

5.6 Heterogenisierung

5.6.1 Heterogenisierung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

Die Fixierung des Clusters erfolgte durch Suspension des Trägers in einer Hexan-Lösung des Carbonyls und langsamem Rühren über 4 h bei 35°C. Nicht umgesetztes Carbonyl wurde in einem Soxhlett-Extraktor mit Pentan ausgewaschen. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur im Hochvakuum.

a) $\text{SiL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ als Träger

Ansatz:	12,13 g	$\text{SiL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
	3,35 g	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$
	200 ml	n-Hexan

Ausbeute: 13,5 g

Metallgehalt (AAS): 5,0 % Co

b) $\text{SiL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ als Träger

Ansatz:	30,2 g	$\text{SiL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	8,6 g	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$
	450 ml	n-Hexan

Ausbeute: 36,0 g

Metallgehalt (AAS): 7,0 % Co

5.6.2 Heterogenisierung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Die Fixierung erfolgte wie bei 5.6.1.

Ansatz:	12,23 g	$\text{SiL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
	3,0 g	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$
	200 ml	n-Hexan

Ausbeute: 13,1 g

Metallgehalt (AAS): 3,0 % Fe

b) $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ als Träger

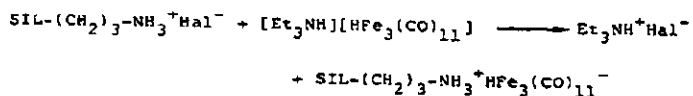
Ansatz:	13,5 g	$\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
	3,0 g	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$
	200 ml	n-Hexan

Ausbeute: 15,1 g

Metallgehalt (AAS): 3,3 % Fe

5.6.3 Heterogenisierung von $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$

Der Komplex wurde durch Ionenaustausch mit dem halogenierten Träger fixiert:



Der Träger wurde auf einer Fritte vorgeleert. Eine etherische Lösung des Komplexes wurde bei Raumtemperatur mehrmals durch die Matrix gefiltert. Durch anschließendes Waschen mit MeOH und Ether wurde der Kontakt von ausgefallenem $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Hal}^-$ und nicht ausgetauschtem Komplex gereinigt und dann im Hochvakuum getrocknet.

a) $\text{Hal}^-=\text{Cl}^-$

Ansatz:	16,92 g	$\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{Cl}$
	4,6 g	$[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$
	80 ml	Ether

Ausbeute: 17,2 g

Metallgehalt (AAS): 0,75 % Fe

b) $\text{Hal}^- = \text{Br}^-$

Ansatz: 16,25 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{Br}$
 4,67 g $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$
 80 ml Ether

Ausbeute: 16,7 g

Metallgehalt (AAS): 0,9 % Fe

c) $\text{Hal}^- = \text{I}^-$

Ansatz: 16,1 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_3\text{I}$
 4,11 g $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$
 80 ml Ether

Ausbeute: 16,4 g

Metallgehalt (AAS): 0,72 % Fe

5.6.4 Heterogenisierung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Die Fixierung des Hydrids wurde in situ in der Vakuum-Schlenk-Apparatur (siehe Kap. 5.4.5) vorgenommen.



Zu der Lösung des $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in n-Hexan wurde bei -78°C der Träger hinzugegeben. Bei dieser Temperatur ließ man die Suspension 72 h stehen. Die Lösung wurde sodann kalt abfiltriert und mit Pentan bei -50°C bis zum farblosen Ablaufen gewaschen. Der Kontakt wurde im Hochvakuum getrocknet, wobei man die Temperatur nicht über -30°C steigen ließ.

Ansatz: 16,33 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
 4,9 g $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in Hexan

Metallgehalt (AAS): 7 % Co

Die Fixierung auf den Trägern $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ und $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$ wurde nach der gleichen Methode vorgenommen.

