

## Inhaltsverzeichnis

<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>10</b>
1. <b>Synthese und Charakterisierung der Ligandvorstufen und Additive .....</b>	<b>10</b>
1.1 <b>Allgemeine Synthese von Iminen.....</b>	<b>10</b>
1.2 <b>Naphthoxyiminligandvorstufen.....</b>	<b>11</b>
1.2.1 <b>Synthese der Naphthoxyiminligandvorstufen 1 - 4.....</b>	<b>11</b>
1.2.2 <b>Charakterisierung der Naphthoxyiminligandvorstufen 1 - 4 .....</b>	<b>12</b>
1.3 <b>Pyridiniminligandvorstufen .....</b>	<b>13</b>
1.3.1 <b>Synthese der Pyridiniminligandvorstufen 5 - 8.....</b>	<b>13</b>
1.3.2 <b>Charakterisierung der Pyridiniminligandvorstufen 5 - 8 .....</b>	<b>14</b>
1.4 <b>Diiminverbindungen .....</b>	<b>15</b>
1.4.1 <b>Synthese der Diiminverbindungen 9 und 10 .....</b>	<b>15</b>
1.4.2 <b>Charakterisierung der Diiminverbindungen 9 - 10 .....</b>	<b>16</b>
1.5 <b>Synthese und Charakterisierung von Indenyldiphenylphosphan (11) .....</b>	<b>17</b>
2. <b>Synthese und Charakterisierung der metallorganischen Verbindungen .....</b>	<b>18</b>
2.1 <b>Dimere Iridiumverbindungen .....</b>	<b>18</b>
2.1.1 <b>Synthese und Charakterisierung von Bis(1,5-cyclooctadien)-<math>\mu</math>-dichloro-diiridium(I) (12) .....</b>	<b>18</b>
2.1.2 <b>Synthese und Charakterisierung von Di-<math>\mu</math>-chlorodichlorodihydrido-bis-(1,5-cyclooctadien)diiridium(III) (13) und Bis(1,5-cyclooctadien)dimethoxydiiridium(I) (14) .....</b>	<b>19</b>
2.2 <b>Kationische Iridium(I)komplexe.....</b>	<b>20</b>
2.2.1 <b>Allgemeines .....</b>	<b>20</b>
2.2.2 <b>Pyridiniminiridium(I)komplexe .....</b>	<b>21</b>
2.2.2.1 <b>Synthese der Pyridiniminiridium(I)komplexe 15 - 18 .....</b>	<b>21</b>
2.2.2.2 <b>Charakterisierung der Pyridiniminiridium(I)komplexe 15 - 18 .....</b>	<b>22</b>
2.2.3 <b>Iridium(I)komplexe mit N,N-Chelatliganden .....</b>	<b>24</b>
2.2.3.1 <b>Synthese der ionischen Iridium(I)komplexe mit zweizähnigen N,N-Chelatliganden (19 - 23) .....</b>	<b>24</b>

