

Inhaltsverzeichnis

EINLEITUNG		1
ALLGEMEINER TEIL		10
1	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON N-ALKOHOLAT-METALL-KOMPLEXEN MIT METALLEN DER 4. GRUPPE	10
1.1	Allgemeine Synthese.....	10
1.2	Charakterisierung der N-Alkoholatmetallkomplexe.....	12
2	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON NAPHTHOXYIMIN-METALL-KOMPLEXEN	15
2.1	Synthese und Charakterisierung der Naphthoxyiminligandvorstufen	15
2.1.1	Allgemeine Synthese	15
2.1.2	Charakterisierung der Naphthoxyiminligandvorstufen	17
2.1.2.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung 8	17
2.1.2.2	Massenspektrometrische Charakterisierung der Verbindung 13	21
2.2	Synthese und Charakterisierung der Naphthoxyiminmetallkomplexe	22
2.2.1	Allgemeine Synthese	22
2.2.2	Charakterisierung der Naphthoxyimin-M(IV)-dichloridkomplexe	26
3	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON METALLO-CEN-KOMPLEXEN UND HALBSANDWICHKOMPLEXEN	30
3.1	Synthese und Charakterisierung von Bis(indeny)alkanligandvorstufen	30
3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen	30
3.3	Synthese und Charakterisierung von verbrückten Bis(indenyl)-metaldichloridkomplexen des Titans, Zirkoniums und Hafniums	33
3.3.1	Allgemeine Synthese	33
3.3.2	MS-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen	34

3.4	Synthese und Charakterisierung von [α,ω-Di(η^5-indenyldecan)]-di(metalltrichlorid)komplexe des Titans und Zirkoniums	36
3.5	Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdialkylkomplexen	37
3.5.1	Allgemeine Synthese	37
3.6	Synthese und Charakterisierung der Bis(cyclopentadienyl)metall-diamidkomplexe des Titans und Zirkoniums	38
3.6.1	Allgemeine Synthese	38
4	SYNTHESE VON PALLADIUM(II)KOMPLEXEN.....	39
4.1	Synthese und Charakterisierung von Palladium(II)carboxylat-komplexen	39
4.1.1	Allgemeine Synthese	39
4.1.2	Massenspektrometrische Charakterisierung der Palladium(II)carboxylat-komplexe	40
4.2	Synthese und Charakterisierung von Palladium(II)alkoholat-komplexen	43
4.2.1	Allgemeine Synthese	43
4.2.2	Massenspektrometrische Untersuchungen der Palladium(II)alkoholat-komplexe	44
5	KATALYTISCHE CH-AKTIVIERUNG VON ALKANEN MIT HOMOGENEN KATALYSATOREN.....	46
5.1	Allgemeines	46
5.2	Produkte der CH-Aktivierungsexperimente	55
5.3	Homogene CH-Aktivierung mit Metallocenkatalysatoren der 4. Gruppe.....	58
5.3.1	Zeitlicher Verlauf der Aktivität	58
5.3.2	Einfluss der Temperatur auf die Aktivität	60
5.3.2.1	Aktivierungsexperimente von Cyclooctan mit Metallocenkomplex/MAO-Katalysatoren	60
5.3.2.2	Aktivierungsexperimente von Cyclooctan mit dem $Cp_2ZrCl_2/AlMe_3$ -Katalysator.....	63
5.3.3	Einfluss der Katalysatormenge auf die Aktivität.....	64
5.3.4	Einfluss von Cokatalysatoren und Additiven auf die CH-Aktivierung von Alkanen	65

5.3.4.1	Einfluss des aluminiumhaltigen Cokatalysators	65
5.3.4.2	Einfluss des Aluminiumgehaltes	68
5.3.4.3	Einfluss der MAO Konzentration.....	68
5.3.4.4	Reproduktionsexperimente mit dem Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO Katalysator	70
5.3.4.5	Einfluss von basischen Additiven.....	72
5.3.4.6	Einfluss der Additivkonzentration.....	74
5.3.5	Einfluss des Zentralmetalls auf die thermische Aktivierung von Cyclooctan.....	75
5.3.6	Einfluss der Ligandstruktur auf titan-, zirkonium- und hafniumhaltige Katalysatoren.....	77
5.3.6.1	Unverbrückte Metallocenkomplexe.....	77
5.3.6.2	Unverbrückte Metallocenkomplexe mit halogenidhaltigen Liganden	79
5.3.6.3	Ansa-Metallocenkomplexe mit einer Si-Brücke	81
5.3.6.4	Verbrückte Metallocenkomplexe mit Alkenylbrücke.....	83
5.3.7	CH-Aktivierungsexperimente mit zweikernigen Metallocenkatalysatoren	85
5.3.8	CH-Aktivierungsexperimente mit Bis(cyclopentadienyl)dialkyl, -diamid und -diphosphan Metallocenkomplexen	87
5.4	Homogene CH-Aktivierungsexperimente mit Halbsandwichkomplexen und weiteren Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen	89
5.5	Homogene katalytische CH-Aktivierung mit N-Alkoholatkomplexen mit Metallen der 4. Gruppe	91
5.5.1	Homogene CH-Aktivierung mit N-Alkoholatmetallkomplexen der 4. Gruppe.....	91
5.5.2	Homogene CH-Aktivierung mit Naphthoxyiminmetallkatalysatoren (Metall = Ti, Zr, Hf).....	93
5.5.2.1	Einfluss der Temperatur auf die Aktivität	93
5.5.2.2	Einfluss des Zentralmetalls	95
5.5.2.3	Einfluss der Liganden	96
5.6	Aktivierung verschiedener Alkane	97
5.6.1	Temperaturabhängigkeit der CH-Aktivierung von Octan	98
5.6.2	Aktivierungsprodukte verschiedener Alkane	99
5.7	CH-Aktivierungsversuche mit palladiumhaltigen Katalysatoren.....	102
5.7.1	Einfluss der Temperatur auf die Aktivität	102
5.7.2	Einfluss der Ligandstruktur auf die Dehydrierungsfähigkeit der palladiumhaltigen Katalysatoren	104