5.6.5 Heterogenisierung von $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$

Der Komplex wurde in einem Schlenkkolben in Aceton vorgelegt und der Träger hinzugegeben. Man ließ 4 h langsam bei 35°C rühren und die Suspension bei Nacht bei Raumtemperatur stehen. Nicht gebundener Komplex wurde im Soxhlett-Extraktor mit Pentan ausgewaschen. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur im Hochvakuum.



a) $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ als Träger

Ansatz: 15,2 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
 5,0 g $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$
 80 ml Aceton

Ausbeute: 19,53 g

Metallgehalt (AAS): 6,0 % Co; 1,8 % Fe

b) $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ als Träger

Ansatz: 14,77 g $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
 5,0 g $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$
 80 ml Aceton

Ausbeute: 18,74 g

Metallgehalt (AAS): 4,3 % Co; 1,3 % Fe

c) $\text{SIL}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ als Träger

Ansatz:	9,75 g	$\text{SIL}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
	5,0 g	$\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$
	80 ml	Aceton

Ausbeute: 12,1 g

Metallgehalt (AAS): 6,85 % Co; 1,6 % Fe

5.6.6 Heterogenisierung von $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$

Der Komplex wurde in Ether gelöst und nach der gleichen Methode wie in 5.6.5 beschrieben, heterogenisiert.

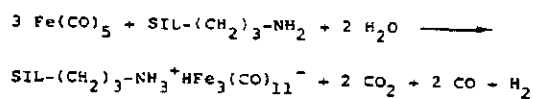
Ansatz:	13,1 g	$\text{SIL}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
	4,65 g	$\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$
	80 ml	Ether

Ausbeute: 15,53 g

Metallgehalt (AAS): 3,8 % Co; 0,9 % Ru

5.6.7 Heterogenisierung von $[\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$

Die Bildung des heterogenen Eisenclusters wurde in situ vorgenommen. Entsprechend der Vorschrift für die Synthese des $[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ ¹⁹⁷⁾ wurde der Träger $\text{SIL}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ in Wasser suspendiert in einem Schlenkkolben vorgelegt und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zugegeben. Man ließ über Nacht bei 80°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüssiges Eisencarbonyl mit EtOH ausgewaschen und mit Pentan nachgewaschen. Der Komplex wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.



Ansatz: 14,5 g SIL-(CH₂)₃-NH₂
 8,0 ml Fe(CO)₅
 30 ml H₂O

Ausbeute: 16,5 g

Metallgehalt (AAS): 1,8 % Fe

5.7 Isolierung von HFeCo₃(CO)₁₂ vom Träger

10,18 g der Katalysatorvorstufe SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂ (siehe 5.6.5) wurden in einer methanolischen KOH-Lösung (0,66 g KOH, 20 ml MeOH) 2,5 h bei 60°C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Methanol abgezogen. Das K-Salz des Komplexes wurde in Wasser aufgenommen und mit wäßriger HCl gemäß der Vorschrift von Chini et al.¹⁹⁵⁾ als Hydrid ausgefällt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde der Komplex im Hochvakuum über KOH getrocknet und in Pentan umkristallisiert.

Es wurden 0,81 g HFeCo₃(CO)₁₂ zurückgewonnen, was einer Ausbeute von 40 % entspricht (bezogen auf den Co-Gehalt des Systems). Der Komplex wurde IR-, UV/VIS- und Massenspektrometrisch nachgewiesen (siehe Anhang).

5.8 Durchführung der katalytischen Versuche bei Normaldruck

30 ml des nicht aktivierten Katalysators werden unter Schutzgas im Ar-Gegenstrom in den Reaktor 2C (siehe Kap. 3.1.1, Abb. 14) gefüllt. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 1000 h^{-1} wird das Katalysatorsystem im Wasserstoffstrom auf 200°C aufgeheizt und 2 h unter diesen Bedingungen aktiviert.

Mit Hilfe des Dreiweghahns 1VD1 wird dann auf Synthesegas umgeschaltet, eine Raumgeschwindigkeit von 500 h^{-1} eingestellt und langsam auf 240°C aufgeheizt. Bis zur Erreichung stationärer Bedingungen werden anfallende Flüssigprodukte in der Falle 3KF1 gesammelt. Die Kühlfallen 3KF2 und 3KF3 werden mit flüssigem N_2 auf -196°C gekühlt und die kondensierbaren Produkte nach Schließen des Bypasses 2 h lang in den Fallen aufgefangen. Eine Probe nicht kondensierbaren Restgases wird in der Gasmaus 3GM1 gesammelt. Nach Beendigung des Versuches werden die Fallen über den Hahn 3VH1 verschlossen, der Bypass geöffnet und durch vorsichtiges Auftauen die wieder in die Gasphase übergehenden Produkte über die Dreiweghahne 3VD1 und 3VD2 in der Gasbürette 3GB aufgefangen. Eine Gasprobe wird in der Gasmaus 3GM2 gesammelt. Die sich in der Kühlfalle 3KF2 befindliche Flüssigphase wird in wäßrige und organische Phase getrennt und jeweils für die gaschromatographische Analyse mit internem Standard versetzt.

