub>CO), 174.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.9 Hz, CF<sub>3</sub>CO), 159.8 (q, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 5 Hz, C<sub>13</sub>), 140.3 (C<sub>5</sub>), 140.2 (C<sub>4</sub>), 138.0 (C<sub>2</sub>), 135.8 (C<sub>9</sub>), 133.8 (C<sub>1</sub>), 133.6 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34.1 Hz, C<sub>11</sub>), 133.2 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 38.0 Hz, C<sub>7</sub>), 133.1 (C<sub>3</sub>), 129.5 (C<sub>10</sub>), 127.6 (C<sub>6</sub>), 123.3 (C<sub>12</sub>), 123.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.0 Hz, 2 CF<sub>3</sub>), 122.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.2 Hz, 4 CF<sub>3</sub>), 122.9 (C<sub>8</sub>), 116.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 292.7 Hz, CF<sub>3</sub>CO), 115.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 287.7 Hz, CF<sub>3</sub>CO), 103.5 (C<sub>14</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm = -62.8 (6 F, Aryl-CF<sub>3</sub>), -63.2 (12 F, Aryl-CF<sub>3</sub>), -71.3 (3 F, CF<sub>3</sub>CO), -74.3 (3 F, CF<sub>3</sub>CO).

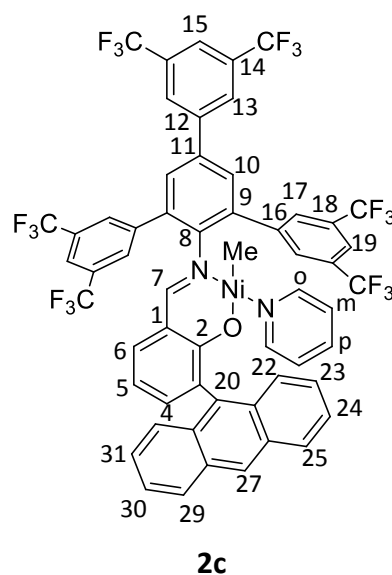
EA für C<sub>36</sub>H<sub>13</sub>F<sub>24</sub>NO<sub>2</sub> (M = 947.46 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 45.64 %, H 1.38 %, N 1.48 %; gefunden: C 45.56 %, H 1.66 %, N 1.43 %.

### 7.3. Komplexsynthese

#### 7.3.1. Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe



[(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] (20.5 mg, 100 μmol) und das Salicylaldimin (101 mg, 100 μmol) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei Raumtemperatur in abs. Diethylether (8 mL) in Anwesenheit von abs. Pyridin (10 Äquiv.) suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich diese tief rot färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zwei Mal mit je 5 mL kaltem Pentan gewaschen. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (104 mg, 90 μmol, 90 % Ausbeute) erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 8.41 (s, 4 H, 17-H), 8.26 (s, 1 H, 27-H), 8.13 (s, 2 H, 13-H), 8.01 (s, 2 H, 19-H), 7.96 (s, 1 H, 7-H), 7.93 und 7.57 (m, je 2 H, 22-H, 25-H, 29-H, 32-H), 7.77 (s, 2 H, 10-H), 7.72 (s, 1 H, 15-H), 7.41 und 7.36 (m, 6 H, 23-H, 24-H, 30-H, 31-H, *o*-Pyr-H), 7.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 7.04 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz und <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 6-H, *p*-Pyr-H), 6.58 (vt, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 6.18 (m, 2 H, *m*-Pyr-H), -1.24 (s, 3 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 168.4 (C<sub>7</sub>), 166.5 (C<sub>2</sub>), 151.6 (C<sub>*o*-Pyr</sub>), 150.9 (C<sub>8</sub>), 142.1 (C<sub>11</sub>), 141.3 (C<sub>16</sub>), 137.9 (C<sub>4</sub>), 137.4 (C<sub>20</sub>), 136.3 (C<sub>12</sub>), 136.1 (C<sub>*p*-Pyr</sub>), 135.1 (C<sub>9</sub>), 134.1

## 7. Experimenteller Teil

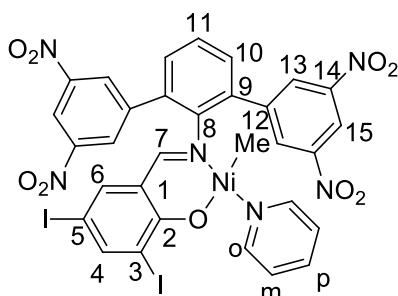
(C<sub>6</sub>), 132.5 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.8 Hz, C<sub>14</sub>), 132.4 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.4 Hz, C<sub>18</sub>), 131.9 und 130.9 (C<sub>21</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>33</sub>), 131.2 (C<sub>17</sub>), 130.9 (C<sub>3</sub>), 130.1 (C<sub>10</sub>), 128.6 und 127.8 (C<sub>22</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>32</sub>), 128.0 (C<sub>13</sub>), 125.9 (C<sub>27</sub>), 125.4 und 125.2 (C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>31</sub>), 123.0 (C<sub>15</sub>, C<sub>m-Pyr</sub>), 122.2 (C<sub>19</sub>), 124.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.4 Hz, CF<sub>3</sub>), 123.5 (C<sub>15</sub>), 119.6 (C<sub>1</sub>), 114.0 (C<sub>5</sub>), -7.4 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = -62.5 (12 F, CF<sub>3</sub>), -63.6 (6 F, CF<sub>3</sub>).

EA für C<sub>57</sub>H<sub>32</sub>F<sub>18</sub>N<sub>2</sub>NiO (M = 1161.54 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 58.94 %, H 2.78 %, N 2.41 %; gefunden: C 57.55 %, H 2.73 %, N 2.34 %.

### [[[(2,6-(3',5'-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-N=C(H)-(3,5-I<sub>2</sub>-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>-N,O]Ni(CH<sub>3</sub>)(Pyridin)]

[(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] (20.7 mg, 101 μmol) wurde bei -50 °C in 2 mL abs. THF vorgelegt. Das Salicylaldimin (78.1 mg, 100 μmol) wurde in einem Schlenkrohr in 4 mL abs. THF und abs. Pyridin (10 Äquiv.) gelöst und bei -50 °C zur [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>]-Suspension zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren über 4 h auf 0 °C erwärmt, wobei sie sich tief rot färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der tief rote Rückstand zwei Mal mit je 5 mL abs. Pentan gewaschen. Der Komplex wurde als tief roter Feststoff (84 mg, 90 μmol, 90 % Ausbeute) erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 9.00 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 4 H, 13-H), 8.77 (br, 2 H, o-Pyr-H), 8.31 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 15-H), 7.77 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 6.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1 H, 11-H), 6.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, 10-H), 6.83 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 6.62 (br, 1 H, p-Pyr-H), 6.50 (s, 1 H, 7-H), 6.41 (br, 2 H, m-Pyr-H), -0.56 (s, 3 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

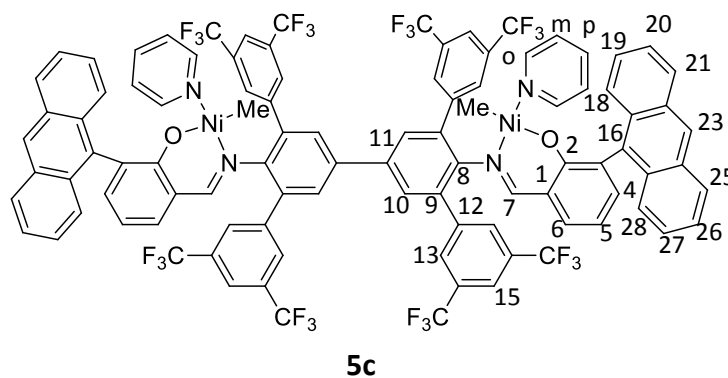
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 166.8 (C<sub>7</sub>), 164.1 (C<sub>2</sub>), 151.6 (C<sub>o-Pyr</sub>), 150.7 (C<sub>8</sub>), 150.2 (C<sub>4</sub>), 148.4 (C<sub>14</sub>), 141.8 (C<sub>6</sub>), 141.3 (C<sub>12</sub>), 136.7 (C<sub>p-Pyr</sub>), 132.3 (C<sub>9</sub>), 131.4 (C<sub>10</sub>), 129.6 (C<sub>13</sub>), 127.1 (C<sub>11</sub>), 123.5 (C<sub>m-Pyr</sub>), 119.5 (C<sub>1</sub>), 118.2 (C<sub>15</sub>), 97.3 (C<sub>5</sub>), 73.7 (C<sub>3</sub>), -6.5 (Ni-CH<sub>3</sub>).

EA für  $C_{31}H_{20}I_2N_6NiO_9$  ( $M = 933.03 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 39.91 %, H 2.16 %, N 9.01 %; gefunden: C 40.37%, H 2.85 %, N 9.15 %.

### Zweikernige elektronenarm-substituierte Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe<sup>27</sup>

[[tmeda)NiMe<sub>2</sub>] (81  $\mu\text{mol}$ ) und das jeweilige Salicylaldimin (40  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  in abs. Toluol (5 mL) in Anwesenheit von abs. Pyridin (10 Äquiv.) suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde über 4 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich diese tief rot färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orange-rote Rückstand zwei Mal mit je 5 mL kaltem Pentan gewaschen.

#### [[[(2,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4-yl-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)- $\kappa^2$ -N,O]Ni(CH<sub>3</sub>)(Pyridin))<sub>2</sub>]



Die Synthese der Pyridin koordinierten Katalysatorvorstufe erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (57 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 75 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ /ppm = 8.44 (s, 8 H, 13-H), 8.09 (s, 2 H, 23-H), 7.90 und 7.76 (je vd, je  $J = 8.9 \text{ Hz}$ , je 4 H, 18-H, 21-H, 25-H, 28-H), 7.83 (s, 4 H, 15-H), 7.74 (s, 4 H, 10-H), 7.32 und 7.21 (je vt, je 4 H, 19-H, 20-H, 26-H, 27-H), 7.38 (br, 4 H, *o*-Pyr-H), 7.25 (s, 2 H, 7-H), 7.15 (2 H, 4-H), 6.80 (d, <sup>3</sup> $J_{HH} = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H, 6-H), 6.42 (t, <sup>3</sup> $J_{HH} = 7.4 \text{ Hz}$ , 2 H, 5-H), 6.16 (br, 2 H, *p*-Pyr-H), 5.56 (br, 4 H, *m*-Pyr-H), -0.87 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

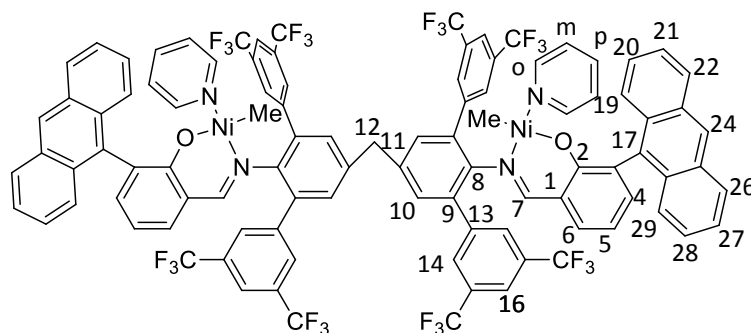
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ /ppm = 168.0 (C<sub>7</sub>), 166.5 (C<sub>2</sub>), 151.2 (C<sub>8</sub>), 150.4 (C<sub>*o*-Pyr</sub>), 141.5 (C<sub>9</sub>), 138.2 (C<sub>4</sub>), 138.2 (C<sub>11</sub>), 136.2 (C<sub>16</sub>), 135.4 (C<sub>*p*-Pyr</sub>), 135.0 (C<sub>12</sub>), 133.3 (C<sub>6</sub>), 132.2 (C<sub>*q*</sub>,  $^2J_{CF} = 33.5 \text{ Hz}$ , C<sub>14</sub>), 131.9 und 131.0 (C<sub>17</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>29</sub>), 131.4 (C<sub>3</sub>), 131.0 (C<sub>13</sub>), 129.3 (C<sub>10</sub>),

## 7. Experimenteller Teil

128.5 und 127.6 (C<sub>18</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>), 125.7 (C<sub>23</sub>), 125.3 und 125.0 (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>), 124.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 122.3 (C<sub>m-Pyr</sub>), 121.7 (C<sub>15</sub>), 119.3 (C<sub>1</sub>), 114.6 (C<sub>5</sub>), -7.9 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.5 (24 F, CF<sub>3</sub>).

**[CH<sub>2</sub>{[(2,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4-yl-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κ<sup>2</sup>-N,O]Ni(CH<sub>3</sub>) (Pyridin)}<sub>2</sub>]**



**6c**

Die Synthese der Pyridin koordinierten Katalysatorvorstufe erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (61 mg, 32 μmol, 80 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.36 (s, 8 H, 14-H), 8.07 (s, 2 H, 24-H), 7.87 und 7.73 (je vd, je J = 8.8 Hz, je 4 H, 19-H, 22-H, 26-H, 29-H), 7.74 (s, 4 H, 16-H), 7.18 (s, 4 H, 10-H), 7.36 und 7.29 (je vt, je 4 H, 20-H, 21-H, 27-H, 28-H), 7.41 (br, 4 H, o-Pyr-H), 7.11 (2 H, 4-H), 7.00 (s, 2 H, 7-H), 6.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2 H, 6-H), 6.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, 5-H), 6.15 (br, 2 H, p-Pyr-H), 5.56 (br, 4 H, m-Pyr-H), 3.88 (s, 2 H, 12-H), -0.99 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 168.1 (C<sub>7</sub>), 166.3 (C<sub>2</sub>), 150.4 (C<sub>o-Pyr</sub>), 149.8 (C<sub>8</sub>), 141.6 (C<sub>9</sub>), 139.4 (C<sub>11</sub>), 138.0 (C<sub>4</sub>), 136.3 (C<sub>17</sub>), 135.4 (C<sub>p-Pyr</sub>), 134.3 (C<sub>13</sub>), 133.3 (C<sub>6</sub>), 132.0 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 31.4 Hz, C<sub>15</sub>), 131.9 und 131.0 (C<sub>18</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub>), 131.2 (C<sub>3</sub>), 131.0 (C<sub>10</sub>), 130.9 (C<sub>14</sub>), 128.5 und 127.6 (C<sub>19</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>29</sub>), 125.6 (C<sub>24</sub>), 125.3 und 125.0 (C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>), 124.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 122.2 (C<sub>m-Pyr</sub>), 121.4 (C<sub>16</sub>), 119.2 (C<sub>1</sub>), 114.3 (C<sub>5</sub>), 40.7 (C<sub>12</sub>), -8.4 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.5 (24 F, CF<sub>3</sub>).

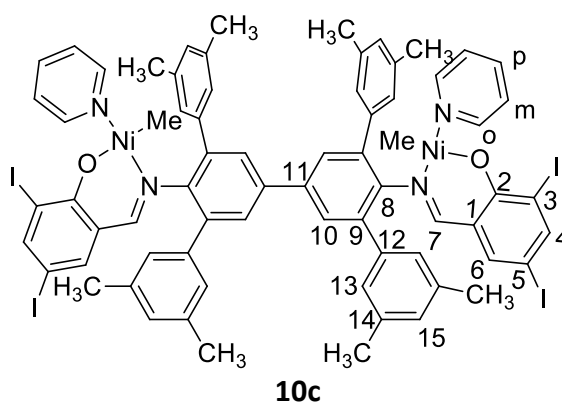
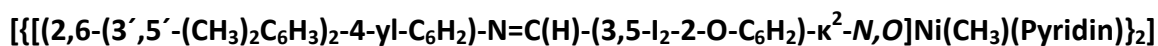
## Zweikernige elektronenreich-substituierte Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl-Pyridin-Komplexe

### Methode A

[(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] (100 μmol) und das jeweilige Salicylaldimin (50 μmol) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei -30 °C in abs. Toluol (5 mL) und abs. Pyridin (10 Äquiv.) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren über 4 h auf 0 °C erwärmt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand drei Mal mit je 3 mL Pentan gewaschen.

### Methode B

2 Äquivalente [(Pyridin)<sub>2</sub>NiMe<sub>2</sub>] (100 μmol) und das jeweilige Salicylaldimin (50 μmol) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei -30 °C in 7 mL abs. Diethylether umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren über 4 h auf 0 °C erwärmt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand drei Mal mit je 3 mL Pentan gewaschen.



Das Produkt wurde als roter Feststoff (61 mg, 38 μmol, 76 % Ausbeute, Methode A bzw. 54 mg, 34 μmol, 67 % Ausbeute, Methode B) erhalten.

