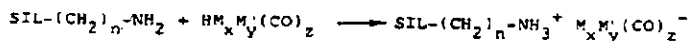


4. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neuartige Methode zur Fixierung von Übergangsmetallkomplexen auf einem Träger und die Eigenschaften solcher heterogenisierten Komplexe als Vorstufen für Fischer-Tropsch-Katalysatoren untersucht.

Die hydridischen Carbonylkomplexe $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ reagieren mit aminmodifizierten Silicagelen in einer Säure-Base-Reaktion unter Bildung oberflächengebundener Ammoniumsalze ohne Ablagerung von Nebenprodukten.

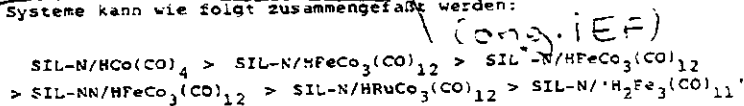


Die Konzentration der anionischen Carbonylspezies auf der Oberfläche wird vor allem durch die spezifische Oberfläche des Trägers und deren Bedeckung mit Aminliganden begrenzt. Es konnten heterogenisierte Komplexe mit 6-8 % Metallgehalt synthetisiert werden. Die Erhaltung der Clusterstruktur im Falle des $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ wurde chemisch und spektroskopisch nachgewiesen.

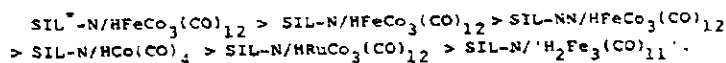
Durch Decarbonylierung im Wasserstoffstrom erhielt man hochaktive Metall-Trägerkatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese. Durch roentgendiffraktometrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchung konnte gezeigt werden, daß das Metall in hoher Dispersion als amorphe Spezies auf der Trägeroberfläche vorliegt. Der Nachweis nur von Spuren kristalliner Einheiten in der Größe von 1,4-5,0 nm nach 215 h Synthesebetrieb bewies die Sinterfestigkeit eines solchen Systems.

Für die katalytischen Versuche wurden eine Normdruck-Glasapparatur und eine Labor-Druckanlage für Versuche bis 80 bar Gesamtdruck erstellt. Mit beiden Anlagen können auch bei geringem Synthesegasdurchsatz kleine Produktmengen quantitativ erfaßt werden.

Allen Katalysatorsystemen ist die ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Methan sowie linearer Kohlenwasserstoffe mit einem hohen Olefinanteil gemeinsam. Die Aktivität der Systeme kann wie folgt zusammengefaßt werden:



Das bereits bei 1 bar sehr aktive Katalysatorsystem SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂ bildet bei 40 bar bevorzugt Methan und kurzkettige Olefine sowie sauerstoffhaltige Produkte mit einer Selektivität bis zu 31 % mit Ethanol als Hauptprodukt (11 %). Bei erhöhtem Druck entwickelt dieser bifunktionelle Katalysator bezüglich der Produktselektivität verstärkt Eigenschaften eines nitridierten Eisenkatalysators. Die Verwendung eines Silica-Trägers mit großen Poren wirkte sich vorteilhaft auf die Alkohol-Selektivität aus. Die Fähigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren zur Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen kann wie folgt zusammengefaßt werden:



5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Analytik

5.1.1 Gaschromatographische Analysen^{*)}

5.1.1.1 Gaschromatographische Analyse der Gasphase

a) CO, CO₂, N₂, O₂, CH₄

Gerät: Fisher Gas Partitioner, Modell 1200
Säule I: 5,5 m x 1/8", 37 % OV 101 auf
Chromosorb P-AW 60/80 mesh
Säule II: 3,15 m x 3/16" Molekularsieb 13 A,
60/80 mesh (WGA)
Säulentemperatur: 55°C
Trägergas: He
Säulenvordruck: 4 bar
Einspritzmenge: 250 µl
Detektor: NLD
Brückenstrom: 230 mA
Dämpfung: 2 x 4
Papiervorschub: 2 cm/min
Integration: Spectra Physics Autolab System I
Korrekturfaktoren: CO₂ 1,172
O₂ 1,024
N₂ 0,815
CH₄ 0,570
CO 0,855