5.9 Durchführung der katalytischen Versuche bei Drücken bis 60 bar

Es wird im Prinzip wie bei den Normaldruckversuchen verfahren. Der bereits im Wasserstoffstrom aktivierte Kontakt wird unter Schutzgas in den Reaktor 2C (siehe Kap. 3.1.2, Abb. 15) gefüllt und nach Verschließen der Anlage der gewünschte

Druck eingestellt. Bei einer Synthesegas-Raumgeschwindigkeit von etwa 300 h^{-1} wird langsam bis zur gewünschten Reaktionstemperatur aufgeheizt und bereits anfallende Produkte über den Bypass in der Kühlfalle 4KF3 aufgefangen. Nach Erreichen stationärer Bedingungen und Einstellung der korrekten Versuchsparameter werden die Abscheider 3A und 4Z entleert und das auf -196°C gekühlte Fallensystem 4KFl-2 umgeschaltet. Eine Probe nicht kondensierten Restgases wird in der Gasmaus 4GM gesammelt. Nach Beendigung des Versuchs werden die kondensierten Produktgase durch vorsichtiges Aufthauen im Gassack 4GS aufgefangen. Die in den Abscheidern 3A, 4Z und 4KFl sich angesammelte Flüssigphase wird vereinigt, in wäßrige und organische Phase aufgetrennt und mit Standard versetzt.

