

Inhaltsverzeichnis

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

Inhaltsverzeichnis

2.2.3.2	Charakterisierung der kationischen Iridium(I)komplexe mit zwei- zähligen 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
2.3	Neutrale Iridium(I)komplexe.....	34
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
3.	Synthese verschiedener Trägermaterialien	50
3.1	Darstellung von Kern-Schale Polyorganosiloxan-μ-Gelen (T1 - T5).....	50
3.2	Darstellung von MCM-41 (T6)	54
3.3	Funktionalisierung von Silicagelen (T7 - T10).....	56
4.	Homogene katalytische CH-Aktivierung.....	58
4.1	Allgemeines	58

4.2	CH-Aktivierungsversuche mit Iridiumkatalysatoren.....	59
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
4.3	Einfluss der anionischen Katalysatorkomponente ionischer Iridiumkatalysatoren auf die CH-Aktivierungsfähigkeit	66
4.4	Zeitlicher Verlauf der Aktivität.....	68
4.5	Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung von Alkanen	70
4.6	Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Iridiumkatalysatoren	72
4.6.1	Einfluss verschiedener Additive auf die Dehydrierungsaktivität von Iridiumkatalysatoren.....	72
4.6.2	Einfluss unterschiedlicher Additivkonzentrationen.....	75
4.7	Lineare und cyclische Kohlenwasserstoffe als Edukte der CH-Aktivierung	77
4.8	CH-Aktivierungsversuche mit Rhodiumkatalysatoren	79
4.9	Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Rhodiumkatalysatoren.....	81
4.10	Vergleich von Cobalt-, Rhodium- und Iridiumkatalysatoren.....	82
4.11	CH-Aktivierungsversuche mit Nickelkatalysatoren.....	84
4.12	Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Nickelkatalysatoren.....	87
4.13	Untersuchungen zur aktiven Spezies	88
4.14	Diskussion der Ergebnisse	89
5.	Heterogene katalytische CH-Aktivierung	92
5.1	Darstellung heterogener Katalysatoren.....	92
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
5.2	Durchführung der heterogenen CH-Aktivierungsversuche	100
5.3	Aufbau des Festbettreaktors	102
5.4	Untersuchung der Aktivität verschiedener Iridiumkatalysatoren.....	103
5.4.1	Bis(phosphan)iridiumkatalysatoren.....	103
5.4.2	Bis(amin)iridiumkatalysatoren und Iridiumkatalysatoren mit N,N-Chelatliganden.....	104

Inhaltsverzeichnis

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

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

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
ZUSAMMENFASSUNG		146
SUMMARY		152
LITERATURVERZEICHNIS		158
ANHANG		165
ANHANG A: MASSENSPEKTROMETRISCHE DATEN		165
ANHANG B: NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN		172
ANHANG C: ERGEBNISSE DER HOMOGENEN KATALYSE		179
ANHANG D: ERGEBNISSE DER HETEROGENEN KATALYSE		194