

## Inhaltsverzeichnis

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

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

<b>4.2</b>	<b>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</b>	<b>Einfluss der anionischen Katalysatorkomponente ionischer Iridiumkatalysatoren auf die CH-Aktivierungsfähigkeit .....</b>	<b>66</b>
<b>4.4</b>	<b>Zeitlicher Verlauf der Aktivität.....</b>	<b>68</b>
<b>4.5</b>	<b>Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung von Alkanen.....</b>	<b>70</b>
<b>4.6</b>	<b>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</b>	<b>Lineare und cyclische Kohlenwasserstoffe als Edukte der CH-Aktivierung .....</b>	<b>77</b>
<b>4.8</b>	<b>CH-Aktivierungsversuche mit Rhodiumkatalysatoren .....</b>	<b>79</b>
<b>4.9</b>	<b>Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Rhodiumkatalysatoren.....</b>	<b>81</b>
<b>4.10</b>	<b>Vergleich von Cobalt-, Rhodium- und Iridiumkatalysatoren.....</b>	<b>82</b>
<b>4.11</b>	<b>CH-Aktivierungsversuche mit Nickelkatalysatoren .....</b>	<b>84</b>
<b>4.12</b>	<b>Einfluss von Additiven auf die Aktivität von Nickelkatalysatoren.....</b>	<b>87</b>
<b>4.13</b>	<b>Untersuchungen zur aktiven Spezies .....</b>	<b>88</b>
<b>4.14</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse.....</b>	<b>89</b>
<b>5.</b>	<b>Heterogene katalytische CH-Aktivierung .....</b>	<b>92</b>
<b>5.1</b>	<b>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</b>	<b>Durchführung der heterogenen CH-Aktivierungsversuche .....</b>	<b>100</b>
<b>5.3</b>	<b>Aufbau des Festbettreaktors .....</b>	<b>102</b>
<b>5.4</b>	<b>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

5.4.3	Weitere neutrale und dimere Iridiumkatalysatoren.....	106
5.4.4	Vergleich unterschiedlicher heterogener Katalysatortypen.....	107
<b>5.5</b>	<b>Beeinflussung der CH-Aktivierung durch Variation der WHSV.....</b>	<b>109</b>
<b>5.6</b>	<b>Temperaturabhängigkeit der CH-Aktivierung im offenen Reaktionssystem .....</b>	<b>110</b>
<b>5.7</b>	<b>Einfluss des Trägermaterials.....</b>	<b>112</b>
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
<b>5.8</b>	<b>Einfluss von Additiven auf die heterogene CH-Aktivierung .....</b>	<b>123</b>
<b>5.9</b>	<b>Vergleich von Cobalt-, Rhodium- und Iridiumkomplexen bei der heterogenen CH-Aktivierung .....</b>	<b>125</b>
<b>5.10</b>	<b>Lineare Kohlenwasserstoffe als Edukte der heterogenen CH- Aktivierung.....</b>	<b>126</b>
<b>5.11</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse.....</b>	<b>128</b>
<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>		<b>130</b>
<b>1.</b>	<b>Allgemeine Anmerkungen zu den Arbeitstechniken .....</b>	<b>130</b>
<b>2.</b>	<b>Physikalisch-chemische Meßmethoden .....</b>	<b>130</b>
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
<b>3.</b>	<b>Synthesevorschriften .....</b>	<b>134</b>
3.1	Allgemeine Synthesevorschrift der Naphthoxyiminligand- vorstufen 1 - 4.....	134
3.2	Allgemeine Synthesevorschrift der Pyridiniminligandvorstufen 5 - 8 .....	134
3.3	Synthesevorschrift der Diiminverbindungen 9 und 10.....	135
3.4	Synthesevorschrift von Indenyldiphenylphosphan (11) .....	135

<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>-chlorodichlorodihydridobis(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 Vorschrift 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 Vorschrift 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 Vorschrift zur Darstellung der N-Carboxylatiridium(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-Cyclooctadienfurancarboxylatiridium(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>
3.20.1	Synthesevorschrift eines vinylfunktionalisierten $\mu$ -Gels .....	142
3.20.2	Synthesevorschrift zur Darstellung hydridfunktionalisierter $\mu$ -Gele.....	143
3.20.3	Synthesevorschrift eines methacrylatfunktionalisiertem Kern/Schale- $\mu$ -Gels .....	143
<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>
3.22.1	Allgemeine Synthese der heterogenen Katalysatoren nach der „incipient wetness“-Methode .....	144

3.22.2	Allgemeine Synthese phosphan- bzw. aminfunktionalisierter Träger.....	145
3.22.3	Allgemeine Synthesevorschrift heterogener Katalysatoren mit Additiven.....	145
<b>3.23</b>	<b>CH-Aktivierungsversuche im Festbettreaktor.....</b>	<b>145</b>
<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>