6. ANHANG
6.1 Gaschromatogramme

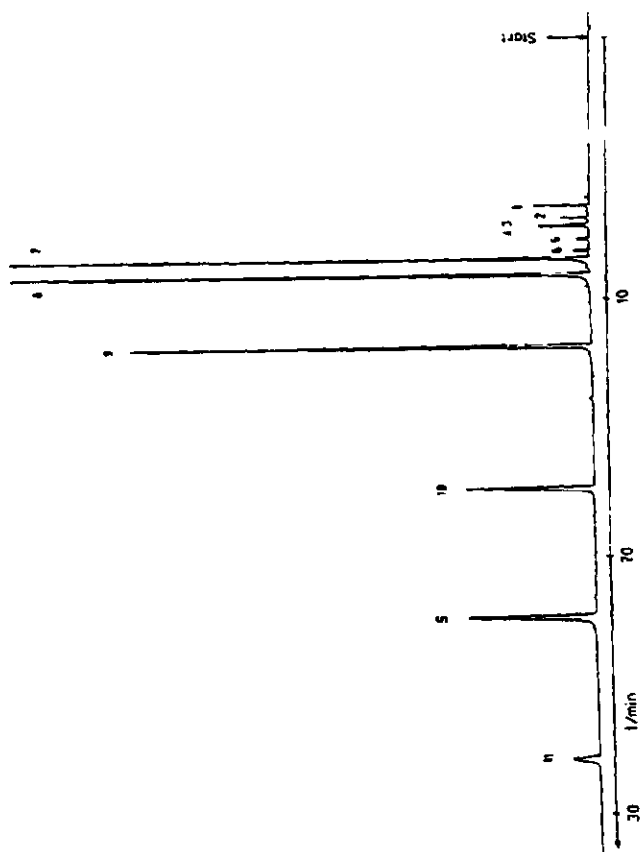


Abb. 62: Gaschromatogramm einer wäßrigen Phase

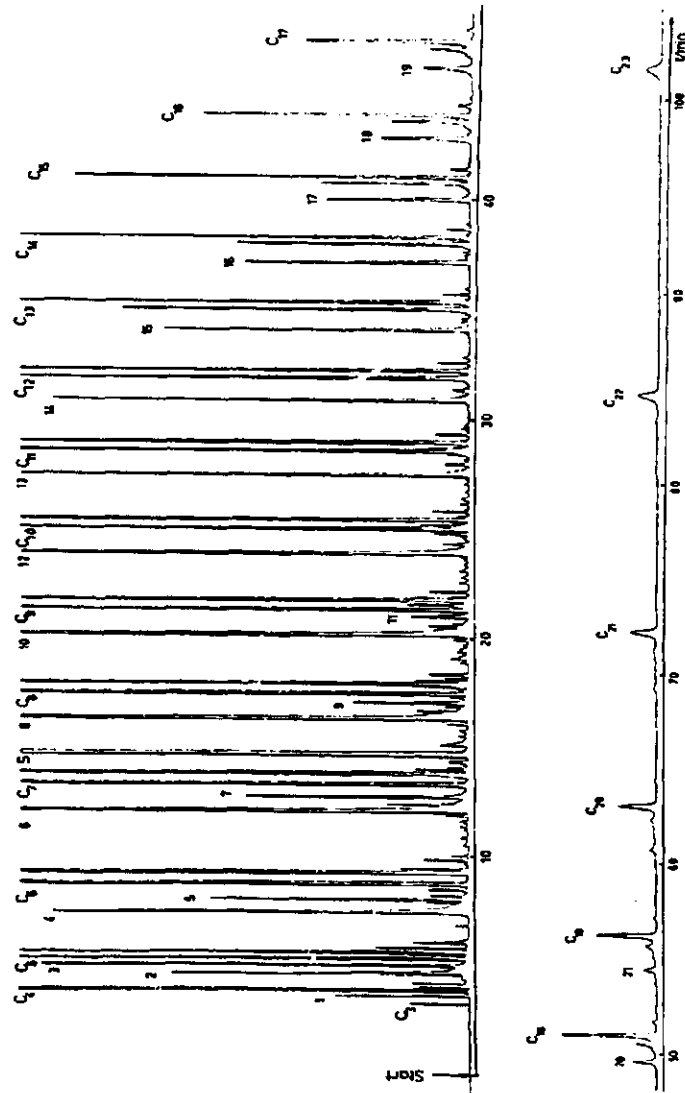


Abb. 63: Gaschromatogramm einer organischen Flüssigphase

Zu Abb. 62:

1. Acetaldehyd
2. Propionaldehyd
3. Essigsäuremethylester
4. Aceton
5. Essigsäureethylester
6. Butyraldehyd
7. Methanol
8. Ethanol
9. Propanol
10. Butanol
11. Pentanol
- 5 Methoxyethanol (innerer Standard)

Zu Abb. 63:

1. Methanol
2. Ethanol
3. Propionaldehyd
4. Propanol
5. Butyraldehyd
6. Butanol
7. Pentanal
8. Pentanol
9. Hexanal
10. Hexanol
11. Heptanal
12. Heptanol
13. Octanol
14. Nonanol
15. Decanol
16. Undecanol
17. Dodecanol
18. Tridecanol
19. Tetradecanol
20. Pentadecanol
21. Hexadecanol
- 5 Methylcyclohexan (innerer Standard)

6.2 Massenspektren

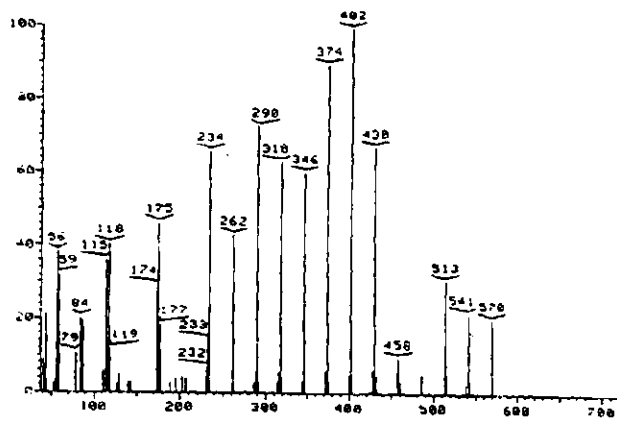


Abb. 64: Massenspektrum von $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$