^{*)} Für die Durchführung der Analysen gilt den Damen der
gaschromatographischen Abteilung mein herzlicher Dank.

b) Wasserstoff

Gerät: Aerograph Modell A-700
Säule: 2mx1/4" Stahl, Molsieb 5 A,
60/80 mesh
Säulentemperatur: 35°C
Trägergas: N₂
Säulenvordruck: 1,5 bar
Einspritzmenge: 250 µl
Detektor: WLD
Brückenstrom: 150 mA
Dämpfung: 4
Papiervorschub: 2 cm/min
Auswertung: Spectra Physics Autolab System I
Methode: Absoluteichung

c) Kohlenwasserstoffe

Gerät: Carlo Erba 2900
Säule: 100 m x 0,25 mm ID, Glaskapillare,
OV 101 (WGA)
Säulentemperatur: 8 min isotherm 10°C; Aufheizrate
3,5°C/min bis 65°C
10 min isotherm 65°C; Aufheizrate
4,5°C/min bis 200°C
Verdampfer Temperatur: 300°C
Detektortemperatur: 250°C
Trägergas: He
Säulenvordruck: 2,0 bar
Einspritzmenge: 100-500 µl
Dämpfung: 8
Papiervorschub: 1 cm/min
Integration: Spectra Physics SP 4000

5.1.1.2 Gaschromatographische Analyse der organischen
Flüssigphase

Gerät: Carlo Erba 2900
Säule: ca. 100 m x 0,25 mm ID, Glaskapillare,
OV 101 (MGA)
Säulentemperatur: 30-230°C, 3 min isotherm bei 30°C,
dann mit einer Aufheizrate von 5°C/min
bis 230°C, dann weiter isotherm
Verdampfertemperatur: 300°C
Trägergas: N₂
Säulenvordruck: 2 bar
Einspritzmenge: 0,06 µl
Detektor: FID
Dämpfung: 80
Papiervorschub: 1 cm/min
Integrator: Spectra Physics SP 4000

5.1.1.3 Gaschromatographische Analyse der wässrigen
Flüssigphase

Gerät: Research Specialities RSCD
Säule: 100 m x 0,25 mm ID, Glaskapillare,
Carbowax 1500
Säulentemperatur: 85°C
Verdampfertemperatur: 200°C
Trägergas: N₂
Säulenvordruck: 1,5 bar
Einspritzmenge: 0,2 µl
Detektor: FID
Dämpfung: 160
Papiervorschub: 1,5 cm/min
Integrator: Spectra Physics SP 4000

5.1.1.4 Auswertung der Gaschromatogramme

Die gaschromatographische Auswertung der Reaktionsprodukte wurde nach dem folgenden Schema vorgenommen (Abb. 60).

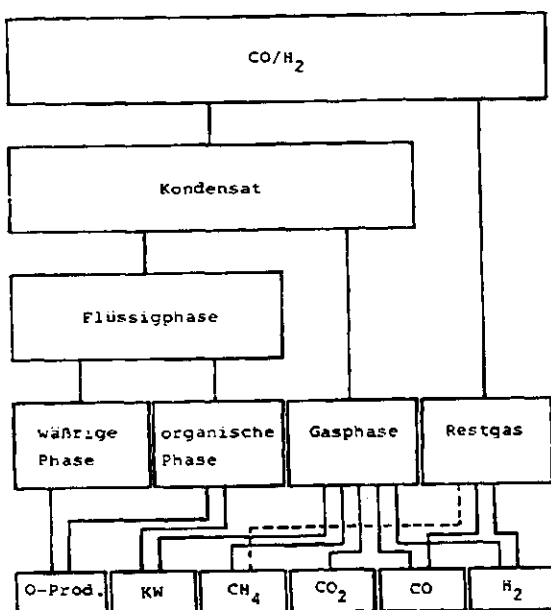


Abb. 60: Schema der Produktanalyse der FT-Synthese

Die qualitative Identifikation der Produkte erfolgte durch Anreicherung mit einer authentischen Probe der zu identifizierenden Substanz sowie durch GC/MS-Analyse.