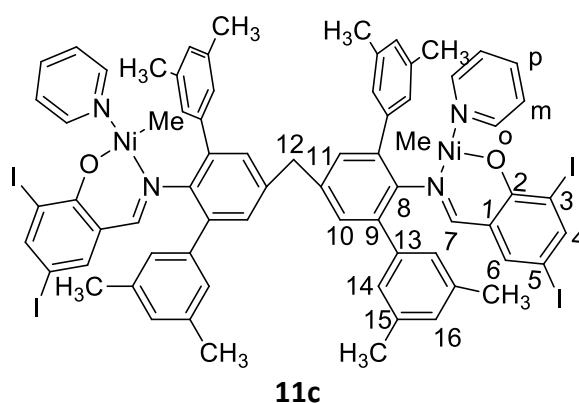
<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 8.37 (m, 4 H, *o*-Pyr-H), 7.85 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 4-H), 7.68 (s, 2 H, 10-H), 7.62 (m, 2 H, *p*-Pyr-H), 7.52 (s, 2 H, 7-H), 7.28 (s, 8 H, 13-H), 7.12 (m, 4 H, *m*-Pyr-H), 7.09 (s, 4 H, 15-H), 7.05 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 6-H), 2.37 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>), -0.97 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

## 7. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 167.3 ( $\text{C}_7$ ), 163.4 ( $\text{C}_2$ ), 152.1 ( $\text{C}_{o\text{-Pyr}}$ ), 149.2 ( $\text{C}_8$ ), 149.0 ( $\text{C}_4$ ), 142.0 ( $\text{C}_6$ ), 140.0 ( $\text{C}_9$ ), 138.4 ( $\text{C}_{14}$ ), 138.0 ( $\text{C}_{11}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{12}$ ), 137.0 ( $\text{C}_{p\text{-Pyr}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{10}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{13}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{15}$ ), 123.7 ( $\text{C}_{m\text{-Pyr}}$ ), 121.3 ( $\text{C}_1$ ), 96.9 ( $\text{C}_5$ ), 71.7 ( $\text{C}_3$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), -7.7 ( $\text{Ni-CH}_3$ ).

EA für  $\text{C}_{70}\text{H}_{62}\text{F}_4\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_2$  ( $M = 1616.27 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 52.02 %, H 3.87 %, N 3.47 %; gefunden: C 51.16 %, H 4.22 %, N 3.80 %.

**$[\text{CH}_2\{[(2,6\text{-}(3',5'\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-4-yl-C}_6\text{H}_2)\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{-}(3,5\text{-I}_2\text{-2-O-C}_6\text{H}_2)\text{-}\kappa^2\text{-N,O}]\text{Ni}(\text{CH}_3)$   
(Pyridin)}\_2]**



Das Produkt wurde als roter Feststoff (77 mg, 47  $\mu\text{mol}$ , 94 % Ausbeute, Methode A bzw. 60 mg, 37  $\mu\text{mol}$ , 74 % Ausbeute, Methode B) erhalten.

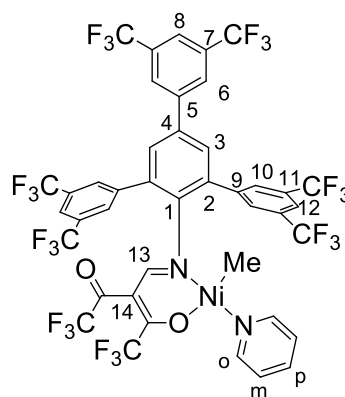
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.35 (m, 4 H,  $o\text{-Pyr-H}$ ), 7.83 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ , 2 H, 4-H), 7.61 (m, 2 H,  $p\text{-Pyr-H}$ ), 7.49 (s, 2 H, 7-H), 7.24 (s, 4 H, 10-H), 7.20 (s, 8 H, 14-H), 7.11 (m, 4 H,  $m\text{-Pyr-H}$ ), 7.05 (s, 4 H, 16-H), 7.02 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ , 2 H, 6-H), 4.10 (s, 2 H, 12-H), 2.35 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), -1.03 (s, 6 H,  $\text{Ni-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 167.4 ( $\text{C}_7$ ), 163.3 ( $\text{C}_2$ ), 152.1 ( $\text{C}_{o\text{-Pyr}}$ ), 148.8 ( $\text{C}_4$ ), 148.0 ( $\text{C}_8$ ), 141.9 ( $\text{C}_6$ ), 140.1 ( $\text{C}_9$ ), 139.2 ( $\text{C}_{11}$ ), 138.2 ( $\text{C}_{15}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{p\text{-Pyr}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{13}$ ), 130.7 ( $\text{C}_{10}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{16}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{14}$ ), 123.6 ( $\text{C}_{m\text{-Pyr}}$ ), 121.3 ( $\text{C}_1$ ), 96.8 ( $\text{C}_5$ ), 71.6 ( $\text{C}_3$ ), 41.3 ( $\text{C}_{12}$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), -7.7 ( $\text{Ni-CH}_3$ ).

EA für  $\text{C}_{71}\text{H}_{64}\text{F}_4\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_2$  ( $M = 1630.30 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 52.31 %, H 3.96 %, N 3.44 %; gefunden: C 51.99 %, H 3.96 %, N 3.61 %.

### 7.3.2. [[(2,4,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)C(COCF<sub>3</sub>)=C(O)CF<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>-N,O]Ni(CH<sub>3</sub>)(Pyridin)]

[(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] (20.9 mg, 102 μmol) und das Salicylaldimin (94.8 mg, 100 μmol) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei -50 °C in abs. Diethylether (8 mL) in Anwesenheit von abs. Pyridin (10 Äquiv.) suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren über 2 h auf 0 °C erwärmt, wobei sich diese gelb färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand zwei Mal mit je 5 mL kaltem Pentan bei -60 °C gewaschen. Der Komplex wurde als gelber Feststoff (89 mg, 81 μmol, 81 % Ausbeute) erhalten.



**14c**

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.09 (s, 4 H, 10-H), 7.97 (s, 2 H, 12-H), 7.87 (s, 1 H, 8-H), 7.82 (s, 4 H, 6-H, *o*-Pyr-H), 7.63 (s, 1 H, 13-H), 6.96 (s, 2 H, 3-H), 6.54 (br, 1 H, *p*-Pyr-H), 6.22 (br, 2 H, *m*-Pyr-H), -0.63 (s, 3 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

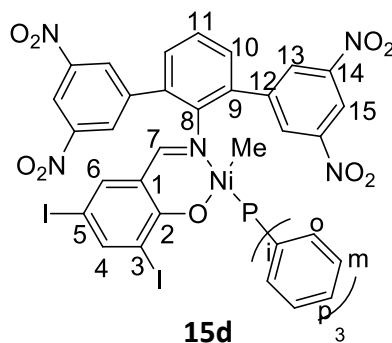
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 165.8 (C<sub>13</sub>), 150.3 (C<sub>1</sub>), 149.0 (C<sub>*o*-Pyr</sub>), 141.9 (C<sub>4</sub>), 140.7 (C<sub>9</sub>), 137.7 (C<sub>5</sub>), 135.3 (C<sub>*p*-Pyr</sub>), 134.7 (C<sub>2</sub>), 133.0 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.1 Hz, C<sub>11</sub>), 132.3 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.1 Hz, C<sub>7</sub>), 130.8 (C<sub>10</sub>), 129.6 (C<sub>3</sub>), 123.9 (C<sub>*m*-Pyr</sub>), 123.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 122.1 (C<sub>12</sub>), 121.1 (C<sub>8</sub>), 106.0 (C<sub>14</sub>), -5.7 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.8 (6 F, Aryl-CF<sub>3</sub>), -63.0 (12 F, Aryl-CF<sub>3</sub>), -71.67 (3 F, CF<sub>3</sub>CO), -72.62 (3 F, CF<sub>3</sub>CO).

EA für C<sub>42</sub>H<sub>20</sub>F<sub>24</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> (M = 1099.28 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 45.89 %, H 1.83 %, N 2.55 %; gefunden: C 44.93 %, H 2.40 %, N 3.01 %.

### 7.3.3. $[[[(2,6-(3',5'-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)-\text{N}=\text{C}(\text{H})-(3,5-\text{I}_2-2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2)-\kappa^2-\text{N},\text{O})\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]$

[[tmeda)NiMe<sub>2</sub>] (15.8 mg, 77 μmol) wurde bei -50 °C in 2 mL abs. THF vorgelegt. Das Salicylaldimin (58.6 mg, 75 μmol) wurde in einem Schlenkrohr in 4 mL abs. THF gelöst und bei -50 °C zur [[tmeda)NiMe<sub>2</sub>]-Suspension zugegeben. Nach 5 min Rühren wurde 1 Äquiv. Triphenylphosphin (19.7 mg, 75 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren über 4 h auf 0 °C erwärmt, wobei sie sich tief rot färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der tief rote Rückstand zwei Mal mit je 5 mL abs. Pentan gewaschen. Der gewünschte Komplex wurde in einer Ausbeute von 94 % (79 mg, 71 μmol) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Nitrosubstituierten Ni(II) Komplexes **15d** wurden durch Überschichten des in Dichlormethan gelösten Komplexes mit Pentan im NMR-Röhrchen erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 8.98 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, 15-H), 8.82 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 4 H, 13-H), 7.92 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 7.7 Hz, 1 H, 7-H), 7.82 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1 H, 4-H), 7.60 und 7.56 (m, 3 H, 10-H und 11-H), 7.45 (m, 6 H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.31 (m, 9 H, *m,p*-PPh<sub>3</sub>), 7.15 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, 6-H), -1.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.4 Hz, 3 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 170.3 (C<sub>7</sub>), 167.8 (C<sub>2</sub>), 153.5 (C<sub>4</sub>), 151.2 (C<sub>8</sub>), 149.0 (C<sub>14</sub>), 142.8 (C<sub>6</sub>), 142.7 (C<sub>12</sub>), 135.0 (d, J<sub>PC</sub> = 10.4 Hz, C<sub>*o*-PPh<sub>3</sub></sub>), 134.2 (d, J<sub>PC</sub> = 19.6 Hz, C<sub>*ipso*-PPh<sub>3</sub></sub>), 132.7 (C<sub>9</sub>), 132.6 (C<sub>10</sub>), 131.0 (d, J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, C<sub>*p*-PPh<sub>3</sub></sub>), 130.7 (C<sub>13</sub>), 128.7 (d, J<sub>PC</sub> = 9.9 Hz, C<sub>*m*-PPh<sub>3</sub></sub>), 128.2 (C<sub>11</sub>), 119.9 (C<sub>1</sub>), 118.4 (C<sub>15</sub>), 96.8 (C<sub>5</sub>), 73.9 (C<sub>3</sub>), -7.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 36.3 Hz, Ni-CH<sub>3</sub>).

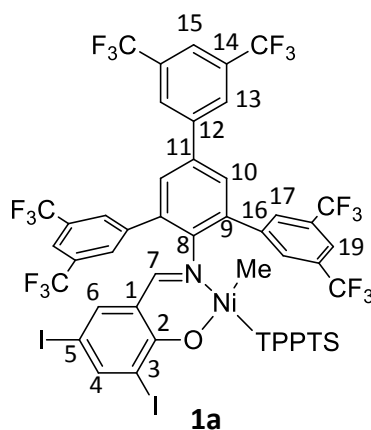
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (161.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm = 28.4.

EA berechnet für C<sub>49</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>N<sub>5</sub>NiO<sub>9</sub>P (**15d** • Pentan, M = 1188.36 g mol<sup>-1</sup>) mit einem eingeschlossenem Pentanmolekül wie es aus der Röntgenstruktur (Abb. 7.2) hervor geht: C 49.52 %, H 3.56 %; gefunden: C 49.56 %, H 3.29 %.

### 7.3.4. Wasserlösliche einkernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Phosphan-Komplexe<sup>28</sup>

[(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] (100 μmol) und das jeweilige Salicylaldimin (100 μmol) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei Raumtemperatur in abs. DMF (4 mL) gelöst. Bei der Zugabe des DMF wurde Gasentwicklung (Methan) beobachtet, die nach 5 min abgeklungen war. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wurde weitere 15 - 20 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde TPPTS (95 μmol) in abs. DMF (1 mL) zugegeben und die Mischung wurde für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orange-rote Rückstand mit abs. Diethylether gewaschen bis die überstehende Lösung farblos war. Die wasserlöslichen TPPTS-Komplexe konnten ausschließlich als DMF Addukte isoliert werden, da das in der Synthese als Lösungsmittel eingesetzte DMF vermutlich an die Natrium-Gegenionen des TPPTS Liganden koordiniert.<sup>28,56b</sup> Die Ergebnisse der Elementaranalysen aller TPPTS-Komplexe weisen eine Abweichung vom berechneten Wert auf, was unter anderem aus der geringen Reinheit des TPPTS (ca. 85 %) resultiert.

#### [[[(2,4,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3,5-I<sub>2</sub>-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>-N,O]Ni(CH<sub>3</sub>)(TPPTS)]]



Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsorstufe **1a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (144 mg, 80 μmol, 80 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ/ppm = 8.41 (s, 2 H, 13-H), 8.27 (s, 5 H, 17-H, 7-H), 8.11 (s, 2 H, 19-H), 7.97 (m, 3 H, 10-H, 15-H), 7.89 (m, 6 H, TPPTS), 7.77 (vd, *J* = 8.7 Hz, 3 H, TPPTS), 7.75 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, 4-H), 7.43 (vt, *J* = 7.0 Hz, 3 H, TPPTS), 7.24 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2 Hz, 6-H), -1.41 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 7.7 Hz, Ni-CH<sub>3</sub>).

## 7. Experimenteller Teil

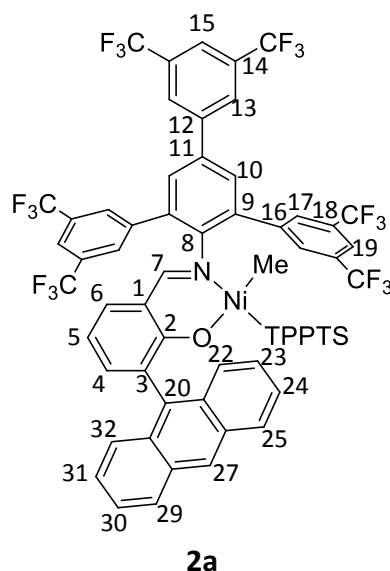
$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 170.2 ( $\text{C}_7$ ), 164.1 ( $\text{C}_2$ ), 151.3 ( $\text{C}_4$ ), 151.0 ( $\text{C}_8$ ), 146.4 ( $\text{C}_q$ , TPPTS), 143.2 ( $\text{C}_6$ ), 142.5 ( $\text{C}_9$ ), 139.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 19.6$  Hz, TPPTS), 138.2 ( $\text{C}_{12}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{16}$ ), 132.8 ( $\text{C}_q$ , q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.0$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{18}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{17}$ ), 131.4 (TPPTS), 131.1 ( $\text{C}_{15}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{13}$ ), 129.0 (TPPTS), 124.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.7 ( $\text{C}_{19}$ ), 120.6 ( $\text{C}_1$ ), 97.0 ( $\text{C}_5$ ), 73.5 ( $\text{C}_3$ ), -7.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36.5$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = -64.3 (12 F,  $\text{CF}_3$ ), -64.6 (6 F,  $\text{CF}_3$ ).

$^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 32.3.

EA für  $\text{C}_{59}\text{H}_{36}\text{F}_{18}\text{I}_2\text{N}_2\text{Na}_3\text{NiO}_{11}\text{PS}_3$  (**1a** • DMF,  $M = 1799.54$  g mol $^{-1}$ ) berechnet: C 39.38 %, H 2.02 %, N 1.56 %; gefunden: C 36.60 %, H 2.84 %, N 1.29 %.

**[[((2,4,6-(3',5'-( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ )-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-O- $\text{C}_6\text{H}_3$ )- $\kappa^2$ -N,O)Ni( $\text{CH}_3$ )(TPPTS)]**



Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsvorstufe **2a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (134 mg, 81  $\mu\text{mol}$ , 81 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.47 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 8.5$  Hz, 1 H, 7-H), 8.41 (s, 2 H, 13-H), 8.39 (s, 4 H, 17-H), 8.07 (s, 2 H, 19-H), 8.00 (s, 1-H, 27-H), 7.97 (s, 3 H, 10-H, 15-H), 7.76 und 7.34 (m, je 2 H, 22-H, 25-H, 29-H, 32-H), 7.54 (m, 3 H, TPPTS), 7.25 und 7.08 (m, 11 H, 23-H, 24-H, 30-H, 31-H, 4-H, TPPTS), 7.01 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 6-H), 6.77 (m, 3 H, TPPTS), 6.63 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 5-H), -1.61 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm} = 170.9$  ( $\text{C}_7$ ), 166.9 ( $\text{C}_2$ ), 151.6 ( $\text{C}_8$ ), 143.4 ( $\text{C}_{11}$ ), 142.8 ( $\text{C}_9$ ), 139.2 ( $\text{C}_6$ ), 138.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 16.7$  Hz, TPPTS), 138.0 ( $\text{C}_{12}$ ), 136.1 ( $\text{C}_{20}$ ), 135.9 ( $\text{C}_{16}$ ), 135.7 ( $\text{C}_4$ ), 133.3 ( $\text{C}_q$ , q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.2$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ), 132.8 ( $\text{C}_q$ , q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.2$  Hz,  $\text{C}_{18}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{17}$ ), 132.2 (TPPTS), 132.2 und 131.2 ( $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}_{26}$ ,  $\text{C}_{28}$ ,  $\text{C}_{33}$ ), 129.9 und 127.9 ( $\text{C}_{22}$ ,  $\text{C}_{25}$ ,  $\text{C}_{29}$ ,  $\text{C}_{32}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{13}$ , TPPTS), 128.3 ( $\text{C}_3$ ), 127.5 ( $\text{C}_{27}$ ), 125.6 und 125.1 ( $\text{C}_{23}$ ,  $\text{C}_{24}$ ,  $\text{C}_{30}$ ,  $\text{C}_{31}$ ), 124.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.4 ( $\text{C}_{19}$ ,  $\text{C}_{15}$ ), 120.0 ( $\text{C}_1$ ), 114.9 ( $\text{C}_5$ ), -7.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 38.6$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

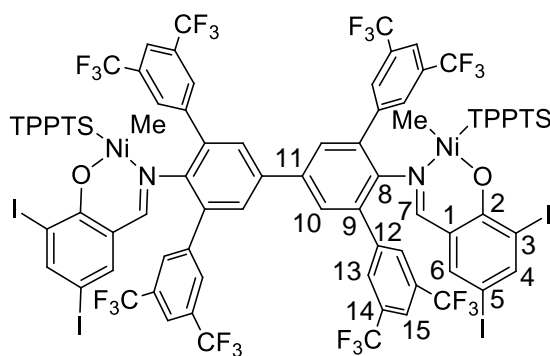
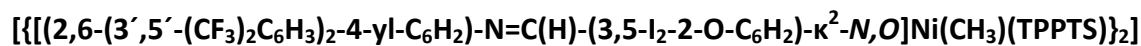
$^{19}\text{F} \{^1\text{H}\}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm} = -64.1$  (12 F,  $\text{CF}_3$ ), -64.6 (6 F,  $\text{CF}_3$ ).