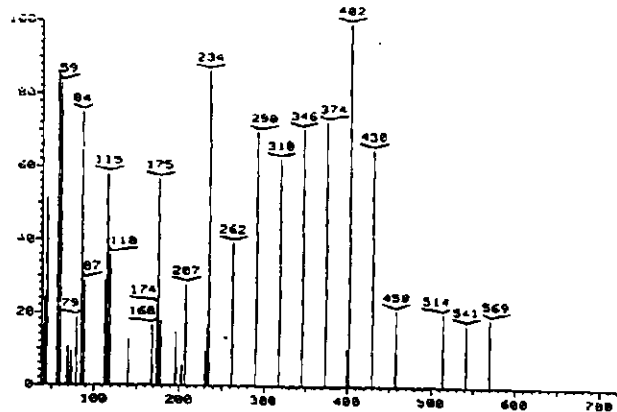


Abb. 65: Massenspektrum des vom Träger isolierten $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (siehe Kap. 6.7)

6.3 Infrarotspektren

Tabelle 13: Zuordnung der Banden in Abb. 23 (in cm^{-1})

Zuordnung	$[\text{HNEt}_3][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ (KBr)	$\text{SiL-NN/Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (KBr)
$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	2070 1995 1940 1915	2070 2000 1940

Tabelle 14: Zuordnung der Banden in Abb. 24 (in cm^{-1})

Zuordnung	$\text{SiL-NH}^+/\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ (KBr)
$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	2005

Tabelle 15: Zuordnung der Banden in Abb. 25 (in cm^{-1})

Zuordnung	$\text{HCo}(\text{CO})_4$ (Hexan)	$[\text{HNEt}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (KBr)	$\text{SiL-N/HCo}(\text{CO})_4$ (KBr)
$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	2109 2053 2028 1900	2020	2063 2022
$\nu_{\text{CO}}(\text{anion.})$		1900	1900

Tabelle 16: Zuordnung der Banden in Abb. 26 (in cm^{-1})

Zuordnung	SIL-NN/HCo(CO) ₄ (KBr)	SIL-P/HCo(CO) ₄ (KBr)
$\nu_{\text{C=O}}$	2060 2020	2080 2055 1982
$\nu_{\text{CO}}(\text{anion.})$	1900	1905

Tabelle 17: Zuordnung der Banden in Abb. 27 (in cm^{-1})

Zuordnung	HFeCo ₃ (CO) ₁₂ (KBr)	SIL-N/HFeCo ₃ (CO) ₁₂ (KBr)
$\nu_{\text{C=O}}$	2100 2030 1983 1972	2070 2010
$\nu_{\text{C=O}}$	1915 1877	1925 1820

Tabelle 18: Zuordnung der Banden in Abb. 28 und Abb. 29 (in cm^{-1})

Zuordnung	HRuCo ₃ (CO) ₁₂ (Hexan)	SIL-N/HRuCo ₃ (CO) ₁₂ (KBr)	SIL-N/H ₂ Fe ₃ (CO) ₁₁ (KBr)
$\nu_{\text{C=O}}$	2065 2055 2022	2010	2005 1980
$\nu_{\text{C=O}}$	1885 1865		

6.4 UV/VIS-Spektren

Tabelle 19: UV/VIS-Absorptionen von $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{NEt}_4][\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$ und $\text{SIL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (KBr-Matrix)

	Absorptionen in nm	
$\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$	320	525
$\text{NEt}_4\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$	382	510
$\text{SIL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$	408	588

Der vom Träger regenerierte Cluster $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ (siehe Kap. 5.7) zeigte die gleichen Absorptionen wie der rein dargestellte Komplex.

6.5 XPS-Spektren

Tabelle 20: XPS-Untersuchungen am System $\text{SIL-N/HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$
a) vor H_2 -Aktivierung; b) nach H_2 -Aktivierung
bei 200°C , 1 bar H_2 ; c) nach 1 h bei 240°C ,
1 bar CO/H_2 1:1 (Energie in eV)

	Si 2p	O 1s	C 1s	N 1s	Fe 2p	Co 2p	E_{Fermi}
a)	105.5	534.8	287.3 285.0	398.9 401.9	712.3	784.4	1244.5
b)	105.5	534.8	287.3 285.0	396.3 401.8	712.8	784.6	1245.8
c)	105.4	534.9	287.3 285.0	396.5 401.7	713.0	784.6	1246.0

Si 2p, O 1s: Silicagel
C 1s : CO, $-\text{CH}_2-$
N 1s : R-NH_2 , R-NH_3^+
Fe 2p: Fe^{2+} bis Fe^{3+}
Co 2p: Co^{2+} bis Co^{3+}