Die quantitative Auswertung der gaschromatographischen Rohdaten erfolgte mit Hilfe von Basic-Rechnerprogrammen über die Bestimmung der Absolutmassen. Berechnet wurden ebenfalls die Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten. Die in dieser Arbeit zugrundegelegten Definitionen sind zu Beginn aufgeführt.

Die quantitative Bestimmung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe erfolgte mit Hilfe des Methangehaltes als externem Standard. Der Methangehalt sowie der CO- und Inertgasanteil wurden über die Inertgasanalyse (a) bestimmt.

Die quantitative Bestimmung der kondensierten Produkte erfolgte unter Anwendung der Methode des "Inneren Standards"²¹⁴⁾. Für die wäßrige, sauerstoffhaltige Produkte beinhaltende Phase wurde Methoxyethanol, für die organische Phase Methylcyclohexan als Standard verwendet. Substanzspezifische Korrekturfaktoren $(KF)_i$ sind den Tabellen 11 und 12 zu entnehmen. Die Berechnung der Produktmassen erfolgte nach der Formel (76).

$$m_i = \frac{F_i \cdot m_s \cdot (KF)_i}{F_s} \quad (76)$$

m_i	Masse des Produktes i
F_i	Flächenwert (GC) des Produktes i
F_s	Flächenwert (GC) des Standards
m_s	Masse des Standards
$(KF)_i$	Korrekturfaktor des Produktes i

Tabelle 11: Korrekturfaktoren der sauerstoffhaltigen
Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese
(Aceton und Aldehyde)

Produkt	(KF) ₁	(KF) ₁
	Standard: Methyl cyclohexan	Standard: Methoxy- ethanol
Aceton	1,93	0,55
Acetaldehyd	3,22	0,921
Propionaldehyd	2,03	0,585
n-Butanal	1,95	0,583
n-Pentanal	1,88	
n-Hexanal	1,80	
n-Heptanal	1,79	
n-Octanal	1,78	
n-Nonanal	1,78	
n-Decanal	1,77	

Tabelle 12: Korrekturfaktoren der sauerstoffhaltigen
Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese
(n-Alkohole)

Produkt	(KF) _i	(KF) _i
	Standard: Methyl cyclohexan	Standard: Methoxy- ethanol
Methanol	3,75	0,88
Ethanol	2,22	0,60
n-Propanol	1,56	0,48
Butanol	1,39	0,46
Pentanol	1,37	0,45
Hexanol	1,35	
Heptanol	1,33	
Octanol	1,31	
Nonanol	1,25	
Decanol	1,20	
Undecanol	1,15	
Dodecanol	1,10	
Tridecanol	1,05	
Tetradecanol	1,05	
Pentadecanol	1,00	
Hexadecanol	1,00	

Die Korrekturfaktoren der Kohlenwasserstoffe gegenüber
Methylcyclohexan wurden gleich eins gesetzt.

5.1.2 GC/MS-Analysen^{*)}

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MAT 112S der Firma Varian aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte mit dem Gerät MAT 200 S der Firma Varian.

Gaschromatograph:	Varian 3700
Säule:	OV 101, ca. 100 m x 0,25 mm ID, Glaskapillare
Säulentemperatur:	30-230°C, 3 min isotherm bei 30°C, dann mit einer Aufheizrate von 5°C/min bis 230°C, dann weiter isotherm
Verdampfungstemperatur:	300°C
Trägergas:	He
Säulenvordruck:	1 bar
Splitverhältnis:	1:10
Einspritzmenge:	0,5 µl
Interface:	offene Kopplung
Temperatur:	270°C
Quelle:	
Elektronenenergie:	70 eV
Elektronenstrom:	0,7 mA
Temperatur:	210°C
Druck:	5×10^{-5} Torr

^{*)} Ganz besonderer Dank gilt Herrn W. Falter für die Durchführung der GC/MS- und MS-Analysen.