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm} = 28.2$ .

EA für  $\text{C}_{70}\text{H}_{39}\text{F}_{18}\text{NNa}_3\text{NiO}_{10}\text{PS}_3$  (**2a** • DMF,  $M = 1650.86$  g mol $^{-1}$ ) berechnet: C 50.90 %, H 2.49 %, N 1.11 %; gefunden: C 47.45 %, H 3.19 %, N 1.11 %.

### 7.3.5. Wasserlösliche zweikernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Phosphan-Komplexe

[[tmeda)NiMe $_2$ ] (100  $\mu\text{mol}$ ) und das jeweilige Salicylaldimin (50  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei Raumtemperatur in abs. DMF (4 mL) gelöst. Bei der Zugabe des DMF wurde Gasentwicklung (Methan) beobachtet, die nach 5 min abgeklungen war. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wurde weitere 20 - 25 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde TPPTS (100  $\mu\text{mol}$ ) in abs. DMF (1 mL) zugegeben und die Mischung wurde für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orangen-rote Rückstand mit abs. Diethylether gewaschen bis die überstehende Lösung farblos war. Die zweikernigen TPPTS-Komplexe konnten ebenfalls nur als DMF Addukt isoliert werden, da das in der Synthese als Lösungsmittel eingesetzte DMF vermutlich an die Natrium-Gegenionen des TPPTS Liganden koordiniert.<sup>28,56b</sup> Die Ergebnisse der Elementaranalysen aller TPPTS-Komplexe weisen eine Abweichung vom berechneten Wert auf, was unter anderem aus der geringen Reinheit des TPPTS (ca. 85 %) resultiert.

**3a**

Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsvorstufe **3a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (146 mg, 46  $\mu$ mol, 92 % Ausbeute) erhalten.

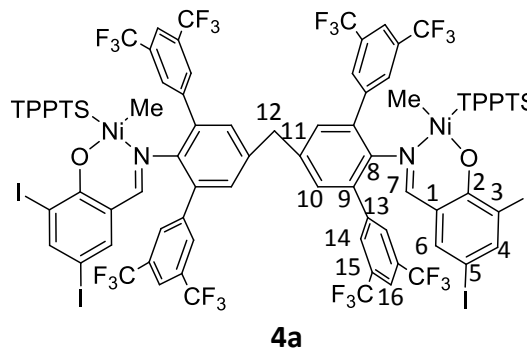
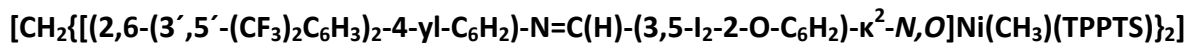
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.20 (s, 8 H, 13-H), 8.19 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz, 2 H, 7-H), 8.07 (s, 4 H, 15-H), 8.00 (s, 4 H, 10-H), 7.89 (m, 12 H, TPPTS), 7.75-7.72 (m, 8 H, 4-H, TPPTS), 7.43 (vt,  $J = 6.8$  Hz, 6 H, TPPTS), 7.22 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 2 H, 6-H), -1.42 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.8$  Hz, 2 Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C } \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 170.2 ( $\text{C}_7$ ), 164.2 ( $\text{C}_2$ ), 151.2 ( $\text{C}_4$ ), 150.2 ( $\text{C}_8$ ), 146.5 ( $\text{C}_q$ , TPPTS), 143.2 ( $\text{C}_6$ ), 142.8 ( $\text{C}_9$ ), 139.4 (m, TPPTS,  $\text{C}_{11}$ ), 135.5 ( $\text{C}_{12}$ ), 132.7 ( $\text{C}_q$ , q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.0$  Hz,  $\text{C}_{14}$ ), 132.2 ( $\text{C}_{13}$ ), 131.4 (TPPTS), 130.9 ( $\text{C}_{10}$ ), 129.2 (TPPTS), 124.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.5 ( $\text{C}_{15}$ ), 120.6 ( $\text{C}_1$ ), 96.9 ( $\text{C}_5$ ), 73.4 ( $\text{C}_3$ ), -7.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F } \{^1\text{H}\}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = -64.3 (24 F,  $\text{CF}_3$ ).

$^{31}\text{P } \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 32.4.

EA für  $\text{C}_{102}\text{H}_{66}\text{F}_{24}\text{I}_4\text{N}_4\text{Na}_6\text{Ni}_2\text{O}_{22}\text{P}_2\text{S}_6$  (**3a** • 2 DMF,  $M = 3172.87$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) berechnet: C 38.61 %, H 2.10 %, N 1.77 %; gefunden: C 35.78 %, H 2.04 %, N 1.41 %.



Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsorstufe **4a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (150 mg, 46  $\mu\text{mol}$ , 92 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.14 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 7.9$  Hz, 2 H, 7-H), 8.09 (s, 8 H, 14-H), 8.05 (s, 4 H, 16-H), 7.82 - 7.89 (m, 12 H, TPPTS), 7.75 - 7.70 (m, 8 H, 4-H, TPPTS), 7.57 (s, 4 H, 10-H), 7.43 (m, 6 H, TPPTS), 7.16 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 2 H, 6-H), 4.25 (s, 2 H, 12-H), -1.50 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.7$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

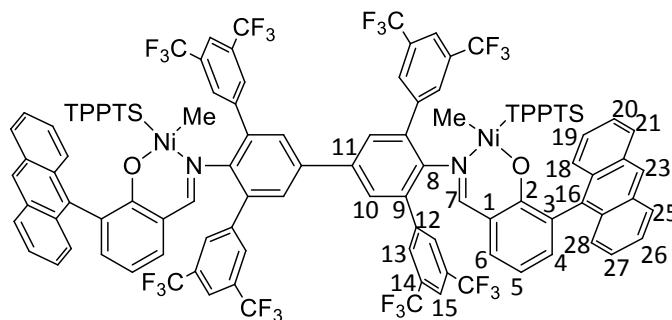
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 170.0 ( $\text{C}_7$ ), 164.1 ( $\text{C}_2$ ), 151.0 ( $\text{C}_4$ ), 148.9 ( $\text{C}_8$ ), 146.3 ( $\text{C}_q$ , TPPTS), 143.0 ( $\text{C}_6$ ), 143.0 ( $\text{C}_9$ ), 141.4 ( $\text{C}_{11}$ ), 139.5 (m, TPPTS), 135.0 ( $\text{C}_{13}$ ), 132.8 ( $\text{C}_q$ , q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.0$  Hz,  $\text{C}_{15}$ ), 132.6 ( $\text{C}_{10}$ ), 130.0 ( $\text{C}_{14}$ ), 131.4 (TPPTS), 129.2 (TPPTS), 124.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.2$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.3 ( $\text{C}_{16}$ ), 120.6 ( $\text{C}_1$ ), 96.7 ( $\text{C}_5$ ), 73.4 ( $\text{C}_3$ ), 40.8 ( $\text{C}_{12}$ ), -7.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F} \{^1\text{H}\}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = -64.0 (24 F,  $\text{CF}_3$ ).

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 31.2.

EA für  $\text{C}_{106}\text{H}_{75}\text{F}_{24}\text{I}_4\text{N}_5\text{Na}_6\text{Ni}_2\text{O}_{23}\text{P}_2\text{S}_6$  (**4a** • 3 DMF,  $M = 3259.99$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) berechnet: C 39.05 %, H 2.32 %, N 2.15 %; gefunden: C 37.04 %, H 3.31 %, N 2.26 %.

**[{[(2,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4-yl-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κ<sup>2</sup>-N,O]Ni(CH<sub>3</sub>)(TPPTS)}<sub>2</sub>]**



**5a**

Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsorstufe **5a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (121 mg, 40 μmol, 80 % Ausbeute) erhalten.

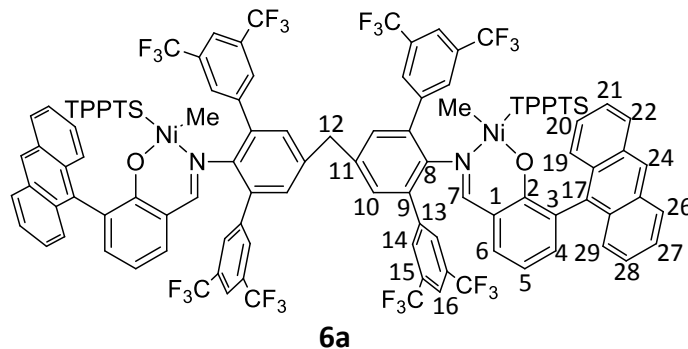
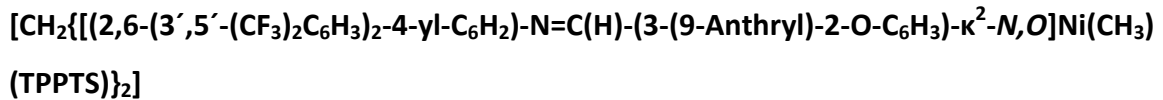
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ/ppm = 8.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 8.5 Hz, 2 H, 7-H), 8.34 (s, 8 H, 13-H), 8.08 - 7.96 (10 H, 10-H, 15-H, 23-H), 7.93 (s br., 2 H, 2 × DMF), 7.74 und 7.32 (m, je 4 H, 18-H, 21-H, 25-H, 28-H), 7.53 (m, 6 H, TPPTS), 7.33 - 7.16 (m, 22 H, 4-H, 19-H, 20-H, 26-H, 27-H, TPPTS), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 6-H), 6.77 (m, 6 H, TPPTS), 6.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 5-H), 2.99 und 2.85 (s, je 6 H, 2 × DMF), -1.6 (m, 2 Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ/ppm = 170.7 (C<sub>7</sub>), 166.6 (C<sub>2</sub>), 165.1 (br. DMF), 151.8 (C<sub>8</sub>), 143.1 (C<sub>9</sub>), 142.7 (C<sub>11</sub>), 139.1 (C<sub>6</sub>), 138.3 (TPPTS), 135.6 (C<sub>4</sub>), 135.0 (C<sub>12</sub>), 133.0 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.2 Hz, C<sub>14</sub>), 132.1 (C<sub>13</sub>), 132.2 - 131.4 (C<sub>10</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>29</sub>, TPPTS), 129.9 und 127.9 (C<sub>18</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>), 129.3 (C<sub>3</sub>), 127.9 (CH, TPPTS), 127.5 (C<sub>23</sub>), 125.7 und 125.2 (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>), 124.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.9 (C<sub>15</sub>), 120.0 (C<sub>1</sub>), 114.6 (C<sub>5</sub>), 37.1 und 31.7 (DMF), -7.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 38.6 Hz, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ/ppm = -63.5 (24 F, CF<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (161.8 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ/ppm = 28.4.

EA für C<sub>130</sub>H<sub>86</sub>F<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>22</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (**5a** • 2 DMF, M = 3021.71 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 51.67 %, H 2.87 %, N 1.85 %, gefunden: C 49.36 %, H 3.02 %, N 2.12 %.



Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsvorstufe **6a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (132 mg, 44  $\mu\text{mol}$ , 87 % Ausbeute) erhalten.

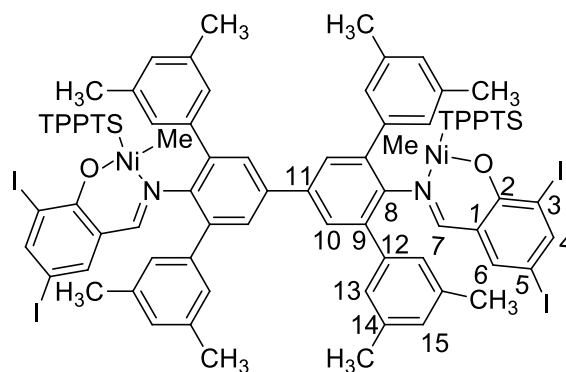
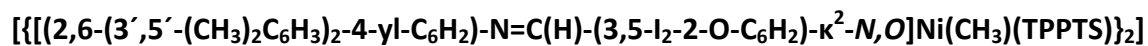
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.40 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 8.7$  Hz, 2 H, 7-H), 8.21 (s, 8 H, 14-H), 8.09 (s, 4 H, 16-H), 7.96 (s, 2 H, 24-H), 7.93 (s br., 2 H, 2  $\times$  DMF), 7.75 und 7.33 (m, je 4 H, 19-H, 22-H, 26-H, 29-H), 7.63 (s, 4 H, 10-H), 7.53 (m, 6 H, TPPTS), 7.29 - 7.15 (m, 22 H, 4-H, 20-H, 21-H, 27-H, 28-H, TPPTS), 6.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2 H, 6-H), 6.75 (m, 6 H, TPPTS), 6.57 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2 H, 5-H), 4.24 (s, 2 H, 12-H), 2.99 und 2.85 (je s, je 6 H, 2  $\times$  DMF), -1.7 (m, 2 Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 171.0 ( $\text{C}_7$ ), 166.8 ( $\text{C}_2$ ), 165.1 (br. DMF), 150.8 ( $\text{C}_8$ ), 143.3 ( $\text{C}_9$ ), 140.9 ( $\text{C}_{11}$ ), 139.0 ( $\text{C}_6$ ), 138.3 (TPPTS), 135.6 ( $\text{C}_4$ ), 135.1 ( $\text{C}_{13}$ ), 132.8 ( $\text{C}_q$ , q,  $^2J_{\text{CF}} = 33.2$  Hz,  $\text{C}_{15}$ ), 132.5 ( $\text{C}_{10}$ ), 132.0 ( $\text{C}_{14}$ ), 132.2 - 131.4 ( $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{23}$ ,  $\text{C}_{25}$ ,  $\text{C}_{30}$ , TPPTS), 129.9 und 127.9 ( $\text{C}_{19}$ ,  $\text{C}_{22}$ ,  $\text{C}_{26}$ ,  $\text{C}_{29}$ ), 129.3 ( $\text{C}_3$ ), 127.9 (CH, TPPTS), 127.5 ( $\text{C}_{24}$ ), 125.7 und 125.2 ( $\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}_{27}$ ,  $\text{C}_{28}$ ), 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 273.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 122.1 ( $\text{C}_{16}$ ), 120.1 ( $\text{C}_1$ ), 114.8 ( $\text{C}_5$ ), 41.0 ( $\text{C}_{12}$ ), 37.1 und 31.7 (DMF), -7.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 37.5$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F} \{^1\text{H}\}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = -63.5 (24 F,  $\text{CF}_3$ ).

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 28.2.

EA für  $\text{C}_{131}\text{H}_{88}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{Na}_6\text{Ni}_2\text{O}_{22}\text{P}_2\text{S}_6$  (**6a** • 2 DMF,  $M = 3035.74$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) berechnet: C 51.83 %, H 2.92 %, N 1.85 %; gefunden: C 48.12 %, H 3.34 %, N 1.67 %.

