

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Homogene und Heterogene Katalyse.....	2
1.2 Metallorganische Oberflächenkoordinationschemie und Oberflächenkoordinationschemie....	4
1.3 Grafting als Methode zur Synthese von hochdispersen Metallträgerkatalysatoren	6
1.4 Spektroskopische Methoden in der SOMC.....	8
1.5 Motivation und Zielsetzung	12
2 Nickel single-site Katalysatoren durch Grafting.....	15
2.1 Auswahl und Synthese der Ausgangsverbindungen	16
2.2 Vorbehandlung und Charakterisierung der Trägermaterialien	19
2.2.1 Siliciumdioxid (Aerosil® 200).....	20
2.2.2 γ -Aluminiumoxid	23
2.2.3 Titandioxid (Degussa P25).....	26
2.3 Grafting von Dimethylnickel(II)-Komplexen auf verschiedenen Trägermaterialien	28
2.4 Charakterisierung der Oberflächenkomplexe	34
2.4.1 Infrarot - Spektroskopie.....	34
2.4.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	48
2.4.3 EPR-Spektroskopie	65
2.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Charakterisierung	76
2.5 Untersuchung der Reaktivität der Oberflächenkomplexe	77
2.5.1 Thermische Stabilität der Oberflächenkomplexe	77
2.5.2 Reaktivität gegenüber Wasserstoff	90
2.5.3 Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid	95
2.6 Untersuchung der Vorgänge während und nach der Grafting-Reaktion	107
2.6.1 Mögliche Mechanismen zur Bildung von Ni(I)-Spezies	107
2.6.2 Untersuchung der Grafting-Reaktion mittels <i>in situ</i> EPR-Spektroskopie	108
2.6.3 Untersuchung der Grafting-Reaktion mittels <i>in situ</i> NMR-Spektroskopie	115
2.6.4 Untersuchung des Einflusses von Licht auf die Bildung von Ni(I)-Spezies	119
3 Nickel Single-site Katalysatoren in der Kumada-Corriu-Kupplung.....	127
3.1 Die Kumada-Corriu-Kupplung.....	128
3.2 Mechanistische Aspekte heterogener Systeme.....	130
3.3 Zielstellung	131
3.4 Ergebnisse der katalytischen Experimente in der Kumada-Corriu-Kupplung	132
3.4.1 Auswahl der Testreaktion und des Vergleichssystems	132
3.4.2 Test des Aufbaus der katalytischen Umsetzungen in der Kumada-Corriu-Kupplung	133
3.4.3 Ergebnisse des Nickel Single-site Katalysators in der Kumada-Corriu-Kupplung	136
3.5 Zusammenfassung und Ausblick der Ergebnisse der Single-site Nickelkatalysatoren in der Kumada-Corriu-Kupplung.....	139

4 Single-site Ruthenium-Katalysatoren	141
4.1 Motivation und Zielsetzung	142
4.2 Präparation von <i>cis</i> -Dimethyltetrakis(trimethylphosphan)ruthenium(II).....	142
4.3 Synthese und Charakterisierung der Rutheniumoberflächenkomplexe	143
5 Zusammenfassung.....	147
6 Summary	151
7 Experimenteller Teil	155
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken	156
7.2 Darstellung der isolierten Nickel-Oberflächenkomplexe	156
7.2.1 Vorbehandlung der Trägermaterialien	157
7.2.2 Darstellung der Metallpräkursoren	159
7.2.3 Grafting-Reaktion zur Präparation der Oberflächenkomplexe	162
7.3 Experimente zur Reaktivität der Oberflächenkomplexe	163
7.3.1 Thermische Stabilität der Oberflächenkomplexe	163
7.3.2 Reaktivität gegenüber Wasserstoff	166
7.3.3 Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonooxid	166
7.4 Untersuchung der Vorgänge während und nach der Grafting-Reaktion	167
7.4.1 <i>In situ</i> EPR-Experimente zur Untersuchung der Grafting-Reaktion	167
7.4.2 <i>In situ</i> NMR-Experimente zur Untersuchung der Grafting-Reaktion	167
7.4.3 Untersuchung des Einflusses von Licht auf die Bildung von Ni(I)-Spezies	168
7.5 Analytische Methoden	169
7.5.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	169
7.5.2 MAS-NMR	169
7.5.3 IR-Spektroskopie	170
7.5.4 EPR-Spektroskopie	172
7.5.5 Elementaranalysen.....	173
7.5.6 Oberflächenbestimmung mit der BET-Methode	174
7.5.7 Gaschromatographie	174
7.6 Kumada-Corriu-Kupplung	176
7.6.1 Präparation des Vergleichskatalysators Nickel auf Aktivkohle	176
7.6.2 Durchführung der Versuche zur Kumada-Corriu-Kupplung.....	177
7.7 Single-site Rutheniumoberflächenkomplexe	178
8 Literaturverzeichnis	181
9 Anhang	189
9.1 Ergänzende Abbildungen	190
9.2 Konferenzbeiträge	198