5.1.3 Massenspektrometrische Analysen

Gerät: siehe 5.1.2
Temperatur: 40-400°C (Direkteinlaß)
Ionenquellentemperatur: 210°C
Elektronenenergie: 70 eV
Elektronenstrom: 0,7 mA
Druck: 5×10^{-5} Torr

5.1.4 Infrarotaufnahmen

Die IR-Aufnahmen der Ausgangsverbindungen und heterogenisierten Carbonyle wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gerät: Perkin Elmer 577
Bandbreite: 200-4000 cm^{-1}
Spaltprogramm: SLIT N
Laufzeit: 15 min
Probenpräparation: KBr-Preßling

KBr-Preßlinge von luftempfindlichen Substanzen wurden wie folgt hergestellt:

Die Probe (ca. 20 mg bei heterogenisierten Clustercarbonylen) wurde unter Argon in einem Schlenkgefäß eingewogen und mit einem Glasstab fein zermahlen. Das in HV getrocknete und ebenfalls unter Argon aufbewahrte KBr wurde hinzugefügt und innig mit der Probe vermischt. Die Mischung wurde sofort gepreßt und unter Schutzgas aufbewahrt.

5.1.5 UV/VIS-Aufnahmen

Die UV/VIS-Aufnahmen wurden mit einem Perkin-Elmer 554-Spektrometer durchgeführt. Es wurde der Wellenlängenbereich von 190-900 nm registriert. Als Proben wurden ebenfalls KBr-Preßlinge verwendet, die auf die gleiche Weise wie die IR-Preßlinge hergestellt wurden.

5.1.6 BET-Messungen

Die Bestimmung der Oberfläche der Katalysatoren wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller mit N_2 vorgenommen^{*)}.

5.1.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopische Messungen

Gerät:	Leybold Heraeus
Strahlungsquelle:	MgK_{α} (1256,3 eV)
Spannung:	10 kV
Emissionsstärke:	300 W
Impulszählrate:	1×10^5 cps

5.1.8 Röntgendiffraktometrische Messungen

Gerät:	Philips, Bragg-Brentano-Camera
Strahlungsquelle:	CuK_{α}
Spannung:	45 kV
Stromstärke:	45 mA
Impulszählrate:	1×10^3 cps
Signalregistrierung:	Proportionalzählrohr
Winkelgeschwindigkeit:	1°/min
Papiervorschub:	1 cm/min
Aufnahmerichtung:	zu kleinen 2 θ -Werten

^{*)} Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hencken für die Durchführung der BET-Messungen

5.1.9 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Gerät JSM 35 G der Firma Jeol aufgenommen.

Probenpräparation: Kohlenstoff- bzw. Goldbedampfung
Beschleunigungsspannung: 25 kV
Kippwinkel: 0°
Strahlungsart: Sekundärelektronen

5.1.10 Energiedispersive Mikrorentgenanalysen

Die Analysen wurde mit dem Gerät EDS II der Firma Ortec durchgeführt.

Beschleunigungsspannung: 25 kV
Meßbereich: 0-10 keV

5.1.11 Metallbestimmungen

Die Metallbestimmungen wurden mit dem Atomic Absorption Spectrometer, VARIAN techtron, Modell 1100 in salzsaurer Lösung vorgenommen.

Die Proben wurden mit Königswasser bzw. einer KHSO_4 -Schmelze aufgeschlossen.

5.2 Allgemeine Arbeitstechnik

Zur Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden u.a. oxidationsempfindliche Katalysatorsysteme eingesetzt, deren Herstellung unter strengem Luftausschluß erfolgte. Das als Schutzgas verwendete Argon wurde zur Reinigung von Sauerstoffspuren bei 120°C über den BASF-Katalysator R 3-11 und zur Trocknung durch einen Turm mit A4-Molsieben geleitet.

Es wurden die in der anaeroben Arbeitsweise üblichen Schlenk-Gefäße, Mülheimer Fritten sowie Glaskolben und Lösungsmittelflaschen mit Schwanzhahnansatz verwendet; vor ihrer Benutzung wurden sie mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Schutzgas beschickt. Die Dosierung von Flüssigkeiten und Lösungen erfolgte mit handelsüblichen Einmalspritzen aus Polyethylen mit Edelstahlkanülen.