**10a**

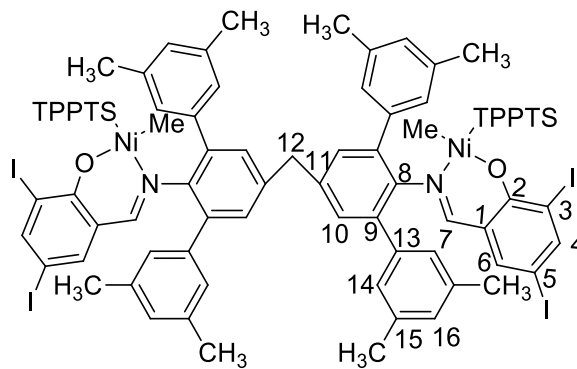
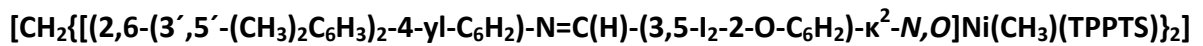
Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorstufe **10a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (93 mg, 33  $\mu\text{mol}$ , 66 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.09 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 7.7$  Hz, 2 H, 7-H), 7.93 (s br., 3 H, 3  $\times$  DMF), 7.89 - 7.85 (m, 12 H, TPPTS), 7.67 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 2 H, 4-H), 7.60 (s, 4 H, 10-H), 7.46 (m, 6 H, TPPTS), 7.33 (m, 6 H, TPPTS), 7.23 (s, 8 H, 13-H), 7.12 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 2 H, 6-H), 7.06 (s, 4 H, 15-H), 2.99 und 2.85 (s, je 9 H, 3  $\times$  DMF), 2.33 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), -1.29 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz, 2 Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 168.8 ( $\text{C}_7$ ), 165.0 (br. DMF), 164.0 ( $\text{C}_2$ ), 150.3 ( $\text{C}_4$ ), 149.6 ( $\text{C}_8$ ), 146.3 ( $\text{C}_q$ , TPPTS), 143.1 ( $\text{C}_6$ ), 140.7 ( $\text{C}_9$ ), 139.2 (m, TPPTS), 139.1 und 139.0 ( $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ), 138.2 ( $\text{C}_{14}$ ), 132.4 (TPPTS), 131.3 ( $\text{C}_{10}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{13}$ ), 129.3 und 128.9 (TPPTS), 128.9 ( $\text{C}_{15}$ ), 121.4 ( $\text{C}_1$ ), 96.7 ( $\text{C}_5$ ), 72.5 ( $\text{C}_3$ ), 37.1 und 31.7 (DMF), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), -7.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 37.3$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 31.5.

EA für  $\text{C}_{105}\text{H}_{97}\text{I}_4\text{N}_5\text{Na}_6\text{Ni}_2\text{O}_{23}\text{P}_2\text{S}_6$  (**10a** • 3 DMF M = 2814.19 g  $\text{mol}^{-1}$ ) berechnet: C 44.81 %, H 3.47 %, N 2.49 %; gefunden: C 44.16 %, H 4.00 %, N 2.86 %.

**11a**

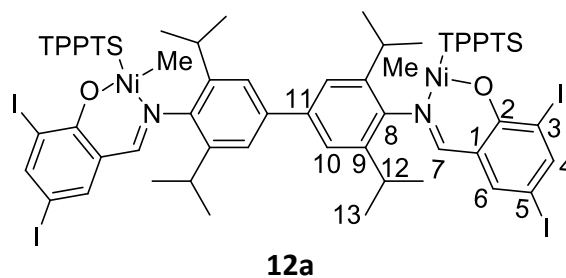
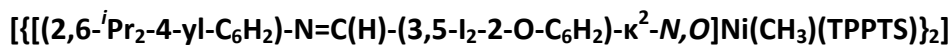
Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsvorstufe **11a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (134 mg, 48  $\mu\text{mol}$ , 95 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.09 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz, 2 H, 7-H), 7.93 (s, br., 3 H, 3  $\times$  DMF), 7.89 - 7.83 (m, 12 H, TPPTS), 7.65 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2 H, 4-H), 7.45 (m, 6 H, TPPTS), 7.33 (m, 6 H, TPPTS), 7.23 (s, 4 H, 10-H), 7.13 (s, 8 H, 14-H), 7.09 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2 H, 6-H), 7.02 (s, 4 H, 16-H), 4.10 (s, 2 H, 12-H), 2.99 und 2.85 (s, je 9 H, 3  $\times$  DMF), 2.28 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), -1.35 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.7$  Hz, 2 Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 168.9 ( $\text{C}_7$ ), 165.0 (br. DMF), 163.9 ( $\text{C}_2$ ), 150.2 ( $\text{C}_4$ ), 148.4 ( $\text{C}_8$ ), 146.3 ( $\text{C}_q$ , TPPTS), 143.1 ( $\text{C}_6$ ), 140.9 ( $\text{C}_9$ ), 140.3 ( $\text{C}_{11}$ ), 139.2 (m, TPPTS), 138.8 ( $\text{C}_{13}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{15}$ ), 132.4 (TPPTS), 131.2 ( $\text{C}_{10}$ ), 129.5 ( $\text{C}_{14}$ ), 129.3 und 128.9 (TPPTS), 129.8 ( $\text{C}_{16}$ ), 121.4 ( $\text{C}_1$ ), 96.6 ( $\text{C}_5$ ), 72.4 ( $\text{C}_3$ ), 41.2 ( $\text{C}_{12}$ ), 37.1 und 31.7 (DMF), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), -7.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36.9$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 31.6.

EA für  $\text{C}_{106}\text{H}_{99}\text{I}_4\text{N}_5\text{Na}_6\text{Ni}_2\text{O}_{23}\text{P}_2\text{S}_6$  (**11a** • 3 DMF  $M = 2828.22$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) berechnet: C 45.02 %, H 3.53 %, N 2.48 %; gefunden: C 43.89 %, H 4.18 %, N 2.75 %.



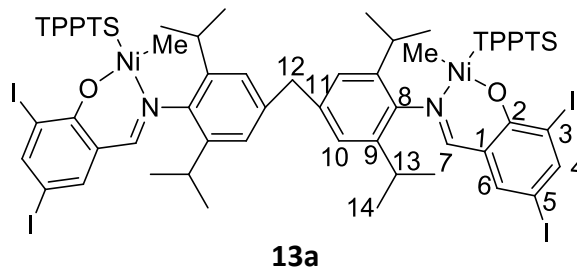
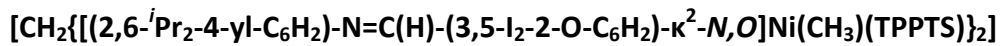
Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorvorstufe **12a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (127 mg, 49  $\mu\text{mol}$ , 99 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.21 (m, 6 H, TPPTS), 8.08 (m, 6 H, TPPTS), 8.01 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz, 2 H, 7-H), 7.99 (s, br., 3 H, 3  $\times$  DMF), 7.91 (m, 6 H, TPPTS), 7.81 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2 H, 4-H), 7.52 (m, 6 H, TPPTS), 7.49 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2 H, 6-H), 7.28 (s, 4 H, 10-H), 3.98 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4 H, 12-H), 2.99 und 2.85 (s, je 9 H, 3  $\times$  DMF), 1.43 und 1.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, je 12 H, 13-H), -1.30 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 6.6$  Hz, 2 Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C } \{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 166.6 ( $\text{C}_7$ ), 164.9 (br. DMF), 164.5 ( $\text{C}_2$ ), 150.6 ( $\text{C}_4$ ), 148.9 ( $\text{C}_8$ ), 146.7 ( $\text{C}_q$ , TPPTS), 143.5 ( $\text{C}_6$ ), 142.6 ( $\text{C}_9$ ), 141.0 ( $\text{C}_{11}$ ), 138.4 (m, TPPTS), 132.2 (TPPTS), 129.6 und 129.1 (TPPTS), 123.1 ( $\text{C}_{10}$ ), 121.3 ( $\text{C}_1$ ), 97.1 ( $\text{C}_5$ ), 73.0 ( $\text{C}_3$ ), 37.0 und 31.7 (DMF), 30.0 ( $\text{C}_{12}$ ), 25.3 und 23.4 ( $\text{C}_{13}$ ), -7.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 37.4$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P } \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 31.8.

EA für  $\text{C}_{85}\text{H}_{89}\text{I}_4\text{N}_5\text{Na}_6\text{Ni}_2\text{O}_{23}\text{P}_2\text{S}_6$  (**12a** • 3 DMF,  $M = 2565.92$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) berechnet: C 39.75 %, H 3.50 %, N 2.73 %; gefunden: C 39.19 %, H 4.10 %, N 2.77 %.



Die Synthese der TPPTS koordinierten Katalysatorsvorstufe **13a** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (126 mg, 49  $\mu\text{mol}$ , 98 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.18 (m, 6 H, TPPTS), 8.08 (m, 6 H, TPPTS), 7.99 (s, br., 3 H, 3  $\times$  DMF), 7.96 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz, 2 H, 7-H), 7.91 (m, 6 H, TPPTS), 7.78 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2 H, 4-H), 7.51 (m, 6 H, TPPTS), 7.44 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2 H, 6-H), 6.96 (s, 4 H, 10-H), 3.91 (s, 2 H, 12-H), 3.86 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4 H, 13-H), 2.99 und 2.85 (s, je 9 H, 3  $\times$  DMF), 1.31 und 1.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, je 12 H, 14-H), -1.37 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.0$  Hz, 2 Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 166.5 ( $\text{C}_7$ ), 164.9 (br. DMF), 164.4 ( $\text{C}_2$ ), 150.5 ( $\text{C}_4$ ), 147.6 ( $\text{C}_8$ ), 146.6 ( $\text{C}_q$ , TPPTS), 143.4 ( $\text{C}_6$ ), 141.9 ( $\text{C}_9$ ), 140.4 ( $\text{C}_{11}$ ), 138.4 (m, TPPTS), 132.8 (TPPTS), 129.6 und 129.1 (TPPTS), 124.9 ( $\text{C}_{10}$ ), 121.4 ( $\text{C}_1$ ), 97.1 ( $\text{C}_5$ ), 72.9 ( $\text{C}_3$ ), 42.3 ( $\text{C}_{12}$ ), 37.0 und 31.7 (DMF), 29.8 ( $\text{C}_{13}$ ), 25.3 und 23.5 ( $\text{C}_{14}$ ), -7.18 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 36.2$  Hz, Ni- $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  NMR (161.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 31.7.

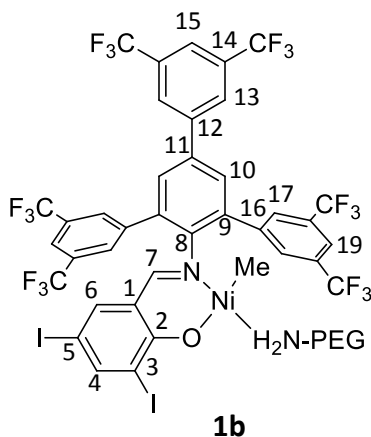
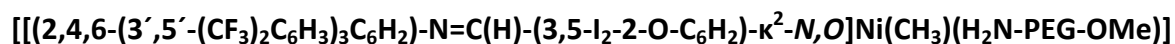
EA für  $\text{C}_{86}\text{H}_{91}\text{I}_4\text{N}_5\text{Na}_6\text{Ni}_2\text{O}_{23}\text{P}_2\text{S}_6$  (**13a**  $\bullet$  3 DMF,  $M = 2579.94$  g  $\text{mol}^{-1}$ ) berechnet: C 40.04 %, H 3.56 %, N 2.71 %; gefunden: C 38.96 %, H 4.05 %, N 2.57 %.

### 7.3.6. Wasserlösliche einkernige Salicyldiminato Nickel(II)-Polyethylenglykolin-Komplexe<sup>28</sup>

$[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  (100  $\mu\text{mol}$ ) und das jeweilige Salicyldimin (100  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei Raumtemperatur in abs. Benzol (6 mL) gelöst. Bei der Zugabe des abs. Benzols wurde Gasentwicklung (Methan) beobachtet, die nach 5 min abgeklungen war. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wurde weitere 15 - 20 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde  $\text{H}_2\text{N-PEG-OMe}$  (85  $\mu\text{mol}$ ) in abs. Benzol (4 mL) zugegeben und die Mischung wurde für eine weitere Stunde gerührt. Das

## 7. Experimenteller Teil

Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orange-rote Rückstand mit abs. Diethylether gewaschen bis die überstehende Lösung farblos war.



Die Synthese der H<sub>2</sub>N-PEG-OMe koordinierten Katalysatorvorstufe **1b** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (247 mg, 78 μmol, 78 % Ausbeute) erhalten.

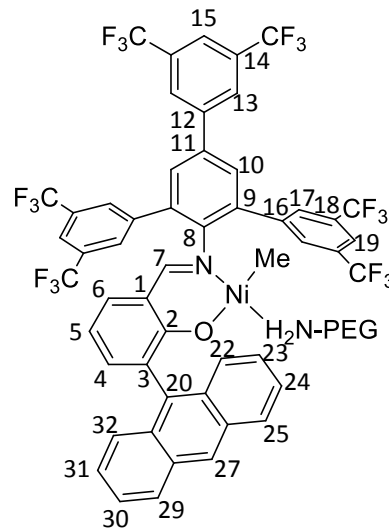
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.12 (s, 4 H, 17-H), 7.93 (3 H, 13-H, 4-H), 7.85 (3 H, 19-H, 15-H), 7.32 (s, 2 H, 10-H), 6.88 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1 H, 6-H), 6.69 (s, 1 H, 7-H), 3.6 - 3.2 (br., 180 H, PEG), 3.14 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -1.13 (s, 3 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 167.2 (C<sub>7</sub>), 163.2 (C<sub>2</sub>), 150.7 (C<sub>8</sub>), 150.2 (C<sub>4</sub>), 142.0 (C<sub>11</sub>), 141.8 (C<sub>6</sub>), 140.9 (C<sub>9</sub>), 137.1 (C<sub>12</sub>), 134.4 (C<sub>16</sub>), 132.3 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.8 Hz, C<sub>14</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.5 Hz, C<sub>18</sub>), 130.8 (C<sub>17</sub>), 129.6 (C<sub>10</sub>), 128.3 (C<sub>13</sub>), 123.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 272.7 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.9 (C<sub>19</sub>, C<sub>15</sub>), 119.8 (C<sub>1</sub>), 97.2 (C<sub>5</sub>), 73.4 (C<sub>3</sub>), 71.0 (CH<sub>2</sub>, PEG), 58.7 (PEG-OCH<sub>3</sub>), 43.1 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -12.8 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.9 (18 F, CF<sub>3</sub>).

EA für C<sub>129</sub>H<sub>202</sub>F<sub>18</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>46</sub> (M = 3171.44 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 48.85 %, H 6.42 %, N 0.88 %; gefunden: C 49.94 %, H 7.10 %, N 0.81 %.

[[**(2,4,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3-(9-Anthryl)-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-κ<sup>2</sup>-N,O**)]Ni(CH<sub>3</sub>)  
(H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)]



**2b**

Die Synthese der H<sub>2</sub>N-PEG-OMe koordinierten Katalysatorsvorstufe **2b** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (248 mg, 80 μmol, 80 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.28 (s, 4 H, 17-H), 8.25 (s, 1 H, 27-H), 7.93 (2 H, 13-H), 7.87 (3 H, 19-H, 15-H), 7.95 und 7.85 (vd, je 2 H, 22-H, 25-H, 29-H, 32-H), 7.32 (s, 2 H, 10-H), 7.40 und 7.30 (je vt, je 2 H, 23-H, 24-H, 30-H, 31-H), 7.16 (1 H, 4-H), 7.08 (s, 1 H, 7-H), 6.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, 6-H), 6.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1 H, 5-H), 3.8 - 3.2 (br., 180 H, PEG), 3.14 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1.49 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -0.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, NH<sub>2</sub>), -1.4 (s, 3 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

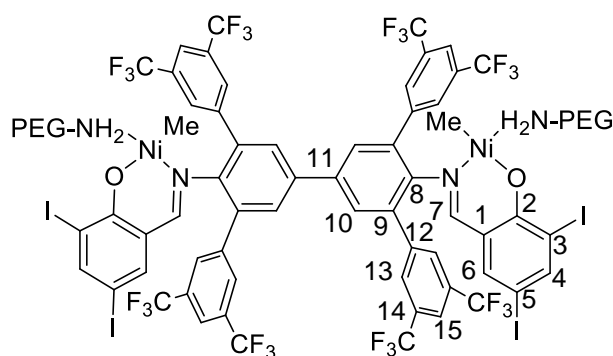
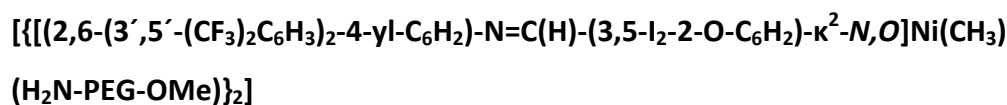
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 167.9 (C<sub>7</sub>), 165.6 (C<sub>2</sub>), 151.4 (C<sub>8</sub>), 142.3 (C<sub>11</sub>), 141.2 (C<sub>9</sub>), 137.9 (C<sub>4</sub>), 136.9 (C<sub>12</sub>), 136.1 (C<sub>20</sub>), 134.5 (C<sub>16</sub>), 133.4 (C<sub>6</sub>), 132.7 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.8 Hz, C<sub>14</sub>), 132.0 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.5 Hz, C<sub>18</sub>), 132.0 und 131.1 (C<sub>21</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>33</sub>), 131.1 (C<sub>3</sub>), 131.0 (C<sub>17</sub>), 129.6 (C<sub>10</sub>), 128.5 und 127.8 (C<sub>22</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>32</sub>), 128.3 (C<sub>13</sub>), 126.1 (C<sub>27</sub>), 125.5 und 125.2 (C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>31</sub>), 124.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.7 (C<sub>19</sub>, C<sub>15</sub>), 119.6 (C<sub>1</sub>), 114.6 (C<sub>5</sub>), 71.0 (CH<sub>2</sub>, PEG), 58.7 (PEG-OCH<sub>3</sub>), 41.9 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -13.7 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.7 (12 F, CF<sub>3</sub>), -62.8 (6 F, CF<sub>3</sub>).

