

Inhaltsverzeichnis

EINLEITUNG.....	1
ALLGEMEINER TEIL.....	10
1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON N-ALKOHOLAT-METALL-KOMPLEXEN MIT METALLEN DER 4. GRUPPE	10
1.1 Allgemeine Synthese.....	10
1.2 Charakterisierung der N-Alkoholatmetallkomplexe.....	12
2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON NAPHTHOXYIMIN-METALL-KOMPLEXEN	15
2.1 Synthese und Charakterisierung der Naphthoxyiminligandvorstufen	15
2.1.1 Allgemeine Synthese	15
2.1.2 Charakterisierung der Naphthoxyiminligandvorstufen	17
2.1.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung 8	17
2.1.2.2 Massenspektrometrische Charakterisierung der Verbindung 13	21
2.2 Synthese und Charakterisierung der Naphthoxyiminmetallkomplexe	22
2.2.1 Allgemeine Synthese	22
2.2.2 Charakterisierung der Naphthoxyimin-M(IV)-dichloridkomplexe	26
3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON METALLOCEN-KOMPLEXEN UND HALBSANDWICHKOMPLEXEN	30
3.1 Synthese und Charakterisierung von Bis(indeny)alkanligandvorstufen	30
3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen	30
3.3 Synthese und Charakterisierung von verbrückten Bis(indeny)-metalldichloridkomplexen des Titans, Zirkoniums und Hafniums....	33
3.3.1 Allgemeine Synthese	33
3.3.2 MS-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen.....	34

Inhaltsverzeichnis

3.4	Synthese und Charakterisierung von $[\alpha,\omega\text{-Di}(\eta^5\text{-indenyldecan})\text{-di(metalltrichlorid)komplexe des Titans und Zirkoniums}]$	36
3.5	Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdialkylkomplexen	37
3.5.1	Allgemeine Synthese	37
3.6	Synthese und Charakterisierung der Bis(cyclopentadienyl)metall-diamidkomplexe des Titans und Zirkoniums	38
3.6.1	Allgemeine Synthese	38
4	SYNTHESЕ VON PALLADIUM(II)KOMPLEXEN	39
4.1	Synthese und Charakterisierung von Palladium(II)carboxylat-komplexen	39
4.1.1	Allgemeine Synthese	39
4.1.2	Massenspektrometrische Charakterisierung der Palladium(II)carboxylat-komplexe	40
4.2	Synthese und Charakterisierung von Palladium(II)alkoholat-komplexen	43
4.2.1	Allgemeine Synthese	43
4.2.2	Massenspektrometrische Untersuchungen der Palladium(II)alkoholat-komplexe	44
5	KATALYTISCHE CH-AKTIVIERUNG VON ALKANEN MIT HOMOGENEN KATALYSATOREN	46
5.1	Allgemeines	46
5.2	Produkte der CH-Aktivierungsexperimente	55
5.3	Homogene CH-Aktivierung mit Metallocenkatalysatoren der 4. Gruppe	58
5.3.1	Zeitlicher Verlauf der Aktivität	58
5.3.2	Einfluss der Temperatur auf die Aktivität	60
5.3.2.1	Aktivierungsexperimente von Cyclooctan mit Metallocenkomplex/MAO-Katalysatoren	60
5.3.2.2	Aktivierungsexperimente von Cyclooctan mit dem $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlMe}_3$ -Katalysator	63
5.3.3	Einfluss der Katalysatormenge auf die Aktivität	64
5.3.4	Einfluss von Cokatalysatoren und Additiven auf die CH-Aktivierung von Alkanen	65

Inhaltsverzeichnis

5.3.4.1	Einfluss des aluminiumhaltigen Cokatalysators.....	65
5.3.4.2	Einfluss des Aluminiumgehaltes	68
5.3.4.3	Einfluss der MAO Konzentration.....	68
5.3.4.4	Reproduktionsexperimente mit dem Cp_2ZrCl_2/MAO Katalysator	70
5.3.4.5	Einfluss von basischen Additiven.....	72
5.3.4.6	Einfluss der Additivkonzentration.....	74
5.3.5	Einfluss des Zentralmetalls auf die thermische Aktivierung von Cyclooctan.....	75
5.3.6	Einfluss der Ligandstruktur auf titan-, zirkonium- und hafniumhaltige Katalysatoren.....	77
5.3.6.1	Unverbrückte Metallocenkomplexe.....	77
5.3.6.2	Unverbrückte Metallocenkomplexe mit halogenidhaltigen Liganden	79
5.3.6.3	Ansa-Metallocenkomplexe mit einer Si-Brücke	81
5.3.6.4	Verbrückte Metallocenkomplexe mit Alkenylbrücke	83
5.3.7	CH-Aktivierungsexperimente mit zweikernigen Metallocen-katalysatoren	85
5.3.8	CH-Aktivierungsexperimente mit Bis(cyclopentadienyl)dialkyl, -diamid und -diphosphan Metallocenkomplexen	87
5.4	Homogene CH-Aktivierungsexperimente mit Halbsandwich-komplexen und weiteren Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen	89
5.5	Homogene katalytische CH-Aktivierung mit N-Alkoholat-komplexen mit Metallen der 4. Gruppe	91
5.5.1	Homogene CH-Aktivierung mit N-Alkoholatmetallkomplexen der 4. Gruppe.....	91
5.5.2	Homogene CH-Aktivierung mit Naphthoxyiminmetallkatalysatoren (Metall = Ti, Zr, Hf).....	93
5.5.2.1	Einfluss der Temperatur auf die Aktivität	93
5.5.2.2	Einfluss des Zentralmetalls	95
5.5.2.3	Einfluss der Liganden	96
5.6	Aktivierung verschiedener Alkane	97
5.6.1	Temperaturabhängigkeit der CH-Aktivierung von Octan	98
5.6.2	Aktivierungsprodukte verschiedener Alkane	99
5.7	CH-Aktivierungversuche mit palladiumhaltigen Katalysatoren.....	102
5.7.1	Einfluss der Temperatur auf die Aktivität	102
5.7.2	Einfluss der Ligandstruktur auf die Dehydrierungsfähigkeit der palladiumhaltigen Katalysatoren.....	104