5.3 Ausgangsverbindungen

5.3.1 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vorschrift²¹⁵⁾ absolutiert, im Argonstrom destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

5.3.2 Gase

Das Synthesegas, bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 1:1 (der Anteil einer einzelnen Komponente schwankt von 48-52 Vol%; lt. Auskunft der BASF enthält das Gemisch 250 vpm Sauerstoff, 1000 vpm Stickstoff und 500 vpm Methan), wurde von der BASF zur Verfügung gestellt. Wasserstoff wurde von Messer-Griesheim und Argon von der Linde AG bezogen.

5.3.3 Benötigte Chemikalien

Die zur Darstellung der Ausgangsverbindungen bzw. der Katalysatoren benötigten Chemikalien wurden wie folgt erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (BASF), LiAlH_4 (Metallges. AC), HI als 57 %-ige wässrige Lösung (Riedel-de-Haen).

ClPPH_2 (Ega), $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Ega), $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (Ega) sowie NEt_3 (Ega) wurden vor dem Gebrauch im Argonstrom destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)$ wurde von der Firma Wacker Chemie GmbH, das Ruthenium(III)-Chlorid-Hydrat von der Degussa AG zur Verfügung gestellt.

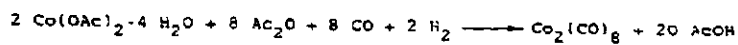
Die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Silicagele wurden freundlicherweise von der Firma GRACE zur Verfügung gestellt.

HCl, HBr sowie alle weiteren verwendeten Chemikalien waren im Hause vorhanden.

5.4 Darstellung der Übergangsmetallicarbonyle

5.4.1 Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ²¹⁶⁾

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde durch Hochdrucksynthese aus $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt:

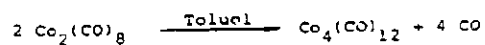


Ansatz: 200 g (0,8 mol) $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 1 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 330 g (3,25 mol) Ac_2O

Ausbeute: 122,27 g (89 % der Theorie)

5.4.2 Darstellung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ²¹⁷⁾

$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ wurde durch Erhitzen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol erhalten:

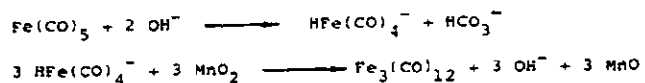


Ansatz: 30 g (0,088 mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 150 ml Toluol abs.

Ausbeute: 21,13 g (84 % der Theorie)

5.4.3 Darstellung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ²¹⁸⁾

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurde aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach folgendem Syntheseweg hergestellt:

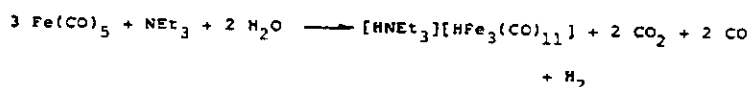


Ansatz: 21,0 ml (30,6 g, 0,156 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$
 80 ml CH_3OH
 22,4 g NaOH
 60 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung
 34 g (0,216 mol) KMnO_4

Ausbeute: 15,8 g (60,0 % der Theorie)

5.4.4 Darstellung von $[\text{HNet}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{197}$

Der Komplex wurde aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Net_3 und H_2O hergestellt:

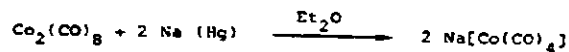


Ansatz: 160 g (0,82 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$
 60 g Net_3
 240 g H_2O

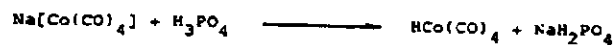
Ausbeute: 135 g (85 % der Theorie)

5.4.5 Darstellung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Das für die Darstellung des $\text{HCo}(\text{CO})_4$ benötigte $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ wurde nach einer Vorschrift von Hieber²¹⁹ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Natriumamalga in Ether hergestellt. Es ist in etherischer Lösung bei Raumtemperatur beständig und löst sich zu 1,4 g in 100 ml Lösung (20°C). Überschüssiges Natriumsalz bildet ein flüssiges Etheraddukt am Boden der Lösung.