EA für  $C_{143}H_{212}F_{18}N_2NiO_{46}$  ( $M = 3095.86 \text{ g mol}^{-1}$ ) berechnet: C 55.48 %, H 6.90 %, N 0.90 %; gefunden: C 54.68 %, H 7.11 %, N 1.03 %.

### 7.3.7. Wasserlösliche zweikernige Salicylaldiminato Nickel(II)-Polyethylenglykolamin-Komplexe

[[tmeda]NiMe<sub>2</sub>] (100 μmol) und das jeweilige Salicylaldimin (50 μmol) wurden gemeinsam in ein Schlenkrohr eingewogen und bei Raumtemperatur in abs. Benzol (6 mL) gelöst. Bei der Zugabe des abs. Benzols wurde Gasentwicklung (Methan) beobachtet, die nach 5 min abgeklungen war. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wurde weitere 20 - 25 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde H<sub>2</sub>N-PEG-OMe (100 μmol) in abs. Benzol (4 mL) zugegeben und die Mischung wurde für eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orangen-rote Rückstand mit abs. Diethylether gewaschen bis die überstehende Lösung farblos war.



**3b**

Die Synthese der H<sub>2</sub>N-PEG-OMe koordinierten Katalysatorsvorstufe **3b** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (237 mg, 40 μmol, 80 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.33 (s, 8 H, 13-H), 7.98 (s, 4 H, 10-H), 7.95 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, 4-H), 7.85 (s, 4 H, 15-H), 7.04 (s, 2 H, 7-H), 6.96 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, 6-H), 3.6 - 3.2 (br., 360 H, PEG), 3.14 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.13 (4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -1.02 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

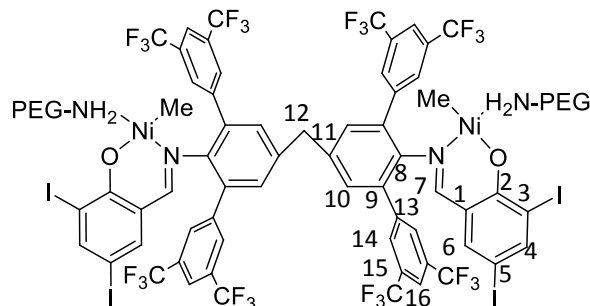
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 167.4 (C<sub>7</sub>), 163.2 (C<sub>2</sub>), 150.3 (C<sub>4</sub>), 150.2 (C<sub>8</sub>), 141.8 (C<sub>6</sub>), 141.4 (C<sub>9</sub>), 138.0 (C<sub>11</sub>), 134.4 (C<sub>12</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.4 Hz, C<sub>14</sub>), 131.1 (C<sub>13</sub>), 130.0

(C<sub>10</sub>), 123.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 273.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.9 (C<sub>15</sub>), 120.1 (C<sub>1</sub>), 97.2 (C<sub>5</sub>), 73.4 (C<sub>3</sub>), 71.0 (CH<sub>2</sub>, PEG), 58.7 (PEG-OCH<sub>3</sub>), 43.1 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -12.6 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.8 (24 F, CF<sub>3</sub>).

EA für C<sub>242</sub>H<sub>398</sub>F<sub>24</sub>I<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>92</sub> (M = 5916.69 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 49.13 %, H 6.78 %, N 0.95 %; gefunden: C 49.28 %, H 7.11 %, N 1.02 %.

**[CH<sub>2</sub>{[(2,6-(3',5'-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4-yl-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-N=C(H)-(3,5-I<sub>2</sub>-2-O-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>-N,O]Ni(CH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>N-PEG-OMe)}<sub>2</sub>]**



**4b**

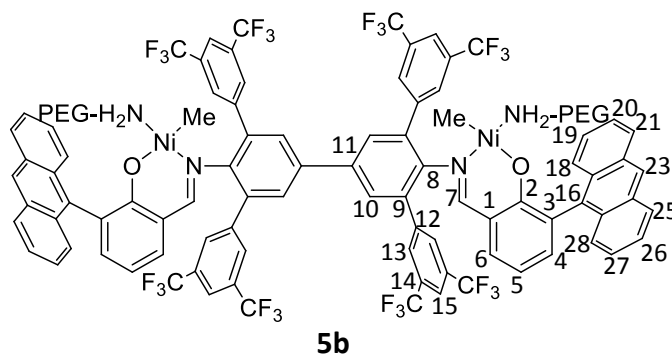
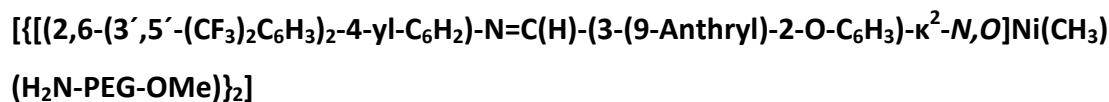
Die Synthese der H<sub>2</sub>N-PEG-OMe koordinierten Katalysatorvorstufe **4b** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (231 mg, 39 μmol, 78 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.13 (s, 8 H, 14-H), 7.89 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, 4-H), 7.76 (s, 4 H, 16-H), 7.14 (s, 4 H, 10-H), 6.66 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2 H, 6-H), 6.59 (s, 2 H, 7-H), 3.89 (s, 2 H, 12-H), 3.6 - 3.2 (br., 360 H, PEG), 3.14 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.10 (4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -1.14 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 167.3 (C<sub>7</sub>), 163.1 (C<sub>2</sub>), 150.0 (C<sub>4</sub>), 159.0 (C<sub>8</sub>), 141.8 (C<sub>6</sub>), 141.2 (C<sub>9</sub>), 139.6 (C<sub>11</sub>), 134.0 (C<sub>13</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33.8 Hz, C<sub>15</sub>), 131.2 (C<sub>10</sub>), 130.6 (C<sub>14</sub>), 123.8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 274.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.8 (C<sub>16</sub>), 119.8 (C<sub>1</sub>), 97.0 (C<sub>5</sub>), 73.2 (C<sub>3</sub>), 71.6 (CH<sub>2</sub>, PEG), 58.7 (PEG-OCH<sub>3</sub>), 43.1 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 40.6 (C<sub>12</sub>), -13.1 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -63.0 (24 F, CF<sub>3</sub>).

EA für C<sub>243</sub>H<sub>400</sub>F<sub>24</sub>I<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>92</sub> (M = 5930.71 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 49.21 %, H 6.8 %, N 0.94 %; gefunden: C 49.12 %, H 7.18 %, N 1.11 %.



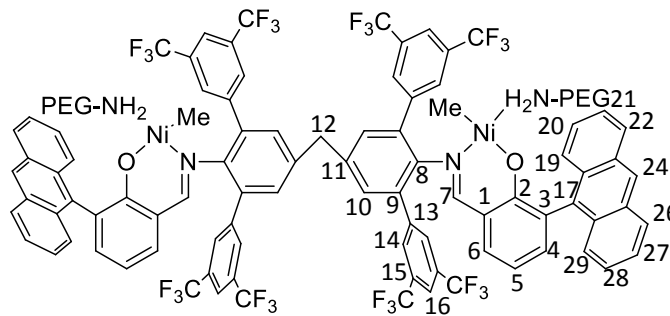
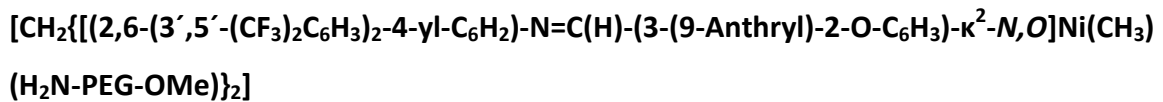
Die Synthese der H<sub>2</sub>N-PEG-OMe koordinierten Katalysatorsvorstufe **5b** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (239 mg, 42 μmol, 83 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.47 (s, 8 H, 13-H), 8.26 (s, 2 H, 23-H), 7.95 und 7.88 (je vd, je *J* = 8.7 Hz, je 4 H, 18-H, 21-H, 25-H, 28-H), 7.91 (s, 4 H, 10-H), 7.87 (s, 4 H, 15-H), 7.41 und 7.30 (je vt, je 4 H, 19-H, 20-H, 26-H, 27-H), 7.37 (s, 2 H, 7-H), 7.19 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2 H, 4-H), 6.82 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2 H, 6-H), 6.44 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2 H, 5-H), 3.7 - 3.2 (br., 360 H, PEG), 3.14 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.10 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.89 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.15 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -0.02 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 4 H, NH<sub>2</sub>), -1.29 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 168.0 (C<sub>7</sub>), 165.6 (C<sub>2</sub>), 151.0 (C<sub>8</sub>), 141.6 (C<sub>9</sub>), 138.2 (C<sub>4</sub>), 137.9 (C<sub>11</sub>), 136.2 (C<sub>16</sub>), 134.5 (C<sub>12</sub>), 133.5 (C<sub>6</sub>), 132.0 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 33.2 Hz, C<sub>14</sub>), 132.1 und 131.1 (C<sub>17</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>29</sub>), 131.2 (C<sub>13</sub>), 131.1 (C<sub>3</sub>), 129.8 (C<sub>10</sub>), 128.5 und 127.6 (C<sub>18</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>28</sub>), 126.1 (C<sub>23</sub>), 125.5 und 125.2 (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>), 124.1 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 273.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.6 (C<sub>15</sub>), 119.8 (C<sub>1</sub>), 114.6 (C<sub>5</sub>), 72.4 - 69.8 (CH<sub>2</sub>, PEG), 58.7 (PEG-OCH<sub>3</sub>), 42.0 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -13.4 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.3 (24 F, CF<sub>3</sub>).

EA für C<sub>270</sub>H<sub>418</sub>F<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>92</sub> (M = 5765.53 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 56.25 %, H 7.31 %, N 0.97 %; gefunden: C 55.66 %, H 7.87 %, N 1.02 %.

**6b**

Die Synthese der H<sub>2</sub>N-PEG-OMe koordinierten Katalysatorsvorstufe **6b** erfolgte nach der oben aufgeführten Vorschrift. Das Produkt wurde als orange-roter Feststoff (231 mg, 40 μmol, 80 % Ausbeute) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 8.29 (s, 8 H, 14-H), 8.24 (s, 2 H, 24-H), 7.91 und 7.88 (je vd, je *J* = 8.5 Hz, je 4 H, 19-H, 22-H, 26-H, 29-H), 7.79 (s, 4 H, 16-H), 7.36 und 7.28 (je vt, je *J* = 7.0 Hz, je 4 H, 20-H, 21-H, 27-H, 28-H), 7.18 (s, 4 H, 10-H), 7.13 (2 H, 4-H), 6.99 (s, 2 H, 7-H), 6.60 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 H, 6-H), 6.38 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 2 H, 5-H), 3.87 (s, 2 H, 12-H), 3.7 - 3.2 (br., 360 H, PEG), 3.14 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.12 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.88 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.11 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 1.50 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), -0.10 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 4 H, NH<sub>2</sub>), -1.40 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = 168.0 (C<sub>7</sub>), 165.4 (C<sub>2</sub>), 149.7 (C<sub>8</sub>), 141.6 (C<sub>9</sub>), 139.4 (C<sub>11</sub>), 137.7 (C<sub>4</sub>), 136.3 (C<sub>17</sub>), 134.1 (C<sub>13</sub>), 133.5 (C<sub>6</sub>), 131.9 (C<sub>q</sub>, q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 33.3 Hz, C<sub>15</sub>), 132.0 und 131.1 (C<sub>18</sub>, C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub>), 131.2 (C<sub>10</sub>), 130.9 (C<sub>3</sub>), 130.8 (C<sub>14</sub>), 128.5 und 127.6 (C<sub>19</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>29</sub>), 126.0 (C<sub>24</sub>), 125.5 und 125.2 (C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>), 124.0 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 273.2 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.4 (C<sub>16</sub>), 119.6 (C<sub>1</sub>), 114.4 (C<sub>5</sub>), 72.4 - 69.8 (CH<sub>2</sub>, PEG), 58.7 (PEG-OCH<sub>3</sub>), 42.0 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 40.6 (C<sub>12</sub>), -13.95 (Ni-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ/ppm = -62.4 (24 F, CF<sub>3</sub>).

EA für C<sub>271</sub>H<sub>420</sub>F<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>92</sub> (M = 5779.55 g mol<sup>-1</sup>) berechnet: C 56.32 %, H 7.32 %, N 0.97 %; gefunden: C 55.67 %, H 7.39 %, N 0.89 %.

### 7.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Polymerisationsexperimente

Alle Polymerisationen wurden in einem Stahldruckbehälter „miniclave drive“ mit magnetgekoppeltem Rührer (bmd 075 von Büchi Glas Uster) durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem innen liegenden, in das Reaktionsgemisch eintauchenden, Temperatursensor gemessen und durch einen Kälte-Umwälzthermostat FP50 von Julabo reguliert. Der Reaktor ist bis 60 bar belastbar und hatte ein Volumen von 300 mL. Der Massefluss und somit der Reaktionsverlauf wurden mit Hilfe eines Massefluss Systems von Bronkhorst reguliert und verfolgt.

#### 7.4.1. Ethylenpolymerisation in homogener toluolischer Lösung

In den dreifach evakuierten und mit Argon gespülten Reaktor wurden 90 mL abs. Toluol über eine Teflonkanüle, bei 5 °C unterhalb der gewünschten Polymerisationstemperatur, gegeben. 10 µmol des jeweiligen einkernigen oder 5 µmol des jeweiligen zweikernigen Präkatalysators wurde in 10 mL Toluol gelöst und mit Hilfe einer Spritze im Argongegenstrom in den Reaktor gegeben (5 °C unterhalb der erforderlichen Polymerisationstemperatur). Die Polymerisationsmischung wurde mit 40 bar Ethylen, unter Rühren mit 1000 U min<sup>-1</sup>, beaufschlagt und auf die Polymerisationstemperatur erwärmt.

Nach Ende der Reaktionszeit wurde die Ethylenzufuhr unterbrochen und der Reaktor entspannt. Die erhaltene Polymerisationsmischung wurde in 300 mL Methanol ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wurde das Polyethylen über Nacht im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

#### 7.4.2. Ethylenpolymerisation im wässrigen System

In einem Schlenkkolben wurde eine Mischung aus 0.75 g SDS in 100 mL entgastem Wasser hergestellt. Für die Polymerisationen bei 10 °C wurde zusätzlich 0.5 g PEG (5000 g mol<sup>-1</sup>) und 1 g Ethylenglykol zugegeben (PEG und Ethylenglykol sind notwendig um die Ethylenhydratbildung während der Polymerisation zu inhibieren). 90 mL dieser homogenen Lösung wurden in den dreifach evakuierten und mit Argon gespülten Reaktor über eine Teflonkanüle gegeben. Diese wässrige Lösung wurde auf 5 °C unterhalb der erforderlichen Polymerisationstemperatur gekühlt. 10 µmol des jeweiligen einkernigen oder 5 µmol des jeweiligen zweikernigen Präkatalysators (**1a,b** - **8a,b** und **9a** - **13a**) wurde in 10 mL der

wässrigen Tensid-Lösung gelöst und anschließend mit Hilfe einer Spritze im Argongegenstrom in den Reaktor gegeben (5 °C unterhalb der erforderlichen Polymerisationstemperatur). Die Polymerisationsmischung wurde mit 40 bar bzw. 20 bar Ethylen, unter Rühren mit 1000 U min<sup>-1</sup>, beaufschlagt und auf die Polymerisationstemperatur (10 °C oder 15 °C) erwärmt.

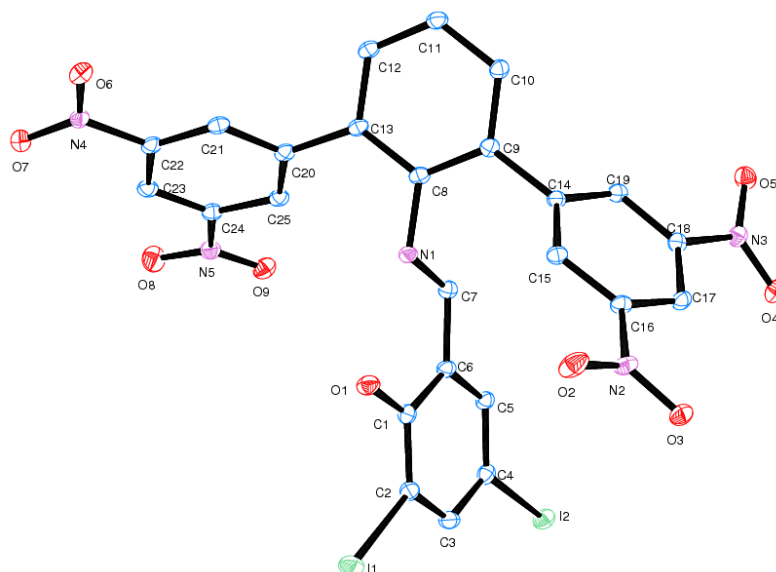
Nach Ende der Reaktionszeit wurde die Ethylenzufuhr unterbrochen und der Reaktor entspannt. Die erhaltene Dispersion wurde über Watte filtriert. Zur Bestimmung des Polymergehaltes wurde ein Aliquot von 20 g Dispersion in 150 mL Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polyethylen wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde das Polymer über Nacht im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Die Experimente mit dem Zusatz von Dimethylformamid (DMF) sowie in reinem D<sub>2</sub>O wurden analog zu der oben beschriebenen Vorschrift durchgeführt.