5.7.3	Einfluss von Additiven auf das Dehydrierungsverhalten von Palladium(II)katalysatoren	106
5.8	Diskussion der Ergebnisse (homogene katalytische CH-Aktivierung).....	107
6	KATALYTISCHE CH-AKTIVIERUNG VON ALKANEN MIT HETEROGENEN KATALYSATOREN	110
6.1	Darstellung der heterogenen Katalysatoren mittels „incipient wetness“	110
6.2	Aufbau des Festbettreaktors	114
6.3	Durchführung der heterogenen CH-Aktivierung.....	115
6.4	Heterogene CH-Aktivierungsversuche mit titan-, zirkonium- und hafniumhaltigen Katalysatoren	116
6.4.1	Einfluss der Temperatur	116
6.4.2	Bis(cyclopentadienyl)komplexe	118
6.4.3	Vergleich weiterer titan-, zirkonium- und hafniumhaltiger Katalysatoren	120
6.4.4	Einfluss von Additiven.....	121
6.5	Heterogene CH-Aktivierung von Cyclooctan mit palladiumhaltigen Katalysatoren	122
6.5.1	Vergleich verschiedener Katalysatoren	122
6.5.2	Einfluss des Trägers.....	124
6.5.3	Einfluss des Additivs.....	126
6.6	Diskussion der Ergebnisse.....	127
EXPERIMENTELLER TEIL.....		129
1	ARBEITSTECHNIKEN, LÖSUNGSMITTEL UND AUSGANGS-VERBINDUNGEN.....	129
2	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MESSMETHODEN	129
2.1	NMR-Spektroskopie.....	129
2.2	Gaschromatographie.....	130
2.3	GC/MS-Spektroskopie	131
2.4	Massenspektrometrie	131

2.5	Elementaranalyse	132
2.6	Festbettreaktor.....	132
3	SYNTHESEVORSCHRIFTEN	133
3.1	Allgemeine Darstellung der N-Alkoholattitan- und zirkoniumkomplexe 1 - 5.....	133
3.2	Synthesevorschrift zur Darstellung der Iminligandvorstufen 6 - 14	133
3.3	Synthesevorschrift zur Darstellung der Naphthoxyiminkomplexe 15 - 28	134
3.4	Synthesevorschrift zur Darstellung von Indenyllithium.....	134
3.5	Synthesevorschrift zur Darstellung der Bisindenylalkyl- ligandvorstufen 29 und 30	135
3.6	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Bis(indenyl)- metaldichloridkomplexe 31 - 33.....	135
3.7	Allgemeine Darstellung der zweikernigen Titan- und Zirkoniumkomplexe 34 und 35.....	135
3.8	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Bis(cyclopentadienyl)metaldialkylkomplexe 36 - 38.....	136
3.9	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Bis(cyclopentadienyl)metaldiamidkomplexe 39 und 40	136
3.10	Allgemeine Darstellung der Palladium(II)carboxylatkomplexe 41 - 45	136
3.11	Allgemeine Darstellung der Palladium(II)alkoholatkomplexe 46 und 47	137
3.12	Aktivierung der Metallocenkomplexe mit MAO.....	137
3.13	Allgemeine Durchführung der homogenen CH-Aktivierungs- versuche	137
3.14	Allgemeine Darstellung der heterogenen Katalysatoren nach der „incipient wetness“ - Methode	138
3.15	Allgemeine Durchführung der heterogenen CH-Aktivierungs- versuche.....	138
	ZUSAMMENFASSUNG	140
	SUMMARY	146

LITERATURVERZEICHNIS	152
ANHANG	158
ANHANG A: MS UND GC/MS DATEN	158
ANHANG B: NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN	166
ANHANG C: HOMOGENE CH-AKTIVIERUNGSEXPERIMENTE	172
ANHANG D: HETEROGENE CH-AKTIVIERUNGSEXPERIMENTE	199