Das temperaturempfindliche $\text{HCo}(\text{CO})_4$ wurde in einer Vakuum-Schlenk-Apparatur für Tieftemperaturen (Abb. 61) aus dem $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ durch Ansäuern mit H_3PO_4 hergestellt:



Der Gehalt der Hexanlösung an $\text{HCo}(\text{CO})_4$ wurde durch Cobaltbestimmung per Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

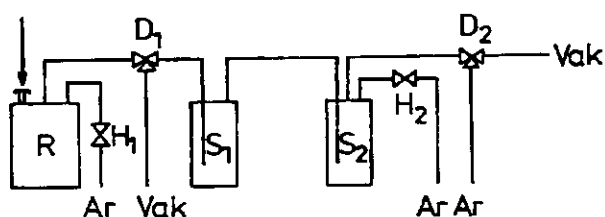


Abb. 61: Vakuum-Schlenk-Apparatur zur Darstellung und Heterogenisierung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Die Apparatur ist trocken und mit Argon gefüllt. In der Kühlfalle S1 befindet sich P_2O_5 .

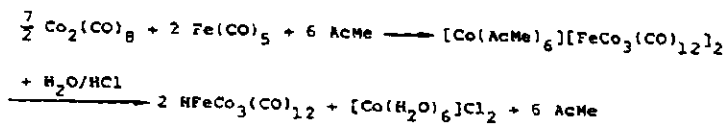
Im Rührgefäß R wird ein der berechneten Menge $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ entsprechendes Volumen an Etherlösung über den Dreiweghahn D1 im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Zum trockenen, rötlichen Natriumcobaltat gibt man bei 0°C Wasser und überschichtet mit Hexan. Dann setzt man eine ausreichende Menge Phosphorsäure zu, verschließt die Apparatur vakuumdicht und rührt die Mischung kurz durch. Die Kühlfalle S1 mit P_2O_5 wird auf -78°C gekühlt; das Schlenkrohr S2 auf -196°C . Über den Dreiweghahn D2 zieht man das Hydridocobaltat mit Hexan nach S1. Nachdem der größte Teil des Hexans überdestilliert ist, schließt man D1, entfernt die Kühlung bei S1 und destilliert die jetzt trockene Hexanlösung nach S2. Man erwärmt auf -78°C und entnimmt eine bestimmte Menge Lösung zur Cobaltbestimmung (AAS).

Ansatz: 8,68 g (61,6 mmol) NaCo(CO)_4
 10,0 ml H_3PO_4 (85 %-ig)
 200 ml Hexan
 120 ml Wasser

Ausbeute: 4,9 g (63,7 % der Theorie, auf NaCo(CO)_4 bezogen)

5.4.6 Darstellung von $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁹⁵⁾

Der bimetallische Cluster wurde aus Fe(CO)_5 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hergestellt:

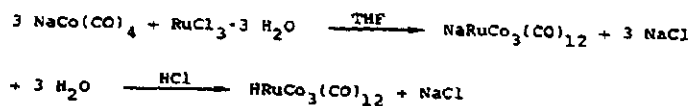


Ansatz: 38,5 g (112 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 12,4 g (68,4 mmol) Fe(CO)_5
 123 ml Aceton
 1000 ml H_2O
 500 ml HCl konz.

Ausbeute: 29,8 g (76 % der Theorie)

5.4.7 Darstellung von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$

Der Komplex wurde durch Ansäuern von $\text{NaRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁹⁶⁾ mit HCl als Rohprodukt hergestellt:



Eine gesättigte Lösung des Natriumsalzes in Ether wurde in einem Schlenkkolben vorgelegt. Eine mit trockener HCl gesättigte Etherlösung wurde unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach einer halben Stunde wurden ausgefallene grün-weiße Kristalle über eine Mühlheimer Fritte abgetrennt und der Ether abgezogen. Der braun-schwarze Rückstand wurde nicht weiter gereinigt.

Ansatz: 7,04 g (11,05 mmol) $\text{NaRuCO}_3(\text{CO})_{12}$
450 ml Ether

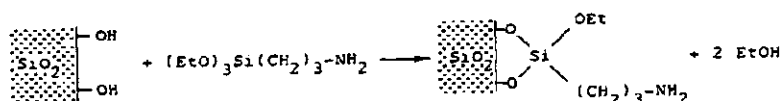
Ausbeute: 4,65 g (68 % der Theorie)

5.5 Darstellung der Träger

5.5.1 Darstellung von $\text{SiL}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$

Die Präparation des modifizierten Silicagels ist an eine Vorschrift von Allum et al.¹⁵⁶⁾ angelehnt.