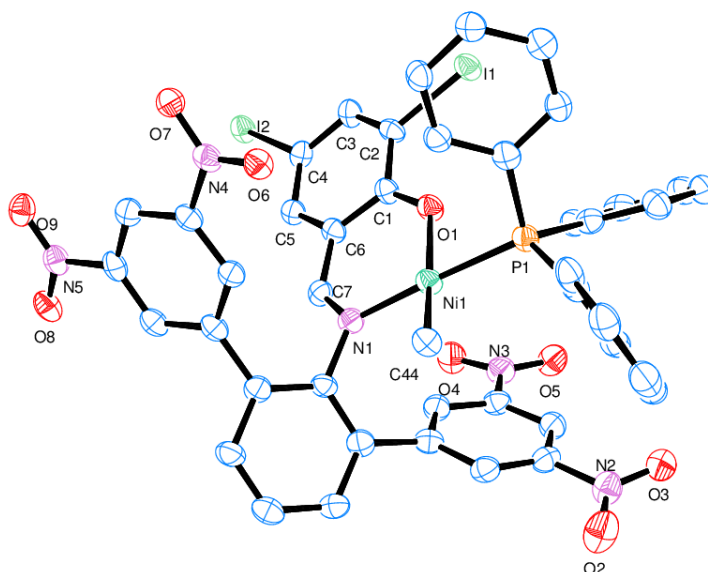
### 7.5. Kristallstrukturanalyse

Die Kristalle des Nitro-substituierten Salicylaldimins **37** wurden aus reinem Dichlormethan im NMR-Röhrchen erhalten. Die Kristalle des Nitro-substituierten Ni(II)-Komplexes **15d** wurden durch Übersichten des in Dichlormethan gelösten Komplexes mit Pentan im NMR-Röhrchen erhalten. Die Kristallstrukturen wurden in der CSD-Datenbank hinterlegt und können mit der CCDC-Nummer abgerufen werden.

Die Röntgenstrukturanalysen wurde von Herrn Dr. Inigo Göttker-Schnetmann ausgeführt. Die Daten wurden auf einem STOE IPDS-II Diffraktometer mit einem Standard Graphitmonochromator und Mo-K- $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 100 K aufgezeichnet. Ein Einkristall wurde mit Silikonfett auf eine dünne Glasfaser im Strahlengang fixiert. Die Datenauswertung erfolgte mit der X-Area Software, welche mit dem Diffraktometer geliefert wurde.<sup>86</sup> Eine semiempirische Absorbtionskorrektur wurde angewandt. Die Auswertung der Datensätze erfolgte mit dem Programm SHELX-97 (Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren).<sup>87</sup> Die Visualisierung der Moleküle erfolgte durch das Programm Ortep-3 V2.02 für Windows XP.<sup>88</sup>



**Abb. 7.1.** Ortep Graphik des Salicylaldimins **37**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.



**Abb. 7.2.** Ortep Graphik des Nitro-substituierten Komplexes **15d**. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome. Die Wasserstoffatome und Pentanmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

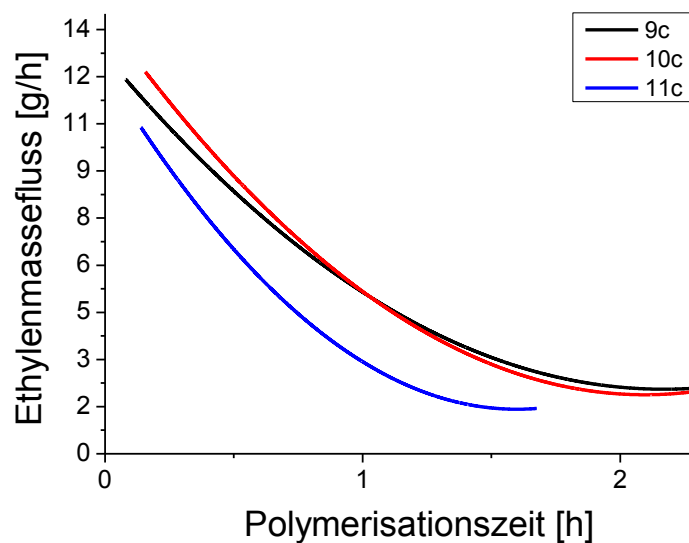
**Tabelle 7.1.** Kristallographische Daten für Salicylaldimin **37**.

CCDC-Nummer	CCDC 937001	
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> I <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	781.20	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallgitter	Triklin	
Raumgruppe	P -1	
Elementarzellenabmessungen	$a = 11.0497(13) \text{ \AA}$ $b = 11.5321(13) \text{ \AA}$ $c = 11.9882(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 74.766(10)^\circ$ $\beta = 77.741(10)^\circ$ $\gamma = 63.918(9)^\circ$
Volumen	1315.6(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.972 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.455 mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	752	
Kristallgröße	0.200 x 0.183 x 0.150 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ -Bereich	1.77 - 26.35°	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Anzahl gemessener Reflexe	17167	
Anzahl unabhängiger Reflexe	5257 [R(int) = 0.0737]	
Vollständigkeit zu $\theta = 26.35^\circ$	98.0 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und Min. Transmission	0.7535 und 0.5704	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Anzahl Reflexe / Restraint / Parameter	5257 / 0 / 370	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.000	
R-Werte (beob. Reflexe) [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0345$ , $wR2 = 0.0764$	
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0493$ , $wR2 = 0.0803$	
Restelektronendichten und Löcher	-1.038 und 1.331 e·Å <sup>-3</sup>	

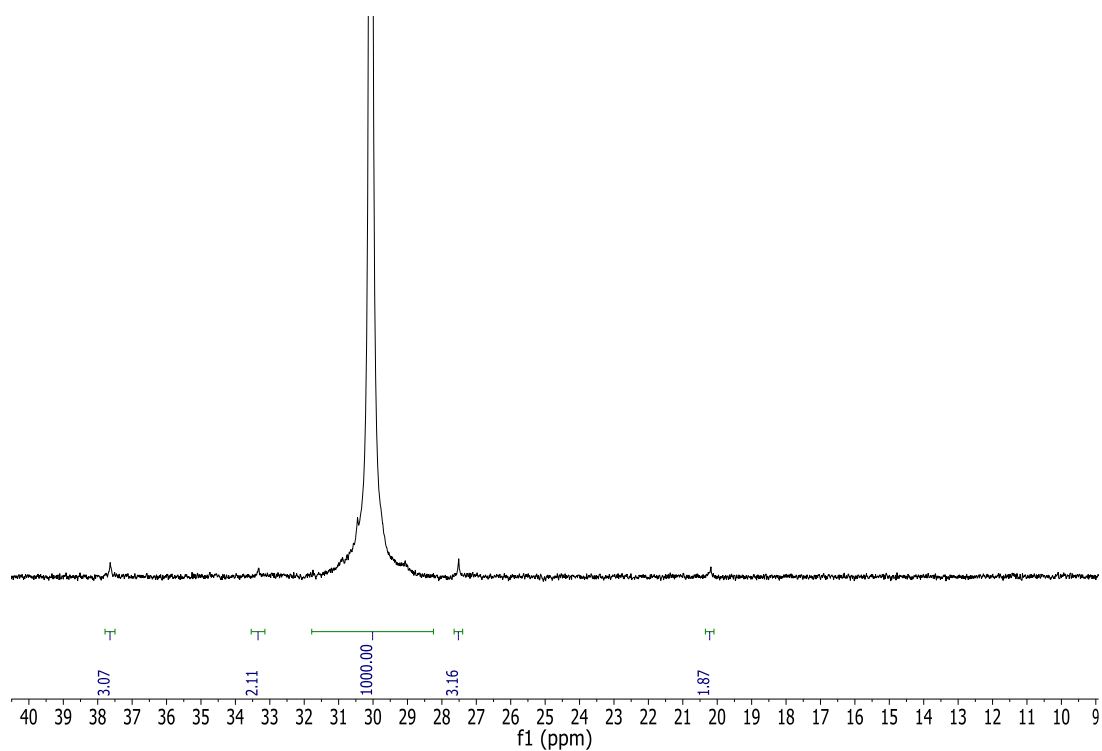
**Tabelle 7.2.** Kristallographische Daten für den Nitro-substituierten Komplex **15d**.

CCDC-Nummer	CCDC 937000	
Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>42</sub> I <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Ni O <sub>9</sub> P	
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	1188.36	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallgitter	Monoklin	
Raumgruppe	P 21/c	
Elementarzellenabmessungen	$a = 16.6028(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 10.0027(7) \text{ \AA}$	$\beta = 92.009(7)^\circ$ .
	$c = 29.372(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	4874.9(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.619 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.758 mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	2368	
Kristallgröße	0.450 x 0.193 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ -Bereich	1.23 to 25.49°	
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 35	
Anzahl gemessener Reflexe	59262	
Anzahl unabhängiger Reflexe	8911 [R(int) = 0.1561]	
Vollständigkeit zu $\theta = 25.49^\circ$	98.4 %	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und Min. Transmission	0.8128 und 0.6411	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Anzahl Reflexe / Restraint / Parameter	8911 / 0 / 607	
Goodness-of-fit on $F^2$	0.990	
R-Werte (beob. Reflexe) [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0620$ , $wR2 = 0.1325$	
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.1050$ , $wR2 = 0.1529$	
Restelektronendichten und Löcher	-1.439 und 1.607 e.Å <sup>-3</sup>	

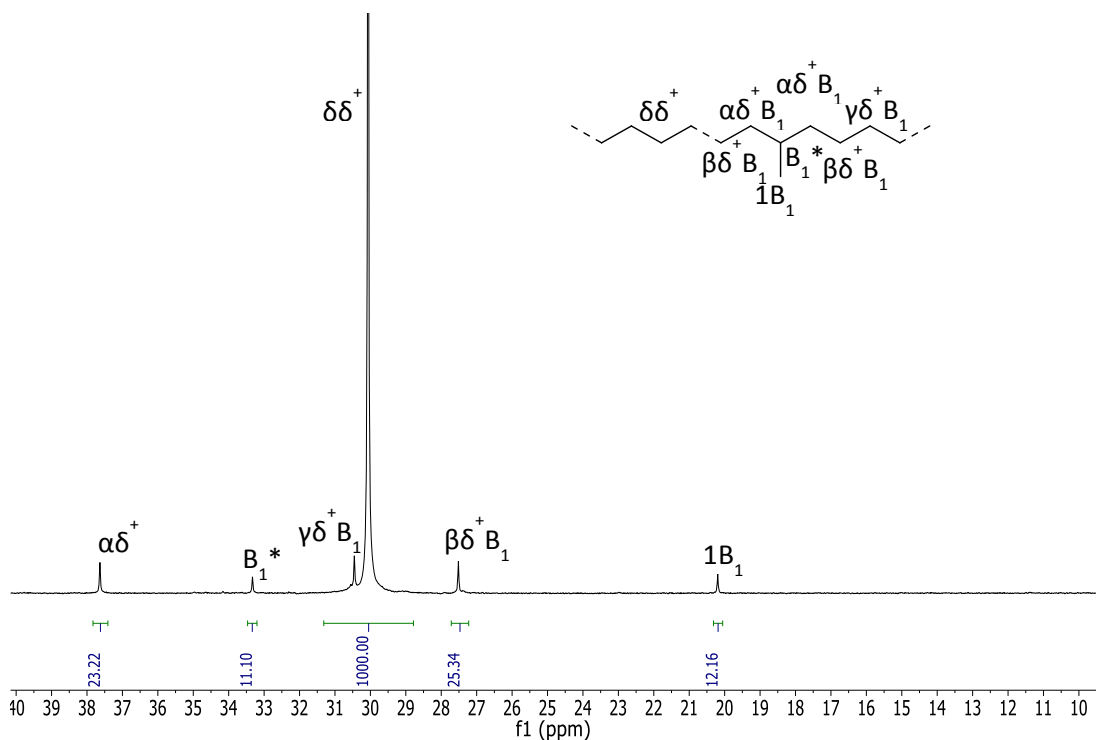
## 8. Anhang



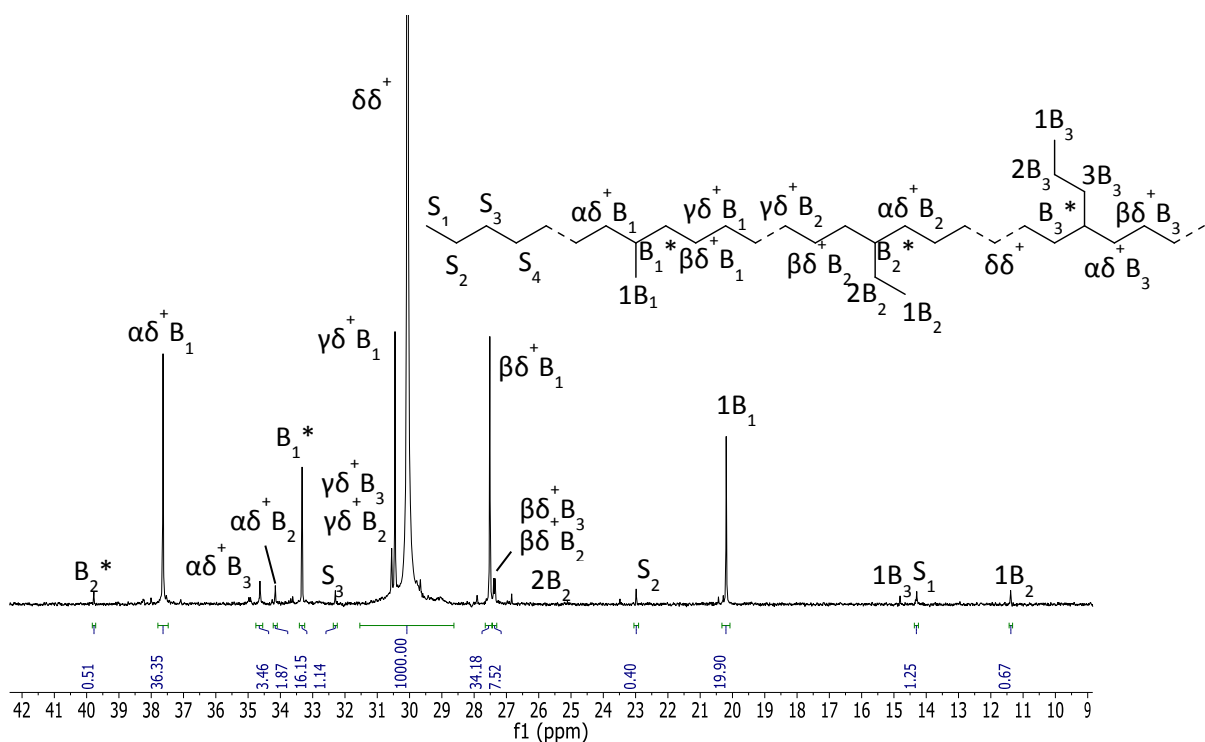
**Abb. 8.1.** Stabilität der Komplexe **9c**, **10c** und **11c** über die Zeit in der Polymerisation von Ethylen in Toluol bei 40 bar Ethylen druck und 50 °C (Masseflussaufzeichnungen). Die Masseflussaufzeichnungen wurden für den Vergleich mit dem Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet.<sup>58</sup>



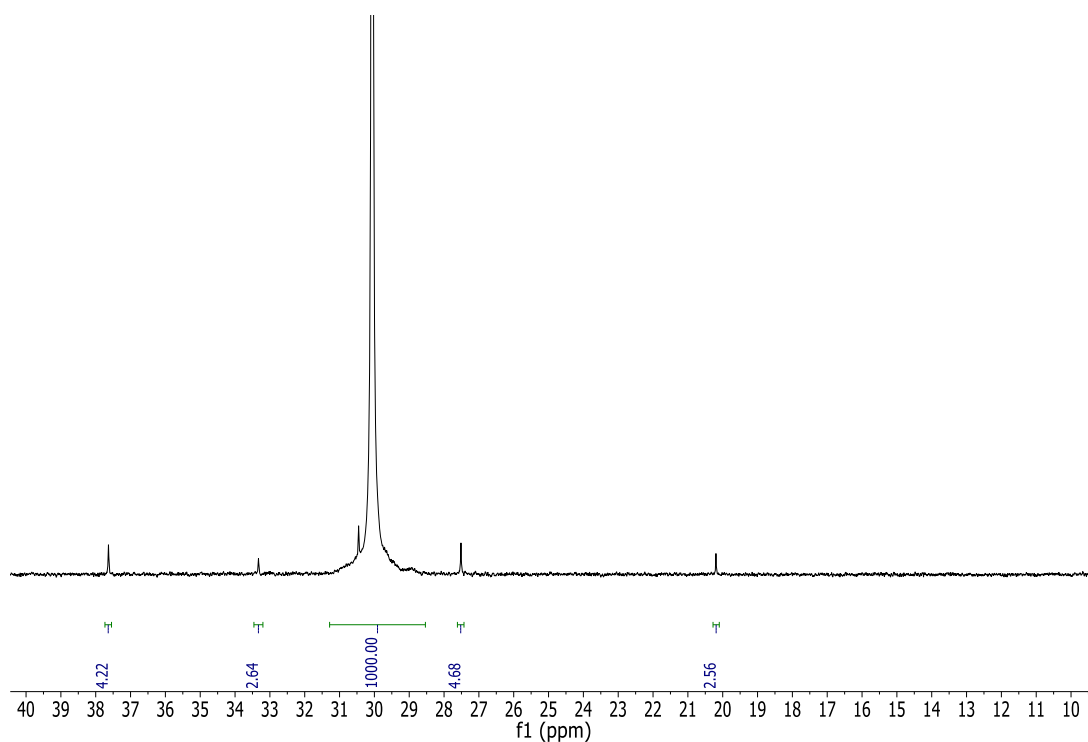
**Abb. 8.2.**  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 130 °C) des mit dem  $\text{NO}_2$ -substituierten Komplex **15c** bei 30 °C und 40 bar Ethylen hergestellten Polyethylens (Versuch 3.6-1).