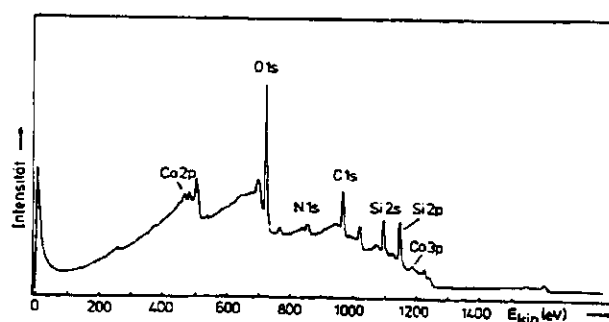


Abb. 66: XPS-Spektrum des Systems SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂; aktiviert im H₂-Strom, nach 1 h bei 240°C, 1 bar CO/H₂ 1:1

6.6 Röntgendiffraktogramm

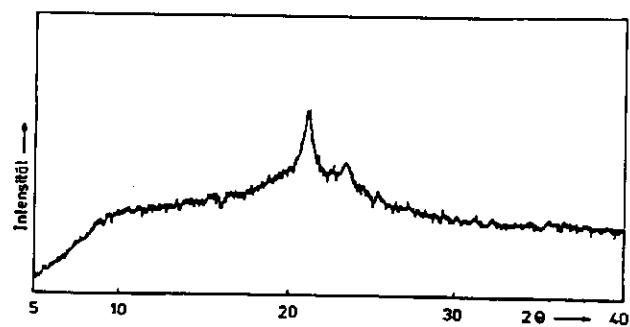


Abb. 67: Röntgendiffraktogramm des Katalysators SIL-N/HFeCo₃(CO)₁₂; 40 bar, 240°C, 500 h⁻¹, 215 h Laufzeit

6.7 BET-Isotherme

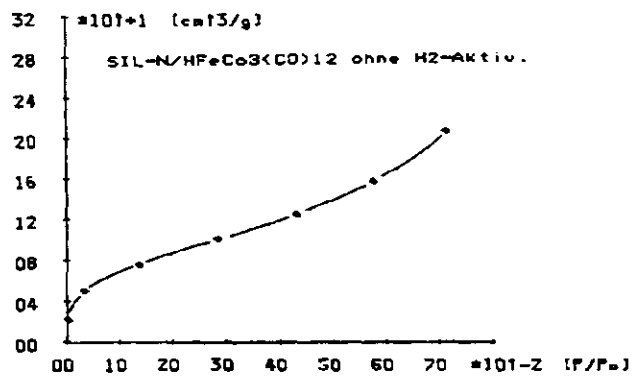
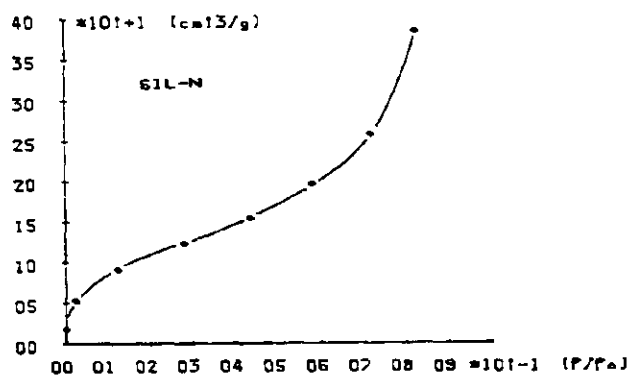


