

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	8
Zur Problematik der CH-Aktivierung von Alkanen	8
I. Homogene Katalysatorsysteme	14
1. Synthese der Koordinativen Verbindungen	14
1.1 Synthese der Diiminpyridin-Verbindungen	14
1.1.1 Synthese der Diiminpyridin-Ligandvorstufen 1-7	14
1.1.1.1 Allgemeine Synthese	14
1.1.1.2 Charakterisierung der Diiminpyridin-Ligandvorstufen	16
1.1.1.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung 2	16
1.1.1.2.2 MS-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung 6	18
1.1.1.2.3 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 6	19
1.1.2 Synthese der Diiminpyridin-Komplexe	20
1.1.2.1 Diiminpyridin-Iridiumkomplexe	20
1.1.2.1.1 Synthese der Diiminpyridin-Iridium(I)chloridkomplexe 8-14	20
1.1.2.1.2 Charakterisierung der Diiminpyridin-Iridium(I)chloridkomplexe	21
1.1.2.1.3 Synthese der Diiminpyridin-Iridium(I)hydrid- und Diiminpyridin-Iridium(I)methylkomplexe 15-21 und 22-28	23
1.1.2.1.4 Charakterisierung der Diiminpyridin-Iridium(I)hydrid- und Diiminpyridin-Iridium(I)methylkomplexe	24
1.1.2.1.5 Synthese der Diiminpyridin-Iridium(III)komplexe 29 und 30	24
1.1.2.1.6 Charakterisierung der Diiminpyridin-Iridium(III)komplexe	25
1.1.2.2 Diiminpyridin-Rhodiumkomplexe	25
1.1.2.2.1 Synthese der Diiminpyridin-Rhodium(I)komplexe 31 und 32	25
1.1.2.2.2 Charakterisierung der Diiminpyridin-Rhodium(I)chloridkomplexe	25
1.1.2.2.3 Synthese der Diiminpyridin-Rhodium(III)komplexe 33 und 34	26
1.1.2.2.4 Charakterisierung der Diiminpyridin-Rhodium(III)komplexe	27
1.1.2.3 Diiminpyridinkomplexe des Nickels, Eisens und Mangans	27
1.1.2.3.1 Synthese der Diiminpyridinhalogenkomplexe des Nickels, Eisens und Mangans 35-43	27

1.1.2.3.2	Charakterisierung der Diiminpyridinhalogenkomplexe des Nickels, Eisens und Mangans _____	29
1.1.2.3.3	Synthese der Diiminpyridinhydridkomplexe des Nickels, Eisens und Mangans 44-52 _____	30
1.1.2.3.4	Charakterisierung der Diiminpyridinhydridkomplexe des Nickels, Eisens und Mangans _____	31
1.1.2.3.5	Synthese der Diiminpyridindimethyl-Nickelkomplexe 53-57 _____	32
1.1.2.3.6	Charakterisierung der Diiminpyridindimethylkomplexe des Nickels ____	33
1.2.	Synthese weiterer Nickel-, Eisen- und Mangankomplexe _____	33
1.2.1	Synthese und Charakterisierung von Diazadiennickelkomplexen	33
1.2.1.1	Synthese und Charakterisierung des Diazadienliganden 58 _____	33
1.2.1.2	Synthese und Charakterisierung des Diazadiendibromonickelkomplexes 59 _____	34
1.2.1.3	Synthese und Charakterisierung der hydrierten und methylierten Diazadiennickelkomplexe 60 und 61 _____	34
1.2.2	Synthese von Bipyridineisenkomplexen (62-65) _____	35
1.2.3	Synthese eines Carbonylhydridkomplexes des Mangans _____	36
2.	CH-Aktivierungsversuche	37
2.1.	Allgemeines _____	37
2.2	CH-Aktivierungsversuche mit Diiminpyridinkomplexen als Katalysatoren _____	39
2.2.1	Einfluss der Ligandstruktur bei thermischer bzw. photochemischer Aktivierung von Diiminpyridin-Iridium(I)chloridkomplexen _	39
2.2.2	Zeitlicher Verlauf der Aktivität _____	41
2.2.3	Einfluss der Ligandstruktur bei photochemischer Aktivierung von Diiminpyridin-Iridium(I)hydridkomplexen _____	42
2.2.4	Vergleich der Aktivität von Diiminpyridin-Iridiumkomplexen mit unterschiedlichen Substituenten am Metall _____	43
2.2.5	Vergleich der Aktivität von Diiminpyridinkomplexen unterschiedlicher Metalle _____	44
2.3	CH-Aktivierungsversuche mit Diazadiennickelkomplexen _____	47
2.4	CH-Aktivierungsversuche mit Bipyridinverbindungen des Eisens	48
2.5	CH-Aktivierungsversuche mit weiteren Iridiumkomplexen _____	48
3.	Diskussion der Ergebnisse	51