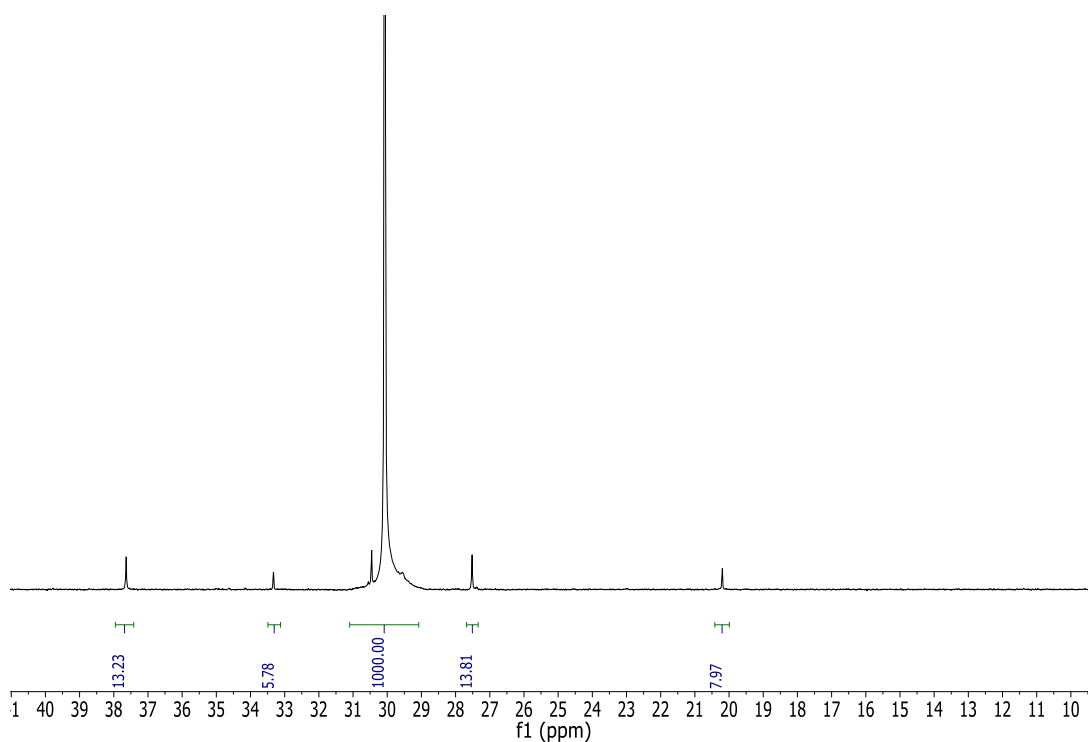
**Abb. 8.3.** <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR Spektrum (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 130 °C) des mit dem NO<sub>2</sub>-substituierten Komplex **15c** bei 50 °C und 40 bar Ethylen hergestellten Polyethylens (Versuch 3.6-2).



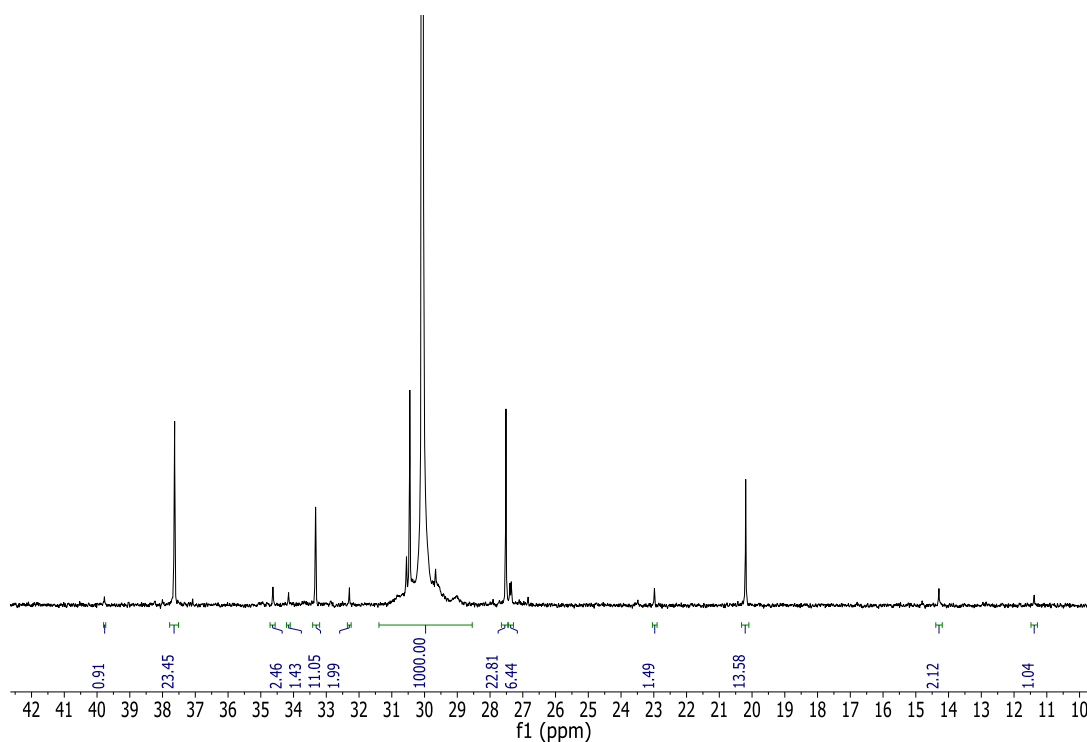
**Abb. 8.4.** <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR Spektrum (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 130 °C) des mit dem NO<sub>2</sub>-substituierten Komplex **15c** bei 70 °C und 40 bar Ethylen hergestellten Polyethylens (Versuch 3.6-3).



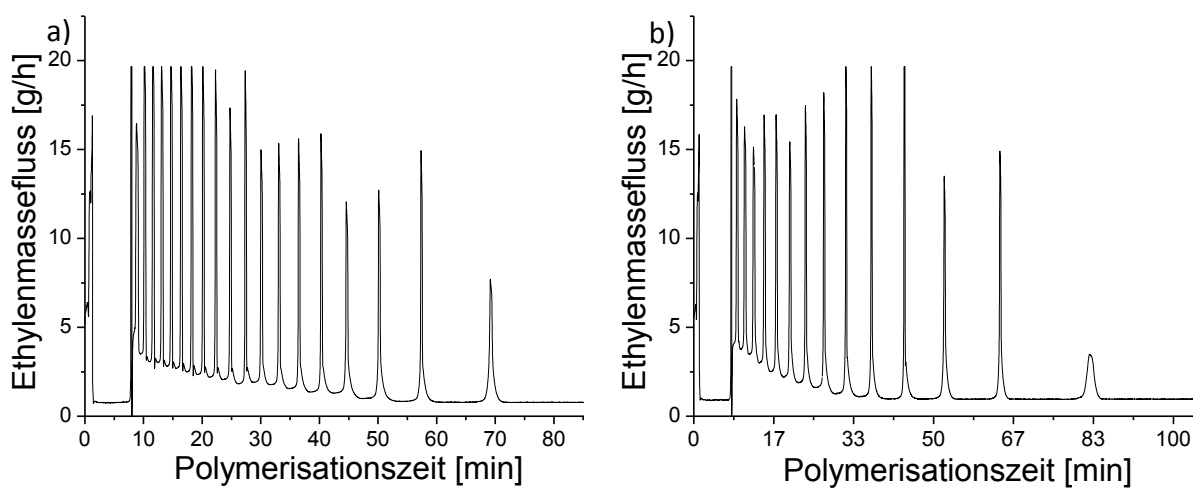
**Abb. 8.5.**  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 130 °C) des mit dem  $\text{CF}_3$ -substituierten Komplex **7c** bei 30 °C und 40 bar Ethylen hergestellten Polyethylens (Versuch 3.6-6).



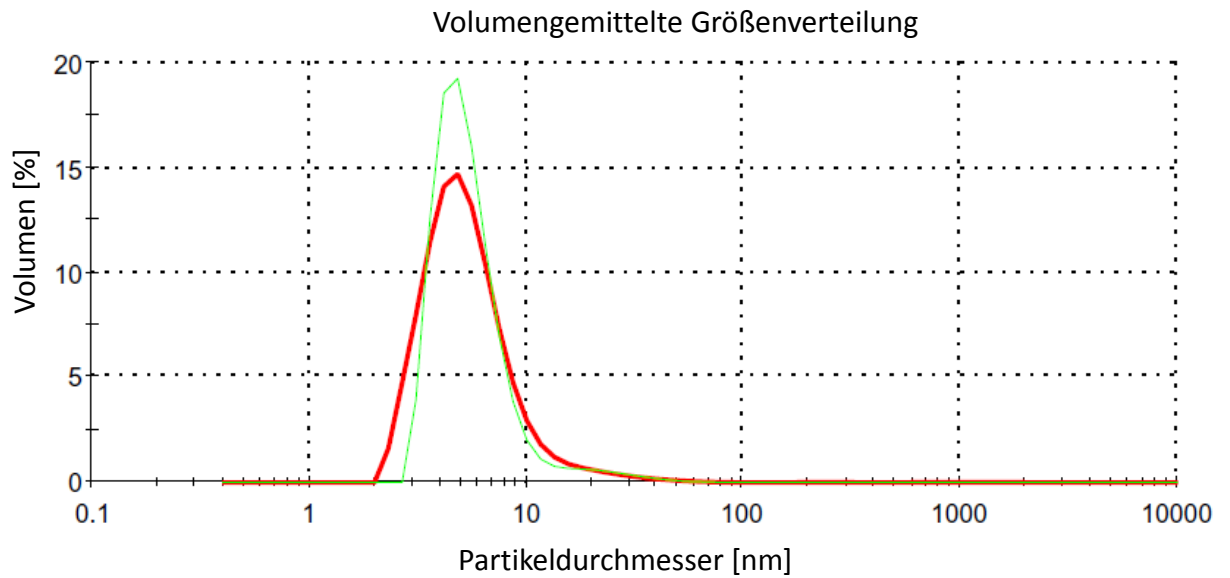
**Abb. 8.6.**  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 130 °C) des mit dem  $\text{CF}_3$ -substituierten Komplex **7c** bei 50 °C und 40 bar Ethylen hergestellten Polyethylens (Versuch 3.6-7).



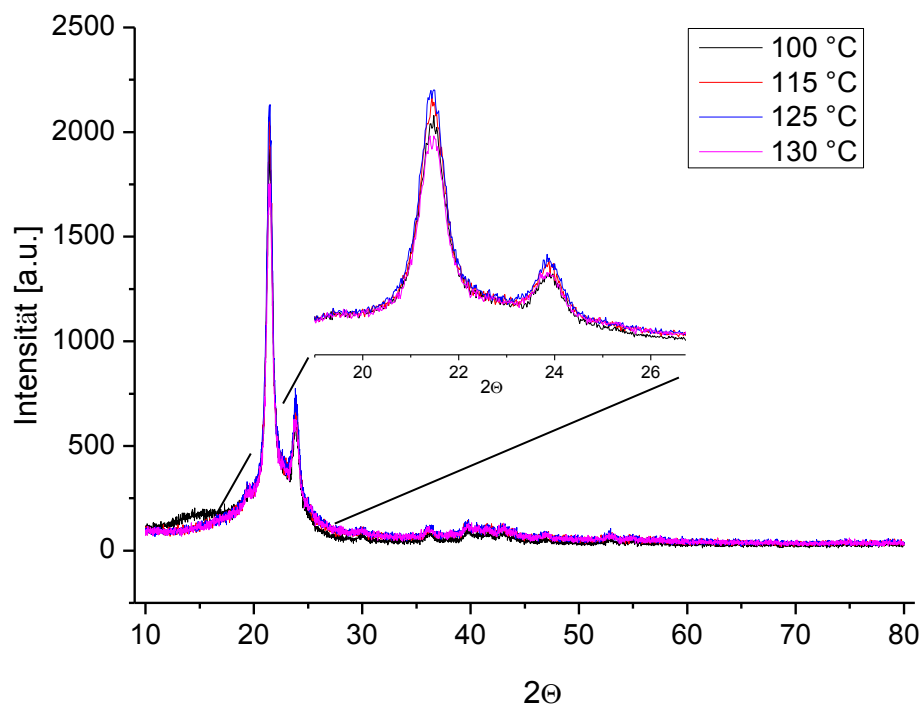
**Abb. 8.7.**  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR Spektrum (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 130 °C) des mit dem  $\text{CF}_3$ -substituierten Komplex **7c** bei 70 °C und 40 bar Ethylen hergestellten Polyethylen (Versuch 3.6-8).



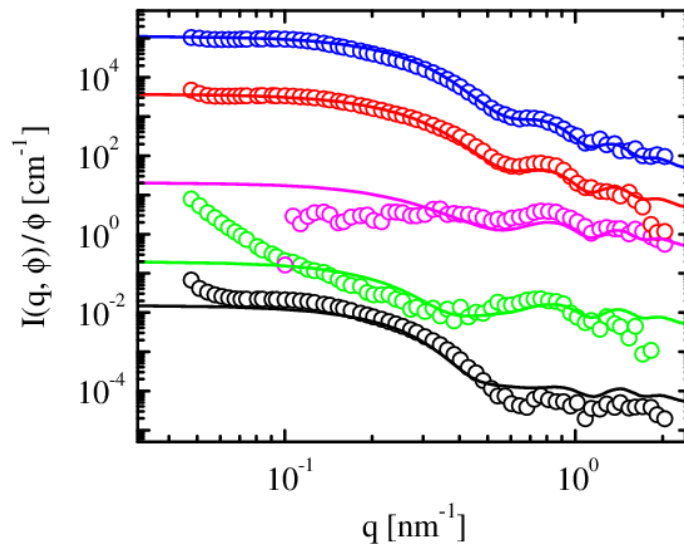
**Abb. 8.8.** Stabilität der Komplexe **5a** (a) und **6a** (b) über die Zeit in der Polymerisation von Ethylen im wässrigen Medium bei 40 bar Ethylen druck und 10 °C (nicht geglättete Masseflussaufzeichnungen).



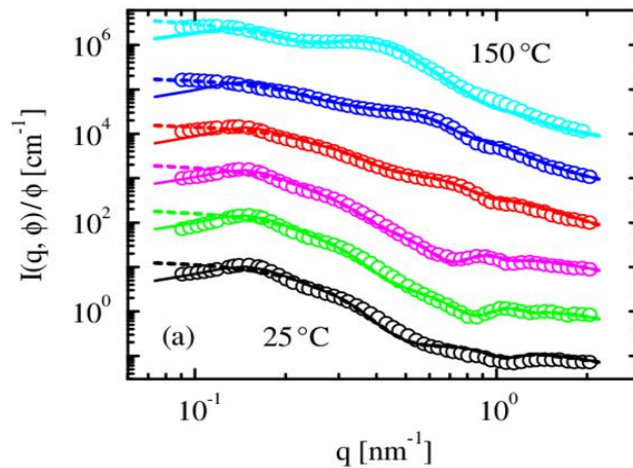
**Abb. 8.9.** DLS-Größenverteilung von den hochkristallinen Polyethylen-Nanokristallen vor dem Dialysieren (rote Linie) und nach 1 Woche Dialyse (grüne Linie).



**Abb. 8.10.** WAXS-Beugungsbilder vom gefällten Polymer, das vorher in der Dispersion bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde.



**Abb. 8.11.** Streuintensitäten der hochkristallinen Polyethylen-Nanopartikeldispersionen bei 25 °C. Die Glukosekonzentration, die als Kontrastmittel dient, nimmt von unten nach oben zu ( $\omega_{glu} = 0, 4.5, 7, 15, 22$  gew.-%). Die vier oberen Streuintensitäten wurden jeweils um den Faktor  $10, 10^2, 10^3$  und  $10^4$  versetzt.