Abb. 68: Absorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller

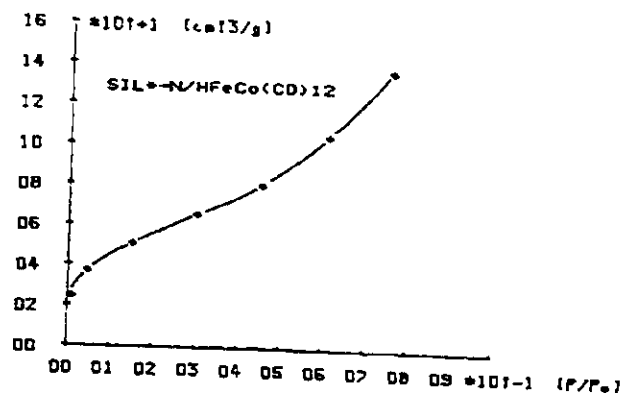
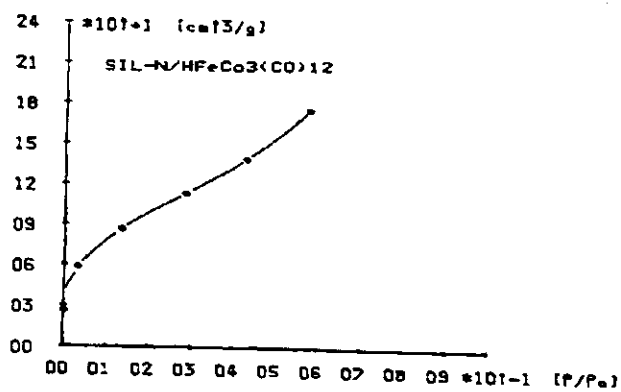