Die Funktionalisierung erfolgt durch Kondensation eines Silans mit den Hydroxygruppen des Silicagels:



Das Silicagel wurde einige Stunden bei 200°C im Hochvakuum getrocknet und der Kolben mit Argon gefüllt.

Das Silicagel wurde dann in Xylol suspendiert und ein Überschuß des entsprechenden Ligandensilans zugegeben. Die Suspension wurde unter langsamen Rühren 5 h auf 140°C erhitzt. Am Kopf des angesetzten Rückflußkühlers wurde in halbstündigen Intervallen das freigesetzte Ethanol azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurde das Silicagel über eine

Mühlheimer Fritte abgetrennt und ca. 4 h nicht kondensiertes Silan und das Xylol mit Pentan in einem Soxhlett-Extraktor unter Schutzgas ausgewaschen. Der funktionalisierte Träger wurde 8 h lang im Hochvakuum bei 80°C getrocknet.

Ansatz: 24,8 g Silicagel (GRACE 2-1129.9516)
18,0 g $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$
80 ml Xylol
300 ml Pentan

Ausbeute: 31,35 g $\text{SiL}^-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

Elementaranalyse: C: 7,6 %; H: 2,0 %; N: 2,1 %

5.5.2 Darstellung von $\text{SiL}^-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

Die Herstellung des Trägers erfolgte entsprechend Kap. 5.5.1.

Ansatz 20,26 g Silicagel (GRACE 2-1943.4003)
20,0 g $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$
80 ml Xylol
300 ml Pentan

Ausbeute: 23,32 g $\text{SiL}^-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

Elementaranalyse: C: 4,8 %; H: 1,2 %; N: 1,45 %

5.5.3 Darstellung von $\text{SiL}^-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

Die Herstellung des Trägers erfolgte entsprechend Kap. 5.5.1.

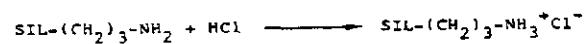
Ansatz: 22,21 g Silicagel (GRACE 2-1129.9516)
16,7 g $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
80 ml Xylol
300 ml Pentan

Ausbeute: 29,8 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

Elementaranalyse: C: 11,3 %; H: 2,9 %; N: 4,3 %

5.5.4 Darstellung von $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{Cl}$

Die Quaternisierung erfolgte durch Reaktion mit HCl-Gas.



Durch eine Fritte, auf der das aminierte Silicagel vorgelegt war, wurde 1 h lang getrocknetes HCl-Gas hindurchgeleitet. Zur Abführung der Reaktionswärme wurde die Fritte in ein Wasserbad gestellt. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Träger in eine Soxhletapparatur überführt und mit Ether von physikalisch gebundener HCl befreit. Im Kolben befand sich KOH, um ein Zirkulieren von HCl-Dämpfen mit dem Ether zu vermeiden. Anschließend wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ansatz: 80,6 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

Ausbeute: 87,1 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{Cl}$

5.5.5 Darstellung von $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{Br}$

Die Herstellung erfolgte gemäß Kap. 5.5.4.

Ansatz: 14,4 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

Ausbeute: 16,3 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{Br}$

5.5.6 Darstellung von $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{I}$

Aminiertes Silicagel und 57 %-ige wässrige Iodwasserstoffsäure wurden in 300 ml CHCl_3 5 h lang am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Extraktion mit Ether (5 h) wurde der Träger bei 80°C im Hochvakuum getrocknet. Im Extraktionskolben befand sich KOH, um die HI zu binden.

Ansatz:	15,6 g	$\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
	4 ml	HI (57 %)
	300 ml	CHCl_3

Ausbeute: 17,8 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{I}$

5.5.7 Darstellung von $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Die Herstellung erfolgte gemäß Kap. 5.5.1. Das Ligandensilan war durch photochemische Addition von HPPH_2 an $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ¹⁶³ dargestellt worden.

Ansatz:	33,5 g	Silicagel (GRACE 2-1129.9516)
	40,0 g	$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$
	120 ml	Xylol

Ausbeute: 40,3 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$