**Abb. 8.12.** SAXS Messungen an den wässrigen Polyethylen-Nanopartikeldispersionen. Die Dispersion wurde bei verschiedenen Temperaturen für 10 min getempert ( $T = 100$  °C, 115 °C, 125 °C, 130 °C und 150 °C). Die fünf oberen Streuintensitäten wurden jeweils um den Faktor  $10, 10^2, 10^3, 10^4$  und  $10^5$  versetzt.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] (a) Distler, D. *Wässrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH: Weinheim, **1999**. (b) Urban, D.; Takamura, K. *Polymer Dispersions and their Industrial Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [2] (a) Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S. (Hrsg.), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley-VCH, Chichester, **1997**. (b) Fitch, R. M.; *Polymer Colloids: a Comprehensive Introduction*, Academic Press, San Diego, **1997**. (c) Herk, A. M. (Hrsg.), *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, Blackwell, Oxford, **2005**. (d) Caruso, F. (Hrsg.), *Colloids and Colloid Assemblies*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**. (e) Antonietti, M.; Tauer, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 207-219.
- [3] (a) Mecking, S.; Claverie, J.: "Transition Metal Catalyzed Polymerization in Aqueous Systems" in *Late Transition Metal Polymerization Catalysis* (Hrsg.: B. Rieger, L. S. Baugh, S. Kacker, S. Striegler), Wiley-VCH: Weinheim, **2003**, S. 231-278. (b) Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R. *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, Darmstadt, **1997**.
- [4] Dieterich, D.; Uhlig, K. in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6. Auflage, Vol 28, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 667-722.
- [5] Walther, B. W.; Bethea, J. R. (Dow) US Patent 5574091, **1996**.
- [6] (a) Mecking, S.; Held, A.; Bauers, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 544-561. (b) Claverie, J. P.; Soula, R. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 619-662. (c) Mecking, S. *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 605-619.
- [7] Whiteley, K. S.; Heggs, T. G.; Koch, H.; Mawer, R. L.; Immel, W. in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Kapitel Polyolefins, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [8] (a) Okuda, J.; Mülhaupt, R. „Transition metal catalyzed olefin, cycloolefin, and styrene polymerization" in *Synthesis of Polymers*, Schlüter, A. D. (Hrsg.), Wiley-VCH, **1999**, S.123-162. (b) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143-1170.

- [9] Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [10] (a) Wang, C. M.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics* **1998**, *17*, 3149-3151. (b) Hristov, I. H.; DeKock, R. L.; Anderson, G. D. W.; Göttker genannt Schnetmann, I.; Mecking, S.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7806-7818. (c) Berkefeld, A.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6044-6046. (d) Berkefeld, A.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1565-1574. (e) Mecking, S.; (Hrsg.: Herrmann, W. A.; Cornils, B.), *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, 2. Auflage, Weinheim, **2004**, S. 576-592.
- [11] (a) Peuckert, M.; Keim, W. *Organometallics* **1983**, *2*, 594-597. (b) Keim, W.; Kowaldt, F. H. *Erdöl Erdgas Kohle* **1978**, *78-79*, 453-462. (c) Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 466-467.
- [12] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [13] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Arthur, S. D.; Feldman, J.; McCord, E.; McLain, S. J.; Kreutzer, K. A.; Bennet, M. A.; Coughlin, E. B.; Ittel, S. D.; Parthasarathy, A.; Tempel, D.; Brookhart, M. (UNC-Chapel Hill/DuPont) WO 96/23010, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 222773t].
- [14] Mecking, S. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550-557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534-540.
- [15] (a) Deng, L.; Woo, T. K.; Cavallo, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177-6186. (b) Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320-2334. (c) Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094-1100.
- [16] (a) Connor, E. F.; Younkin, T. R.; Henderson, J. I.; Hwang, S. J.; Roberts, W. P.; Litzau, J. J.; Grubbs, R. H. *J. Polym. Sci., Part A1* **2002**, *40*, 2842-2854. (b) Sun, W.-H.; Yang, H.; Li, Z.; Li, Y.-S. *Organometallics* **2003**, *22*, 3678-3683. (c) Ostoja-Starzewski, K. A.; Witte, J. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 76-77; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 63-64. (d) Klabunde, U.; Ittel, S.D. *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123-134. (e) Kurtev, K.; Tomov, A. *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 141-150.

- [17] Zuideveld, M. A.; Wehrmann, P.; Röhr, C.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 869-873.
- [18] Göttker-Schnetmann, I.; Wehrmann, P.; Röhr, C.; Mecking, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 2348-2362.
- [19] (a) Hicks, F. A.; Brookhart, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3217-3219. (b) Hicks, F. A.; Jenkins, J. C.; Brookhart, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 3533-3545.
- [20] Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744-745.
- [21] Hearley, A. K.; Nowack, R. J.; Rieger, B. *Organometallics* **2005**, *24*, 2755-2763.
- [22] Kochi, T.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *Dalton Trans.* **2006**, 25-27.
- [23] (a) Berkefeld, A.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2538-2542. (b) Vela, J.; Lief, G. R.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2007**, *26*, 6624-6635. (c) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2033-2038.
- [24] (a) Skupov, K. M.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2309-2310. (b) Friedberger, T.; Wucher, P.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1010-1018. (c) Bouilhac, C.; Rünzi, T.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3589-3590. (d) Ravasio, A.; Boggioni, L.; Tritto, I. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4180-4186. (e) Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8946-8947. (f) Daigle, J.-C.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1760-1762. (g) Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8948-8949. (h) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15450-15451. (i) Shen, Z.; Jordan, R. F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8706-8708. (j) Guironnet, D.; Roesle, P.; Rünzi, T.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 422-423. (k) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14606-14607. (l) Rünzi, T.; Fröhlich, D.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17690-17691. (m) Leicht, H.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3963-3966. (n) Ito, S.; Kanazawa, M.; Munakata, K.; Kuroda, J.; Okumura, Y.; Nozaki, K.

- J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1232-1235. (m) Nozaki, K.; Kusumoto, S.; Noda, S.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16030-16042.
- [25] (a) Held, A.; Bauers, F. M.; Mecking, S. *Chem. Comm.* **2000**, 301-302. (b) Soula, R.; Novat, C.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2022-2026. (c) Held, A.; Mecking, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4623-4629.
- [26] Zhang, D; Guironnet, D; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 4072-4078.
- [27] Wehrmann, P.; Mecking, S. *Organometallics* **2008**, *27*, 1399-1408.
- [28] Göttker-Schnetmann, I.; Korthals, B.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7708-7709.
- [29] Johnson, L. K.; Bennett, A. M. A.; Ittel, S. D.; Wang, L.; Parthasarathy, A.; Hauptman, E.; Simpson, R. D.; Feldman, J.; Coughlin, E. B. (DuPont) WO 98/30609, **1998**.
- [30] Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science* **2000**, *287*, 460-462.
- [31] Darensbourg, D. J.; Ortiz, C. G.; Yarbrough, J. C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6915-6922.
- [32] Jenkins, J. C.; Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5827-5842.
- [33] Bastero, A.; Göttker-Schnetmann, I.; Röhr, C.; Mecking, S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2307-2316.
- [34] Tomov, A.; Kurtev, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *103*, 95-103.
- [35] Rodriguez, B. A.; Delferro, M.; Marks, T. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 2166-2168.
- [36] Delferro, M.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450-2485.
- [37] Tomov, A.; Broyer, J.-P.; Spitz, R. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 53-58.
- [38] Wehrmann, P. Dissertation, Universität Konstanz, **2007**.

- [39] (a) Stryker, H. K.; Mantell, G. J.; Helin, A. F. *J. Polymer Sci.: Part C* **1969**, *27*, 35-48.  
(b) Starkweather Jr., H. W.; Han, M. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2709-2713.
- [40] Schmidt-Thümmes, J.; Koehler, G. (BASF) DE 3924396 A1, **1991**.
- [41] a) Moncla, B. M.; Kalinowski, M. J.; Speth, D.; Diehl, C.; Schmidt, D.; Maak, K. D.; Wevers, R. (Dow) US 2005/0100754 A1, **2005**. b) Rao, R.; Mogre, P; Rahaman, A. Tappi Place Conference, Nov 10-11 in Mumbai und Nov 13-14 in Neu-Delhi, Indien, **2009**, Vortrag: *Polyolefin Dispersion-A New Vistas for Flexible Packaging*.
- [42] Grau, E.; Dugas, P.-Y.; Broyer, J.-P.; Boisson, C.; Spitz, R.; Monteil, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6810-6812.
- [43] Kryuchkov, V. A.; Daigle, J. C.; Skupov, K. M.; Claverie, J. P.; Winnik, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15573-15579.
- [44] Monteil, V.; Wehrmann, P.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14568-14569.
- [45] Bauers, F. M.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3020-3022.
- [46] Bauers, F. M.; Mecking, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1165-1171.
- [47] Tong, Q.; Krumova, M; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 2341-2347.
- [48] (a) Weber, C. H. M.; Chiche, A.; Krausch, G.; Rosenfeldt, S.; Ballauff, M.; Harnau, L.; Göttker-Schnetmann, I.; Tong, Q.; Mecking, S. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2024-2029.  
(b) Rochette, C. N.; Rosenfeldt, S.; Henzler, K.; Polzer, F.; Ballauff, M.; Tong, Q.; Mecking, S.; Drechsler, M.; Narayanan, T.; Harnau, L. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4845-4851.
- [49] (a) Tong, Q.; Krumova, M.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4509-4511.  
(b) Tong, Q.; Mecking, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6420-6432.
- [50] (a) Domski, G. J.; Rose, J. M.; Coates, G. W.; Bolig, A. D.; Brookhart, M. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30-92. (b) Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215-5244.

- [51] (a) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.  
(b) Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888-899.
- [52] Moehring, V. M.; Fink, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1001-1003.
- [53] Nakamura, A.; Anselment, T.; Claverie, J.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1439-1449.
- [54] Wiedemann, T.; Voit, G.; Tchernook, A.; Roesle, P.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2078-2085.
- [55] Zhu, S. Z.; Xu, B.; Zhang, J. *J. Fluorine Chem.* **1995**, *74*, 167-170.
- [56] a) Yu, S.-M.; Berkefeld, A.; Göttker gen. Schnetmann, I.; Müller, G.; Mecking, S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 421-428. b) Yu, S.-M.; Mecking, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3669-3673.
- [57] (a) Joo, Y. L.; Han, O. H.; Lee, H.-K.; Song, J. K. *Polymer* **2000**, *41*, 1355-1368. (b) Phillips, R. A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 495-517. (c) Kreteva, M.; Nedkov, E.; Radilova, A. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263*, 273-279. (d) Höhne, G. W. H. *Polymer* **2002**, *43*, 4689-4698 und die darin enthaltenen Literaturverweise.
- [58] (a) Savitzky, A.; Golay, M. J. E. *Analyt. Chem.* **1964** *36*, 1627-1639. (b) Neuwald, B.; Ölscher, F.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Organometallics* **2012**, *31*, 3128-3137.
- [59] Randall, J. C. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, *C29*, 201-317.
- [60] Weberski Jr., M. P.; Chen, C.; Delferro, M.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Marks, T. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 3773-3789.
- [61] Mitani, M.; Mohri, J.; Yoshida, Y.; Saito, J.; Ishii, S.; Tsuru, K.; Matsui, S.; Furuyama, R.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kojoh, S.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3327-3336.

- [62] (a) Bryliakov, K.; Talsi, E. P.; Möller, H. M.; Baier, M. C.; Mecking, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 4428-4430. (b) Möller, H. M.; Baier, M. C.; Mecking, S.; Talsi, E. P.; Bryliakov, K. *P. Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 848-856.
- [63] Miroshnikova, O. V.; Hudson, T. H.; Gerena, L.; Kyle, D. E.; Lin, A. J. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 889-896.
- [64] Sun, X.; Wasley, J. W. F.; Qiu, J.; Blonder, J. P.; Stout, A. M.; Green, L. S.; Strong, S. A.; Colagiovanni, D. B.; Richards, J. P.; Mutka, S. C.; Chun, L.; Rosenthal G. J. *ACS Med. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 402-406.
- [65] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *97*, 165-195.
- [66] Wang, L.; Lu, R. S.; Bau, R.; Flood, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6999-7000.
- [67] Berecz, E.; Balla-Achs, M. *Gas Hydrates*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam, **1983**.
- [68] Lingelem, M. N.; Majeed, A. I.; Stange, E. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1994**, *715* (Natural Gas Hydrates), 75-93.
- [69] Gryte, C. C. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1994**, *715*, 323-329.
- [70] Stempfle, B. Diplomarbeit, Universität Konstanz, **2009**.
- [71] Tong, Q. Dissertation, Universität Konstanz, **2009**.
- [72] Tchernook, A. Dissertation, Universität Konstanz, nicht publizierte Ergebnisse.
- [73] (a) Cormia, R. L.; Price, F. P.; Turnbull, D. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1333-1340. (b) Ross, G. S.; Frolen, L. J. *J. Res. NBS.* **1975**, *79A*, 701-711. (c) Hoffman, J. D. *Polymer* **1983**, *24*, 3-26. (d) Clause, D. *J. Therm. Anal.* **1998**, *51*, 191-201.
- [74] (a) Smith, P.; Lemstra, P. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 505-514. (b) Rastogi, S.; Lippits, D. R.; Peters, G. W. M.; Graf, R.; Yao, Y.; Spiess, H. W. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 635-641. (c) Rastogi, S.; Yao, Y.; Ronca, S.; Bos, J.; van der Eem, J. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5558-5568. (d) Matsui, S.; Fujita, T. *Catal. Today* **2001**, *66*, 63-73.
- [75] Bauers, F. M.; Thomann, R.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8838-8840.

- [76] (a) Wegner, G. *Thin Solid Films* **1992**, *216*, 105-116. (b) Frank, C. W.; Rao, V.; Despotopoulou, M. M.; Pease, R. F. W.; Hinsberg, W. D.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F. *Science* **1996**, *273*, 912-915. (c) Krausch, G.; Magerle, R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1579-1583. (d) Zhou, W.; Weng, X.; Jin, S.; Rastogi, S.; Lovinger, A. J.; Lotz, B.; Cheng, S. Z. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9485-9491. (e) Mareau, V. H.; Prud'Homme, R. E.: „Crystallization of Thin Polymer Films: Crystallinity, Kinetics, and Morphology” in *Soft Materials* (Hrsg.: Dutcher, J. R.; Marangoni, A. G.), Marcel Dekker, New York, **2005**, 39-71. (f) Sommer, J.-U.; Reiter, G. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *200*, 1-36. (g) Reiter, G.; Botiz, I.; Graveleau, L.; Grozev, N.; Albrecht, K.; Mourran, A.; Möller, M. *Lect. Notes Phys.* **2007**, *714*, 179-200.
- [77] (a) Montenegro, R.; Antonietti, M.; Mastai, Y.; Landfester, K. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 5088-5094. (b) Taden, A.; Landfester, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4037-4041.
- [78] (a) Barham, P. J.; Chivers, R. A.; Keller, A.; Martinez-Salazar, J.; Organ, S. J. *J. Mater. Sci.* **1985**, *20*, 1625-1630. (b) Ergoz, E.; Fatou, J. G.; Mandelkern, L. *Macromolecules* **1972**, *5*, 147-157. (c) Sommer J.-U.; Reiter G. (Hrsg.): *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations. Lect. Notes Phys.*, Vol. 606, Springer Verlag, **2003**. (d) Reiter, G.; Strobl, G. R. (Hrsg.): *Progress in Understanding of Polymer Crystallization, Lect. Notes Phys.* Vol. 714, Springer Verlag, **2007**.
- [79] (a) Loo, Y.-L.; Register, R. A.; Ryan, A. *J. Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4120-4123. (b) Kraack, H.; Deutsch, M.; Sirota, E. B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6174-6184.
- [80] (a) Waheed, N; Rutledge, G. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2468-2473. (b) Ratajski, E.; Janeschitz-Kriegl, H. *Colloid. Polym. Sci.* **1996**, *274*, 938-951. (c) Wagner, J.; Phillips, P. J. *Polymer* **2001**, *42*, 8999-9013.
- [81] (a) Ramos, J.; Martinez-Salazar, J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 421-430. (b) Minoia, A.; Chen, L.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R. *Polymer* **2012**, *53*, 5480-5490.
- [82] Vainshtein, B. K. *Structure Analysis by Electron Diffraction*, Pergamon Press, Oxford, **1964**.

- [83] Mellbring, O.; Kihlman Oiseth, S.; Krozer, A.; Lausmaa, J.; Hjertberg, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7496-7503.
- [84] Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Kowalewski, T. *Polymer* **1999**, *40*, 2367-2380.
- [85] Schmid, M.; Eberhardt, R.; Klinga, M.; Leskela, M.; Rieger, B. *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330.
- [86] *X-RED* Version 1.31, Stoe Data Reduction Program, Darmstadt, **2005**.
- [87] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97*, Programm für Röntgenstrukturanalyse, Univ. Göttingen, **1997**.
- [88] Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.