Abb. 69: Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller

6.8 Energiedispersive Röntgenanalysen

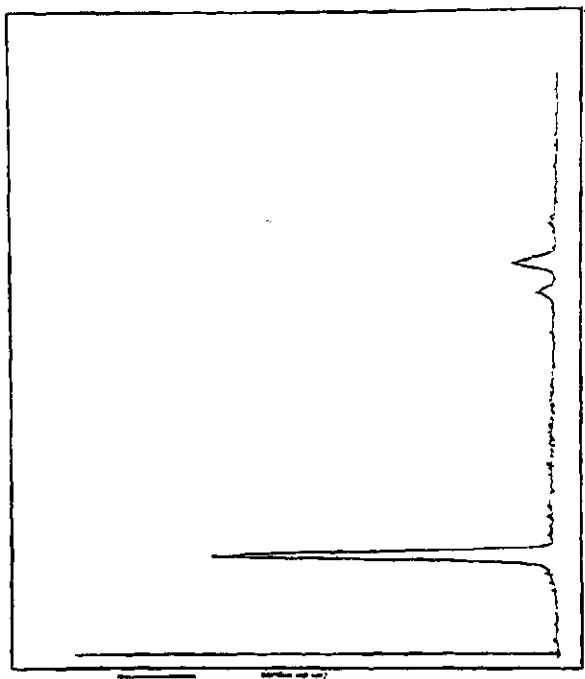


Abb. 70: SiL-N/HfCo₃(CO)₁₂; vor H₂-Aktivierung

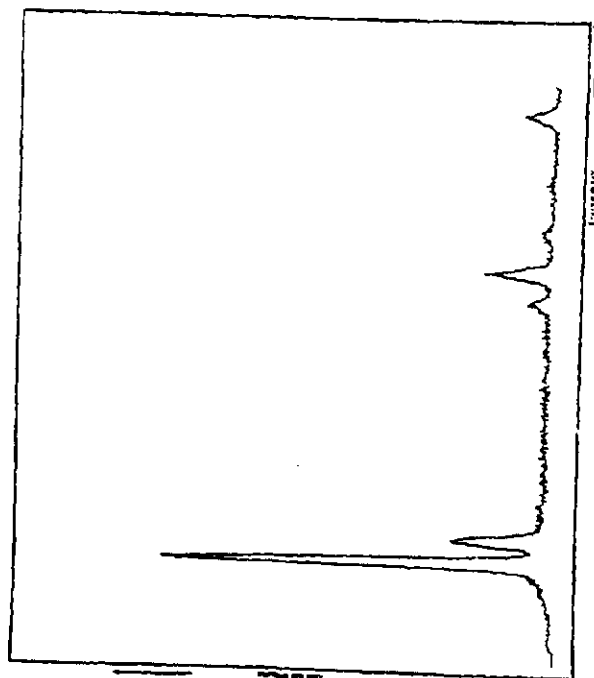


Abb. 71: SiL-N/1FeCo₃(CO)₁₂: nach H₂-Aktivierung

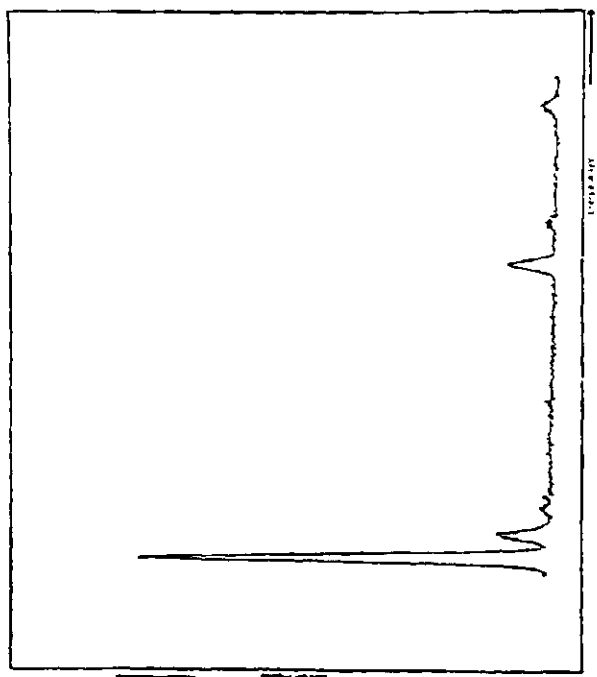


Abb. 72: SiL-N/Co(CO)_4 : nach H_2 -Aktivierung

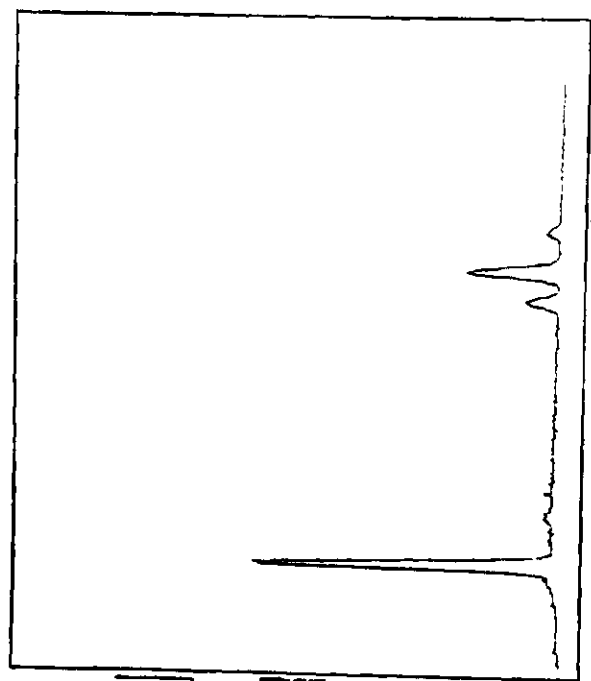


Abb. 73: SiL-N/II(CO)₄; nach 15 h Synthesebetrieb bei 40 bar, 240°C und 500 h⁻¹

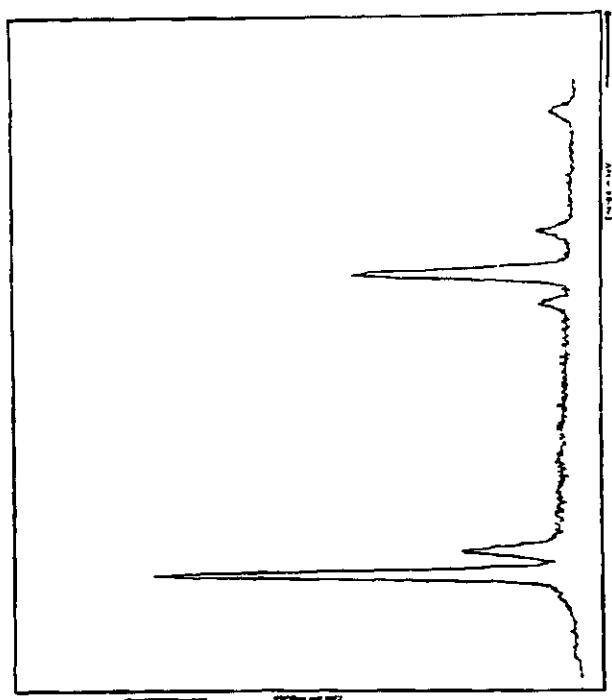


Abb. 74: $\text{SiL}^{\text{a}}\text{-N/IIIeCo}_3(\text{CO})_{12}$; nach 75 h Synthesetrieb bei 40 bar, 240°C und 500 h⁻¹