

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation umfasst die Entwicklung neuer Liganden mit Bis(phosphino)amin-Motiv sowie deren Untersuchung hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens an Übergangsmetalle und ihrer katalytischen Leistungsfähigkeit in der chromkatalysierten selektiven Oligomerisierung von Ethen. Während acyclische Bis(phosphino)amine etablierte und gut untersuchte Liganden in der Selektivoligomerisierung darstellen, ist die Verwendung cyclischer Liganden bislang wenig erforscht. Für die Einbettung des PNP-Motivs in rigide Ringgerüste erwiesen sich *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine als hervorragende Edukte bei reduktiven Kupplungen oder Substitutionsreaktionen mit Hydrazinderivaten. Das 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorin als neuartiger Verbindungstyp wurde strukturell und stereochemisch intensiv untersucht. Zudem offenbart dieser sechsgliedrige PN-Cyclus ein facettenreiches Koordinationsverhalten, das selektive PP-Bindungsöffnungen beinhaltet. Der direkte Vergleich der acyclischen und cyclischen Liganden in der chromkatalysierten Oligomerisierungsreaktion zeigt, dass kleinste Variationen des PNP-Motivs die Selektivität drastisch verändern und zugunsten anderer Produkte verschieben. Zudem gelang es, eine direkte Korrelation zwischen Ligandstruktur und Produktverteilung der Oligomerisierung herzustellen.

Abstract

This dissertation reports on the development of new ligands with bis(phosphino)amine motif and the investigation regarding their coordination behavior towards transition metals as well as their catalytic performance in the chromium catalyzed selective oligomerization of ethene. While acyclic bis(phosphino)amines are established and well-studied ligands in the selective oligomerization, the usage of such cyclic ligands has been little investigated so far. For embedding the PNP motif into rigid cyclic frameworks, *N,N*-bis{chloro(aryl)phosphino}amines proved to be excellent starting materials for reductive coupling or substitution reactions with hydrazine derivatives. The structural and stereochemical properties of the 1,4-diaza-2,3,5,6-tetraphosphorine as a new type of compound was intensively studied. In addition, this six-membered PN-containing cycle reveals a versatile coordination behavior involving selective PP bond cleavage. The direct comparison of acyclic and cyclic ligands in the chromium-catalyzed oligomerization reaction illustrates that very small variations of the PNP motif have strong impact on the selectivity. The product distribution can be changed in favor of a completely different product. Furthermore, a correlation between the structure of the ligands and the product distribution of the oligomerization could be found.