## Inhaltsverzeichnis

2.2.3.2	Charakterisierung der kationischen Iridium(I)komplexe mit zwei-zähnigen N,N-Chelatliganden (19 - 23) .....	25
2.2.3.3	Synthese von ionischen Iridium(I)komplexen mit unterschiedlichen Anionen (24 - 29).....	25
2.2.3.4	Charakterisierung der ionischen Iridium(I)komplexe mit unter-schiedlichen Anionen (24 - 29) .....	27
2.2.4	Bis(phosphan)iridium(I)komplexe .....	27
2.2.4.1	Synthese der Bis(phosphan)iridium(I)komplexe 30 - 35 .....	27
2.2.4.2	Charakterisierung der Bis(phosphan)iridium(I)komplexe 30 - 35 .....	28
2.2.5	Bis(amin)iridium(I)komplexe .....	31
2.2.5.1	Synthese der Bis(amin)iridium(I)komplexe 36 - 38 .....	31
2.2.5.2	Charakterisierung der Bis(amin)iridium(I)komplexe 36 - 38 .....	32
<b>2.3</b>	<b>Neutrale Iridium(I)komplexe.....</b>	<b>34</b>
2.3.1	Naphthoxyiminiridium(I)komplexe.....	34
2.3.1.1	Synthese der Naphthoxyiminiridium(I)komplexe 39 - 42.....	34
2.3.1.2	Charakterisierung der Naphthoxyiminiridium(I)komplexe 39 - 42 .....	35
2.3.1.2.1	NMR-spektroskopische Untersuchung von Komplex 39.....	36
2.3.1.2.2	Massenspektrometrische Untersuchung von Komplex 42 .....	37
2.3.2	Iridiumkomplexe mit N-Carboxylatliganden .....	39
2.3.2.1	Synthese von Iridiumkomplexen mit N-Carboxylatliganden (43 - 50) .....	39
2.3.2.2	Charakterisierung der Iridiumkomplexe mit N-Carboxylatliganden (43 - 50) .....	40
2.3.2.2.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von Komplex 46 .....	40
2.3.2.2.2	Massenspektrometrische Untersuchung von Komplex 44 .....	42
2.3.3	Iridiumkomplexe mit N-Alkoholatliganden .....	44
2.3.3.1	Synthese der Iridiumkomplexe mit N-Alkoholatliganden (51 - 54) .....	44
2.3.3.2	Charakterisierung der N-Alkoholatiridium(I)komplexe 51 - 54 .....	45
2.3.4	Iridium(I)komplexe mit O,O-Chelatliganden .....	48
2.3.4.1	Synthese und Charakterisierung des 1,5-Cyclooctadienfurancarb-oxylatiridium(I)komplexes (55).....	48
2.3.4.2	Synthese und Charakterisierung von 1,5-Cyclooctadienpentandion-iridium(I) (56) .....	48
2.3.5	Synthese und Charakterisierung von 1,5-Cyclooctadienindenyl-iridium(I) (57) .....	49
<b>3.</b>	<b>Synthese verschiedener Trägermaterialien .....</b>	<b>50</b>
3.1	Darstellung von Kern-Schale Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelen (T1 - T5).....	50
3.2	Darstellung von MCM-41 (T6) .....	54
3.3	Funktionalisierung von Silicagelen (T7 - T10).....	56
<b>4.</b>	<b>Homogene katalytische CH-Aktivierung.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>58</b>

## Inhaltsverzeichnis

<b>4.2 CH-Aktivierungsversuche mit Iridiumkatalysatoren.....</b>	<b>59</b>
4.2.1 Iridiumkatalysatoren mit Pyridinimin-, N,N-Chelat- und Aminliganden.....	59
4.2.2 Bis(phosphan)iridiumkatalysatoren.....	61
4.2.3 Carboxylatiridiumkatalysatoren.....	62
4.2.4 Alkoholat- und Naphthoxyiminiridiumkatalysatoren .....	63
4.2.5 Dimere und monomere neutrale Iridiumkatalysatoren .....	65
<b>4.3 Einfluss der anionischen Katalysatorkomponente ionischer Iridiumkatalysatoren auf die CH-Aktivierungsfähigkeit .....</b>	<b>66</b>
<b>4.4 Zeitlicher Verlauf der Aktivität.....</b>	<b>68</b>
<b>4.5 Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung von Alkanen .....</b>	<b>70</b>
<b>4.6 Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Iridiumkatalysatoren ....</b>	<b>72</b>
4.6.1 Einfluss verschiedener Additive auf die Dehydrierungsaktivität von Iridiumkatalysatoren.....	72
4.6.2 Einfluss unterschiedlicher Additivkonzentrationen.....	75
<b>4.7 Lineare und cyclische Kohlenwasserstoffe als Edukte der CH-Aktivierung .....</b>	<b>77</b>
<b>4.8 CH-Aktivierungsversuche mit Rhodiumkatalysatoren .....</b>	<b>79</b>
<b>4.9 Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Rhodium-katalysatoren.....</b>	<b>81</b>
<b>4.10 Vergleich von Cobalt-, Rhodium- und Iridiumkatalysatoren.....</b>	<b>82</b>
<b>4.11 CH-Aktivierungsversuche mit Nickelkatalysatoren .....</b>	<b>84</b>
<b>4.12 Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Nickelkatalysatoren.....</b>	<b>87</b>
<b>4.13 Untersuchungen zur aktiven Spezies .....</b>	<b>88</b>
<b>4.14 Diskussion der Ergebnisse.....</b>	<b>89</b>
<b>5. Heterogene katalytische CH-Aktivierung .....</b>	<b>92</b>
<b>5.1 Darstellung heterogener Katalysatoren.....</b>	<b>92</b>
5.1.1 Heterogenisierung über die „incipient wetness“-Methode (153 - 226) .....	92
5.1.2 Heterogene Katalysatoren mit P- und N-haltigen Verbindungen .....	98
5.1.2.1 Synthese von heterogenen Katalysatoren mittels funktionalisierter Träger (227 - 233).....	98
5.1.2.2 Synthese von heterogenen Katalysatoren mit Additiven (234 - 251) .....	99
<b>5.2 Durchführung der heterogenen CH-Aktivierungsversuche .....</b>	<b>100</b>
<b>5.3 Aufbau des Festbettreaktors .....</b>	<b>102</b>
<b>5.4 Untersuchung der Aktivität verschiedener Iridiumkatalysatoren....</b>	<b>103</b>
5.4.1 Bis(phosphan)iridiumkatalysatoren.....	103
5.4.2 Bis(amin)iridiumkatalysatoren und Iridiumkatalysatoren mit N,N-Chelatliganden.....	104