II.	Heterogene Katalysatorsysteme	53
1.	Synthese der heterogenen Katalysatoren	53
1.1	Allgemeine Methode der „incipient wetness“	53
1.2	Synthese heterogener Katalysatoren mit phosphorhaltigen Liganden	58
1.2.1	Synthese der Katalysatoren durch Hinzufügen externer phosphorhaltiger Verbindungen	58
1.2.2	Synthese der Katalysatoren durch Oberflächenfunktionalisierung des Silicagels	59
1.2.3	Synthese gemischter Iridium-Platin-Verbindungen	60
2.	Heterogene CH-Aktivierungsversuche	61
2.1	Einfluss des Trägermaterials	62
2.1.1	(Tricyclohexylphosphan)(1,5-cyclooctadien)(pyridin)iridium(I)-hexafluorophosphat auf verschiedenen Trägermaterialien	62
2.1.2	Chloro-1,5-cyclooctadieniridium(I), dimer auf verschiedenen Trägern	63
2.2	Einsatz von Silicagel mit verschiedenen organometallischen Verbindungen	65
2.2.1	Verschiedene Iridiumverbindungen auf Silicagel	65
2.2.2	Verschiedene Platinverbindungen auf Silicagel	66
2.2.3	Verschiedene Nickelverbindungen auf Silicagel	68
2.2.4	Vergleich von Cobalt, Rhodium und Iridium auf Silicagel	69
2.3	Verschiedene Konzentrationen von Iridium auf Silicagel	71
2.3.1	Einfluss auf die Aktivität	71
2.3.2	Bildung von Kohlenstoff während der Reaktion	73
2.4	Einfluss der Silicageleigenschaften auf die Katalysatoraktivität	75
2.5	Iridiumkatalysatoren für die Dehydrierung verschiedener gesättigter Kohlenwasserstoffe	77
2.5.1	Lineare, verzweigte und zyklische gesättigte Kohlenwasserstoffe als Edukte	77
2.5.2	Die CH-Aktivierung des Isobutans – eine analytische Untersuchung der Reaktion	81

2.6	Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Isopentan und Isopenten	85
2.6.1	Experimentelle Werte	85
2.6.2	Versuche, um das thermodynamische Gleichgewicht zu verschieben	86
2.7	Der Einfluss der Phosphanliganden auf die Aktivität	89
2.7.1	Der Einfluss der Triphenylphosphanliganden auf die Aktivität von Iridiumkatalysatoren	90
2.7.2	Der Einfluss von Triphenylphosphanliganden auf die Aktivität von Platinkatalysatoren	92
2.7.3	Der Einfluss der Triphenylphosphanliganden auf die Aktivität von Nickelkatalysatoren	93
2.8	Kombinationen von Iridium und Platin auf dem selben Träger	94
2.9	Einfluss der WHSV auf die Aktivität	96
2.10	Beständigkeit der Katalysatoren bei hohen Temperaturen	99
2.11	Analytische Untersuchungen zur Bestimmung der Natur der Aktiven Spezies	101
2.12	Regeneration der Katalysatorsysteme	109
3.	Ergebnisdiskussion	110
EXPERIMENTELLER TEIL		112
1.	Allgemeine Arbeitstechniken	112
2.	Physikalisch-chemische Messungen	112
2.1	NMR-Spektroskopie	112
2.2	Gaschromatographie	113
2.3	Massenspektrometrie	114
2.4	GC/MS-Spektroskopie	114
2.5	Kristallstrukturanalyse	114
2.6	Weitere analytische Messungen	115
3.	Synthesevorschriften	115
3.1	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridinverbindungen 1-7	115
3.2	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Iridium(I)-chloridkomplexe 9-14	116

3.3	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Iridium(I)-hydridkomplexe 15-21 _____	116
3.4	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Iridium(I)-methylkomplexe 22-28 _____	116
3.5	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Iridium(III)-komplexe 29 und 30 _____	117
3.6	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Rhodium(I)-komplexe 31 und 32 _____	117
3.7	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Rhodium(III)-komplexe 33 und 34 _____	117
3.8	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Nickel(II)-dibromidkomplexe 35 - 39 _____	118
3.9	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Eisen(II)-dichloridkomplexe 40 und 41 _____	118
3.10	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Mangan(II)-dichloridkomplexe 42 und 43 _____	118
3.11	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridindihydridkomplexe des Nickels, Eisens und Mangans 44 – 52 _____	118
3.12	Allgemeine Synthesevorschrift für die Diiminpyridin-Nickel(II)-dimethylkomplexe 53 - 57 _____	119
3.13	Synthese des Diazadienliganden 58 _____	119
3.14	Synthese des Diazadiennickelkomplexes 59 _____	119
3.15	Synthese der hydrierten bzw. methylierten Diazadiennickelkomplexe 60 und 61 _____	120
3.16	Synthese des Hydridocarbonylmangankomplexes 66 ^[97] _____	120
3.17	Durchführung von homogenen CH-Aktivierungsversuchen _____	120
3.17.1	Photochemisch induzierte CH-Aktivierungsversuche _____	120
3.17.2	Thermisch induzierte CH-Aktivierungsversuche _____	121
3.18	Katalysatorsynthese durch „incipient wetness“ _____	121
3.18.1	Allgemeine Synthesevorschrift eines heterogenen Katalysators nach „incipient wetness“ _____	121
3.18.2	Allgemeine Synthesevorschrift heterogener Katalysatoren mit nachträglich zugefügten Triphenylphosphanen bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphan)ethan _____	122
3.18.3	Synthese von phosphanfunktionalisiertem Kieselgel _____	122

3.19	Synthese der hydridfunktionalisierten Polyorganosiloxan- microgele^[138]	122
3.20	CH-Aktivierungsversuche im Festbettreaktor	123
3.21	Regenerationsversuche der Katalysatoren	124
ZUSAMMENFASSUNG		125
SUMMARY		130
LITERATUR		135
ANHANG		143
ANHANG A: Massenspektrometrische Daten der Verbindungen		143
ANHANG B: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen		147
ANHANG C: Homogene CH-Aktivierungsexperimente		152
ANHANG D: Heterogene CH-Aktivierungsexperimente		160
ANHANG E: Weitere Abbildungen		164