Inhaltsverzeichnis

5.7.3	Einfluss von Additiven auf das Dehydrierungsverhalten von Palladium(II)katalysatoren	106
5.8	Diskussion der Ergebnisse (homogene katalytische CH-Aktivierung).....	107
6	KATALYTISCHE CH-AKTIVIERUNG VON ALKANEN MIT HETEROGENEN KATALYSATOREN	110
6.1	Darstellung der heterogenen Katalysatoren mittels „incipient wetness“.....	110
6.2	Aufbau des Festbettreaktors	114
6.3	Durchführung der heterogenen CH-Aktivierung.....	115
6.4	Heterogene CH-Aktivierungsversuche mit titan-, zirkonium- und hafniumhaltigen Katalysatoren	116
6.4.1	Einfluss der Temperatur	116
6.4.2	Bis(cyclopentadienyl)komplexe	118
6.4.3	Vergleich weiterer titan-, zirkonium- und hafniumhaltiger Katalysatoren	120
6.4.4	Einfluss von Additiven.....	121
6.5	Heterogene CH-Aktivierung von Cyclooctan mit palladium-haltigen Katalysatoren	122
6.5.1	Vergleich verschiedener Katalysatoren	122
6.5.2	Einfluss des Trägers	124
6.5.3	Einfluss des Additivs.....	126
6.6	Diskussion der Ergebnisse.....	127
	EXPERIMENTELLER TEIL.....	129
1	ARBEITSTECHNIKEN, LÖSUNGSMITTEL UND AUSGANGSVERBINDUNGEN.....	129
2	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MESSMETHODEN	129
2.1	NMR-Spektroskopie.....	129
2.2	Gaschromatographie.....	130
2.3	GC/MS-Spektroskopie	131
2.4	Massenspektrometrie.....	131

Inhaltsverzeichnis

2.5	Elementaranalyse	132
2.6	Festbettreaktor.....	132
3	SYNTHESEVORSCHRIFTEN	133
3.1	Allgemeine Darstellung der N-Alkoholattitan- und zirkonium- komplexe 1 - 5	133
3.2	Synthesevorschrift zur Darstellung der Iminligandvorstufen 6 - 14	133
3.3	Synthesevorschrift zur Darstellung der Naphthoxyiminkomplexe 15 - 28	134
3.4	Synthesevorschrift zur Darstellung von Indenyllithium.....	134
3.5	Synthesevorschrift zur Darstellung der Bisindenylalkyl- ligandvorstufen 29 und 30	135
3.6	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Bis(indenyl)- metalldichloridkomplexe 31 - 33.....	135
3.7	Allgemeine Darstellung der zweikernigen Titan- und Zirkonium- komplexe 34 und 35.....	135
3.8	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Bis(cyclopentadienyl)metalldialkylkomplexe 36 - 38.....	136
3.9	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Bis(cyclopentadienyl)metaldiamidkomplexe 39 und 40.....	136
3.10	Allgemeine Darstellung der Palladium(II)carboxylatkomplexe 41 - 45	136
3.11	Allgemeine Darstellung der Palladium(II)alkoholatkomplexe 46 und 47	137
3.12	Aktivierung der Metallocenkomplexe mit MAO.....	137
3.13	Allgemeine Durchführung der homogenen CH-Aktivierungs- versuche	137
3.14	Allgemeine Darstellung der heterogenen Katalysatoren nach der „incipient wetness“ - Methode	138
3.15	Allgemeine Durchführung der heterogenen CH-Aktivierungs- versuche	138
	ZUSAMMENFASSUNG	140
	SUMMARY	146

Inhaltsverzeichnis

LITERATURVERZEICHNIS	152
ANHANG	158
ANHANG A: MS UND GC/MS DATEN	158
ANHANG B: NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN	166
ANHANG C: HOMOGENE CH-AKTIVIERUNGsexPERIMENTE	172
ANHANG D: HETEROGENE CH-AKTIVIERUNGsexPERIMENTE	199