## Inhaltsverzeichnis

<b>5.4.3</b>	Weitere neutrale und dimere Iridiumkatalysatoren.....	106
<b>5.4.4</b>	Vergleich unterschiedlicher heterogener Katalysatortypen.....	107
<b>5.5</b>	<b>Beeinflussung der CH-Aktivierung durch Variation der WHSV.....</b>	109
<b>5.6</b>	<b>Temperaturabhängigkeit der CH-Aktivierung im offenen Reaktionssystem .....</b>	110
<b>5.7</b>	<b>Einfluss des Trägermaterials.....</b>	112
<b>5.7.1</b>	1,5-Cyclooctadien-bis(triphenylphosphan)iridium(I)hexafluorophosphat heterogenisiert auf unterschiedlichen Trägern .....	113
<b>5.7.1.1</b>	Silicagele .....	113
<b>5.7.1.2</b>	Aluminiumhaltige Träger.....	115
<b>5.7.1.3</b>	Silicium-/Titandioxid und Silicium-/Zirkoniumdioxid Träger.....	117
<b>5.7.1.4</b>	Zeolithe und MCM-41 .....	118
<b>5.7.2</b>	Iridiumkatalysatoren heterogenisiert auf funktionalisierten Trägern.....	121
<b>5.8</b>	<b>Einfluss von Additiven auf die heterogene CH-Aktivierung .....</b>	123
<b>5.9</b>	<b>Vergleich von Cobalt-, Rhodium- und Iridiumkomplexen bei der heterogenen CH-Aktivierung .....</b>	125
<b>5.10</b>	<b>Lineare Kohlenwasserstoffe als Edukte der heterogenen CH-Aktivierung .....</b>	126
<b>5.11</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse.....</b>	128
<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>		130
<b>1.</b>	<b>Allgemeine Anmerkungen zu den Arbeitstechniken .....</b>	130
<b>2.</b>	<b>Physikalisch-chemische Meßmethoden .....</b>	130
<b>2.1</b>	<b>NMR-Spektroskopie.....</b>	130
<b>2.2</b>	<b>Gaschromatographie.....</b>	131
<b>2.3</b>	<b>Massenspektrometrie.....</b>	132
<b>2.4</b>	<b>GC/MS.....</b>	132
<b>2.5</b>	<b>Elementaranalyse .....</b>	133
<b>2.6</b>	<b>Festbettreaktor.....</b>	133
<b>3.</b>	<b>Synthesevorschriften .....</b>	134
<b>3.1</b>	<b>Allgemeine Synthesevorschrift der Naphthoxyiminligandvorstufen 1 - 4 .....</b>	134
<b>3.2</b>	<b>Allgemeine Synthesevorschrift der Pyridiniumiminligandvorstufen 5 - 8 .....</b>	134
<b>3.3</b>	<b>Synthesevorschrift der Diiminverbindungen 9 und 10.....</b>	135
<b>3.4</b>	<b>Synthesevorschrift von Indenyldiphenylphosphan (11) .....</b>	135

## Inhaltsverzeichnis

<b>3.5</b>	<b>Vorschrift zur Darstellung des dimeren Iridiumkomplexes [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> (12)</b>	<b>135</b>
<b>3.6</b>	<b>Synthesevorschrift des Komplexes Di-<math>\mu</math>-chlorodichlorodi-hydridobis(1,5-cyclooctadien)diiridium(III) (13)</b>	<b>136</b>
<b>3.7</b>	<b>Synthesevorschrift des Komplexes Bis(1,5-cyclooctadien)-dimethoxy-diiridium(I) (14)</b>	<b>136</b>
<b>3.8</b>	<b>Allgemeine Synthesevorschrift der Pyridiniminiridium(I)-komplexe 15 - 18</b>	<b>137</b>
<b>3.9</b>	<b>Allgemeine Vorschift zur Darstellung der Iridium(I)komplexe mit N,N-Chelatliganden (19 - 23)</b>	<b>137</b>
<b>3.10</b>	<b>Synthesevorschrift zur Darstellung der kationischen Iridium(I)-komplexe mit unterschiedlicher anionischer Komponente (24 - 29)</b>	<b>137</b>
<b>3.11</b>	<b>Allgemeine Vorschift zu Darstellung der Bis(phosphan)-Iridium(I)komplexe 30 - 35</b>	<b>138</b>
<b>3.12</b>	<b>Allgemeine Synthesevorschrift der Bis(amin)iridium(I)komplexe 36 - 38</b>	<b>139</b>
<b>3.13</b>	<b>Synthesevorschrift der Naphthoxyiminiridium(I)komplexe 39 - 42</b>	<b>139</b>
<b>3.14</b>	<b>Allgemeine Vorschift zur Darstellung der N-Carboxylat-iridium(I)komplexe 43 - 50</b>	<b>140</b>
<b>3.15</b>	<b>Allgemeine Synthesevorschrift der N-Alkoholatiridium(I)-komplexe 51 - 54</b>	<b>140</b>
<b>3.16</b>	<b>Synthesevorschrift von 1,5-Cyclooctadienfurancarboxylat-Iridium(I) (55)</b>	<b>141</b>
<b>3.17</b>	<b>Synthesevorschrift von 1,5-Cyclooctadienpentandioniridium(I) (56)</b>	<b>141</b>
<b>3.18</b>	<b>Synthesevorschrift von 1,5-Cyclooctadienindenyliridium(I) (57)</b>	<b>141</b>
<b>3.19</b>	<b>Synthesevorschrift von MCM-41</b>	<b>142</b>
<b>3.20</b>	<b>Synthesevorschrift zur Darstellung von Organosiloxan-Mikrogelen</b>	<b>142</b>
<b>3.20.1</b>	<b>Synthesevorschrift eines vinylfunktionalisierten <math>\mu</math>-Gels</b>	<b>142</b>
<b>3.20.2</b>	<b>Synthesevorschrift zur Darstellung hydrifunktionalisierter <math>\mu</math>-Gele</b>	<b>143</b>
<b>3.20.3</b>	<b>Synthesevorschrift eines methacrylatfunktionalisiertem Kern/Schale-<math>\mu</math>-Gels</b>	<b>143</b>
<b>3.21</b>	<b>Durchführung der homogenen CH-Aktivierung</b>	<b>144</b>
<b>3.22</b>	<b>Darstellung heterogener Katalysatoren</b>	<b>144</b>
<b>3.22.1</b>	<b>Allgemeine Synthese der heterogenen Katalysatoren nach der „incipient wetness“-Methode</b>	<b>144</b>

## Inhaltsverzeichnis

3.22.2	Allgemeine Synthese phosphan- bzw. aminfunktionalisierter Träger.....	145
3.22.3	Allgemeine Synthesevorschrift heterogener Katalysatoren mit Additiven.....	145
3.23	CH-Aktivierungsversuche im Festbettreaktor.....	145
<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>		<b>146</b>
<b>SUMMARY .....</b>		<b>152</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>		<b>158</b>
<b>ANHANG .....</b>		<b>165</b>
<b>ANHANG A: MASSENSPEKTROMETRISCHE DATEN .....</b>		<b>165</b>
<b>ANHANG B: NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN .....</b>		<b>172</b>
<b>ANHANG C: ERGEBNISSE DER HOMOGENEN KATALYSE .....</b>		<b>179</b>
<b>ANHANG D: ERGEBNISSE DER HETEROGENEN KATALYSE .....</b>		<b>194</b>